



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares

Andiara de Carvalho Vieira

Ouro Preto, MG

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Andiara de Carvalho Vieira

Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental – Área de concentração: Saneamento Ambiental”

Orientador: Prof. Anderson Dias

Ouro Preto, MG

2009

Andiara de Carvalho Vieira

Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares

Trabalho apresentado a Universidade Federal de Ouro Preto,
Ouro Preto, 2009.

Prof. Anderson Dias (Orientador) – UFOP

Prof. Roberto Luiz Moreira – UFMG

Prof. Versiane Albis Leão – UFOP

*Dedico esse trabalho àquele que fechou uma porta
e me fez perceber que essa estava aberta.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Anderson Dias, pela confiança, atenção, dedicação, paciência e principalmente, pela compreensão das minhas dificuldades. Obrigada por me aceitar e por acreditar no meu esforço. Tenho grande admiração por você!

Aos meus amigos de laboratório, Kisla, Lumena e Moisés, além da “agregada” Thaísa pela companhia e discussões “frenéticas” de tantas dúvidas. Em especial à Kisla, por sempre me ajudar com eterna paciência, desde o início, e por ter se tornado uma grande amiga. Obrigada Lu, por entender minhas exigências, mesmo no meio de sorrisos e lágrimas e pela companhia nos vários dias de trabalho noturnos e fins de semana. Sem você teria sido muito mais difícil.

Aos meus pais, Admaldo e Itamara, pelo incentivo e por sempre apoiarem todas as minhas decisões; aos meus irmãos Artur, Rodolfo e Stella pelo carinho e compressão da minha grande ausência;

Ao Wagner pelo amor, atenção, paciência e que agora, mesmo de longe, está sempre presente, me apoiando e me fazendo imensamente feliz;

Aos meus grandes e eternos amigos, Roberta, Claudinei e D. Dalva pela companhia, atenção e carinho, além de terem se tornado minha família durante um período importante e singular em minha vida;

Aos meus colegas de mestrado, especialmente à Luciene; meus “vizinhos” de laboratório, Carlúcio, sempre pronto para ajudar, Ana Cláudia, Guilherme, Cássia e Patrícia, por sempre passarem por mim com um “bom dia” e um sorriso; a todos os meus amigos, que de longe ou de perto, sempre torceram por mim;

Ao Professor Versiane Albis Leão por ter aberto as portas do seu laboratório para mim e ter disponibilizado tudo que foi preciso para a realização desse trabalho; a todos do Laboratório de Hidrometalurgia pelo auxílio, conversas, risos, desabafos, companhia e compreensão. Obrigada por sempre me fazer sentir parte do laboratório;

Ao Professor Roberto Luiz Moreira pela colaboração nas análises de infravermelho, por me receber em seu laboratório e permitir que eu conhecesse um pedacinho do mundo da física. Tudo muito novo para mim, mas que se revelou imensamente interessante;

Ao Professor Geraldo Magela por permitir a intensa utilização do Laboratório de Difração de Raios X. Sem essa cooperação, o trabalho realizado não seria o mesmo;

À Professora Kátia Novack pelas análises térmicas; ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Laboratório de Geoquímica Ambiental/DEGEO-UFOP, à Professora Karla Balzuweit e Douglas Mikita do Centro de Microscopia da UFMG pelas análises; ao Graciliano Dimas pelas análises de adsorção de nitrogênio, além da enorme compreensão e paciência; aos técnicos Vicente e Pacheco, por sempre me emprestarem por tempo indeterminado e com muito boa vontade os materiais necessários;

À Fundação Gorceix pela concessão da bolsa.

“Se vi mais longe, foi por estar de pé sobre o ombro de gigantes”

(Isaac Newton)

RESUMO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalente contendo ânions hidratados entre as camadas. De acordo com suas propriedades, os HDLs possuem uma variedade de aplicações como trocadores aniônicos e adsorventes. O objetivo desse trabalho foi a síntese, caracterização e aplicação dos HDLs com diferentes combinações de cátions M^{+2} e M^{+3} contendo cloreto como ânion interlamelar, investigando a influência da temperatura e pH. Além da aplicação desses materiais na remoção de íons presentes em soluções resultantes de processos industriais. HDLs substituídos quimicamente foram produzidos em diferentes condições experimentais, cristalinos e monofásicos, sendo analisados por diferentes técnicas. A descrição da estrutura de todos os compostos produzidos foi realizada através da correlação de todas as técnicas utilizadas. Os resultados de DRX e análise térmica mostraram que os compostos produzidos são diferentes no que diz respeito à cristalinidade, ordenação estrutural e quantidade de moléculas de água dentro da estrutura dos compostos. A temperatura e o pH foram considerados fatores importantes na determinação dos defeitos de empilhamento dos compostos, sendo que o aumento da temperatura pode favorecer a produção de amostras mais cristalinas e ordenadas. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão mostraram que os compostos apresentaram forte tendência a aglomeração, além de grande homogeneidade química. Observou-se uma forte influência das substituições químicas dos HDLs nos modos de vibração das medidas de espectroscopia infravermelho e Raman. Os melhores resultados para as medidas de infravermelho foram obtidas sob vácuo por exibirem medidas sem a influência da adsorção de carbonatos e moléculas de água, considerando somente os ânions presentes nas camadas interlamelares dos compostos produzidos. O conjunto de bandas produzidas evidenciou uma estrutura fortemente correlacionada com o raio iônico dos cátions divalentes presentes nas camadas lamelares. Os ensaios de remoção de íons de efluentes industriais por síntese direta apresentaram bons níveis de remoção (80%) para os efluentes ricos em cloreto. Os testes indicaram a necessidade do controle rigoroso do pH ao longo de todo o processo de precipitação a fim de otimizar a reação e assim, obter maiores níveis de remoção de íons. Do ponto de vista processual, tanto a precipitação direta quanto a indireta podem levar a bons resultados com vantagens e desvantagens em ambos os casos.

Palavras-chave: hidróxidos duplos lamelares, hidrotalcitas, espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelho, efluentes industriais, cloreto, síntese.

ABSTRACT

Hydrotalcites are a class of hydroxyl-hydrated compounds formed by chemical substitution of divalent ions of the brucite-like octahedral layers by trivalent ions. This change results in positive charges, which must be balanced by anions together with water molecules arranged in interlayers alternating with the octahedral sheets. The aim of this work was to study the structural properties of this series of compounds containing chloride ions inside the interlayers. For the structural analyses of the obtained materials, X-ray diffraction, DTA/TG, scanning and transmission electron microscopies were employed. Also, Fourier-transform infrared spectroscopy and Raman scattering were used in a different approach if compared with the most interpretations commonly found in the literature. Measurements in the far-infrared region were carried out in all samples in the frequency range $50\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, which shows an advance in the knowledge of the lattice vibrations of these materials as publications on this subject are rare. Also, for the mid-infrared region, our efforts involved the acquisition of data using varying means (transmission, diffuse reflectance, and specular reflectance, in vacuum or nitrogen purged atmosphere) in order to analyze and distinguish surface aspects from bulk characteristics. The results showed that chemically-substituted, crystalline, single-phase hydrotalcites were obtained. A complete description of the structure of all samples produced was accomplished by correlating the results of all techniques employed. Particularly, the influence of the chemical changes on the vibrational modes was established. XRD and thermal analyses showed that the hydrotalcites produced are different as regards to their crystallinity, order, and number of water molecules inside the interlayers. Zinc hydrotalcite was interpreted as the most crystalline among the produced materials without stacking faults, while Mg and Ni materials presented a higher number of water molecules, broader, and asymmetric XRD peaks, which were attributed to their lower ordering, crystallite size and stacking faults. The best infrared results were obtained in closed, evacuated equipment, evidencing a band structure strongly correlated to the ionic radii of the cations present in the hydrotalcites. In particular, lattice vibrations were accessed and discussed, thereby expanding the knowledge these materials. Raman spectroscopy showed a complex band structure, which is also related to the cationic radius. As also verified by FTIR, stretching, bending, and lattice modes decreased their frequencies for increasing cationic radii. The results showed that strongly coordinated water and chloride ions besides highly structured hydroxide layers have a direct influence on the stability of the hydrotalcites. The results from experiments using industrial effluents indicated good chloride removal (80%). For optimum results, a careful temperature and pH control are essential.

Keywords: layered double hydroxides, hydrotalcites, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, industrial effluents, chloride, synthesis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDLs	22
Tabela 2: Possíveis ânions de intercalação da estrutura lamelar e seus respectivos exemplos.....	24
Tabela 3: Valores de espaçamento basal para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares	24
Tabela 4: Composição dos efluentes industriais utilizados.....	36
Tabela 5: Condições experimentais da síntese direta dos HDLs produzidos.....	37
Tabela 6: Valores de espaçamentos basais, parâmetros de rede e tamanho de partícula (método de Scherrer) de acordo com os raios iônicos dos cátions divalentes dos HDLs XAl	49
Tabela 7: Temperaturas de transição, perdas de massa e quantidade de moléculas de água interlamelares determinadas pela análise térmica em função da composição química para os HDLs XAl.....	53
Tabela 8: Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio (método BET) para as amostras dos HDLs XAl	57
Tabela 9: Frequências e atribuição dos modos da região entre 2400 e 4000cm ⁻¹ , referente ao estiramento das moléculas de água (conforme Frost <i>et al.</i> , 2006; Kloprogge <i>et al.</i> , 1999)	64
Tabela 10: Frequências e atribuição dos modos da região entre 1000 e 2000cm ⁻¹ , referente ao dobramento das moléculas de água (conforme Frost <i>et al.</i> , 2006; Kloprogge <i>et al.</i> , 1999)	65
Tabela 11: Frequências e atribuições dos modos na região entre 50 e 800cm ⁻¹ , referente às medidas de FIR (conforme Wang <i>et al.</i> , 2003)	69
Tabela 12: Frequências e atribuições dos modos na região entre 2800-3800cm ⁻¹ referente a região de estiramento das hidroxilas (conforme Richardson <i>et al.</i> , 2007 e Lin <i>et al.</i> , 2006)	73
Tabela 13: Valores de espaçamentos basais, parâmetros de rede e tamanho de partícula de acordo com os raios iônicos dos cátions divalentes dos HDLs XFe obtidos a T=60°C, pH=10,0	79

Tabela 14: Temperaturas de transição, perdas de massa e quantidade de moléculas de água interlamelares determinadas pela análise térmica em função da composição química para os HDLs XFe (T=60°C/pH=10,0)	81
Tabela 15: Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio (método BET) para as amostras dos HDLs XFe (T=60°C/pH=10,0)	85
Tabela 16: Resultados dos ensaios de síntese direta em soluções sintéticas de NaCl.....	90
Tabela 17: Resultados dos ensaios de síntese direta em soluções sintéticas de magnésio.	91
Tabela 18: Resultados dos ensaios de síntese direta em efluentes industriais concentrados em cloreto	93
Tabela 19: Resultados das análises químicas em função das condições testadas para o efluente A	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática da estrutura de um HDL. (a) estrutura (Barriga *et al.*, 2002); (b) unidade octaédrica (Goh *et al.*, 2008)..... 21
- Figura 2:** Esquema representando os possíveis polítipos para os HDLs (Crepaldi *et al.*, 1998)..... 21
- Figura 3:** Representação esquemática simplificada do processo de reconstrução de um HDL 28
- Figura 4:** Difração de raios X dos HDLs XAl obtidos a 60°C, pH=10,0. Os principais planos cristalográficos estão indicados para os compostos de cálcio $[Ca_2Al(OH)_6Cl_2 \cdot 2H_2O]$ e zinco $[Zn_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O]$ 48
- Figura 5:** Difração de raios X dos HDLs XAl obtidos a 60°C, pH=10,0: (a) 003; (b) 00648
- Figura 6:** Análise térmica dos HDLs XAl em função da composição química. DTA (representada pelas curvas em vermelho) e perdas de massa (representada pelas curvas TG em preto) foram indicadas por unidades arbitrárias para comparação qualitativa 52
- Figura 7:** Microscopia eletrônica de varredura dos HDLs XAl: (a e b) Mg; (c) Co 55
- Figura 8:** Microscopia eletrônica de transmissão do HDL MgAl: (a) morfologia das partículas e (b) imagem de alta resolução da região marcada em preto na imagem (a)..... 56
- Figura 9:** Curvas de adsorção/dessorção dos HDLs XAl 58
- Figura 10:** Espectros da região do infravermelho médio dos HDLs XAl obtidos através do modo de transmissão (Bomem) 60
- Figura 11:** Espectros da região do infravermelho médio dos HDLs XAl obtidos através do modo de reflectância difusa (Nicolet) 61
- Figura 12:** Desenho esquemático de HDL XAl indicando as principais bandas de acordo com sua respectiva atribuição dos modos de vibração (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001)..... 62
- Figura 13:** Região de estiramento das moléculas de água ($2400-4000cm^{-1}$) para os HDLs XAl. Os dados experimentais (representados em preto) foram ajustados (representados em vermelho) através da soma de cinco curvas Lorentzianas (representadas em verde) 63
- Figura 14:** Frequências de estiramento das moléculas de água obtidas por infravermelho em função do raio iônico dos cátions divalentes dos HDLs XAl..... 64

Figura 15: Região de dobramento das moléculas de água ($1000-2000\text{cm}^{-1}$) para os HDLs XAl. Os dados experimentais (representados em preto) foram ajustados (representados em vermelho) através da soma de seis curvas Lorentzianas (representadas em verde)	66
Figura 16: Frequências de dobramento das moléculas de água obtidas por infravermelho em função do raio iônico dos cátions divalentes dos HDLs XAl.....	67
Figura 17: Resultados de reflectância obtidos através de medidas de infravermelho distante para os HDLs XAl. As bandas numeradas na amostra de manganês são menos evidentes, mas estão presentes na maioria dos compostos.....	68
Figura 18: Frequências referentes ao infravermelho distante ($120-280\text{cm}^{-1}$) mostrando o efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions divalentes utilizados para a produção dos HDLs XAl	70
Figura 19: Frequências referentes ao infravermelho distante ($300-450\text{cm}^{-1}$) mostrando o efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions divalentes utilizados para a produção dos HDLs XAl	70
Figura 20: Frequências referentes ao infravermelho distante ($480-680\text{cm}^{-1}$) mostrando o efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions divalentes utilizados para a produção dos HDLs XAl	71
Figura 21: Resultados do espalhamento Raman para os HDLs XAl na região de estiramento das hidroxilas ($2800-3800\text{cm}^{-1}$). Os dados experimentais (representados em preto) foram ajustados (representados em vermelho) através da soma das seis curvas Lorentzianas (representadas em verde). As amostras de cálcio foram ajustadas por oito curvas Lorentzianas	72
Figura 22: Região de frequência de estiramento das hidroxilas ($2800-3800\text{cm}^{-1}$) presentes nos HDLs XAl obtidas por medidas de espalhamento Raman em função do raio iônico dos cátions divalentes.....	73
Figura 23: Espectros Raman na região de $200-1750\text{cm}^{-1}$ para os HDLs XAl.....	75
Figura 24: Espectros Raman da região de vibração do Al-OH para os HDLs XAl em função do raio iônico dos cátions divalentes.....	75
Figura 25: Difração de raios X dos HDLs XFe obtidos a 60°C , $\text{pH}=10,0$. Os principais planos cristalográficos estão indicados para os compostos de cobalto [$\text{Co}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$].....	78
Figura 26: Difração de raios X dos HDL XFe obtidos a 60°C , $\text{pH}=10,0$: (a) 003 ; (b) 006	78

Figura 27: Análise térmica dos HDLs de XFe (T=60°C/pH=10,0) em função da composição química. DTA (representada pelas curvas em vermelho) e perdas de massa (representada pelas curvas TG em preto) foram indicadas por unidades arbitrárias para comparação qualitativa.....	81
Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura dos HDLs XFe: (a,b) Mg; (b) Ni; (c) Co	83
Figura 29: Microscopia eletrônica de transmissão dos HDLs XFe: (a,b) Mg; (c) Ni; (d) Co	84
Figura 30: Curvas de adsorção/dessorção dos HDLs XFe (T=60°C/pH=10,0).....	86
Figura 31: Espectros da região do infravermelho médio dos HDLs XFe obtidos através do modo de transmissão (Bomem)	87
Figura 32: Resultados de reflectância obtidos através de medidas de infravermelho distante para os HDLs XFe (preto) comparados com os HDLs XAl (vermelho).....	88
Figura 33: Espectros Raman da região de vibração do Al-OH para os HDLs XFe para os diferentes cátions divalentes investigados.....	89
Figura 34: HDLs XAl e XFe produzidos para a remoção de magnésio.....	92
Figura 35: Difração de raios X do HDL produzido por síntese indireta. (a) HDL carbonatado formado após precipitação; (b) HDL carbonatado após tratamento térmico formando óxido misto; (c) HDL após reconstituição da estrutura lamelar	96
Figura 36: Difração de raios X dos HDLs XAl após contato com efluente A e reconstituição da estrutura lamelar	98
Figura 37: Difração de raios X (003) dos HDLs XAl após contato com a solução do efluente A e reconstituição da estrutura lamelar	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP: Adenosina trifosfato

BET: Brunauer, Emmett e Teller

BEC: Backscattering electron (elétrons retroespalhados)

DEGEO: Departamento de Geologia

DNA: Ácido desoxirribonucléico

DRX: Difração de raios X

DTA: Análise Térmica Diferencial

EDS: Sistema de dispersão de energia

FTIR: Fourier transform infrared

FIR: Far infrared

FWHM: Full-width at half maximum (largura à meia-altura)

HDLs: Hidróxidos Duplos Lamelares

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

NVMM: Núcleo de Valorização de Materiais Minerais

SEI: Secondary electron (elétrons secundários)

TG: Análise Termogravimétrica

UFOP: Universidade Federal de Ouro Preto

ICDD: International Comitee of Diffraction Data

d: Espaçamento basal

ÍNDICE

RESUMO	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIII
1. APRESENTAÇÃO	16
2. INTRODUÇÃO	18
2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares.....	18
2.2 Estrutura dos HDLs.....	19
2.3 Propriedades dos HDLs	24
2.4 Aplicações industriais dos HDLs.....	29
2.5 Síntese dos HDLs.....	32
3. OBJETIVOS	34
3.1. Objetivo geral	34
3.2. Objetivos específicos	34
4. METODOLOGIA	35
4.1 Materiais	35
4.2 Métodos Experimentais de Síntese	35
4.2.1 Preparação e síntese direta dos HDLs.....	36
4.2.2 Preparação e síntese indireta dos HDLs	38
4.3 Caracterização dos HDLs produzidos.....	38
4.3.1 Difração de Raios X.....	39
4.3.2 Análise Térmica	40
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão	40
4.3.4 Adsorção de nitrogênio-BET	42
4.3.5 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	42
4.3.6 Espectroscopia Raman	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Caracterização dos HDLs XAl.....	46
5.2 Caracterização dos HDLs XFe.....	76
5.3 Aplicações industriais dos HDLs.....	90
5.3.1 Remoção de íons por síntese direta.....	90

5.3.1.1 Remoção de ânions (Cl^-) e cátions (Mg^{+2}) em soluções sintéticas.....	90
5.4.1.2 Remoção de ânions (Cl^-) e cátions ($\text{Mn}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$) em efluentes industriais ...	92
5.3.2 Remoção de íons por síntese indireta.....	94
5.3.2.1 Caracterização dos HDLs precursores produzidos por síntese indireta	94
5.3.2.2 Remoção de ânions (Cl^-) em soluções sintéticas.....	96
5.3.2.3 Remoção de ânions (Cl^-) em efluentes industriais	97
6. CONCLUSÕES	101
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	103
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
9. ANEXOS	111

1. APRESENTAÇÃO

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) pertencem a um grupo de materiais que são muito utilizados para a remoção de ânions diversos podendo ser sintetizados via precipitação. Esses compostos são formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados entre as camadas (Reis, 2004) que podem ser inorgânicos ou orgânicos. Os HDLs podem ser sintetizados por diferentes rotas e com composições químicas variadas, determinando, assim, suas características e propriedades, além de possibilitar a produção de materiais de acordo com a finalidade desejada (Rodrigues, 2007). Visto isso, é possível a produção de inúmeros tipos de HDLs variando os cátions e suas proporções, além da substituição do ânion intercalado, permitindo uma grande variedade de aplicações diretamente ligadas às suas características como composição, cristalinidade e estabilidade térmica. Tais materiais têm sido muito estudados nos últimos 20 anos com base no grande potencial de aplicações nas mais diversas áreas da química dos materiais. Entre as aplicações mais exploradas, podem-se citar o uso como adsorventes (Lazaridis *et al.*, 2003; Manju *et al.*, 1999), trocadores iônicos (Manju *et al.*, 1999), estabilizadores poliméricos, catalisadores (Centi *et al.*, 2008; Kagunya *et al.*, 1996), desenvolvimento de compósitos para a obtenção de matrizes para a liberação controlada de medicamentos e fármacos (Vatier *et al.*, 1994; Seida *et al.*, 2002; Tronto *et al.*, 2001), dentre outras.

Atualmente, um dos principais problemas gerados pelas indústrias é a produção de efluentes contendo concentrações elevadas de íons diversos e provenientes de diferentes processos. Há a necessidade, então, da geração de novas tecnologias e desenvolvimento de metodologias processuais que possibilitem a produção de materiais ambientalmente adequados voltados para a despoluição e tratamento de resíduos, substituindo outros compostos de impacto ambiental negativo. Dessa forma, os HDLs têm despertado grande interesse devido suas propriedades de troca iônica e adsorção, possibilitando inúmeras aplicações tecnológicas desses materiais (Rodrigues, 2007). O estudo dos HDLs é de extrema importância, uma vez que apresentam elevada capacidade de intercalação de ânions, podendo ser aplicados em inúmeras indústrias que produzem efluentes contendo íons que precisam ser removidos visando à adequação para descarte e o reúso da água. Além disso, os HDLs fazem parte de um grupo de materiais considerados ambientalmente adequados, uma vez que podem ser reciclados e reaproveitados. A habilidade de

recuperação da estrutura lamelar fornece aos HDLs a possibilidade de reciclagem e reutilização, sendo uma característica importante nas aplicações industriais. O uso de adsorventes no tratamento de efluentes industriais não depende somente da sua capacidade de adsorção, mas também da capacidade de regeneração e quantidade de reutilização. De forma geral, os HDLs possuem de quatro a cinco ciclos de regeneração-reutilização com níveis de remoções viáveis e adequados (Anirudhan *et al.*, 2008). Após sucessivos ciclos, ocorre a redução do ordenamento estrutural e conseqüente diminuição da capacidade de remoção do composto produzido (Crepaldi *et al.*, 2002).

A maioria dos HDLs estudados pela literatura envolve a produção de compostos constituídos de cátions divalentes, alumínio como cátion trivalente e carbonato como ânion interlamelar (Sharma *et al.*, 2008; Delorme *et al.*, 2006; Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). Existem poucos trabalhos que reportam amostras naturais com Fe, Cr e Mn como cátion trivalente e carbonato como ânion interlamelar (Graud *et al.*, 2008; Obalova *et al.*, 2005; Boclair *et al.*, 1999). Do mesmo modo, trabalhos contendo íons cloreto e sulfato como ânion interlamelar são escassos (Gillman *et al.*, 2008; Tsujimura *et al.*, 2007; Kameda *et al.*, 2005; Châtelet *et al.*, 1996). A grande maioria dos artigos reporta a formação da fase dos compostos do tipo hidrotalcita; no entanto, não expõe sobre a quantidade de remoção de ânions. Dessa forma, o presente trabalho objetivou a síntese de HDLs por diferentes métodos e condições experimentais, sua caracterização e aplicação dos compostos produzidos com diferentes composições químicas, visando à remoção de íons, tanto de soluções sintéticas quanto de efluentes industriais. Os parâmetros de pH e temperatura foram importantes na formação da fase prevista, obtendo bons níveis de remoção de ânions. Os estudos e testes desse trabalho são importantes por contribuírem para a elucidação de possíveis mecanismos de remoção de íons, via precipitação, de efluentes industriais visando possibilitar o reúso da água e sua adequação para descarte, atendendo à legislação ambiental vigente. Cientificamente, destacam-se os resultados de espectroscopia Raman e infravermelho, importantes no entendimento das características estruturais desses materiais. Da mesma forma, o desenvolvimento desses processos é de extrema relevância tecnológica, possibilitando a minimização dos impactos ambientais, a utilização racional dos recursos hídricos e um avanço considerável na direção de ampliação de tecnologias “mais limpas” para as indústrias.

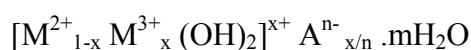
2. INTRODUÇÃO

2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Uma das formas utilizadas para a remoção de ânions via precipitação se baseia na síntese de materiais conhecidos como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), chamados também de argilas aniônicas (Vaccari, 1998). Atualmente, o termo Hidróxido Duplo Lamelar tem sido utilizado com maior frequência e na literatura, esses compostos também são denominados como “compostos do tipo hidrotalcita” (Cardoso, 2002). As argilas aniônicas são minerais descritos por mineralogistas desde o início do século XX apresentando uma grande diversidade de nomes de acordo com a composição e o tipo desses minerais, tais como: hidrotalcita (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio), piroaurita (hidroxicarbonato de magnésio e ferro), dentre outras. De forma geral, esses materiais, sintéticos ou naturais, são formados por camadas de hidróxidos duplos contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar (Vaccari, 1998). As argilas aniônicas naturais são relativamente raras e estão associadas a formações metamórficas, sendo geralmente encontradas em depósitos salinos e formadas em condições de baixa temperatura e pressão (Cardoso, 2002). Os HDLs sintéticos foram preparados pela primeira vez por Feitknecht (1933) através da precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. Esses compostos podem ser sintetizados em laboratório, ou até mesmo em escala industrial por inúmeros métodos, podendo produzir uma grande variedade de compostos no que se refere à sua composição química (Cavani *et al.*, 1991; Reichle, 1986). A principal característica dos HDLs é a elevada capacidade de modificação da sua composição, gerando diferentes afinidades químicas nas camadas interlamelares quanto ao ânion a ser intercalado e a quantidade de água presente na estrutura do composto produzido. Dessa forma, os HDLs possuem inúmeras características e aplicações, uma vez que a substituição química produz materiais diversos (Reis, 2004).

2.2 Estrutura dos HDLs

A caracterização da estrutura dos HDLs foi detalhadamente elaborada por Allmann (1968) e Taylor (1969), que estudaram monocristais de piroaurita e esjorgrenita $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{+3}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Esses minerais são muito similares em suas características estruturais, mas que podem ser distinguidas por difração de raios X (DRX). Inúmeros trabalhos têm sido publicados envolvendo diversos aspectos estruturais dos HDLs. Destacam-se os trabalhos de Frost e colaboradores, os quais focalizaram o estudo desses materiais sendo muitos deles relacionados aos minerais naturais (Palmer *et al.*, 2009; Frost *et al.*, 2006; 2005; 2003). Outros trabalhos reportam aspectos morfológicos e suas relações, além das aplicações industriais como adsorventes e catalisadores. O HDL mais estudado até hoje é a hidrotalcita (MgAl-CO_3^{-2}) e seus similares sintéticos. A estrutura dos HDLs é constituída por camadas do tipo da brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ carregadas positivamente e com ânions hidratados na região interlamelar (Silvério, 2004). As camadas são formadas por íons M^{2+} coordenados octaedricamente com grupos hidroxila, compartilhando arestas e formando camadas neutras mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio. Quando certa quantidade de íons divalentes M^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) são isomorficamente substituídos por íons trivalentes M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+}), uma carga residual positiva é gerada na camada lamelar. Então, a carga positiva gerada é neutralizada por moléculas de água e ânions intercalados A^{n-} (CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) entre as camadas, empilhando-as umas sobre as outras, resultando, desta forma, na estrutura dos HDLs (Kovanda *et al.*, 2005; Crepaldi *et al.*, 1998). A estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os HDLs, podendo ser representada pela seguinte fórmula (Vaccari, 1998):



onde:

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 $\text{M}^{3+} / (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$

m representa o número de moles de água

Na Figura 1 está representado o desenho esquemático de um HDL mostrando as características estruturais dos compostos. O espaçamento basal representado na figura corresponde à célula unitária dos HDLs sendo composta por duas camadas lamelares, constituída pelos cátions divalentes/trivalentes, e uma camada interlamelar provida de ânions hidratados intercalados. De modo geral, a célula unitária é hexagonal, exceto na proporção $M^{II}/M^{III}=1$, na qual é ortorrômbica (Silvério, 2004). A análise por DRX dos HDLs apresenta difratogramas com padrões de reflexões característicos. As reflexões $(00l)$ correspondem ao espaçamento basal e estão relacionadas ao empilhamento das camadas, reflexões $(hk0)$ são associadas à organização estrutural do interior das camadas e reflexões $(0kl)$ representam a ordenação de uma camada em relação à outra. De acordo com a ordenação do empilhamento da célula unitária hexagonal, encontram-se na literatura 3 politipos de organização: um sistema romboédrico, com o parâmetro c da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal d , pertencendo ao grupo 3R; um sistema hexagonal com c igual a duas vezes o espaçamento basal d , pertencendo ao grupo espacial 2H e 1H pertencente ao sistema hexagonal tendo distância interlamelar igual a c . O politipo 3R é o mais encontrado nos HDLs naturais e sintéticos, 2H está associado à formações em condições de elevadas temperatura e pressão e 1H é raro e associado a HDLs muito hidratados (Silvério, 2004).

A Figura 2 mostra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H. De forma geral, os compostos sintéticos possuem simetria romboédrica pertencendo ao grupo espacial 3R (Rodrigues, 2007). Considerando o empilhamento 3R das camadas com reflexões (003) , (006) e (110) , é possível calcular os parâmetros de rede a e c da célula unitária. O parâmetro a da célula unitária corresponde à média da distância entre dois íons metálicos situados nas camadas, sendo função do raio dos cátions metálicos utilizados. Já o parâmetro c é igual a três vezes o espaçamento basal d para diferentes ânions inorgânicos, e é diretamente influenciado pela carga dos cátions, a natureza do ânion interlamelar e a quantidade de água presente na estrutura (Zhao *et al.*, 2002). As camadas lamelares mostradas na Figura 1a são constituídas por cátions M^{2+} e M^{3+} coordenados octaedricamente com grupos hidroxila, compartilhando arestas (Figura 1b) e formando camadas com carga residual positiva sendo neutralizada por moléculas de água e ânions presentes na camada interlamelar do composto.

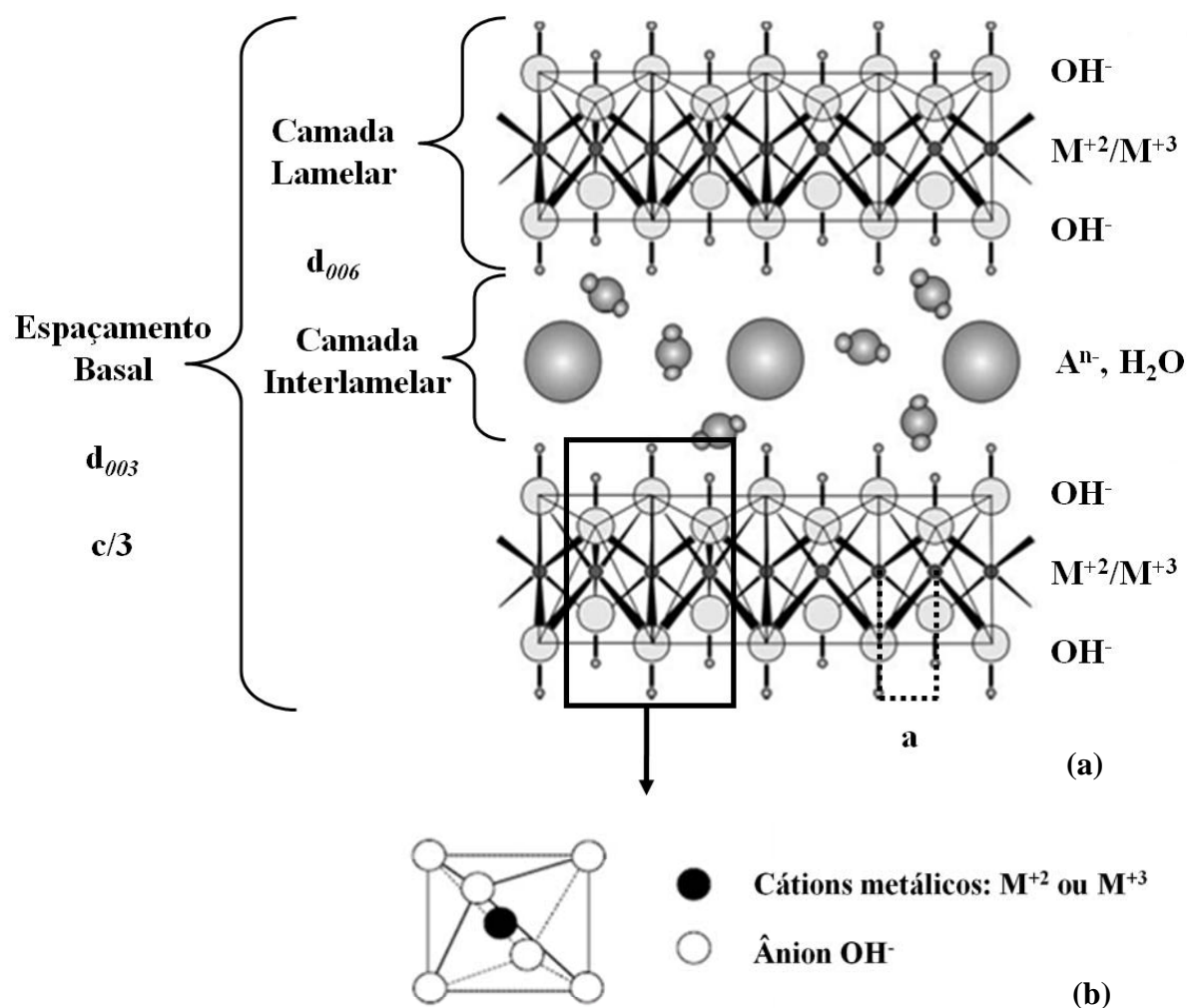


Figura 1: Representação esquemática da estrutura de um HDL. (a) estrutura (Barriga *et al.*, 2002); (b) unidade octaédrica (Goh *et al.*, 2008)

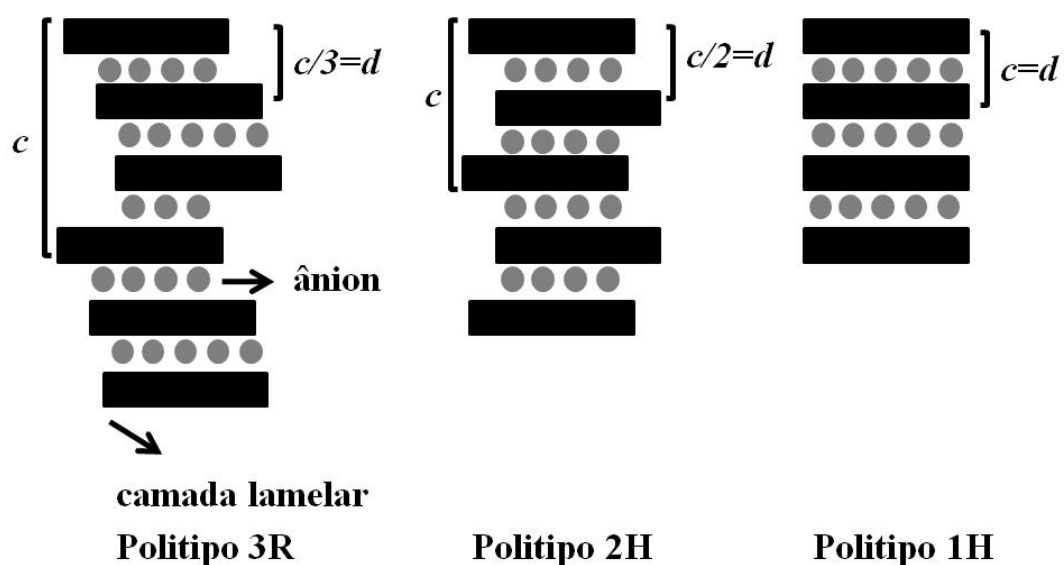


Figura 2: Esquema representando os possíveis politipos para os HDLs (Crepaldi *et al.*, 1998)

Uma grande quantidade de HDLs naturais e sintéticos contendo diferentes cátions metálicos tem sido estudada. Diversas combinações de cátions divalentes e trivalentes, com a variação da proporção entre os mesmos e métodos de síntese, foram utilizados para a síntese de HDLs por diferentes autores (Vaccari, 1998). Os cátions metálicos utilizados para sínteses de HDLs devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50-0,74Å, para que ocorra a formação da estrutura. Cátions maiores como Ca^{+2} (raio iônico=1,00Å) podem fazer parte da estrutura de um HDL, como no mineral hidrocalumita (Reis, 2004). A síntese de HDLs contendo mais de um cátion divalente e/ou trivalente também é possível, não precisando, necessariamente, de serem constituídos de dois cátions metálicos, ampliando as possibilidades de variação de composição (Reis, 2004). Alguns trabalhos reportam a síntese de HDLs de ZnCdCr (Guo *et al.*, 2005), CuMgMn, NiMgMn (Kovanda *et al.*, 2005), CoFeAl (Intissar *et al.*, 2002), dentre outros. A Tabela 1 apresenta várias combinações de cátions divalentes/trivalentes que já foram estudadas e produziram HDLs (Crepaldi *et al.*, 1998).

Tabela 1: Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDLs

Cátion	Trivalente														
Divalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr**	Ti**
Mg	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	
Ni	X	X	X	X	X	X			X						
Zn	X		X												
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X					X						X
Mn	X		X		X			X							
Fe	X	X													
Ca	X														
Li*	X														
Cd	X														

*monovalente, **tetraivalente

A razão entre os cátions divalentes e trivalentes (M^{+2}/M^{+3}) pode variar em um intervalo de 1 a 6, correspondendo a uma faixa de $0,14 \leq x \leq 0,5$ no parâmetro x da fórmula geral. Essa razão determina a densidade de carga da camada do composto, influenciando a cristalinidade e a capacidade de troca iônica dos materiais. Valores fora

desse intervalo produzem hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais utilizados. A redução da razão M^{+2}/M^{+3} aumenta a densidade de carga das camadas e, conseqüentemente, a intercalação de uma quantidade maior de ânions (Silvério, 2004). Kameda *et al.* (2007) relataram que a razão molar entre os cátions M^{+2} e M^{+3} nos precipitados produzidos tende a ser 3, sugerindo que essa seria a razão molar ideal para a produção de compostos estáveis. Isso pode ser explicado pelo fato das hidrotalcitas naturais apresentarem proporções nesses níveis. A cristalinidade dos compostos produzidos é diretamente influenciada pela proporção dos cátions, sendo que a cristalinidade diminui com a redução da razão molar, uma vez que ocorre o desordenamento das distâncias dos cátions nas camadas lamelares acompanhadas pelo aumento de cátions M^{+3} incorporados dentro das camadas. Em muitos casos, a otimização das condições experimentais não conduzem a uma melhora na cristalinidade do material. Assim, o aumento da cristalinidade do composto pode ser obtido através do tratamento térmico ou hidrotérmico da amostra em uma determinada temperatura que não exceda a temperatura de decomposição do HDL. Em geral, o aumento da temperatura e do tempo do tratamento hidrotérmico resulta na diminuição da área superficial e melhora da cristalinidade, devido à redução do tamanho dos cristais do composto. A cristalinização hidrotérmica é geralmente realizada em temperaturas acima de 200°C por tempos que vão de horas até dias. O tratamento hidrotérmico tem sido utilizado em diversos compostos, como MgFe, NiAl, NiFe e ZnAl, dentre outros, a fim de melhorar a cristalinidade dos HDLs (Kovanda *et al.*, 2005).

Um fator de grande importância na preparação de HDLs é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar apresentado pelo ânion a ser intercalado, sendo que o HDL se formará mais facilmente quanto maior a capacidade de estabilização do ânion (Cardoso, 2002). Diversos ânions de tamanhos diferentes (3-50 Å) são capazes de preencher a região interlamelar dos HDLs (Lukashin *et al.*, 2004), podendo ser orgânicos ou inorgânicos (Abdel-Wahab *et al.*, 2006), como mostra a Tabela 2. Visto isso, nota-se que não existem limitações quanto à natureza dos ânions que podem ser intercalados a fim de compensar a carga positiva da camada lamelar (Cardoso, 2002). O espaçamento basal é determinado, então, pelo número, tamanho, orientação e força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila da camada lamelar, podendo variar também dependendo do tamanho e estrutura geométrica do ânion intercalado (Miyata, 1983; 1980). Na Tabela 3, são mostrados os valores a partir do primeiro espaçamento basal d_{003} para diferentes ânions inorgânicos (Cavani *et al.*, 1991).

Tabela 2: Possíveis ânions de intercalação da estrutura lamelar e seus respectivos exemplos

Espécies aniônicas	Exemplos
Carboxilatos	Tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos
Polímeros aniônicos	Poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estirenosulfato)
Macrociclos	Ftalocianinas, porfinas
Biomoléculas	Peptídeos, ATP
Sulfatos orgânicos	Dodecil-sulfato, octil-sulfato
Fosfonatos	Benzeno-difosfonato, fenil-fosfonato
Haletos	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Oxiânions	CO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻² , NO ₃ ⁻ , CrO ₄ ⁻² , Cr ₂ O ₇ ⁻²
Iso e heteropolioxo-metalatos	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴ , [NiCl ₄] ⁻² , [IrCl ₆] ⁻²
Compostos lamelares	Mg ₂ Al(OH) ₆ + [Mg ₃ (OH) ₂ /Si ₃ AlO ₁₀]

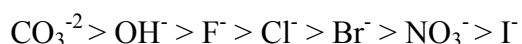
Tabela 3: Valores de espaçamento basal para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares

Ânions interlamelares	Espaçamento basal (Å)
OH⁻	7,55
CO₃⁻²	7,65
F⁻	7,66
Cl⁻	7,86
Br⁻	7,95
I⁻	8,16
NO₃⁻	8,79
SO₄⁻²	8,58
ClO₄⁻	9,20

2.3 Propriedades dos HDLs

Os HDLs apresentam propriedades que oferecem um amplo espectro de aplicações, como capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, capacidade de adsorção, elevada área superficial e porosidade (Reis, 2004). A capacidade de troca iônica dos HDLs possibilita a formação de novos compostos através da troca do ânion interlamelar (Crepaldi *et al.*, 2000). Muitos trabalhos têm reportado a habilidade dos HDLs na remoção de contaminantes inorgânicos, como os oxiânions (cromato, fosfato, borato, nitrato, etc.) e

ânions monoatômicos (fluoreto, cloreto, brometo, iodeto) de soluções aquosas através da combinação dos processos de adsorção e troca iônica (Goh *et al.*, 2008). Em alguns casos, o processo de adsorção é pouco satisfatório, especialmente para ânions inorgânicos, pois apresentam uma tendência muito pequena de serem adsorvidos. De maneira geral, a reação de troca iônica é feita através da dispersão do HDL precursor em uma solução aquosa do ânion de interesse para ser intercalado (Cardoso, 2002). O pH é um parâmetro importante para a troca iônica, uma vez que a camada lamelar de hidróxido do HDL precisa ser estável em um determinado pH, sendo esse, compatível com a faixa de estabilidade do HDL precursor e com o ânion. Dessa forma, o pH da solução favorece ou não a troca iônica na solução (Miyata, 1983; 1980). Para que ocorra a troca iônica e a consequente estabilização da estrutura lamelar, é necessário que os ânions intercalados no material precursor apresentem interações eletrostáticas fracas com a camada. A densidade de carga dos ânions envolvidos influencia a tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, determinando o grau de troca iônica do composto. Nesse caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as camadas lamelares. Entretanto, quando ânions orgânicos estão envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas irão influenciar e análises levando em consideração somente à densidade de carga não podem ser aplicadas (Conceição *et al.*, 2007). Considerando a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar, os ânions inorgânicos seguem uma sequência de interação com a camada lamelar e consequente, facilidade de intercalação (Miyata, 1983):



Analisando a ordem de estabilização das camadas lamelares, é possível constatar que HDLs contendo o ânion carbonato intercalado tornam as lamelas muito estáveis, não sendo eficientes para a troca iônica. Sendo assim, geralmente são utilizados, como trocadores iônicos, HDLs intercalados com cloretos e nitratos por estabelecerem interações fracas com as camadas do composto (Tsuji *et al.*, 2000). Além disso, ânions divalentes apresentam maior seletividade quando comparados com ânions monovalentes (Miyata, 1983). Sendo assim, a capacidade de troca iônica dos HDLs permite que esses materiais tenham inúmeras aplicações tecnológicas potenciais em diversas áreas (Badreddine *et al.*, 1999). Châtelet *et al.* (1996) reporta a competição de ânions monovalentes e divalentes por HDLs calcinados e não-calcinados, comparando a capacidade de troca iônica e sítios de adsorção dos mesmos. Além disso, análises da composição química dos compostos

produzidos demonstram que os HDLs possuem uma determinada quantidade de água. As moléculas de água podem estar situadas no domínio interlamelar, hidratando os ânions intercalados, sendo chamadas de moléculas de água intrínsecas. Já as moléculas de água extrínsecas são aquelas adsorvidas na superfície do material. Sendo assim, o estado de hidratação global de um HDL é o conjunto das moléculas de água intrínsecas e extrínsecas do composto (Crepaldi *et al.*, 1998).

Outra propriedade importante dos HDLs é a estabilidade térmica determinada através da análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) (Crepaldi *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2002). De maneira geral, a decomposição de HDLs pode ser caracterizada por, basicamente, três transições endotérmicas. Tais transições dependem qualitativa e quantitativamente de muitos fatores, como composição química, quantidades relativas de cátions M^{+2} e M^{+3} , tipo de ânions, cristalinidade da amostra e atmosfera usada na decomposição. Em geral, a primeira etapa da decomposição térmica corresponde à eliminação das moléculas de água adsorvidas e de hidratação ocorrendo à temperatura ambiente até aproximadamente 200°C. Entre 300°C e 500°C, ocorre a decomposição de parte das hidroxilas e do ânion intercalado, produzindo óxidos-hidróxidos mistos (Tronto, 2006). Os HDLs calcinados perdem sua estrutura lamelar formando óxidos metálicos com propriedades básicas, tamanhos de cristal reduzidos e elevada estabilidade térmica e área superficial (Li *et al.*, 2005). Esse produto calcinado é capaz de reconstruir a camada interlamelar original através da re-hidratação e sorção de ânions diversos (Goh *et al.*, 2008). Em temperaturas superiores a 500°C, acontece a decomposição dos grupos hidroxila residuais (desidroxilação) por condensação e formação de água, ocorrendo o colapso da estrutura lamelar e a predominância da obtenção de óxidos mistos amorfos (Crepaldi *et al.*, 1998; Tichiti *et al.*, 1998; Lopez *et al.*, 1997; Puttaswamy *et al.*, 1997). A calcinação acima de 600°C resulta na perda da propriedade de reconstituição da camada interlamelar dos compostos, uma vez que ocorre a decomposição completa das hidroxilas e consequente formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos (Crepaldi *et al.*, 1998).

Os óxidos-hidróxidos mistos produzidos posteriormente ao tratamento térmico (calcinação) apresentam a mesma morfologia do HDL precursor, indicando que, durante a calcinação, o vapor de água e o dióxido de carbono escapam sem causar modificações na morfologia cristalina ou perda de cátions das camadas lamelares. Essa característica dos óxidos mistos confere aos HDLs calcinados a propriedade de regenerar a estrutura lamelar quando colocados em contato com uma solução aquosa contendo ânions de interesse para

serem intercalados, sendo essa propriedade chamada de “efeito memória”. Dessa forma, tal propriedade é muito usada para indicar a capacidade de reconstituição lamelar dos compostos a partir da calcinação do HDL precursor (Cardoso, 2002). Os óxidos mistos podem apresentar elevada área superficial ($100\text{-}300\text{m}^2\text{g}^{-1}$), propriedades básicas e “efeito memória” possibilitando a regeneração da estrutura original (Vaccari, 1998; Rocha *et al.*, 1999) (Figura 3). Dessa forma, a decomposição térmica dos HDLs é um processo importante para esses compostos, uma vez que produz óxidos mistos com características interessantes e de importância industrial para diversas aplicações (Cardoso, 2002). Muitos trabalhos estudaram essa propriedade para HDLs de MgAl e ZnAl, sendo que a regeneração estrutural do composto pode ocorrer pelo contato do óxido misto com a água através da intercalação de grupos hidroxila provenientes da hidrólise (Vaccari, 1998; Ulibarri *et al.*, 1995) ou simplesmente pela exposição do HDL calcinado ao dióxido de carbono da atmosfera, intercalando o carbonato (Rajamathi *et al.*, 2000; Vaccari, 1998; Ulibarri *et al.*, 1995).

O “efeito memória” depende diretamente da temperatura de aquecimento e a decomposição dos ânions intercalados deve ser analisada para cada caso (Tichit *et al.*, 1998). A temperatura de decomposição do ânion interlamelar varia de 200°C para o bromato, de $400\text{-}600^\circ\text{C}$ para o cloreto e até $1200\text{-}1240^\circ\text{C}$ para o sulfato (Vaccari, 1998), adquirindo a capacidade de reutilização dos precursores para inúmeras aplicações industriais. Diversos estudos de decomposição térmica de HDLs foram realizados com HDLs de MgAl (Carriazo *et al.*, 2007; Millange *et al.*, 2000; Rajamathi *et al.*, 2000; Rocha *et al.*, 1999; Bellotto *et al.*, 1996), CoAl (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001), MnAl (Aisawa *et al.*, 2002), ZnAl (Carriazo *et al.*, 2007; Das *et al.*, 2003), MgFe (Kagunya *et al.*, 1996), NiFe (Tian *et al.*, 2007; del Arco *et al.*, 1999), dentre outros. Na decomposição térmica dos HDLs de MgAl, observou-se a eliminação de moléculas de água interlamelares entre $150\text{-}250^\circ\text{C}$ e a decomposição térmica entre 350°C e 600°C , com a transformação simultânea de hidroxilas e carbonatos em água e dióxido de carbono, respectivamente. Acima de 500°C , ocorreu a formação de uma nova fase (MgO) e MgAl_2O_4 foi detectado em maiores temperaturas (Cardoso, 2006). Foi observado em alguns trabalhos, para composições de MgAl-CO_3^{-2} , que para o tratamento térmico até 500°C a estrutura lamelar é mantida e são formados poros de menor tamanho com aumento na área superficial, de 120 para $230\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tichit *et al.*, 1998). Já quando ânions orgânicos são intercalados, a decomposição se torna mais complexa. Prévot *et al.* (1998) reportaram a decomposição de succinato e tartarato em

HDLs de MgAl a partir de 150°C onde foi observado a contração da distância interlamelar do material. A diferença de temperatura de decomposição de ânions orgânicos pode estar relacionada tanto com a estabilidade térmica da espécie orgânica quanto à força de interação entre o ânion orgânico e a lamela dos hidróxidos (Cardoso, 2002).

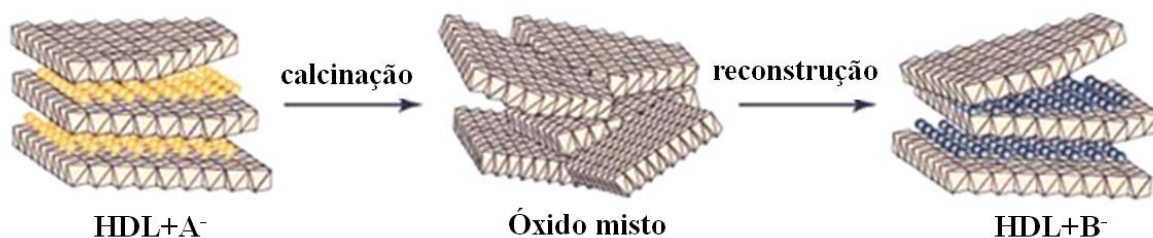


Figura 3: Representação esquemática simplificada do processo de reconstrução de um HDL

A capacidade de adsorção dos HDLs é um parâmetro importante a ser considerado. De modo geral, a adsorção consiste no acúmulo de partículas (adsorvato) sobre uma superfície (adsorvente). Inúmeros fatores são importantes no processo de adsorção, tais como pH, competitividade dos ânions, temperatura, área superficial, etc. (Goh *et al.*, 2008). A sorção se torna possível uma vez que os HDLs calcinados podem ser regenerados através do contato com ânions em solução aquosa devido ao “efeito memória”. Muitos trabalhos têm reportado a extração de diversos compostos por esse processo como, pesticidas (Inacio *et al.*, 2001), metais pesados (Anirudhan *et al.*, 2008), corantes têxteis (Auxilio *et al.*, 2009), cloreto e sulfato (Châtelet *et al.*, 1996), tereftalato (Crepaldi *et al.*, 2002), benzoato (Cardoso, 2003), surfactantes (Pavan *et al.*, 1999), dentre outros. Os HDLs possuem capacidade de adsorção maior quando são submetidas ao tratamento térmico devido ao aumento da área superficial dos materiais. Os compostos aniônicos são mais facilmente adsorvidos que os demais, principalmente quando são usados compostos calcinados.

A habilidade de recuperação da estrutura lamelar fornece também aos HDLs a possibilidade de reciclagem e reutilização do adsorvente, sendo uma característica importante nas aplicações industriais. O uso de adsorventes no tratamento de efluentes industriais não depende somente da sua capacidade de adsorção, mas também da capacidade de regeneração e quantidade de reutilização. De forma geral, os HDLs possuem de quatro a cinco ciclos de regeneração-reutilização com níveis de remoções viáveis e adequadas (Anirudhan *et al.*, 2008) sendo que, após sucessivos ciclos, ocorre a redução do ordenamento estrutural e conseqüentemente redução da capacidade de adsorção e

intercalação de ânions pelo composto produzido (Crepaldi *et al.*, 2002). Nesse sentido, porosidade e área superficial são características importantes para os HDLs, uma vez que tais propriedades influenciam diretamente na capacidade de adsorção do composto. A área superficial específica está relacionada com os métodos e condições de síntese (Tronto, 2006; Reis, 2004), sendo constituída da área total exposta por unidade de massa do composto, normalmente expressa em m^2g^{-1} (Pena, 2002). Os HDLs possuem elevada área superficial, podendo variar na faixa de $50\text{-}100\text{m}^2\text{g}^{-1}$, sendo que a área interna não está disponível devido à alta densidade de carga das camadas permitindo o preenchimento do espaço interlamelar por ânions e moléculas de água (Reis, 2004). Os poros podem variar bastante na faixa de microporos e mesoporos (Tronto, 2006), mostrando a existência de poros na faixa de $10\text{-}30\text{nm}$ (Miyata, 1980; Pavan *et al.*, 1999).

2.4 Aplicações industriais dos HDLs

Como mencionado anteriormente, os HDLs produzidos com diferentes cátions divalentes e trivalentes têm sido muito estudados, devido suas características de elevada área superficial e alta capacidade de troca iônica, visando uma ampla variedade de aplicações como adsorventes (Lazaridis *et al.*, 2003; Manju *et al.*, 1999), trocadores iônicos (Manju *et al.*, 1999), estabilizadores poliméricos, catalisadores, suportes catalíticos (Centi *et al.*, 2008; Kagunya *et al.*, 1996), desenvolvimento de compósitos para a obtenção de matrizes adequadas à liberação controlada de medicamentos e fármacos (Seida *et al.*, 2002; Tronto *et al.*, 2001; Vatieer *et al.*, 1994), dentre outras.

Existem diversos estudos que relatam o uso dos HDLs no tratamento de águas contaminadas por agentes tóxicos orgânicos e inorgânicos, corantes sintéticos, e metais pesados, conforme será discutido a seguir. A remoção de contaminantes por HDLs é considerada uma alternativa econômica e tem sido muito estudada visando à remoção de íons em efluentes industriais e consequente controle da poluição dos recursos hídricos. A remoção de poluentes orgânicos, como surfactantes e pesticidas, de águas residuárias é de grande interesse tendo em vista seus impactos na degradação ambiental dos recursos naturais (Cardoso, 2006). Inúmeros autores têm relatado a remoção desses compostos em soluções concentradas e efluentes provenientes de várias indústrias (Herrero *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2008; Pavlovic *et al.*, 2005; Crepaldi *et al.*, 2002; Inacio *et al.*, 2001; Pavan *et al.*, 1999). Entre os diversos poluentes orgânicos, os compostos fenólicos são os mais

nocivos, pois são prejudiciais para o organismo em concentrações muito pequenas e estão presentes em inúmeros compostos químicos, como os taninos. Anirudhan *et al.* (2007) realizaram estudo mostrando a maior adsorção de taninos, presentes em efluente industrial, por HDLs de MgAl calcinados quando comparados com os não-calcinados. Além disso, foi testada a capacidade de regeneração e reutilização dos compostos produzidos, obtendo-se os melhores resultados em testes conduzidos a 250°C por 2 horas para a total regeneração do material.

Muitos trabalhos têm reportado a utilização dos HDLs na remoção de contaminantes inorgânicos, incluindo os oxiânions arsenitos (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^-), arsenatos (HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), fosfatos (PO_4^{3-}), selenitos (HSeO_3^- , SeO_3^{2-}), selenatos (HSeO_4^- , SeO_4^{2-}), boratos (BO_3^{3-}), nitratos (NO_3^-), iodatos (IO_3^-), molibdatos (MoO_4^{2-}) e vanadatos (VO_4^{3-}) (Goh *et al.*, 2008). Nos últimos dez anos, ocorreu um aumento significativo da concentração de nitrato nos recursos hídricos próximos às áreas de cultivo causado, principalmente, pelo uso de fertilizantes necessários à produção agrícola intensiva. Visto isso, a toxicidade do nitrato para os seres vivos gerou a necessidade urgente de desenvolvimento de novas tecnologias visando à remoção desses ânions da água. Alguns processos como eletrodialise, troca iônica e osmose reversa são efetivos na remoção de nitrato, no entanto a principal desvantagem é a produção de compostos não inertes concentrados em nitratos, gerando um novo problema de disposição e tratamento. Hosni *et al.* (2008) apresentaram resultados de adsorção de nitrato por HDLs de MgAl e ZnAl calcinados e não-calcinados, sendo que a capacidade de adsorção e elevada área superficial dos compostos calcinados garantiram a maior habilidade para a remoção de nitratos. Dessa forma, os HDLs calcinados podem ser uma alternativa na remoção de nitrato além de servirem no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta.

Os HDLs também têm sido muito utilizados em estudos visando à intercalação de diversas moléculas corantes, especialmente corantes orgânicos empregados na indústria alimentícia, têxtil e de tintas para impressoras a fim de diminuir a concentração dos corantes nas águas de descarte e redução da cor (Auxilio *et al.*, 2009; Gaini *et al.*, 2009; Hussein *et al.*, 2004; Orthman *et al.*, 2003). Rodrigues (2007) estudou o uso de HDLs de ZnAl e MgFe calcinados na intercalação de corantes, vermelho congo e azul de metileno, proveniente de efluentes de uma indústria têxtil. Os resultados apresentaram remoções de mais de 50% dos corantes e clarificação quase que total do efluente analisado.

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e estão presentes em efluentes industriais, de mineração e das lavouras, reduzindo a capacidade autodepurativa das águas e acumulando-se no ciclo metabólico dos organismos vivos. Assim, foram estimuladas as pesquisas nessa área, visando à obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes na remoção de metais pesados em vista dos graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos recursos hídricos, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas (Aguiar *et al.*, 2002). Anirudhan *et al.* (2008) avaliaram a eficiência de adsorção de metais pesados (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}) por HDLs de MgAl calcinados em diferentes efluentes industriais. Os resultados apresentaram eficiência de adsorção, regeneração e capacidade de reutilização do composto por quatro ciclos de adsorção/dessorção com bons níveis de retenção dos metais, constituídos de uma ordem de seletividade de $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$.

Nos últimos anos, ocorreu o desenvolvimento crescente nas pesquisas relacionadas à utilização dos HDLs na área biológica, farmacêutica e médica, uma vez que esses compostos possuem baixa ou nenhuma toxicidade, boa biocompatibilidade e capacidade de liberação controlada (Choy *et al.*, 2007). Os HDLs podem ser utilizados no desenvolvimento de novas formulações farmacêuticas para o tratamento de câncer, excipientes para antiinflamatórios e cosméticos (del Hoyo, 2007). Tronto e colaboradores (2001) realizaram um estudo de intercalação de vários ânions de interesse farmacêutico, como salicilato, citrato, glutamato e aspartato, obtendo bons níveis de intercalação. Outras moléculas de interesse biológico têm sido intercaladas em HDLs, tais como, ácido ascórbico (Meng *et al.*, 2005), nucleotídeos (Aisawa *et al.*, 2005; Tamura *et al.*, 2004), vitaminas (Hwang *et al.*, 2001) aminoácidos e peptídeos (Seftel *et al.*, 2005; Nakayama *et al.*, 2004; Newman *et al.*, 2002). Hwang *et al.* (2001) realizaram estudos de síntese de HDL ZnAl, produzidos pelo método da coprecipitação, intercalando diversas vitaminas (A, C e E). A incorporação dessas moléculas na estrutura lamelar dos HDLs confere a elas proteção e maior potencial de aplicação, uma vez que essas vitaminas são sensíveis à luz, calor e presença de oxigênio. Segundo Choy *et al.* (2007), os HDLs possuem a capacidade de intercalação de macromoléculas biológicas, como DNA e ATP. Espectroscopias na região do infravermelho têm sido muito utilizadas para a confirmação da manutenção da integridade das biomoléculas na região interlamelar dos HDLs produzidos. Os autores têm explorado a utilização desses materiais para o desenvolvimento de novos reservatórios de

DNA ou materiais transportadores de material genético para as células, protegendo as biomoléculas da degradação e auxiliando no transporte até alvos específicos do organismo. Uma vez dentro das células, os HDLs são dissolvidos por lisossomos, resultando na liberação das moléculas intercaladas dos compostos.

2.5 Síntese dos HDLs

Existem diversos métodos para a síntese de HDLs, podendo ser classificados como métodos de síntese direta ou indireta (Reis, 2004). Estudos têm mostrado que as propriedades de cristalinidade e de superfície desses materiais são diretamente influenciadas pelo método e condições de síntese (Inacio *et al.*, 2001). Dentre os principais métodos de síntese direta, destacam-se a coprecipitação (Crepaldi *et al.*, 2000; Malherbe *et al.*, 1999) e a síntese hidrotérmica (Bontchev *et al.*, 2003). Outros métodos de síntese direta, porém menos utilizados, consistem na hidrólise induzida (Taylor, 1984), método sol-gel (Wang *et al.*, 1999; Lopez *et al.*, 1996) e a síntese eletroquímica (Indira *et al.*, 1994). Já os métodos de síntese indireta são realizados a partir de um HDL precursor do qual se obtêm um novo HDL através da substituição do ânion interlamelar. A substituição interlamelar pode ser feita de inúmeras maneiras dependendo principalmente, da capacidade do ânion intercalado em estabilizar a estrutura lamelar. Os métodos de síntese indireta mais estudados são: troca iônica direta em solução, troca aniônica em meio ácido, regeneração do precursor calcinado e substituição aniônica em fase dupla (Crepaldi *et al.*, 2000).

Para a síntese dos HDLs do presente trabalho, foram utilizados como método de síntese direta a coprecipitação a pH constante, e como método de síntese indireta a regeneração do precursor calcinado. O método de coprecipitação é o mais utilizado para a preparação de HDLs. Na literatura, existem diversos trabalhos que utilizam esse método de duas formas diferentes, uma se baseia na coprecipitação a pH variável e a outra em pH constante (Crepaldi *et al.*, 1998). O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes a uma solução de hidróxido e o ânion a ser intercalado (Reichle, 1986). Já a síntese por coprecipitação a pH constante se baseia na adição da solução de sais dos cátions com a solução do ânion a ser intercalado e uma solução alcalina a fim de manter o pH estável (Crepaldi *et al.*, 2000; Newman *et al.*, 1998). A coprecipitação realizada a pH constante geralmente apresenta

vantagens sobre o método a pH variável, como maior homogeneidade, pureza de fase e cristalinidade dos materiais obtidos (Reis, 2004). Na síntese de HDLs, algumas condições devem ser controladas com a finalidade de se obter compostos mais cristalinos e puros, tais como temperatura, pH, concentração de sais metálicos na solução, proporção de reagentes e tempo de reação, sendo esses parâmetros importantes na preparação de HDLs por coprecipitação. Foi observado que o método de agitação e a taxa de adição dos reagentes são menos relevantes (Kang *et al.*, 2005). Para obtenção de HDLs com boa organização estrutural e pureza de fase, em muitos casos é necessário o tratamento hidrotérmico após a precipitação a fim de melhorar a cristalinidade do precipitado (Tronto *et al.*, 2001). O efeito do tratamento hidrotérmico em HDLs de MgAl-CO_3^{-2} se mostrou pelo aumento no tamanho dos cristais do composto com a elevação da temperatura e do tempo de tratamento (Miyata, 1980).

O método de intercalação por regeneração de um precursor calcinado se baseia na preparação de um precursor, carbonatado e calcinado, com uma solução do ânion a ser intercalado. O precursor carbonatado é calcinado a 500°C a fim de se produzir um óxido misto e, através do “efeito memória” do HDL, ocorre a regeneração da estrutura lamelar na presença do ânion a ser intercalado. É utilizado o carbonato por ele ser decomposto em temperaturas mais baixas que outros ânions, como cloretos e nitratos e por não produzir compostos oxidantes resultantes da decomposição (Lal *et al.*, 1981). Existem inúmeros trabalhos que reportam a intercalação de ânions orgânicos e inorgânicos através desse método (Auxilio *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2008; Hosni *et al.*, 2008; Anirudhan *et al.*, 2007; Kameda *et al.*, 2007; Delorme *et al.*, 2006; Crepaldi *et al.*, 2002; Ulibarri *et al.*, 2001; Millange *et al.*, 2000; Rocha *et al.*, 1999; Goswamee *et al.*, 1998; Châtelet *et al.*, 1996). A produção de materiais puros e cristalinos é um dos problemas relacionados à síntese.

Muitos trabalhos têm sido reportados na literatura mostrando comparações sistemáticas entre a síntese direta por coprecipitação e a síntese indireta por reconstituição do precursor calcinado na preparação de HDLs intercalados com compostos orgânicos e inorgânicos (Newman *et al.*, 1998; Yun *et al.*, 1996; Ulibarri *et al.*, 1994). Dessa forma, para a realização dos estudos e experimentos do presente trabalho, foi feita uma revisão bibliográfica dos métodos de síntese direta por coprecipitação e de síntese indireta por reconstituição do precursor calcinado para escolha das condições experimentais e preparação de HDLs intercalados com íons inorgânicos, como o cloreto, em soluções concentradas e posterior aplicação em efluentes industriais.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a síntese, caracterização e possíveis aplicações de HDLs contendo combinações diferentes de cátions metálicos M^{+2} (Mg, Ni, Zn, Co, Mn, Ca) e M^{+3} (Al e Fe).

3.2. Objetivos específicos

- Síntese de materiais do tipo hidrotalcita;
- Caracterização química, morfológica e estrutural dos materiais;
- Análise da variação de temperatura e pH na formação dos materiais obtidos;
- Caracterização dos produtos obtidos por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), análise térmica (DTA/TG), adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia infravermelho e Raman;
- Avaliação dos métodos de síntese direta e indireta dos HDLs na formação de compostos do tipo hidrotalcita com os íons cloreto intercalados;
- Avaliação dos métodos escolhidos de síntese de HDLs para remoção de cloreto em efluentes industriais que possuem elevadas concentrações desses ânions;
- Avaliação da viabilidade de implantação das rotas desenvolvidas diretamente na indústria.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados nos experimentos do presente trabalho possuem grau de pureza analítica e foram usados sem purificação prévia. Para a realização dos ensaios, foi usada água destilada ou purificada através do sistema Millipore MilliQ[®].

4.2 Métodos Experimentais de Síntese

Os parâmetros experimentais estudados desse trabalho foram determinados de acordo com Kameda *et al.* (2005) e foram escolhidos considerando os aspectos relacionados à aplicação industrial prática. Temperatura, pH, concentração da solução de sais metálicos e da solução alcalina, proporção de reagentes e tempo de reação foram os parâmetros controlados e considerados importantes na preparação dos HDLs. As soluções resultantes de todos os ensaios realizados, tanto de síntese direta quanto indireta, produziram precipitados, isolados por filtração simples e lavados com água, para que os sais formados nas reações fossem retirados do composto produzido. Os precipitados foram secos em estufa a 50°C por 24 horas e, posteriormente macerados para obtenção de pós. Os pós foram armazenados em dessecadores a fim de se prevenir a adsorção de água e CO₂ da atmosfera. Já os licores resultantes da filtração e precipitação dos sólidos foram quimicamente analisados por um espectrofotômetro de emissão atômica com fonte plasma (ICP-OES) em um equipamento CIROS CCD pelo laboratório de Geoquímica Ambiental/DEGEO/UFOP.

A Tabela 4 mostra a composição dos elementos majoritários contidos nos efluentes industriais utilizados nos ensaios de remoção de íons. Foi detectada também a presença de outros elementos, em menor concentração, que poderiam participar das reações de precipitação das fases desejadas como, por exemplo, Co, Cu, Pb e Sr. Os efluentes A e B foram usados nos experimentos de remoção de cloreto e os outros para remoção de cátions.

Tabela 4: Composição dos efluentes industriais utilizados

Composição (mg/L)	Efluente				
	A	B	C	D	E
Mg	-	1,95x10 ³	49,25	236,4	183,1
Mn	-	-	<0,01	1,536	8,303
Ni	-	-	0,0482	8,24	1,5443
Zn	-	0,25	0,0193	0,159	0,0137
Ba	-	15,0	0,027	0,0165	0,0693
Ca	-	38,0	118,7	212,1	881
Cl ⁻	30,0x10 ³	6,1x10 ³	-	-	-
SO ₄ ⁻²	-	92,0	503	1293	3161

4.2.1 Preparação e síntese direta dos HDLs

Os HDLs produzidos por síntese direta foram preparados pelo método de coprecipitação a pH constante proposto por Reichle (1986), sendo esse o mais simples e comumente utilizado (Goh *et al.*, 2008). Os experimentos de síntese direta foram planejados, inicialmente, com o objetivo de verificar a formação do composto planejado com os diferentes cátions divalentes/trivalentes e avaliar as alterações químicas dos materiais formados. Em seguida, foi analisada a formação dos HDLs em soluções sintéticas de ânions (Cl⁻) ou cátions (Mg⁺²) com a finalidade de investigar condições experimentais adequadas para obtenção de bons níveis de remoção. Posteriormente, foram realizados ensaios visando à remoção de íons em efluentes industriais para verificação da remoção através dos HDLs planejados. Todos os ensaios foram realizados em duplicata para garantir a consistência dos resultados. A Tabela 5 apresenta as reações químicas envolvidas na síntese dos compostos e as condições experimentais planejadas em todos os ensaios realizados. De modo geral, uma solução de cloreto do cátion M⁺² (2,0M) foi adicionada a uma solução de cloreto do cátion M⁺³ (2,0M), sob agitação e temperatura constante. A essa solução, foi adicionada uma solução de NaOH (2,0M) para a elevação e manutenção do pH planejado. Os ensaios foram realizados sob agitação constante em agitador magnético ou shaker termostatizados, sendo esses parâmetros monitorados a cada 30 minutos.

Os ensaios de síntese direta em soluções sintéticas de 4g/L de magnésio foram realizados em duplicata com cerca de 150mL de solução. Para o estudo da remoção de cátions (mangânês/níquel) foram utilizados os efluentes C, D e E, sendo que todos os testes foram realizados em duplicata com adição de excesso de 20%, solubilizados em 150mL de

efluente industrial. Ensaios adicionais foram realizados com o efluente E a 80°C, 3 horas, pH=10,0, Ca(OH)₂ como fonte de cálcio e excesso de 20 e 100%, a fim de verificar o efeito da temperatura e do excesso estequiométrico de reagentes. Em seguida, foram realizados testes utilizando 0,5L de efluente E em um reator encamisado de 1L, a 50 e 80°C, com adição de 20% de excesso de reagentes. O controle e manutenção do pH foi monitorado a cada 10 minutos durante todo o tempo de reação.

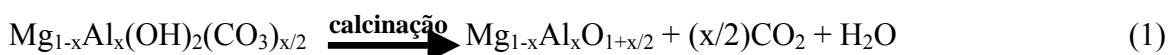
Tabela 5: Condições experimentais da síntese direta dos HDLs produzidos

Reação Química	pHs utilizados	Temperaturas (°C)	Tempo (horas)
1	6,0 a 10,0	60	3
		80	
2	8,0	40/70	4/40
	10,0		
3	12,0	60	3
		25	2
4	8,0	60	3
	9,0		
	10,0		
5	10,0	60	3
6	10,0	60	3
		25	2
7	7,0	35	24
	9,0		
	10,0		
8	10,0	50	3
		80	

- 1:** $6M^{+2}Cl_2 \cdot xH_2O + 2M^{+3}Cl_3 \cdot xH_2O + NaOH \rightarrow M^{+2}_6 M^{+3}_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot xH_2O + xNaCl$
(M^{+2} =MgCl₂·6H₂O, MnCl₂·4H₂O, CaCl₂, CoCl₂·6H₂O, ZnCl₂, NiCl₂·6H₂O, M^{+3} =AlCl₃·6H₂O e FeCl₃·6H₂O)
- 2:** $8Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 20NaOH + 2NaCl \rightarrow Mg_8Al_2(OH)_{20}Cl_2 \cdot 66H_2O + 22NaNO_3$
- 3:** $4Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 \cdot 9H_2O + 2CH_3COOH + 2NaCl \rightarrow Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 18H_2O + 2CH_3COONa + xH_2O$
- 4:** $6MgCl_2 \cdot 6H_2O + 2AlCl_3 \cdot 6H_2O + 16NaOH \rightarrow Mg_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 26H_2O + 16NaCl$
 $6MgCl_2 \cdot 6H_2O + 2FeCl_3 \cdot 6H_2O + 16NaOH \rightarrow Mg_6Fe_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 26H_2O + 16NaCl$
- 5:** $8Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 20NaOH + 2Cl^-(\text{efluente A}) \rightarrow Mg_8Al_2(OH)_{20}Cl_2 \cdot 66H_2O + 22NaNO_3$
- 6:** $4Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 12NaOH + 2Cl^-(\text{efluente A/B}) \rightarrow Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 34H_2O + xNaNO_3$
- 7:** $6CaCl_2 \cdot 2H_2O + 2AlCl_3 \cdot 6H_2O + NaOH + Mn^{+2}/Ni^{+2}(\text{efluente C/D/E}) \rightarrow Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O + xNaCl$
 $6Ca(OH)_2 + 2AlCl_3 \cdot 6H_2O + Mn^{+2}/Ni^{+2}(\text{efluente C/D/E}) \rightarrow Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 12H_2O + 6Cl^-$
- 8:** $6Ca(OH)_2 + 2AlCl_3 \cdot 6H_2O + Mn^{+2}/Ni^{+2}(\text{efluente E}) \rightarrow Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 12H_2O + 6Cl^-$

4.2.2 Preparação e síntese indireta dos HDLs

A verificação da formação dos HDLs por outra rota processual foi realizada através de experimentos de síntese indireta. A produção de HDLs precursores (óxidos mistos) foi utilizada para análise da reconstrução da estrutura lamelar em soluções sintéticas e em efluentes industriais com teores elevados de cloreto. Os HDLs sintetizados foram produzidos pelo método de intercalação por regeneração de um precursor calcinado proposto por Kameda *et al.* (2005). Dessa forma, misturou-se soluções de 0,8mol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 0,2mol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (2,0M) e proporção Mg/Al=4,0. Adicionou-se a essa solução 0,10 mol de Na_2CO_3 (1,0M) e NaOH (2,0M) para elevação e manutenção do pH=10,0. A reação foi realizada utilizando-se agitador magnético com aquecimento, na qual foi mantida sob agitação constante por 4 horas a 40°C e, em seguida, por 40 horas a 70°C. Após essas duas etapas, a mistura resultante produziu um precipitado carbonatado ($Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot xH_2O$). Esse composto foi então calcinado em uma mufla a 500°C por 1 hora resultando um óxido misto ($Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$). O óxido misto resultante foi reidratado em soluções de KCl e efluentes industriais (A e E) a 60°C por 3 horas para a reconstrução da estrutura do composto, retirando assim, os ânions presentes nas soluções em questão. As reações químicas envolvidas em todas as etapas da síntese indireta estão representadas pelas equações 1 e 2:



4.3 Caracterização dos HDLs produzidos

Para o estudo das propriedades estruturais dos HDLs, diversas técnicas analíticas convencionais têm sido usadas para a caracterização dos mesmos (Goh *et al.*, 2008) como difração de raios X, análise térmica e microscopia eletrônica. Considerando a importância científica e tecnológica dos HDLs, muitas técnicas sofisticadas têm sido empregadas apresentando resultados interessantes, os quais representam um avanço no estudo estrutural desses compostos (Sideris *et al.*, 2008). Para o presente trabalho, a caracterização dos materiais foi feita através de difração de raios X (DRX), análise térmica (DTA/TG),

microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia Raman e infravermelho.

4.3.1 Difração de Raios X

Análises por DRX de todos os compostos obtidos foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando monocromador de grafite, filtro de níquel, radiação $FeK\alpha$ ($\lambda=0,19360\text{nm}$), 40kV e 20mA. Todos os resultados foram automaticamente convertidos para $CuK\alpha$ ($\lambda=0,15406$) para tratamento e manipulação dos dados. Utilizou-se uma faixa de varredura (2θ) de 5-70° e passo de 0,02°/2 θ por minuto. As análises por DRX objetivaram a identificação e posterior determinação das fases cristalinas e das propriedades estruturais dos materiais lamelares. A partir dos difratogramas obtidos, foi possível a identificação do composto como lamelar, assim como a determinação dos espaçamentos basais, grau de cristalinidade, parâmetros de rede e tamanho de partículas.

A identificação da estrutura lamelar foi realizada através dos difratogramas obtidos por meio da análise dos picos basais, obtendo-se os espaçamentos através da equação de Bragg (Equação 3) (Crepaldi *et al.*, 1998):

$$n\lambda=2d_{hkl}.\text{sen}\theta \quad (3)$$

onde n é a ordem de reflexão do pico, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizado na análise, d é o espaçamento basal para o pico hkl e θ o ângulo de Bragg determinado pelo pico de difração. Os espaçamentos basais foram calculados para a determinação dos parâmetros de rede e corrigidos utilizando Si como padrão externo (ICDD 27-1402). Os sólidos foram caracterizados quanto à sua cristalinidade através da análise da intensidade dos picos nos materiais produzidos, sendo que a variabilidade dos valores de FWHM reflete a diferença na cristalinidade das amostras sintetizadas (Kovanda *et al.*, 2005). Para a indexação dos picos, foram feitas comparações com padrões do banco de dados (fichas do ICDD) através do software *Jade 9.0* e resultados encontrados na literatura (Goh *et al.*, 2008). O difratograma típico de um HDL apresenta picos basais (00 l) que caracterizam a estrutura lamelar do material e picos não basais (01 l , 10 l e 11 l), relacionados à estrutura das camadas e sequência de empilhamento (Silvério, 2004). Os parâmetros de rede a e c foram calculados de acordo com Pérez-Ramírez *et al.* (2001). O parâmetro de rede a corresponde à média da distância dos cátions presentes dentro das camadas da estrutura dos compostos, podendo ser calculado por $a=2d_{(110)}$. O parâmetro c está relacionado com a

espessura da camada e distância interlamelar, sendo obtido por $c=3d_{(003)}$ ou $c=1/5(d_{(003)}+2d_{(006)})$, quando se considera o politipo 3R. O tamanho médio de partículas dos HDLs produzidos, em uma dada direção cristalográfica, foi determinado através do método de Scherrer (Equação 4):

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (4)$$

onde t é o tamanho da partícula, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados na análise, B é a largura a meia altura do pico analisado e θ_B é o ângulo de Bragg determinado pelo pico da amostra (Zhao *et al.*, 2002).

4.3.2 Análise Térmica

As análises térmicas diferenciais e termogravimétricas (DTA/TG) foram realizadas para as amostras de síntese direta em um equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA/TA instruments, utilizando aproximadamente 7mg de amostra em cadinho de alumina. A faixa de aquecimento utilizada foi da temperatura ambiente até 1100°C, com velocidade de aquecimento de 10°C por minuto e atmosfera de N₂. Através das análises térmicas (DTA/TG) foram obtidos gráficos de ocorrência de processos endo/exotérmicos e de perda de massa em função da temperatura. As análises térmicas diferenciais (DTA) permitiram a definição de ocorrência de processos endo/exotérmicos usados para a determinação dos limites das etapas de decomposição. Já a determinação das etapas de decomposição dos HDLs foi feita por meio da variação da taxa de decomposição das curvas termogravimétricas (TG) definidas pelos máximos e mínimos na curva. Os pontos de máximo representam as velocidades máximas de decomposição e os mínimos indicam o início e término dos processos de perda de massa. A análise desses dados, comparados com os da literatura, permitiu a determinação da quantidade de água de hidratação presente nos materiais formados, baseados na faixa de temperatura relacionada com a perda de água (Reichle, 1986; Reichle *et al.*, 1986).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

As análises microestruturais dos materiais foram realizadas para as amostras de síntese direta, através das imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, a fim de investigar as características morfológicas dos materiais produzidos.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para os materiais obtidos por síntese direta no Laboratório de Microscopia Eletrônica/DEGEO-UFOP em um equipamento JSM 5510/Jeol com voltagem de aceleração de 20kV. Análises de EDS (Sistema de dispersão de energia) a partir da emissão de raios X característicos foram realizadas em um equipamento NORAN/Thermo para a determinação qualitativa e semi-quantitativa e consequente verificação de impurezas presentes nas amostras. Os resultados das análises químicas realizadas através do EDS indicaram grande homogeneidade química e composição compatível com a estequiometria planejada. As imagens por MEV são obtidas através da incidência, sob vácuo, de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro e de alta energia sobre a superfície da amostra, onde ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte esse sinal em imagem de elétrons retroespalhados (BEC) ou também, se nessa interação, a amostra emitir elétrons produz a chamada imagem de elétrons secundários (SEI). Anteriormente às análises, foi feito um tratamento prévio dos compostos colocando uma pequena porção do material sólido em um vidro de relógio juntamente com etanol para que as partículas fossem dispersas em um ultrassom (USC 1450-Unique) e colocadas em um porta-amostra de latão com fita de carbono para a posterior metalização. Esse processo é realizado através do recobrimento das amostras por uma fina camada de carbono pulverizado, podendo variar de 150 a 450Å, e tem como objetivo a introdução de uma boa condutividade elétrica e térmica, sendo indispensável para a análise na microscopia eletrônica.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada para algumas amostras, obtidas por síntese direta, no Centro de Microscopia da UFMG, em um equipamento Tecnai G2-20-FEI. A MET permite a análise de características microestruturais dos compostos produzidos, particularmente morfologia e propriedades estruturais, quando em alta resolução. As amostras foram previamente preparadas colocando uma pequena porção do material sólido em uma micro-pipeta juntamente com acetona para dispersão das partículas em um ultrassom (USC 1450-Unique). O sobrenadante foi coletado e depositado em grades específicas para análise no microscópio operando em 200kV. Investigações adicionais no MEV foram realizadas em um equipamento Quanta 200 (FEI), também no Centro de Microscopia da UFMG, com o objetivo de avaliar os aspectos morfológicos das amostras sob condições de preparação idênticas às utilizadas pela MET. As mesmas grades foram utilizadas sob condições de alto vácuo e voltagem de aceleração de 30kV, em equipamento que opera com canhão

eletrônico com emissão de campo (FEG-Field Emission Gun). Observou-se uma melhor qualidade da imagem para aumentos maiores e para morfologias mais complexas (de difícil visualização em microscópios eletrônicos convencionais).

4.3.4 Adsorção de nitrogênio-BET

As medidas de área superficial específica e porosidade dos pós foram determinadas utilizando um equipamento NOVA 1000, marca Quantachrome, que utiliza o princípio da adsorção de um gás (nitrogênio) na superfície do sólido, através da técnica BET. A densidade das amostras foi determinada em um multipicnômetro a gás hélio, marca Quantachrome, obtida através da diferença de pressão quando uma quantidade conhecida de gás hélio, sob pressão, flui de um volume conhecido e calibrado para o porta-amostra contendo o material em pó (Pena *et al.*, 2008). As amostras foram previamente degaseificadas a 150°C, por 2 horas, sendo utilizada aproximadamente 4,0g de amostra. Os equipamentos utilizados pertencem ao Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis (NVMM) da Escola de Minas/UFOP. Foram obtidos parâmetros de superfície específica e porosidade, para valores progressivos de pressão relativa no intervalo de 0,05 a 0,98. A área superficial dos materiais foi obtida através da determinação da quantidade de gás necessária para formar uma monocamada completa na superfície do sólido na faixa de valores de P/P_0 entre 0,05 e 0,3 sendo geralmente expressa em m^2/g (Pena, 2002). Através das isotermas de adsorção/dessorção foi possível determinar as características relacionadas à porosidade e forma geométrica dos poros dos HDLs produzidos.

4.3.5 Espectroscopia na região do Infravermelho

Medidas na região do infravermelho médio e distante foram obtidas por diferentes técnicas (transmissão, reflectância difusa e reflectância especular em microscópio), sob vácuo ou atmosfera de nitrogênio, a fim de analisar e diferenciar aspectos estruturais dos compostos produzidos. As medidas de espectroscopia na região do infravermelho médio ($400-4000cm^{-1}$) foram realizadas em diferentes configurações por dois equipamentos distintos (Nicolet e Bomem). Primeiramente, foram feitas medidas em um equipamento Nexus 470 (Nicolet) equipado com fonte de SiC (Globar), divisor de feixe de KBr e detetor de HgCdTe (telureto de cádmio e mercúrio). Os espectros foram obtidos sob atmosfera de nitrogênio com resolução espectral de $4cm^{-1}$ e 64 varreduras em três diferentes

configurações: (a) as amostras foram depositadas sobre uma base metálica e analisadas em um microscópio Centaurus (objetiva de 10x, região analisada de 150x150 μ) no modo de reflexão; (b) pastilhas foram produzidas com cerca de 2mg cada amostra, diluídas em cerca de 200mg de KBr (Aldrich) previamente seco em estufa. Os materiais foram misturados e prensados a vácuo para a obtenção de pastilhas de 6mm de diâmetro para análises no modo de transmissão. Uma pastilha de KBr puro foi preparada e utilizada como material de referência; (c) as amostras foram analisadas usando um acessório Spectratech de reflectância difusa (DRIFT), colocando uma pequena porção de cada amostra em uma panela esférica (porta-amostra), a fim de se obter os dados de reflectância. Para essas análises um espelho de ouro foi usado como referência.

O segundo conjunto de dados foi coletado no equipamento Bomem, modelo DA 8-02 também para obtenção de espectros na região do infravermelho médio (400-4000 cm^{-1}). A configuração do sistema foi: fonte de SiC, divisor de feixe de KBr e detector resfriado com nitrogênio líquido de HgCdTe. Os espectros obtidos na região do infravermelho médio foram coletados através do modo de transmissão utilizando pastilhas preparadas conforme o procedimento descrito acima. Para a obtenção dos espectros de infravermelho distante (50-800 cm^{-1}) foi utilizada a mesma fonte de SiC, divisor de feixe apropriado (Mylar de 6 μm) e detector de Si resfriado a hélio líquido (bolômetro). As amostras foram preparadas na forma de pastilhas contendo apenas o material a ser analisado e colocado em um acessório de reflectância especular de ângulo fixo (Spectratech, 11,5° de incidência). Todas as medidas realizadas nesse equipamento foram mantidas sob pressão de 10⁻⁴ bar e resolução de 4 cm^{-1} . Outros dois procedimentos foram realizados para a obtenção das medidas de infravermelho distante. No primeiro, foram usadas fitas de polietileno especial para medidas nessa região (Thermo Electron Corp.), com material disperso na superfície do porta-amostra. Outro procedimento envolveu a utilização de fita Scotch com uma pequena quantidade de amostra. As medidas para esses dois procedimentos não resultaram em bons espectros para reflectância especular, não sendo reportadas neste trabalho. Medidas de infravermelho distante representam um avanço no conhecimento dos parâmetros de vibração dos HDLs, sendo as publicações utilizando essa técnica bastante escassas (Wang *et al.*, 2003).

As espectroscopias na região do infravermelho médio e distante foram utilizadas para a identificação dos grupos funcionais e ânions intercalados nos HDLs. Esses métodos envolvem a análise das vibrações da unidade octaédrica dos HDLs, além dos grupos

hidroxila e ânions intercalados. Comparações das bandas obtidas com dados da literatura foram realizadas através da análise da posição das bandas, sendo possível a identificação dos grupos presentes e das transformações ocorridas nas mesmas pela adsorção dos ânions de interesse. O ajuste matemático foi realizado através de curvas de Lorentz para ambas as regiões de infravermelho médio (dobramento e estiramento dos grupos OH). Os dados obtidos com esse ajuste foram analisados, para as amostras produzidas com o alumínio como cátion trivalente, com o objetivo de melhor entender a influência da composição química nas vibrações dos HDLs. A região de infravermelho distante foi analisada por procedimentos que convertem os dados brutos em funções óticas de mais fácil análise (Dias *et al.*, 2003). Os resultados possibilitaram um maior entendimento dos modos de vibração desses materiais em função dos cátions que compõem sua estrutura.

4.3.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Horiba/Jobin-Yvon LABRAM-HR, equipado com laser de He-Ne de 632.8nm (potência nominal de 18mW) como fonte de excitação, detetor tipo Peltier e microscópio confocal Olympus. Objetivas de diferentes aumentos foram utilizadas em testes preliminares, mas as medidas finais foram obtidas com objetiva de 100×. Um filtro “edge” foi utilizado para rejeitar o espalhamento elástico tipo Rayleigh. Análises foram feitas em condições que evitassem a queima ou destruição da fase hidrotalcita pelo laser. Nesse sentido, intensidades crescentes foram empregadas para obtenção da melhor relação sinal-ruído. Portanto, superfícies preservadas de aquecimento excessivo foram sempre analisadas, evitando-se assim a formação de fases secundárias e transformações nas amostras. As melhores condições foram obtidas em potências efetivas na superfície das amostras de 0.18mW, com 10 acumulações de 30s cada. Em alguns casos, uma ligeira desfocalização do laser foi realizada para melhorar a relação sinal-ruído. Os espectros resultantes foram corrigidos pelo fator de Bose-Einstein (Hayes, 1978).

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas para auxiliar e complementar os resultados obtidos por espectroscopia infravermelho. Nesse caso, a interpretação das bandas presentes na estrutura dos HDLs produzidos foi feita de modo similar ao relatado no tem anterior. A literatura relata uma dificuldade na distinção das vibrações de estiramento das bandas de hidroxilas das moléculas de água e das camadas lamelares, quando analisadas por infravermelho (Frost *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2003; Bellotto *et al.*,

1996; Pérez-Ramirez *et al.*, 2001; Kloprogge *et al.*, 1999). Nesse sentido, a espectroscopia Raman pode complementar os resultados, uma vez que a influência das vibrações das moléculas de água (polares) não interfere significativamente os espectros Raman. Além disso, as moléculas de água adsorvidas pelos compostos não são detectadas pelo espalhamento Raman, tornando essa análise muito útil para o estudo do modo de vibração de estiramento das hidroxilas presentes nas camadas lamelares (Me-OH).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos HDLs XAl

Para os HDLs produzidos por síntese direta através da coprecipitação a pH constante, foram utilizados os reagentes $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (íon trivalente) e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (íons divalentes) tendo como parâmetros fixos temperatura ($T=60$ e 80°C), pH (10,0) e proporção entre os cátions ($M^{+2}/M^{+3}=3$). Foram realizadas análises por DRX para todos os compostos obtidos, nas diferentes condições de temperatura, pH e composição química, a fim de verificar a ocorrência de formação da fase dos materiais do tipo hidrotalcita. A Figura 4 apresenta os resultados para os HDLs contendo alumínio como cátion trivalente, a $60^\circ\text{C}/\text{pH}=10,0$. Observou-se a precipitação bem sucedida da fase dos materiais do tipo hidrotalcita em todos os compostos planejados, sendo produzidos materiais de fórmula geral $M^{+2}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, com picos basais que os caracterizam como lamelares. Os compostos produzidos a $T=80^\circ\text{C}/\text{pH}=10,0$ apresentaram difratogramas semelhantes à Figura 4. As amostras foram indexadas de acordo com sua composição química conforme os padrões ICDD 19-0748 (Mg), 42-0558 (Ca), 55-0039 (Ni) e 57-0045 (Zn), não sendo encontradas fichas no banco de dados para os HDLs de manganês e cobalto. As amostras contendo cálcio produziram difratogramas diferentes dos demais, apresentando uma fase caracterizada como hidrocalumita [$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], que se refere a um subgrupo dos materiais lamelares (Segni *et al.*, 2006; Renaudin *et al.*, 2004). A estrutura da hidrocalumita é considerada diferente dos outros HDLs por ser completamente ordenada de acordo com a literatura, possuindo ordem de empilhamento que produz uma estrutura monoclinica (Vieille *et al.*, 2003).

Através da intensidade e largura dos picos, foi possível determinar algumas características dos materiais produzidos, como espaçamentos basais, grau de cristalinidade, organização quanto ao empilhamento das lamelas, tamanho de partícula e parâmetros de rede (Reis, 2004). Os HDLs produzidos apresentaram picos característicos de materiais do tipo hidrotalcita com reflexões simétricas para os planos basais (003) e (006) e reflexões assimétricas para os planos não-basais (012), (015) e (018). Os planos basais (00 l) indicam o grau de crescimento dos cristais ao longo da direção de empilhamento das camadas dos materiais (Radha *et al.*, 2007), enquanto os planos não-basais (0 kl) sugerem falhas no

empilhamento da estrutura dos HDLs (Radha *et al.*, 2007; Bellotto *et al.*, 1996). O espaçamento basal d_{003} representa duas camadas lamelares constituídas pelos cátions divalentes/trivalentes e uma camada interlamelar provida de ânions hidratados intercalados entre as camadas do composto. A distância interplanar d_{006} se refere à camada lamelar constituída de cátions divalentes/trivalentes e oxigênio. Na Figura 5, estão representados os picos referentes aos espaçamentos d_{003} e d_{006} dos HDLs de alumínio, mostrando as diferenças entre os espaçamentos basais da estrutura lamelar quando ocorre a troca do íon divalente. Os resultados indicaram que os materiais produzidos são cristalinos, entretanto apresentam tamanho de partícula pequeno. As amostras de magnésio e níquel apresentaram picos basais mais largos, indicando tamanho de partículas menores quando comparadas com as outras amostras produzidas. Já os compostos de zinco, cobalto, manganês e cálcio produziram HDLs mais cristalinos, demonstrados por picos mais finos e intensos com tamanho de partícula maiores. Os dados referentes ao tamanho de partícula dos compostos produzidos foram determinados pelos cálculos utilizando o método de Scherrer (ver Tabela 6). Os valores obtidos resultaram da média do tamanho de partícula quando utilizado os picos 003 e 006 para os cálculos.

As reflexões largas e assimétricas (011), observadas nos HDLs produzidos, refletem as falhas no empilhamento das camadas formadas durante a precipitação, podendo ser atribuídas às inserções randômicas das moléculas de água e dos íons cloreto nas camadas interlamelares dos compostos. Os defeitos de empilhamento podem contribuir para a estabilidade termodinâmica dos HDLs e facilitar a intercalação dos ânions nas camadas interlamelares. Os picos assimétricos na região de $34^\circ 2\theta$ provocaram uma sobreposição dos planos (009) e (012) em todas as amostras, indicando uma maior desordem estrutural dos materiais produzidos, exceto na amostra de zinco, na qual foi possível distinguir ambos os picos (Figura 4). A preparação e produção dos compostos foram realizadas nas mesmas condições experimentais, no entanto, a temperatura utilizada contribuiu para que a amostra de zinco apresentasse elevada ordenação estrutural se comparada às demais, demonstrando que temperatura e pH são fatores importantes na determinação dos defeitos de empilhamento dos compostos (Bellotto *et al.*, 1996). Sendo assim, o aumento da temperatura pode favorecer a produção de amostras mais cristalinas e ordenadas.

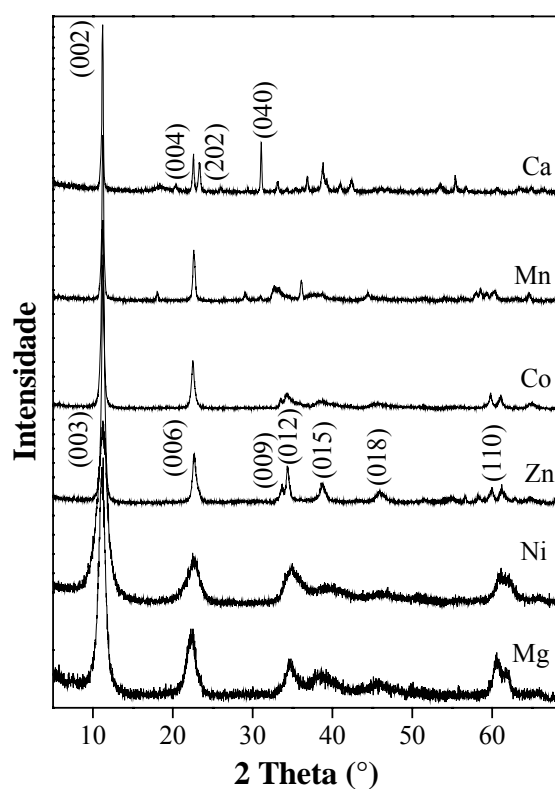


Figura 4: Difração de raios X dos HDLs XAl obtidos a 60°C, pH=10,0. Os principais planos cristalográficos estão indicados para os compostos de cálcio $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e zinco $[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

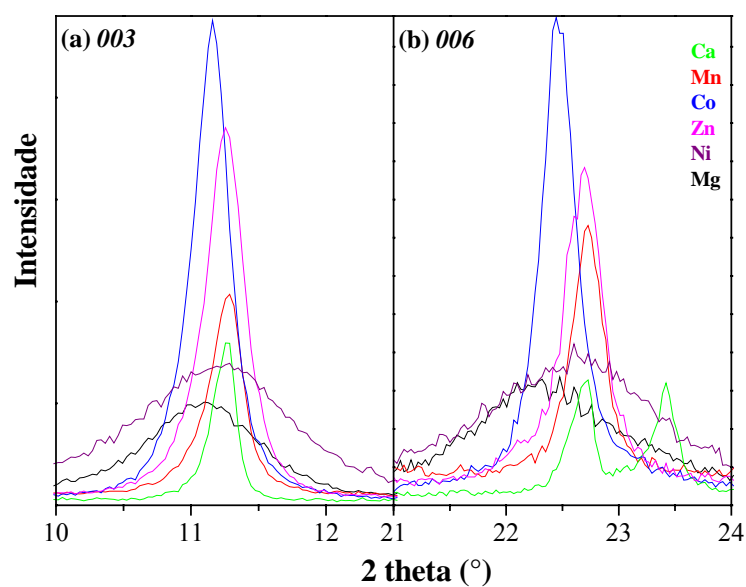


Figura 5: Difração de raios X dos HDLs XAl obtidos a 60°C, pH=10,0: (a) 003; (b) 006

A Tabela 6 mostra os valores de raio iônico, espaçamentos basais d_{003}/d_{006} , parâmetros de rede e tamanho de partícula para os HDLs produzidos. Os espaçamentos basais foram calculados para a determinação dos parâmetros de rede e corrigidos utilizando Si como padrão externo (ICDD 27-1402). Os valores encontrados para os espaçamentos basais são ligeiramente inferiores aos reportados na literatura (Kameda *et al.*, 2007). Os parâmetros de rede a e c calculados foram correlacionados de acordo com a composição química dos compostos produzidos. Os resultados mostram que a substituição química produziu HDLs com diferentes parâmetros de rede dependendo do raio iônico do cátion divalente utilizado (Shannon, 1976). O parâmetro a apresentou tendência crescente com o aumento dos valores de raio iônico dos cátions divalentes, produzindo um aumento no tamanho da camada lamelar dos compostos produzidos, uma vez que esse parâmetro representa a distância média dos cátions dentro da camada lamelar dos materiais [$a=2d_{(110)}$]. Já o parâmetro c , não apresentou tendência de aumento de acordo com o raio iônico dos cátions divalentes, mostrando que tal parâmetro pode ser influenciado pela quantidade de ânions presentes nas camadas interlamelares dos compostos, uma vez que está relacionado com a espessura da camada e a distância interlamelar [$c=1,5(d_{(003)}+2d_{(006)})$] (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). O composto de magnésio apresentou maior parâmetro de rede c , podendo ser atribuído à provável contaminação com CO_3^{2-} , que estaria presente nas camadas interlamelares desse material. Esse resultado será discutido juntamente com os resultados de análise térmica e espectroscopia. Os parâmetros de rede calculados para todas as amostras estão próximos aos encontrados na literatura (Palmer *et al.*, 2009; Vagvolgyi *et al.*, 2008; Radha *et al.*, 2007; Frost *et al.*, 2006, 2005).

Tabela 6: Valores de espaçamentos basais, parâmetros de rede e tamanho de partícula (método de Scherrer) de acordo com os raios iônicos dos cátions divalentes dos HDLs XAl

Cátion M^{+2}	Raio iônico (Å)	Espaçamento Basal (Å)		Parâmetros de rede (Å)		Tamanho de partícula (nm)
		d_{003}	d_{006}	a	c	
Mg	0,69	7,984	3,978	3,06	23,91	140
Ni	0,72	7,923	3,937	3,03	23,59	106
Zn	0,74	7,856	3,916	3,08	23,53	466
Co	0,745	7,928	3,954	3,09	23,76	510
Mn	0,83	7,850	3,910	3,11	23,50	570
Ca	1,00	7,845	3,916	-	-	765

Analisando as curvas da análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), mostradas na Figura 6, foi possível identificar as faixas de decomposição e as transições de temperatura dos HDLs produzidos. Os compostos apresentaram curvas de decomposição distintas entre si devido à sua diferente composição química. As regiões de decomposição podem variar de acordo com a natureza dos cátions e sua proporção, com o ânion interlamelar e a cristalinidade do material (Cardoso, 2006). De modo geral, os HDLs contendo cloreto como ânion interlamelar apresentam três etapas de decomposição (Kameda *et al.*, 2007). A primeira transição de temperatura e perda de massa, abaixo de 200°C, está associada à decomposição das moléculas de água interlamelares e adsorvida no composto. Já as outras etapas, entre 200 e 500°C, são referentes à decomposição dos cloretos interlamelares e das hidroxilas presentes nas camadas lamelares (Tezuka *et al.*, 2004).

A Figura 6 apresenta as curvas DTA e suas respectivas TG para todas as amostras produzidas, tendo o alumínio como cátion trivalente. Os HDLs XAl apresentaram picos endotérmicos sempre associados a perdas de massa, sendo esse comportamento característico de compostos lamelares que contêm moléculas de água e hidroxilas em sua estrutura (Palmer *et al.*, 2009; Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). Os valores para as principais temperaturas de transição e perdas de massa, assim como a quantificação das águas interlamelares, estão indicadas na Tabela 7. Foram analisadas as duas primeiras temperaturas de transição e perdas de massa, uma vez que representam a decomposição das moléculas de água interlamelares e hidroxilas lamelares, sendo as outras transições correspondentes à decomposição e colapso da estrutura dos HDLs formando óxidos (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). A quantidade de água nos HDLs foi determinada através da porcentagem de perda de massa durante a primeira etapa de decomposição da curva de análise termogravimétrica (TG), indicando a faixa de temperatura que ocorre a perda de água de hidratação dos compostos (Yun *et al.*, 1995; Zhao *et al.*, 2002). Todos os HDLs produzidos apresentaram quatro moléculas de água interlamelares, exceto a amostra de cálcio, que exibiu somente duas.

De acordo com a Figura 6 e a Tabela 7, a primeira perda de massa ocorreu em torno de 100°C - entre 94°C (Mn) e 129°C (Ca) - indicando a decomposição das moléculas de água interlamelares. Já a segunda perda ocorreu na faixa de 219°C (Mn/Co) a 410°C (Mg), correspondendo à decomposição das hidroxilas presentes nas camadas lamelares. Os compostos de magnésio e níquel apresentaram as maiores perdas de massa global (26,0%),

o que poderia indicar uma maior quantidade de CO_3^{-2} presente nas camadas interlamelares dos compostos, como já antecipado pelos resultados de DRX. Além disso, tais compostos apresentaram as maiores diferenças entre as duas primeiras transições (225 e 300°C, respectivamente) evidenciando que os compostos possuem temperaturas de transição e perdas de massa bem definidas. Como discutido anteriormente, esses dados corroboram aqueles encontrados para o espaçamento basal d_{003} , sendo que o composto de magnésio possui d_{003} grande, indicando que uma maior quantidade de CO_3^{-2} estaria presente na estrutura dos compostos. Os HDLs de zinco e cálcio mostraram comportamento semelhante, apresentando uma diferença entre as primeiras transições em torno de 130°C, sendo constituídos de quatro e duas moléculas de água interlamelares, respectivamente. Os HDLs de manganês e cobalto tiveram as menores diferenças nas temperaturas de transição: 113°C (Co) e 125°C (Mn). Uma menor diferença entre as temperaturas de transição indica uma menor estabilidade dos materiais, com colapso sequencial das unidades que compõem a estrutura lamelar e interlamelar. Comportamento semelhante foi observado para HDLs de cobalto com carbonatos interlamelares, podendo ser explicado pela presença de Co^{+2} nas camadas lamelares, íons que são facilmente oxidados (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). O mesmo tipo de oxidação poderia acontecer com as amostras de manganês produzidas nesse trabalho, desestabilizando a estrutura desses compostos.

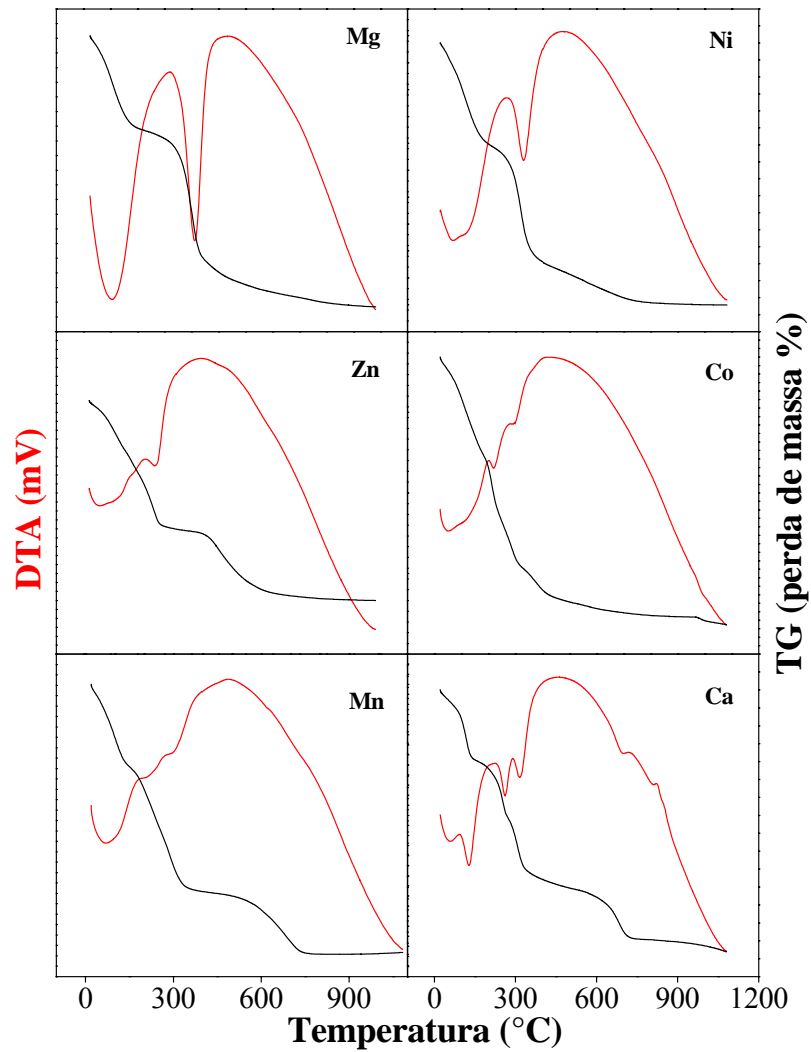


Figura 6: Análise térmica dos HDLs XAl em função da composição química. DTA (representada pelas curvas em vermelho) e perdas de massa (representada pelas curvas TG em preto) foram indicadas por unidades arbitrárias para comparação qualitativa

Tabela 7: Temperaturas de transição, perdas de massa e quantidade de moléculas de água interlamelares determinadas pela análise térmica em função da composição química para os HDLs XAl

Mg		Ni		Zn		Co		Mn		Ca							
$Mg_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$ (542,72g)		$Ni_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$ (749,12g)		$Zn_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$ (789,14g)		$Co_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$ (750,44g)		$Mn_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$ (726,50g)		$Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ (244,61g)							
$T(^{\circ}C)$		PM(%)	$T(^{\circ}C)$		PM(%)	$T(^{\circ}C)$		PM(%)	$T(^{\circ}C)$		PM(%)	$T(^{\circ}C)$		PM(%)			
T1	T2		T1	T2		T1	T2		T1	T2		T1	T2				
110	110	11,7	106	111	8,8	127	130	8,4	106	112	8,8	94	101	9,0	129	119	12,8
410	401	14,0	331	319	17,0	265	257	15,0	219	212	7,0	219	234	13,0	257	254	7,4

T1: Temperatura de transição determinada pela curva DTA

T2: Temperatura de transição determinada pela derivada da curva TG

PM: Perda de massa

A Figura 7 (a, b e c) apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para duas amostras de HDL com alumínio como cátion trivalente, mostrando a diferença de morfologia dos materiais com a modificação da composição química. As amostras contendo Mg (Figuras 7a e 7b) e Ni se comportaram de maneira similar, exibindo grandes agregados de partículas característicos de materiais de pequeno tamanho (como verificado por DRX) e com forte tendência à aglomeração (provavelmente higroscópicos). A Figura 7a mostra uma micrografia da amostra de magnésio utilizando elétrons secundários (SEI) e a Figura 7b uma imagem obtida por MEV-FEG. Os resultados mostraram uma morfologia na forma de placas muito finas que só poderá ser conhecida em detalhes por MET, como será discutido adiante. Outro comportamento foi verificado para as amostras contendo Co, Zn, Mn e Ca. As imagens obtidas mostraram menor agregação das partículas e conseqüente maiores tamanhos de partícula, além de grande homogeneidade química. A Figura 7c mostra uma micrografia para o composto de cobalto utilizando elétrons retroespalhados (BEC), mostrando menores aglomerados de partículas de composição homogênea.

A Figura 8 (a e b) apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o HDL de MgAl, mostrando as partículas na forma de placas sobrepostas (Figura 8a). Esse resultado indicaria uma forte tendência à agregação e aglomeração, já antecipada pelo MEV (Figuras 7a e 7b). A Figura 8b apresenta uma imagem de alta resolução para essa amostra, com os planos atômicos revelados em regiões mais finas das placas já observadas na Figura 8a (ver destaque em preto). Foi possível obter o espaçamento entre os planos a partir de medidas aproximadas, se considerarmos um número significativo, como apresentado na Figura 8b. O valor obtido foi comparado ao determinado por DRX, confirmando os resultados e contribuindo para o conhecimento estrutural desses materiais. Para essa amostra (MgAl), a distância interplanar média ficou acima de $8,0\text{\AA}$ nas regiões analisadas, corroborando com o valor obtido do espaçamento basal obtido por DRX, confirmando sua maior distância interplanar dentre as amostras estudadas nesse trabalho. Dada as características da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, não foi possível realizar medidas em todas as amostras.

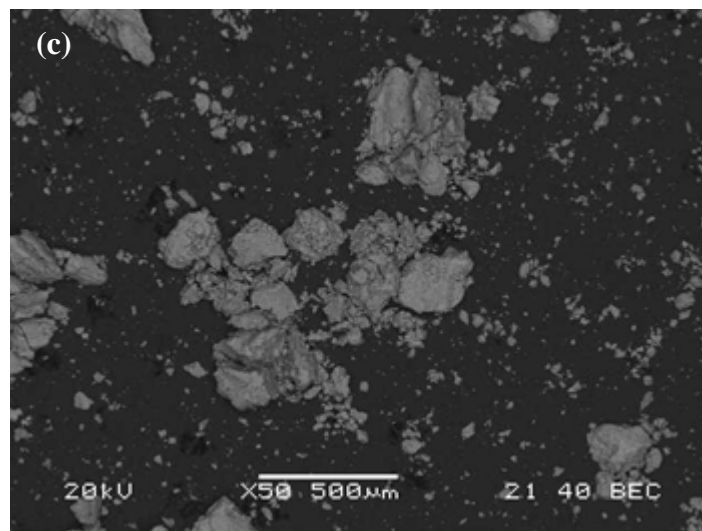
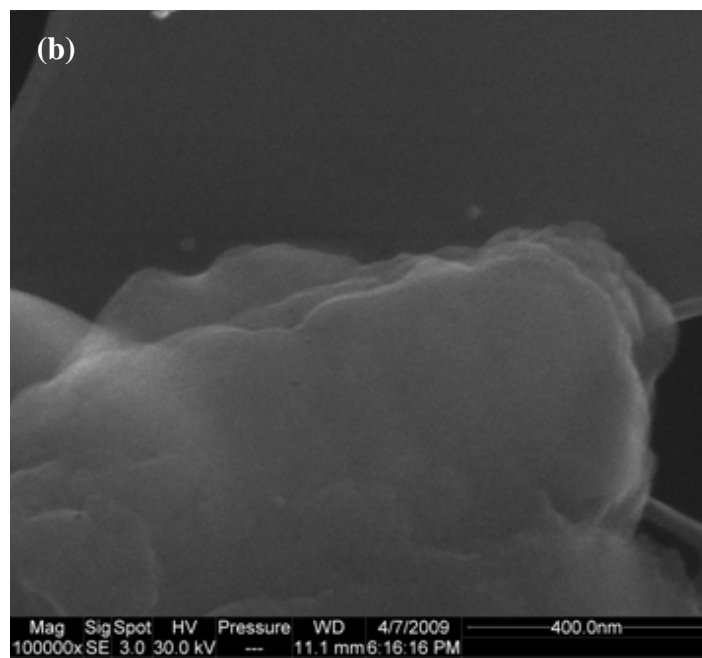
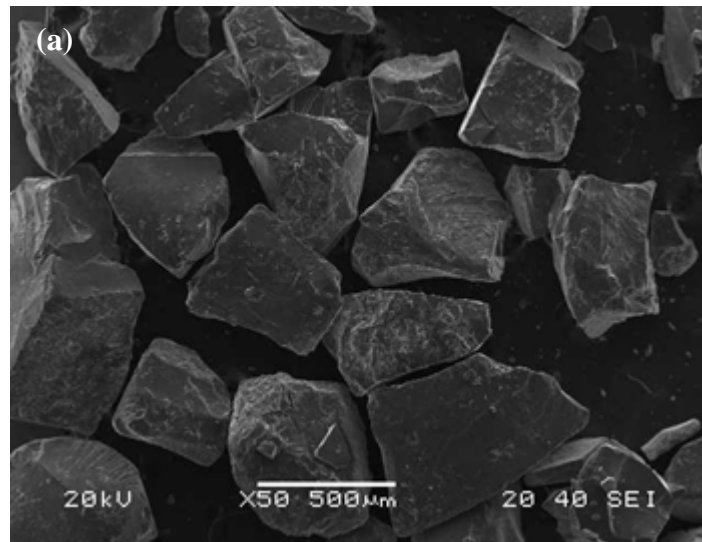


Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura dos HDLs XAl: (a e b) Mg; (c) Co

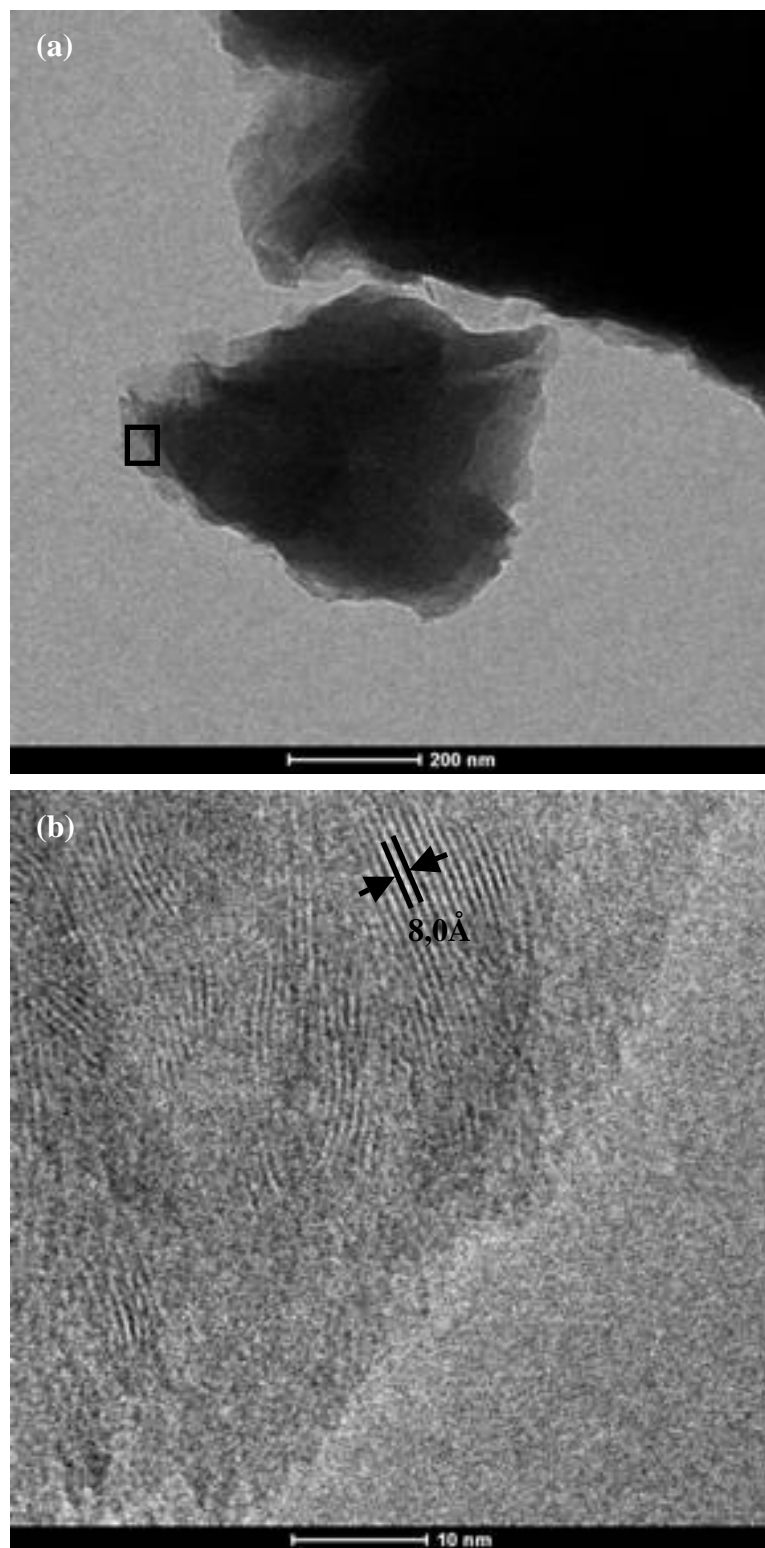


Figura 8: Microscopia eletrônica de transmissão do HDL MgAl: (a) morfologia das partículas e (b) imagem de alta resolução da região marcada em preto na imagem (a)

Os valores de área superficial específica e porosidade dos HDLs produzidos foram determinados através da técnica de adsorção de nitrogênio (método BET) (Tabela 8). A área superficial é um parâmetro importante, uma vez que está relacionada diretamente com o processo de adsorção, podendo ser usada para avaliação da eficiência dos materiais obtidos na remoção de ânions de interesse. Áreas superficiais bem diferentes foram encontradas, para os compostos produzidos, com destaque para os pequenos valores determinados para as amostras de Ni e Mg, característicos de materiais com tamanho de partícula grande. Isso não foi observado por DRX, o que pode ser atribuído a problemas na análise, provavelmente na desgaseificação dos materiais. Os resultados da microscopia eletrônica também mostraram que essas amostras em particular têm tendência para agregação, o que também prejudicaria as análises por BET. Já os HDLs de zinco, cobalto, manganês e cálcio apresentaram tendência de diminuição das áreas superficiais à medida que o tamanho de partículas aumentou. Através da análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos HDLs com alumínio (Figura 9), foi possível verificar que os materiais obtidos são mesoporosos. O fenômeno de histerese pode ser observado quando a isoterma de dessorção não coincide com a de adsorção, sendo que, geralmente, os ciclos de histerese se fecham a pressões relativas em torno de 0,3 (Pena, 2002). As histereses obtidas no presente trabalho mostraram fechamentos da dessorção em diferentes valores de pressão relativa, o que está relacionado às diferentes estruturas de poros dessas amostras. De modo geral, as isotermas evidenciaram a presença de poros cilíndricos com uma extremidade aberta, característicos de estruturas mesoporosas (Tabela 8).

Tabela 8: Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio (método BET) para as amostras dos HDLs XAl

Cátion M⁺²	Superfície Específica (m²/g)	Volume Total de Poros (cm³/kg)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
Mg	1,2	0,003	11
Ni	0,9	0,002	7
Zn	18,8	0,060	13
Co	21,9	0,088	16
Mn	16,2	0,086	21
Ca	15,2	0,049	13

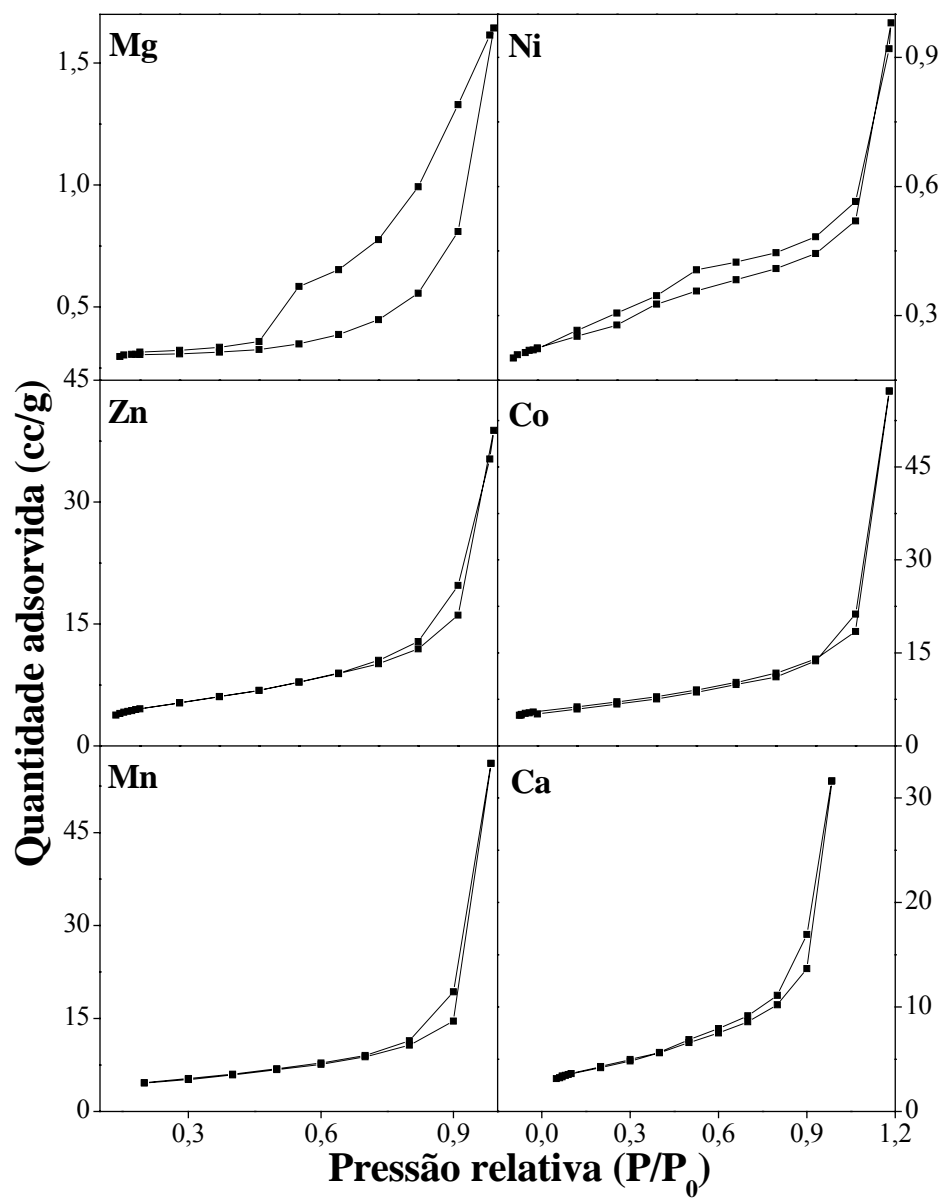


Figura 9: Curvas de adsorção/dessorção dos HDLs XAI

As medidas espectroscópicas têm um papel importante no entendimento das estruturas dos HDLs, tendo como foco principal as medidas na região do infravermelho médio ($400-4000\text{cm}^{-1}$) e distante ($50-800\text{cm}^{-1}$), as quais estão associadas com as vibrações dos íons das camadas lamelares e ânions interlamelares (Wang *et al.*, 2003). Os espectros obtidos através das medidas espectroscópicas na região do infravermelho médio, a partir de diferentes técnicas (transmissão/reflectância difusa/reflectância especular) e equipamentos (Nicolet/Bomem), estão representados nas Figuras 10 e 11. A Figura 10 é referente ao modo de transmissão (Bomem) e a Figura 11 representa os espectros de reflectância difusa (Nicolet). Os dados obtidos pelos outros modos de análise apresentaram espectros semelhantes. Em uma análise preliminar, todos os espectros obtidos pelas diferentes técnicas parecem variar pouco, apresentando um conjunto de bandas característico de materiais do tipo hidrotalcita. A banda em aproximadamente 1380cm^{-1} indicaria a presença de carbonato nas camadas interlamelares dos compostos produzidos, uma vez que os HDLs carbonatados também apresentam a referida banda. As outras bandas, em aproximadamente 1640 e 3460cm^{-1} , são referentes aos modos de dobramento e estiramento, respectivamente, das moléculas de água de hidratação presentes na estrutura dos compostos. A principal diferença existente entre os espectros está na intensidade das bandas referentes aos ânions interlamelares em 1380cm^{-1} . As medidas realizadas sob vácuo (Bomem) exibiram bandas menos intensas para todas as amostras, enquanto aquelas realizadas sob atmosfera de nitrogênio (Nicolet) apresentaram bandas mais intensas na referida frequência. Os espectros obtidos por reflectância difusa (Figura 11) apresentaram as bandas mais intensas, quando comparadas com o modo de transmissão, sendo essa técnica a mais sensível para a detecção da superfície das amostras. A maior presença do carbonato nas amostras analisadas se deve à adsorção desse ânion na superfície durante a análise e manipulação das amostras. Os HDLs de manganês e cálcio aparentemente não apresentaram bandas características de carbonato.

Mediante os resultados obtidos, verificou-se que os equipamentos que trabalham em atmosfera aberta ou controlada com nitrogênio não seriam adequados para o estudo de HDLs, os quais possuem grande facilidade de adsorver água e carbonato da atmosfera durante as análises. Sendo assim, os resultados mostraram que os espectros de transmissão realizados sob vácuo (Bomem) são os mais indicados para a interpretação dos dados por exibirem medidas com menos interferentes externos. Visto isso, um novo conjunto de medidas de transmissão sob vácuo (Bomem) foi realizado imediatamente após as amostras

serem retiradas do dessecador e preparadas para as análises. Esse procedimento assegurou que todas as amostras analisadas apresentassem a mesma atmosfera, sem a influência da adsorção de carbonatos e moléculas de água, considerando somente os ânions presentes nas camadas interlamelares dos compostos produzidos.

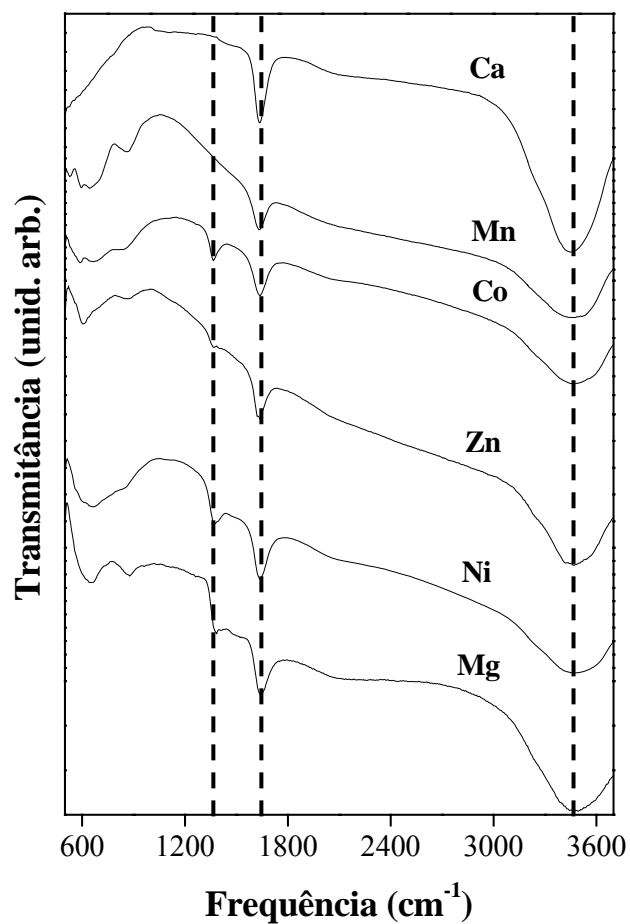


Figura 10: Espectros da região do infravermelho médio dos HDLs XAl obtidos através do modo de transmissão (Bomem)

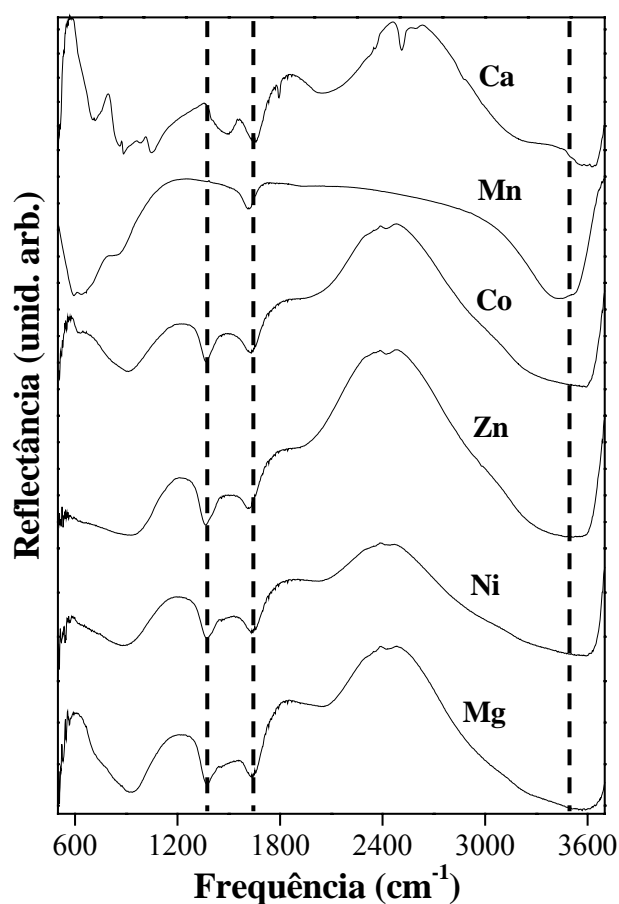


Figura 11: Espectros da região do infravermelho médio dos HDLs XAl obtidos através do modo de reflectância difusa (Nicolet)

A análise dos espectros de infravermelho obtidos foi dividida em três regiões de vibração. Os resultados para infravermelho médio foram analisados conforme as regiões entre $2400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ e $1000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$, enquanto que para o infravermelho distante foi analisada a região abaixo de 800cm^{-1} . Todos os espectros apresentados, obtidos por transmissão, foram convertidos para absorvância para a realização do ajuste matemático, conforme procedimentos descritos na literatura (Meneses *et al.*, 2005; Dias e Moreira, 2003). A utilização de Lorentzianas é comum para ajustar os dados de absorvância na região do infravermelho médio (Frost *et al.*, 2008; 2003), enquanto que a região de mais baixa frequência deve seguir procedimentos diferenciados (Meneses *et al.*, 2005) que incluem a conversão dos dados brutos em funções óticas que permitem uma interpretação mais criteriosa dos dados. A Figura 12 mostra as frequências de vibração de acordo com sua respectiva atribuição para todas as regiões analisadas.

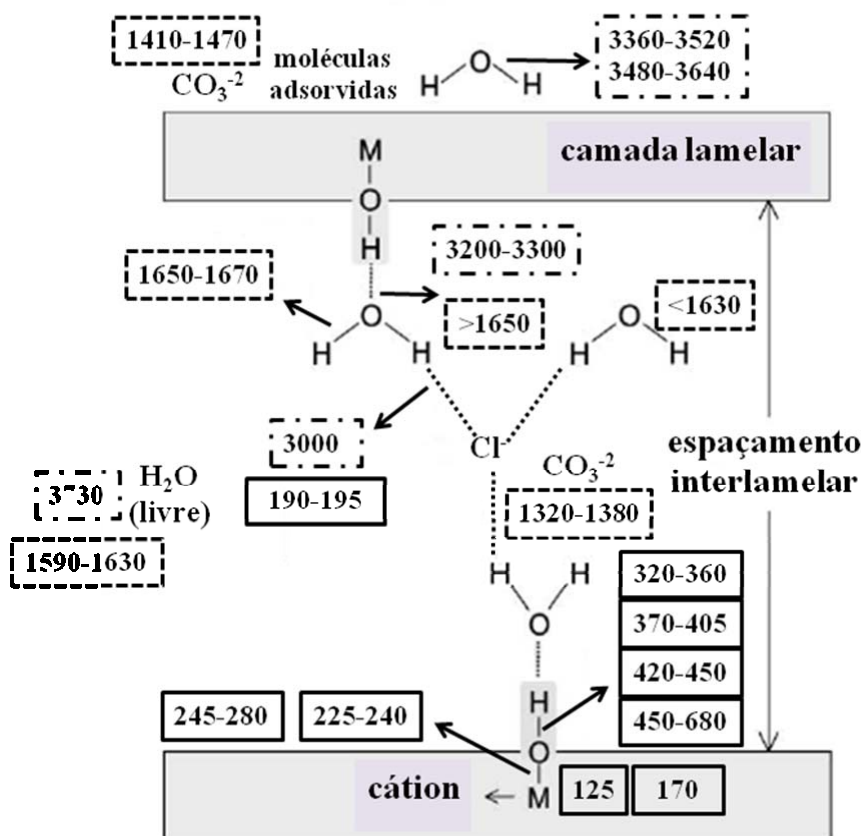


Figura 12: Desenho esquemático de HDL XAl indicando as principais bandas de acordo com sua respectiva atribuição dos modos de vibração (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001)

Frost *et al.* (2006) e Klopogge *et al.* (1999) estudaram HDLs de MgAl, CoAl e NiAl com carbonato intercalado através de análises de infravermelho e Raman, sendo que os resultados apresentados foram a base para a interpretação dos dados obtidos para a região do infravermelho médio no presente trabalho. A Figura 13 apresenta a região entre 2400 e 4000cm⁻¹ referente ao modo de vibração do estiramento das moléculas de água, sendo que uma das dificuldades da análise dessa região é devido a sobreposição das bandas de estiramento das moléculas de água e das hidroxilas presentes nas camadas lamelares (Me-OH). As amostras apresentaram 5 bandas após o ajuste dos dados experimentais, sendo que a amostra de cálcio exibiu 8 bandas devido a diferente estrutura formada por essa amostra (monoclínica). A Figura 14 apresenta as frequências das bandas ajustadas em função do raio iônico dos cátions divalentes. A Tabela 9 mostra as frequências das bandas obtidas e sua respectiva atribuição. Os HDLs produzidos não apresentaram influência do raio iônico do cátion divalente para as frequências de 3000cm⁻¹ e 3730cm⁻¹, sendo

observada uma diminuição das frequências com o aumento do tamanho dos cátions divalentes para as outras bandas (3200-3300, 3360-3520 e 3480-3640 cm^{-1}). A banda entre 3200 e 3300 cm^{-1} sugere a existência de uma forte interação entre as moléculas de água interlamelares e as hidroxilas presentes nas camadas lamelares dos compostos. Nesse sentido, alguns trabalhos reportam o mesmo comportamento para as bandas entre 3360-3520 cm^{-1} e 3480-3640 cm^{-1} , sugerindo que as moléculas de água presentes na estrutura dos HDLs, adsorvidas ou intercaladas, estão fortemente ligadas ao hidrogênio das camadas lamelares dos HDLs (Lin *et al.*, 2006; Frost *et al.*, 2003). As medidas de espalhamento Raman auxiliaram nas análises dos modos de vibração da região de 3350 a 3650 cm^{-1} . A última banda presente em 3730 cm^{-1} pode ser atribuída à vibrações de águas não ligadas (livres), o que seria inesperado se considerarmos os cuidados relativos às análises sob vácuo (Frost *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2006; Frost *et al.*, 2005; Klopogge *et al.*, 1999).

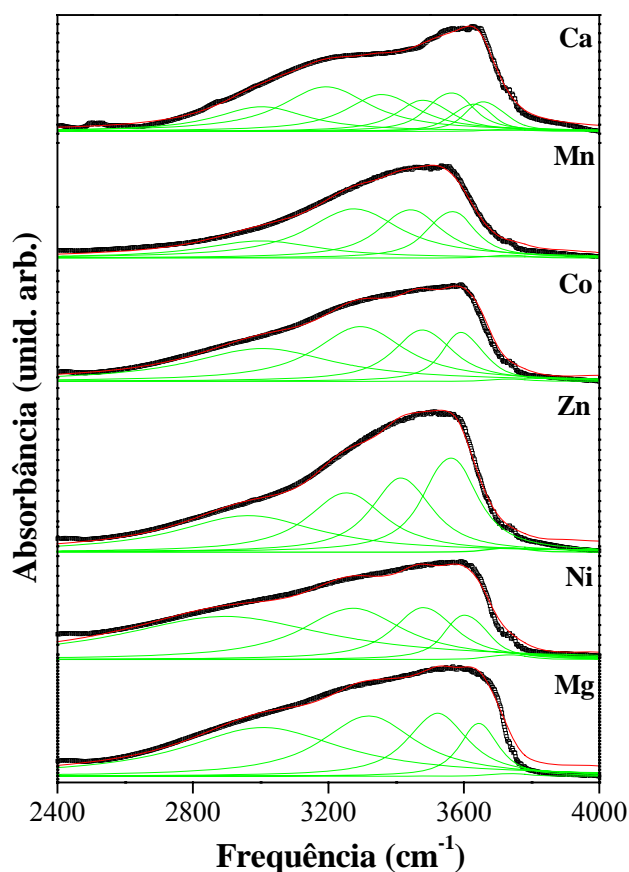


Figura 13: Região de estiramento das moléculas de água (2400-4000 cm^{-1}) para os HDLs XAl. Os dados experimentais (representados em preto) foram ajustados (representados em vermelho) através da soma de cinco curvas Lorentzianas (representadas em verde)

Tabela 9: Frequências e atribuição dos modos da região entre 2400 e 4000cm⁻¹, referente ao estiramento das moléculas de água (conforme Frost *et al.*, 2006; Kloprogge *et al.*, 1999)

Frequências (cm ⁻¹)	Atribuição dos modos
3000	cloretos e moléculas de água interlamelares (H-OH---Cl)
3200-3300	moléculas de água interlamelares e hidroxilas das camadas lamelares (H ₂ O---HO-Me)
3360-3520 3480-3640	moléculas de água adsorvidas na superfície dos HDLs
3730	água não-ligada (livre)

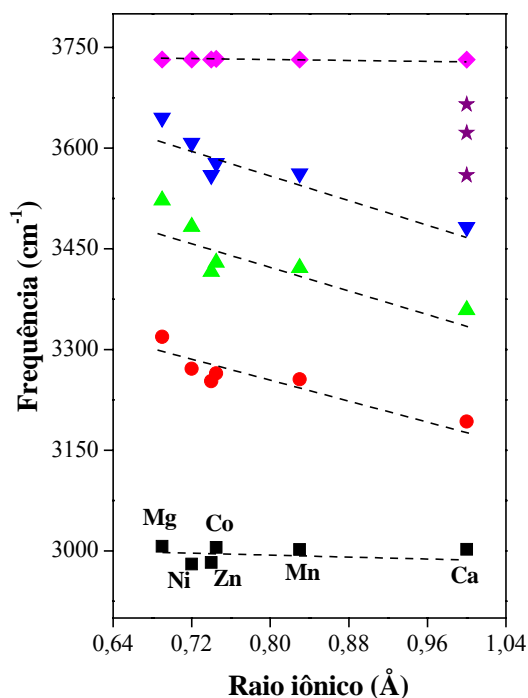


Figura 14: Frequências de estiramento das moléculas de água obtidas por infravermelho em função do raio iônico dos cátions divalentes dos HDLs XAI

A análise da região de dobramento das moléculas de água foi realizada entre as frequências de 1000 e 2000cm⁻¹. A Figura 15 apresenta os espectros de todas as amostras, onde foi possível observar a presença de 6 bandas, determinadas após o ajuste dos dados experimentais. A primeira banda ajustada foi usada apenas como auxiliar na obtenção da descrição real dessa região vibracional. As estruturas dos modos apresentadas pelos espectros são qualitativamente similares; no entanto, diferenças significativas entre as

amostras foram observadas. A Tabela 10 apresenta as frequências das bandas obtidas e sua respectiva atribuição. A variação das frequências da região de dobramento das moléculas de água, após o ajuste matemático, em função da composição para todos os HDLs, está apresentada na Figura 16. As bandas identificadas na região de $\geq 1650\text{cm}^{-1}$ sugere ser influenciada pelo cátion divalente presente na estrutura dos HDLs, enquanto que a banda entre $1590\text{-}1630\text{cm}^{-1}$, que indica a presença de água livre, não foi influenciada pela mudança da composição dos materiais, como esperado. Alguns trabalhos reportam que a posição de vibração de dobramento é função da força de ligação ou interação das várias moléculas de água presentes: químicas ou físicas, superficiais e interlamelares (Frost *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2006; Frost *et al.*, 2005; Kloprogge *et al.*, 1999).

Os modos de vibração observados abaixo de 1600cm^{-1} são difíceis de analisar devido à presença do carbonato. Embora a síntese das amostras inclua somente cloretos, também existe a possibilidade da intercalação de carbonatos provenientes do CO_2 atmosférico durante os ensaios. A quantificação dos carbonatos não foi detectada pelas análises químicas, sendo considerados como impureza nos materiais produzidos. As frequências típicas dos carbonatos ocorrem bem próximas às observadas nos HDLs produzidos (Lin *et al.*, 2006; Frost *et al.*, 2003; Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). A banda em torno de $1320\text{-}1380\text{cm}^{-1}$ mostra uma variação regular e decrescente de acordo com o mudança da composição (aumento do raio iônico) das amostras, particularmente para manganês e zinco. A variação irregular em função da composição para as bandas entre 1300 e 1600cm^{-1} pode ser um indicativo da diferente quantidade de ânions intercalados dentro da estrutura lamelar.

Tabela 10: Frequências e atribuição dos modos da região entre 1000 e 2000cm^{-1} , referente ao dobramento das moléculas de água (conforme Frost *et al.*, 2006; Kloprogge *et al.*, 1999)

Frequência (cm^{-1})	Atribuição dos modos
>1650	moléculas de água coordenadas e quimicamente ligadas
1650-1670	hidroxilas nas moléculas de água interlamelares
1590-1630	hidroxilas nas moléculas de água livres ou fracamente ligadas
1410-1470	carbonatos ligados e adsorvidos
1320-1380	

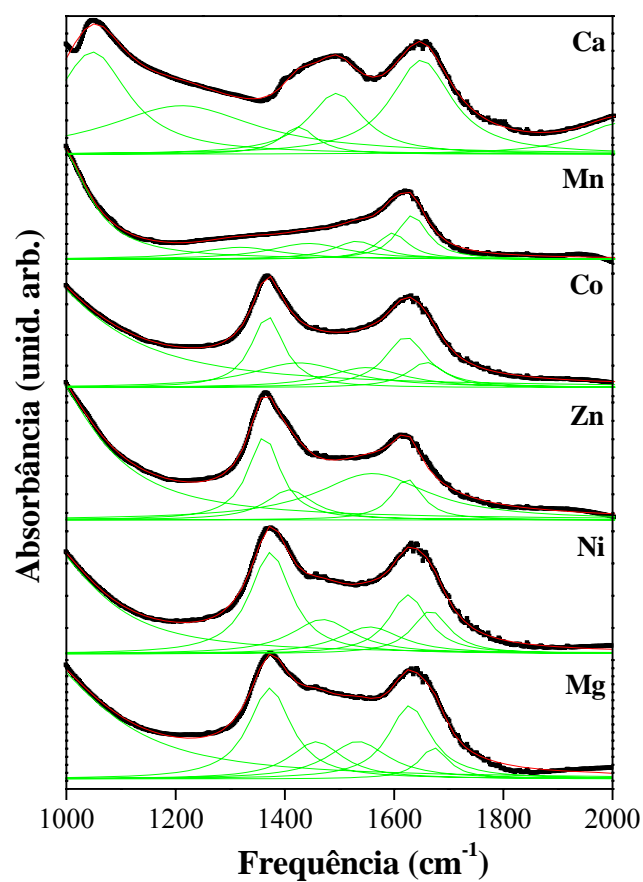


Figura 15: Região de dobramento das moléculas de água ($1000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$) para os HDLs XAl. Os dados experimentais (representados em preto) foram ajustados (representados em vermelho) através da soma de seis curvas Lorentzianas (representadas em verde)

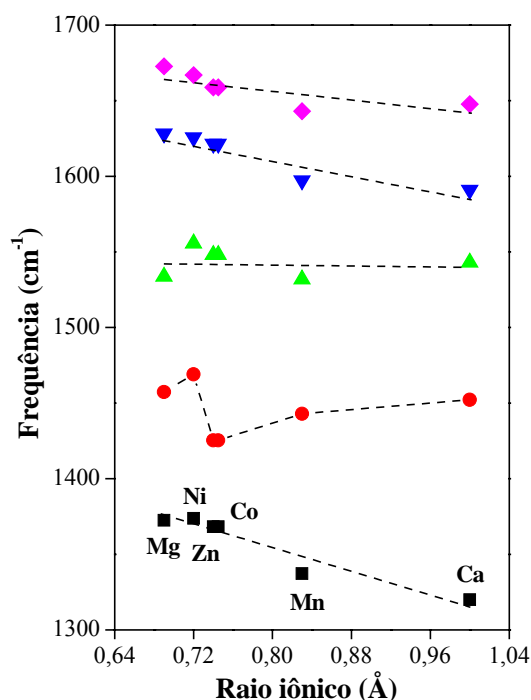


Figura 16: Frequências de dobramento das moléculas de água obtidas por infravermelho em função do raio iônico dos cátions divalentes dos HDLs XAl

As medidas espectroscópicas na região do infravermelho distante (FIR) são bastante úteis para o estudo da estrutura lamelar dos HDLs. No entanto, a interpretação dos espectros se torna difícil devido à complexidade estrutural, particularmente, a desordem dos compostos produzidos (Wang *et al.*, 2003). Wang *et al.* (2003) estudaram HDLs de MgAl com cloreto intercalado através de FIR, sendo esses resultados a base para a interpretação dos dados obtidos no presente trabalho. As baixas frequências observadas na região entre $50\text{-}800\text{cm}^{-1}$ podem revelar fenômenos das vibrações da rede, particularmente o movimento das hidroxilas nos sítios octaédricos, o qual está diretamente associado com a composição química dentro da camada lamelar. Além disso, movimentos relacionados às vibrações intermoleculares, tanto de translação quanto de rotação, podem ser detectados em amostras contendo moléculas de água e ânions interlamelares (Wang *et al.*, 2003).

Para obtenção de uma completa descrição da estrutura dos HDLs produzidos, foram realizadas medidas de infravermelho distante para os compostos contendo alumínio como cátion trivalente (Figura 17). Os resultados das medidas apresentaram espectros similares do ponto de vista qualitativo, mas com diferenças significativas na posição, intensidade e largura das bandas. Os HDLs de cálcio, manganês e zinco exibiram as bandas mais

intensas e estreitas, indicando maior ordenamento estrutural desses materiais. As amostras de cálcio (hidrocalumita) mostraram um conjunto de bandas diferente quando comparado com os outros compostos produzidos devido a sua diferente estrutura (monoclínica). O HDL de magnésio apresentou uma banda dominante em torno de 400cm^{-1} devido a elevada desordem estrutural presente nesses materiais, como verificado anteriormente por Wang *et al.* (2003). As frequências das principais bandas obtidas e sua respectiva atribuição estão apresentadas pela Tabela 11. A região de vibração abaixo de 120cm^{-1} é constituída por bandas de difícil identificação; no entanto foi possível observar uma banda em torno de 93cm^{-1} para a amostra de cálcio, indicando a vibração dos cátions Ca^{+2} associada aos íons Al^{+3} e OH^- .

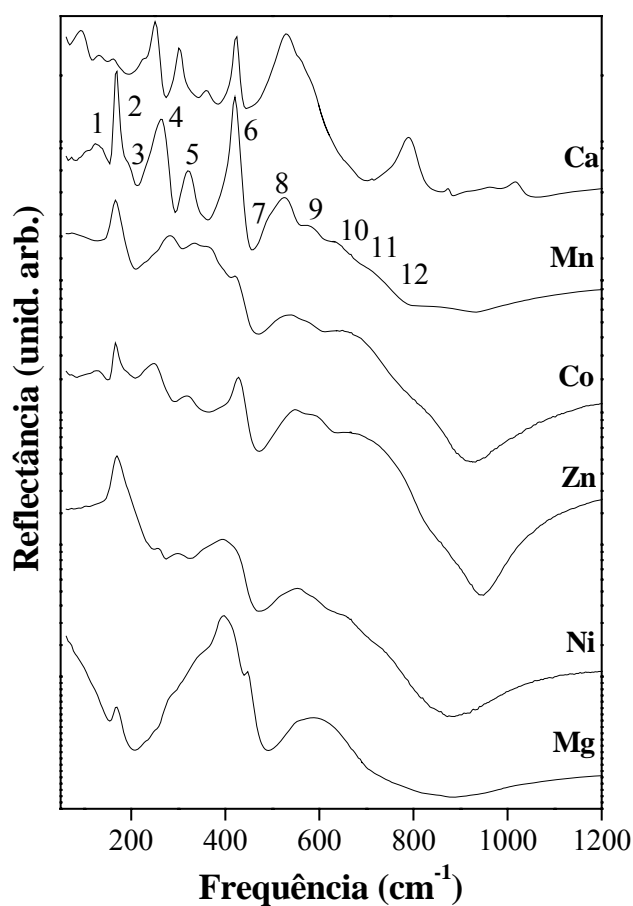


Figura 17: Resultados de reflectância obtidos através de medidas de infravermelho distante para os HDLs XAl. As bandas numeradas na amostra de manganês são menos evidentes, mas estão presentes na maioria dos compostos

Tabela 11: Frequências e atribuições dos modos na região entre 50 e 800cm⁻¹, referente às medidas de FIR (conforme Wang *et al.*, 2003)

Frequência (cm⁻¹)	Atribuição dos modos
125	M ⁺² ---OH
170	M ⁺³ ---OH
190-195	Cl ⁻ ---OH
225-240	Me-Al
245-280	Me/Al-OH no plano <i>xy</i>
320-360 370-405 420-450 480-680	sobreposição de bandas relacionadas aos grupos OH lamelares

As Figuras 18-20 apresentam a análise da influência da composição química nos modos de vibração da estrutura lamelar de acordo com o cátion divalente dos compostos produzidos. Os modos de vibração de rede podem ser influenciados pela variação do raio iônico e também pelo peso molecular dos cátions divalentes. Não foi observada influência do raio iônico para as frequências abaixo de 300cm⁻¹ (Figura 18), exceto para a banda a 125cm⁻¹, a qual indica a vibração do cátion divalente presente nas camadas lamelares dos HDLs. A pequena redução nessa frequência para a amostra de manganês (123cm⁻¹) pode ser devido o efeito do tamanho do cátion, sendo Mn⁺² maior que Zn⁺². Foi observada, entretanto, uma tendência de diminuição das frequências com o acréscimo do peso molecular dos cátions. As regiões entre 225-240 e 245-280cm⁻¹ apresentaram modificações nas frequências com a modificação dos cátions divalentes, sendo verificada a influência do tamanho do raio iônico e do peso molecular dos cátions. Para todos os outros modos de vibração acima de 300cm⁻¹ (Figuras 19 e 20), verificou-se uma clara tendência de diminuição das frequências com o aumento do raio iônico dos cátions divalentes e nenhum efeito relacionado ao peso molecular foi identificado.

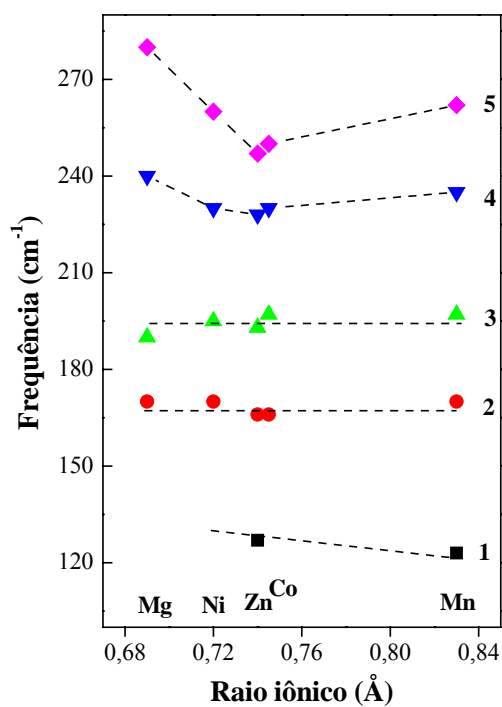


Figura 18: Frequências referentes ao infravermelho distante (120-280cm⁻¹) mostrando o efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions divalentes utilizados para a produção dos HDLs XAI

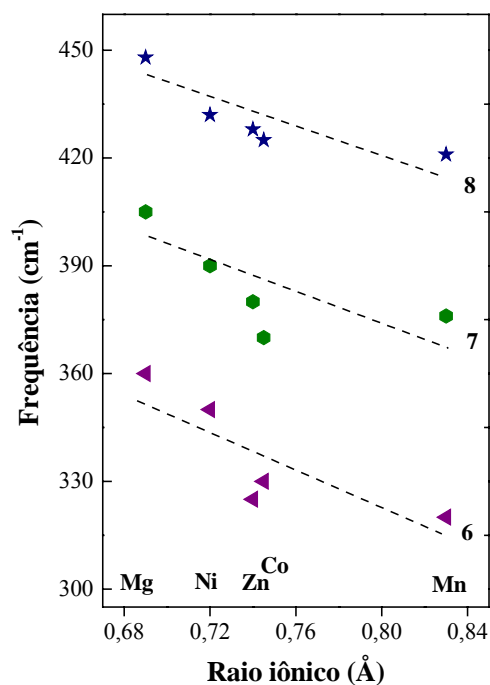


Figura 19: Frequências referentes ao infravermelho distante (300-450cm⁻¹) mostrando o efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions divalentes utilizados para a produção dos HDLs XAI

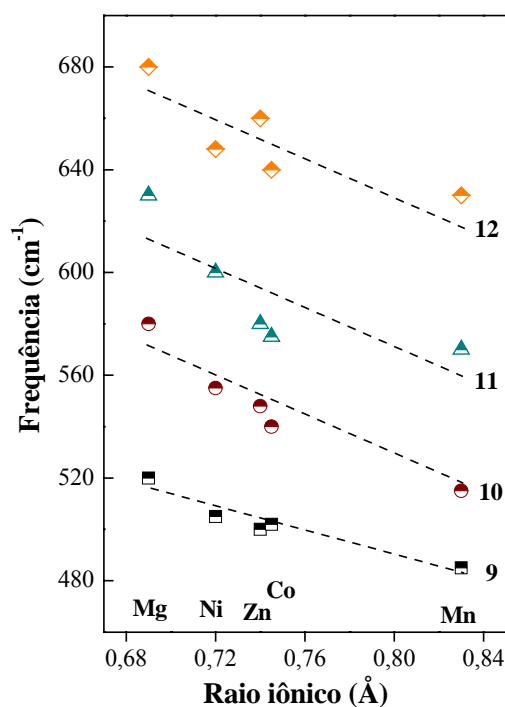


Figura 20: Frequências referentes ao infravermelho distante (480-680cm⁻¹) mostrando o efeito do tamanho dos raios iônicos dos cátions divalentes utilizados para a produção dos HDLs XAl

As medidas de espalhamento Raman auxiliaram nas análises das bandas relacionadas ao estiramento das hidroxilas presentes nas camadas lamelares (Me-OH), uma vez que as moléculas de água adsorvidas pelos compostos não influenciam significativamente os espectros Raman. Os dados obtidos através das medidas de espalhamento Raman para os HDLs de alumínio como cátion trivalente estão apresentados na Figura 21, mostrando a região de estiramento das hidroxilas (2800-3800cm⁻¹). Foi realizado o ajuste matemático dos dados experimentais por Lorentzianas, o que evidenciou uma complexa estrutura de bandas com diferenças significativas entre as amostras. A partir da Figura 21, foi possível distinguir seis bandas nos espectros de todas as amostras, exceto para o HDL de cálcio, que apresentou oito bandas após o ajuste dos dados experimentais (diferente estrutura). A Tabela 12 mostra as frequências das regiões de vibração e sua respectiva atribuição para as medidas de espalhamento Raman.

A interpretação dos resultados seguiu a linha de raciocínio proposta por Richardson *et al.* (2007) e Lin *et al.* (2006). Segundo esses pesquisadores, a estrutura lamelar é substancialmente complexa e formada por unidades Me-OH que vibram independentemente, mas sob forte interação. Essas unidades seriam Me₃OH, Al₃OH

MeAl₂OH e Me₂AlOH, que apresentam bandas características de vibração na região entre 3250-3650cm⁻¹, como mostrado na Tabela 12. A Figura 22 mostra a influência da substituição química dos cátions divalentes nas camadas lamelares. Os resultados indicam a influência da mudança do cátion divalente nas frequências de vibração sendo que, quanto maior o raio iônico verifica-se a diminuição de todas as frequências como resultado da menor força de ligação, mostrando que a estrutura de bandas vibracionais dos HDLs foi alterada com a troca do cátion divalente.

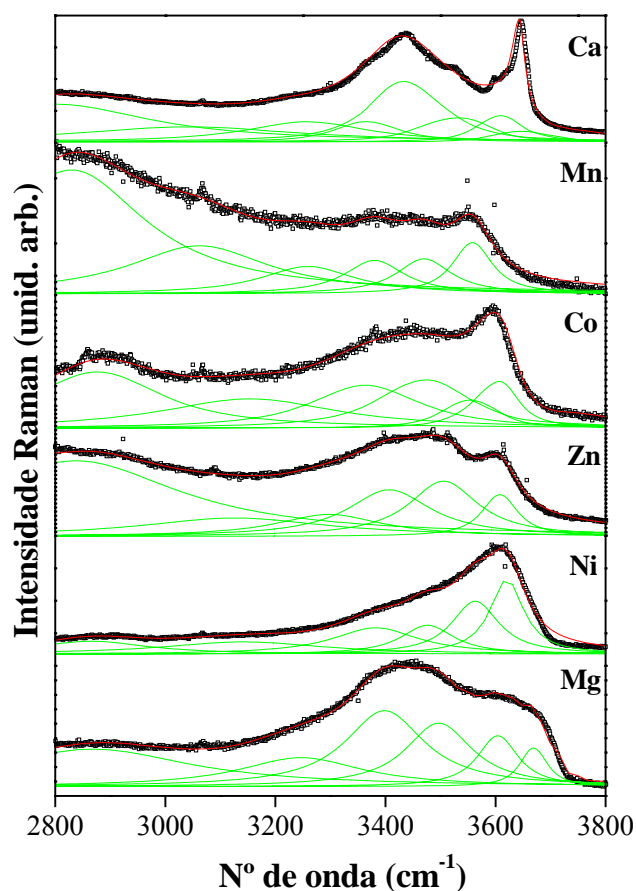


Figura 21: Resultados do espalhamento Raman para os HDLs XAl na região de estiramento das hidroxilas (2800-3800cm⁻¹). Os dados experimentais (representados em preto) foram ajustados (representados em vermelho) através da soma das seis curvas Lorentzianas (representadas em verde). As amostras de cálcio foram ajustadas por oito curvas Lorentzianas

Tabela 12: Frequências e atribuições dos modos na região entre 2800-3800cm⁻¹ referente a região de estiramento das hidroxilas (conforme Richardson *et al.*, 2007 e Lin *et al.*, 2006)

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição dos modos
3530-3670	Me ₃ OH e Al ₃ OH
3450-3600	
3360-3500	MeAl ₂ OH
3250-3400	Me ₂ AlOH
3050-3250	hidroxilas das moléculas de água
2800-2870	cloretos e moléculas de água (H-OH---Cl ⁻)

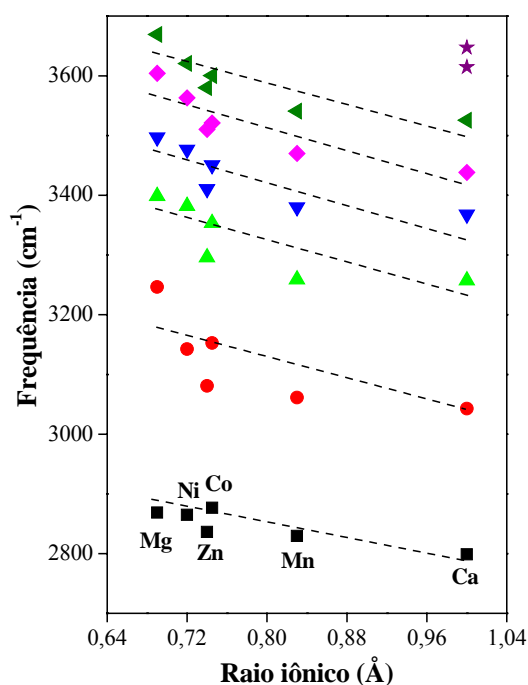


Figura 22: Região de frequência de estiramento das hidroxilas (2800-3800cm⁻¹) presentes nos HDLs XAl obtidas por medidas de espalhamento Raman em função do raio iônico dos cátions divalentes

As medidas Raman dos HDLs para a região de frequência abaixo de 1750cm⁻¹ produzem bandas que indicam a região de vibração da camada lamelar Me-OH (Kloprogge *et al.*, 2001). A Figura 23 mostra os espectros obtidos, onde foi possível observar bandas mais intensas por volta de 470-560cm⁻¹, indicando as vibrações simétricas das hidroxilas associadas com o alumínio (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). Foi possível detectar uma banda em torno de 1060cm⁻¹ indicando a contaminação das amostras por carbonato (estiramento

simétrico) nos compostos de magnésio, níquel e zinco (Frost *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2006; Frost *et al.*, 2003; Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). Muitos autores atribuíram as vibrações por dobramento das hidroxilas nessa mesma região de frequência, dificultando a interpretação dos espectros (Pérez-Ramírez *et al.*, 2001). Observou-se uma diminuição da contaminação de carbonato na seguinte ordem: Mg > Ni > Zn, sendo que os HDLs de cobalto, manganês e cálcio não apresentaram a banda em 1060cm^{-1} , indicando que essas amostras não possuem contaminação de carbonato, como também verificado nas medidas de infravermelho para as amostras de manganês e cálcio. Esses dados corroboram com os resultados da análise térmica, os quais mostraram que os compostos de magnésio e níquel possuem as maiores perdas de massa. Os compostos de zinco apresentaram uma pequena contaminação de carbonato para as medidas Raman e nenhuma para o infravermelho, indicando que essas amostras possuem carbonato nas camadas interlamelares dos materiais. Já para os compostos de cobalto, não foram verificados a presença de carbonato nas medidas Raman, no entanto foi detectado nas medidas de infravermelho, indicando que os carbonatos nessas amostras foram adsorvidos uma vez que o infravermelho analisa a superfície das amostras. A Figura 24 mostra a região de frequência entre 400 e 650cm^{-1} para os HDLs produzidos, sendo que essa região pode ser atribuída às vibrações Al-OH, como discutido acima. Foi observada uma tendência de diminuição das frequências com o aumento do raio iônico dos cátions divalentes para a banda situada em 550cm^{-1} , enquanto o contrário foi verificado para a banda em torno de 470cm^{-1} . Pérez-Ramírez *et al.* (2001) encontram resultados semelhantes para HDLs de níquel e cobalto com nitrato como ânion interlamelar.

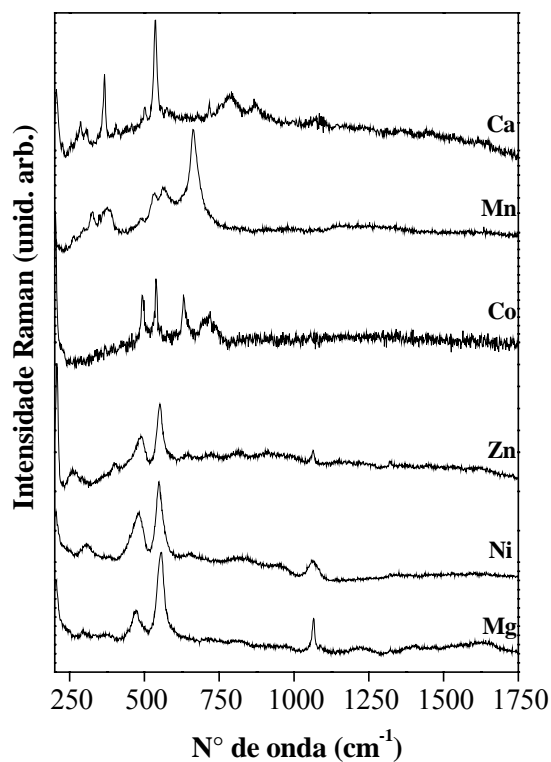


Figura 23: Espectros Raman na região de 200-1750 cm^{-1} para os HDLs XAl

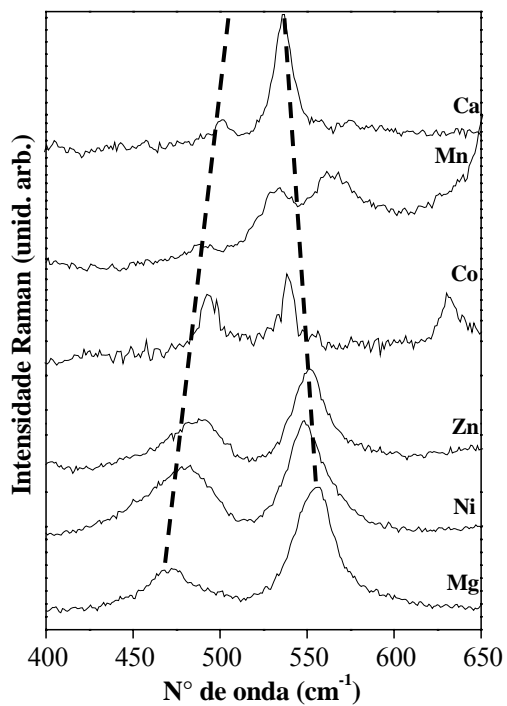


Figura 24: Espectros Raman da região de vibração do Al-OH para os HDLs XAl em função do raio iônico dos cátions divalentes

5.2 Caracterização dos HDLs XFe

Os HDLs XFe foram sintetizados nas mesmas condições experimentais dos compostos com alumínio como cátion trivalente. A Figura 25 apresenta os resultados de DRX para os HDLs contendo ferro como cátion trivalente produzidos a 60°C/pH=10,0. Observou-se a precipitação bem sucedida da fase hidrotalcita nos compostos formados por magnésio, níquel e cobalto. Foram produzidos HDLs, para esses compostos, nas diferentes condições de temperatura e pH, distinguindo pelo grau de cristalinidade e presença de outras fases em algumas amostras. Os materiais apresentaram fórmula geral $M^{+2}_6Fe_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$, constituídos de picos basais que os caracterizam como lamelares. As amostras foram indexadas de acordo com sua composição química, conforme os padrões ICDD 020-0500 (Mg) e 049-0721 (Ni), não sendo encontradas fichas no banco de dados para os compostos de cobalto. HDLs de MgAl e MgFe tem sido muito estudados a respeito da preparação e propriedades de troca iônica (Frost *et al.*, 2006; Barriga *et al.*, 2002; Seida *et al.*, 2001; Hansen *et al.*, 1995; Cavani *et al.*, 1991; Miyata, 1983). Já os HDLs de NiFe com o cloreto como ânion interlamelar não tem sido muito reportados na literatura, sendo sintetizados com maior frequência os compostos com carbonato (Tian *et al.*, 2007; Tezuka *et al.*, 2005; Del Arco *et al.*, 1999) e os materiais de CoFe são os menos estudados (Ma *et al.*, 2007; Pérez-Ramírez *et al.*, 2001; del Arco *et al.*, 1998; Hansen *et al.*, 1994). Tezuka *et al.* (2004) abordam a remoção de nitrato e as propriedades de troca iônica dos HDLs de MgAl, MgFe, CoFe e NiFe contendo cloreto como ânion interlamelar, sendo que o composto de níquel apresentou maior grau de cristalinidade, alta seletividade para os ânions NO_3^- e consequentemente, maior remoção.

Os compostos produzidos nas diferentes temperaturas (60° e 80°C) e valores de pH (6,0 a 9,0) apresentaram difratogramas semelhantes à Figura 25. Os materiais formados por manganês, cálcio e zinco não apresentaram os picos basais que caracterizam os materiais como lamelares na maioria das condições estabelecidas. A amostra de manganês apresentou estrutura amorfa nos pHs 6,0 e 7,0 em ambas temperaturas. No entanto, em pHs maiores (8,0 a 10,0) os compostos apresentaram formação de $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Cl_2 \cdot 4H_2O$ (36-0626) e $Fe(OH)_2$ (13-0089), mostrando que em todas as condições de síntese não ocorreu a formação da fase esperada. Isso pode ser explicado uma vez que o manganês pode ser oxidado, modificando e induzindo a deformação da estrutura octaédrica do composto planejado (Malherbe *et al.*, 1999). As amostras de cálcio apresentaram estrutura amorfa em

todos os compostos produzidos, exceto para a condição de $T=80^{\circ}\text{C}/\text{pH}=8,0$. O difratograma da amostra de cálcio contém inúmeros picos, indicando a produção de compostos como $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (38-0408) e CaCO_3 (05-0586), sendo que esse subproduto não foi removido mesmo com a lavagem do material com água destilada. Além disso, existe uma diferença muito grande entre os tamanhos dos cátions Ca^{+2} e Fe^{+3} , dificultando a inserção do cálcio nas camadas lamelares e, conseqüentemente, a formação do composto (Seida *et al.*, 2000). Nas amostras de zinco foi observada a presença de ZnO (36-1451) como fase predominante. Entretanto, foi observado que, em ambas as temperaturas e com a diminuição dos valores de pH (6,0 e 7,0), ocorre a formação de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (007-0155), indicando a formação de um composto considerado um subtipo dos HDLs onde parte das hidroxilas das camadas lamelares é substituída por moléculas de água e os ânions estão coordenados com os metais para estabilização da estrutura dos compostos (Arizaga *et al.*, 2009). Visto isso, os compostos de manganês, cálcio e zinco não participaram do conjunto de análises.

Na Figura 26, estão representados os picos referentes aos espaçamentos d_{003} e d_{006} dos HDLs de ferro, mostrando as diferenças entre os espaçamentos basais da estrutura lamelar quando ocorre a troca do íon divalente. Os resultados indicaram que os materiais produzidos são cristalinos e com tamanho de partícula nanométrica. As amostras de cobalto apresentaram maior grau de cristalinidade, demonstrado por picos mais finos e de maior intensidade, quando comparadas com as outras amostras. Já os HDLs de magnésio e níquel, apresentaram comportamento semelhante possuindo intensidades menores e picos mais largos, indicando tamanho de partículas reduzido. Os HDLs XFe produzidos apresentaram picos simétricos e assimétricos em regiões próximas às observadas para os compostos com alumínio, sendo verificado a sobreposição dos planos (009) e (012) em todas as amostras, indicando a desordem estrutural nos materiais produzidos (Figura 25).

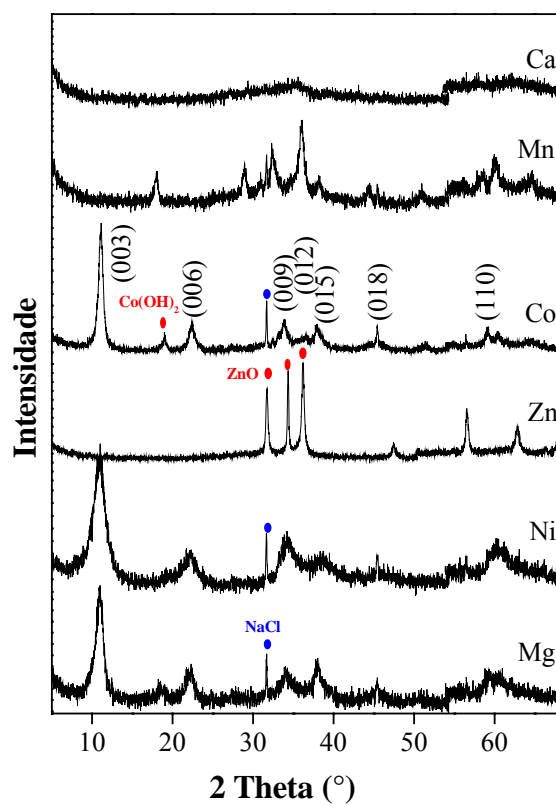


Figura 25: Difração de raios X dos HDLs XFe obtidos a 60°C, pH=10,0. Os principais planos cristalográficos estão indicados para os compostos de cobalto [Co₆Fe₂(OH)₁₆Cl₂.4H₂O]

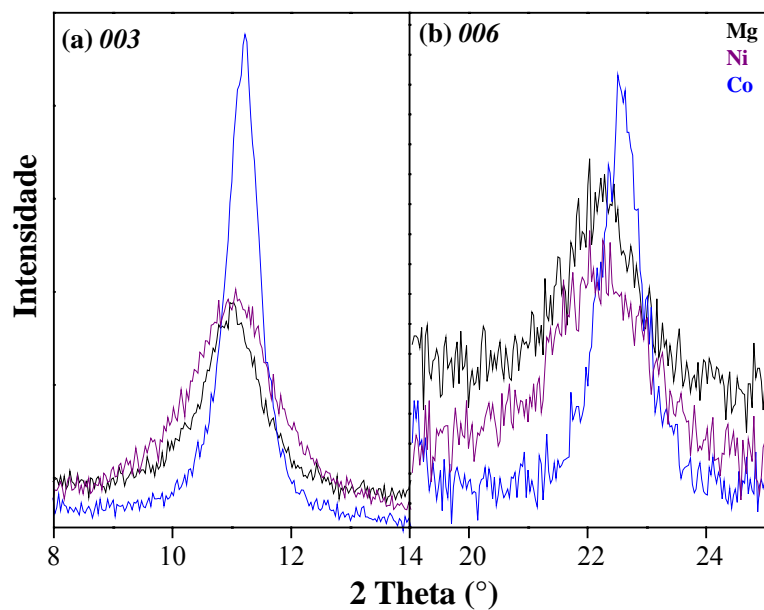


Figura 26: Difração de raios X dos HDL XFe obtidos a 60°C, pH=10,0: (a) 003; (b) 006

A Tabela 13 mostra os valores de raio iônico, espaçamentos basais d_{003}/d_{006} , parâmetros de rede e tamanho de partícula para os HDLs com ferro como cátion trivalente, produzidos a $60^{\circ}\text{C}/\text{pH}=10,0$. Os valores encontrados para os espaçamentos basais e parâmetros de rede foram semelhantes aos encontrados na literatura (Tezuka *et al.*, 2005; 2004; Barriga *et al.*, 2002). Os parâmetros de rede a e c calculados mostraram que a substituição química produziu HDLs com diferentes parâmetros de rede dependendo do raio iônico do cátion divalente utilizado. O parâmetro a apresentou tendência crescente com o aumento dos valores de raio iônico dos cátions divalentes, produzindo um acréscimo no tamanho da camada lamelar dos compostos produzidos. Já o parâmetro c , não apresentou tendência de aumento de acordo com o raio iônico dos cátions divalentes, mostrando que tal parâmetro pode ser influenciado pela quantidade de ânions presentes nas camadas interlamelares dos compostos produzidos.

Tabela 13: Valores de espaçamentos basais, parâmetros de rede e tamanho de partícula de acordo com os raios iônicos dos cátions divalentes dos HDLs XFe obtidos a $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10,0$

Cátion M^{+2}	Raio iônico (Å)	Espaçamento Basal (Å)		Parâmetros de rede (Å)		Tamanho de partícula (nm)
		d_{003}	d_{006}	a	c	
Mg	0,69	8,049	4,004	3,11	24,08	135
Ni	0,72	8,048	4,005	3,08	24,09	86
Co	0,745	7,901	3,936	3,12	23,66	245

A substituição do cátion trivalente ($\text{Al} \rightarrow \text{Fe}$) na produção dos HDLs apresentou um acréscimo nos valores dos parâmetros de rede para todos os compostos, independentemente do cátion divalente utilizado. Esse aumento se deve ao fato do raio iônico do ferro (0.65Å) ser maior que o do alumínio (0.54Å), produzindo materiais com camadas lamelares e interlamelares maiores. Além disso, a diferença existente entre os espaçamentos basais de todos os compostos obtidos pode ser explicada pela quantidade de ânions ($\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}$) e moléculas de água presente nas amostras.

De modo geral, os HDLs com o alumínio são mais fáceis e simples de serem sintetizados pelo método da coprecipitação a pH constante quando comparados com os compostos formados pelo ferro como cátion trivalente. Os HDLs XFe requerem maior controle de temperatura e pH, de acordo com o cátion divalente utilizado, para a formação da fase esperada. Segundo Hansen *et al.* (1995), os compostos MgFe são facilmente

sintetizados e possuem custos de produção comparáveis com os HDLs MgAl, sendo os compostos com ferro mais utilizados devido à sua menor toxicidade quando comparados com o alumínio. Os HDLs MgAl, ZnAl e MgFe são os mais utilizados nos estudos de comportamento térmico e formação de óxidos mistos com a finalidade de adsorção de ânions diversos, sendo considerado melhor adsorvente o composto calcinado de MgAl (Carriazo *et al.*, 2007).

A Figura 27 apresenta as curvas TG e respectiva DTA para os HDLs XFe produzidos a 60°C/pH=10,0. Os valores para as principais temperaturas de transição, porcentagens das perdas de massa e quantificação das águas interlamelares estão indicadas na Tabela 14. As duas primeiras temperaturas de transição e a quantidade de água presente nos compostos foram analisadas de maneira semelhante aos HDLs XAl. Os compostos de magnésio, níquel e cobalto com o ferro como cátion trivalente apresentaram 4 moléculas de água interlamelares, como esperado. De acordo com a Figura 27 e a Tabela 14, a primeira perda de massa ocorreu em temperaturas muito próximas, em torno de 100°C, indicando a decomposição das moléculas de água interlamelares. Já a segunda perda ocorreu na faixa de 254°C (Co) a 330°C (Mg), correspondendo à decomposição das hidroxilas presentes nas camadas lamelares. O composto de Mg apresentou a maior perda de massa global (43,4%), indicando a maior quantidade de CO_3^{-2} nas camadas interlamelares da amostra, como verificado pelos resultados de DRX. Além disso, o composto de magnésio apresentou a maior diferença entre as duas primeiras transições de temperatura (244°C), evidenciando que essa amostra possui temperaturas de transição e perdas de massa bem definidas. Já os compostos de níquel e cobalto mostraram comportamento semelhante, apresentando a diferença entre as primeiras temperaturas de transição, em torno de 170°C. A redução da diferença entre as temperaturas de transição indica uma menor estabilidade dos materiais, com colapso sequencial das unidades que compõem a estrutura lamelar e interlamelar. Os resultados para as amostras produzidas nas demais condições de temperatura e pH foram semelhantes aos encontrados para T=60°C/pH=10,0. Os HDLs XAl e XFe apresentaram temperaturas de transição e perdas de massa distintas devido a diferente composição química e quantidades de água presentes nas camadas interlamelares de cada composto produzido. A troca do cátion trivalente modifica as interações presentes na estrutura dos HDLs, alterando as forças de ligação e conseqüentemente, as temperaturas de transição e perdas de massa dos compostos.

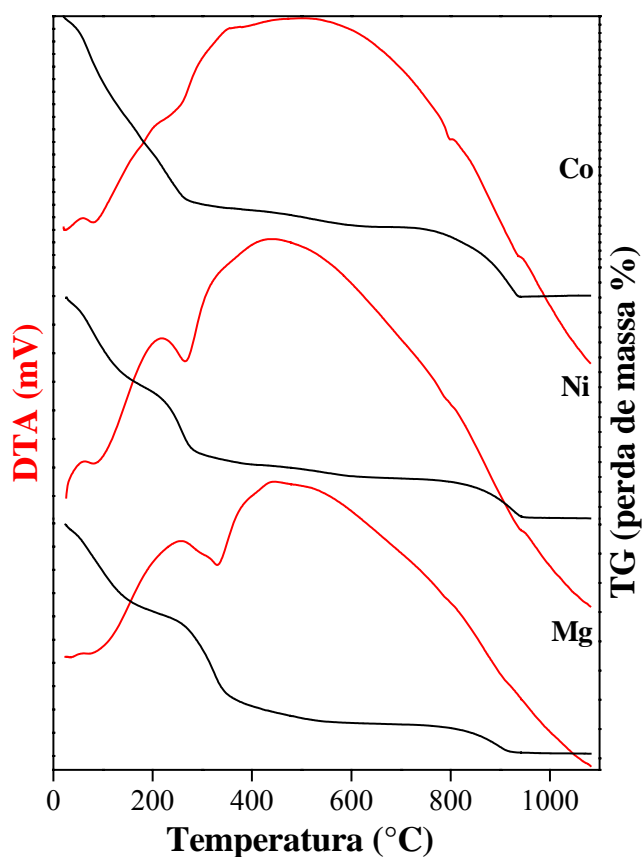


Figura 27: Análise térmica dos HDLs de XFe ($T=60^{\circ}\text{C}/\text{pH}=10,0$) em função da composição química. DTA (representada pelas curvas em vermelho) e perdas de massa (representada pelas curvas TG em preto) foram indicadas por unidades arbitrárias para comparação qualitativa

Tabela 14: Temperaturas de transição, perdas de massa e quantidade de moléculas de água interlamelares determinadas pela análise térmica em função da composição química para os HDLs XFe ($T=60^{\circ}\text{C}/\text{pH}=10,0$)

Mg			Ni			Co		
$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (600,42g)			$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (806,86g)			$\text{Co}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (808,18g)		
$T(^{\circ}\text{C})$		PM(%)	$T(^{\circ}\text{C})$		PM(%)	$T(^{\circ}\text{C})$		PM(%)
T1	T2		T1	T2		T1	T2	
86	67	12,7	89	71	11,3	88	68	9,5
330	325	30,7	265	258	26,1	254	239	21,7

T1: Temperatura de transição determinada pela curva DTA

T2: Temperatura de transição determinada pela derivada da curva TG

PM: Perda de massa

A Figura 28 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das três amostras de HDL XFe, mostrando a diferença de morfologia dos materiais com a modificação da composição química. A Figura 28a apresenta uma imagem de MgAl, obtida por FEG, apresentando uma morfologia na forma de placas muito finas. As Figuras 28b e 28c mostram micrografias das amostras de magnésio e níquel, respectivamente, utilizando elétrons secundários (SEI). Da mesma forma que foi observado para os compostos de alumínio, as amostras de Mg e Ni exibiram grandes agregados de partículas característicos de materiais de tamanho pequeno (como verificado por DRX) e com forte tendência à aglomeração (provavelmente higroscópicos). A Figura 28d mostra uma micrografia do composto de cobalto utilizando elétrons retroespalhados (BEC), mostrando menores aglomerados de partículas de composição homogênea.

A Figura 29 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para os compostos de Mg, Ni e Co. As micrografias apresentam partículas sobrepostas (como placas), indicando uma forte tendência à agregação e aglomeração, já antecipada pelo MEV (Figura 29a). As Figuras 29b, 29c e 29d mostram imagens de alta resolução (MET) para as amostras de Mg, Ni e Co, respectivamente, com os planos atômicos revelados em regiões mais finas das placas. Foi possível determinar o espaçamento entre os planos a partir de medidas aproximadas e comparar com os valores obtidos por DRX, confirmando os resultados e contribuindo para o conhecimento estrutural desses materiais. A distância interplanar média ficou em torno de 8.1\AA , sendo esse valor próximo aos obtidos para o espaçamento basal dessas amostras.

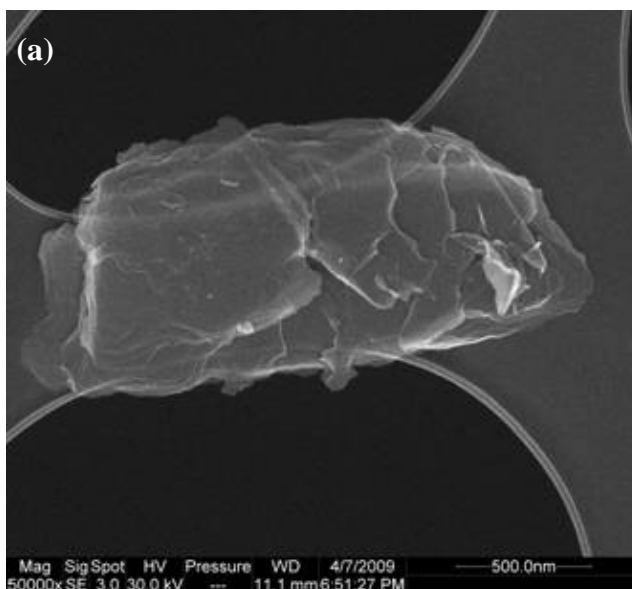


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura dos HDLs XFe: (a,b) Mg; (b) Ni; (c) Co

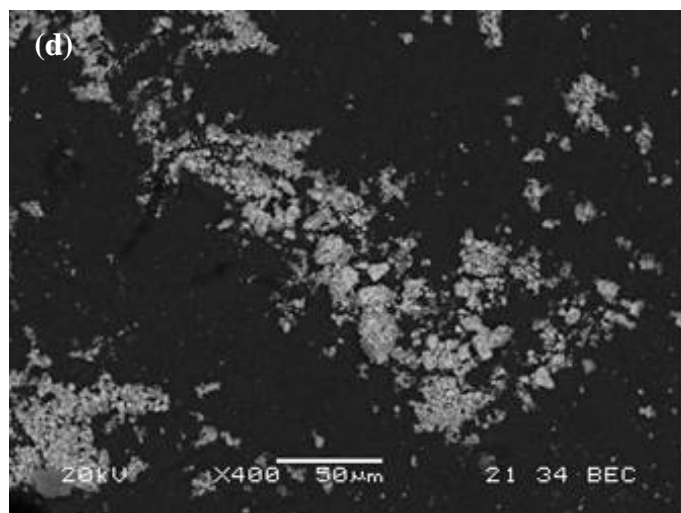
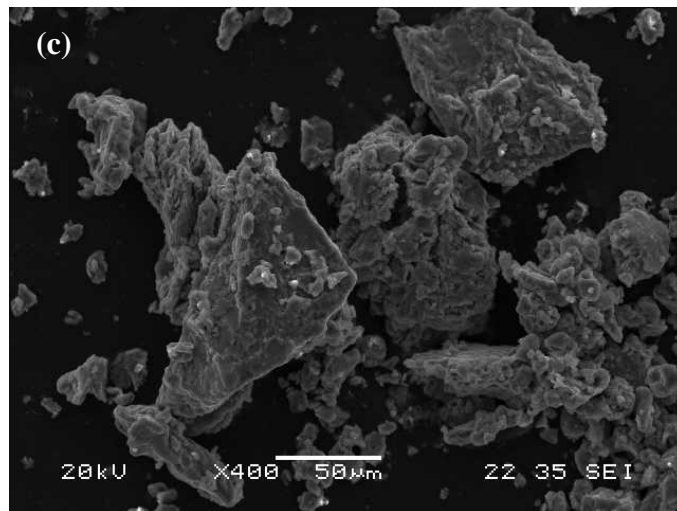
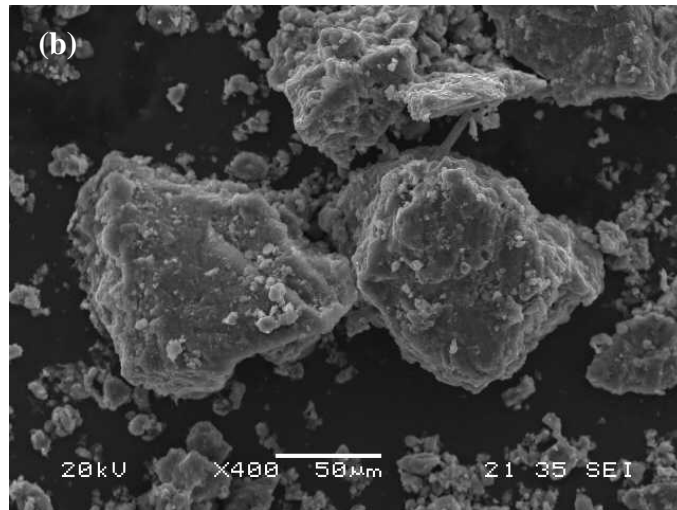


Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura dos HDLs XFe: (a,b) Mg; (b) Ni; (c) Co

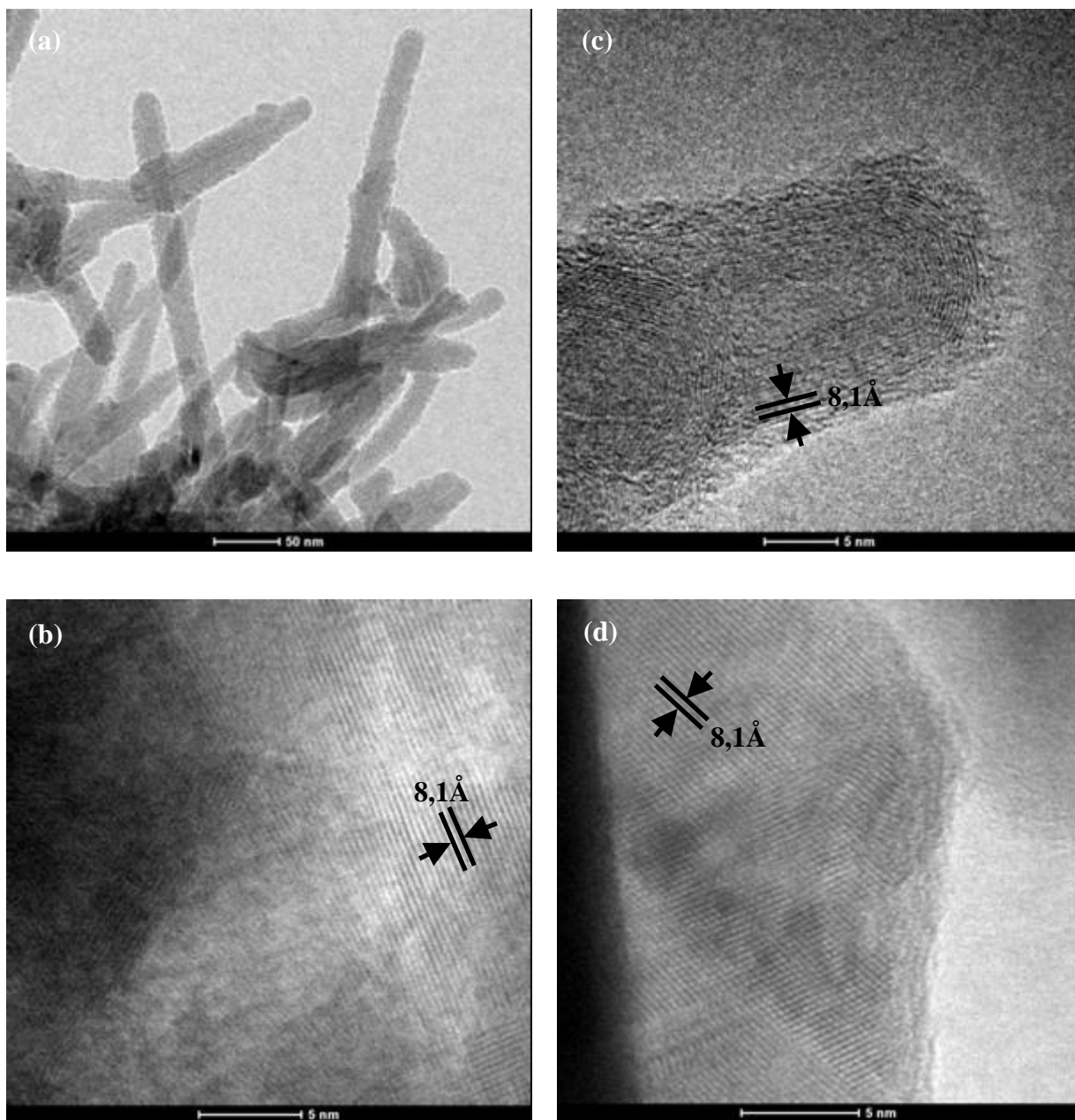


Figura 30: Microscopia eletrônica de transmissão dos HDLs XFe: (a,b) Mg; (c) Ni; (d) Co

Os valores de área superficial específica e porosidade dos HDLs produzidos foram determinados através da técnica de adsorção de nitrogênio (método BET) (Tabela 15). Os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados para os compostos com alumínio, apresentando o mesmo problema referente à desgaseificação das amostras, uma vez que os compostos apresentam tendência à agregação. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio indicaram que os materiais obtidos possuem poros cilíndricos com uma

extremidade aberta, característicos de materiais mesoporosos e histereses com fechamentos da dessorção em diferentes valores de pressão relativa, devido às diferentes estruturas de poros dessas amostras (Figura 30). Os compostos produzidos nas diferentes condições de temperatura e pH apresentaram características muito parecidas com os materiais produzidos a 60°C/pH=10,0. Os HDLs com o ferro como cátion trivalente apresentaram áreas superficiais maiores e tamanho de partículas reduzido quando comparados com as amostras de alumínio. No entanto, apresentaram isotermas e estruturas mesoporosas semelhantes.

Tabela 15: Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio (método BET) para as amostras dos HDLs XFe (T=60°C/pH=10,0)

Cátion M^{+2}	Superfície Específica (m^2/g)	Volume Total de Poros (cm^3/kg)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
Mg	9,3	0,007	227
Ni	4,7	0,005	192
Co	12,5	0,011	152

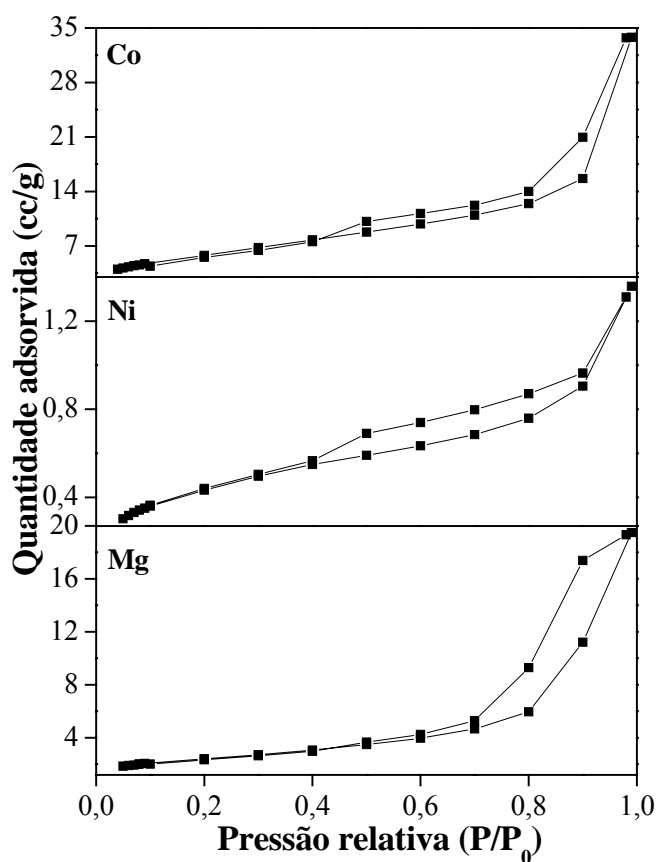


Figura 31: Curvas de adsorção/dessorção dos HDLs XFe (T=60°C/pH=10,0)

Medidas espectroscópicas na região do infravermelho médio foram realizadas para as amostras contendo ferro como cátion trivalente, a partir de diferentes técnicas (transmissão/reflectância difusa/reflectância especular) e equipamentos (Nicolet/Bomem). A análise dos espectros foi dividida em três regiões de vibração: estiramento das moléculas de água ($2400-4000\text{cm}^{-1}$), dobramento das moléculas de água ($1200-1800\text{cm}^{-1}$) e vibrações de rede ($50-800\text{cm}^{-1}$) para a comparação entre as amostras produzidas e entre os HDLs XAl. Do mesmo modo que foi observado para os compostos com alumínio, os compostos com ferro exibiram espectros com um conjunto de bandas característico de materiais do tipo hidrotalcita, com atribuições de modos idênticas aos compostos XAl e constituídos de pequenas variações de acordo com as diferentes técnicas utilizadas. Os espectros obtidos, para as diferentes condições experimentais de síntese e análise, foram semelhantes à Figura 31.

A região de estiramento das moléculas de água não apresentou tendência clara nas mudanças de frequência quando comparadas em relação ao tamanho do cátion trivalente e com os compostos XAl, sendo difícil a visualização do deslocamento das bandas. Uma das dificuldades da análise dessa região é devido à sobreposição das bandas de estiramento das moléculas de água e das hidroxilas presentes nas camadas lamelares (Me-OH), já discutidas no item anterior (amostras XAl). Dessa forma, somente o ajuste matemático dos dados poderia evidenciar as mudanças de frequência nas bandas produzidas. A Figura 31 apresenta os resultados obtidos pelo modo de transmissão (Bomem) na região de frequência entre 1200 e 1800cm^{-1} indicando o modo de dobramento das moléculas de água. Verificou-se uma tendência de diminuição das frequências com o aumento dos raios iônicos dos cátions divalentes. Além disso, foi possível observar menores frequências de vibração para os HDLs XFe quando comparados com os compostos produzidos com o alumínio como cátion trivalente. A presença de bandas em frequências menores é devido ao tamanho do raio iônico dos compostos, uma vez que o raio iônico do ferro ($0,65\text{Å}$) é maior que do alumínio ($0,54\text{Å}$).

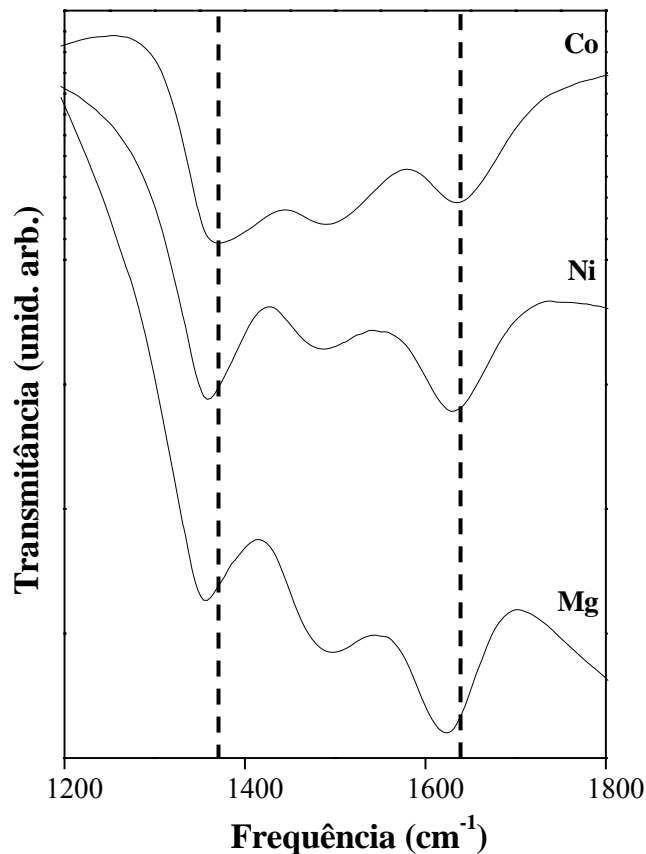


Figura 32: Espectros da região do infravermelho médio dos HDLs XFe obtidos através do modo de transmissão (Bomem)

As baixas frequências observadas na região de $50\text{-}800\text{cm}^{-1}$ provenientes das medidas espectroscópicas na região do infravermelho distante se referem aos modos vibracionais da rede, particularmente o movimento das hidroxilas nos sítios octaédricos, o qual está diretamente associado com a composição química dentro da camada lamelar. A Figura 32 apresenta os espectros de reflectância para os HDLs XFe, indicando resultados similares do ponto de vista qualitativo, mas com diferenças significativas na posição, intensidade e largura das bandas. O composto de níquel exibiu bandas mais intensas e estreitas, quando comparado com os outros HDLs produzidos, indicando maior ordenamento estrutural desse material. O HDL de magnésio apresentou uma banda dominante em torno de 400cm^{-1} , semelhante à observada para MgAl e de menor frequência. Essa banda indica a elevada desordem estrutural presente nesses materiais, como verificado por Wang *et al.* (2003). A banda em torno de 160cm^{-1} não apresentou influência significativa do raio iônico, uma vez que esse modo de vibração foi atribuído ao movimento dos cátions trivalentes com as hidroxilas ($\text{M}^{+3}\text{-OH}$) presente em todos os

compostos analisados. Por outro lado, essa região apresentou redução da frequência quando comparada com os compostos com alumínio, devido ao maior tamanho do raio iônico do ferro. As outras bandas, abaixo de 200cm^{-1} , foram de difícil identificação e comparação entre os compostos produzidos.

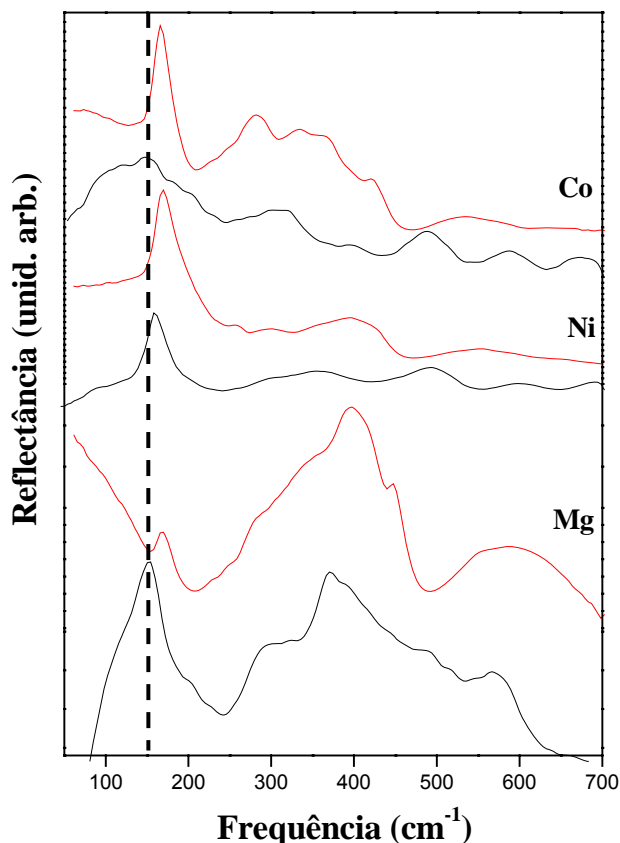


Figura 33: Resultados de reflectância obtidos através de medidas de infravermelho distante para os HDLs XFe (preto) comparados com os HDLs XAl (vermelho)

Os espectros obtidos através das medidas de espalhamento Raman para os HDLs de ferro como cátion trivalente estão representados na Figura 33, mostrando a região de vibração do cátion trivalente com as hidroxilas (Me-OH). Uma tendência similar aos compostos de alumínio foi observada para as amostras XFe analisadas, as quais apresentaram tendência de diminuição das frequências com o aumento do raio iônico dos cátions divalentes para a banda situada em 550cm^{-1} , enquanto o contrário foi verificado para a banda em torno de 470cm^{-1} . Pérez-Ramírez *et al.* (2001) encontraram resultados semelhantes para HDLs de níquel e cobalto com nitrato como ânion interlamelar, como já discutido anteriormente para as amostras de alumínio.

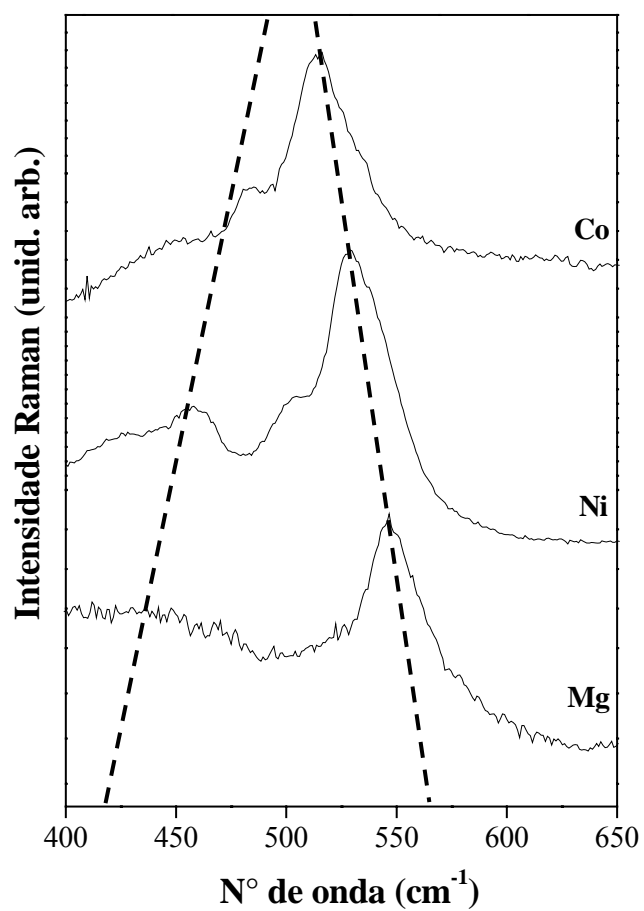


Figura 34: Espectros Raman da região de vibração do Al-OH para os HDLs XFe para os diferentes cátions divalentes investigados

5.3 Aplicações industriais dos HDLs

5.3.1 Remoção de íons por síntese direta

5.3.1.1 Remoção de ânions (Cl^-) e cátions (Mg^{+2}) em soluções sintéticas

Ensaio de síntese direta em diferentes condições experimentais foram realizados em soluções sintéticas de NaCl (14g/L) e magnésio (4g/L Mg^{+2}) a fim de verificar a possibilidade de formação de materiais do tipo hidrotalcita em solução previamente preparada e testar condições adequadas e viáveis para obtenção de bons níveis de redução da concentração dos íons. A escolha das combinações de reagentes se deve à maior facilidade e disponibilidade dos mesmos na indústria. Além disso, todos os testes foram realizados em duplicata para garantir a consistência dos resultados.

A Tabela 16 apresenta as condições experimentais planejadas e os resultados das análises das soluções resultantes da precipitação, indicando os níveis residuais de cloreto e sua respectiva porcentagem de remoção, referentes aos testes com solução sintética de NaCl. Foi observado maior remoção de cloreto para os ensaios de MgAl em pH=10,0. Os HDLs de MgAl produzidos exibiram difratogramas constituídos de poucas diferenças significativas entre si, apresentando a fase dos materiais do tipo hidrotalcita com picos pouco definidos e de NaCl, comprovando a retenção desse composto nos HDLs produzidos, sendo necessária a lavagem do mesmo com maior quantidade de água destilada. Já as amostras de CaAl apresentaram difratogramas semelhantes, sendo que não foi observada a produção da fase característica dos materiais do tipo hidrotalcita, demonstrando que condições experimentais distintas não influenciaram a síntese nem foram favoráveis para a produção dos compostos planejados. Visto isso, análises das soluções resultantes da precipitação desses ensaios não foram realizadas.

Tabela 16: Resultados dos ensaios de síntese direta em soluções sintéticas de NaCl

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Cl ⁻ (g/L)	% de remoção de ânions
MgAl	8,0	40/70	4/40	3,19	77
	10,0			1,7	88
CaAl	12,0	60	3	-	-
		25	2	-	-

$[\text{Cl}^-]_0=14\text{g/L}$

A Tabela 17 apresenta os resultados das análises das soluções resultantes da precipitação, indicando os teores de íons e sua respectiva porcentagem de remoção para os ensaios realizados com soluções sintéticas de magnésio. De acordo com os resultados, foi possível verificar que o controle de pH durante a precipitação é um fator determinante para a obtenção de remoções de Mg satisfatórias. Os testes realizados em pH=8,0 mostraram que a reação foi incompleta, independente da temperatura e combinação de reagentes utilizada. O aumento do pH de síntese favoreceu a formação dos HDLs e consequente remoção de magnésio, reduzindo quase que totalmente os teores dos cátions presentes na solução. Além disso, foi observado um decréscimo da quantidade removida com o aumento da temperatura de síntese, embora muitos trabalhos reportem o contrário. Entre os HDLs, de MgAl e MgFe, foi verificado maiores remoções de magnésio para os compostos contendo alumínio como cátion trivalente, em todas as condições experimentais planejadas. A análise das fases sólidas obtidas através da precipitação foi realizada por DRX para todas as amostras. Um resultado típico é mostrado na Figura 34, onde foi possível observar a formação da fase dos materiais do tipo hidrotalcita, indexada pela ficha ICDD 22-0700.

Tabela 17: Resultados dos ensaios de síntese direta em soluções sintéticas de magnésio

Amostra	Magnésio (g/L)	Remoção de magnésio (%)
MgAl		
1	0,665	83
2	0,014	100
3	0,0005	100
4	0,718	82
5	0,041	99
6	0,006	99
MgFe		
1	1,931	52
2	0,016	100
3	0,0002	100
4	2,5	37
5	1,95	51
6	0,0013	100

$[Mg^{+2}]_0=4,0g/L$

1, 2 e 3: $T=60^{\circ}C/pH=8,0; 9,0; 10,0$

4, 5 e 6: $T=80^{\circ}C/pH=8,0; 9,0; 10,0$

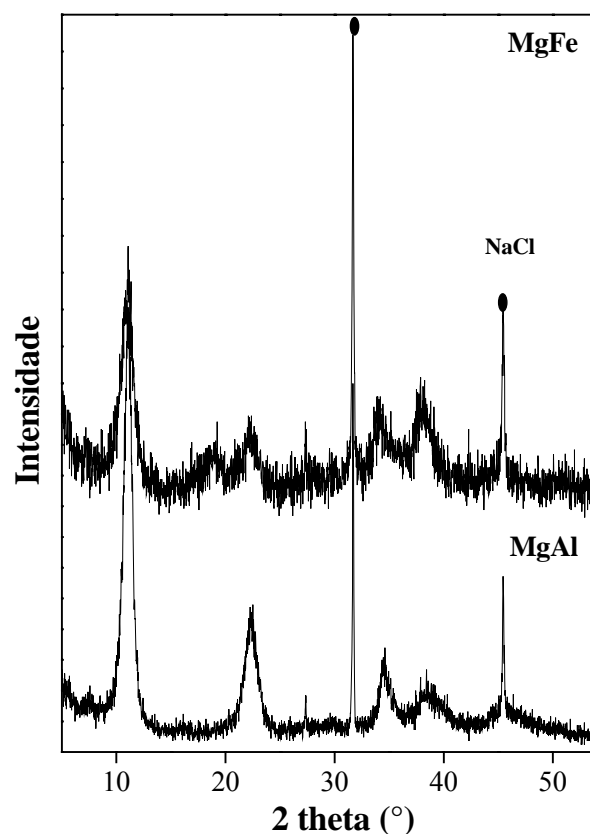


Figura 35: HDLs XAl e XFe produzidos para a remoção de magnésio

5.4.1.2 Remoção de ânions (Cl⁻) e cátions (Mn⁺²/Ni⁺²) em efluentes industriais

A mesma combinação de reagentes (Mg/Al e Ca/Al) foi utilizada nos ensaios realizados com efluentes industriais concentrados em cloreto, a 60°C, por 3 horas e pH=10,0. Não foi observada diferença significativa entre os compostos obtidos, apresentando a formação da fase dos materiais do tipo hidrotalcita em todos os ensaios. A Tabela 18 apresenta os resultados das análises das soluções resultantes da precipitação, indicando os teores de cloreto e sua respectiva porcentagem de remoção. De modo geral, os resultados da precipitação direta com os efluentes industriais apresentaram bons níveis de remoção do ânion mostrados por ensaios bastante reprodutivos, obtendo melhores resultados quando utilizado o efluente menos concentrado.

Tabela 18: Resultados dos ensaios de síntese direta em efluentes industriais concentrados em cloreto

Amostra	Efluente	Cl⁻ (g/L)	% de remoção de ânions
MgAl	A	6,0	80
CaAl	A	6,5	78
	B	0,003	100

A=30,0g/L [Cl]₀

B=6,0g/L [Cl]₀

Os experimentos de síntese direta utilizando efluentes industriais concentrados em manganês e níquel (C, D e E) foram realizados em diferentes condições de temperatura, pH e combinação de reagentes visando a formação de HDL de CaAl. Além disso, os testes foram realizados em duplicata para garantir a consistência dos resultados. Todas as condições testadas mostraram remoções satisfatórias de manganês e níquel, obtendo reduções sempre inferiores ao limite de detecção, para os três efluentes utilizados. Os resultados para os efluentes D e E mostraram que não foram bem sucedidas as remoções dos metais (Mn e Ni) quando utilizado o pH=7,0 para as reações de precipitação com CaCl₂ como fonte de cálcio, nos quais apresentaram teores acima do recomendável para descarte.

Com base nos resultados obtidos, foram realizados ensaios a 80°C, pH=10,0, Ca(OH)₂ como fonte de cálcio e excesso de 20 e 100%, a fim de verificar o efeito da temperatura e do excesso estequiométrico de reagentes na remoção de íons. Os experimentos foram testados para o efluente E, uma vez que possui maiores concentrações de íons. Os resultados obtidos não mostraram alterações significativas entre os testes nas diferentes condições experimentais, apresentando níveis de Mn e Ni sempre inferiores ao limite de detecção. Além disso, foi observado uma diminuição do pH (< 8,0) nos testes com 100% de excesso após 30 minutos de reação. A redução do pH com o tempo foi esperada uma vez que ocorre o consumo de OH⁻ para a formação do HDL, porém uma diminuição muito acentuada pode conduzir a insuficiência de hidroxilas para a precipitação do composto planejado. Em seguida, foram realizados testes utilizando 0,5L de efluente E em um reator encamisado de 1L, a 50 e 80°C, pH=10,0 com adição de excesso de 20% a fim de verificar alterações na precipitação quando utilizado quantidades maiores de efluente. O controle e manutenção do pH=10,0 foi monitorado a cada 10 minutos durante todo o tempo de reação (3 horas), sendo que, após aproximadamente 1 hora de reação, não

foi observada nenhuma alteração. As análises das soluções resultantes da precipitação desses ensaios apresentaram teores de cátions sempre inferiores ao limite de detecção.

5.3.2 Remoção de íons por síntese indireta

Os HDLs produzidos pelo método de síntese indireta constituíram de um conjunto de experimentos, sob condições semelhantes, de síntese de HDLs calcinados (óxidos mistos) visando adequação metodológica e treinamento. Em seguida, foram feitos experimentos utilizando-se o óxido misto previamente preparado em uma solução de KCl e com efluentes industriais em diferentes concentrações, com controle de temperatura e pH.

5.3.2.1 Caracterização dos HDLs precursores produzidos por síntese indireta

Os HDLs produzidos por síntese indireta foram produzidos de acordo com Kameda *et al.* (2005) e caracterizados por DRX e adsorção de nitrogênio (método BET). A Figura 35a apresenta o resultado típico de DRX do HDL carbonatado, logo após a precipitação, onde foi possível observar a formação dos picos basais característicos dos materiais lamelares indexados pela ficha ICDD 22-0700. Os HDLs carbonatados preparados conforme o método de síntese indireta, descrito previamente, apresentaram um pH final na faixa de 10,0-12,0. O composto carbonatado, resultante da síntese, mostra um padrão característico constituído pela estrutura lamelar com espaçamento de 7,92 Å para d_{003} e 3,97 Å para d_{006} , em perfeita concordância com os dados da literatura (Kameda *et al.*, 2005; Crepaldi *et al.*, 2000). O valor correspondente ao d_{003} atribui-se ao ânion carbonato presente na camada interlamelar da estrutura do HDL, enquanto o d_{006} corresponde ao espaçamento basal das camadas lamelares constituídas pelos metais divalentes/trivalentes e oxigênio.

A Figura 35b apresenta uma amostra de HDL carbonatado após o tratamento térmico em uma mufla a 500°C por 1 hora (Equação 5). O pico de difração alargado indica pequena ordem estrutural do material tendo estrutura similar ao MgO (ICDD 30-0794) (Crepaldi *et al.*, 2002). As amostras calcinadas perdem o CO_3^{2-} presente nas camadas interlamelares dos HDLs, confirmado pelo desaparecimento do 1º pico dos difratogramas, mostrando que é possível a eliminação dos ânions intercalados e adsorvidos através do tratamento térmico (calcinação) a 500°C. A decomposição térmica dos HDLs é um

processo importante para esses materiais uma vez que originam óxidos mistos de grande interesse e aplicações. Por isso, a calcinação deve atingir uma temperatura que decomponha apenas parcialmente as hidroxilas das camadas, formando um óxido misto capaz de regenerar a estrutura lamelar em solução aquosa. Acima de 600°C, os HDLs perdem a propriedade de reconstituição da camada interlamelar, uma vez que ocorre a decomposição completa das hidroxilas e conseqüente formação de fases cristalinas estáveis de óxidos (Crepaldi *et al.*, 1998). Dessa forma, os óxidos mistos adquirem propriedades como elevada área superficial e “efeito memória”, permitindo a regeneração da estrutura original através do contato com soluções que contenham ânions de interesse. Recentemente, muitos trabalhos têm comparado a capacidade de adsorção de HDLs calcinados e não-calcinados, além de discutir e investigar a capacidade da reconstituição da estrutura lamelar dos compostos calcinados na remoção de contaminantes como oxianions (Goh *et al.*, 2008), surfactantes (Costa *et al.*, 2008), pesticidas (Pavlovic *et al.*, 2005), compostos orgânicos diversos (Anirudhan *et al.*, 2007; Crepaldi *et al.*, 2002; Ulibarri *et al.*, 2001), metais pesados (Anirudhan *et al.*, 2008), corantes sintéticos (Auxilio *et al.*, 2009), além de tratamento de ácidos e soluções de cloretos (Kameda *et al.*, 2006; 2005; 2003; 2002; 2000) e no efetivo tratamento de BF_4^- de águas residuárias (Yoshioka *et al.*, 2007).

Através dos resultados da adsorção de nitrogênio (método BET) dos HDLs calcinados e reconstituídos foi possível verificar maior área superficial ($30,0\text{m}^2/\text{g}$) e maior volume de poros ($0,310\text{cm}^3/\text{kg}$) para os HDLs calcinados em relação aos compostos após reconstituição da estrutura lamelar, os quais apresentaram área superficial em torno de $12,0\text{m}^2/\text{g}$ e $0,074\text{cm}^3/\text{kg}$ para volume total de poros. De modo geral, a capacidade de adsorção do material calcinado é mais elevada quando comparada com a adsorção do HDL original. O precursor calcinado apresenta uma maior atividade e/ou maior número de sítios de adsorção (Cardoso, 2004), além do acréscimo da área superficial e volume de poros, aumentando sua capacidade de troca, tornando, assim, bons trocadores aniônicos e efetivos na remoção de ânions diversos (Châtelet *et al.*, 1996).

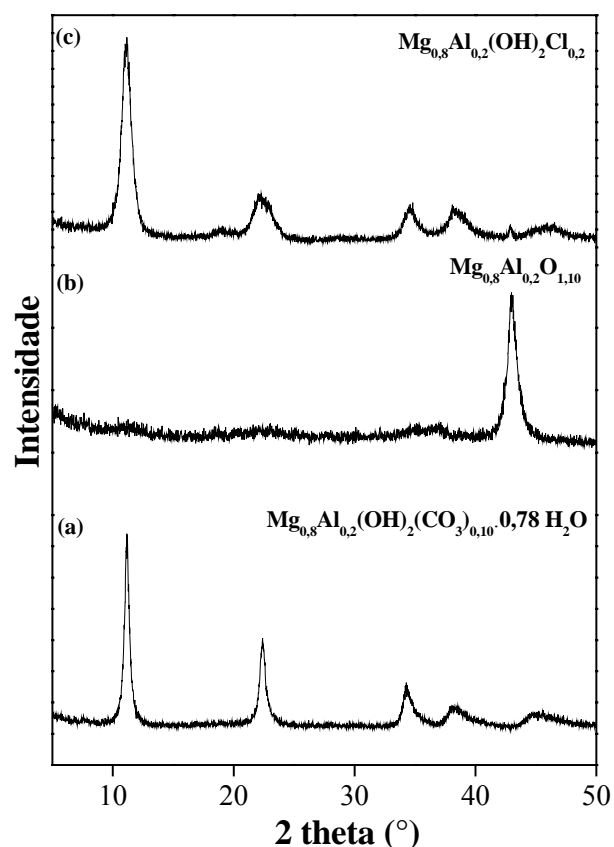


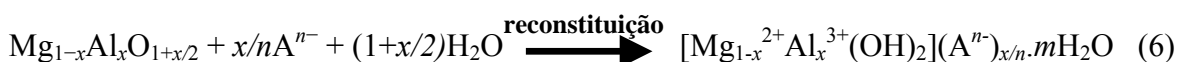
Figura 36: Difração de raios X do HDL produzido por síntese indireta. (a) HDL carbonatado formado após precipitação; (b) HDL carbonatado após tratamento térmico formando óxido misto; (c) HDL após reconstituição da estrutura lamelar

5.3.2.2 Remoção de ânions (Cl) em soluções sintéticas

Experimentos com o óxido misto previamente preparado em contato com soluções sintéticas de KCl em diferentes concentrações foram realizados a 60°C por 3 horas, a fim de se obter a reconstrução da estrutura lamelar dos HDLs e consequente remoção dos ânions presentes nas soluções. Os testes foram realizados em soluções de KCl de 1,0, 3,0 e 7,0g/L. As soluções resultantes da precipitação apresentaram teores de cloreto de 0,21, 1,04 e 0,43g/L, indicando 79,0, 65,0 e 94,0%, respectivamente, de remoção dos ânions. O melhor resultado foi obtido quando utilizado a solução mais concentrada.

A Figura 35c representa o difratograma de um do ensaio realizado com solução de KCl (7g/L) na presença do óxido misto previamente preparado em uma proporção de 2,5. O difratograma apresenta padrão típico de HDLs calcinados após reconstituição da

estrutura lamelar formando compostos característicos de materiais do tipo hidrotalcita. O processo de reconstituição dos HDLs (Equação 6) ocorre através do mecanismo de dissolução-reprecipitação dos compostos, sendo influenciado pela solubilidade dos hidróxidos dos cátions divalentes, natureza dos ânions e condições do tratamento térmico (Rajamathi *et al.*, 2000). As reações químicas envolvidas em todas as etapas estão representadas abaixo:



5.3.2.3 Remoção de ânions (Cl⁻) em efluentes industriais

Foram planejados ensaios utilizando o óxido misto com os efluentes industriais, concentrados em cloreto (A=30,0g/L), descritos anteriormente. A Tabela 19 apresenta as análises das soluções resultantes da precipitação e sua respectiva porcentagem de remoção de ânions. O melhor resultado em relação à redução dos níveis de cloreto do efluente utilizado foi para a reconstituição a 50°C (2:1), mostrando que, a redução da temperatura e maior proporção, favoreceram o processo de precipitação. A utilização de excesso de óxido misto não foi suficiente para obtenção de níveis maiores de remoção de íons Cl⁻, uma vez que a presença de CO₃²⁻ e OH⁻ atuaram negativamente para a obtenção de um melhor resultado.

Tabela 19: Resultados das análises químicas em função das condições testadas para o efluente A

Efluente	pH	Temperatura (°C)	SO ₄ ²⁻ (g/L)	Cl ⁻ (g/L)	% de remoção de ânions
A	10,0	50 (1:1)	-	19,8	34,0
		50 (1:2)	-	19,1	36,0
		60 (1:1)	-	24,5	18,5
		70 (1:1)	-	22,7	24,0

Os resultados para a DRX dos compostos, obtidos através dos ensaios de remoção de cloreto em todas as temperaturas, estão representados pela Figura 36. Foi possível observar a regeneração dos HDLs através do surgimento dos picos basais característicos da

estrutura lamelar após o contato com a solução do efluente industrial. A diminuição da intensidade e aumento da largura dos picos indica a redução de cristalinidade dos materiais regenerados. A estrutura dos HDLs calcinados após a reconstituição lamelar apresenta poucas diferenças significativas nos espaçamentos basais dependendo da temperatura e proporções inseridas do composto, sendo que há uma tendência do aumento dos espaçamentos basais com a diminuição da temperatura (Figura 37) corroborando com os dados de remoção em que foram encontrados maiores remoções em temperaturas mais baixas (50°C).

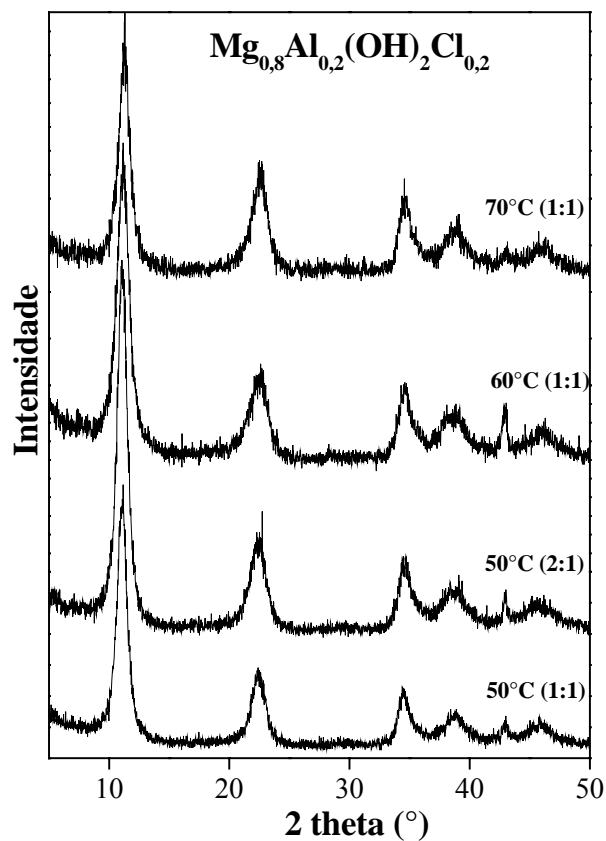


Figura 37: Difração de raios X dos HDLs XAl após contato com efluente A e reconstituição da estrutura lamelar

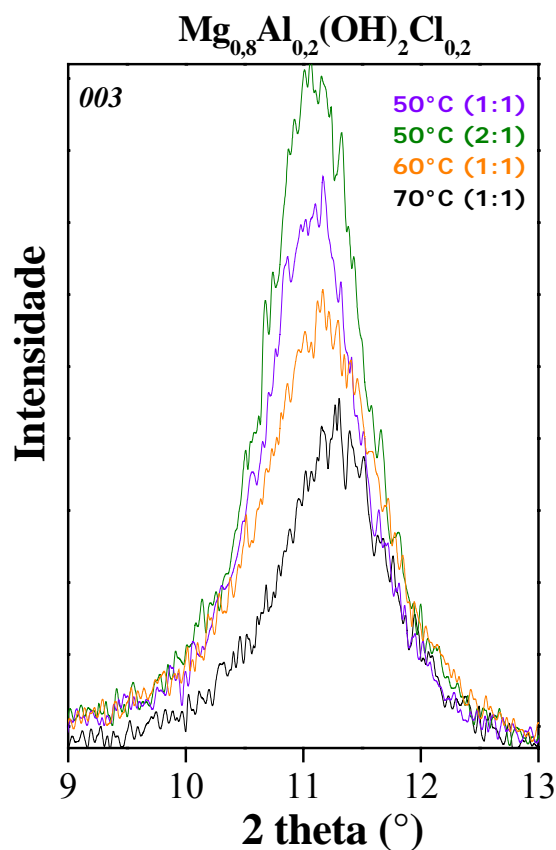


Figura 38: Difração de raios X (003) dos HDLs XAl após contato com a solução do efluente A e reconstituição da estrutura lamelar

De modo geral, os resultados obtidos através dos experimentos de síntese direta apresentaram bons níveis de remoção de cloreto ($\geq 80\%$) tanto em soluções sintéticas quanto em efluentes industriais. Foi verificada a total viabilidade para remoção de magnésio através da precipitação de HDLs de Al ou Fe, sendo 60°C e $\text{pH}=10$ as condições experimentais adequadas para obtenção de bons níveis de remoção de cátions. Em relação à remoção dos metais (manganês e níquel), foi verificada uma relativa facilidade para a redução mesmo nas condições experimentais a 35°C e $\text{pH}=7,0$, sendo que os metais se mostraram capazes de entrar na estrutura dos HDLs.

Os resultados das análises das soluções resultantes da precipitação por síntese indireta em soluções sintéticas de KCl apresentam níveis elevados de remoção de cloreto (94,0%). Já os ensaios com efluentes industriais concentrados em cloreto mostraram remoções sempre inferiores a 50%. Foi verificado que o controle de pH influencia diretamente nas reações de precipitação, uma vez que o efluente industrial apresenta pH em torno de 9,0, dificultando seu controle no valor planejado. Além disso, íons carbonato presentes em grande quantidade nos efluentes foram considerados interferentes no

processo de precipitação, formando HDLs carbonatados, constituindo de fase indesejada na etapa da reconstituição da estrutura lamelar.

O método de síntese indireta mostrou que não existem dificuldades experimentais para a formação de HDLs carbonatados e do óxido misto, matérias-primas para a precipitação dos HDLs reconstituídos. O fenômeno de reconstituição dos HDLs consiste de um processo bastante rápido podendo ser completado após 5 minutos em contato com uma solução de 0,1M de Na_2CO_3 , sem alteração das características dos compostos, como tamanho dos cristalitos. Além disso, a cristalinidade dos HDLs reconstituídos não parece ser influenciada pelo tempo de contato com a solução. A principal alteração nos compostos está relacionada à redução da área superficial específica e porosidade com o aumento da temperatura de calcinação devido ao processo de sinterização nas amostras produzidas (Delorme *et al.*, 2006; Rodrigues, 2007).

De modo geral, os testes indicaram a necessidade do controle rigoroso do pH ao longo de todo o processo de precipitação a fim de otimizar a reação e, assim, obter maiores níveis de remoção de íons. Estudos termodinâmicos encontrados na literatura mostram que os HDLs com cloreto como ânion interlamelar são estáveis em pHs 8,0-10,0 (Bravo-Suárez *et al.*, 2004). Além disso, as diferenças entre os níveis de remoção indicam que os diversos íons presentes nos efluentes industriais se tornam interferentes no processo de precipitação tanto por síntese direta quanto indireta, dificultando assim a entrada dos íons de interesse na estrutura dos HDLs produzidos. Para a otimização dos ensaios, muitos trabalhos investigaram a utilização de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , MgO , NaAlO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ como novas fontes de magnésio e alumínio para a produção de HDLs, porém foi observado que seriam necessárias maiores temperaturas e tempos de reação a fim de se obter compostos mais cristalinos sem sub-produtos (Kameda *et al.*, 2007).

6. CONCLUSÕES

HDLs substituídos quimicamente foram produzidos em diferentes condições experimentais, podendo ser representados pela fórmula geral $M^{+2}_6M^{+3}_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot xH_2O$ (M^{+2} =Mg, Ni, Zn, Co, Mn, Ca/ M^{+3} =Al, Fe). De modo geral, foram obtidos materiais cristalinos e monofásicos, sendo analisados por diferentes técnicas. A descrição da estrutura de todos os compostos produzidos foi realizada através da correlação de todas as técnicas utilizadas. Os resultados de DRX e análise térmica mostraram que os compostos produzidos são diferentes no que diz respeito à cristalinidade, ordenação estrutural e quantidade de moléculas de água dentro da estrutura dos compostos. Foi possível observar uma desordem estrutural em todas as amostras produzidas através da sobreposição dos planos (009) e (012), exceto para o composto ZnAl, indicando que a temperatura utilizada (60°C) contribuiu para que essa amostra apresentasse elevada ordenação estrutural, se comparada às demais. Dessa forma, a temperatura e pH foram considerados fatores importantes na determinação dos defeitos de empilhamento dos compostos, sendo que o aumento da temperatura pode favorecer a produção de amostras mais cristalinas e ordenadas.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão mostraram que os compostos apresentam forte tendência à aglomeração, além de grande homogeneidade química. Visto isso, as análises por BET não produziram bons resultados em relação à área superficial devido a problemas na desgaseificação dos materiais. Foram obtidas histereses com fechamentos da dessorção em diferentes valores de pressão relativa, sendo relacionado às diferentes estruturas de poros dos compostos produzidos. Além disso, as isotermas evidenciaram a presença de poros cilíndricos com uma extremidade fechada, característicos de estruturas mesoporosas.

Observou-se uma forte influência das substituições químicas dos HDLs nos modos de vibração em medidas de espectroscopia infravermelho e Raman. Os melhores resultados para as medidas de FTIR foram obtidas sob vácuo por exibirem medidas sem a influência da adsorção de carbonatos e moléculas de água, considerando somente os ânions presentes nas camadas interlamelares dos compostos produzidos. O conjunto de bandas produzidas evidenciou uma estrutura fortemente correlacionada com o raio iônico dos cátions divalentes presentes nas camadas lamelares. Em particular, as medidas de infravermelho distante indicaram as vibrações de rede, auxiliando na ampliação do conhecimento da

estrutura dos HDLs produzidos. Os resultados para as medidas de espalhamento Raman mostraram uma complexa estrutura de bandas influenciadas pela mudança do cátion divalente nas frequências de vibração. Como verificado pelas análises de FTIR, os modos de vibração de rede, estiramento e dobramento apresentaram diminuição das frequências como resultado da menor força de ligação, mostrando que a estrutura de bandas vibracionais dos HDLs é alterada com a troca do cátion divalente. Além disso, os resultados indicaram que as moléculas de água e os ânions interlamelares estão fortemente coordenados com as camadas lamelares influenciando diretamente na estabilidade dos HDLs.

Tendo em vista o levantamento bibliográfico realizado e os ensaios conduzidos com soluções sintéticas e efluentes industriais, os resultados alcançados indicaram um bom nível de remoção dos íons. Os resultados obtidos através dos experimentos de síntese direta apresentaram bons níveis de remoção de cátions (magnésio, manganês e níquel) e ânions (cloreto), tanto em soluções sintéticas quanto em efluentes industriais, exibindo teores de redução sempre $\geq 80\%$. Já o método de síntese indireta mostrou que não existem dificuldades experimentais para a formação de HDLs carbonatados e do óxido misto, matérias-primas para a precipitação dos HDLs reconstituídos. Ambas as rotas são consideradas promissoras, mas é importante destacar que a presença de interferentes e o pH são parâmetros críticos no processo. De modo geral, os testes indicaram a necessidade do controle rigoroso do pH ao longo de todo o processo de precipitação a fim de otimizar a reação e, assim, obter maiores níveis de remoção de íons. A remoção em níveis adequados do ponto de vista industrial pode ser obtida pela adoção de proporções estequiométricas diferentes (excessos) das indicadas pelas reações, o que significa que esse parâmetro merece um estudo mais cuidadoso. Do ponto de vista processual, tanto a precipitação direta quanto a indireta podem levar a bons resultados com vantagens e desvantagens em ambos os casos.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir do trabalho desenvolvido, novos estudos podem ser realizados com a finalidade de se obter respostas para os questionamentos gerados e auxílio para o melhor entendimento da estrutura dos HDLs, além da contribuição para a comunidade tecnológica na direção da ampliação de tecnologias “mais limpas” para as indústrias em geral. Particularmente, alguns estudos podem ser realizados, como:

- ✓ produção de materiais com diferentes proporções entre os cátions para avaliar as mudanças na estrutura dos HDLs e influência na remoção de íons;
- ✓ produção de HDLs por síntese direta através da coprecipitação realizada em autoclave e microondas a fim de verificar a produção desses materiais por outros métodos;
- ✓ avaliação de condições experimentais distintas como, tempo, temperatura e pH de síntese quando utilizado os métodos hidrotérmicos;
- ✓ avaliação da produção de HDLs, tanto por síntese direta quanto indireta, na remoção de outros ânions presentes em efluentes industriais e estabilidade química para fins de descarte;
- ✓ verificação de condições experimentais adequadas para melhores remoções de íons através da regeneração do precursor calcinado;
- ✓ avaliação da cinética de reconstrução dos precursores calcinados por análises espectroscópicas na região do infravermelho e Raman;
- ✓ estudo da capacidade de regeneração e quantidade de reutilização dos HDLs calcinados para avaliar os ciclos de reconstrução lamelar com níveis de remoções de íons viáveis e adequadas.

Baseado nos conhecimentos e competências adquiridos nesse trabalho, outra dissertação de mestrado já está sendo realizada visando a remoção de corantes e surfactantes aniônicos de uso corrente na indústria têxtil, em soluções sintéticas e efluentes industriais, através da regeneração de um precursor calcinado de MgAl. Serão avaliadas diferentes condições de pH, temperatura, concentração de ânions, proporção dos HDLs produzidos e sua capacidade de regeneração-reutilização.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLMANN, R. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24, 972-977, 1968.

ABDEL-WAHAB, A.; BATCHELOR, B. *Water Environment Research*, 78, 2474-2479, 2006.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. *Química Nova*, 25, 1145-1154, 2002.

AISAWA, S.; HIRAHARA, H.; UCHIYAMA, H.; TAKAHASHI, T.; NARITA, E. *Journal of Solid State Chemistry*, 167, 152-159, 2002.

AISAWA, S.; OHNUMA, Y.; HIROSE, K.; TAKAHASHI, S.; HIRAHARA, H.; NARITA, E. *Applied Clay Science*, 28, 137-145, 2005.

ANIRUDHAN, T.S.; SUCHITHRA, P.S. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 4606-4613, 2007.

ANIRUDHAN, T.S.; SUCHITHRA, P.S. *Applied Clay Science*, 42, 214-223, 2008.

ARIZAGA, G.G. C.; GARDOLINSKI, J. E. F.C.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 352-358, 2009.

AUXILIO, A.R.; ANDREWS, P.C.; JUNK, P.C.; SPICCIA, L. *Dyes and Pigments*, 81, 103-112, 2009.

BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. *Materials Letters*, 38, 391-395, 1999.

BARRIGA, C.; GAITÁN, M.; PAVLOVIC, I.; ULIBARRI, M.A.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 1027-1034, 2002.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAIM, E. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 8535-8542, 1996.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAIM, E. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 8527-8534, 1996.

BOCLAIR, J.W.; BRATERMAN, P.S. *Chemistry of Materials*, 11, 298-302, 1999.

BOCLAIR, J.W.; BRATERMAN, P.S.; JIANG, J.; LOU, S.; YARBERRY, F. *Chemistry of Materials*, 11, 303-307, 1999.

BONTCHEV, R.P.; LIU, S.; KRUMHANSL, J.L.; VOIGT, J.; NENOFF, T.M. *Chemistry of Materials*, 15, 3669-3675, 2003.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; PAEZ-MOZO, E. A. S.; OYAMA, T. *Química Nova*, 27, 601-614, 2004.

CARDOSO, P.L. **Tese** (Doutorado em Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo, 2006.

CARDOSO, P.L.; VALIM, J. B. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 67, 987–993, 2006.

CARDOSO, P.L.; VALIM, J. B. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 65, 481–485, 2004.

CARDOSO, L. P.; TRONTO, J.; CREPALDI, E. L.; BARROS VALIM, J. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 390, 49-56, 2003.

CARDOSO, L.P. **Dissertação** (Mestrado em Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo, 2002.

CARRIAZO, D.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C.; RIVES, V. **Applied Clay Science**, 37, 231–239, 2007.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. **Catalysis Today**, 11, 173-301, 1991.

CENTI, G.; PERATHONER, S. **Microporous and Mesoporous Materials**, 107, 3–15, 2008.

CHÂTELET, L.; BOTTERO, J.Y.; YVON, J.; BOUCHELACHEM, A. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 111, 167-175, 1996.

CHOY, J.H.; CHOI, S.J.; OH, J.M.; PARK, T. **Applied Clay Science**, 36, 122–132, 2007.

CHRYSOCHOOU, M.; DERMATAS, D. **Journal of Hazardous Materials**, 136, 20–33, 2006.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S.B.C. **Química Nova**, 30, 1077-1081, 2007.

COSTA, F.R.; LEUTERITZ, A.; WAGENKNECHT, U.; JEHNICHEN, D.; HAUBLER, L.; HEINRICH, G. **Applied Clay Science**, 38, 153–164, 2008.

CREPALDI, E.L.; TRONTO, J.; CARDOSO, L.P.; VALIM, J.B. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, 211, 103-114, 2002.

CREPALDI, E.L.; PAVAN, P.C.; VALIM, J.B. **Journal of Materials Chemistry**, 10, 1337-1343, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J.B. **Química Nova**, 21, 300-311, 1998.

DAS, D.P.; DAS, J.; PARIDA, K. **Journal of Colloid and Interface Science**, 261, 213–220, 2003.

del ARCO, M.; MALET, P.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V. **Chemistry of Materials**, 11, 624–633, 1999.

del ARCO, M. del; TRUJILLANO, R.; RIVES, V. **Journal of Materials Chemistry**, 8, 761–767, 1998.

del HOYO, C. **Applied Clay Science**, 36, 103–121, 2007.

DELORME, F.; SERON, A.; BIZI, M.; JEAN-PROST, V.; MARTINEAU, D. **Journal of Materials Science**, 41, 4876-4882, 2006.

DIAS, A.; MOREIRA, R. L. **Journal of Applied Physics**, 94, 3414-3421, 2003.

DIAS, A.; SA, R.G.; SPITALE, M.C.; ATHAYDE, M.; CIMINELI, V. S. T. **Materials Research Bulletin**, 43, 1528-1538, 2008.

FEITKNECHT, W. **Helvetica Chimica Acta**, 25, 106-131, 1942.

FROST, R.L.; BAHFENNE, S.; GRAHAN, J.; REDDY, B. J. **Polyhedron**, 27, 2069–2076, 2008.

FROST, R.L.; REDDY, B.J. **Spectrochimica Acta Part A**, 65, 553–559, 2006.

FROST, R. L.; BOUZAIID, J.M.; MUSUMECI, A.W.; KLOPROGGE, J.T.; MARTENS, W.N. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 86, 437–441, 2006.

FROST, R.L.; Musumeci, A.W.; Klopogge, J.T. **Journal of Raman Spectroscopy**, 37, 733-741, 2006.

FROST, R.L.; ERICKSON, K.L. **Spectrochimica Acta Part A**, 61, 2697–2701, 2005.

FROST, R.L.; MUSUMECI, A.W.; MARTENS, W.N. **Journal of Raman spectroscopy**, 36, 925-931, 2005.

FROST, R.L.; MARTENS, W.; DING, Z.; KLOPROGGE, J.T.; JOHNSON, T.E. **Spectrochimica Acta Part A**, 59, 291-302, 2003.

FROST, R.L.; Weier, M.L.; Klopogge, J.T. **Journal of Raman Spectroscopy**, 34, 760-768, 2003.

GAINI L.; LAKRAIMI, M.; SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. **Journal of Hazardous Materials**, 161, 627–632, 2009.

GILLMAN, G. P.; NOBLE, M. A.; RAVEN, M. D. **Applied Clay Science**, 38, 179–186, 2008.

GOH, K.H.; LIM, T.T.; DONG, Z. **Water Research**, 42, 1343-1368, 2008.

GOSWAMEE, R.L.; SENGUPTA, P.; BHATTACHARYYA, K.G.; DUTTA, D.K. **Applied Clay Science**, 13, 21–34, 1998.

GRAUD, E.; RAFGAH, S.; SARAHA, M.; FORANO, C.; PREVOT, V.; LEROUX, F. **Chemistry of Materials**, 20, 1116-1125, 2008.

GUO, Y.; ZHANG, H.; ZHAO, L.; LI, G.D.; CHEN, J.S.; XU, L. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, 1830–1836, 2005.

HANSEN, H. C. B.; KOCH, C. B. **Applied Clay Science**, 10, 5-19, 1995.

HANSEN, H.C. B. **Journal of Solid State Chemistry**, 113, 46-53, 1994.

HAYES, W.; LOUDON, R. **Wiley, New York**, 1978.

HERRERO, M.; LABAJOS, F.M.; RIVES, V. **Applied Clay Science**, 42, 510–518, 2009.

HOSNI, K.; SRASRA, E. **Inorganic Materials**, 44, 742-749, 2008.

HUSSEIN, M. Z. b.; YAHAYA, A. H.; PING, L. M. **Dyes and Pigments**, 63, 135–140, 2004.

HWANG, S.H.; HAN, Y.S.; CHOY, J.H. **Bulletin of Korean Chemical Society**, 22, 1019-1022, 2001.

INACIO, J.; TAVIOT-GUÉHO, C.; FORANO, C.; BESSE, J.P. **Applied Clay Science**, 18, 255–264, 2001.

INDIRA, A.; SRIDHAR, M.A.; PRASAD, J.S.; CAMERON, T.S. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, 209, 440-442, 1994.

INTISSAR, M.; SEGNI, R.; PAYEN, C.; BESSE, J.P.; LEROUX, F. **Journal of Solid State Chemistry**, 167, 508-516, 2002.

KAGUNYA, W.; HASSAN, Z.; JONES, W. **Inorganic Chemistry**, 35, 5970-2974, 1996.

KAGUNYA, W.W. **The Journal Physical Chemistry**, 100, 327-330, 1996.

KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; WATANABE, K.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Applied Clay Science**, 35, 173–179, 2007.

- KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; WATANABE, K.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Applied Clay Science**, 37, 215–219, 2007.
- KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; HOSHI, T.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Separation and Purification Technology**, 51, 272–276, 2006.
- KAMEDA, T.; SAITO, S.; UMETSU, Y. **Separation and Purification Technology**, 47, 20–26, 2005.
- KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; HOSHI, T.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Separation and Purification Technology**, 42, 25–29, 2005.
- KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; HOSHI, T.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Water Research**, 37, 4045–4050, 2003.
- KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Journal of Materials Science Letters**, 21, 1747-1749, 2002.
- KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 341, 1211-1216, 2000.
- KANG, M.R.; LIM, H.M.; LEE, S.C.; LEE, S.H.; KIM, K.J. **The Azo Journal of Materials Online**, 1, 1-13, 2005.
- KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. **Applied Clay Science**, 18, 37–49, 2001.
- KLOPROGGE, J. T.; FROST, R.L. **Journal of Solid State Chemistry**, 146, 506-515, 1999.
- KOVANDA, F.; GRYGAR, T.; DORNICÁK, V.; ROJKA, T.; BEZDICKA, P.; JIRÁTOVÁ, L. **Applied Clay Science**, 28, 121– 136, 2005.
- KOVANDA, F.; KOLOUSEK, D.; CÍLOVÁ, Z.; HULÍNSKY. **Applied Clay Science**, 28, 101– 109, 2005.
- LAL, M.; HOWE, A.T. **Journal of Solid State Chemistry**, 39, 368-376, 1981.
- LAZARIDIZ, N.K.; KARAPANTSIOS, T.D.; GEORGANTAS, D. **Water Research**, 37, 3023-3033, 2003.
- LIN, Y.-H.; ADEBAJO, M. O. J.; KLOPROGGE, T.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. **Materials Chemistry and Physics**, 100, 174-186, 2006.
- LOPEZ, T.; BOSCH, P.; RAMOS, E.; GOMEZ, R.; NOVARO, O.; ACOSTA, D.; FIGUERAS, F. **Langmuir**, 12, 189-192, 1996.
- LOPEZ, T.; RAMOS, E.; BOSCH, P.; ASOMOZA, M.; GOMEZ, R. **Materials Letters**, 30, 279-282, 1997.
- LUKASHIN, A.V.; LUKASHINA, E.V.; ELISEEV, A.A.; BADUN, G.A.; **Doklady Chemistry**, 396, 208–21, 2003.
- MA, R.; LIU, Z.; TAKADA, K.; IYI, N.; BANDO, Y.; SASAKI, T. **Journal American Chemical Society**, 129, 5257-5263, 2007.
- MALHERBE, F.; FORANO, C.; BESSE, J. P. **Journal of Materials Science Letters**, 18, 1217 – 1219, 1999.
- MANJU, G.N., GIGI, M.C., ANIRUDHAN, T.S. **Indian Journal Chemical Technology**, 6, 134–141, 1999.
- MENESES, D. D. S.; GRUENER, G.; MALKI, M.; ECHEGUT, P. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351, 124-129, 2005.
- MENG, J.H.; ZHANG, H.; EVANS, D.G.; DUAN, X. **Chinese Science Bulletin**, 50, 2575–2581, 2005.
- MILLANGE, F.; WALTON, R.I.; LEI, L.; O’HARE, D. **Chemistry of Materials**, 12, 1990-1994, 2000.

- MILLANGE, F.; WALTON, R.I.; O'HARE, D. **Journal of Materials Chemistry**, 10, 1713-1720, 2000.
- MIYATA, S. **Clays and Clay Minerals**, 31, 305-311, 1983.
- MIYATA, S. **Clays and Clay Minerals**, 28, 20-56, 1980.
- NAKAYAMA, H.; WADA, N.; TSUHAKO, M. **International Journal of Pharmaceutics**, 269, 469-478, 2004.
- NEWMAN, S.P.; JONES, W. **New Journal of Chemistry**, 105-115, 1998.
- NEWMAN, S.P.; JONES, W.; O'CONNOR, P.; STAMIREN, D.N. **Journal of Materials Chemistry**, 12, 153-155, 2002.
- NUNES, D.G.; SOARES, A.C.; ROSA, J.J.; RUBIO, J. **XX Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, SC**, 15-18 de Junho de 2004, V.1, seção 04- **Drenagem Ácida de Minas**, 591-598, 2004.
- OBALOVÁ, L.; JIRÁTOVÁ, K.; KOVANDA, F.; PACULTOVÁ, K.; LACNÝ, Z.; MIKULOVÁ, Z. **Applied Catalysis B Environmental**, 60, 289-297, 2005.
- ORTHMAN, J.; ZHU, H.Y.; LU, G.Q. **Separation and Purification Technology**, 31, 53-59, 2003.
- PAVAN, P.C.; CREPALDI, E.L.; GOMES, G.A.; VALIM, J.B. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 154, 399-410, 1999.
- PALMER, S.J.; NGUYEN, T.; FROST, R.L. **Coordination Chemistry Reviews**, 253, 250-267, 2009.
- PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. **Applied Clay Science**, 30, 125-133, 2005.
- PENA, E.Q.; VIEIRA, C.B.; SILVA, C.A.; SESHADRI, V.; ARAÚJO, F.G.S. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, 4, 53-57, 2008.
- PENA, E.Q. 2002. 78 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, 2002.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; MUL, G.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A. **Journal of Materials Chemistry**, 11, 821-830, 2001.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; MUL, G.; MOULIJN, J. A. **Vibrational Spectroscopy**, 27, 75-88, 2001.
- PRÉVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J.P. **Inorganic Chemistry**, 37, 4293-4301, 1998.
- PUTTASWAMY, N.S.; KAMATH, P.V. **Journal of Materials Chemistry**, 7, 1941-1945, 1997.
- RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. **The Journal of Physical Chemistry**, 111, 3411-3418, 2007.
- RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. **Acta Crystallography**. 63, 243-250, 2007.
- RAJAMATHI, M.; NATARAJA, G.D.; ANANTHAMURTHY, S.; KAMATH, P.V. **Journal of Materials Chemistry**, 10, 2754-2757, 2000.
- REICHLER, W.T. **Solid State Ionics**, 22, 135-141, 1986.
- REICHLER, W. T.; KANG, S. Y. EVEHARDT, D. S. **Journal of Catalysis**, 101, 352-359, 1986.

- REIS, M.J. **Dissertação** (Mestrado em Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo, 2004.
- RENAULDIN, G.; RAPIN, J.-P.; ELKAIN, E.; M. FRANCOIS, M. **Cement and Concrete Research**, 34, 1845–1852, 2004.
- RICHARDSON, M. C.; BRATERMAN, P. S. **Journal of Physics Chemistry**, 111, 4209-4215, 2007.
- ROCHA, J.; del RCO, M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M.A. **Journal of Materials Chemistry**, 9, 2499-2503, 1999.
- RODRIGUES, J.C. **Dissertação** (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- SEFTEL, EM; DYININOV, E.; LUTIC, D.; POPOYICI, E.; CIOCOIU, C. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 7, 2869-2874, 2005.
- SEGNI, R.; ALLALI, N.; VIEILLE, L.; TAVIOT-GUÉHO, C.; LEROUX, F. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 67, 1043–1047, 2006.
- SEIDA, Y.; NAKANO, T.; NAKAMURA, Y. **Clays and Clay Minerals**, 50, 525-532, 2002.
- SEIDA, Y.; NAKANO, T. **Water Research**, 36, 1306-1312, 2002.
- SEIDA, Y.; NAKANO, Y. **Water Research**, 35, 2341–2346, 2001.
- SEIDA, Y.; NAKANO, Y. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 34, 906-911, 2001.
- SEIDA, Y.; NAKANO, Y. **Water Research**, 34, 1487-1494, 2000.
- SHANNON, R.D. **Acta Crystallography**, 32, 751-767, 1976.
- SHARMA, U.; TYAGI, B.; JASRA, R.V. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 47, 9588-9595, 2008.
- SIDERIS, P.J.; NIELSEN, U.G.; GAN, Z.; GREY, C.P. **Science**, 321, 113-117, 2008.
- SILVÉRIO, F. **Dissertação** (Mestrado em Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo, 2004.
- TAMURA H, CHIBA J, ITO M, TAKEDA T, KIKKAWA S. **Solid State Ionics**, 172, 607-609, 2004.
- TAYLOR, R.M. **Clay Minerals**, 19, 591-603, 1984.
- TAYLOR, H. F. W. **Mineralogical Magazine**, 37, 338-341, 1969.
- TEZUKA, S.; CHITRAKAR, R.; SONODA, A.; SAKANE, K. **Adsorption**, 11, 751–755, 2005.
- TEZUKA, S.; CHITRAKAR, R.; SONODA, A.; OOI, K.; TOMIDA, T. **Green Chemistry**, 6, 104–109, 2004.
- TIAN, Y.; WANG, G.; LI, F.; EVANS, D.G. **Materials Letters**, 61, 662–1666, 2007.
- TICHIT, D.; COQ, B. **CatTech**, 7, 206-217, 2003.
- TICHIT, D.; Bennani, M.N.; Figueras, F.; Ruiz, J.R. **Langmuir**, 14, 2086–2091, 1998.
- TRONTO, J.; CREPALDI, E.L.; PAVAN, P.C. **Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 356, 227-237, 2001.

TRONTO, J. **Tese** (Doutorado em Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP/São Paulo, 2006.

TSUJI, M.; IKEDA, Y.; SAZARASHI, M.; YAMAGUCHI M.; MATSUNAMI, J.; TAMAURA, Y. **Materials Research Bulletin**, 35, 2109-2121, 2000.

TSUJIMURA, A.; UCHIDA, M.; OKUWAKI, A. **Journal of Hazardous Materials**, 143, 582–586, 2007.

ULIBARRI, M.A.; PAVLOVIC, I.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. **Applied Clay Science**, 10, 131-145, 1995.

ULIBARRI, M.A.; LABAJOS, F.M.; RIVES, V.; TRUJILLANO, R.; KAGUNYA, W.; JONES, W.; **Inorganic Chemistry**, 33, 2592-2599, 1994.

ULIBARRI, M.A.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J. **Applied Clay Science**, 18, 17–27, 2001.

VACCARI, A.; **Catalysis Today**, 41, 53-71, 1998.

VAGVOLGYI, V.; PALMER, S. J.; KRISTOF, J.; FROST, R. L.; HORVATH, E. **Journal of Colloid and Interface Science**, 318, 302–308, 2008.

VATIER, J.; RAMDANI, A.; VITRE, M.T. **Arzneimittel-Forschung**, 443, 514-518, 1994.

VIEILLE, L.; ROUSSELOT, I.; LEROUX, F.; BESSE, J.-P.; TAVIOT-GUEHO, C. **Chemistry Materials**, 15, 4361-4368, 2003.

VIEILLE, L.; TAVIOT-GUEHO, C.; BESSE, J.-P.; LEROUX, F. **Chemistry of Materials**, 15, 4369-4376, 2003.

WANG, J.A.; MORALES, A.; BOKHIMI, X.; NOVARO, O.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. **Chemistry of Materials**, 11, 308-313, 1999.

WANG, J.; KALINICHEV, A.G.; AMONETTE, J.E.; KIRKPATRICK, R.J. **American Mineralogist**, 88, 398-409, 2003.

YANG, W.S.; KIM, Y.; LIU, P.K.T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T.T. **Chemical Engineering Science**, 57, 2945-2953, 2002.

YOSHIOKA, T.; KAMEDA, T.; MIYAHARA, M.; UCHIDA, M.; MIZOGUCHI, T.; OKUWAKI, A. **Chemosphere**, 69, 832–835, 2007.

YUN, S. K.; PINNAVAIA, T. J. **Chemistry of Materials**, 7, 348-354, 1995.

YUN, S. K.; PINNAVAIA, T. J. **Inorganic Chemistry**, 35, 6853-6860, 1996.

ZHAO, Y.; LI, F.; ZHANG, R.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **Chemistry of Materials**, 14, 4286-4291, 2002.

9. ANEXOS

53° Congresso Brasileiro de Cerâmica 2009

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Andiara de Carvalho Vieira, Lumena Cunha Mendes, Roberto Luiz Moreira e Anderson Dias*

***Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, ICEB II, sala 67, Ouro Preto-MG, Brasil, 35400-000.**

Os HDLs foram sintetizados por coprecipitação formando compostos contendo diferentes cátions M+2 (Mg, Mn, Ca, Co, Zn, Ni) e M+3 (Al) contendo cloreto como ânion interlamelar. Observou-se forte influência das substituições químicas nos modos de vibração em medidas espectroscópicas. O conjunto de bandas produzidas evidenciou uma estrutura fortemente correlacionada com o raio iônico dos cátions divalentes presentes nas camadas lamelares. As medidas Raman mostraram uma complexa estrutura de bandas influenciadas pela mudança do cátion divalente nas frequências de vibração. Como verificado pelo FTIR, os modos de vibração apresentaram diminuição das frequências mostrando que a estrutura de bandas vibracionais dos HDLs é alterada com a troca do cátion divalente. Os resultados indicaram que as moléculas de água e os ânions interlamelares estão fortemente coordenados com as camadas lamelares influenciando diretamente na estabilidade dos HDLs. A diversidade e substituição química tornam esses materiais bastante versáteis quanto as suas características e aplicações como trocadores aniônicos e adsorventes.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DO TIPO HIDROTALCITA: ANÁLISE MORFOLÓGICA

Lumena Cunha Mendes, Andiara de Carvalho Vieira, Anderson Dias*

***Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, ICEB II, sala 67, Ouro Preto-MG, Brasil, 35400-000**

Materiais do tipo hidrotalcita têm sido sintetizados através do método de coprecipitação sob condições distintas de temperatura e pH. Esses compostos são formados pelo empilhamento de camadas de hidróxidos mistos divalentes (Mg, Mn, Ca, Co, Zn, Ni) e trivalente (Al) contendo ânions (Cl/H₂O) hidratados entre as camadas. Através de DRX, observou-se a precipitação bem sucedida dos HDLs por meio dos picos basais que caracterizam esses materiais como lamelares. Os resultados de DRX e análise térmica mostraram que os compostos produzidos são diferentes no que diz respeito à cristalinidade, ordenação estrutural e quantidade de moléculas de água dentro da estrutura dos compostos. Os resultados obtidos pelo MEV mostraram que os compostos apresentam forte tendência a aglomeração, além de grande homogeneidade química. As isotermas obtidas, através da adsorção de nitrogênio (B.E.T), evidenciaram que os materiais possuem poros cilíndricos com uma extremidade fechada, característicos de estruturas mesoporosas.

Synthesis and Properties of Chemically-Substituted Hydrotalcites

Andiara C. Vieira¹; Roberto L. Moreira²; Anderson Dias¹

¹Dept. of Chemistry-UFOP; ²Dept. of Physics-UFMG, BRAZIL., anderson.dias@iceb.ufop.br

Hydrotalcites [M₂Al₂(OH)₆Cl₂·4H₂O (M= Mg, Ni, Zn, Co, Mn and Cu)] were prepared by the coprecipitation method. The influences of chemical substitution on the vibrational modes (stretching, bending and lattice modes) were studied by FTIR and Raman scattering. Stretching, bending, and lattice mode frequencies showed a decreasing tendency for increasing ionic radii. These results are related to strongly coordinated water and chloride ions besides highly structured hydroxide layers, which present a direct influence on the chemical stability of the hydrotalcites.

INTRODUCTION

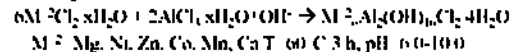
Hydrotalcites are formed by the stacking of positively charged layers of divalent and trivalent cations, containing in the interlayer spaces anions and water molecules.

General formula: [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₆]·A⁻_{2x/3}·mH₂O

According to their properties, hydrotalcites can be applied in a wide variety of areas, such as anionic exchangers and adsorbents. The objectives of this work were the synthesis and the structural analysis of chemically-substituted hydrotalcites with chloride anions in the interlayers.

EXPERIMENTAL

Hydrotalcites were synthesized by chemical coprecipitation, according to the reaction:

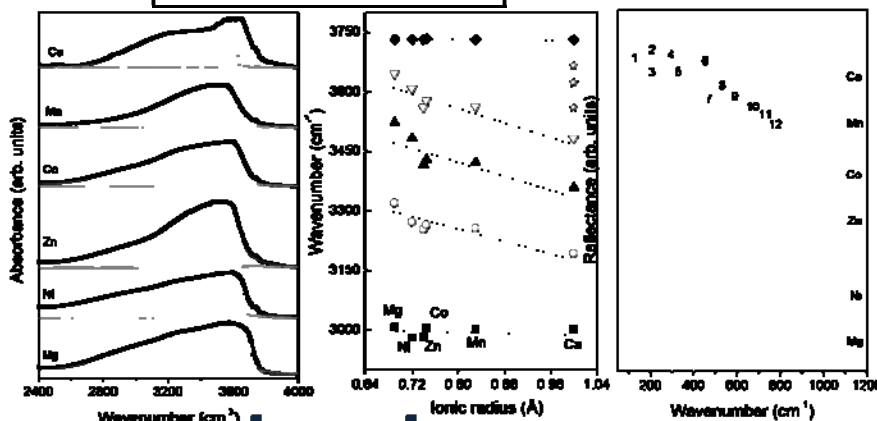


✓XRD Shimadzu D-6000 → single-phase, crystalline materials
 ✓DTA TG TA SDT 2960 → release of water molecules in the interlayer and dehydroxylation of the hydroxide layers

✓FTIR Nexus 470 (Nicolet) and D48 (Bomem)

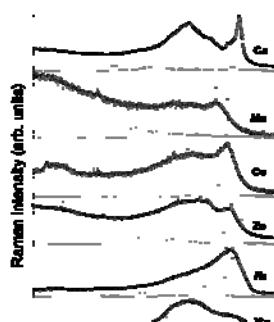
✓Raman Horiba Jobin-Yvon LABRAM-HR

RESULTS AND DISCUSSION



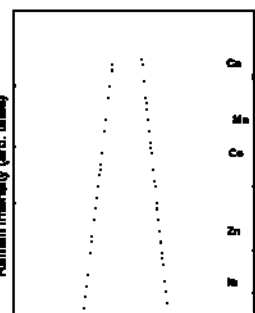
The low frequencies can reveal phenomena related to lattice vibrations, particularly the motions of the hydroxyl octahedra, which is directly associated with the chemical composition inside the main hydroxide layers.

The influence of the chemical changes on the vibrational modes showed that strongly coordinated water and anions besides highly structured hydroxide layers have a direct influence on the stability of the hydrotalcites.



✓3530-3670 cm⁻¹ and 3450-3600 cm⁻¹ → Me₂OH and Al₂OH stretching
 ✓3360-3500 cm⁻¹ and 3250-3400 cm⁻¹ → MeAl₂OH and Me₂AlOH
 ✓3150-3250 cm⁻¹ → OH stretching vibrations of water
 ✓2800-2870 cm⁻¹ → vibrations of the water hydrogen bonded to the chloride anion

Bands influenced by the divalent cations slight decreasing tendency in frequency with the increasing ionic radius for the band around 550 cm⁻¹, while the opposite behavior was verified for the mode around 470 cm⁻¹.



Raman scattering and Fourier-transform infrared spectroscopy of $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me=Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrotalcites

Andiara C. Vieira,[‡] Roberto L. Moreira[§] and Anderson Dias^{*,‡}

[‡] *Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, ICEB II, Sala 67, Ouro Preto-MG, 35400-000, Brazil*

[§] *Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, Belo Horizonte-MG, 30123-970, Brazil*

Hydrotalcites of general formula $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me=Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were prepared by the coprecipitation method. X-ray diffraction, thermal analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy and Raman scattering were employed to study the structural features of these materials. Particularly, the influences of different chemical composition on the vibrational modes (stretching, bending and lattice modes) were studied in detail. The compounds were produced with different crystallinity, ordering degree, and number of water molecules inside interlayers. Zinc hydrotalcite seems to be the most crystalline among the investigated materials without stacking faults, while Mg and Ni materials presented the lower ordering degree, crystallite sizes and additional stacking faults. FTIR and Raman results demonstrated evidence of a complex band structure strongly correlated to the cationic radius, particularly the lattice vibrations at lower frequencies. Stretching, bending, and lattice mode frequencies showed a decreasing tendency for increasing ionic radii, which are related to decreasing bond strengths. These results could be related to strongly coordinated water and chloride ions besides highly structured hydroxide layers, which present a direct influence on the chemical stability of the hydrotalcites.

Introduction

Hydrotalcites are a class of hydroxyl-hydrated compounds formed by chemical substitution of divalent ions of the brucite-like octahedral layers by trivalent ions. This change results in positive charges, which must be balanced by anions together with water molecules arranged in interlayers alternating with the octahedral sheets.¹ These materials are also known as anionic clays or layered double hydroxides (LDH) of general formula $[\text{M}^{+2}_{1-x}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{-m}]_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, in which the cations are located in the center of octahedra formed by six hydroxyl groups.² The metal octahedra share edges to form two-dimensional sheets that can now stack to build a tri-dimensional network linked by anions and water molecules, which exhibit chemical interactions mainly due to hydrogen bonds. These materials have attracted much attention in the last 20 years due to the huge potential for application in many areas of materials chemistry.³ Also, LDH have been largely employed in pharmaceutical and biological industries, and medicine.⁴⁻¹⁰ For example, hydrotalcites was recently intercalated with pharmaceutical agents aiming to enhance their chemical and stereochemical stabilities through host-guest interactions towards better storage and delivery systems.¹¹

From the chemical point of view, the main function of these materials is their ability to accommodate different combinations of cations, which means different environments in the brucite-like layers and, thus, different chemical affinities in the interlayers. Particularly, these unlimited chemical changes allow a large variety of anionic species together with water molecules to enter inside the layers and, consequently, singular scientific and technological applications can be achieved.¹² Many published works involve the structural aspects of the hydrotalcites, which define their final applications.¹³ Emphasis must be given to the interesting works of Frost et al.,¹⁴⁻¹⁹ which are devoted to the study of LDH materials, either synthetic or natural. Other papers show the morphological aspects and their relationship with industrial applications, like adsorbents and catalysts.²⁰⁻²² In order to study the structural properties of hydrotalcite materials, conventional techniques like X-ray diffraction, thermal analysis, infrared spectroscopy and Raman scattering have been used. Considering the scientific and technological importance of LDHs, more sophisticated techniques are now being employed with new interesting results thus demonstrating an extra effort to increase the structural knowledge on these compounds.²³

Nearly all the hydrotalcites studied in literature, including the natural samples, involve the combination of divalent cations with aluminum and carbonate as guest anion.²⁴⁻²⁶ Other works deal

*Corresponding author. Tel.: +55-31-3559-1716.
E-mail: anderson_dias@iceb.ufop.br

with mineral samples studying Fe, Cr and Mn as trivalent cation, but also with carbonates as guest anion.²⁷⁻²⁹ Hydrotalcites containing sulfate and, particularly, chloride ions as interlayer anions are less common,³⁰⁻³² except for the Ca-hydrocalumite type materials, which are largely used in cement chemistry with sulfate anions in the interlayers.³³ In this work, a sequence of hydrotalcites were chemically synthesized with different divalent cations in the formula $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me=Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The aim was to study the structural properties of this series of compounds containing chloride ions in the interlayers. To the best knowledge of the authors, there are no reports on the synthesis and spectroscopic properties of $\text{Mn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hydrotalcites. For the structural analyses of the obtained materials, X-ray diffraction, DTA/TG, Fourier-transform infrared spectroscopy and Raman scattering were employed. Nevertheless, our approach differs from most of the common approaches found in the literature. Measurements in the far-infrared region were carried out in all samples in the frequency range 50-700 cm^{-1} , which shows an advance in the knowledge of the lattice vibrations of these materials as publications on this subject are rare.^{34,35} Also, for the mid-infrared region, our efforts involved the acquisition of data using varying means (transmission, diffuse reflectance, and specular reflectance, in vacuum or nitrogen purged atmosphere) in order to analyze and distinguish surface aspects from bulk characteristics.

Experimental

Hydrotalcites of nominal composition $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me=Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized by chemical coprecipitation. Stoichiometric amounts of high purity (P.A.) divalent metal chlorides, AlCl_3 and NaOH were separately dissolved in distilled water and mixed by vigorous stirring. The metal concentration in the solution was maintained at 2 mol/L during precipitation (pH=10). The synthesis occurred at 60°C, for 3 hours, followed by filtration, washing (deionized water, 18.2M Ω .cm) and drying (at 70°C, in low-humidity environment). The resulting liquid and the precipitated solids were both chemically analyzed by inductively coupled plasma (ICP-OES) in Spectra CIROS CCD equipment. The solid samples were stored in sealed desiccators to prevent any water or CO_2 adsorption. Elemental chemical analysis indicated that the molar ratios of divalent cation and aluminum in the precipitated samples were in perfect agreement with the theoretical value (Me/Al=3 and Ca/Al=2). Special care was taken to verify the experimental values of Me and Al concentrations, since stoichiometric

deviations could lead to erroneous interpretation of all subsequent results.

The crystal structure and phase purity of the as-synthesized samples were studied by X-ray diffraction (XRD) using a Shimadzu D-6000 diffractometer with graphite monochromator and a nickel filter in the 2θ range 5-70° (step 0.02°2 θ), operating with $\text{FeK}\alpha$ radiation ($\theta = 0.19360$ nm), 40 kV, 20 mA (the results were automatically converted to $\text{CuK}\alpha$ radiation for data treatment and manipulation). Simultaneously thermal analyses were carried out with a DTA/TG (TA Instruments SDT 2960), from room temperature to 1100°C, under nitrogen atmosphere and heating rates of 20°C/min. Around 7 mg of each sample were weighed and placed in an alumina crucible. Raman spectra were collected in back-scattering configuration by using a Horiba/Jobin-Yvon LABRAM-HR spectrometer, equipped with a 632.8 nm line of a helium-neon ion laser (power of 18 mW) as an excitation source, 600 and 1800 grooves/mm diffraction gratings, Peltier-cooled CCD detector and a confocal Olympus microscope (100 \times objective). An edge filter was used to stray light rejection (Rayleigh scattered light). Repeated analyses were done beginning with very low laser powers, in order to avoid phase transformations, the power was incrementally increased after each set of analyses. In this way, untouched surfaces were studied for determination of the better signal/noise ratio without creation of new phases through laser heating of the samples in the presence of oxygen (air). The best conditions for analyses, including a slight defocusing of the laser, were found at 0.18 mW of laser power through 10 accumulations of 30 s each. The obtained spectra were corrected by the Bose-Einstein thermal factor.³⁶

Fourier transform infrared (FTIR) spectra in the mid-infrared region (500-4000 cm^{-1}) were collected in different configurations in two distinct equipments. The first one, was a Nexus 470 (Nicolet) equipped with a SiC (Globar) source, Ge-coated KBr beamsplitter, and liquid-nitrogen-cooled HgCdTe detector. All spectra were obtained under nitrogen purge, with 4 cm^{-1} of spectral resolution, by averaging 64 scans. For this set of data, three different configurations were employed: (i) samples were deposited onto an aluminum plate that served also as a reference mirror and were analyzed in a Centaurus microscope (10 \times magnification, 150 \times 150 μm^2 probed region) in the reflection mode (the spectra are indeed absorption/reflection); (ii) pellet samples were produced by weighing 200 mg of spectroscopic grade KBr powder (Aldrich) previously dried (overnight) together with around 2 mg of each sample (1% by mass), which were finely ground, mixed and pressed under vacuum in order to form disks of 13 mm of diameter for

transmission mode (a pure KBr pellet was prepared and used as a reference material); (iii) finally, the hydrotalcites were studied by using a SpectraTech diffuse reflectance (DRIFT) accessory, by putting a few amounts of each material in a sample cup mounted in the DRIFT accessory to obtain reflection data (in this case, a gold mirror was employed as reference).

A second set of FTIR data was collected in a Bomem equipment, model DA8-02. In the mid-infrared region (500 to 4000 cm^{-1}), a SiC lamp was used as infrared source along with a Ge-coated KBr beamsplitter and a liquid nitrogen-cooled HgCdTe detector. In the far-infrared range (50-600 cm^{-1}), the SiC source, a 6 μm coated Mylar hypersplitter,[®] and a liquid helium-cooled Si-bolometer were used. The mid-infrared spectra were collected in transmission mode using KBr:sample pellets prepared according to the same procedures cited above. Far-infrared (FIR) measurements were conducted in samples prepared as pressed-disks (150 MPa) by using a SpectraTech fixed-angle specular reflectance accessory (external incidence angle of 11.5°). All measurements in this equipment were performed under vacuum at a pressure of 10^{-4} bar and a resolution of 4 cm^{-1} . The reflectivity spectra were evaluated by means of standard Kramers-Kronig analysis.

Results and Discussion

Figure 1 presents the XRD patterns of the hydrotalcites obtained by chemical coprecipitation. The results showed that single-phase materials were produced with general formula $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me=Mg, Ni, Zn, Co, and Mn), which means that all syntheses were successful. For Ca-containing samples, hydrocalumite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - a subgroup of the layered materials, was obtained.³⁷ The hydrocalumite compounds were nicely described by Kirkpatrick et al.^{35,38} and Renaudin et al.,^{33,39,40} which showed a structural phase transition from rhombohedral to monoclinic structure depending upon the carbonate contamination level. For our Ca-containing samples, the monoclinic structure is present and was indexed by the ICDD card 42-0558. All other samples could be indexed according to their chemical compositions by the available ICDD cards 19-0748 (Mg), 55-0039 (Ni), and 57-0045 (Zn). Unfortunately, there are no existing ICDD cards for Co and Mn hydrotalcites. As a general trend, sharp and relatively symmetric reflections for the basal planes (003) and (006), beside broad and asymmetric reflections for the non-basal (012), (015), and (018) planes are seen. The results for the basal planes indicate that the materials are crystalline, although constituted by small crystallites. Radha et al.¹³ consider that the basal planes are merely an indication of the extent

of the crystal growth along the stacking direction. On the other hand, the non-basal planes of the family (0*kl*) could suggest the presence of stacking faults in the structure of the hydrotalcites.^{13,41} In the present work, samples with Mg and Ni present the broadest basal peaks among the samples produced, indicating smaller crystallites. Asymmetric peaks in the region around $34^\circ 2\theta$ caused an overlap of the planes (009)/(012) and could indicate the presence of stacking faults. For zinc hydrotalcites (see Figure 1), it is possible to discern both peaks, while for all other samples the asymmetry is observed. According to Hines et al.,⁴² the analysis of the (006) basal planes could indicate the presence of carbonates together with chloride ions in the hydrotalcites. These authors showed that multiple peaks associated with this basal plane represent distinct basal spacings, which correspond to chloride rich and carbonate rich regions within a given sample. In our samples, this behavior was not observed for any hydrotalcite, which is an indication of more uniform, single-phase materials.⁴²

According to Radha et al.¹³ and Bellotto et al.,⁴¹ broad and asymmetric (01*l*) reflections are a consequence of stacking faults which occur during the precipitation process. These planar defects contribute to the thermodynamic stability of the hydrotalcites and can also facilitate the inclusion of anions in the interlayers.⁴¹ It can be observed that the peaks (01*l*) showed in Figure 1 present non-uniform broadening, thus indicating that the periodicity in the stacking direction was lost. This behavior could be due to the random insertion of water molecules or chloride ions inside interlayer spaces, or even due to the so-called “*turbostraticity*”. This kind of disorder was studied by our group in birnessite-type compounds⁴³ and represents the incorporation of anions whose symmetry does not match the symmetry of the interlayer sites.^{13,41} In view of that, careful attention must be given to the interpretation of the XRD data, for example when using the Scherrer’s equation to obtain the crystallite size.¹³ It has been shown by many authors that the precipitation pH has an important role on the amount of stacking faults present in a given hydrotalcite compound.⁴¹ Also, as explained above, depending on the symmetry of the anion, the hydrotalcites produced can exhibit turbostratic disorder. In this work, we did not intend to study these effects, so the chemical preparation was carried out in identical conditions of temperature, time and pH. However, for the Zn-hydrotalcite a highly ordered material without stacking faults could be obtained (Figure 1 shows intense, symmetric peaks for this sample). It is believed that this result is due to the enhancement of the temperature at which nucleation takes place for this sample rather than due to crystal growth or any order-disorder

phenomena.¹³ In other words, similar results could be obtained for all other samples in different higher temperatures.

The cell parameters were calculated by using XRD data and correlated to the chemical composition: the *a*-parameter represents the average cation-cation distance within the brucite-like layers and can be obtained by $a = 2d_{110}$; the *c*-parameter is related to the thickness of the brucite-layer and the interlayer distance, and can be better determined by the formula $c = 3/2(d_{003} + 2d_{006})$.²⁴ The observed interplanar spacings used for the determination of the cell parameters were corrected using Si as an external standard, ICDD card 27-1402. The results are displayed in Table 1, showing that different chemical compositions have produced hydrotalcites with different cell parameters, depending on the ionic radii (compiled from Bellotto et al.⁴¹ and Shannon⁴⁴), as expected. An increasing tendency for increasing ionic radii, except for the Mg-containing material, can be observed for all cell parameters. It is important to note that the ionic radii of Ni, Co and Zn are very close for a coordination number equal to six (octahedral coordination),^{41,44} which sometimes complicates the interpretation of the XRD data. Nevertheless, the calculated cell parameters of all samples are in agreement with those reported in the literature.^{13-19,24,25,30,41} The understanding of the structural properties for all the hydrotalcites produced in the present work can only be achieved after we have discussed the thermal analysis and spectroscopic data. Particularly, the higher cell parameters for Mg hydrotalcite could be attributed to the contamination from carbonate ions, as will be shown in the next paragraphs.

Thermal analyses revealed endothermic peaks (DTA signal) together with weight losses in the thermogravimetric profiles (TG), as expected. These hydration-dehydration dynamics are typical in hydrotalcites, which contain water molecules and hydroxyl groups in their structure.^{19,24,45-47} Kirkpatrick et al.⁴⁵⁻⁴⁷ studied the hydration energies of these systems as a function of different intercalated species, showing that they are directly related to the electrostatic interactions and the H-bonding into the structure. For our samples, the dehydration behavior was studied aiming to correlate with the structural features analyzed through optical spectroscopic techniques. The peaks in DTA profiles (transition temperatures) are in perfect agreement with the derivative of the weight loss (TG) for all samples. If the quantification of the water molecules for each hydrotalcite could be determined, the results would help us to interpret the XRD and spectroscopic data. Figure 2 presents the TG curves and their respective DTA signal for all materials. The values for the two main transition temperatures and weight losses are indicated in Table 1, beside the

quantification of the water molecules in the interlayers. The two main sharp transitions are of special interest, since they are related to the release of the water molecules present in the interlayer (for some samples, these releases occur as several steps) and to the process of dehydroxylation of the hydroxide layers.^{42,48} The other transitions (shoulder peaks) correspond to the disintegration or collapse of the hydrotalcite structure and also decarbonation towards the final oxide phase.^{24,42,48} It is important to note that the temperatures for this last thermal phenomenon (final collapse of the hydrotalcite structure) occurred at around 500°C, 400°C, 800°C and 700°C, for Zn, Co, Mn, and Ca compounds, respectively.

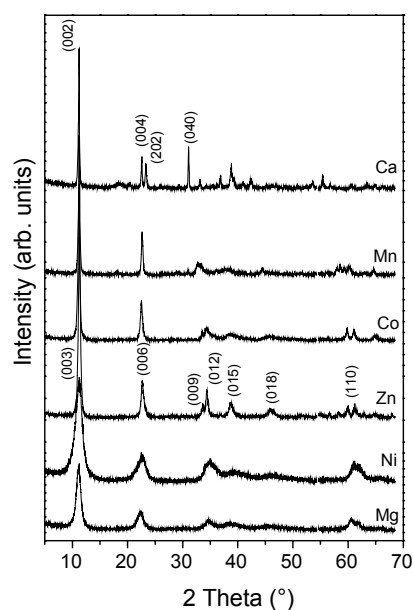


Figure 1. XRD data for the hydrotalcites obtained by chemical synthesis at 60°C. The main crystallographic planes are indicated for the hydrocalumite $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and Zn hydrotalcite $[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ compounds.

The release of water molecules permits one to determine the number of units present in the interlayers. As can be seen in Figure 2 and Table 1, the first weight loss occurred at around 100°C (between 94 and 129°C, for Mn and Ca hydrotalcites), while the second one occurred in the range 219-410°C (Mn/Co and Mg) and corresponds to the dehydroxylation of the brucite-like sheets. For Mg and Ni-containing materials, the weight losses were higher than expected from the nominal compositions (four water molecules). It is believed that these additional losses could be due to the decarbonation process (assumed as an impurity). In the following paragraphs, spectroscopic data will help to explain this assumption. Firstly, a brief discussion concerning the distance between the observed temperature

transitions in our hydrotalcites must be given. Depending on the atmosphere employed, these transitions can move and become closer if, for example, air is used as a decomposition atmosphere.^{24,48} In this work, the heating process was conducted under a nitrogen atmosphere. Samples with Mg and Ni presented the largest differences between 1st and 2nd transitions (300°C and 230°C, respectively). No losses could be observed between the main transitions, which could be an indication of very stable structures. The hydrotalcites with Zn and Ca present similar differences of about 130°C, exhibiting four and two water molecules in their interlayers, respectively. Mn- and Co-containing materials present the closest transition temperatures (100-110°C). A similar behavior was previously verified in Co hydrotalcites with carbonates,^{24,48} and was attributed to the presence of Co⁺² in the brucite-like sheets, which can be easily oxidized. It is believed that the same type of oxidation could occur with Mn ions, thus destabilizing the hydrotalcite structures of these compounds.

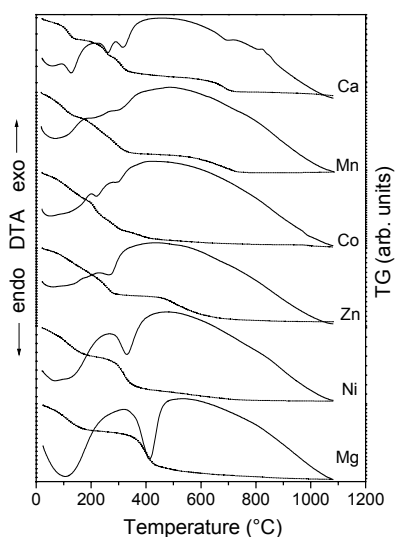


Figure 2. Thermal analysis of the hydrotalcites as function of composition. DTA signal (solid curves) and weight losses (dotted curves) are indicated in arbitrary units only for qualitative comparison. Transition temperatures as well as quantification of water molecules are given in Table 1.

Now, the results from FTIR measurements will be presented and discussed. Figure 3 presents a set of mid-infrared data obtained by using different configurations and equipments: transmission mode (Fig.3a, Bomem), and DRIFT mode (Fig.3b, Nicolet). In a preliminary analysis, all spectra looked similar and, in fact, presented the same expected bands for a hydrotalcite material. However, our samples have chloride ions in the interlayers and the results presented a band at around 1380 cm⁻¹, which is a

fingerprint of free carbonate ions. The other bands are related to hydroxyl and water molecules, which will be discussed later. The main difference between the spectra is the intensity of the free carbonate mode at 1380 cm⁻¹: measurements carried out using nitrogen purged atmosphere (Nicolet) present the most intense bands, while the equipment working under vacuum (Bomem) exhibit less intense bands for all samples at this frequency. The samples containing Mn, Zn and Ca appear to have no carbonates. It is believed that the presence of carbonate is due to physisorbed CO₂ on the samples's surface during analysis/manipulation, as often reported for layered double hydroxides owing to their basic character. It is important to note that all spectra obtained from DRIFT measurements (Fig. 3b) have strong free carbonate bands, which can be understood if we consider that this technique is very sensitive to surface species if compared with the transmission mode. These preliminary results have led us to a more realistic interpretation of the transmission spectra.

In view of the results discussed above, we believe that air open or nitrogen purged FTIR equipment is not quite adequate to study hydrotalcites, which present the ability to adsorb water and carbonates from atmosphere during analysis. Although the relative humidity around the samples become very low because of the dry environment (N₂ purge) in the Nicolet equipment, it is possible that some water or carbonate could be present at the moment of analysis. Thus, a new set of transmission data was obtained in the Bomem equipment in freshly prepared samples (KBr pellets), which were immediately stored in sealed desiccators. The samples were placed in an auto-sampler installed in the Bomem equipment and submitted to vacuum for the measurements. This procedure assured that all samples under analysis present the same atmosphere, without any carbonates or water molecules. The new transmission data were converted to absorbance and a detailed band component analysis was undertaken. Figure 4 presents the band component analysis of the hydroxyl-stretching region between 2400 and 4000 cm⁻¹ for all hydrotalcites. For that, Lorentzian lines are frequently employed to fit the experimental data, since they contain physical arguments which better describe this spectroscopic data.⁴⁹ As can be seen, five Lorentzian bands could fit the experimental data. For Ca-hydrocalumite, eight modes were used to fit the experimental curve (this sample exhibits a different crystal structure, monoclinic, space group *C2/c*). It is important to note that one of the difficulties of studying the hydroxyl-stretching region by FTIR is the overlap between the water stretching and the cation hydroxyl stretching regions.

Table 1. Cell parameters calculated from XRD, transition temperatures and weight losses (observed and calculated) determined by thermal analyses as function of chemical composition and cationic radii for all hydrotalcites.

Divalent cation	Nominal Composition	Ionic radius (Å)	Cell parameters (Å)		Cell volume (Å ³)	T ₁ (°C)	Observed WL ₁ (%)	Calculated WL ₁ (%)	Observed # H ₂ O	T ₂ (°C)	WL ₂ (%)
			<i>A</i>	<i>c</i>							
Mg	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ ·4H ₂ O	0.69	3.1072	23.8980	199.81	110/110	16.0	11.7	4.5	410/401	14.0
Ni	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ ·4H ₂ O	0.72	3.0452	23.5587	189.19	106/111	13.0	8.8	4.4	331/319	17.0
Zn	Zn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ ·4H ₂ O	0.74	3.0830	23.4966	193.41	127/130	8.0	8.4	3.8	265/257	15.0
Co	Co ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ ·4H ₂ O	0.745	3.0880	23.6562	195.35	106/112	8.9	8.8	4.1	219/212	7.0
Mn	Mn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ ·4H ₂ O	0.83	3.1114	23.5932	197.80	94/101	8.0	9.0	3.9	219/234	13.0
Ca	Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl ₂ ·2H ₂ O	1.00	-	-	-	129/119	10.7	12.8	1.8	257/254	7.4

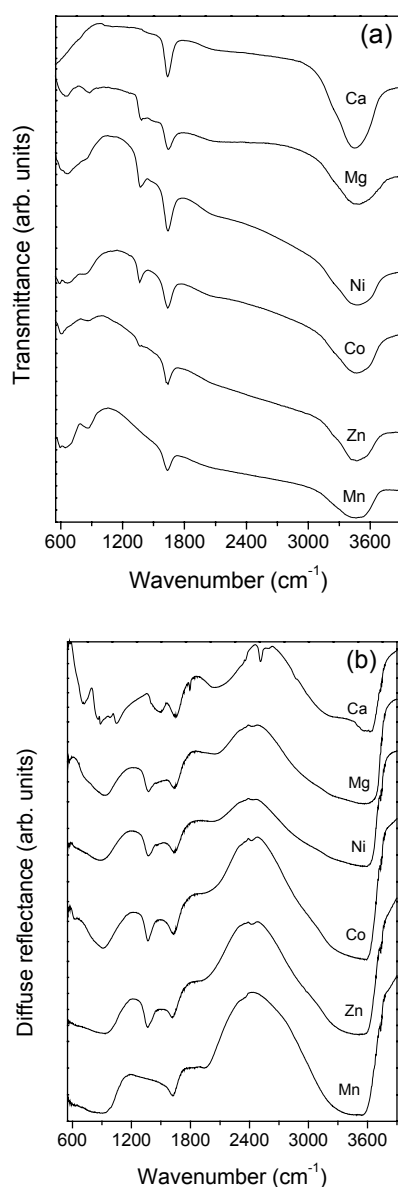


Figure 3. MID-infrared data for the hydrotalcite materials obtained in different configurations and equipments: (a) transmission mode in Bomem equipment, and (b) DRIFT mode in Nicolet equipment.

For our samples, the first band occurred at around 3000 cm⁻¹ and can be attributed to the interaction between chloride anions and water molecules in the interlayers.^{14,16,50,51} Figure 5 presents the frequency as a function of the ionic radius for all modes fitted by band component analysis. For this first mode at 3000 cm⁻¹, no influence by the cation on its frequency could be detected. The second band occurred in the range 3200-3300 cm⁻¹ (Figure 4) and shows a slight decreasing tendency for higher ionic radius. This mode could be assigned to hydrogen-bonded interlayering water,^{14-16,50,51} and its behavior can be understood based on the assumption of decreased strength in strong interactions between the interlayer water and the hydroxide layers with volume cell increase. The other bands between 3360-3520 cm⁻¹ and 3480-3640 cm⁻¹ exhibit the same trend as above: decreasing frequencies with the increase in the cationic radii. These two modes are frequently related to adsorbed water bounded to the surface of the hydrotalcites.^{14-16,48,40} In our case, the observed behavior could be a consequence of this adsorption on the metal-hydroxyl layers, thus varying their interaction when the divalent cation change. Corroborating our results, Frost et al.^{14,50} propose that the water in hydrotalcites is not present simply as adsorbed or space filling water but, on the contrary, is hydrogen strongly bonded to the hydrotalcite structure. In the next paragraphs, the results from Raman scattering will help us to understand the vibration modes in the range 3350-3650 cm⁻¹. The last band occurred at 3730 cm⁻¹ and can be attributed to non-hydrogen bounded water,^{14,16,50,51} which is unexpected for our samples, since all analyses were conducted under vacuum. Due to strong overlap between OH-stretching regions for either M-OH of the hydroxide layers and OH-bands of water, a band component analysis was conducted in the OH-bending region, as explained below.

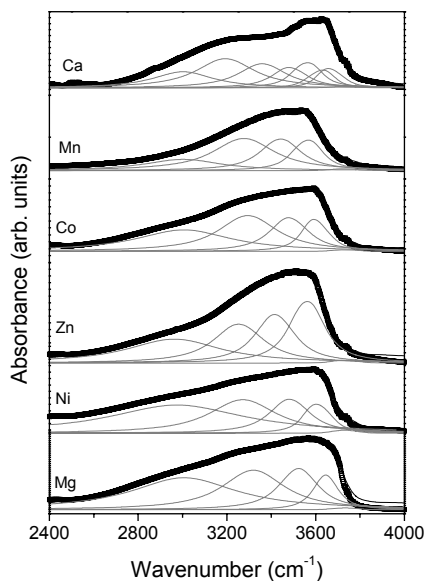


Figure 4. FTIR results for the hydroxyl-stretching region (2400-4000 cm^{-1}) for all hydrotalcites. The experimental data (scattered squares) was fitted (black solid line) by a sum of five Lorentzian lines (gray curves).

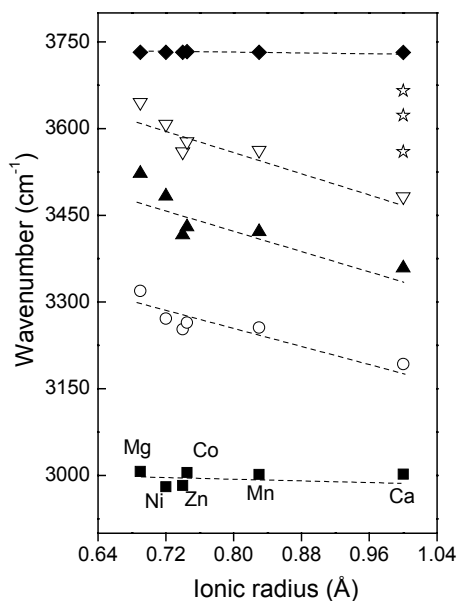


Figure 5. Hydroxyl stretching frequencies obtained by FTIR as a function of the ionic radius for the hydrotalcites. Extra-modes for Ca-containing material are indicated by stars.

Figure 6 presents the FTIR absorption spectra for all samples also obtained under vacuum in the Bomem equipment, in the frequency region 1000-2000 cm^{-1} . For all samples, six bands were employed to fit the experimental data. Indeed, the first one contributes only by a tail which is necessary to obtain a real description of the overall OH-bending region. As it can be seen, the structure of bands is qualitatively similar, but differences in frequency can be easily detected. Figure 7 presents

the depicted frequencies from the fits in the OH-bending region, as a function of divalent cations. The OH-bending modes from water molecules occur at 1650-1670 cm^{-1} and 1590-1630 cm^{-1} , with a slight decreasing tendency as the ionic radii increase. These frequencies are influenced by the cation present in the hydrotalcite structure, although the non-hydrogen bonded water, which gave rise to the bands in the range 1590-1630 cm^{-1} is expected to be non-influenced by the changes in the composition. We believe that this behavior is due to the fact that some type of interaction must be occurring. According to Frost et al.,^{14,16,50,51} the position of water bending vibration provides a measure of the bond-strength of the water molecules, either chemical or physical, to the hydrotalcite surfaces or also to the interlayer anions. Bands occurring at frequencies above 1650 cm^{-1} are indicative of coordinated water and chemically bonded water, while frequencies below 1630 cm^{-1} indicate not tightly bound molecules.^{14,16,50,51} The bending modes found in higher frequencies are related with the hydroxyl stretching bands at around 3000 cm^{-1} (see Figures 4 and 5, and discussion above), while the bands below 1630 cm^{-1} are associated with the stretching vibrations at around 3300 cm^{-1} .

The modes observed below 1600 cm^{-1} are difficult to analyze, because of the possible presence of carbonate ions. Although the synthesis of our samples include only chloride ions, it is also possible that carbonate ions could enter the interlayers during synthesis. These carbonates could not be detected by chemical analyses and were considered as an impurity of the hydrotalcites produced. The frequencies where typical carbonate bands occur agree well with those observed in our samples.^{14,24,48} However, fitting of the data could not define a tendency or a behavior as clearly verified by the water molecules. It is believed that all types of carbonate ions are present: softly bound and tightly bound, as also observed by other authors.^{24,48} Particularly, the band in the range 1320-1380 cm^{-1} appears to show some regular variation with changing in the composition, especially for Mn and Zn ions. Frost et al.^{14,16,50,51} assign this band to the carbonate associated with the hydroxyl stretching unit of the divalent cation (Me-OH). In any case, the presence of carbonates was unexpected and also undesirable. The irregular variation of composition for the three bands between 1300 and 1600 cm^{-1} are in our opinion an indication of different amounts of ions present in each material, and also different interactions among the species inside the structure. These results will be discussed later together with the results from Raman scattering, which will help us to understand these points.

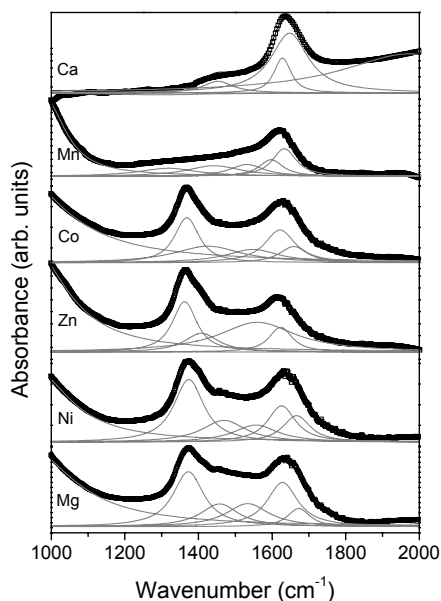


Figure 6. FTIR results for the hydroxyl-bending region (1000-2000 cm^{-1}) for all hydrotalcites. The experimental data (scattered squares) were fitted (black solid line) by a sum of six Lorentzian lines (gray curves).

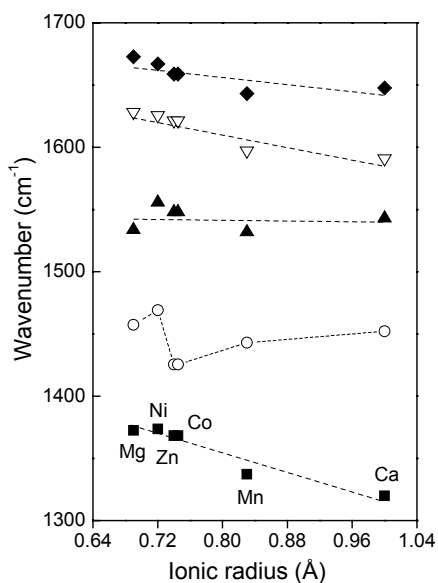


Figure 7. Hydroxyl bending frequencies obtained by FTIR as a function of the ionic radius for the hydrotalcites.

To obtain a complete description of the structure of our samples, FIR measurements were conducted in the frequency range 50-800 cm^{-1} . To the best knowledge of the authors, this is the first FIR analysis conducted in materials with compositions $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me=Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wang et al.³⁴ studied chloride Mg/Al hydrotalcites by FIR and molecular dynamic modeling, their results formed the basis of our interpretation. Also,

there are many interesting preliminary results from Kirkpatrick et al.^{35,38,52-54} on molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal hydrotalcites. Based on computer simulations, these authors compared their models to X-ray data and results from Cl-35 NMR experiments. In this work, the low frequencies studied by FIR can reveal phenomena related to lattice vibrations, particularly the motions of the hydroxyl octahedra, which is directly associated with the chemical composition inside the main hydroxide layers. Also, as pointed out by Wang et al.,³⁴ movements related to intermolecular vibrations, either translational or rotational, can be detected and studied in samples containing water molecules and anions in the interlayers. The hydrotalcite structure is rhombohedral ($R\bar{3}m$, $Z=3$) and was studied in detail by Bellotto et al.⁴¹, Richardson and Braterman.⁵⁵ By using group-theoretical approaches for the D_{3d} space group and determined Wyckoff atomic positions, these authors obtained the irreducible representations for the different hydrotalcites. However, it was surprising that the number of modes is much smaller than what follows from the Wyckoff sites of all the atoms of the unit cell (in principle, many active-bands could be expected). It is important to note that these hydrotalcites can exhibit very disordered structures, which can break the selection rules and activate prohibited modes in either infrared or Raman spectroscopies. In view of that, our analysis followed the assignment preliminary established by Wang et al.³⁴, Richardson and Braterman⁵⁵ as a start point to understand the influence of the chemical composition on the lattice vibration modes.

Figure 8 presents FIR results for all hydrotalcites obtained by coprecipitation. As can be seen, similar spectra can be observed with differences in position and, mainly, intensity and width of band. Special attention was taken during peak picking procedures in order to obtain a reliable set of data. Hydrotalcites with Ca, Mn and Zn exhibit the most intense and narrower bands among all materials, which could be an indication of a higher ordering degree. The sample with Ca (*hydrocalumite*) presents a different band structure in comparison with the other hydrotalcites, which is because of its diverse crystal structure (monoclinic, $C2/c$). Mg-containing materials present a dominant reflection band close to 400 cm^{-1} , as also verified by Wang et al.,³⁴ probably due to a high level of disorder. A careful visual inspection in all samples indicated that twelve modes could be identified (Figure 8 displays only the numbered bands for the Mn sample, as a guide for the readers). Bands below 120 cm^{-1} are hard to identify, although it is possible to see a band at 93

cm⁻¹ for the Ca sample, which could be assigned to Ca vibration in the *z*-direction (A_{2u} mode) together with Al and OH motions in the *xy*-plane (E_u). The band observed at 125 cm⁻¹ for the Zn material and at 123 cm⁻¹ for the Mn sample could be related to Zn-(Mn-) vibrations along *z*-axis (A_{2u}) without significant contribution from Al and OH motions. In this case, the little reduction in frequency could be attributed to a size-effect, once Mn ions are larger than Zn ions (it is difficult to establish a tendency because this band was observed clearly only in these two samples). The next band, observed around 170 cm⁻¹ is due to Al vibrations along *z*-direction (A_{2u}) with a lesser participation of divalent cation and OH (E_u). The band in the range 190-195 cm⁻¹ is attributed to vibrations of chloride ions in the *xy*-plane. The mode varying in the range 225-240 cm⁻¹ is due to Me and Al vibrations in the *xy*-plane (E_u), while the band between 245-280 cm⁻¹ is related to O of OH motions in the *xy*-plane (E_u). The bands occurring between 320 and 360 cm⁻¹ are difficult to assign due to strong overlap with motions of H atoms. Wang et al.³⁴ assign this band to a complicated, cooperative motion of H of H₂O in the *xy*-direction, H of OH in *z*-axis overlapped with Me vibrations (A_{2u}), Al (E_u), and O in the distorted hydroxide octahedra. The main mode involving only OH groups occurs in the range 370-405 cm⁻¹ and corresponds to motions of both H and O atoms towards *z*-axis.³⁴ In addition, the modes related to H vibrations of OH groups in the *xy*-plane take place as a group of very broad, low intensity bands between 420-680 cm⁻¹. The movements can be attributed to complete or partial rotations of H atoms around *z*-axis, while the OH remains at the same angle to the *xy*-plane (E_u).^{34,55}

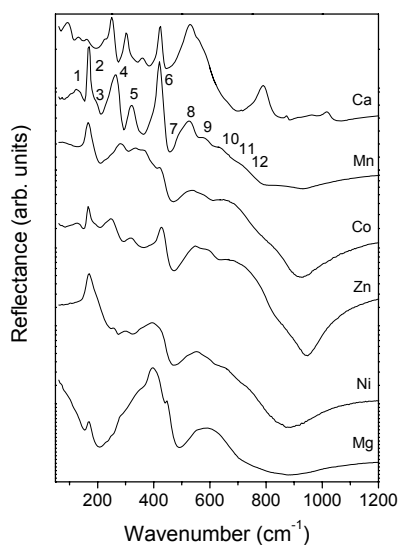


Figure 8. FIR results (reflectance) for all hydrotalcites obtained by coprecipitation. The bands numbered for the Mn-containing samples are less evident but also present in other samples.

After preliminary presentation and assignment of all bands observed in the hydrotalcites, a careful analysis was conducted in order to understand the influence of the chemical composition on these vibrational lattice modes. The infrared reflectance spectra displayed in Figure 8 were subjected to the Kramers-Krönig analysis.³⁶ The real part of the optical conductivity and the imaginary part of the inverse dielectric function were computed and analyzed in detail. These optical functions were studied because they give respectively the values of the *TO* (transverse) and *LO* (longitudinal) mode frequencies. These values can be compared with those obtained from visual inspection of the raw data in Figure 8 with the advantage of studying individual phonon contributions without any physical inconsistency. For lattice vibrations, two possibilities could be found: (i) variations due to molecular mass (heavier ions induce downshifts) and (ii) variations due to ionic radius or bond-strength (smaller ions induce up shifts). Figure 9 presents the most intense *TO* bands observed after Kramers-Krönig analysis, numbered similarly as in Figure 8 as a function of increasing cationic radius, which illustrate the size-effect for many modes. This effect can help us to understand which modes are clearly influenced by chemical composition of the hydroxide layers. The results for the *LO* frequencies are the same, as expected. In general, for frequencies below 300 cm⁻¹ (Fig. 9a), no size effects could be identified. Particularly, the band at 170 cm⁻¹ showed no size influence, which is due to the fact that this mode is related to Al motions. The positions of the bands #3 and #4 in Figure 8 are not showed in Figure 9 due to low accuracy for their determination through Kramers-Krönig analysis. The next mode around 250 cm⁻¹ (#5) showed no tendency with ionic radius, while all other modes above 300 cm⁻¹ presented a clear decreasing tendency for increasing cationic radius (see Figs. 9b and 9c, for modes from #6 to #12. The results of the band #9 were also omitted because of low accuracy in the determination of *TO* positions). Another possibility for the modes not correlating to the size of the cations inside the structure could be due to a mass-effect, i.e., the mode frequencies decrease as the mass of the cation increases. Indeed, we have verified that the mass-effect holds for the band around 250 cm⁻¹ (#5), which is related to motions in the *xy*-plane (E_u modes) of divalent ions and Al beside strongly coordinated OH ions (see explanation above). All other bands presented no evident mass-effects.

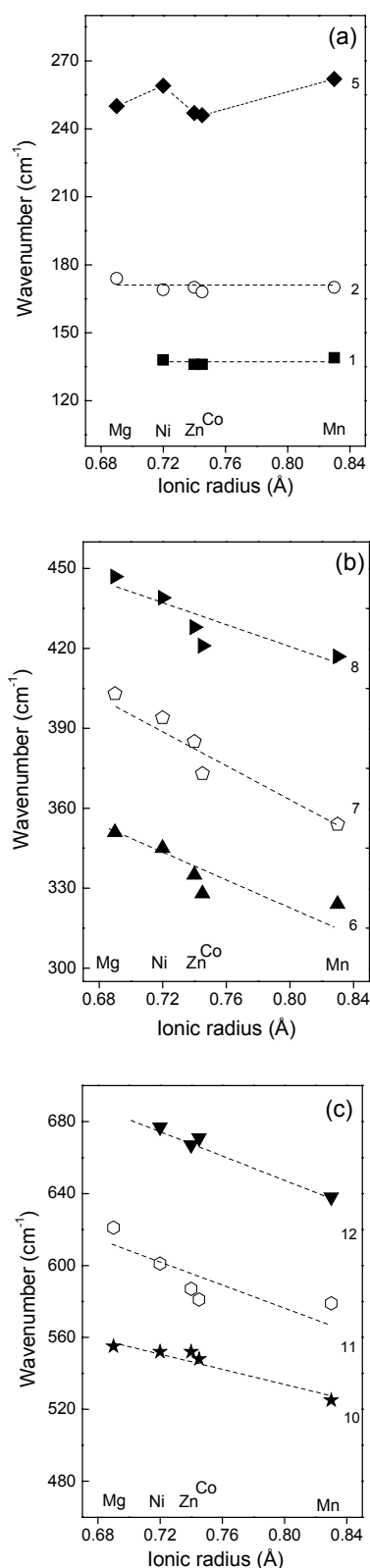


Figure 9. Bands observed in FIR spectra for all hydrotalcites as a function of ionic radius illustrating the size-effect: (a) 120-280 cm⁻¹; (b) 300-450 cm⁻¹; and (c) 480-680 cm⁻¹. The straight lines are guide for the eyes.

The results from infrared spectroscopy discussed above brought new information about

our chemically substituted hydrotalcites. However, it is well-known that this technique presents difficulties in clearly distinguishing the water hydroxyl stretching bands with those of hydroxyls bound to cations.^{14,34,41,48,51} Although our results have helped to understand the band structure of the hydrotalcites, including all care taken during the analyzes in order to minimize the effects of water absorption, a careful analysis by using Raman scattering was also carried out. Figure 10 presents the results of the Raman scattering spectra for all the hydrotalcites in the OH stretching region (2800-3800 cm⁻¹). As can be seen, a complex band structure with significant differences between the samples means that it is necessary to analyze the experimental data by using band component analysis. Careful analysis was conducted in order to obtain reliable results. Figure 10 shows the results for the fitting procedures, where six Lorentzian bands can be seen in all spectra (Ca-containing hydrotalcites required eight bands to fit the experimental data). According to Lin et al.,⁵¹ Richardson and Braterman,⁵⁵ the hydroxide layers can be assumed to be composed of many tripod units of Me₃OH, such as Me₃OH (Me=divalent cation), Al₃OH, Al₂MeOH, Me₂AlOH (called Me₃-coordinated and Me₂Al-coordinated units). For hydrocalumite compounds, the tripod units would be Ca₃OH, Al₃OH, Al₂CaOH, and Ca₂AlOH. There is a statistical number of permutations, which is a function of the composition, but always with the most intense bands due to Me₃OH and Al₃OH.^{51,55} It is also expected that the intensity ratio between these vibrations reflects the same cation ratio given by the composition (Me/Al=3 or Ca/Al=2, in our case).

Based on these assumptions, the two bands observed at 3530-3670 cm⁻¹ and 3450-3600 cm⁻¹ could be assigned to the Me₃OH and Al₃OH stretching vibrations. The modes observed at 3360-3500 cm⁻¹ and 3250-3400 cm⁻¹ could be attributed to MeAl₂OH and Me₂AlOH, respectively, since the areas for the last band are higher (remember that Me/Al=3 and Ca/Al=2). The band observed at 3050-3250 cm⁻¹ can be ascribed to OH stretching vibrations of water, while the last mode at 2800-2870 cm⁻¹ may be attributed to vibrations of the water hydrogen bonded to the chloride anion. Lin et al.,⁵¹ Richardson and Braterman⁵⁵ also attribute this band to water molecules acting as both acceptor or donor of hydrogen bonds, which are formed between the Me₃OH units and the chloride anions (also called “highly structured water”). After understanding the stretching vibrations in the hydrotalcite structure, it is important to analyze the influence of the chemical composition in the hydroxide layers. Figure 11 shows the depicted positions of the bands listed above as a function of the chemical composition (for increasing ionic radius). The results are undoubtedly a clear picture

of the influence of cationic change on the vibrational frequencies: higher ionic radius promotes the decreasing of all frequencies as a result of the lower bond-strengths. The reduction verified in the vibrational frequency is substantial, thus showing that the hydrotalcites are very sensitive to composition.

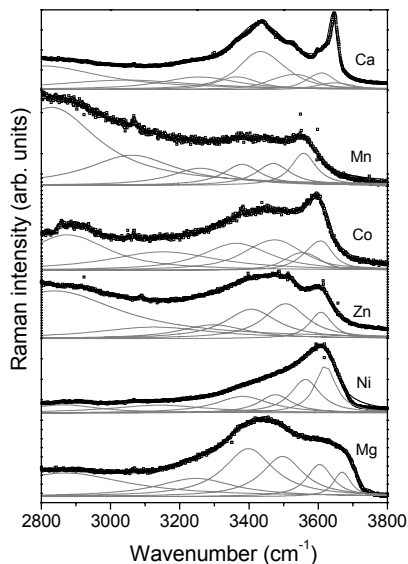


Figure 10. Raman scattering results for all the hydrotalcites in the OH-stretching region (2800-3800 cm^{-1}). The experimental data (scattered squares) were fitted (black solid line) by a sum of six Lorentzian lines (gray curves). Ca-containing material was fitted by eight Lorentzian curves.

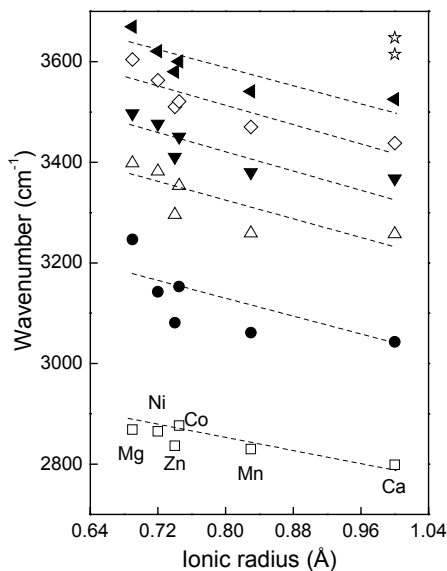


Figure 11. Hydroxyl-stretching frequencies (2800-3800 cm^{-1}) obtained by Raman scattering as a function of the ionic radii for the hydrotalcites. Extra-modes for the Ca sample are indicated by stars.

Finally, the Raman spectra of the region 200-1750 cm^{-1} are shown in Figure 12. The most

relevant bands are located at around 470 cm^{-1} (A_{1g}) and 560 cm^{-1} (E_g), which correspond to symmetric vibrations of Al-OH bond.⁴⁸ It is also noticeable that a little contamination with carbonates could not be discarded due to the appearing of a band at 1060 cm^{-1} (CO_3^{2-} symmetric stretching vibration) in Mg, Ni and also Zn samples.^{14,16,48,50,51} Other carbonate-related bands, in particular the antisymmetric stretching vibration around 1390 cm^{-1} , were not observed in our samples. This result confirms the low-contamination level with carbonates. A decreasing contamination of carbonates could be assumed in the following order: Mg > Ni > Zn. This result can be associated with the observations from thermal analysis, where the weight losses for the Mg and Ni materials were higher than the calculations from the nominal composition. Co-, Mn-, and Ca-containing samples presented no band at 1060 cm^{-1} , which is an indication of no contamination by carbonates, as also verified by FTIR measurements. Sampieri et al.⁵⁶ reported the carbonate-phobic character of Zn and Mn-Al nitrated hydrotalcites, showing that this behavior is because of the poor basicity (electronegativity) of the brucite-like layers. We believe that the same behavior could be expected for all other materials, i.e., the different basicity could produce different carbonate-phobic character depending upon the chemical composition. In this sense, Mg-containing compound could be less phobic (more electronegative) and, thus, could exhibit a higher tendency to carbonate contamination.

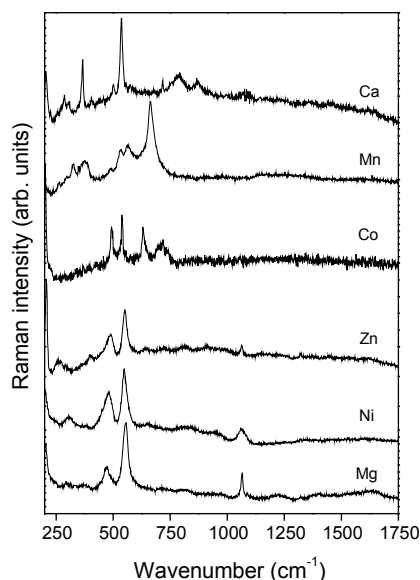


Figure 12. Raman spectra in the region 200-1750 cm^{-1} for the chemically substituted hydrotalcites.

Figure 12 also shows low-intensity, broad bands occurring below 400 cm^{-1} and also above 600 cm^{-1} for Co, Mn and Ca hydrotalcites. It is believed that these higher-frequency bands could be related to oxidation of the samples during

analysis, which is difficult to avoid even at low laser-power levels.⁴³ Figure 13 focuses the Raman modes between 400 and 650 cm^{-1} for all samples, which are related to Al-OH vibrations, as explained above. For these bands, a slight decreasing tendency was observed in frequency of increasing ionic radius for the band around 550 cm^{-1} , while the opposite behavior was verified for the mode around 470 cm^{-1} . This result confirms the supposition by many authors in the hydrotalcite literature that these bands possibly could be influenced by the divalent cations.^{48,50} Similar results were previously observed by Pérez-Ramirez et al.⁴⁸ for Ni and Co hydrotalcites with nitrate ions in the interlayer. However, the authors did not comment on this behavior, probably because only two chemically substituted samples were studied.

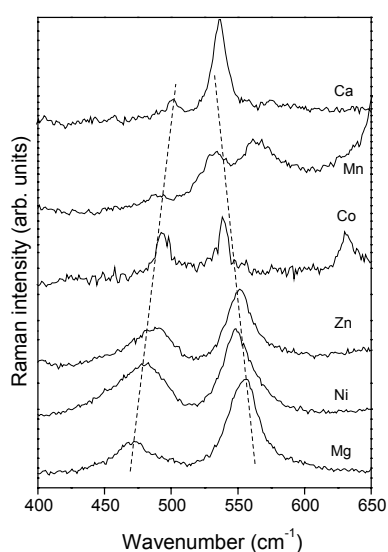


Figure 13. Raman spectra of the Al-OH vibrations for all samples as a function of cationic radii. The arrows are guide for the eyes, showing the opposite behavior for the two main bands.

A final remark concerns the so-called memory effect exhibited by these compounds. As pointed out by Pérez-Ramirez et al.⁵⁷⁻⁵⁹ and Millange et al.,⁶⁰ there exists a strong influence of the divalent cation on the thermal decomposition and on the subsequent reconstruction of the hydrotalcite structure. Once we have determined and assigned the main vibrational features of these materials, a natural extension of this work is to use the optical spectroscopic techniques, FTIR and Raman scattering, to investigate the memory effect of the hydrotalcites. These studies are now in progress in our laboratories and will be communicated in a forthcoming paper.

Conclusions

Hydrotalcites of general formula $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized at

60°C. Crystalline, single-phase materials were obtained and studied by techniques such as XRD, thermal analysis, infrared and Raman spectroscopy. A description of the structure of all samples produced was accomplished by correlating the results of all techniques employed. Particularly, the influence of the chemical changes on the vibrational modes was established. XRD and thermal analyses showed that the hydrotalcites produced are different as regards to their crystallinity, order, and number of water molecules inside the interlayers. Zinc hydrotalcite was interpreted as the most crystalline among the produced materials without stacking faults, while Mg and Ni materials presented a higher number of water molecules, broader, and asymmetric XRD peaks, which were attributed to their lower ordering, crystallite size and stacking faults. The best FTIR results were obtained in closed, evacuated equipment, evidencing a band structure strongly correlated to the ionic radii of the cations present in the hydrotalcites. In particular, lattice vibrations were accessed and discussed, thereby expanding the knowledge of these materials. Raman spectroscopy showed a complex band structure, which is also related to the cationic radius. As also verified by FTIR, stretching, bending, and lattice modes decreased their frequencies for increasing cationic radii, which are related to decreasing bond strengths. The results showed that strongly coordinated water and chloride ions besides highly structured hydroxide layers have a direct influence on the stability of the hydrotalcites. It was observed that transition and decomposition temperatures varied largely for different chemical compositions.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support from CNPq, FINEP and FAPEMIG.

References and Notes

- (1) Renaudin, G.; François, M. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Comm.* 1999, 55, 835.
- (2) Renaudin, G.; François, M.; Evrard, O. *Cement Concrete Res.* 1999, 29, 63.
- (3) Greenwell, H. C.; Jones, W.; Coveney, P. V.; Stackhouse, S. J. *Mater. Chem.* 2006, 16, 708.
- (4) Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; De Paula, C. C.; Valim, J. B. *Molec. Cryst. Liquid Cryst.* 2001, 356, 227.
- (5) Choy, J. H.; Choi, S. J.; Oh, J. M.; Park, T. *Appl. Clay Sci.* 2007, 36, 122.
- (6) Del Hoyo, C. *Appl. Clay Sci.* 2007, 36, 103.
- (7) Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Park, J. S.; Jeong, Y. J.; Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Park, J. S.; Jeong, Y. J.; Portier, J. J. *Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1399.
- (8) Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Jeong, Y. J.; Park, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 4042.
- (9) Kriven, W. M.; Kwak, S. Y.; Wallig, M. A.; Choy, J. H. *MRS Bull.* 2004, 29, 33.

- (10) Kwak, S. Y.; Kriven, W. M.; Wallig, M. A.; Choy, J. H. *Biomaterials* 2004, 25, 5995.
- (11) Wei, M.; Pu, M.; Guo, J.; Han, J. B.; Li, F.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *Chem. Mater.* 2008, 20, 5169.
- (12) Goh, K. H.; Lim, T. T.; Dong, Z. *Water Res.* 2008, 42, 1343.
- (13) Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. *Acta Crystallogr Sect. B-Struc. Sci.* 2007, 63, 243.
- (14) Frost, R. L.; Martens, W.; Ding, Z.; Klopogge, J. T.; Johnson, T. E. *Spectrochim. Acta Part A-Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2003, 59, 291.
- (15) Frost, R. L.; Adebajo, M. O.; Erickson, K. L. *Spectrochim. Acta Part A-Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2005, 61, 613.
- (16) Frost, R. L.; Reddy, B. J. *Spectrochim. Acta Part A-Molec. Biomolec. Spectrosc.* 2006, 65, 553.
- (17) Vagvolgyi, V.; Palmer, S. J.; Kristof, J.; Frost, R. L.; Horvath, E. J. *Colloid Interf. Sci.* 2008, 318, 302.
- (18) Palmer, S. J.; Soisonard, A.; Frost, R. L. J. *Colloid Interf. Sci.* 2009, 329, 404.
- (19) Palmer, S. J.; Frost, R. L.; Nguyen, T. *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 250.
- (20) Ritter, J. A.; Ebner, A. D. *Sep. Sci. Technol.* 2007, 42, 1123.
- (21) Tichit, D.; Coq, B. *Cattech.* 2003, 7, 206.
- (22) Occelli, M. L.; Olivier, J. P.; Auroux, A.; Kalwei, M.; Eckert, H. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4231.
- (23) Sideris, P. J.; Nielsen, U. G.; Gan, Z. H.; Grey, C. P. *Science* 2008, 321, 113.
- (24) Pérez-Ramírez, J.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. J. *Mater. Chem.* 2001, 11, 821.
- (25) Delorme, F.; Seron, A.; Bizi, M.; Jean-Prost, V.; Martineau, D. J. *Mater. Sci.* 2006, 41, 4876.
- (26) Sharma, U.; Tyagi, B.; Jasra, R. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 9588.
- (27) Bocclair, J. W.; Braterman, P. S. *Chem. Mater.* 1999, 11, 298.
- (28) Géraud, E.; Rafqah, S.; Sarakha, M.; Forano, C.; Prevot, V.; Leroux, F. *Chem. Mater.* 2008, 20, 1116.
- (29) Obalova, L.; Jiratova, K.; Kovanda, F.; Pacultova, K.; Lacny, Z.; Mikulova, Z. *Appl. Catal. B-Environm.* 2005, 60, 289.
- (30) Lombardo, G. M.; Pappalardo, G. C. *Chem. Mater.* 2008, 20, 5585.
- (31) Kameda T.; Yoshioka, T.; Watanabe; K.; Uchida, M.; Okuwaki, A. *Appl. Clay Sci.* 2007, 37, 215.
- (32) Mostarih, R.; de Roy, A. J. *Phys. Chem. Solids.* 2006, 67, 1058.
- (33) Renaudin, G.; Segni, R.; Mentel, D.; Nedelec, J. M.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C. J. *Adv. Concrete Technol.* 2007, 5, 299.
- (34) Wang, J. W.; Kalinichev A. G.; Amonette, J. E.; Kirkpatrick, R. J. *Amer. Mineral.* 2003, 88, 398.
- (35) Kirkpatrick, R. J.; Kalinichev, A. G.; Wang, J.; Hou, X.; Amonette, J. E. In: *The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides, CMS Workshop Lectures, Vol. 13.* Klopogge, J. T., Ed. The Clay Mineral Society: Aurora, CO, 2005; pp. 239-85.
- (36) Hayes, W.; Loudon, R. *Scattering of light by crystals*, Wiley, New York, 1978.
- (37) Vieille, L.; Rousselot, I.; Leroux, F.; Besse, J. P.; Taviot-Guého, C. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4361.
- (38) Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J.; Cygan, R. T. *Am. Mineral.* 2000, 85, 1046.
- (39) Renaudin, G.; Kubel, F.; Rivera, J. P.; Francois, M. *Cement Concrete Res.* 1999, 29, 1937.
- (40) Renaudin, G.; Rapin, J. P.; Elkaim, E.; Francois, M. *Cement Concrete Res.* 2004, 34, 1845.
- (41) Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaim, E. J. *Phys. Chem.* 1996, 100, 8527.
- (42) Hines, D. R.; Solin, S. A.; Costantino, U.; Nocchetti, M. *Phys. Rev. B* 2000, 61, 11348.
- (43) Dias, A.; Sá, R. G.; Spitale, M. C.; Athayde, M.; Ciminelli, V. S. T. *Mater. Res. Bull.* 2008, 43, 1528.
- (44) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976, 32, 751.
- (45) Kumar, P. P.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 3841.
- (46) Wang, J. W.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2006, 70, 562.
- (47) Kumar, P. P.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 13517.
- (48) Pérez-Ramírez, J.; Mul, G.; Moulijn, J. A. *Vib. Spectrosc.* 2001, 27, 75.
- (49) Maddams, W. F. *Appl. Spectrosc.* 1980, 34, 245.
- (50) Klopogge, J. T.; Frost, R. L. *J. Solid State Chem.* 1999, 146, 506.
- (51) Lin, Y. H.; Adebajo, M. O.; Klopogge, J. T.; Martens, W. N.; Frost, R. L. *Mater. Chem. Phys.* 2006, 100, 174.
- (52) Hou, X. Q.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2078.
- (53) Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.* 2002, 14, 3539.
- (54) Hou, X. Q.; Bish, D. L.; Wang, S. L.; Johnston, C. T.; Kirkpatrick, R. J. *Am. Mineral.* 2003, 88, 167.
- (55) Richardson, M. C.; Braterman, P. S. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 4209.
- (56) Sampieri, A.; Fetter, G.; Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Solid State Sci.* 2007, 9, 394.
- (57) Pérez-Ramírez, J.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Mater. Res. Bull.* 2001, 36, 1767.
- (58) Pérez-Ramírez, J.; Abello, S.; van der Pers, N. M. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 870.
- (59) Pérez-Ramírez, J.; Abello, S.; van der Pers, N. M. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3642.
- (60) Millange, F.; Walton, R. I.; O'Hare, D. O. J. *Mater. Chem.* 2000, 10, 1713.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)