

OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DA SÍNTESE DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg/Al COMO MATERIAIS AD(AB)SORTIVOS PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS, BIOLÓGICAS E CATALÍTICAS

Caio Gentil do Nascimento Silva¹, Vinicius Alevato Neves¹, Joice Florenço Bomfim²,
Jaqueline Dias Senra² e Luiz Fernando Brum Malta¹

1. Laboratório de Química Supramolecular e de Sólidos, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
2. Grupo de Estudos em Síntese e Catálise, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são baseados em uma rede de hidróxidos metálicos $M^{2+}:M^{3+}$ podendo ser 4:1, 3:1 e 2:1. Assim são produzidas cargas positivas dentro da lamela balanceadas por ânions no espaço interlamelar, sendo assim um trocador aniônico. Tal propriedade permite a inserção de espécies aniônicas para promover, por exemplo, catálise heterogênea, remoção de metais pesados e liberação controlada de princípios ativos. Para realizar tais aplicações efetivamente, o material deve apresentar alta área superficial e cristalinidade e baixo teor de carbonato (para facilitar a troca iônica). O HDL de Mg/Al foi sintetizado aplicando a abordagem do pH variável. Para otimização das condições de síntese do material utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 . Os parâmetros variados foram o isolamento do precipitado (centrifugação [+] ou filtração [-]); lavagem com água Milli-Q (sim [+] ou não [-]); e razão molar Mg:Al (3:1 [+] ou 2:1 [-]). A partir dos resultados de difratometria de raios X de pó (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) concluiu-se utilizando-se o tamanho médio de cristalito e a proporção relativa entre os sinais de íons CO_3^{2-} e NO_3^- no IV que a menor quantidade de carbonato associada a uma maior cristalinidade ocorre quando o material coprecipitado de HDL Mg:Al 2:1 é isolado utilizando-se o procedimento de filtração. O incremento adicional da área específica pode ser conseguido com o tratamento hidrotérmico adicional, o que foi conseguido em 6 horas de tratamento sob atmosfera de N_2 para diminuição no conteúdo de carbonato intercalado.

Palavra-chave: Hidróxido duplo lamelar, Otimização multivariada, Difratometria de raios-X e Espectroscopia no infravermelho.

ABSTRACT

Layered double hydroxides are based on a network of metallic hydroxides $M^{2+}:M^{3+}$ which can be 4:1, 3:1 and 2:1. Thus, positive charges are produced inside the hydroxide layer balanced by anions in the interlayer space, making it an anion exchanger. This property allows the insertion of anionic species to promote, for example, heterogeneous catalysis, removal of heavy metals and controlled release of active principles. To carry out such applications effectively, the material must have high surface area and crystallinity and low carbonate content (to facilitate ion exchange). Mg/Al LDH was synthesized by applying the varying pH approach. To optimize the conditions for the synthesis of the material, a 2^3 factorial design was used. The varied parameters were the isolation of the precipitate (centrifugation [+] or filtration [-]); Milli-Q water washing (yes [+] or no [-]); and Mg:Al (3:1 [+] or 2:1 [-]) molar ratio. From the results of powder X-ray diffraction (DRX) and infrared spectroscopy (FTIR), it was concluded from the average crystallite size and the relative proportion between the CO_3^{2-} and NO_3^- obtained from IR signals that the less carbonate associated with greater crystallinity occurs when the co-precipitated material as Mg:Al 2:1 is isolated using the filtration procedure. Further increment of the specific area can be achieved with additional hydrothermal treatment, which was achieved in 6 hours of treatment under N_2 atmosphere to decrease the intercalated carbonate content.

Keywords: Layered double hydroxide, Multivariate optimization, X-rays diffraction and Infrared spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos sólidos de fórmula $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2A^{n-}x/n \cdot \delta H_2O$, com uma estrutura característica (Figura 1) composta por lamelas de hidróxidos de cátions metálicos bi (M^{II}) e trivalentes (M^{III}) – $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ – e espaços interlamelares povoados por ânions (A^{n-}) e moléculas neutras – $[A^{n-}x/n]^{x-} \cdot \delta H_2O$. Sua estrutura é descrita partindo-se da brucita ($Mg(OH)_2$), um mineral constituído de lamelas bidimensionais de octaedros de Mg^{2+} e OH^- que compartilham arestas e vértices, na qual a inserção de cátions trivalentes na estrutura provoca um excesso de carga positiva que é compensado pela presença de ânions no espaço interlamelar. Assim HDLs são argilas aniônicas (capazes de trocar ânions). Seu primeiro mineral descoberto foi a hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) em 1842, portanto quando são encontrados na natureza são chamadas de hidrotalcitas, e por muitas vezes seus equivalentes sintéticos são chamados de “compostos tipo hidrotalcita” (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 2012).

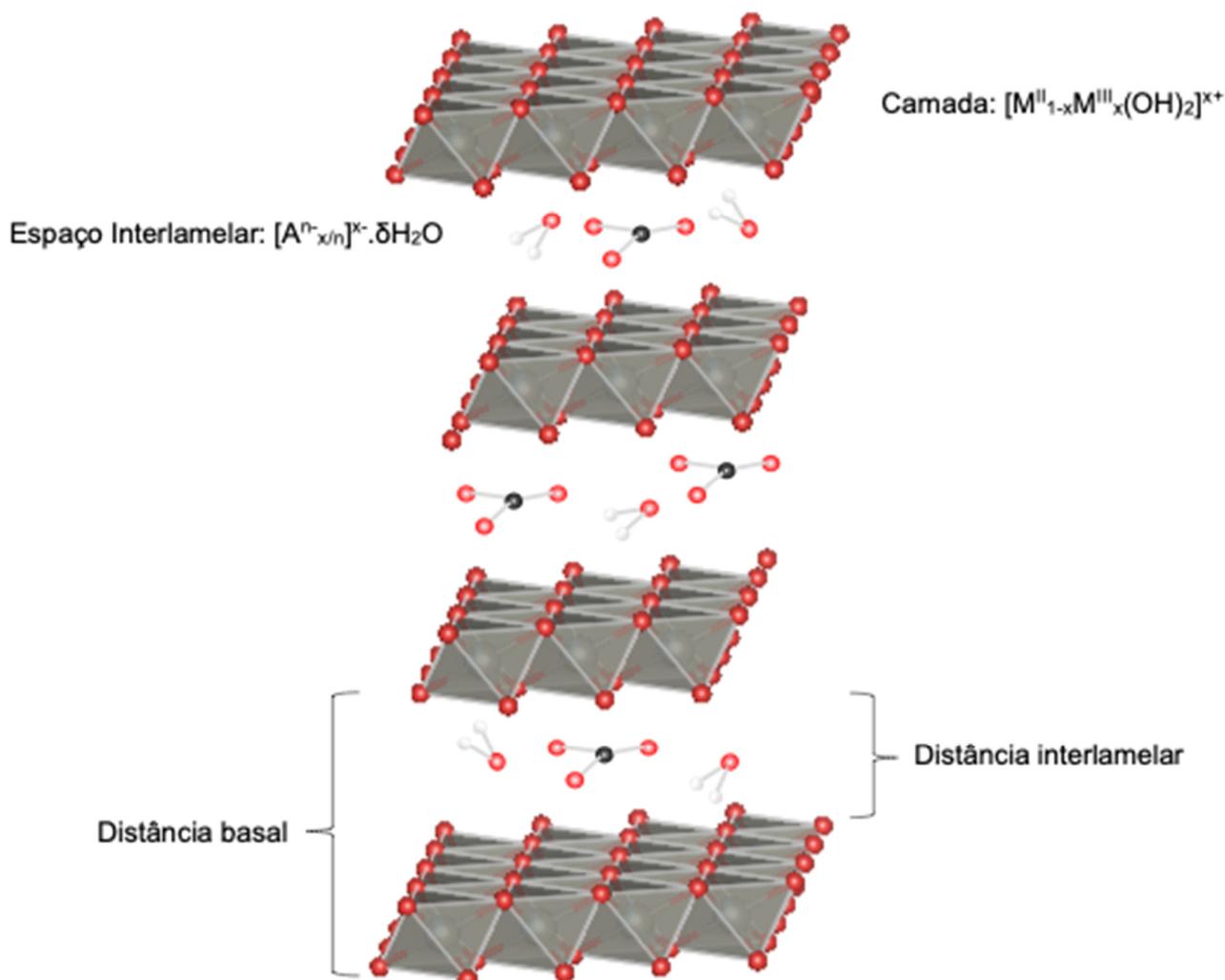
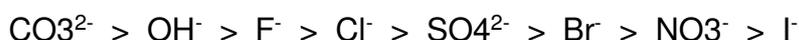


Figura 1. Representação da estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar. Oxigênio → vermelho, hidrogênio → branco, carbono → preto.

HDLs podem possuir diversas composições diferentes para M^{II} , M^{III} e A^{n-} , além de diferentes razões para M^{II}/M^{III} e polimorfismo. São encontrados mais comumente $M^{II} = Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ; e $M^{III} = Al^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} . A razão M^{II}/M^{III} deve se proceder em um excesso de M^{II} de pelo menos 2:1 para manutenção da estrutura cristalina, indo até 3:1 em HDLs encontrados na natureza, porém essa razão pode ser aumentada sinteticamente (MILLS et al., 2012). Os ânions encontrados também são vários, porém foi descoberto por Miyata (MIYATA, 1983) que alguns ânions provocam maior estabilização estrutural que outros, favorecendo termodinamicamente o composto aumentando sua energia de retículo. Estes ânions se diferem, principalmente,

quanto a sua carga, tamanho e forma, e sua ordem de estabilização, semelhante à ordem de dureza considerando o modelo de ácidos e bases duros e macios de Pearson, está disposta a seguir:



A nomenclatura recomendada para esses compostos é recente e foi definida por Mills e outros integrantes da Associação Internacional de Mineralogia (IMA) em 2012 (MILLS et al., 2012). Para HDLs de origem natural foram definidos subgrupos baseados nas diferenças de composição e razão $M^{\text{II}}:M^{\text{III}}$, por exemplo: hidrotalcita (razão $M^{\text{II}}:M^{\text{III}}=3:1$, $A^{n-} = \text{CO}_3^{2-}$, Cl^- , OH^-), quintinita ($M^{\text{II}}:M^{\text{III}}=2:1$, $A^{n-} = \text{CO}_3^{2-}$, Cl^-), woodwardita ($M^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , $A^{n-} = \text{SO}_4^{2-}$). Para HDLs de origem sintética foi definida seguinte fórmula: HDL $xM^{\text{II}}yM^{\text{III}}.A[B]-Pt$ onde M^{II} e M^{III} são, respectivamente, os cátions metálicos bi e trivalente, x e y são suas devidas proporções, A é o ânion, B é um complexo que esteja presente no espaço interlamelar e Pt é o politipo do material. Por exemplo uma hidrotalcita sintética $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, seria HDL $6\text{Mg}2\text{Al}.\text{NO}_3$ ou também HDL $3\text{MgAl}.\text{NO}_3$; e uma cualstibita sintética $\text{Cu}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, seria HDL $2\text{CuAl}.[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Estes compostos podem ser sintetizados por alguns métodos diferentes, mas o método da coprecipitação é o mais simples e utilizado. Nele são adicionadas soluções aquosas de M^{II} e M^{III} a uma solução com A^{n-} em meio básico, representado no Esquema 1, onde M é um cátion alcalino monovalente e X é um ânion. Nota-se que A^{n-} deve possuir maior capacidade de estabilização que X , do contrário será X quem constituirá o espaço interlamelar (CREPALDI; VALIM, 1998).



Esquema 1. Reação de síntese de HDLs por coprecipitação.

Como consequência das suas propriedades estruturais, permite-se assim diversas aplicações como, por exemplo, catálise heterogênea (SILVA et al., 2013), remoção de metais traços (RAHMANIAN et al., 2018) e liberação controlada de princípios ativos (SHIRIN et al., 2011). Para uma maior efetividade de suas aplicações, o HDL precisa apresentar grande área superficial, o que está relacionado a alta cristalinidade; e baixo teor de carbonato (para

facilitar a inserção das espécies). Desse modo, torna-se importante aperfeiçoar a síntese do HDL.

Este trabalho foi dedicado a desenvolver um estudo sobre a otimização dos parâmetros reacionais da síntese de hidróxido duplo lamelar de Mg/Al, por meio de um planejamento fatorial, para promoção do material como ad(ab)sorvedor de espécies químicas, sejam estas catalisadores nanoparticulados (SILVA et al., 2013; SENRA et al., 2017) metais traços (SOLTANI et al., 2021; WANI et al., 2021) ou substratos orgânicos (MOHANAMBE et al, 2005; GUO, YIN AND YANG, 2018). Neste sentido, foi realizado um planejamento de experimentos multivariado como forma de avaliar os efeitos dos parâmetros em conjunto a partir das respostas obtidas pelas técnicas de caracterização.

Para análise das amostras foram utilizadas as técnicas de Difractometria de Raios-X e Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados a serem avaliados foram o tamanho de cristalito a partir do cálculo pela Fórmula de Scherrer (WELLER, 1994) e proporção de carbonato para nitrato (deconvolução do espectro de FTIR de 1500 a 1200 cm^{-1}).

2. MATERIAIS E MÉTODO

As sínteses dos HDLs, de maneira geral, foram realizadas com uma solubilização dos sais $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ na proporção molar 3:1 ou $6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ na proporção 2:1) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) com 100 mL de água Milli-Q em um béquer (250 mL). Em seguida, para coprecipitação do material, gotejou-se solução de NaOH 1 mol.L^{-1} até pH=10 do meio. Ao fim, o material passava pela lavagem (ou não) e pelo método de separação ao qual foi designado aquele experimento, de acordo com o planejamento fatorial.

O planejamento fatorial foi descrito por 2^n , onde $n=3$ é número de parâmetros avaliados e 2 é o número de níveis (+ ou -). Dessa forma, foram realizados oito experimentos (2^3).

Para os estudos das condições ambientes de reação, utilizaram-se banhos com óleo vegetais, placas de aquecimento e uma bala de nitrogênio. O aumento da temperatura iniciava-se depois da adição dos reagentes, solvente e ajuste de pH e, após alcance dos 80 °C (temperatura determinada para o estudo), iniciava-se a contagem do tempo de duração de cada experimento. O nitrogênio foi purgado através de um dispositivo que envolve uma agulha acoplada na abertura de uma bexiga de encher.

Os perfis de DRX foram feitos em um Difratoograma de Raios X de pó e obtidos com um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com gerador de raios X de frequência (3kW), tubo de raios X de Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), foco normal (2kW), goniômetro Universal Therma-2Theta com raio de 185 mm, fendas fixas e Filtro $k\beta$ de Ni, com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. Foram utilizadas as faixas de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Os espectros de infravermelho foram obtidos por espectrofotômetro com transformada de Fourier Nicolet Magna-IR 760 com 16 acumulações e 4 cm^{-1} de resolução na região de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr 1%. Além disso, foi realizado a deconvolução das bandas dos espectros de infravermelho através do programa Origin 8[®] para tratamento dos dados. A proporção relativa carbonato/nitrato era então calculada a partir das determinações das áreas dos correspondentes sinais deconvoluídos utilizando a mesma ferramenta computacional.

Tabela 1. Parâmetros a serem otimizados e níveis.

Nível/ Parâmetro	Isolamento	Lavagem	Proporção Molar (Mg:Al)
+	Centrifugação	Sim	3:1
-	Filtração	Não	2:1

Tabela 2. Planejamento fatorial 2^3 .

Experimento/Parâmetro	Isolamento	Lavagem	Proporção Molar (Mg:Al)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente um parâmetro além dos citados acima foi avaliado: o pH com valores 8 ou 10. Entretanto, os primeiros perfis de Difração de Raios X dos experimentos realizados com esses valores de pH revelaram que a matriz do HDL havia sido formada com baixa cristalinidade e presença de segunda fase em pH=8 (Figura 2, esquerda). Esse resultado se repetia mesmo variando-se os demais parâmetros. Portanto, o estudo prosseguiu somente com estes demais parâmetros por compreender o pH=10 como uma condição crítica para a formação do HDL Mg/Al.

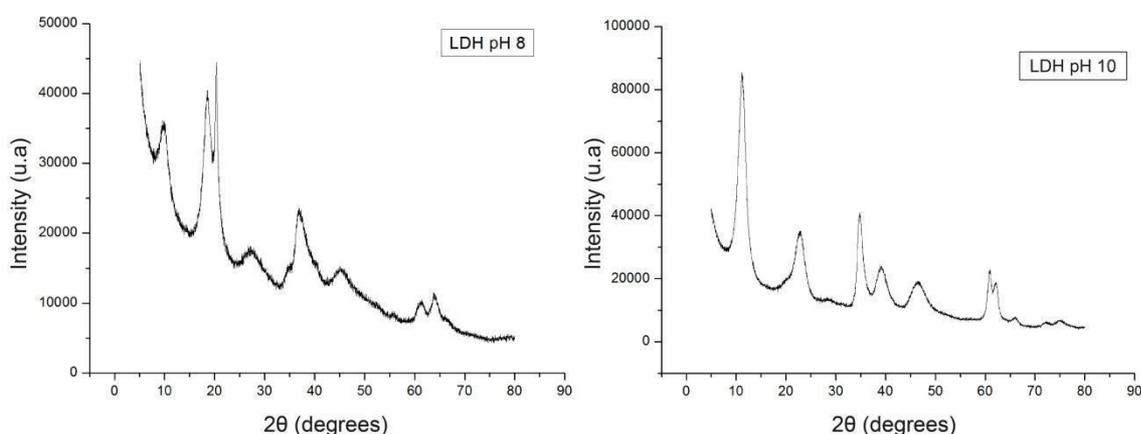


Figura 2. Perfis de DRX de hidróxidos duplos lamelares Mg/Al sintetizados em diferentes valores de pH.

Além do valor de 2θ para caracterização do material, os perfis de DRX fornecem valores para a Fórmula de Scherrer, como a largura a meia altura do pico referente ao material sintetizado. Dessa forma, os cálculos revelaram valores entre 4,26 nm e 6,09 nm de tamanho de cristalito.

Os espectros de infravermelho forneceram os dados acerca da proporção de carbonato para nitrato pelo método da deconvolução das bandas através do programa Origin 8. Para uma melhor análise dos dados, os espectros foram alterados de transmitância para absorbância, a fim de analisar a relação sinal-intensidade diretamente. A partir do alisamento e alinhamento das bases das curvas é possível calcular, por meio de integrais, as suas áreas. Por conseguinte, a área de cada curva refere-se a proporção de uma determinada espécie

química presente. Desse modo calculou-se a proporção percentual de carbonato para nitrato por meio da deconvolução das bandas entre 1200 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} no espectro de infravermelho.

Após os cálculos, averiguou-se que o teor de carbonato presente nos experimentos variava entre 19 a 35%. Tais valores foram satisfatórios, uma vez que fases anteriores desse mesmo estudo com o HDL sintetizado com água destilada mostraram um percentual de carbonato de 79 a 90%. Torna-se relevante tentar diminuir o teor de carbonato impregnado no material pois esse ânion possui uma carga a mais que o ânion nitrato. Por conseguinte, esse fator contribui para uma atração mais intensa entre as cargas positivas intralamelares e as negativas dos íons carbonato, em comparação com os íons nitratos. Desse modo, a intercalação de espécies no espaço interlamelar é dificultada à medida que os íons carbonatos estão presentes em grande quantidade. Portanto, o uso de água Milli-Q é fundamental no meio reacional para facilitar as trocas de espécies no espaço interlamelar e promover uma intercalação com maior efetividade.

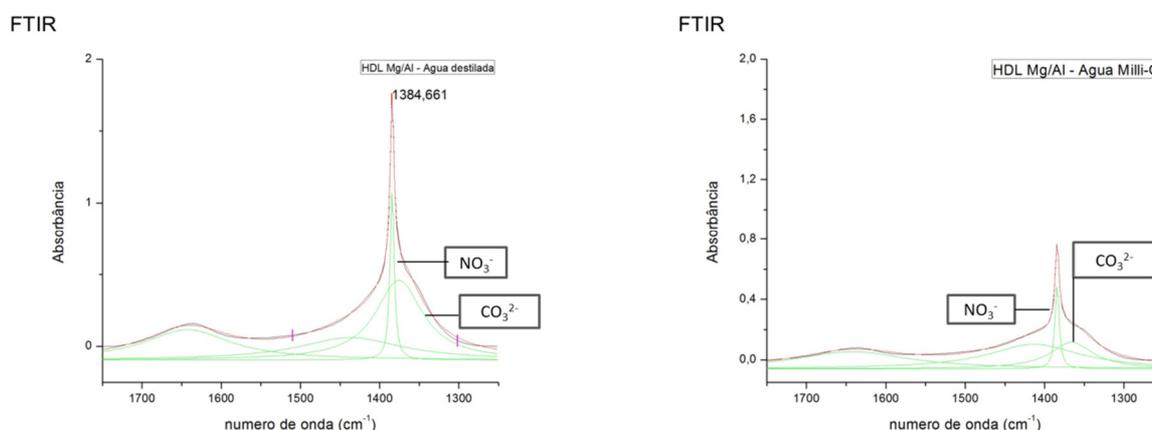


Figura 3. Espectros no infravermelho deconvoluídos dos experimentos realizados sob as mesmas condições em água destilada (à esquerda) e em água Milli-Q (à direita).

Por meio de um estudo estatístico considerando as respostas obtidas pelas análises, foi possível analisar os parâmetros que resultam em um material otimizado, revelando os efeitos combinados dos parâmetros.

Para tanto é necessário compreender como foi realizado esse estudo: os experimentos foram enumerados de 1 a 8 correspondendo o planejamento fatorial; as letras “X” seguidas de um algarismo referem-se aos níveis de cada parâmetro daquele

experimento; as letras maiúsculas “A”, “B” e “C” relacionadas a um parâmetro; e, essas mesmas letras (minúsculas), os efeitos dos parâmetros quando isolados (a, b e c) ou suas interações (ab, bc, ca e abc).

Tabela 3: Matriz de experimentos para o planejamento 2³.

EXP	X1	X2	X3	A (isolamento)	B (lavagem)	C (Mg/Al)	
1	-	-	-	filtração	n	2	1
2	+	-	-	centrifugação	n	2	a
3	-	+	-	filtração	s	2	b
4	+	+	-	centrifugação	s	2	c
5	-	-	+	filtração	n	3	ab
6	+	-	+	centrifugação	n	3	ac
7	-	+	+	filtração	s	3	bc
8	+	+	+	centrifugação	s	3	abc

Na matriz seguinte, os valores gerados pelo tratamento de dados são colocados na coluna referente ao objetivo analisado. Além disso, nas colunas de combinação de parâmetros (AB, BC, CA e ABC), é necessário fazer o produto dos níveis referentes a cada parâmetro individual. Por exemplo, a combinação AB do experimento 1 possui nível “positivo” (+) porque o produto entre os níveis A e B, ou seja, “negativo” e “negativo”, gera um nível “positivo” (vide Tabela 4). O mesmo deve ser feito para as outras combinações de parâmetros.

Tabela 4. Sinalização para combinação de parâmetros.

Exp	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Área% CO ₃ ²⁻
1	+	-	-	-	+	+	+	-	24

Por conseguinte, para o cálculo dos efeitos dos parâmetros isolados ou combinados segue uma fórmula geral:

$$\text{Efeito} = \frac{(\text{somatório valores de nível positivo}) - (\text{somatório valores de nível negativo})}{\text{número total de experimentos}}$$

Por exemplo, para encontrar o valor do efeito do parâmetro A, calculou-se a diferença entre as somas dos valores de níveis “positivos” e níveis “negativos” (Tabela 5). Ao aplicar tais valores à fórmula, encontra-se que o efeito do parâmetro A, isolamento, possui valor -1,75. Assim é realizado o cálculo dos valores dos efeitos.

$$\text{Efeito} = \frac{(19+14+16+35)-(24+20+24+30)}{8}$$

$$\text{Efeito} = -1,75$$

Ainda, deve-se compreender que o valor do efeito dos três parâmetros combinados, ABC, apresenta-se como uma estimativa da incerteza, uma vez que é desprovido de significado físico. Dessa forma, somente os efeitos com valores acima deste possuem significância. Sendo assim, quanto maior o valor do efeito (acima da média), maior a importância do parâmetro (ou interação) na síntese. Além disso, o sinal que acompanha o valor do efeito possui correlação com os níveis dos parâmetros: se o valor do efeito for positivo, os níveis “+” em uma coluna serão mais relevantes; e, em caso negativo, os níveis “-” em uma coluna serão o de maior importância. Após calculado os valores dos efeitos torna-se possível, então, avaliar o comportamento dos parâmetros.

Com base na Tabela 6, relativa a resposta quanto ao grau relativo de carbonato para nitrato, percebe-se uma maior relevância para BC (interação dos parâmetros lavagem-Mg:Al) e C (parâmetro Mg:Al). Portanto quanto maior for a relação Mg:Al (3:1) maior a quantidade de carbonato relativo a nitrato, o que leva ao fato que manter a relação Mg:Al 2:1 é melhor

para manter o teor de carbonato mais baixo. Da mesma forma a lavagem diminui o teor relativo de carbonato para a razão Mg:Al 2:1 mas não para Mg:Al 3:1.

Tabela 5. Matriz de efeitos calculados a partir das respostas %área $\text{CO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$ obtidas no planejamento 2^3 .

Exp	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Área% CO_3^{2-}
1	+	-	-	-	+	+	+	-	24
2	+	+	-	-	-	-	+	+	19
3	+	-	+	-	-	+	-	+	20
4	+	+	+	-	+	-	-	-	14
5	+	-	-	+	+	-	-	+	24
6	+	+	-	+	-	+	-	-	16
7	+	-	+	+	-	-	+	-	30
8	+	+	+	+	+	+	+	+	35
efeito	22,75	-1,75	2,00	3,50	1,50	1,00	4,25	1,75	
coeficiente	b0	bA	bB	bC	bAB	bAC	bBC	bABC	

Por sua vez, na Tabela 6, relativa aos tamanhos de cristalito, a interação com maior relevância é AC (isolamento-Mg:Al) como também os parâmetros isolados A e C (isolamento e razão Mg:Al). Assim um material mais cristalino é obtido para a razão Mg:Al 3:1; e utilizando a filtração como método de isolamento do sólido. Entretanto a cristalinidade é aumentada quando conjuntamente se tem Mg:Al 2:1 e o isolamento do material por filtração.

Tabela 6. Matriz de efeitos calculados a partir das respostas de tamanho de cristalito D obtidas no planejamento 2^3 .

Exp	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	D(nm)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	5,43
2	+	+	-	-	-	-	+	+	4,26
3	+	-	+	-	-	+	-	+	5,78
4	+	+	+	-	+	-	-	-	4,45
5	+	-	-	+	+	-	-	+	5,7
6	+	+	-	+	-	+	-	-	5,39
7	+	-	+	+	-	-	+	-	5,74
8	+	+	+	+	+	+	+	+	6,09
efeito	5,36	-0,31	0,16	0,38	0,06	0,32	0,02	0,10	
coeficiente	b0	bA	bB	bC	bAB	bAC	bBC	bABC	

A partir da avaliação dos efeitos dos parâmetros em conjunto, o estudo de otimização prosseguiu quanto às condições da síntese do HDL Mg/Al. Sendo assim, realizou-se um estudo do material sintetizado sob tratamento hidrotérmico de 80 °C e atmosfera de N₂, por 6 horas e 24 horas, a fim de avaliar os efeitos de tais condições reacionais na matriz do HDL (Figuras 3 e 4).

Os difratogramas de Raios X apresentaram perfis com maior relação sinal/ruído com o aumento do número de horas do tratamento hidrotérmico e sob atmosfera de N₂. Essa resposta é resultado do aumento de cristalinidade. O valor do tamanho de cristalito aumentou para 8,00 nm (somente tratamento hidrotérmico) e 7,32 nm (tratamento hidrotérmico e atmosfera N₂), a partir de valores entre 4 e 5 nm para o material coprecipitado, ambos os experimentos com duração de 24 horas.

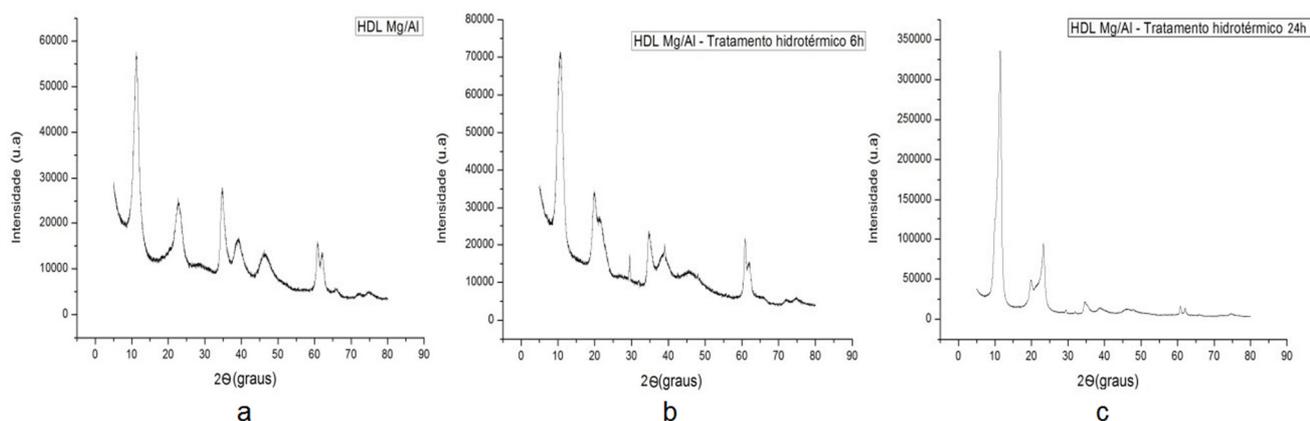


Figura 4. Perfis de DRX do HDL Mg/Al coprecipitado a temperatura ambiente (a); e em tratamento hidrotérmico por 6 horas (b) e por 24 horas (c), respectivamente.

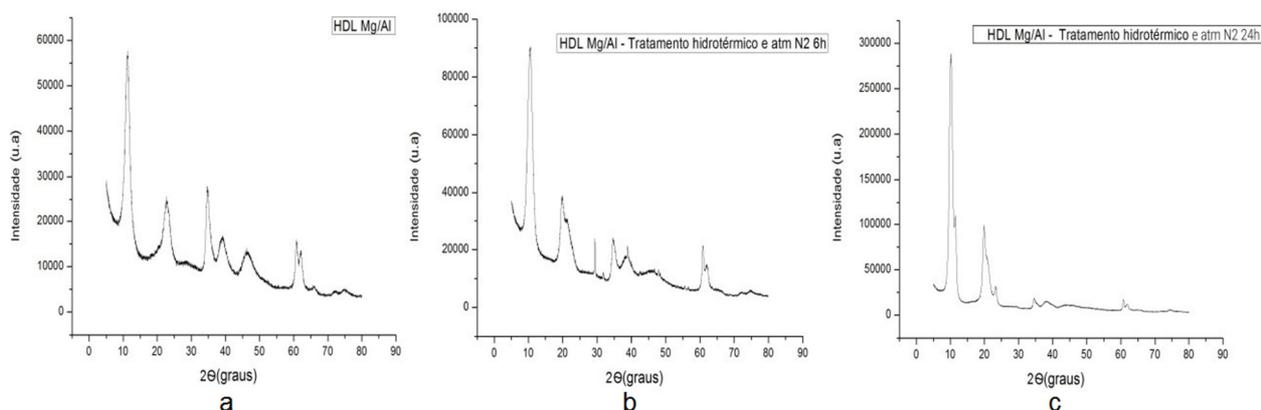


Figura 5. Perfis de DRX do HDL Mg/Al coprecipitado (a); e em tratamento hidrotérmico e sob atmosfera de N₂ por 6 horas (b) e 24 horas (c), respectivamente.

Por conseguinte, a partir da sobreposição dos difratogramas de Raios X utilizando-se a intensidade normalizada, tornou-se perceptível um deslocamento dos picos que caracterizam o HDL (Figura 6). Comparando os experimentos com tratamento hidrotérmico ao longo das horas, é possível notar um deslocamento à esquerda do pico (003) para o aumento do número de horas até 6 horas de tratamento hidrotérmico. Esse deslocamento indica um aumento do espaço interlamelar, favorecendo uma possível intercalação de espécies. Entretanto o aumento adicional até 24 horas levou a diminuição de intensidade deste pico e aparecimento de um pico mais deslocado para maiores 2θ , o que mostra uma estrutura lamelar mais “fechada”.

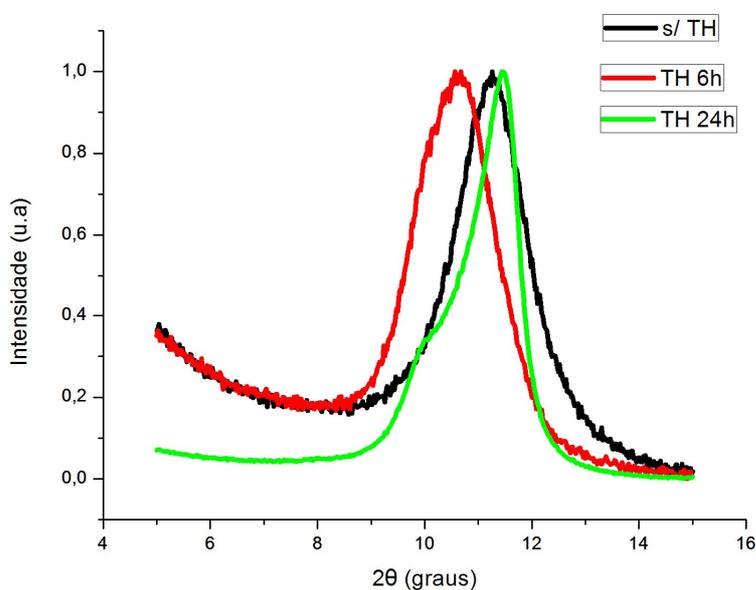


Figura 6. Sobreposição dos picos de DRX (003) dos HDLs sintetizados em temperatura ambiente e tratamento hidrotérmico por 6 horas e 24 horas.

A sobreposição dos picos de DRX referentes aos experimentos de tratamento hidrotérmico e atmosfera de N_2 também indicou deslocamentos à esquerda em comparação com o HDL sem tratamento (Figura 7). Assim como para o difratograma da Figura 6, a síntese realizada durante 24 horas gerou no DRX correspondente a um duplete de picos em baixo ângulo. É possível que o HDL inicial corresponda ao de menor intensidade e o outro uma fase do material lamelar com maior afastamento interlamelar formado após o tratamento. Ainda assim, o experimento realizado durante 6 horas também apresentou um deslocamento à esquerda, sugerindo um afastamento das lamelas.

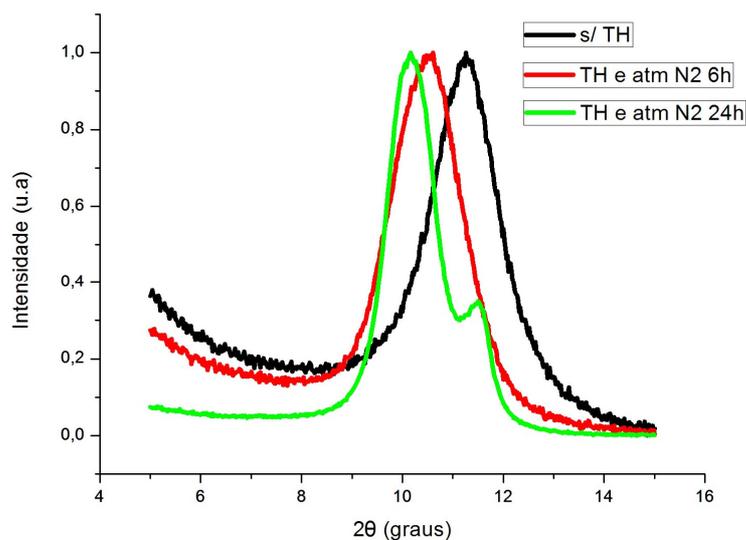


Figura 7. Sobreposição dos picos de DRX (003) dos HDLs coprecipitados e submetidos a tratamento hidrotérmico e atmosfera de N₂ por 6 horas e 24 horas.

A partir da deconvolução dos espectros de infravermelho (Figuras 8 e 9) foi possível avaliar a proporção relativa de íons carbonato em relação à de íons nitrato. Os experimentos realizados durante 24 horas indicaram pelas áreas dos sinais quantidades de carbonato superiores ou similares ao de nitrato. Por outro lado, os experimentos realizados durante 6 horas revelaram uma diminuição na proporção relativa carbonato/nitrato. A síntese com tratamento hidrotérmico por 6 horas apresentou um percentual de 43,4% de carbonato em relação à de nitrato, e a síntese com tratamento hidrotérmico por 6 horas e atmosfera N₂, 27,3%. Tal efeito é bastante positivo para intercalação de espécies, uma vez que a realização da síntese em atmosfera de N₂ busca reduzir a quantidade de CO₂ do meio e, conseqüentemente, a redução de carbonato na matriz do HDL.

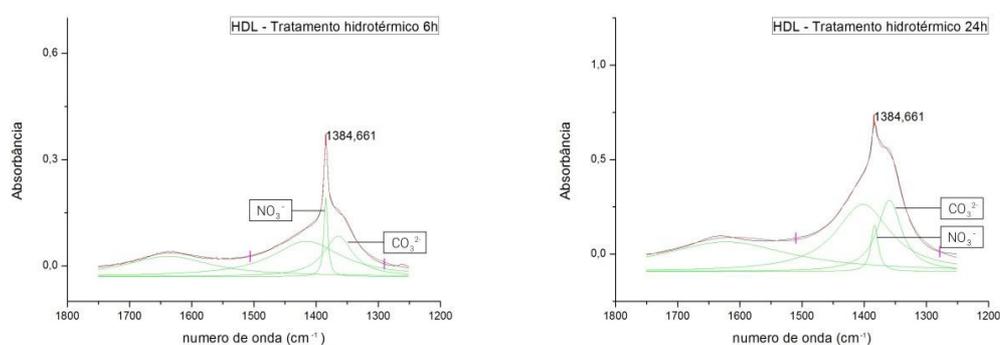


Figura 8. Espectros no infravermelho deconvoluídos relativos aos experimentos realizados sob tratamento hidrotérmico por 6 horas (à esquerda) e 24 horas (à direita).

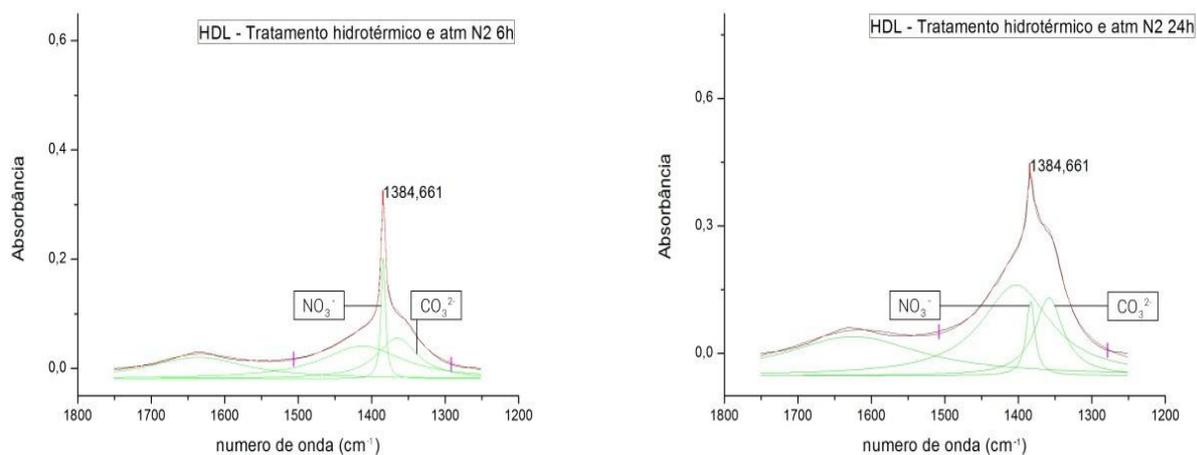


Figura 9. Espectros no infravermelho deconvoluídos relativos aos experimentos realizados sob tratamento hidrotérmico e atmosfera N₂ por 6 horas (à esquerda) e 24 horas (à direita).

4. CONCLUSÃO

A partir dos experimentos preliminares realizados anteriormente a este trabalho, verificou-se que o uso de água Milli-Q é mandatório no que diz respeito à presença de carbonato: a água deionizada como meio de síntese do HDL diminui o conteúdo do íon carbonato intercalado. Segundo Miyata (MIYATA, 1983), o íon carbonato é o que oferece a maior estabilização ao HDL, sendo, portanto, mais difícil de ser submetido a troca iônica. O conteúdo mais baixo deste íon no espaço interlamelar implica em uma maior disponibilização do material para troca iônica, por exemplo, com ânions orgânicos quelantes, como tartarato e o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). A intercalação de tais espécies aniônicas abre a possibilidade de uso do HDL como absorvedor de metais traço, o que tem importantes implicações ambientais (KAMEDA; TAKEUCHI; YOSHIOKA, 2008; CHEN et al., 2020). No que diz respeito a aplicação em catálise, Schmal (SCHMAL, 2011) afirma que as propriedades catalíticas de um catalisador heterogêneo dependem tanto da sua textura quanto estrutura. No que diz respeito a primeira, é necessária a determinação das áreas específica, volumes e distribuição de poros. Por exemplo, um estudo do nosso grupo de pesquisa (SILVA, 2013) mostrou que o aumento da cristalinidade do HDL de Mg/Al elevou em 10 vezes a área específica do material. Por sua vez, o material com área mais elevada demonstrou uma performance superior como componente do catalisador de paládio nanoestruturado na reação entre o enol fosfato e o ácido fenilborônico (SENRA, 2017).

Portanto, a cristalinidade é um parâmetro chave no que diz respeito a performance de catalisadores baseados em HDL. Com isso em mente, podemos concluir a importância de se otimizar a síntese do hidróxido duplo lamelar de forma a ser um baixo conteúdo em íon carbonato -para aplicações ambientais e biológicas, sendo para esta última o destaque para intercalação de princípios ativos por troca iônica (SHIRINA et al., 2021) e a cristalinidade mais alta quanto possível, principalmente para aplicações catalíticas. Pela otimização multivariada realizada, há menor quantidade de carbonato associada a uma maior cristalinidade quando o material coprecipitado de HDL Mg:Al 1:2 é isolado utilizando-se o procedimento de filtração. O aumento da área específica (importante não só para a aplicação catalítica, mas também para as aplicações ambientais e biológicas) pode ser conseguido com o tratamento hidrotérmico adicional, o que foi otimizado resultando em 6 horas de tratamento sob atmosfera de N₂ para diminuição no conteúdo de carbonato intercalado.

5. REFERÊNCIAS

- BARROS, S. D. T.; SENRA, J. D.; LACHTER, E. R.; MALTA, L. F. B. Metal-catalyzed cross-coupling reactions with supported nanoparticles: Recent developments and future directions. **Catalysis Reviews**, v. 58, p. 439-496, 2016.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-like anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CHEN, L.; TU, Q.; YANG, X.; HU, X.; SUN, X.; LI, H. MgAl Layered Double Hydroxides Intercalated with EDTA: Cu(II) Recovery and Mechanism. **ChemistrySelect**, v. 5, p. 11299 – 11304, 2020.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.
- GUO, X.; YIN, P.; YANG, H. Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/Al(OH)₃ nanosheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 123-133, 2018.
- KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 330–336, 2008.
- MILLS, S. J.; CHRISTY, A. G.; GÉNIN, J. –M. R.; KAMEDA, T.; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 75, n. 5, p. 1289-1336, 2012.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

MOHANAMBE, L.; VASUDEVAN, S. Inclusion of Ferrocene in a Cyclodextrin-Functionalized Layered Metal Hydroxide: A New Organometallic– Organic– LDH Nanohybrid. **Inorganic chemistry**, v. 44, n. 7, p. 2128-2130, 2005.

RAHMANIAN, O.; AMINIB, S.; DINARIB, M. Preparation of zinc/iron layered double hydroxide intercalated by citrate anion for capturing Lead (II) from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 9-15, 2018.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1ª ed, Synergia Editora, 2011.

SENRA, J. D.; SILVA, A. C.; SANTOS, R. V.; MALTA, L. F. B.; SIMAS, A. B. C. Palladium on Layered Double Hydroxide: A Heterogeneous System for the Enol Phosphate Carbon-Oxygen Bond Activation in Aqueous Media. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. e8418939, 2017.

SHIRINA, V.K. A.; SANKAR, R.; JOHNSONB, A. P.; GANGADHARAPPAB, H. V.; PRAMOD, K. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. **Journal of Controlled Release**, v. 330, p. 398 – 426, 2021.

SILVA, A. C. **Desenvolvimento de catalisadores metálicos contendo hidróxido duplo lamelar para a viabilização da reação de Suzuki em condições brandas**. (Tese) Doutorado em Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

SILVA, A. C.; SENRA, J. D.; SOUZA, A. L. F.; MALTA, L. F. B. A Ternary Catalytic System for the Room Temperature Suzuki-Miyaura Reaction in Water. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 456789, 2013.

SILVA, A.C.; SOULZA, A.L.F.; ANTOUN, R.A.; MALTA, L.F.B. A simple approach for the synthesis of gold nanoparticles mediated by layered double hydroxide. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 357069, 2013.

SOLTANI, R.; PELALAK, R.; PISHNAMAZI, M.; MARJANI, A.; ALBADARIN, A. B.; SARKAR, S. M.; et al. A novel and facile green synthesis method to prepare LDH/MOF nanocomposite for removal of Cd(II) and Pb(II). **Scientific Reports**, v. 11, p. e1609, 2021.

WANI, A. A.; KHAN, A. M.; MANEA, Y. K.; SALEM, M. A. S.; SHAHADAT, M. Selective adsorption and ultrafast fluorescent detection of Cr(VI) in wastewater using neodymium doped polyaniline supported layered double hydroxide nanocomposite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. e 125754, 2021.

WELLER, M. T. **Inorganic Materials Chemistry**. Oxford University Press, 1994.