



**Universidade Federal do Pará**



**Faculdade de Geologia**



**Instituto de Geociências**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**RENAN DA SILVA FEITOSA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DUPLO  
LAMELAR DO SISTEMA Zn/Al-[CO<sub>3</sub>] E SUA APLICAÇÃO  
NA ADSORÇÃO DE NITRATO**

**BELÉM - PARÁ**

**MARÇO- 2013**

RENAN DA SILVA FEITOSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR DO SISTEMA Zn/Al-[CO<sub>3</sub>] E SUA  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE NITRATO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Faculdade de Geologia do Instituto de  
Geociências da Universidade Federal do Pará-  
UFPA, em cumprimento às exigências para  
obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins  
Corrêa

Belém

2013

RENAN DA SILVA FEITOSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO  
DUPLO LAMELAR DO SISTEMA Zn/Al-[CO<sub>3</sub>] E SUA  
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE NITRATO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Faculdade de Geologia da Universidade Federal  
do Pará – UFPA, em cumprimento às exigências  
para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Data de aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Conceito: \_\_\_\_\_

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa - Orientador  
Doutor em Geologia  
Universidade Federal do Pará

---

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica - Membro  
Doutor em Geologia  
Universidade Federal do Pará

---

Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira - Membro  
Doutor em Geociências  
Museu Paraense Emílio Goeldi

Aos meus padrinhos,  
meus educadores

## AGRADECIMENTOS

Aos meus padrinhos, Luís e Maria Cavalcante por terem me tratado até hoje, como um membro da sua família.

Ao Professor e Orientador José Augusto pela oportunidade, ajuda e paciência na elaboração deste trabalho de conclusão de curso, por ter me orientado, instruído no TCC e por me apresentar os HDLs.

A Patrícia que me auxiliou na síntese e ao Danilo, pelas horas de companheirismo no laboratório.

Aos técnicos Natalino e Leila, por disponibilizarem material, tempo e ajuda.

A Faculdade de Farmácia, que disponibilizou o espectrofotômetro IR.

Ao grupo do LCM, em especial André, Kelly e Pedro, pelas análises de DRX e ATD/TG.

Ao grupo do LabMEV, em especial a técnica Ana Paula que operou no equipamento MEV.

Aos demais professores do Instituto de Geociências pelos ensinamentos e/ou contribuições, como também pelas dificuldades impostas em minha formação.

Ao Prof. Vladimir Távora, amigo conselheiro de todas as horas, contagiando tudo e a todos com sua alegria.

A todos os amigos e amigas que fiz ao longo do Curso, em especial aos que foram como irmãos e irmãs: Paulo Henrique (PH), Érica, Débora, Rudson (Didi), Antônio (Az), Verena, Cesar, Francisco, Camila, Rafael, Bruno (Ciclop), Jorge, Cristo, Hudson, Daniele e Karen.

“Você pode encarar um erro como uma  
besteira a ser esquecida, ou como um  
resultado que aponta uma nova direção”

Steve Jobs

## RESUMO

A contaminação mais comum de águas em áreas urbanas é a por nitrato, causada principalmente por ações antrópicas. O Ministério da Saúde estabeleceu um padrão de potabilidade da água de até 50 miligramas de nitrato por litro. O consumo acima desse valor pode causar doenças no ser humano, como câncer em adultos e metahemoglobinemia em crianças. É de grande interesse o desenvolvimento de novos métodos que são capazes de reduzir ou remover esses contaminantes, como o método de adsorção. Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos sintéticos ou naturais formadas por lamelas de hidróxidos metálicos carregadas positivamente que são estabilizadas com ânions e água interlamelares. Esses compostos possuem diversas propriedades físicas e químicas como estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, porosidade e área superficial elevada, propriedades eletroquímicas e “efeito memória”. Por ter essas propriedades, ele é utilizado em diversas aplicações, principalmente como adsorventes, antiácidos e catalisadores. Os objetivos deste trabalho de conclusão de curso foi sintetizar, caracterizar e testar um HDL na sorção de nitrato. A síntese desse material procedeu-se pelo método de coprecipitação a pH variável, utilizando o metal zinco como cátion bivalente, o metal alumínio como cátion trivalente, o carbonato como ânion interlamelar e hidróxido de sódio como controlador do pH. O material sintetizado foi caracterizado por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e análise de espectroscopia do infravermelho. Os HDLs sintetizados mostram um padrão semelhante ao da hidrotalcita, com reflexões basais, (003) e (006), que caracterizam esse material como sendo lamelar. Os HDLs possuem um bom ordenamento estrutural, com espaçamento basal igual a 7,54032 Å, 7,53840 Å, 7,53653 Å e 7,54187 Å, obtidos pelas razões 0,33, 0,29, 0,25, 0,22, respectivamente. Esses valores de espaçamento basal condizem com o valor esperado para HDLs com carbonato intercalado. O resultado de espectroscopia infravermelha para todos os HDLs sintetizados é similar. Os compostos apresentam uma banda larga e intensa em aproximadamente  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O–H, referentes ao grupo das hidroxilas na camada de hidróxidos do tipo brucita. A presença de um ombro em  $3.000\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion no espaço interlamelar. As principais bandas de absorção de ânions foram identificadas entre  $1.350\text{ cm}^{-1}$  e  $1.600\text{ cm}^{-1}$ . Na análise termogravimétrica dos diversos produtos de síntese observou-se um comportamento similar, onde três estágios foram identificados. O primeiro estágio, que se inicia à temperatura ambiente até aproximadamente  $220^{\circ}\text{C}$ , envolve a eliminação de água fisiosorvida nas

amostras; o segundo estágio (220°C até 400°C) está relacionado à decomposição de parte das hidroxilas e o terceiro e último estágio (400°C até 850°C), está relacionado a decomposição do restante das hidroxilas e do ânion carbonato intercalado. O material obtido foi calcinado, dividido em partes iguais e colocado em contato com uma solução com diversas concentrações de nitrato, que foram quantificadas por cromatografia. Os resultados revelaram que esse HDL é razoável adsorvente para tratamento de efluentes contaminados por excesso de nitrato.

Palavras-chave: Adsorção. Hidróxido Duplo Lamelar. Nitrato.

## ABSTRACT

The most common water pollution in urban areas is a nitrate, mainly caused by human actions. The maximal concentration established at the drinking water protocol elaborated by Ministry of Health is 50 milligrams of nitrate per liter. Consumption above this level can cause diseases in humans, such as cancer in adults and methemoglobinemia in infants. It is of great interest to develop new methods that are able to reduce or remove these contaminants such as adsorption method. The layer double hydroxides (LDHs) are synthetic or natural minerals composed of plates with metal hydroxides positively charged anions that are stabilized and interlayer anions and water. These compounds have different physical and chemical properties like thermal stability, ion exchange capacity, porosity and high surface area, and electrochemical properties "memory effect". These properties allow this composites to be used in various applications, mainly as adsorbents, catalysts and anti-acids. The objective of this work was to synthesize, characterize and apply a LDH on the sorption of nitrate. The synthesis of this material was made by the co-precipitation method with variable pH, using zinc as a divalent cation, and aluminum as trivalent cation, with carbonate anion occupying the interlamellar space and sodium hydroxide solution as the pH controller. The synthesized material was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, the term gravimetric analysis and Infrared spectroscopy analysis. The HDLs synthesized show a pattern similar to hydrotalcite, with basal reflections (003) and (006) that characterize the material as being lamellar. The HDLs shown a good structural order, with basal spacing equal to 7.54032 Å, 7.53840, 7.53653 and 7.54187 Å, obtained the ratios 0.33, 0, 29, .25, .22, respectively. These values of basal spacing agree with the expected value for LDHs intercalated with carbonate. The results of infrared spectroscopy for all synthesized LDHs are similar. The compounds shown a broad and intense band at about 3400 cm<sup>-1</sup>, which is attributed to stretching vibration of O-H bond, referring to the hydroxyl group of the brucite layer. The presence of a shoulder at 3000 cm<sup>-1</sup> is attributed to hydrogen bonding between water and anion in the interlayer. The main absorption bands were identified among anions 1350 cm<sup>-1</sup> and 1600 cm<sup>-1</sup>. The thermo gravimetric analysis showed a similar behavior. Three stages were identified. The first stage begins at room temperature until 220°C involves the removal of adsorbed water in samples, the second stage (220° C to 400°C) is related to the decomposition of part of the hydroxyl groups and the third and last stage (400°C until 850°C) is related to decomposition of the remaining hydroxyl and the carbonate anion intercalated. Material was heated, equally divided and placed in contact with a solution containing various

concentrations of nitrate, which was quantified by chromatography. Results of experiments with sorption showed that LDH is a moderate sorbent for treatment of effluents contaminated with excess nitrate.

**Key words:** Adsorption. Layered Double Hydroxide. Nitrate.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do tipobrucita (A) e estrutura do tipo da hidrotalcita (B).....	16
Figura 2 - Métodos de síntese indireta: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado. ....	21
Figura 3 - Esquema de preparação dos HDLs precursores.....	27
Figura 4 - Esquema de preparação dos HDLs por síntese indireta e testes de adsorção. ....	29
Figura 5 - Difração de raios-x das amostras R-HDL-7, R-HDL-8, R-HDL-9 e R-HDL-10. ....	32
Figura 6 - Espectro de IR para a amostra R-HDL-8 mostrando presença de carbonato. ....	33
Figura 7 - Curvas de análise termogravimétrica e termodiferencial para a amostra R-HDL-8. ....	34
Figura 8 - Micrografia da amostra R-HDL-7. Notar a forma hexagonal dos HDLs.....	35
Figura 9 - Micrografias da amostra R-HDL-8.....	35
Figura 10 - Micrografias das amostras R-HDL-9.....	36
Figura 11 - Micrografias da amostra R-HDL-10. ....	36
Figura 12 - Gráfico dos percentuais de sorção do HDL calcinado. ....	38
Figura 13 - Difrátogramas da amostra precursora, calcinada e regenerada em contato com nitrato.....	39
Figura 14 - Isotherma de sorção do R-HDL-8.....	40

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1	<b>OBJETIVOS</b> .....	14
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	14
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	14
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1	<b>HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL)</b> .....	15
2.1.1	<b>Estrutura</b> .....	15
2.1.2	<b>Síntese de HDLs</b> .....	18
2.1.3	<b>Propriedades dos HDLs</b> .....	21
2.1.4	<b>Aplicações</b> .....	23
3	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	26
3.1	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
3.1.1	<b>Síntese dos HDLs do sistema Zn/Al-[CO<sub>2</sub>]</b> .....	26
3.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS HDLS DO SISTEMA ZN/AL-[CO<sub>3</sub>]</b> .....	30
3.2.1	<b>Difratometria de raios-X (DRX)</b> .....	30
3.2.2	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	30
3.2.3	<b>Espectrometria na região do Infravermelho (IR)</b> .....	31
3.2.4	<b>Análise termogravimétrica (ATD/TG)</b> .....	31
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
4.1	<b>CONSTRUÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO</b> .....	39
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	40
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	42

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação mais comum de águas superficiais e subterrâneas em áreas urbanas é através do íon nitrato, que é produzido pela decomposição da matéria orgânica no interior das fossas sépticas. O padrão de potabilidade da água, estabelecido pela portaria de nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (2011) sugere que a concentração máxima de nitrato na água potável é de 10 mg N-NO<sub>3</sub>/L. O consumo de águas com concentrações acima desse valor pode causar doenças na população, como câncer em adultos (adenocarcinoma gástrico) e metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul) em crianças (ZUBLEMA; COOK; CLAIR, 1997). Este problema não é só identificado no Brasil, mas em todos os países que não possuem tratamento de esgoto em suas cidades. A fossa séptica é um método excelente para áreas rurais e pequenos vilarejos, mas não se adéqua a cidades com mais de 10.000 habitantes. De acordo com o censo demográfico do IBGE (2000), a cidade de Belém apresenta, de um total de 429.597 domicílios particulares, somente 84.479 deles (19,7%) atendidos pela rede geral de esgoto pluvial. Por outro lado, cerca de 313.048 domicílios são atendidos por tanques sépticos rudimentares que representam cerca de 72,87% do total de domicílios levantados (CABRAL, 2004).

Muitos métodos têm sido estudados e testado na remoção de poluentes de águas, sendo que os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) vêm recebendo considerável atenção nos últimos anos. Devido as suas propriedades e as suas aplicações como adsorventes e trocadores aniônicos, esse minerais sintéticos apresentam um bom potencial no tratamento de efluentes domésticos e industriais. Várias pesquisas foram feitas na obtenção em laboratório (síntese) desses compostos e os resultados obtidos foram muitos satisfatórios (FLORÊNCIO, 2009).

Os HDLs, também chamados de argilas aniônicas são estudados desde o início do século XX. São minerais pouco abundantes na natureza e estão geralmente associados a rochas metamórficas. Contudo, algumas ocorrências em depósitos salinos foram relatadas, mostrando que podem ser formadas em baixas pressões e temperaturas. Assim, essas estruturas lamelares vêm sendo sintetizadas em laboratório a baixo custo desde a década de 30. O primeiro trabalho de síntese teve início em 1942 com Feitknecht, que preparou grandes quantidades de HDLs, baseado na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos misturados a uma solução alcalina (CAVANI et al., 1991).

Nesta época, Feitknecht (1938)<sup>1</sup> reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base, obtendo a primeira argila aniônica sintética. Após a década de 40, houve uma explosão de trabalhos reportados sobre síntese, estrutura e propriedades destas argilas. (CREPALDI; VALIM, 1998).

Atualmente, estudos sobre as argilas aniônicas vêm recebendo considerável atenção, devido as suas propriedades e as suas aplicações como adsorventes e trocadores aniônicos para a remoção de nitrato. Além da grande área superficial apresentada pelos HDLs, tornando-os adsorventes potenciais, alguns deles ainda apresentam propriedades como, capacidade de troca iônica e o “efeito memória” que possibilitam uma remoção de nitrato muito mais eficiente. Para obter melhores resultados, é necessário investigar os melhores parâmetros para preparação de um HDL, que influenciam na cristalinidade e pureza de fase. (FLORÊNCIO, 2009)

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho visa a síntese de um HDL do sistema Zn/Al-[CO<sub>3</sub>] com aplicabilidade na remoção do ânion nitrato, principal contaminante das águas superficiais e subterrâneas em áreas urbanas. O seu baixo custo de síntese e o seu potencial como adsorvente o torna promissor no tratamento de efluentes e águas subterrâneas contaminadas por nitrato.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- i. Síntese, através do método direto de coprecipitação em pH variável, HDL contendo Al<sup>3+</sup> como cátion trivalente e Zn<sup>2+</sup> como cátion divalente, sendo o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o ânion da região interlamelar, sistema Zn/Al-[CO<sub>3</sub>];
- ii. Avaliar a capacidade do HDL de remover o íon nitrato através de testes de adsorção e construção de isotermas de adsorção.

---

<sup>1</sup>FEITKNECHT, W.; Helv. **Chim. Acta**, v.21, p. 766. 1938.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL)

Na literatura, as argilas aniônicas (*anionic clays*) são conhecidas também como compostos do tipo hidrotalcita (*hydrotalcite-like compounds*) e como hidróxidos duplos lamelares – HDL (*LDHs – Layer Double Hydroxides*), que são compostos sintéticos ou naturais, contendo moléculas de água e ânions intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de cátions (CAVANI;TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; REICHLE, 1986).

Segundo Zheng, Li e Zhang (2012) e Murayama et al.(2012) os HDLs são representados pela fórmula geral:



Onde:

$M^{2+} \rightarrow$  é um cátion metálico bivalente ( $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ )

$M^{3+} \rightarrow$  é um cátion metálico trivalente ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ )

$A^{y-} \rightarrow$  é um ânion intercalado com carga negativa ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ )

$x \rightarrow$  é a relação  $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ ,  $x = 0,2-0,33$

$n \rightarrow$  é o número de moléculas de água

Existem muitas aplicações para os HDLs tais como: catalisadores (em reações de hidrogenação, polimerização), na indústria (como estabilizadores de polímeros como PVC, retardante de chamas, trocadores de íons), em farmacologia (como antiácidos, estabilizadores e suporte para liberação controlada de fármacos), e como adsorventes (na remoção de poluentes em águas residuais).

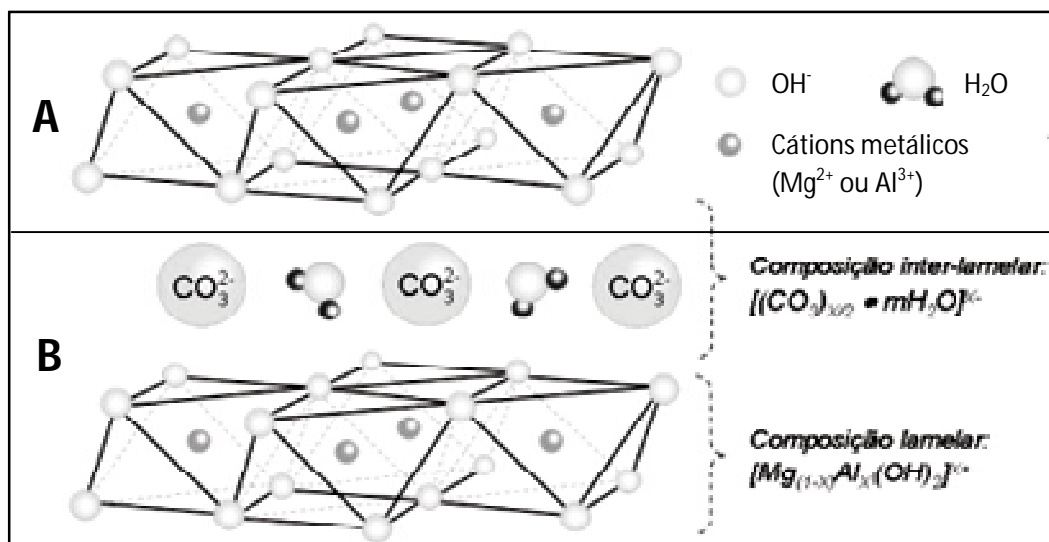
#### 2.1.1 Estrutura

Do ponto de vista estrutural, os HDLs são semelhantes ao mineral hidrotalcita. Os metais  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  ocupam aleatoriamente o centro dos octaedros, que possuem íons

hidróxidos em seus vértices. Os diferentes octaedros compartilham arestas de modo a formar camadas planas e infinitas. Portanto, devido ao isomorfismo dos cátions, as camadas são carregadas positivamente, o que leva à necessidade de ânions de compensação (orgânico ou inorgânico) para neutralizar tais cargas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar desordenado, estabilizando a estrutura dos HDLs (CAVANI et al., 1991)

Na região lamelar, as lamelas apresentam estruturas similares à da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), cátions  $\text{Mg}^{2+}$  localizados no centro de octaedros que compartilham em seus vértices hidroxilas para formar camadas neutras infinitas (Figura 1A). Quando o  $\text{Mg}^{2+}$  é substituído parcialmente por um cátion trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$  para piroaurita e  $\text{Al}^{3+}$  para a hidrotalcita) é gerado uma carga positiva na lamela. Esta carga positiva é compensada por ânions, como o carbonato, promovendo o empilhamento das lamelas formando uma estrutura do tipo hidrotalcita. (Figura 1B). Desses empilhamentos existem dois tipos de sistemas cristalinos: um sistema romboédrico, com parâmetro da célula unitária sendo igual a três vezes o espaçamento basal, e um sistema hexagonal, com parâmetro da célula unitária igual a duas vezes o espaçamento basal (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do tipo brucita (A) e estrutura do tipo da hidrotalcita (B).



Fonte: (SALOMÃO; VILLAS-BOAS; PANDOLFELLI, 2010).

Em relação aos cátions metálicos, Reichle (1986) utilizou várias combinações de cátions di e trivalentes na síntese de HDLs (tabela 1), obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizados. A razão (R) entre os cátions di

e trivalente nos HDLs ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de  $0,14 < x < 0,5$ . Segundo Song et al. (2012) o coeficiente x do HDL com fase pura é encontrado na faixa de  $0,2 < x < 0,33$ , correspondendo uma faixa de R entre 2 a 4. Essa razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca (CREPALDI; VALIM, 1998).

Tabela 1 - Combinações possíveis entre cátions divalentes e trivalentes para formar HDLs.

Cátions		Bivalentes									
		Mg	Ni	Zn	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*	Cd
Trivalentes	Al	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
	Fe	X	X			X		X			
	Cr	X	X	X	X						
	Co	X	X			X					
	Mn	X	X				X				
	Ni		X								
	Sc	X									
	Ga	X					X				
	Ti**					X					
	La	X	X								
	V	X									
	Sb	X									
	Y	X									
	In	X									
Zr**	X										

Fonte: Cunha (2011)

\*monovalente, \*\* tetravalente.

Na estrutura dos HDLs os cátions devem ser acomodados no sítio octaédrico formado pelos grupos hidroxilas e para isso os raios iônicos (tabela 2) devem estar em uma faixa coerente a partir do  $Mg^{2+}$  até o  $Zn^{2+}$  (HOUSECROFT<sup>2</sup>, 2005 apud FARIAS, 2011).

Tabela 2 - Raio iônico dos cátions em coordenação octaédrica.

Metal	Raio iônico / pm	
	M <sup>II</sup>	M <sup>III</sup>
Mg	72	-
Al	-	54
Mn	83	65
Fe	78	65
Co	75	61
Ni	69	60
Cu	73	-
Zn	74	-

Fonte: Farias (2011).

### 2.1.2 Síntese de HDLs

Uma grande variedade de HDLs pode ser sintetizada pela combinação de diversos cátions di e trivalente, ou pela variação da razão entre os mesmos, além da variação dos ânions interlamelares como visto na fórmula geral (1).

O primeiro método de síntese de HDLs foi descrito por Feitknecht<sup>3</sup> (1938), e melhorado por Reichle (1986). Esse método consiste na adição de uma solução dos cátions di e trivalente sobre uma solução em pH alcalino contendo o ânion a ser intercalado. Para que o produto tenha um melhor ordenamento estrutural e pureza de fase, se faz necessário o controle das variáveis envolvidas no processo, como a velocidade da adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação, a temperatura da mistura e o pH final da suspensão formada.

<sup>2</sup>HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Apendice. **Inorganic Chemistry**. 2. ed. England: Pearson Education, p. 877. 2005.

<sup>3</sup>FEITKNECHT, W.; **Helv. Chim. Acta**, 21, 766. 1938.

Atualmente há diversos métodos para a síntese de HDLs, que podem ser classificados de maneira geral como métodos de síntese direta e de síntese indireta. Dentre os métodos de síntese direta os principais são: o método de coprecipitação ou sal-base, o método de sal-óxido e a síntese hidrotérmica. Já os métodos de síntese indireta são realizados partindo-se de um HDL precursor, previamente preparado pela síntese direta, e a partir deste se obtém um novo HDL pela substituição do ânion interlamelar. Os métodos de síntese indireta utilizados são: troca aniônica direta em solução, troca aniônica em meio ácido, regeneração do precursor calcinado e substituição aniônica em fase dupla.

Como exemplo, Myata e colaboradores<sup>4</sup> (1970), em uma das primeiras patentes que reivindicam a síntese de HDL, relataram a preparação pelo método de síntese direta por coprecipitação e formaram  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Outros pesquisadores sintetizaram HDLs do sistema Zn/Al-[CO<sub>3</sub>]: Kumura, Reichle, Thevenot, Szymanski, Chaumette, Sugier e Freund (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). As sínteses mais recentes desse sistema foram realizadas por Britto et al. (2007), Florêncio (2009) e Song et al. (2012).

Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), afirmam que independentemente do método de síntese utilizado, é fundamental o controle das variáveis envolvidas no processo de síntese, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Variáveis de síntese que influenciam na formação de HDLs.

Variáveis	
Estruturais	Preparação
Tamanho do cátion	pH e presença de impurezas
Valor de x	Método de precipitação
Estequiometria do cátion	Concentração do reagente
Mistura de cátions	Temperatura e agitação
Natureza do ânion	Lavagem e secagem

Fonte: Cavani, Trifirò e Vaccari, 1991.

Ahmed et al. (2012) sintetizaram HDLs do sistema Zn/Al-[NO<sub>3</sub>] em diferentes razões molares, e observaram que com o aumento da razão molar a cristalinidade do HDL diminuiu e

<sup>4</sup>MIYATA, S.; KUMURA, T.; SHIMADA, M. **German Patent** 2,061,114 e 2,061,156, to Kyowa Chem. Ind. Co. 1970.

houve o surgimento de fases como o ZnO e ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A condutividade foi também afetada pela mudança dessa razão molar, que pode ser atribuída à presença de fase de baixo cristalinidade de ZnO.

O método de sal-base, também chamado de coprecipitação é o mais utilizado na literatura para síntese de HDLs. Encontram-se inúmeros trabalhos que utilizam esse método de duas formas diferentes: coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável (crescente ou decrescente).

A coprecipitação realizada a pH constante, é feita pela adição da solução dos cátions sobre a solução de ânion a ser intercalado, simultaneamente com a adição de uma solução de hidróxido, para manter o pH constante (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

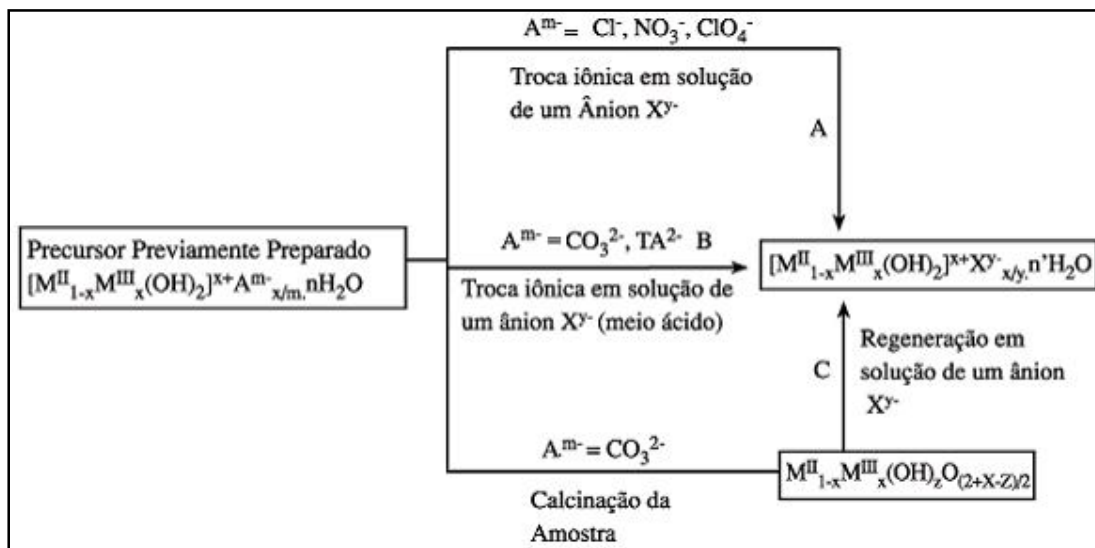
O método de coprecipitação a pH variável crescente consiste em adicionar uma solução da base, contendo o ânion a ser intercalado, sobre uma solução contendo os sais dos cátions. Neste método, o próprio contra-íon do cátion pode ser utilizado como ânion interlamelar. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pHs mais baixos que os divalentes, dificilmente serão obtidos HDLs puros através deste método (CAVANI et al., 1991).

O processo de coprecipitação a pH variável decrescente consiste em adicionar uma solução contendo os sais dos cátions sobre uma solução que contém os sais dos cátions M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> sobre uma solução contendo íons hidróxidos (OH<sup>-</sup>) e o sal do ânion a ser intercalado. Este método é bastante simples e tem apresentado bons resultados (REICHLE, 1986).

Dentre os diversos métodos de síntese indireta, o método de troca aniônica direta em solução e o método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado são os mais utilizados. No método de troca aniônica direta em solução os HDLs precursores utilizados são sintetizados por métodos diretos de síntese, sendo que os mesmos contêm como espécie interlamelar, ânions que apresentam fraca interação com as lamelas. O método consiste em colocar o HDL precursor em contato com uma solução concentrada do ânion a ser intercalado, para que haja a substituição do ânion de fraca interação pelo ânion de interesse (Fig. 2A). O método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado depende de uma propriedade interessante dos HDLs, conhecida como “efeito memória”. Neste método, o HDL precursor é calcinado para a eliminação do ânion de sua estrutura. Após a calcinação obtém-se um óxi-hidróxido duplo dos cátions metálicos que colocado em contato com uma solução

aquosa contendo o ânion de interesse dará origem a um novo HDL (Fig. 2C) (CREPALDI; VALIM, 1998).

Figura 2 - Métodos de síntese indireta: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado.



Fonte: Alves, 2009.

### 2.1.3 Propriedades dos HDLs

Os HDLs apresentam propriedades que interessam para a adsorção como porosidade e área superficial, a capacidade de troca iônica e o efeito memória.

O comportamento térmico do composto sintetizado reparados foi estudado através da técnica de análise termogravimétrica/termodiferencial. Segundo Reis (2004) a decomposição dos HDLs ocorre em quatro estágios: o primeiro estágio (até 97°C) se inicia com a perda de água adsorvida (umidade); o segundo estágio (97°C - 197°C) é a perda de água estrutural (interlamelar); o terceiro estágio (297°C - 497°C) é a decomposição dos grupos hidroxilas (desidroxilação) por condensação; e o quarto estágio (597°C - 697°C) é a decomposição dos grupos hidroxilas residuais.

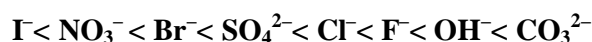
As propriedades de porosidade e área superficial estão intimamente ligadas, são de grande importância para a aplicabilidade dos HDLs como adsorventes e catalisadores. A área superficial dos HDLs está relacionada com os métodos e condições de síntese. O valor da área superficial específica pode variar entre 50 e 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

No entanto, Reichle (1986), sintetizou HDLs do sistema Mg/Al-[CO<sub>3</sub>] utilizando tratamento hidrotérmico em várias temperaturas (entre 65°C e 300°C), e relata um valor de 200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para a amostra tratada na menor temperatura.

A porosidade dos HDLs pode variar na faixa de microporos ( $\Phi < 20 \text{ \AA}$ ) a de mesoporos ( $20 \text{ \AA} > \Phi < 500 \text{ \AA}$ ). Nos HDLs do sistema Mg/Al-[CO<sub>3</sub>] (na forma original e calcinados a 450°C), foi observado um aumento na quantidade de poros e uma diminuição no seu diâmetro (para a faixa de 75 a 300 Å no material original e para a faixa de 20 a 30 Å no material calcinado). Para HDLs calcinados essa quantidade de poros corresponde a 60% da área superficial. Isto significa que a calcinação nos HDLs causa um aumento expressivo em sua área superficial (REICHLÉ, 1986; CREPALDI& VALIM, 1998).

A capacidade de troca iônica é influenciada pela capacidade de estabilização do ânion intercalado e pela razão entre os cátions, pois determina a densidade de carga na lamela do composto. Por isso, para os HDLs sintetizados com ânions diferentes de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> deve-se evitar o contato com o ar que é rico com CO<sub>2</sub>. O espaçamento interlamelar observado com o carbonato é comparável ao encontrado em íons monovalentes e este fato foi relacionado a fortes interações do carbonato com as lamelas. (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Miyata<sup>5</sup> (1983 apud CARDOSO, 2006) classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilizar as lamelas:



Segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), o termo "efeito memória" significa a capacidade de material obtido por decomposição térmica de precursores do tipo hidrotalcita, de reconstituir a estrutura original sobre a absorção de diversos ânions (SATO<sup>6</sup> et al., 1986), ou simplesmente, por exposição ao ar (MIYATA<sup>7</sup>, 1975). Esta propriedade de regeneração da estrutura lamelar, é uma característica apenas de HDLs dos sistemas Mg/Al e Zn/Al, intercalados com ânions que se decompõem termicamente, como o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (KOOLI, 1997 apud CUNHA, 2011). Quando calcinados a certa temperatura, normalmente entre 400 e 550°C, estes materiais formam oxi-hidróxidos mistos dos metais, que são posteriormente colocados em solução aquosa contendo ânions que permitem a sua transformação em HDLs agora incorporando o novo ânion no espaço interlamelar.

<sup>5</sup> MIYATA, S. *Clays Clay Miner*, v. 31, p. 305. 1983.

<sup>6</sup>SATO, T.; WAKABAYASHI, T.; SHIMADA, M., *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Dev., 25 p. 89. 1986.

<sup>7</sup>MIYATA, S., *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 369. 1975.

Além dessas propriedades, é muito importante conhecer a capacidade térmica destes compostos para a calcinação. Segundo Carrado, Kostapapas e Suib (1988), os HDLs são estáveis em torno dos 300°C, entre 300 à 600°C perdem os ânions de sua estrutura e acima de 600°C eles desestruturam-se para óxidos.

### 2.1.4 Aplicações

Os HDLs têm diversas aplicações, as mais exploradas na literatura são o uso como catalisadores, suporte para catalisadores, como adsorventes, trocadores aniônicos e em aplicações na área medicinal e ambiental. As propriedades apresentadas por estes materiais como, alto valor de área superficial e boa estabilidade térmica, servem para a aplicação dos mesmos como adsorventes e catalisadores. A tabela 4 apresenta alguns exemplos de HDLs que, depois de calcinados, foram utilizados como precursores para produção de catalisadores industriais.

Tabela 4 - Exemplos de HDLs utilizados como precursores para a indústria de catalisadores, depois de calcinados.

HDL precursor	Aplicação catalítica
$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Desidratação, suporte catalítico
$Ni_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação, desalquilação
$Ni_3Mg_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação, desalquilação, craqueamento
$Co_3Mg_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação
$Co_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação
$Ni_{0,90}Co_{0,75}Cu_{0,35}Mg_4Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação, desidrogenação
$Cu_3Mg_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Desidrogenação de alcoóis secundários, hidrogenação de grupos nitro
$Cu_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Isomerização, hidrogenação de grupos nitro, desidrogenação de alcoóis secundário
$Cu_3Zn_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Desidrogenação de alcoóis secundários
$Ni_3Zn_3Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação
$Ni_3Mg_3Al_{1,8}Cr_{0,2}CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Hidrogenação

Fonte: Cordeiro (2008).

No trabalho de Cordeiro (2008), o autor utilizou compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação metílica. Os resultados mostraram

que os HDLs sintetizados do sistema Zn/Al-[CO<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>] com diversas razões dos cátions foram bastante ativos na síntese de ésteres metílicos.

Outro exemplo de sínteses de HDLs usados como catalisadores foi o trabalho de Alves (2009), que produziu biodiesel por transesterificação de óleo de girassol com metanol. Os resultados mostraram que os catalisadores foram eficientes com o uso desse material.

Além desses trabalhos, existem outros que utilizaram HDLs como catalisadores, como Basile et al. (2004), Chen et al. (2006), Choudhary, Jha e Choudhari (2005), Greenwell et al. (2006).

Para o tratamento de efluentes, o uso de HDLs vem sendo aplicado para a remoção de diversas espécies aniônicas. A remoção dos ânions em solução pode ocorrer através de três mecanismos que podem atuar separadamente ou em conjunto: adsorção, sorção e troca iônica. Os métodos de síntese mais utilizados para remoção de efluentes são os indiretos de sorção através do processo de regeneração com um HDL precursor e a troca iônica.

Devido à sua alta resistência a temperatura, os HDLs podem ser utilizados como trocadores iônicos em aplicações que envolvam altas temperaturas, como tratamento e resfriamento de água de reatores nucleares. A utilização do processo de troca iônica na remoção de ânions em solução é bastante estudada para diversas espécies de ânions orgânicos e inorgânicos.

Outro processo também muito utilizado na remoção de ânions em solução é o processo da sorção. Esse fenômeno ocorre quando ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. A remoção de ânions de uma solução por HDL, geralmente ocorre pela combinação de dois processos: troca aniônica e adsorção.

A sorção de ânions presentes em soluções aquosas pode também ocorrer pela regeneração da estrutura lamelar a partir de um HDL calcinado, baseando-se na propriedade denominada “efeito memória”. Dentre os vários trabalhos existentes, pode-se citar Cardoso, (2006), Florêncio (2009), Conceição et al. (2007), Ferreira (2001), Hosni e Srasra (2008), Grana (2009) e Rosa (2011).

Na área medicinal os HDLs utilizados são do sistema Mg/Al-[CO<sub>3</sub>] e possuem efeito antiácido estomacal e também são usados no tratamento de úlcera gástrica. A atividade antipéptica dos HDLs pode ser atribuída tanto à adsorção da pepsina na superfície do HDL, quanto à capacidade tamponante destes materiais em pH  $\approx$  4. A eficiência dos HDLs no

combate a úlcera gástrica também pode ser atribuída à capacidade destes materiais na adsorção e sorção de ácidos biliares.

Cavani, Trifirò e Vaccari (1991) citam em seu trabalho a utilização de HDLs de Fe no tratamento da deficiência desse elemento no organismo, além do uso de HDLs para a preparação de unguentos e cataplasmas para a proteção de peles atingidas por queimaduras.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

##### 3.1.1 Síntese dos HDLs do sistema Zn/Al-[CO<sub>2</sub>]

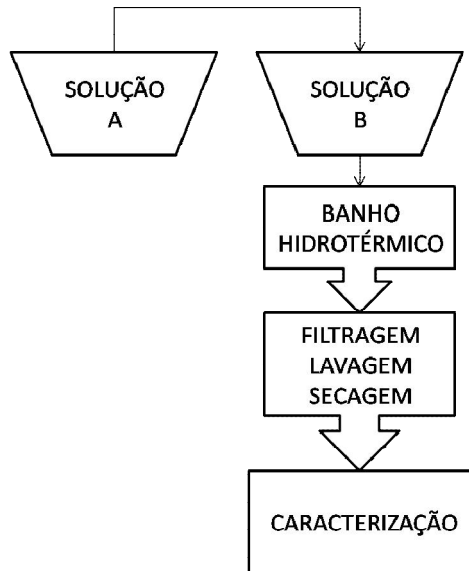
A síntese dos compostos foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável (decrecente), baseado na sistemática descrita por Reichle (1986), o qual consiste na adição de uma solução contendo os cátions sobre uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado.

Os HDLs do sistema Zn/Al-[CO<sub>3</sub>] foram sintetizados a partir de soluções de sulfato de zinco hepta-hidratado, alumínio e hidróxido de sódio. As sínteses foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando água deionizada e reagentes com grau analítico de pureza (Sigma e Merck). Para a síntese indireta foram utilizadas soluções de nitrato de potássio da marca Merck.

Preparou-se uma solução salina de ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O que foi denominada de solução A. Posteriormente preparou-se uma solução alcalina com alumínio metálico, esta solução foi chamada de solução B. Adicionou-se, então, lentamente a solução A sobre a solução B, a temperatura ambiente, sob agitação constante em sistema aberto por um período de 1 hora.

Após o término do gotejamento, as soluções contendo o precipitado foram armazenadas em frascos de 125 ml de polipropileno, e, submetidas a um tratamento hidrotérmico para melhorar sua cristalinidade por um período de 5 dias a uma temperatura de 80°C. Passado esse período as amostras foram resfriadas até atingirem a temperatura ambiente e em seguida foram filtradas e lavadas com água deionizada várias vezes até alcançarem o pH neutro. O precipitado foi deixado no papel de filtro sobre um vidro de relógio para secagem em estufa a 80°C, por um dia. Posteriormente, foram caracterizados, por difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia na faixa do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 3 é apresentado um esquema de preparação dos HDLs.

Figura 3 – Fluxograma mostrando o esquema de preparação de HDLs.



Fonte: Do autor.

A descrição do fluxograma utilizado no esquema acima foi realizada de acordo com as seguintes etapas:

1ª Etapa – Determinação das massas do alumínio metálico e do sal de sulfato de zinco.

2ª Etapa – Dissolução do alumínio metálico em solução fortemente alcalina e também do sal de sulfato de zinco ambos em água deionizada com as respectivas concentrações pré-determinadas, de acordo com os cálculos estequiométricos.

3ª Etapa – A solução salina foi gotejada lentamente na solução alcalina com forte agitação por 1 hora.

4ª Etapa – A solução foi colocada em frasco de polipropileno e seguiu para o banho hidrotérmico a temperatura de 80°C, por um período de 5 dias.

5ª Etapa – A solução contendo o precipitado foi resfriada à temperatura ambiente e em seguida foi filtrada para a separação das fases.

6ª Etapa – A fase sólida (precipitado) foi secada na estufa por um dia a 80°C.

7ª Etapa – O precipitado após a secagem foi caracterizado fisicamente pelas técnicas: DRX, MEV, FT-IR e ATD/TG.

Na Tabela 5 são mostrados a identificação dos compostos sintetizados, as variáveis e o pH final da síntese. As variáveis envolvidas no processo de síntese foram: a razão  $x$  ( $M^{3+}/M^{3+} + M^{2+}$ ) e razão molar  $R$  ( $M^{2+}/M^{3+}$ ).

Tabela 5 – Variáveis na síntese dos HDLs do sistema Zn/Al-[CO<sub>3</sub>]. Valores de Zn<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> em mol.

Compostos sintetizados	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Razão x	Razão molar R	pH
R-HDL-7	0,12	0,06	0,33	2	12
R-HDL-8	0,15	0,06	0,29	2,5	11,5
R-HDL-9	0,18	0,06	0,25	3	11
R-HDL-10	0,21	0,06	0,22	3,5	10

Fonte: Do autor.

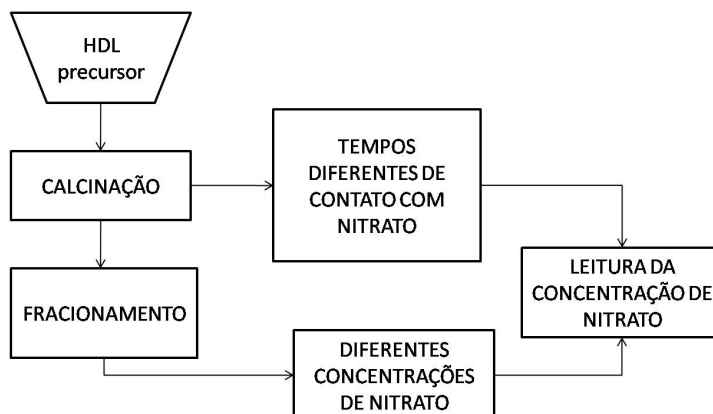
Na síntese indireta, sabe-se que quando o HDL precursor é calcinado em 500°C, essa temperatura é suficiente para a decomposição do ânion interlamelar (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) eleva a parcial decomposição das hidroxilas da lamela, formando um óxido-hidróxido duplo de alumínio e zinco. Segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991) quando os oxi-hidróxidos são colocados em contato com uma solução que contenha um ânion capaz de estabilizar a estrutura dos HDLs, estes podem se regenerar através do chamado “efeito memória” que até o momento não é bem entendido.

No caso do nosso experimento, o íon nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) foi intercalado na estrutura do composto previamente sintetizado e calcinado. Esse efeito de neoformação ou regeneração dos HDLs retirou o ânion da solução previamente produzida com concentração de nitrato conhecida. Para avaliar a remoção de nitrato a partir de soluções aquosas realizou-se o seguinte experimento: 1) para analisar a regularidade de nitrato sorvido ao longo do tempo através da regeneração do HDL a amostra foi calcinada e em seguida colocada em contato com a solução de nitrato com concentração conhecida, por diferentes períodos; 2) para avaliar a sua capacidade de remoção de nitrato em soluções de diferentes concentrações, a amostra foi colocada em contato com soluções de nitrato com concentrações variadas e após um determinado tempo a concentração do nitrato foi avaliada.

Após os testes, as amostras foram caracterizadas pelo método da Difração de Raios X.

A figura 4 mostra de forma resumida, etapas que compuseram a fase de testes de adsorção do nitrato.

Figura 4 - Esquema de preparação dos HDLs por síntese indireta e testes de adsorção.



Fonte: Do autor.

A descrição do fluxograma utilizado no esquema acima foi realizada de acordo com as seguintes etapas:

1ª etapa – O HDL precursor foi colocado em um cadinho de porcelana e levado a um forno mufla, para ser calcinado à temperatura de 500°C por um período de 4 horas;

2ª etapa – O material calcinado (500 mg) foi colocado em um frasco de polipropileno ao qual foi adicionado 50 ml de solução de nitrato de potássio, de concentração igual 0,83 mmol/L;

4ª etapa - As concentrações de nitrato foram determinadas pela cromatografia de íons com aparelho da marca DIONEX, durante e após o processo de agitação (síntese);

5ª etapa - O HDL calcinado mais a solução rica em nitrato, foram colocados sob agitação horizontal (mesa agitadora) por 15 minutos, 45 minutos, 2h, 4h e 20h a 150 ppm;

6ª etapa – No segundo experimento, a amostra calcinada foi fracionada em 4 partes iguais (100 mg cada);

7ª etapa - Cada fração de amostra foi colocada em frasco de polipropileno ao qual foi adicionado 10 ml de solução de nitrato de potássio, com concentrações que variam de 5 a 20 mmol/L;

8ª etapa - O HDL calcinado mais a solução rica em nitrato, foram colocados sob agitação horizontal (mesa agitadora) por 20 horas a 150 ppm;

9ª etapa – Todas as soluções foram centrifugadas e submetidas à análise de nitrato por cromatografia iônica.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS HDLs DO SISTEMA Zn/Al-[CO<sub>3</sub>]

### 3.2.1 Difractometria de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X baseia-se na interação da radiação X com a matéria cristalina, a qual tem capacidade de difratar os raios X em direções cristalográficas preferenciais e que são típicas para cada espécie mineral. Assim, a difratometria de raios X é adequada para a caracterização das espécies minerais (FIGUEIREDO, 2000).

Na difração de raios X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é pulverizada a um pó fino e submetida a um feixe de raios X monocromático. A radiação difratada é registrada no difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão (versus ângulo de Bragg ( $2\theta$ )). Nele, uma série de picos são registrados, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando sua identificação (WEST, 1985).

As análises por DRX foram realizadas no Laboratório de Difração e Fluorescência de raios X. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de marca PANalytical, modelo X'PERT PRO, com Goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de ânodo de Cu ( $K\alpha_1$  1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv. Os difratogramas obtidos no intervalo de 5 a 75° 2 $\theta$ . A aquisição de dados dos registros foram realizadas com o software X'Pert Data Collector, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore, também da PANalytical, que serve como banco de dados dos picos dos minerais e possibilitando realizar os ajustes para interpretação dos resultados. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X do PPGG-IG-UFPA.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é uma técnica baseada na interação da matéria com elétrons excitados e destina-se principalmente à produção de imagens com aumento de até 500 mil vezes. Os elétrons são produzidos em uma fonte, que pode ser um filamento de tungstênio aquecido, e focalizados na amostra por meio de um sistema de lentes magnéticas. A amostra deve ser metalizada antes da análise (FIGUEIREDO, 2000).

As micrografias foram obtidas no laboratório de microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio modelo LEO-1430 no Laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de geociências. As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram:

corrente do feixe de elétrons de 90  $\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração constante de 10 Kv e distancia de trabalho de 12-15mm. Para obtenção das imagens e análises químicas semiquantitativas com o auxílio de um sistema de espectrometria de dispersão de raios-X (SED5). As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro.

### **3.2.3 Espectrometria na região do Infravermelho (IR)**

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram processadas, em um espectrofotômetro Infravermelho com transformada de Fourier in-situ marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, acoplado a um microcomputador, com registros da faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A amostra foi preparada misturando-se, 10 mg das amostras analisadas com 100 mg de brometo de potássio (KBr). Essas misturas foram trituradas e prensadas até se obter uma partilha translúcida. As análises foram realizadas no laboratório de farmácia do Instituto de Ciências da Saúde.

### **3.2.4 Análise termogravimétrica (ATD/TG)**

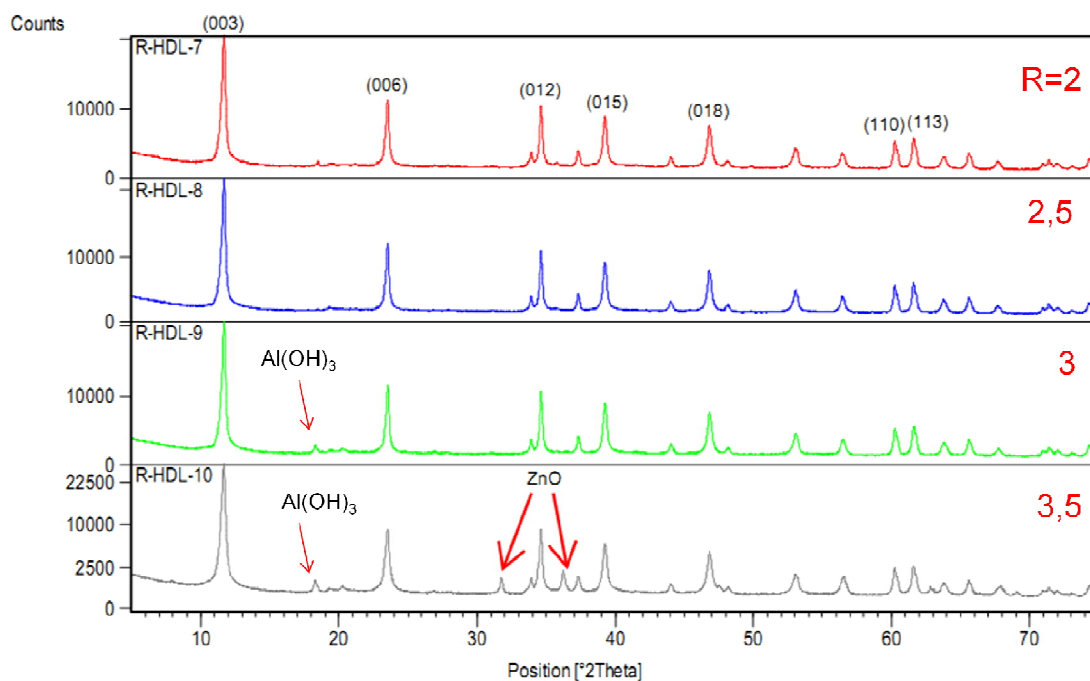
As análises conjugadas ATD e TG foram obtidas no analisador térmico simultâneo STA 1500, da Stanton Redcroft Ltda, que tem forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. Foi utilizado cadinho de porcelana e o peso da amostra variou entre 10 a 20 mg. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min para a amostra, variando da temperatura ambiente até 1050°C. As análises foram realizadas no Laboratório de Infravermelho, Análise térmica Diferencial e Termogravimétrica do PPGG-IG-UFPA.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as sínteses realizadas na 1ª fase do trabalho, foram selecionadas 4 amostras significativas (R-HDL-7, R-HDL-8, R-HDL-9 e R-HDL-10). A razão molar entre os cátions de 2, 2,5, 3 e 3,5 respectivamente. O pH final para os HDLs foi de 12, 11,5, 11 e 11 respectivamente. Todas as amostras foram sintetizadas em temperatura ambiente, tendo um tempo de gotejamento de 1 hora sob forte agitação.

A técnica de DRX é muito importante no estudo dos HDLs, pois fornece informações sobre a presença de estrutura lamelar. Os difratogramas dos compostos tipo hidrotalcita são bastante característicos, devido às reflexões basais principais (003) e (006) o que possibilita uma identificação inequívoca (Figura 5).

Figura 5 - Difração de raios-x das amostras R-HDL-7, R-HDL-8, R-HDL-9 e R-HDL-10.



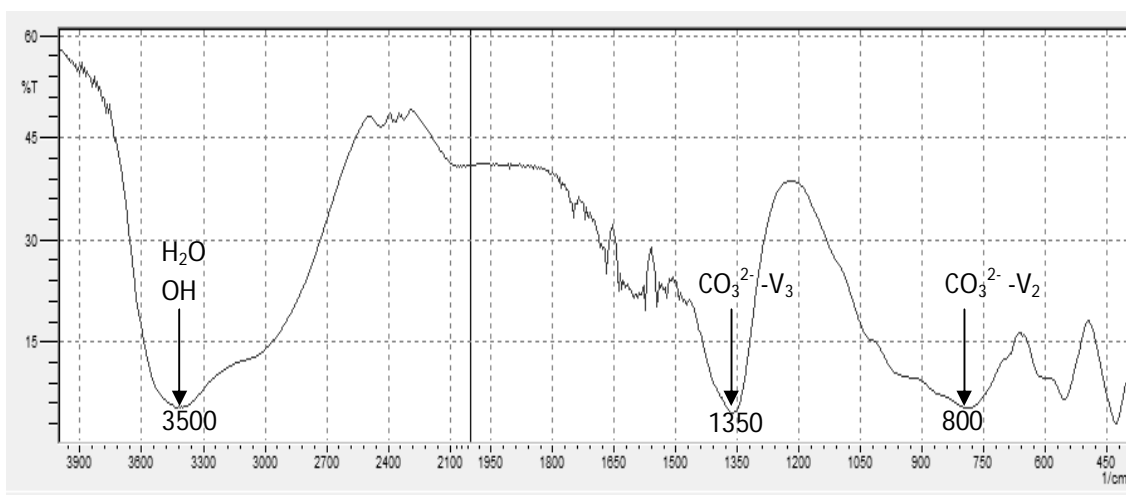
Fonte: Do autor.

Os difratogramas acima apresentam um padrão semelhante ao da hidrotalcita, com reflexões basais, (003) e (006), que caracterizam esse material como sendo lamelar. Pode-se observar através das intensidades e larguras dos picos, que os materiais possuem um bom ordenamento estrutural, com espaçamento basal igual a 7,54032 Å, 7,53840 Å, 7,53653 Å e 7,54187 Å respectivamente. As amostras R-HDL-9 e R-HDL-10, entretanto, não apresentam

pureza de fase, observa-se claramente a presença de uma segunda fase que corresponde a zinicita (ZnO) e gibbissita (Al(OH)<sub>2</sub>). Esses valores de espaçamento basal condizem com o valor esperado para HDLs intercalados com carbonato, que seria em torno de 7,379 Å (VELU et al., 1997).

O resultado de espectroscopia na região do infravermelho para todos os HDLs sintetizados é similar. A título de ilustração o espectro da amostra R-HDL-8 é apresentado na Figura 6. O composto apresenta uma banda larga e intensa em aproximadamente 3.400 cm<sup>-1</sup>, que é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O–H, referentes ao grupo das hidroxilas na camada de hidróxidos do tipo brucita. A presença de um ombro em 3.000 cm<sup>-1</sup> é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion no espaço interlamelar. As principais bandas de absorção de ânions foram identificadas entre 1.350 cm<sup>-1</sup> e 1.600 cm<sup>-1</sup>.

Figura 6 - Espectro de IR para a amostra R-HDL-8 mostrando presença de carbonato.



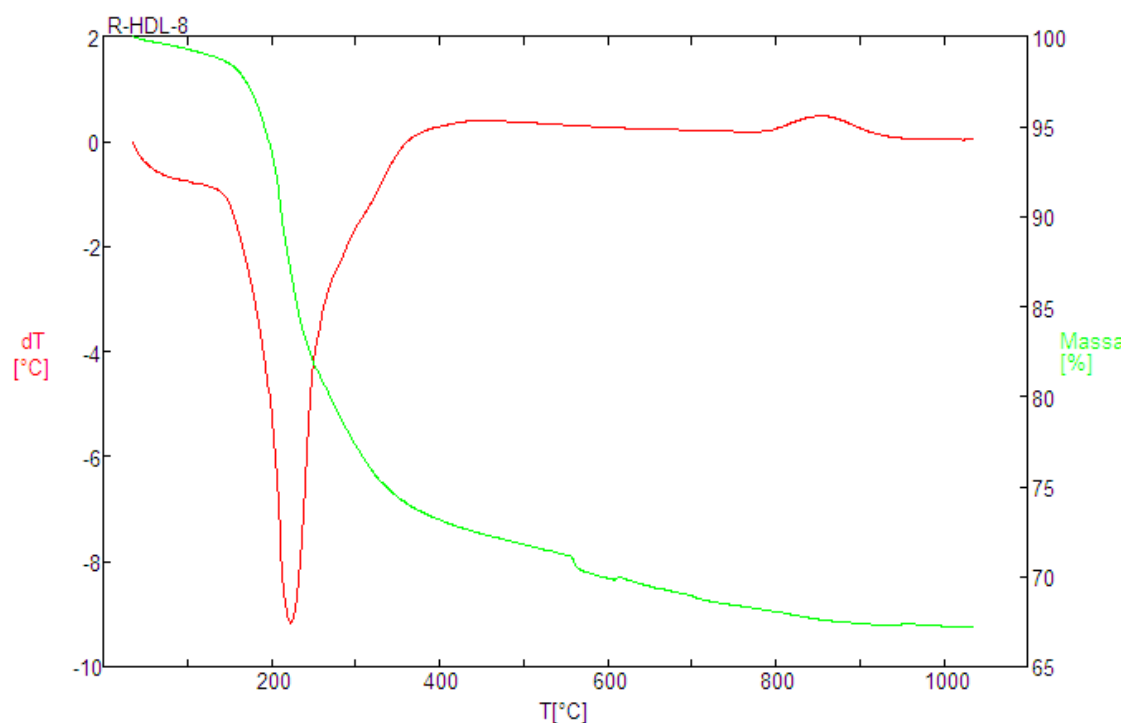
Fonte: Do autor.

A análise vibracional por espectroscopia na região do infravermelho permitiu inferir a respeito da possível estrutura do material e dizer, com base em comparações com outras amostras e artigos da literatura (VELU et al., 1997), que se trata de um composto tipo hidrotalcita com ânions carbonatos na região interlamelar.

Na análise termogravimétrica observou-se um comportamento térmico similar do composto tipo hidrotalcita. Para ilustrar, temos na figura 7 o termograma da amostra R-HDL-8, onde foram identificados três estágios para a amostra. O primeiro estágio inicia-se à temperatura ambiente até aproximadamente 220°C, envolvendo a eliminação de água presente nas amostras, que corresponde à perda de água interlamelar e de moléculas de água que possivelmente se encontram adsorvidos na superfície do material. O segundo estágio inicia-se

em 220°C até 400°C, está relacionado à decomposição de parte das hidroxilas. O terceiro e último estágio inicia-se em 400°C até 850°C, deve-se a decomposição do restante das hidroxilas e do ânion carbonato intercalado. Segundo Araújo (2003 apud SANTOS, 2009) estes estágios dependem quantitativamente e qualitativamente da razão entre os cátions, o tipo aniônico, dos tratamentos térmicos na síntese, e da atmosfera de análise no caso de elementos oxidáveis.

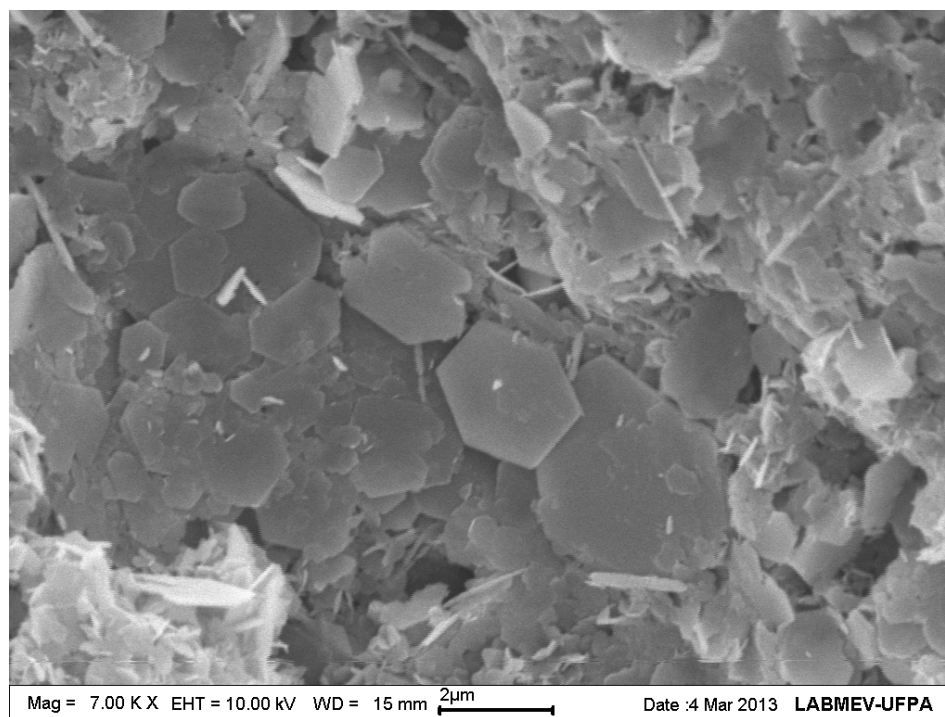
Figura 7 – Termograma com as curvas de análise termogravimétrica e termodiferencial para a amostra R-HDL-8.



Fonte do Autor.

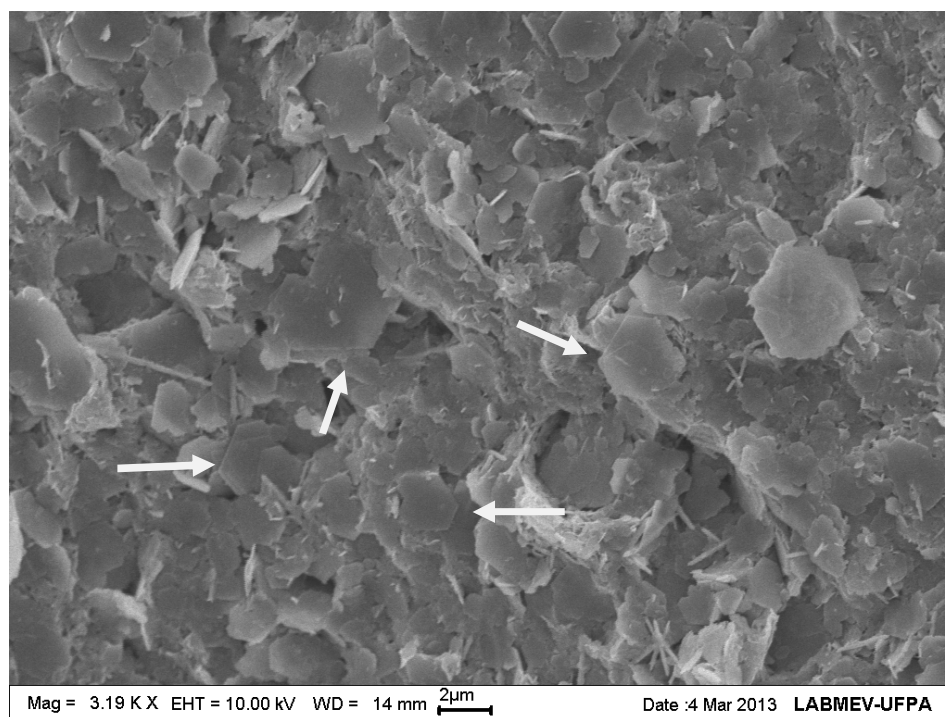
As micrografias de MEV dos HDLs sintetizados são mostradas nas Figuras 8, 9, 10 e 11. Em geral os compostos apresentam dimensões nanométricas, formando aglomerados muito similares às micrografias encontradas na literatura. Pôde-se observar a formação dos HDLs visualizando-se cristais bem formados, apresentando formas hexagonais bem definidas característica destes compostos.

Figura 8 - Micrografia da amostra R-HDL-7. Notar a forma hexagonal perfeita dos HDLs sintetizados.



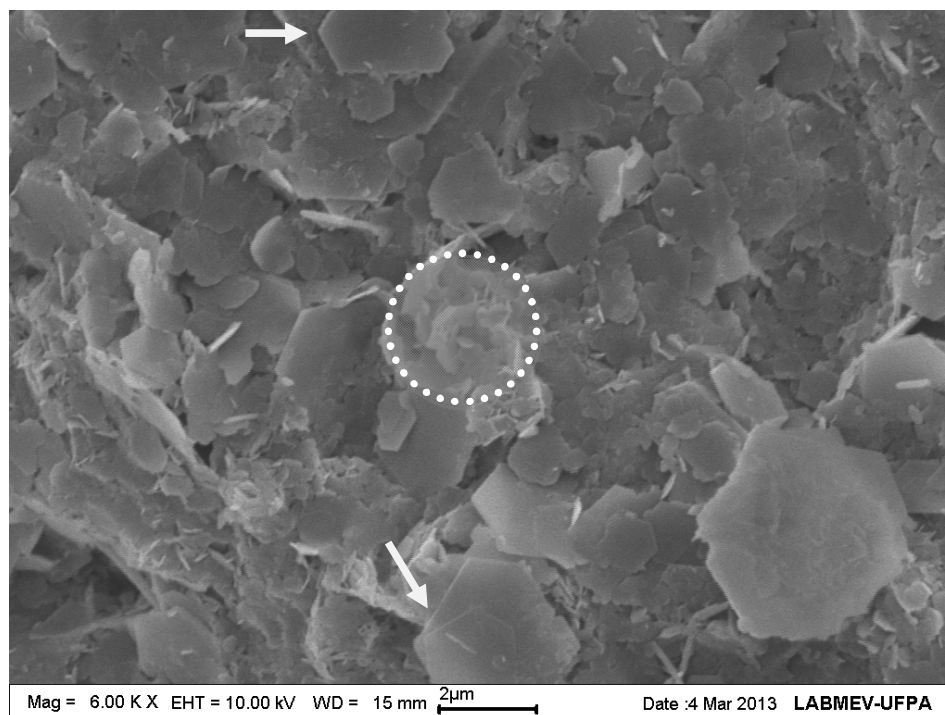
Fonte: Do Autor.

Figura 9 - Micrografia da amostra R-HDL-8. Notar a forma hexagonal dos HDLs e a presença de pequenos cristais aciculares, hábito típico da zincita formada durante o processo de síntese dos HDLs.



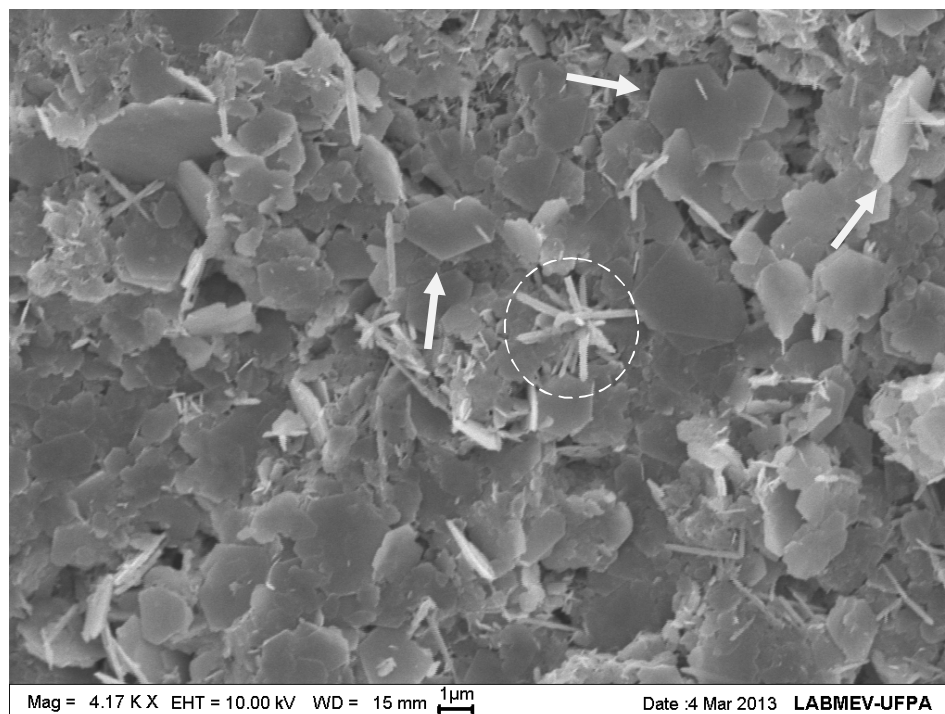
Fonte: Do Autor.

Figura 10 - Micrografias das amostras R-HDL-9. Notar a forma hexagonal dos HDLs e que quase formou uma roseta (circulo) no centro da imagem.



Fonte: Do autor.

Figura 11 - Micrografias da amostra R-HDL-10. Notar a forma hexagonal dos HDLs e em destaque o agrupamento de cristais de zincita (ZnO), em hábito acicular radial.



Fonte: Do autor.

Para a realização dos testes de adsorção, foi utilizada amostra precursora R-HDL-8, que foi submetida a uma síntese indireta pelo método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado.

O primeiro teste de adsorção do nitrato, a amostra foi calcinada à 500°C por 4 horas e foi colocada em contato com 50 ml de uma solução de nitrato, com concentração de 0,83 mmol/L. Devido à propriedade “efeito memória”, ocorreu uma regeneração da amostra R-HDL-8. Esse contato variou de 15 minutos a 20 horas, como mostra a tabela 6.

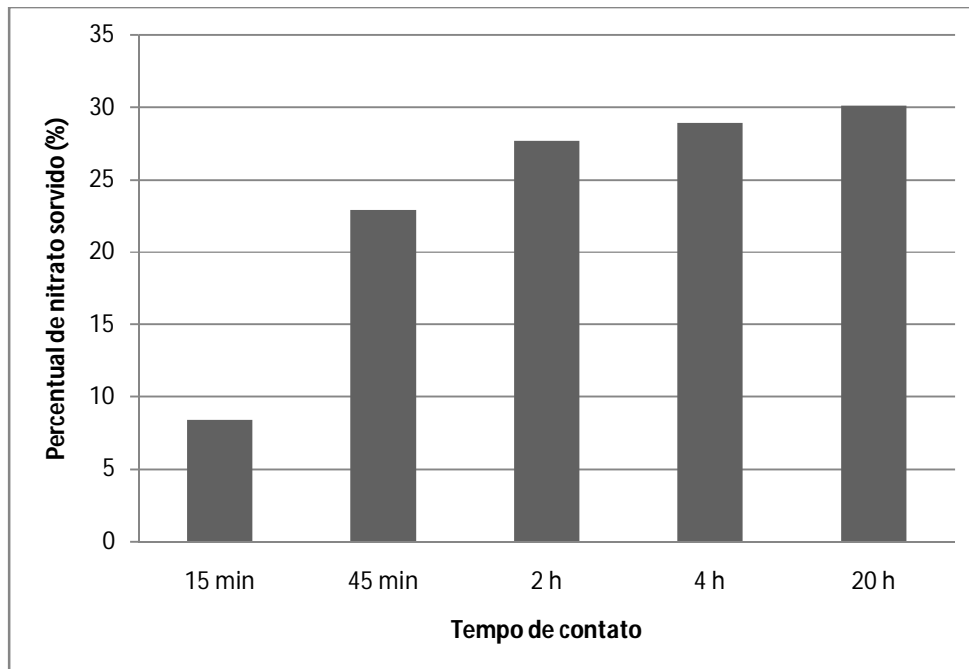
Tabela 6 - Tempo de contato, concentrações do nitrato e percentual sorvido. Concentração inicial de nitrato igual a 0,83 mmol/L.

TEMPO DE CONTATO (h)	CONCENTRAÇÃO FINAL (mmol/L)	NITRATO SORVIDO (%)
0,25 h	0,76	8,4
0,75 h	0,64	22,9
2 h	0,60	27,7
4 h	0,59	28,9
20 h	0,58	30,1

Fonte: Do autor.

Este teste mostrou uma regularidade, em termos de quantidade de nitrato sorvido, ao longo do tempo (figura 12). Desde os 15 minutos iniciais de contato é observado um crescente aumento nos percentuais que se estende até às 20 horas atingindo o maior percentual de nitrato sorvido, que foi de 30,1%.

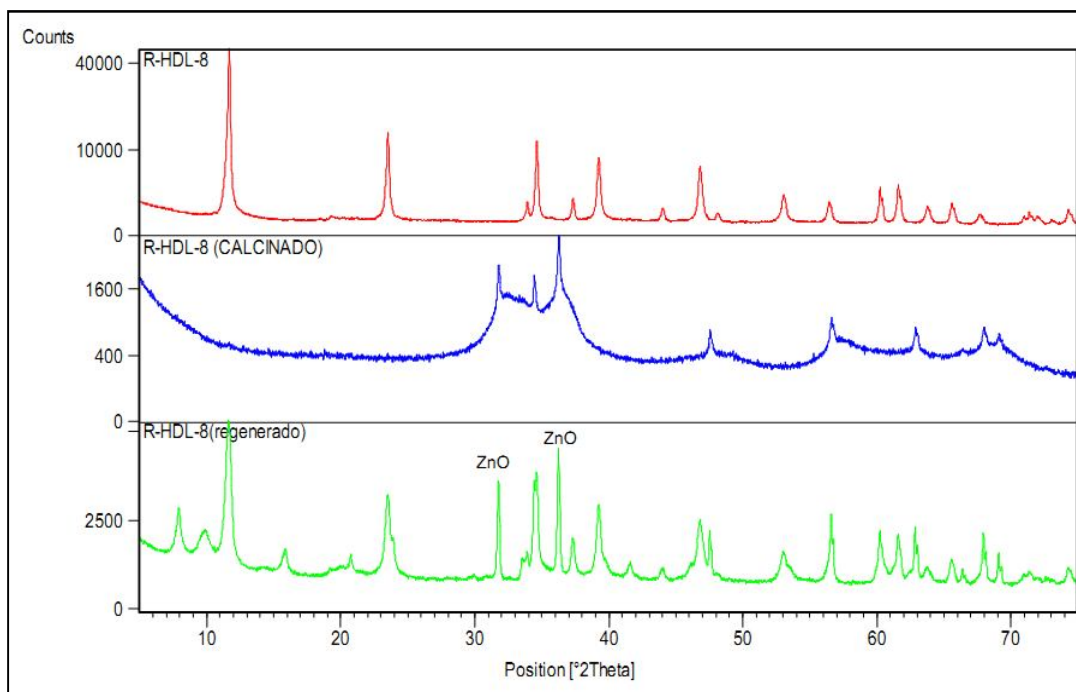
Figura 12 - Gráfico dos percentuais de sorção do HDL calcinado.



Fonte: Do autor.

A partir dos difratogramas de raios-X, representados na figura 13, obtidos pela regeneração do HDL precursor, foi possível identificar a formação do HDL, apesar de apresentarem fases paralelas de zincita (ZnO). Após 15 minutos de contato, já é possível observar a regeneração da amostra, no entanto, analisando os picos largos e pouco intensos, pode-se dizer que o material apresenta baixa cristalinidade.

Figura 13 - Difratogramas da amostra precursora, calcinada e regenerada em contato com nitrato.



Fonte: Do autor.

Após essa análise, chegou-se à conclusão de que obteve a melhor eficiência ao atingir 30,1% de nitrato sorvido (com 20 horas), apresentou boa regeneração e aumento regular de nitrato sorvido à medida que aumentou o tempo de contato entre a amostra e a solução.

#### 4.1 CONSTRUÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A amostra R-HDL-8 foi dividida em 5 partes e seu contato com as soluções de nitrato por um período de 20 horas. A variação das concentrações de nitrato que entraram em contato com as amostras, possibilitou a construção de uma isoterma de sorção. A figura 14 ilustra a isoterma obtida pela sorção do ânion nitrato. As quantidades adsorvidas de cada ânion foram calculadas por meio das diferenças entre as concentrações adicionadas e as concentrações nas soluções de equilíbrio. Os dados de adsorção foram ajustados à forma linearizada da Equação de Langmuir:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{kb_{(CMA)}} + \left( \frac{1}{b_{(CMA)}} \right) c$$

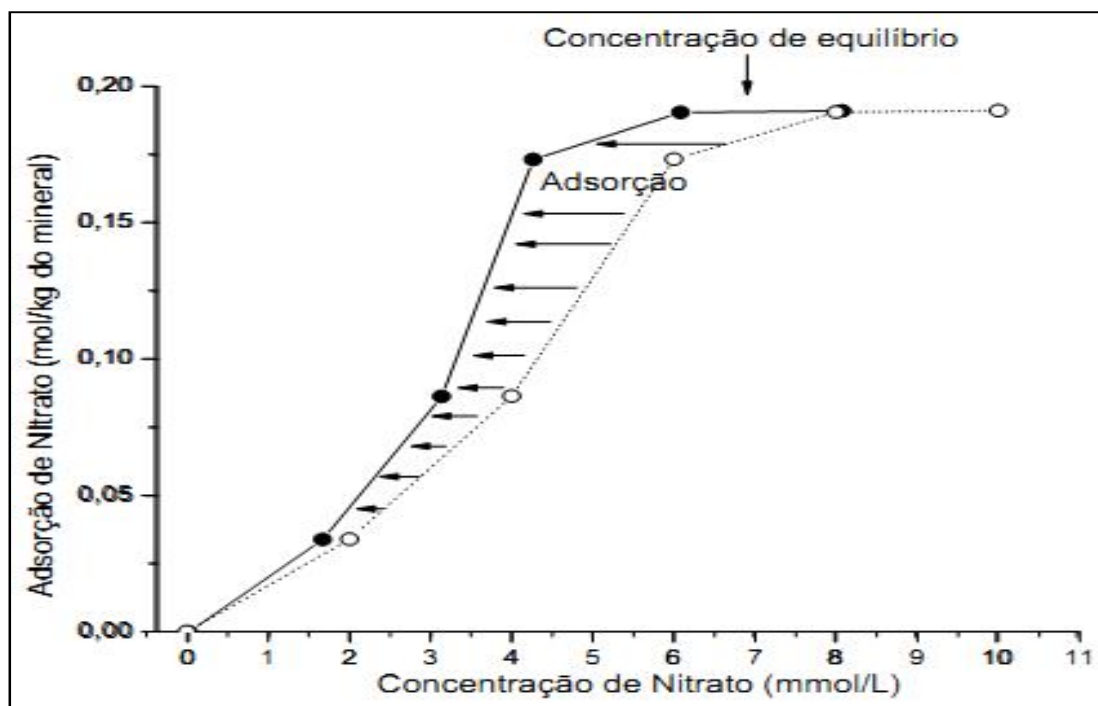
em que  $c$  = concentração do íon na solução de equilíbrio ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$q$  = quantidade adsorvida ( $\text{mmol kg}^{-1}$ );

$k$  = constante que relacionada à afinidade da fase sólida pelo íon ( $\text{L mmol}^{-1}$ ) e;

$b(\text{CMA})$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ).

Figura 14 - Isoterma de adsorção do R-HDL-8.



Fonte: Do autor.

O gráfico apresentado permite concluir que a quantidade sorvida de nitrato é pequena em concentrações mais baixas da solução. Observa-se também uma sorção máxima de 0,19 mol/kg e a partir da concentração de equilíbrio 8,09 mmol/L há a tendência se tornar constante.

## 5 CONCLUSÃO

Na primeira fase do trabalho, a síntese de HDL do sistema Zn/Al-[CO<sub>3</sub>] produzidos sob parâmetros pré-determinados, é possível concluir que o HDL desejado foi sintetizado com sucesso, apresentando fases sem impurezas, com base nos resultados da caracterização por Difração de Raios X, IR, ATD/TG e MEV.

Nos testes de sorção de nitrato, mostraram que houve uma redução da concentração de nitrato, tanto quanto o tempo de contato e as diferentes concentrações de nitrato. Isto comprova a eficiência das propriedades de adsorver um poluente iônico (nitrato) através da

incorporação de íons na sua estrutura cristalina, há a possibilidade de utilizar os hidróxidos duplos lamelares calcinados como uma nova alternativa no tratamento de águas.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, A. A. **Hidróxidos duplos lamelares aplicados à obtenção de biodiesel**. 2009. 110 f. Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2009.
- AHMED, A. A. A.; TALIB, Z. A.; HUSSEIN, M. Z.; ZAKARIA, A. Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: preparation, characterization, optical and dielectric properties. **Journal of Solid State Chemistry**. ELSEVIER, 191, p. 271–278. 2012.
- BASILE, F.; FORNASARI, G.; LIVI, M.; TINTI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Performance of new Pt and Pt–Cu on hydrotalcite-derived materials for NOx storage/reduction. **Topics in Catalysis**. v. 30/31, 2004.
- BRITTO, S.; RADHA, A. V.; RAVISHANKAR, N. KAMATH, P. V. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al. **Solid State Sciences**, v. 9, p. 279-286. 2007.
- CABRAL, N. M. T. **Impacto da urbanização na qualidade das águas subterrâneas nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal**. 2004. 130 f. Tese (doutorado em geologia) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2004.
- CARDOSO, L. P. **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 2006. 162 f. Tese (doutorado em química) - Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Ribeirão Preto, 2006.
- CARRADO, K. A.; KOSTAPAPAS, A.; SUIB, S. L. Layered double hydroxides (LDHs). **Solid State Ionics** v. 26, p. 77-86. 1988.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. A. **Catalysis Today**. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. v. 11, p. 173-301. 1991.
- CHEN, C.; XU, C.; FENG, L.; QIU, F. SUO, J. Deactivation and reactivation of copper-containing pentatomic hydrotalcite in catalytic hydroxylation of phenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 252, p. 171–175. 2006.
- CHOUDHARY, V. R.; JHA, R.; CHOUDHARI, P. Highly active and reusable catalyst from Fe-Mg-hydrotalcite anionic clay for Friedel–Crafts type benzylation reactions. **J. Chem. Sci.**, v. 117, n. 6, p. 635–639 p. 2005.
- CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compositos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.
- CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. 2008. 168 f. Tese (doutorado em química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- CUNHA, M. V. P. O. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir da lama vermelha**. 2011. 96 f. Tese (doutorado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2011.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

FARIAS, S. B. P. **Síntese, caracterização e avaliação do grau de cristalinidade de compostos tipo hidrotalcita**. 2011. 160 f. Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de  $Al^{3+}$  e  $M^{2+}(Zn, Mg)$ , para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 2001. 87 f. Dissertação (mestrado de química) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2001.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente**. Campinas – SP. Ed. Unicamp, p 25-26. 2000.

FLORÊNCIO, R. S. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares para remoção de nitrato**. 2009. 80 f. Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2009.

GRANA, R. J. A. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares para uso no tratamento de águas contaminadas por metais pesados**. 2009. 85f. Dissertação (mestrado em geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2009.

GREENWELL, H. C.; HOLLIMAN, P.; JONES, W.; VELASCO, B. V. Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides. **Catalysis Today** 114, p. 397–402. 2006.

HOSNI, K.; SRASRA, E. Nitrate adsorption from aqueous solution by  $M^{II}-Al-CO_3$  layered double hydroxide. **Inorganic Materials**, v. 44, n. 7, p. 742–749. 2008.

MURAYAMA, N.; MAEKAWA, I.; USHIRO, H.; MIYOSHI, T.; SHIBATA, J.; VALIX, M. Synthesis of various layered double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process. **International Journal of Mineral Processing**, v. 110–111, p. 46–52. 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2011. Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em [http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_2914\\_12\\_12\\_2011.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_2914_12_12_2011.pdf). Acesso em 12 de dezembro de 2012.

REICHLÉ, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, North-Holland, Amsterdam. v. 22, p. 135-141. 1986.

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

ROSA, G. F. **Adsorção e dessorção de arsênio por hidróxidos duplos lamelares e seu emprego na remoção deste elemento de águas**. 2011. 117 f. Tese (doutorado em agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2011.

SALOMAO, R.; VILLAS-BOAS, M. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação do óxido de magnésio em presença de alumina hidratável. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 339, 2010 . Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132010000300015&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132010000300015&lng=en&nrm=iso)>. Acessado em 22 de fevereiro de 2013.

SANTOS, S. S. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO<sub>2</sub>: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico**. 2009. 68 f. Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2009.

SONG, J.; LENG, M.; FU, X.; LIU, J. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn–Al layered double hydroxide precursor. **Journal of Alloys and Compounds**. Elsevier B.V. n. 543, p. 142–146. 2012.

VELU, S.; RAMKUMAR, V.; NARAYANAN, A.; SWAMY, S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of Zinc-aluminium hydrotalcite-like compounds. **Journal Of Materials Science**. n. 32, p. 957-964. 1997

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: John Wiley, 1984. 734p.

ZHENG, Y.; LI, N.; ZHANG W. Preparation of nanostructured microspheres of Zn–Mg–Al layered double. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** n. 415,. p. 195–201. 2012.

ZUBLEMA, J.P.; COOK, M. G.; ST CLAIR, M. B. **Pollutants in groundwater: health effects**. 1997. Disponível em:< <http://www.soil.ncsu.edu/publications/Soilfacts/AG-439-14/>>. Acesso em: 08 fev. 2013.