

**Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**



**Instituto de Química**



**Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES**

**Flávio Henrique Oliveira**

**Preparação e Caracterização de Compostos Tipo Hidrotalcita  
com metais Ni-Fe-Cu**

Dissertação apresentada no Instituto de Química  
da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção  
do título de Mestre em Química (Área de concentração:  
Química Inorgânica)

**Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

**Campinas, SP  
Fevereiro/2009**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP**

OL41p

Oliveira, Flávio Henrique.

Preparação e caracterização de compostos tipo hidrotalcita com metais Ni-Fe-Cu / Flávio Henrique Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Hidrotalcitas. 2. Óxidos mistos. 3. Catálise. 4. Ferrita. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Preparation and characterization of hydrotalcites-like compounds with metals Ni-Fe-Cu

**Palavras-chaves em inglês:** Hydrotalcite, Mixed oxides, Catalysis, Ferrite

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:** Oswaldo Luiz Alves (orientador), Cláudia Longo (IQ-UNICAMP), Adley Forti Rubira (DQ-UEM)

**Data de defesa:** 10/02/2009



Dedico esta dissertação aos  
meu pais, Margarida e Francisvaldo,  
aos meus irmãos, Walter e Fernando  
e aos meus queridos amigos pela  
motivação, apoio, amor e paciência.

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador, professor Oswaldo Luiz Alvez, por sua dedicação e inspiração.

A todos os membros do LQES, por toda ajuda que recebi durante o decorrer deste trabalho.

À todos os funcionários do Instituto de Química que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

---

## Curriculum Vitae

### **Dados Pessoais:**

Nome: Flávio Henrique Oliveira

Filiação: Margarida Julião Oliveira e Francisvaldo Cunha Oliveira

Nascimento: 09/07/1980

Naturalidade: Tangará de Serra – MT

Nacionalidade: Brasileira

### **Formação acadêmica:**

- **Mestrado em Química**

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas – SP

Titulo: “Preparação e Caracterização de Compostos Tipo Hidrotalcita com Metais Ni-Fe-Cu”

Orientador: Oswaldo Luiz Alves

Período: mar/2006 – fev/2009.

- **Bacharelado em Química**

Local: Universidade Estadual Paulista - UNESP - Araraquara - SP.

Período: mar/2002 - dez/2005.

- **Colégio Técnico - Química**

Escola Técnica Estadual “Antônio José de Siqueira” - Jacareí - SP.

Período: fev/1996 - dez/1999.

### **Trabalhos Publicados:**

- Oliveira, F. H., Osugi, M. E., Paschoal, F.M.M., Profeti, D., Olivi, P., Zaroni, M. V. B., “Electrochemical Oxidation of an Acid Dye by Active Chlorine Generated Using Ti/Sn<sub>(1-x)</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Electrodes”, J Appl Electrochem (2007) 37:583–592

---

**Participações em congresso:**

- Oliveira, F. H., Ferreira, O. P., Alves, O. L., "Preparação e comportamento térmico de compostos tipo hidrotalcita contendo  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ", 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP.
- Oliveira, F. H., Osugi, M. E.; Zandoni, M. V. B., "Avaliação da Performance de eletrodos de  $\text{Ti}/\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$  na Geração Eletrocatalítica de Cloro e Degradação de Corante Ácido", III EPOA – Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, outubro de 2005, Campinas - SP.
- Oliveira, F. H., Osugi, M. E.; Zandoni, M. V. B., "Estudo da geração fotoeletrocatalítica de cloro sobre eletrodo nanoporoso de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ", XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, dezembro de 2004, Ilha Solteira - SP.

---

## Resumo

Sistemas ternários tipo hidrotalcita contendo metais de transição Ni, Fe e Cu tendo o ânion interlamelar o carbonato foram preparados através de um estudo sistemático de composição e parâmetros de síntese. Diferentes quantidades de Cu foram introduzidas na camada tipo brucita da hidrotalcita, sendo estas quantidades de 10, 20, 30, 40 e 50 % em relação a quantidade de Níquel. De acordo com difratogramas para baixas quantidades de cobre (10 e 20 %) a fase hidrotalcita apresentou-se pura, para maiores quantidades de cobre ocorreu segregação de fase a qual foi identificada como CuO.

A preparação dos compostos ternários foi feita tendo como razão de metal II para metal III 2:1, essa razão entre os metais foi confirmada através de análises de ICP a qual demonstrou exata proporção entre os metais nas amostras. Análise térmica apresentaram um comportamento típico para hidrotalcitas, apresentando duas transições características a 170 °C e a 280 °C.

Devido à ocorrência de alta segregação de fases que ocorre na precipitação com estes metais, foram realizados experimentos com diferentes temperaturas de precipitação e os resultados preliminares indicam a formação de uma fase pura em baixas temperaturas. Compostos preparados com 30 % de Cu a temperatura ambiente apresenta segregação de fase o que não ocorre a temperaturas próximas a 0 °C, temperaturas elevadas (60 °C) favorecem a formação de óxidos durante a precipitação. Portanto baixas temperaturas de precipitação resultam em fases puras de hidrotalcitas para concentrações de cobre intermediárias, como consequência é possível preparar amostras com altas concentrações de cobre na estrutura lamelar com a fase da hidrotalcita pura. Com estes metais de transição na estrutura lamelar este sistema pode vir a ser um bom precursor na formação de óxidos dos respectivos metais que constituem o composto, com a finalidade de ser utilizada em catálise.

## Abstract

Ternary systems of hydrotalcite-like compounds containing transition metals Ni, Fe and Cu and the interlayer anion the carbonate were prepared through a systematic study of composition and synthesis parameters. Different amounts of Cu were introduced into the layer hydrotalcite, and the figure of 10, 20, 30, 40 and 50% on the amount of Nickel. According to difratograms, for low quantities of copper (10 and 20%) the phase is pure hydrotalcite and for larger quantities of copper segregation occurred, which was identified as CuO.

The preparation of ternary compound was made with the ratio of metal II to metal III 2:1, the ratio between the metals was confirmed through analysis of ICP which showed exact proportion between the metals in the samples. Thermal analysis showed a typical behavior for hydrotalcite, presenting features two transitions to 170 ° C and 280 C.

Due to the high occurrence of segregation of phases in the precipitation that occurs with these metals, experiments were performed with different temperatures and precipitation and the preliminary results indicate the formation of a pure phase at low temperatures. Compounds prepared with 30% of Cu at room temperature shows segregation of the stage that does not occur at temperatures close to 0 ° C, high temperature (60 C) favor the formation of oxides during the precipitation. In conclusion, low temperatures of precipitation result in phases of pure hydrotalcite for an intermediary concentration of copper, as a result, is possible to prepare samples with high concentrations of copper in the lamellar structure with pure phase of hydrotalcite. With these transitions metals in the lamellar structure this systems might be a good precursor in the formation of oxides of the metals that constitute the compound in order to be used in catalysis.



# ÍNDICE

Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas.....	xix
Abreviaturas, siglas e símbolos.....	xx
I. Introdução.....	1
I.1 Argilas.....	1
I.1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	1
I.1.2 Hidrotalcitas Sintéticas.....	4
I.1.3 Síntese.....	6
I.1.4 Aplicações Catalíticas.....	8
II. Objetivos.....	12
III. Parte Experimental.....	13
III.1 Reagentes utilizados.....	13
III.2 Procedimento de obtenção dos compostos tipo hidrotalcita contendo metais de transição d.....	13
III.2.1 Preparação dos compostos tipo hidrotalcita binários contendo os metais de transição d níquel e ferro.....	13
III.2.2 Preparação dos compostos tipo hidrotalcita ternários contendo os metais de transição d níquel cobre e ferro.....	14
III.3 Obtenção dos óxidos mistos.....	15
III.4 Obtenção de Hidrotalcitas com ânion nitrato na região interlamelar.....	15
III.5 Métodos de Caracterização.....	17
III.5.1 Difratomia de raios-X.....	17
III.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier .....	17
III.5.3 Análise Elementar Quantitativa por ICP (“Induced coupled- plasma”).....	17
III.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	18
III.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	18
IV – Resultados e Discussão.....	19
IV.1 Estudo do período de envelhecimento.....	19
IV.1.2 Caracterização das matrizes.....	20
IV.1.2.1 Análise Química.....	20
IV.1.2.2 Difratomia de Raios X.....	22



---

IV.1.2.3 Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)-----	25
IV.1.2.4 Análise termogravimétrica-----	27
IV.2 Síntese de hidrotalcitas binárias com ânion nitrato na região interlamelar-----	30
IV.3 Hidrotalcitas Ternárias: Caracterização Físico-Química-----	35
IV.3.1 Caracterização das Matrizes ternárias.-----	35
IV.3.1.1 Análise Química-----	35
IV.3.1.2 Difractometria de Raios X-----	37
IV.3.1.3 Espectroscopia com Transformada de Fourier (FTIR)-----	40
IV.3.1.4 Análise termogravimétrica-----	44
IV.4 Microscopia Eletrônica de varredura no modo EDS.-----	48
IV.5 Estudo do efeito da temperatura durante a síntese das hidrotalcitas ternárias.-----	50
IV.6 Estudo do comportamento térmico das hidrotalcitas ternárias. -	54
V Conclusões-----	59
VI Trabalhos Futuros-----	60
VII Referências Bibliográficas-----	61

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES -----	2
FIGURA 2 ESTRUTURA DA BRUCITA -----	3
FIGURA 3 ESTRUTURA DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA -----	3
FIGURA 4. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE HIDROTALCITAS: (A) SISTEMA UTILIZADO PARA A PRECIPITAÇÃO (B) SISTEMA UTILIZADO NO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO.-----	14
FIGURA 5. SISTEMA DE OBTENÇÃO DE HIDROTALCITAS EM ATMOSFERA INERTE: (A) ANTES DO INÍCIO DA ADIÇÃO (B) FINAL DA ADIÇÃO. -----	16
FIGURA 6 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE HIDROTALCITAS NI-FE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO. (A) NiFeRAW; (B)NiFe-12H; (C)NiFe-24H; (D)NiFe-36H; (E)NiFe-48H. -----	23
FIGURA 7 ESPECTROS FTIR DAS AMOSTRAS BINÁRIAS [NiFe] PREPARADAS NA REGIÃO DE 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ . (A) NiFeRAW; (B)NiFe-12H; (C)NiFe-24H; (D)NiFe-36H; (E)NiFe-48H. -----	26
FIGURA 8. CURVA DE TG E DTG PARA A AMOSTRA BINÁRIAS REPRESENTATIVA NiFe-24H.	28
FIGURA 9. CURVAS DE DTG PARA AS AMOSTRAS BINÁRIAS. (A) NiFeRAW; (B) NiFe-12H; (C) NiFe-24H; (D)NiFe-36H ; (E) NiFe-48H. -----	29
FIGURA 10. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA BINÁRIA [NiFe] COM ÂNION NITRATO. -----	31
FIGURA 11. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA BINÁRIA [NiFe] COM ÂNIONS NITRATO. -----	32
FIGURA 12. CURVA TG E DTG PARA A AMOSTRA BINÁRIA [NiFe] CONTENDO NITRATO NA REGIÃO INTERLAMELAR -----	33
FIGURA 13. PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE HIDROTALCITAS NI-CU-FE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CU. (A) NiFeCu-0; (B)NiFeCu-10%; (C)NiFeCu-20%; (D)NiFeCu-30%; (E)NiFeCu-40% (F)NiFeCu-50%. (*) INDICA A FASE CUO.-----	38
FIGURA 14. ESPECTROS FTIR DAS HIDROTALCITAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CU, NA REGIÃO DE 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ . (A) NiFeCu-0; (B)NiFeCu-10%; (C)NiFeCu-20%; (D)NiFeCu-30%; (E)NiFeCu-40% (F)NiFeCu-50%.-----	40
FIGURA 15. DECONVOLUÇÃO DO ESPECTRO INFRAVERMELHO NA REGIÃO DE 3700 $\text{cm}^{-1}$ -2500 $\text{cm}^{-1}$ . (A) NiFeCu-10% (B) NiFeCu-30% -----	41

- FIGURA 16. DECONVOLUÇÃO DO ESPECTRO INFRAVERMELHO NA REGIÃO DE 1000 -450  $\text{cm}^{-1}$ .  
(A) NiFeCu-10% (B) NiFeCu-30% -----43
- FIGURA 17. CURVA DE TG E DTG PARA A AMOSTRA TERNÁRIA REPRESENTATIVA NiFeCu-30% -----44
- FIGURA 18. CURVAS DE (A) DTG E (B) TG PARA AMOSTRAS DE HIDROTALCITAS TERNÁRIAS COM VARIAÇÃO NA QUANTIDADE DE COBRE. (A) NiCuFe-0, (B) NiCuFe-10%, (C) NiCuFe-20%, (D) NiCuFe-30%, (E) NiCuFe-40% E (F) NiCuFe-50%.-----45
- FIGURA 19. CURVA DTA PARA A AMOSTRA REPRESENTATIVA NiFeCu-30%. (\*) TEMPERATURA DO PICO EXOTÉRMICO NA QUAL OCORRE A FORMAÇÃO DO ESPINÉLIO  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . -----47
- FIGURA 20. CURVAS DE DTA PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS (A) NiFeCu-10%, (B) NiFeCu-20%, (C) NiFeCu-30%, (D) NiFeCu-40% E (E) NiFeCu-50%. (\*)TEMPERATURA DO PICO EXOTÉRMICO NA QUAL OCORRE A FORMAÇÃO DO ESPINÉLIO  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . -----47
- FIGURA 21. MAPEAMENTO ELEMENTAR DE COBRE PARA AS AMOSTRAS NiFeCu-20, 30 E 40% COM SUAS RESPECTIVAS IMAGENS OBTIDAS POR MEV. -----49
- FIGURA 22. DIAGRAMA DE OBTENÇÃO DAS ALÍQUOTAS PARA O ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE FORMAÇÃO DA FASE SEGREGANTE. -----51
- FIGURA 23. DIFRATOGAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS NiFeCu-30% EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO: (A) TEMPERATURA EM TORNO DE 4 °C (B) TEMPERATURA AMBIENTE E (C) 60 °C. OS ÍNDICES MENORES NO INTERIOR DAS FIGURAS CORRESPONDEM (A) SEM ENVELHECIMENTO E SECAGEM À TEMPERATURA AMBIENTE; (B) SEM ENVELHECIMENTO E SECAGEM À 60 °C; (C) COM ENVELHECIMENTO E SECAGEM A TEMPERATURA AMBIENTE E (D) COM ENVELHECIMENTO E SECAGEM À 60°C.-----52
- FIGURA 24. DIFRATOGAMAS OBTIDOS A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS AMOSTRAS (A) NiFeCu-10%; (B) NiFeCu-30% E(C) NiFeCu-40%. -----55
- FIGURA 25. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA NiFeCu-40 % CALCINADA A 900 °C COMPARADO COM OS DIFRATOGAMAS DE OUTRAS FASES PRESENTES. -----57

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 TABELA PERÓDICA CONTENDO OS ELEMENTOS QUE PODEM ESTAR PRESENTES NAS CAMADAS DA HIDROTALCITA.....	4
TABELA 2. RESULTADO DA ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS BINÁRIAS PREPARADAS. ...	21
TABELA 3. PARÂMETROS A E C DAS AMOSTRAS BINÁRIAS [NiFe].....	24
TABELA 4 MODOS VIBRACIONAIS PARA O ÍON CARBONATO LIVRE. ....	27
TABELA 5. ANÁLISE QUÍMICA DAS HIDROTALCITAS TERNÁRIAS SINTETIZADAS .....	36
TABELA 6. FÓRMULAS ESTEQUIMÉTRICAS CALCULADAS PARA AS HIDROTALCITAS TERNÁRIAS SINTETIZADAS.....	36
TABELA 7. PARÂMETROS A E C DAS AMOSTRAS TERNÁRIAS SINTETIZADAS .....	39

---

## Abreviaturas, siglas e símbolos

$\delta$  = deformação

$v$  = estiramento

$\lambda$  = comprimento de onda

$2\theta$  = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

$^{\circ}\text{C}$  = graus Celsius

$\text{cm}^{-1}$  = número de onda

$d$  = distância interlamelar

DRX = difratograma de raios X

DTA = análise termodiferencial

FT-IR = infravermelho com transformada de Fourier

PA = para análise

TGA = análise termogravimétrica

u.a. = unidades arbitrárias

# **I. Introdução**

## **I.1 Argilas**

Argilas não são os componentes mais abundantes do reino mineral quando comparadas com, por exemplo, as olivinas do manto terrestre ou os feldspatos da crosta continental<sup>[1]</sup>. Entretanto, elas possuem um lugar especial na pesquisa científica devido à sua presença nas atividades humanas. De fato, devido ser característica a sua presença em solos e rochas, argilas estão no centro de atividades relacionadas à agricultura e construção civil. Argilas constituem uma parte importante da vida diária, no papel branco que escrevemos, em plásticos, borrachas, tintas, cosméticos e até no confinamento de descartes tóxicos.

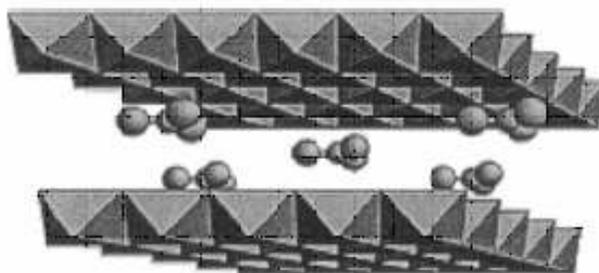
As argilas sozinhas formam um mundo no qual geólogos, mineralogistas, físicos, engenheiros, químicos, entre outros, encontram interessantes objetos de pesquisa. Tais minérios interagem amplamente com o ambiente ao seu redor. Eles absorvem, retêm, liberam e incorporam em seu retículo cristalino uma grande variedade de íons ou moléculas. Sua grande área superficial (quando comparada com seu volume) os torna materiais de primeira-classe para catálise, retenção de substâncias tóxicas ou futuros suportes para compósitos. Argilas são constituídas de partículas que formam suspensões estáveis em água. Essas suspensões são de grande utilidade para aplicação em perfurações ou em técnicas de escavações de túneis. Será de grande importância para um futuro próximo o potencial de algumas argilas com partículas de tamanho nanométrico, pois, ao serem dispersas em polímeros formam nanocompósitos com propriedades termo-mecânicas superiores aos materiais atualmente conhecidos<sup>[2]</sup>.

### **I.1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)**

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como materiais tipo hidrotalcita, fazem parte da classe das argilas aniônicas, pertencendo a um grande grupo de materiais naturais e sintéticos. Estes materiais são obtidos quando misturas adequadas de sais de metais são

adicionados à uma base. Hidróxidos duplos lamelares possuem várias características físicas e químicas que são similares às argilas minerais<sup>[3]</sup>: sua estrutura lamelar, ampla composição química (devido a variedade de substituições isomórficas de cátions metálicos), variadas densidade de carga nas lamelas, propriedades de trocador de íons, reatividade na região interlamelar, propriedades reológicas e coloidais.

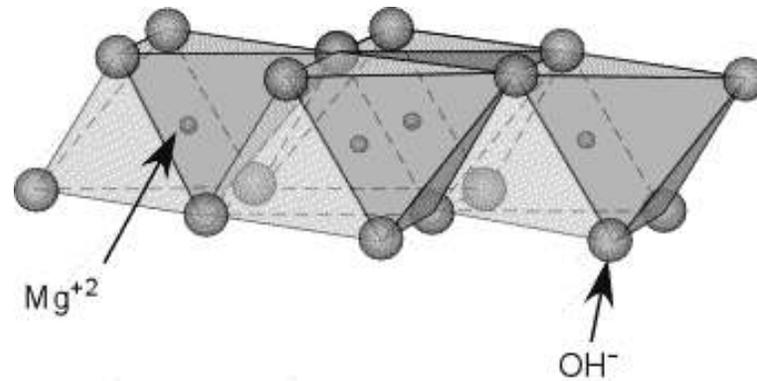
Os hidróxidos duplos lamelares consistem em camadas, contendo os hidróxidos de dois (algumas vezes mais) diferentes tipos de cátions metálicos, tornando-as positivamente carregadas, as quais são neutralizadas pela incorporação de ânions na região interlamelar (Figura 1).



**Figura 1. Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares**

Como a hidrotalcita é um dos minerais mais representativos do grupo, HDLs também são chamadas de "compostos tipo-hidrotalcita". Na maioria dos casos, os cátions possuem números de oxidação +2 e +3, mas existem exceções, como por exemplo o lítio. Tais materiais são de grande interesse como catalisadores, precursores para catalisadores ou suportes, precursores para cerâmicas, armadilhas para poluentes aniônicos, incluindo alguns tipos de resíduos nucleares, antiácidos e sistemas de entrega de fármacos e como aditivos para polímeros. A última dessas aplicações comerciais citadas explora a habilidade desses materiais de neutralizar grandes quantidades de ácidos gerados, por exemplo, no aquecimento ou degradação do PVC, portanto, atuando como retardante de chama<sup>[4]</sup>.

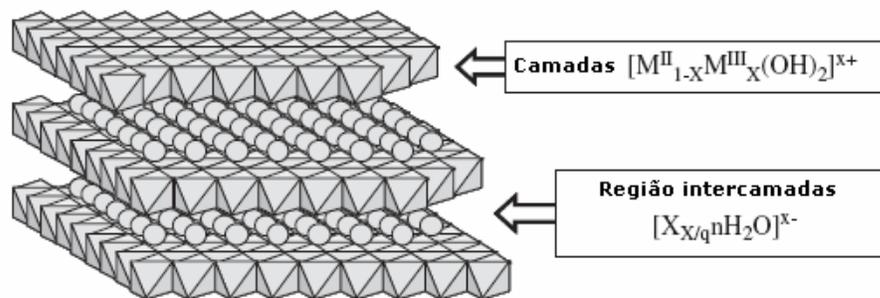
A estrutura da hidrotalcita é relacionada com a da brucita (Figura 2),  $Mg(OH)_2$  na qual alguns cátions  $Mg^{2+}$  são substituídos por  $Al^{3+}$ . Ânions carbonatos estão intercalados entre as camadas para manter a eletroneutralidade.



**Figura 2 Estrutura da Brucita**

A fórmula química das hidrotalcitas pode ser apresentada como  $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(CO_3)_{0,5} \cdot 0,5 H_2O$  e abreviadas para [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] ou [Mg-Al].

A fórmula geral para os outros membros da família, baseados na combinação de cátions metálicos divalentes e trivalentes pode ser escrita como  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH_2)] [X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$  ou  $[M^{II}-M^{III}-X]$  ou  $[M^{II}-M^{III}]$ , onde  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH_2)]$  representa as camadas e  $[X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$  a composição da região interlamelar (Figura 3).



**Figura 3 Estrutura de compostos tipo hidrotalcita**

Estendendo esta fórmula para compostos contendo três cátions metálicos na estrutura, a fórmula geral pode ser expressa como:  $[(M^{II}_{(1-y)}M^{II}_y)_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]_x + (An^{-x/n}) \cdot nH_2O$ . O raio dos cátions (tamanho) é um importante parâmetro na formação dos HDLs. A estrutura da hidrotalcita não é estável quando o raio iônico do metal divalente ( $M^{II}$ ) é  $<0,06$  nm. A inserção de cátions volumosos, tais como o  $Ca^{2+}$  pode dar origem à formação de outras fases.

## I.1.2 Hidrotalcitas Sintéticas

### A. Composição Química das Camadas

Uma ampla gama de combinações de  $M^{2+}/M^{3+}$  pode ser utilizada na preparação de hidrotalcitas (Tabela 1). Um exemplo conhecido de hidrotalcita contendo um cátion monovalente é a  $LiAl_2(OH)_6X.nH_2O$ <sup>[5]</sup>. Cátions tetravalentes também podem ser incorporados, em certa medida, na estrutura.

**Tabela 1** Tabela periódica contendo os elementos que podem estar presentes nas camadas da hidrotalcita<sup>[3]</sup>

H	Camadas : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$																He
Li	Be	$M^+$				$M^{2+}$	$M^{3+}$	$M^{4+}$	B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg	Al				Si	P	S	Cl	Ar							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

As hidrotalcitas não estão limitadas a combinações binárias de cátions metálicos e também podem ser obtidas hidrotalcitas ternárias e quartenárias. A substituição de diferentes metais pode ser usada para incrementar as propriedades catalíticas do material. Por exemplo, quando Mg é substituído por Cu ou Fe nas camadas da hidrotalcita, estas exibem tais propriedades seletivas na síntese de metilaminas<sup>[6]</sup>

## B. A variação da razão $M^{2+}/M^{3+}$

Em muitos casos, a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  pode variar de acordo com as condições de coprecipitação e a concentração inicial dos sais. Geralmente na fórmula  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH_2)][X^{q-}_{x/q}, nH_2O]$ ,  $x$  é a fração molar do cátion  $M^{3+}$  em relação ao total de metal na composição do material ( $x = \frac{[M^{3+}]}{[M^{3+} + M^{2+}]}$ ). Alguns minerais naturais e mesmo sintéticos apresentam um valor fixo de  $x$  de  $1/3$ . Na maioria dos casos para compostos tipo hidrotalcita o valor de  $x$  varia na faixa de  $0,10 \leq x \leq 0,33$ , a qual em trabalhos anteriores levaram os autores a sugerirem compostos com fase pura<sup>[7]</sup>.

Cátions grandes como o  $Y^{3+}$  podem desestabilizar a estrutura, ou mesmo impedir a formação da hidrotalcita. Interações eletrostáticas  $M^{3+}-M^{3+}$  e  $M^{3+}-M^{2+}$  surgem como fatores limitantes para a preparação de hidrotalcitas com taxa de substituição por  $M^{3+} > 0,33$ . Algumas exceções são: [Li-Al] e alguns compostos ricos em alumínio [Zn-Al] com  $x=0,44$ , obtidos por coprecipitação<sup>[8]</sup>.

## C. Composição da Região Intercamadas

À primeira vista, não existem impedimentos teóricos para a intercalação de todos os tipos de ânions no interior das camadas das hidrotalcitas. Existe um grande número de elementos que podem ser intercalados na forma aniônica. Moléculas neutras também podem ser intercaladas juntamente com estes ânions, resultando em uma ampla diversidade de composição da região intercamadas. As seguintes famílias podem ser encontradas na literatura:

- Haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ),
- oxiânions não metálicos ( $BO_3^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Si_2O_5^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $BrO_4^-$ , etc.),
- ânions oxometalatos ( $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ , etc.),
- complexos aniônicos de metais de transição ( $Fe(CN)_6^{2-}$ , etc.),
- ânions orgânicos voláteis ( $CH_3COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$ ,  $C_{12}H_{25}COO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $C_6H_5SO_3^-$ , etc.),
- ânions poliméricos (PSS, PVS, etc.).

## I.1.3 Síntese

Do ponto de vista de síntese os procedimentos para a obtenção de hidrotalcitas são simples e pouco dispendiosas para a síntese em escala laboratorial e industrial<sup>[9]</sup>. Alguns métodos permitem predeterminar quais as possíveis propriedades físico-químicas da hidrotalcita de interesse, as quais podem ser úteis para muitas aplicações. Para sistemas catalíticos, por exemplo, onde a atividade resulta de um efeito de cooperação entre a fase ativa e óxidos mistos, a síntese de uma hidrotalcita precursora contendo componentes com atividade catalítica homogeneamente distribuídos pode ser uma escolha adequada. Os cátions metálicos estão homogeneamente distribuídos dentro das camadas tipo brucita; a calcinação e redução podem produzir partículas estáveis, pequenas e altamente dispersas dos óxidos mistos<sup>[10]</sup>.

A preparação, propriedades, e aplicações destes materiais é bem documentada<sup>[7]</sup> na literatura. No escopo desta dissertação daremos uma visão geral do método utilizado neste estudo para a obtenção de compostos tipo hidrotalcita.

### A. Coprecipitação

O método de coprecipitação é o mais amplamente empregado na preparação de hidrotalcitas. Este método envolve a nucleação e crescimento da camada de hidróxido que contém os metais através da mistura de soluções aquosas contendo sais de dois ou mais cátions metálicos, na presença do ânion desejado e uma base. O hidróxido de sódio é a base mais utilizada para este propósito. Foi demonstrado que, durante a precipitação, inicialmente se forma preferencialmente os hidróxidos dos metais presentes em solução<sup>[11]</sup> e a contínua adição de base resulta na coprecipitação ou a conversão para as hidrotalcitas. A conversão de  $M(OH)_3$  (ou  $MO(OH)$ ) em hidrotalcita se dá através do mecanismo de dissolução/precipitação. Variações deste método incluem a adição da solução contendo a mistura dos sais de metais sobre a base a pH variável ou mantendo-se o pH constante.

O método de coprecipitação é mais eficaz em sínteses nas quais o ânion interlamelar seja o contra-íon do sal do metal utilizado durante a precipitação.

Por esta razão, cloretos metálicos e nitratos são bastante empregados, enquanto os sulfatos são evitados. O método de coprecipitação é algumas vezes limitado por reações de precipitação competitivas entre os sais de metais, como é o caso dos oxianions. Reações de troca iônica utilizando hidrotalcitas precursoras contendo  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$  como ânions interlamelares é um método alternativo para a obtenção deste tipo de material.

A absorção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), resultando na solução em íon carbonato, é o maior problema quando da síntese de hidrotalcitas. Carbonato está entre os ânions que estão mais fortemente ligados ao retículo das hidrotalcitas (região interlamelar), sendo que este ânion é eficientemente incorporado no início da formação. O carbonato é proveniente da absorção do dióxido de carbono da atmosfera para solução, especialmente sob condições de pH básico. É, entretanto, desejável que o dióxido de carbono da atmosfera seja eliminado do recipiente de reação de precipitação quando se deseja que outro ânion seja intercalado. Recomenda-se para estes casos, que a reação ocorra sob um fluxo de ar sem presença de dióxido de carbono ou com um fluxo de gás inerte. As soluções devem ser preparadas com água deionizada recentemente ou aquecida e "purgada" com nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), por exemplo.

## B. Reconstrução

O primeiro trabalho que descreveu a propriedade de reconstrução de compostos tipo hidrotalcita foi o de Miyata<sup>[12]</sup>, no qual reporta o "retorno" da estrutura original da hidrotalcita a partir da hidratação do material calcinado. Esta propriedade única, atribuída a um efeito estrutural denominado efeito memória, pode ser usada como método geral de preparação de diferentes hidrotalcitas. No primeiro momento, a hidrotalcita contendo ânions elimináveis é calcinada, formando assim uma mistura de óxidos e, em seguida, esta mistura é reidratada com uma solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado. O método foi utilizado na preparação de hidrotalcitas de diversas composições<sup>[13]</sup> e na intercalação de alguns oxianions em hidrotalcitas do tipo [Mg-Al].

As condições de calcinação (temperatura, taxa de aquecimento e duração) são importantes parâmetros na recuperação da estrutura, entretanto, existem limites para sua reversibilidade. Repetidos ciclos de calcinação/hidratação das hidrotalcitas diminuem a quantidade de ânions carbonato interlamelar e

aumentam a extração de M(III) das camadas tipo brucita. Para hidrotalcitas [Mg-Al] é comum, durante estes processos, ocorrer a segregação da fase tipo espinélio  $MgAl_2O_4$  o que é incomum em condições brandas de calcinação. O método de reconstrução não pode ser usado para todas as combinações  $M^{II}$ - $M^{III}$ . Reconstrução de hidrotalcitas contendo  $Fe^{3+}$  é limitada pela formação do espinélio  $M^{II}Fe_2O_4$ , o qual aparece mesmo em baixas concentrações de  $Fe^{3+}$ .

Este método é útil para a preparação de hidrotalcitas híbridas com grandes ânions orgânicos intercalados, como corantes. Por exemplo, a fenolftaleína foi intercalada em hidrotalcitas de Zn-Al<sup>[14]</sup>.

### **I.1.4 Aplicações Catalíticas**

Óxidos mistos obtidos pela calcinação de hidrotalcitas podem ser utilizados como catalisadores sólidos para: (i) polimerização de alcenos; (ii) condensação aldólica de aldeídos e cetonas; (iii) reforma a vapor de hidrocarbonetos; (iv) metanação; (v) síntese de metanol e álcoois mais pesados; (vi) síntese de hidrocarbonetos (Fischer-Tropsch); e (vii) hidrólise de nitrilas<sup>[7]</sup>. A decomposição térmica de hidrotalcitas, contendo íons de metais de transição foi intensivamente estudada devido seus produtos serem potenciais catalisadores. Os metais de transição incluem níquel<sup>[15]</sup>, cobalto<sup>[16]</sup>, ferro<sup>[17]</sup> e cobre<sup>[18]</sup>.

Uma tendência emergente é a aplicação de catalisadores derivados de hidrotalcitas em química verde. Catalisadores sólidos são ambientalmente "amigáveis", quando comparados com similares líquidos, devido seus resíduos poderem ser mais facilmente descartados do que grandes volumes de resíduos alcalinos líquidos. Novas tecnologias usando hidrotalcitas também foram desenvolvidas para a produção de hidrogênio a partir de óleos vegetais<sup>[19]</sup>, produção de hidrogênio pela decomposição de metano<sup>[20]</sup> e a investigação de hidrotalcitas [Cu-Zn-Al-Zr] como precursor de catalisadores para reforma a vapor de metanol para a produção de hidrogênio livre de CO para a utilização em células a combustíveis<sup>[21]</sup>.

Outra aplicação ambiental de catalisadores derivados de hidrotalcitas envolve a decomposição de gases poluidores e gases do efeito estufa. A performance de óxidos mistos Cu-Mg-Al (obtidos a partir da decomposição de hidrotalcita) na redução seletiva de NO por  $NH_3$  é comparável com a do

catalisador comercial  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ <sup>[22]</sup>. Hidrotalcitas calcinadas Co-Mg-Al são igualmente ativos na remoção de NO e  $SO_2$ , porém necessitam serem dopadas com óxido de cério<sup>[23]</sup>. Hidrotalcitas calcinadas são superiores às zeolitas, espinélios, óxidos tipo perovskita e metais suportados em catalisadores na decomposição de  $N_2O$ <sup>[24]</sup>.  $N_2O$  é um gás que provoca o efeito estufa e contribui também para a destruição do ozônio na estratosfera. A principal fonte antropogênica de  $N_2O$  é o cultivo de solos, a queima de biomassa, processos de combustão e a indústria química, principalmente aquelas que produzem ácido nítrico. Um ampla variedade de hidrotalcitas, incluindo Co-Al, Ni-Al, Cu-Al, Co-Pd-Al, Co-Rh-Al, Co-Mg-Al, Co-La-Al e Co(II)- Co(III), são precursores de catalisadores para esta decomposição<sup>[25]</sup>. A remoção de  $NO_x$  e  $N_2O$  utilizando hidrotalcitas e derivados já foi objeto de revisão na literatura<sup>[26]</sup>.

Uma aplicação atrativa em catálise para hidrotalcitas é sua utilização como catalisadores oxidantes devido suas habilidades de catalisar reações utilizando oxidantes poucos dispendiosos e não poluentes como peróxidos e mesmo o próprio oxigênio. Hidrotalcitas contendo cobre [CuMAl] (M= Co, Ni, Zn e Fe) foram usadas como catalisadores na hidroxilação de fenol para difenol usando  $H_2O_2$  como fonte de oxigênio<sup>[27]</sup>. O grupo metil ligado a um anel benzênico pode ser oxidado a aldeído com  $H_2O_2$  sobre hidrotalcitas [CuZnAl] sendo, como foi observado, o cobre um componente essencial para a atividade catalítica<sup>[28]</sup>.

Devido o livre acesso a região interlamelar nas hidrotalcitas, a intercalação de ânions polivalentes grandes, como os polioxometalatos (POMs), resultam em compostos conhecidos como hidrotalcitas pilarizadas. POMs são ânions ácidos, assim introduzem propriedades ácidas nas hidrotalcitas, que são básicas, e em seus óxidos obtidos após calcinação, tornando-as catalisadores ácidos. As hidrotalcitas pilarizadas também podem ser utilizadas como catalisadores oxidantes através da intercalação de ânions oxidantes. A presença de sítios ácidos em hidrotalcitas pilarizadas contendo POMs torna possível a utilização destes materiais como catalisadores bifuncionais ácido/básico, ou mesmo, como um forte catalisador ácido<sup>[29]</sup>. Isopropanol é uma molécula útil para se distinguir entre catalisadores ácidos e básicos. Por exemplo, hidrotalcitas [ZnAl] intercalada com  $SiW_{11}MO_{40}$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu) foi usada como catalisador para decomposição de isopropanol em propeno com taxa de conversão da ordem de 90 %<sup>[29]</sup>.

As hidrotalcitas são extensivamente utilizadas como precursores de óxidos catalisadores. Geralmente, hidrotalcitas podem se transformar em óxidos mistos, como já apresentado, pela calcinação em temperaturas em torno de 400-500 °C. Como discutido por outros autores<sup>[30]</sup>, a dehidroxilação das camadas tipo brucita, por exemplo, no colapso da estrutura lamelar, ocorre topotaticamente em temperaturas menores que 500 °C. Isto significa que a difusão de íons metálicos durante o estágio de calcinação pode ser ignorado. Mesmo para temperaturas de calcinação acima de 600-700 °C (essas temperaturas são normalmente altas o bastante para as preparações e reações catalíticas), a difusão de cátions não é grande. Portanto, a incorporação de uma ampla variedade de cátions na camada tipo-brucita fazem desses materiais capazes de sofrer “finas” modificações de sua composição química e dessa forma abre a possibilidade de “sintetizar” as propriedades catalíticas desejadas.

Os derivados da calcinação das hidrotalcitas, são frequentemente usados como suportes para catalisadores. Esses derivados são óxidos mistos com cátions altamente dispersos. Devido à flexibilidade de composições (diferentes cátions na estrutura) e boa dispersão catiônica, a basicidade dos derivados da calcinação das hidrotalcitas podem ser finamente modificadas. Como consequência, a atividade e a seletividade dos componentes que constituem o material podem ser ajustadas ou controladas, em algum grau, para reações catalíticas específicas.

As hidrotalcitas são normalmente calcinadas em temperaturas moderadas, em torno de 400-500 °C, resultando em óxidos mistos finamente divididos. Componentes ativos, como por exemplo, Ru, Rh, e Pd podem ser incorporados no material por imersão da hidrotalcita calcinada em uma solução contendo os sais ou complexos dos metais de interesse. Uma segunda calcinação resulta, então, em um catalisador suportado, sendo precursor os óxidos da hidrotalcita original. Este tipo de catalisador suportado pode ser obtido através da simples adição de componentes ativos nos óxidos mistos derivados da hidrotalcita original.

As principais aplicações das hidrotalcitas como catalisadores, precursores de catalisadores ou suportes para catalisadores para algumas reações foram discutidas neste item. Os exemplos apresentados demonstram claramente que as hidrotalcitas podem ser transformadas de diversas formas em catalisadores

---

eficientes para oxidação/redução, hidrogenação/dehidrogenação, aquilação/acilação, adições e condensações, etc. A atividade catalítica e a seletividade desses catalisadores, são determinadas pela composição química (cátions, raios dos cátions e ânions), o processo de ativação (secagem, calcinação, oxidação/redução, e/ou reconstrução), e as condições da reação (temperatura, pressão, atmosfera e tipo de solvente). De maneira geral as hidrotalcitas ou catalisadores dela derivados, com alta atividade e seletividade para uma reação específica podem ser obtidas devido à versatilidade nas escolhas de cátions e ânions, a boa dispersão catiônica, o controle da força ácida/básica e o ajuste do estado de oxidação dos íons metálicos. As propriedades destes materiais levam a conclusão que o desenvolvimento de novos catalisadores para outros tipos de reações continuará sendo pesquisado no futuro. É dentro desse escopo que se insere o estudo desenvolvido nesta Dissertação.

## **II. Objetivos**

### **Objetivo Geral**

Preparar e caracterizar hidrotalcitas ternárias contendo metais de transição d em sua composição.

### **Objetivos Específicos**

Preparar hidrotalcitas contendo ferro e diferentes quantidades de níquel e cobre na estrutura tendo como ânion interlamelar o carbonato.

Estudar a evolução estrutural das hidrotalcitas ternárias formadas em função do tratamento térmico em diferentes temperaturas

Preparar hidrotalcitas contendo ânions nitrato na região interlamelar

## III. Parte Experimental

### III.1 Reagentes utilizados

- Hidróxido de Sódio – NaOH – Synth – PA
- Nitrato de Ferro (III) Nonahidratado –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – Vetec – PA
- Nitrato de Níquel (II) Hexahidratado –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  – Vetec – PA
- Nitrato de Cobre (II) Trihidratado –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – Synth – PA

Os reagentes citados foram utilizados sem a realização de qualquer tipo de purificação.

### III.2 Procedimento de obtenção dos compostos tipo hidrotalcita contendo metais de transição d.

#### III.2.1 Preparação dos compostos tipo hidrotalcita binários contendo os metais de transição d níquel e ferro.

Na preparação das hidrotalcitas binárias foi utilizado o método de coprecipitação a pH variável. Em um béquer de 1 litro contendo 200 mL de uma mistura de soluções de hidróxido de sódio  $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$  e de carbonato de sódio  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , com o auxílio de um funil de adição foi adicionado, sobre a solução básica, a mistura de soluções de sais dos cátions metálicos desejados que se constituía de uma solução aquosa de 200 mL contendo 0,06 mol de nitrato de níquel (II) hexahidratado e 0,03 mol de nitrato de ferro (III) nonahidratado, resultando em uma razão molar de 2:1 de metal bivalente para o metal trivalente. Esta adição foi feita sob agitação vigorosa, para se evitar gradientes de concentração, utilizando-se um agitador. A agitação foi realizada até que toda solução dos sais metálicos fosse adicionada e permaneceu, após o término da adição, ainda sob agitação durante 30 minutos. Após o término do processo de adição e agitação o precipitado foi dividido em cinco alíquotas as quais passaram por diferentes períodos de envelhecimento que variaram de zero até 48 horas. Terminado o período de envelhecimento, as amostras foram isoladas por filtração e lavadas utilizando-se funil de Buchner até o pH da

solução do filtrado, que no início era extremamente básico, atingir um valor ao redor de 7. Finalmente, após a lavagem as amostras foram secas em estufa a 60 °C (período de 24 horas ) e depois de secos, os sólidos foram triturados em almofariz e peneirados com uma peneira de abertura 0,105 mm. Algumas etapas de obtenção das hidrotalcitas são apresentados na Figura 4.

As amostras binárias foram nomeadas NiFeCO<sub>3</sub>-Raw para aquela que não passou pelo processo de envelhecimento e NiFeCO<sub>3</sub>-XH, sendo X o período do processo de envelhecimento em horas.



(A)



(B)

**Figura 4. Método de coprecipitação para obtenção de hidrotalcitas: (A) Sistema utilizado para a precipitação (B) Sistema utilizado no processo de envelhecimento.**

### **III.2.2 Preparação dos compostos tipo hidrotalcita ternários contendo os metais de transição d níquel cobre e ferro.**

Na preparação das hidrotalcitas ternárias também foi utilizado o método de coprecipitação a pH variável. Foi preparada uma solução de 200 ml contendo os metais de transição d níquel, cobre e ferro. A razão entre a quantidade total de metais divalentes e trivalentes foi mantida de 2:1, sendo 0,03 mol de ferro e entre os metais divalentes a proporção de  $\eta_{Ni}^{2+} + \eta_{Cu}^{2+} =$

0,06 mol, a qual foi mantida constante, de maneira que um aumento na quantidade de cobre na solução representa uma redução na quantidade de níquel. A substituição de níquel pelo cobre foi feita de 0 a 50 %. Esta solução foi adicionada vagarosamente e sob agitação vigorosa sobre uma mistura de 200 mL de uma solução de hidróxido de sódio  $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$  e uma solução de carbonato  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após o fim da adição, o precipitado permaneceu sob agitação durante 30 minutos e em seguida foi tratado para o envelhecimento a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Após o isolamento o precipitado foi lavado em funil de Buchner até o pH do filtrado ficar ao redor de pH 7. Por fim, a amostra foi seca em estufa durante 24 horas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e o sólido seco foi triturado no almofariz e peneirado em peneira com abertura de  $0,105 \text{ mm}$ . O sistema de obtenção das hidrotalcitas e envelhecimento utilizado foi o mesmo apresentado na Figura 4. As amostras foram nomeadas NiFeCu seguido de sua respectiva porcentagem de cobre relativo à proporção  $\eta_{\text{Ni}^{2+}} + \eta_{\text{Cu}^{2+}}$ . Por exemplo, a amostra NiFeCu-20% designa uma amostra em que a quantidade de cobre corresponde a 20 % do total da quantidade de metais divalentes.

### III.3 Obtenção dos óxidos mistos.

Os óxidos mistos foram obtidos a partir da decomposição térmica das amostras de hidrotalcita NiFeCu-0%, NiFeCu-10%, NiFeCu-30% e NiFeCu-40%. As hidrotalcitas precursoras foram calcinadas utilizando-se um forno em diversas temperaturas as quais variaram de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os óxidos mistos foram obtidos em temperaturas superiores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### III.4 Obtenção de Hidrotalcitas com ânion nitrato na região interlamelar.

Foram preparadas hidrotalcitas binárias NiFe contendo como ânion interlamelar o ânion nitrato. O método utilizado foi o de coprecipitação a pH variado em atmosfera inerte. Uma solução de 200 mL de hidróxido de sódio  $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$  preparada com água deionizada aquecida previamente, foi purgada com nitrogênio durante 10 minutos, com o intuito de se retirar gás carbônico dissolvido na solução. Em seguida essa solução foi colocada em um balão de três bocas de 1000 mL. Outra solução contendo os sais de nitratos

metálicos também foi preparada com água deionizada previamente aquecida. A solução foi purgada com nitrogênio durante 10 minutos; em seguida esta solução foi colocada em um funil de adição e este acoplado no balão de três bocas. A reação de precipitação foi realizada em atmosfera inerte sobre fluxo constante de nitrogênio conforme mostrado na Figura 5. Terminada a precipitação o precipitado passou por processo de envelhecimento durante 24 horas a 60 °C. Depois de isolado foi lavado em água deionizada e previamente aquecida até atingir o pH 7. Por fim foi seco à temperatura ambiente (protegido de CO<sub>2</sub>). O sólido final foi triturado em almofariz e peneirado em peneira com 0,105 mm de abertura.



(A)



(B)

**Figura 5. Sistema de obtenção de hidrotalcitas em atmosfera inerte: (A) antes do início da adição (B) final da adição.**

## **III.5 Métodos de Caracterização**

### **III.5.1 Difratometria de raios-X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando em modo varredura com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ), gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA. Utilizou-se fenda divergente de 1,0 mm, fenda de coleta de 0,3 mm, velocidade de varredura igual a  $2^\circ$  por minuto em  $2\theta$ , e acumulação para leitura a cada 1,2 s. A calibração do ângulo de varredura ( $2\theta$ ) foi feita usando-se silício policristalino. Os difratogramas foram obtidos para as amostras na forma de pó, empregando-se um porta-amostra de vidro.

### **III.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em aparelho Bomem MB-Series, no intervalo de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

As amostras foram estudadas em modo transmissão a partir da dispersão dos sólidos em pastilha de KBr utilizando-se 16 acumulações.

### **III.5.3 Análise Elementar Quantitativa por ICP (“Induced coupled-plasma”)**

Efetuuou-se a determinação quantitativa de alguns elementos das amostras como Fe, Cu, e Ni. As amostras foram abertas com HCl e, em seguida, foram preparadas soluções das amostras a 2 % de HCl. Foram feitas as diluições necessárias para que a concentração se adequasse às curvas de calibração previamente obtidas.

### **III.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA).**

As medidas de análise termogravimétrica para as amostras preparadas foram realizadas em um equipamento TA Instruments 500, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de ar sintético sob fluxo de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , usando porta amostras de platina e massa de aproximadamente 15 mg.

### **III.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.**

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JMS T-300.

As amostras na forma de pó foram espalhadas na superfície do porta-amostra de carbono previamente coberto com uma fita adesiva de carbono. Após a preparação, os porta-amostras foram deixados sob vácuo, seguido de recobrimento com carbono.

## IV – Resultados e Discussão

A discussão do resultados será dividida em quatro partes principais: caracterização de compostos binários, caracterização dos compostos obtidos por intercalação, caracterização dos compostos ternários e calcinação destas amostras para obtenção de seus respectivos óxidos mistos.

### IV.1 Estudo do período de envelhecimento

Para o início do estudo de novos compostos tipo hidrotalcita foi primeiramente realizada sínteses do composto binário com o objetivo de se encontrar os melhores parâmetros para o envelhecimento. Dessa maneira foram preparadas amostras de hidrotalcitas binárias [NiFe] com ânion interlamelar  $\text{CO}_3^{2-}$ , e testados diferentes tempos de envelhecimento.

A cristalinidade é a medida da ordem estrutural à longa distância em um sólido e o seu controle pode ser interessante quando são desejados produtos com alta cristalinidade<sup>31,32</sup>. O envelhecimento é uma etapa da síntese de materiais fundamental para se obter amostras com tal característica, sendo temperatura e tempo de tratamento parâmetros importantes neste particular. Nas hidrotalcitas a cristalinidade tem relação direta com a organização (empilhamento) das lamelas: quanto maior a ordem de empilhamento maior será a cristalinidade.

A cristalinidade das partículas da hidrotalcita depende, obviamente, do método de preparação. No método padrão de coprecipitação tanto a nucleação quanto o crescimento ocorrem simultaneamente durante a síntese. As partículas da hidrotalcita são obtidas com boa cristalinidade resultando em difratogramas de raios X bem resolvidos, entretanto temos uma ampla variedade de tamanhos. Para se obter partículas morfologicamente uniformes e mais cristalinas o tratamento de envelhecimento é uma boa estratégia.

No estudo da otimização do tempo de envelhecimento das hidrotalcitas, amostras do precipitado obtido foram mantidas na água-mãe à temperatura constante durante diferentes períodos de tempo (intervalos de tempo de 12 horas cada, até o tempo de envelhecimento máximo de 48 horas). Durante o envelhecimento, também chamado de “ripening de Ostwald”, ocorre um

processo de contínua digestão e reprecitação que possibilita a formação de cristais mais ordenados. Em um sistema isotérmico fechado contendo espécies cristalinas com partículas pequenas, é observado, para massa constante, uma diminuição no número de cristais e um aumento em seu tamanho de acordo com o tempo. Este fenômeno foi primeiro descrito por Ostwald (1900). Isto implica que partículas pequenas se dissolvem enquanto outras crescem. No total, a energia livre interfacial do sistema decresce.

As partículas de hidrotalcita tornam-se mais cristalinas com o processo de envelhecimento: este efeito pode ser observado na diminuição da largura a meia altura dos picos de difração das hidrotalcitas que passaram por este processo. Para um cristal ideal, a largura do pico está diretamente relacionado com o tamanho da partícula de acordo com a fórmula de Debye-Scherrer<sup>[33]</sup>. Adicionalmente, a largura dos picos provêm dos defeitos de cada cristalito. O aumento de temperatura e o tempo de tratamento também promovem o “ripening de Ostwald”, mas o incremento da temperatura até certo ponto pode levar a alterações na composição das hidrotalcitas<sup>[34]</sup>

Durante o processo de “ripening de Ostwald” o tamanho de partícula cresce continuamente, tendendo a um estado de equilíbrio entre dissolução e reprecitação quando as partículas adquirem o raio crítico nas condições de envelhecimento.

## **IV.1.2 Caracterização das matrizes**

### **IV.1.2.1 Análise Química**

São muitos os métodos analíticos disponíveis para a quantificação de metais em hidrotalcitas, contudo, deve-se tomar o cuidado de se evitar o conhecido problema de interferência. Neste sentido a espectroscopia por ICP é particularmente e amplamente utilizada para este propósito, provendo o peso percentual de cada metal na amostra analisada. Desta forma, pode-se verificar se a quantidade final de metal é próxima ao da quantidade contida na solução de partida.

A razão  $Ni^{2+}/Fe^{3+}$  estipulada foi 2 (dois), conforme discutido na parte experimental, dado que esta razão confere às hidrotalcitas uma alta

capacidade de troca iônica, com a possibilidade de serem sintetizadas sem a presença de contaminantes<sup>[35]</sup>, pois quando a razão torna-se muito baixa, isto quer dizer alta concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e, portanto, a probabilidade de contaminação aumenta.

Os resultados da análise química para todas as amostras estão apresentados na Tabela 2. Com o aumento do período de envelhecimento, a razão Ni/Fe permaneceu praticamente constante. Em todos os casos, o valor de x (valor da razão de metal III em relação ao total de metais) está entre 0,25 e 0,33, o qual resulta em hidrotalcitas puras<sup>[7]</sup>, como pode ser verificado através de outras técnicas de caracterização. A razão molar entre os metais Ni/Fe é próxima ao da solução de partida sugerindo uma completa precipitação e exequibilidade do processo de preparação empregado.

**Tabela 2. Resultado da análise química das amostras binárias preparadas.**

Amostra	Ni (mol)	Fe (mol)	x	Ni/Fe
$\text{NiFeCO}_3$ - Raw	0,04	0,02	0,3	2
$\text{NiFeCO}_3$ - 12H	0,03	0,016	0,3	1,9
$\text{NiFeCO}_3$ - 24H	0,032	0,016	0,3	1,9
$\text{NiFeCO}_3$ - 36H	0,034	0,018	0,3	1,9
$\text{NiFeCO}_3$ - 48H	0,029	0,0149	0,3	1,93

Como pode-se observar, as amostras binárias preparadas apresentam relação  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  próximas de 2, de acordo com os objetivos do Projeto. Este resultado mostra que a razão molar entre os cátions é preservada na composição da fase obtida. Portanto, para os períodos de tempo de envelhecimento estudados observa-se os mesmos não alteram a razão molar entre os cátions. Desta forma, podemos ressaltar que o período de tempo de envelhecimento não altera a composição das amostras, no presente caso.

### IV.1.2.2 Difratometria de Raios X

A Difratometria de Raios X, sem a menor dúvida, é a principal técnica de caracterização de compostos tipo hidrotalcita. Estes compostos apresentam uma série de fortes reflexões, comumente indexadas, assumindo uma estrutura romboédrica, aos planos (003), (006), etc.

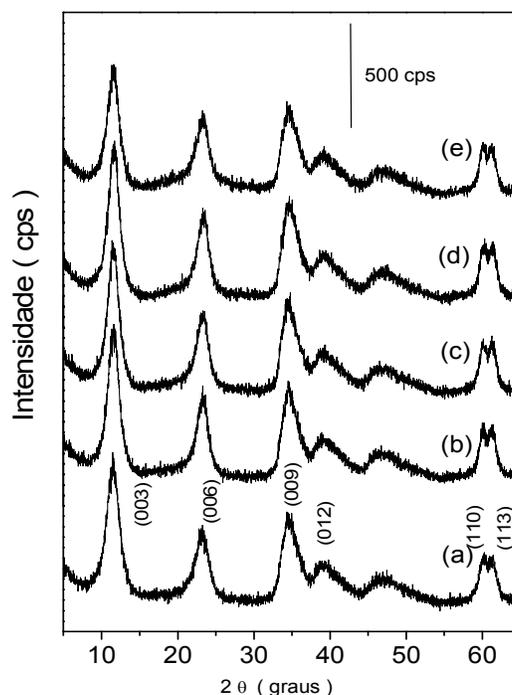
Os picos de difração para as hidrotalcitas sintéticas são geralmente atribuídos ao grupo espacial  $\bar{R}3m$  (para um sistema romboédrico), cujos parâmetros de cela são calculados de acordo com a equação  $1/d^2 = [4(h^2 + hk + k^2)/3a^2] + l^2/c^2$ . É esperado que o espaço basal ( $d$ ) diminua com o aumento da densidade de carga (e vice-versa) devido a maior interação eletrostática entre as camadas de hidróxido e os ânions interlamelares. O parâmetro de cela  $c$  corresponde a três vezes à distância de duas lamelas sucessivas. As duas reflexões principais presentes em todos os difratogramas, podem ser indexadas como:  $2\theta$  próximo de  $11^\circ$  e  $2\theta$  próximo de  $23^\circ$ , aos planos (003) e (006), respectivamente. A partir da reflexão (003) e utilizando a equação de Bragg ( $\lambda = 2d \sin \theta$ ) onde  $\lambda$  é o comprimento da radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5418 \text{ \AA}$ ) e  $\theta$  o ângulo de reflexão, podem ser calculadas as distâncias interlamelares  $d_{003}$  (soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar).

A Figura 6 mostra os difratogramas de raios-X das amostras binárias [NiFe] preparadas com diferentes tempos de tratamento (envelhecimento). Os padrões de difração mostram claramente a presença da fase hidrotalcita, devido à de picos de difração em  $2\theta = \sim 11^\circ, 23^\circ$  e  $34^\circ$ , atribuídos aos planos cristalinos (003), (006) e (009) da estrutura lamelar para um sistema romboédrico (3R) característicos deste tipo de material. Os difratogramas de todas as amostras preparadas não mostraram segregação de fases. Uma comparação dos padrões das cinco amostras mostra que o período de envelhecimento não atua de maneira determinante para a obtenção de compostos mais cristalinos, observa-se pelos difratogramas que as amostras que passaram por até 36 horas de envelhecimento apresentam intensidade das reflexões (00 $l$ ) semelhantes.

Na Difratometria de Raios X em pó, tem-se uma relação entre a intensidade difratada e a população de planos cristalográficos. Quanto maior o número de planos atômicos de uma mesma família satisfazendo a Lei de

Bragg, maior será a quantidade difratada de feixes de raios X pelo material. Adicionalmente, quanto mais estreito o pico, sendo este relacionado ao empilhamento lamelar, mais homogênia a distância interlamelar. Como consequência, se espera que os picos de difração referentes a tais planos apresentem uma maior intensidade e melhor definição com o aumento da cristalinidade.

A intensidade da reflexão do plano cristalino (003) é tomada como base na determinação da cristalinidade já que este plano está diretamente relacionado com a ordem de empilhamento das lamelas no sólido. A observação deste pico (Figura 6) mostra que para as amostras com até 36 horas de período de envelhecimento não há alteração significativa em sua intensidade. Observa-se ainda que até mesmo para aquela amostra que não passou pelo processo de envelhecimento estão presentes picos de intensidade semelhantes aquelas que passaram pelo processo. Este resultado leva à conclusão que mesmo sem o envelhecimento a hidrotalcita para esta composição ([NiFe] 2:1) apresenta picos de difração com intensidade máxima, com uma pequena (ou nenhuma) variação para aquelas que sofreram o processo de envelhecimento.



**Figura 6** Padrões de difração de hidrotalcitas Ni-Fe em função do tempo de envelhecimento. (a) NiFeRaw; (b)NiFe-12H; (c)NiFe-24H; (d)NiFe-36H; (e)NiFe-48H.

Ao contrário, nota-se pelo difratograma da amostra que passou pelo processo de envelhecimento de 48 horas, um pequeno decréscimo na intensidade das reflexões (00 $l$ ), o que indica que um período prolongado de envelhecimento pode provocar a diminuição da cristalinidade<sup>[36]</sup>, sendo observado a partir deste ponto a perda de organização estrutural. Comparando-se as diversas amostras analisadas em relação à cristalinidade, podemos indicar que, por difratometria de raios-x, as amostras com período de envelhecimento de 12, 24 e 36 horas apresentam uma maior cristalinidade.

Considerando os resultados dos difratogramas de raios-x, foram calculados os parâmetros de cela  $a$  e  $c$ , os quais são mostrados na Tabela 3. O parâmetro de cela  $a$  é referente à distância média entre os cátions na estrutura. Para hidrotalcitas contendo  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  o valor de aproximadamente  $a = 0,304$  nm representa o mais próximo possível que esses cátions ficam na estrutura<sup>[37]</sup> e fases puras com  $x$ , entre 0,25 e 0,33, também possuem o valor de  $a = 0,304$  nm. Portanto, em princípio, o valor de  $a$  é uma maneira útil de se estimar o valor de  $x$  e por conseguinte avaliar se a fase é pura. O valor experimental de  $a$  é determinado da reflexão (110) do padrão de difração de raios-X, sendo essa reflexão fraca e larga, sobrepondo-se à reflexão (113) (Figura 6). Pelos valores de  $a$  observados na Tabela 3, conclui-se que as amostras apresentam uma fase típica do tipo hidrotalcita. O parâmetro  $c$  corresponde à distância do centro de uma lamela até o centro de uma lamela adjacente, sendo que essa distância correlaciona-se com o ânion interlamelar e a extensão de sua hidratação. Pode ainda ser observado da Tabela 3 que o parâmetro  $c$  é praticamente constante para todas as amostras preparadas, e apresenta valores típicos de hidrotalcitas contendo ânions carbonato intercalados.

**Tabela 3. Parâmetros  $a$  e  $c$  das amostras binárias [NiFe]**

Amostra	$c$ (nm)	$a$ (nm)
NiFeRaw	2,301	0,307
NiFe-12H	2,289	0,308
NiFe-24H	2,301	0,308
NiFe-36H	2,277	0,308
NiFe-48H	2,292	0,307

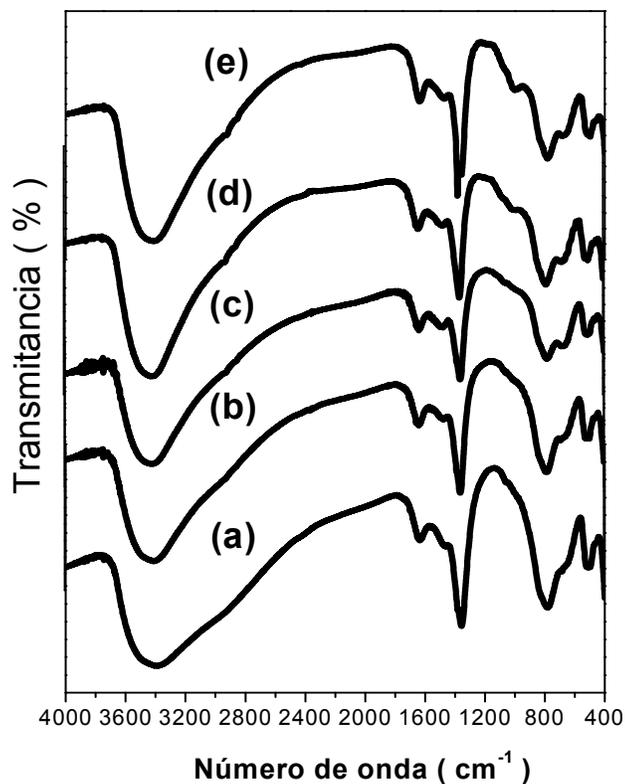
### IV.1.2.3 Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier é outra excelente ferramenta para a caracterização de hidrotalcitas, permitindo o acesso as vibrações do retículo octaédrico, grupos hidroxilas e os ânions interlamelares. Esta técnica permite verificar os efeitos de ordem à curta distância, bem como as interações que ocorrem na região interlamelar e a simetria dos ânions nesta região<sup>[38]</sup>.

Os espectros FTIR das hidrotalcitas binárias [NiFe] (Figura 7) apresentam boa concordância com espectros reportados para outras hidrotalcitas<sup>[38]</sup>, com pequenas variações nas posições das bandas. A banda larga em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a uma complexa sobreposição de modos vibracionais de diferentes grupos hidroxilas presentes: provenientes das camadas tipo brucita (Ni/Fe - OH), da água dos interstícios lamelares e moléculas de água na região interlamelar. O alargamento das bandas é tipicamente observado quando grupos hidroxilas apresentam ligações com uma ampla variedade de forças<sup>[39]</sup>, sendo estas não direcionais. A assimetria na forma de ombro, entre  $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ , tem sido atribuída a ligações de hidrogênio entre moléculas de água e ânions interlamelares<sup>[35]</sup>. Observa-se na Figura 7 um estreitamento neste ombro com o aumento do tempo de envelhecimento. Uma explicação para este resultado está ligado ao fato que a água contida nos interstícios lamelares vai sendo “retirada” de acordo com o aumento do período de envelhecimento, ou então, que com este processo o retículo cristalino fica melhor ordenado impedindo que moléculas de água se acumulem nos interstícios lamelares.

Nos espectros infravermelho dos compostos tipo hidrotalcita, a água interlamelar coordenada com carbonato resulta em um ombro por volta de  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Em contraste, o modo de deformação da água interlamelar ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) que ocorre em  $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ , resulta em um pico característico raramente sobreposto por outros. A principal banda nesta região de número de onda é originada do modo  $\nu_3$  do carbonato interlamelar. Esse modo vibracional é degenerado no ânion carbonato livre com simetria  $D_{3h}$ . No ambiente interlamelar a degenerescência é perdida devido à baixa simetria na região interlamelar, através da interação com a água e com os grupos hidroxilas das

lamelas<sup>[40]</sup>. Dessa forma, duas bandas são observadas nas amostras preparadas, situadas em  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A perda de simetria do carbonato na região interlamelar também resulta no modo vibracional  $\nu_1$ , o qual é quase imperceptível em  $1062\text{ cm}^{-1}$ . A Tabela 4 apresenta os modos vibracionais observados para o carbonato nas amostras estudadas os mostram elevada similaridade com os dados observados por Nakamoto<sup>[41]</sup>



**Figura 7** Espectros FTIR das amostras binárias [NiFe] preparadas na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . (a) NiFeRaw; (b) NiFe-12H; (c) NiFe-24H; (d) NiFe-36H; (e) NiFe-48H.

As bandas em baixos números de onda são mal definidas e mostram sobreposição. São atribuídas aos modos de estiramento e de deformação das ligações metal-oxigênio e, também, a modos vibracionais do carbonato (deformação no plano e fora do plano).

O espectro de infravermelho pode ser uma ferramenta útil para se avaliar o efeito do tempo de envelhecimento. Como visto na Figura 7, ocorre apenas uma pequena variação na posição das bandas nos espectros, o que é esperado, já que o ordenamento da estrutura não modifica a ordem à curta

distância. Uma comparação entre os espectros da Figura 7 mostra que com o aumento do tempo de envelhecimento há um estreitamento das bandas para os números de onda abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros mostram que o envelhecimento resulta em um aumento na intensidade e diminuição da largura de banda, sendo este aspecto também associável a um aumento da ordem cristalina de acordo com os dados dos difratogramas de raios X.

**Tabela 4 Modos vibracionais para o íon carbonato livre.**

Simetria	Modo	Regra de seleção*	Nakamoto <sup>(41)</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amostra NiFe -24H ( $\text{cm}^{-1}$ )
$A_1'$	$\nu_1$ – estiramento assimétrico	R	1064	1062 <sup>[1]</sup>
$A_2''$	$\nu_2$ – deformação fora do plano	IR	874	NO*
$E'$	$\nu_3$ -estiramento assimétrico	IR/R	1415	1360
$E'$	$\nu_4$ -deformação no plano	IR/R	680	680

**\*R- Ativo no Raman, IR – Ativo no infravermelho, NO- Não observado.**

**[1] Decorrente do abaixamento de simetria**

#### IV.1.2.4 Análise termogravimétrica

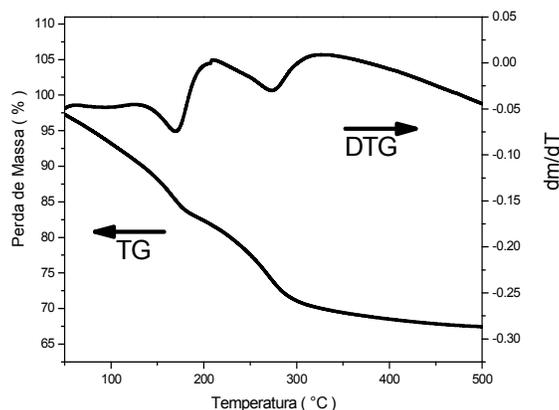
A decomposição térmica de compostos tipo hidrotalcita envolve, tipicamente, processos de perda de massa em que ocorrem os seguintes eventos: desidratação, dehidroxilação e remoção de ânions da região interlamelar. Estes processos, pelos quais passam esses materiais são de grande importância na preparação de catalisadores óxidos e óxidos suportados. Por essa razão, devido a grande variedade de combinações de metais e ânions de interesse neste contexto (catálise) e devido a vários métodos de preparação disponíveis, essa é uma área de pesquisa de grande interesse para estes materiais.

Para a hidrotalcita natural ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), a desidratação acontece por volta de  $100\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a dehidroxilação, ou seja, o colapso das camadas de hidróxido, ocorre por volta de  $350\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ . Este último

evento se sobrepõem à decomposição do  $\text{CO}_3^{2-}$  para  $\text{CO}_2$ <sup>[42]</sup>, como demonstrado por TGA-DTA. As temperaturas que ocorrem essas duas perdas de massas no TGA varia conforme a natureza dos cátions e seus respectivos raios, os tipos de ânions interlamelares, os parâmetros de envelhecimento e os diferentes tipos de tratamento que os materiais sofreu após sua obtenção (secagem, etc.)

A derivada da curva TG (DTG), geralmente, auxilia numa melhor definição dos diferentes estágios de perda de massa e podem mostrar onde podem ocorrer reações simultâneas durante o aquecimento. O máximo do pico é equivalente ao ponto de inflexão da curva TG. A curva retorna a linha base quando o peso da amostra alcança um patamar, mas se apresentar um mínimo e não alcançar a linha base, isto é indicativo que a massa não se tornou constante, provavelmente, devido à sobreposição de diferentes reações.

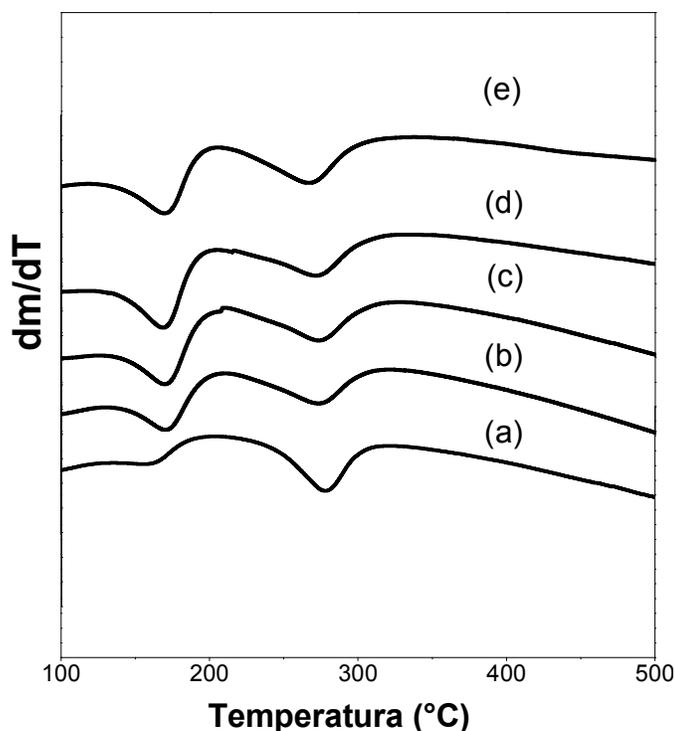
A Figura 8 mostra as curva de TG e DTG da amostra NiFe-24H, representativa do conjunto. A perda de massa da amostra começa na temperatura ambiente e se completa a aproximadamente 500 °C. As duas principais perdas de massa observadas são caracterizadas por dois eventos; O primeiro em ~30-170 °C, correspondente à perda de água adsorvida e nos interstícios lamelares<sup>[43,44]</sup> sendo que nessa primeira etapa ocorre a perda de 10 % de massa inicial da amostra. O segundo refere-se à remoção dos grupos hidroxilas das camadas tipo brucita como moléculas de água, água interlamelar e íons carbonato interlamelar liberados na forma de  $\text{CO}_2$ . Após a segunda etapa ocorre a perda de massa inicial de 22 %. Com aproximadamente 500 °C a perda de massa é completa restando 68 % da massa inicial. Na Figura 8 o primeiro pico da DTG é observado em torno de 173 °C sendo o segundo em torno de 275 °C.



**Figura 8. Curva de TG e DTG para a amostra binárias representativa NiFe-24H.**

É evidente pela Figura 8 que o mecanismo de decomposição ocorre em duas etapas pela análise tanto da curva TG como nas curvas DTG. Para o sistema [NiFe-24H], é observado um máximo (curva DTG) próximo de 173 °C e uma mudança na inclinação da curva TG na mesma temperatura o que corresponde ao o primeiro evento. A mesma observação pode ser feita para o outro máximo (curva DTG) próximo de 275 °C e uma mudança na inclinação da curva TG nesta mesma temperatura.

Todas as cinco amostras se comportam de maneira similar, apresentando os mesmos picos em temperaturas muito semelhantes. As curvas de DTG são similares entre as amostras preparadas como mostra a Figura 9. Por outro lado, a amostra NiFeRaw apresenta um segundo pico mais intenso. Tal comportamento pode ser atribuído à possibilidade da mesma conter uma maior quantidade de água na região interlamelar e nos interstícios lamelares, considerando que o sólido não passou pelo período envelhecimento. Com o envelhecimento as amostras não apresentam esse pico tão intenso e as perdas de massa são menores, sendo igualmente semelhantes para todas as amostras.



**Figura 9. Curvas de DTG para as amostras binárias. (a) NiFeRaw; (b) NiFe-12H; (c) NiFe-24H; (d) NiFe-36H ; (e) NiFe-48H.**

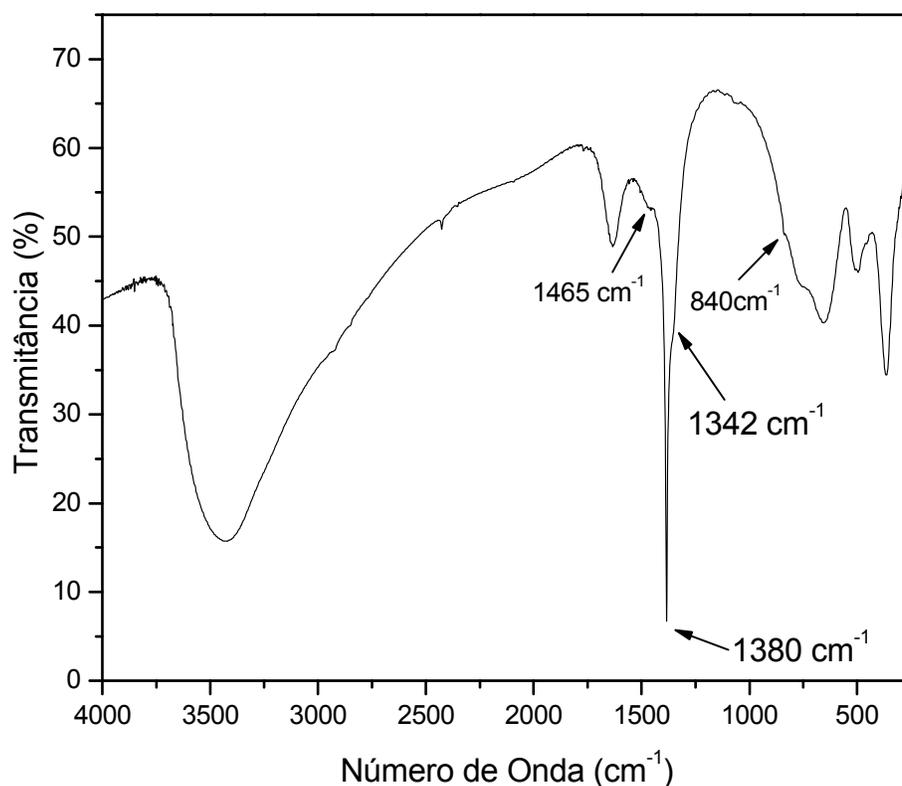
Observa-se ainda, na Figura 9, que a posição do primeiro pico da amostra NiFeRaw se desloca para temperaturas maiores quando as amostras passam pelo processo de envelhecimento, indicando que tais amostras apresentam maior estabilidade térmica, provavelmente determinado pela mais alta ordem estrutural resultante do processo. O segundo pico da curva DTG permanece na mesma temperatura para todas as amostras preparadas indicando que nesta temperatura ocorre sempre o mesmo evento, que é atribuído à liberação de CO<sub>2</sub> com conseqüente destruição da estrutura lamelar.

## IV.2 Síntese de hidrotalcitas binárias com ânion nitrato na região interlamelar

Foi realizada a síntese de hidrotalcita binária [NiFe] contendo o ânion nitrato na região interlamelar. O método de preparação foi o de coprecipitação, como discutido na parte experimental, sendo o ânion proveniente da própria solução de sais utilizada na referida síntese.

A principal técnica para o estudo dos ânions nesta região é a espectroscopia infravermelho. O ânion nitrato de simetria D<sub>3h</sub> apresenta quatro modos normais de vibração. Quando livre, apresenta três modos ativos no infravermelho<sup>[41]</sup>: modos  $\nu_2$  (A'') (deformação fora do plano), a 836 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_3$  (E') (estiramento assimétrico), a 1358 cm<sup>-1</sup> e  $\nu_4$  (E') (deformação no plano), a 715 cm<sup>-1</sup>. Esta última vibração, geralmente, tem uma intensidade muito fraca.

No ambiente interlamelar, porém, tais vibrações podem ser observadas em outros números de onda devido às interações com as lamelas. Na Figura 10 é mostrado o espectro infravermelho da amostra binária [NiFe] 2:1 na região de número de onda compreendida entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Observa-se na Figura, bandas atribuíveis ao íon nitrato na região de 1380 cm<sup>-1</sup> (modo  $\nu_3$ ), 840 cm<sup>-1</sup> (modo  $\nu_2$ ). este último apresentando um ombro bastante fraco.



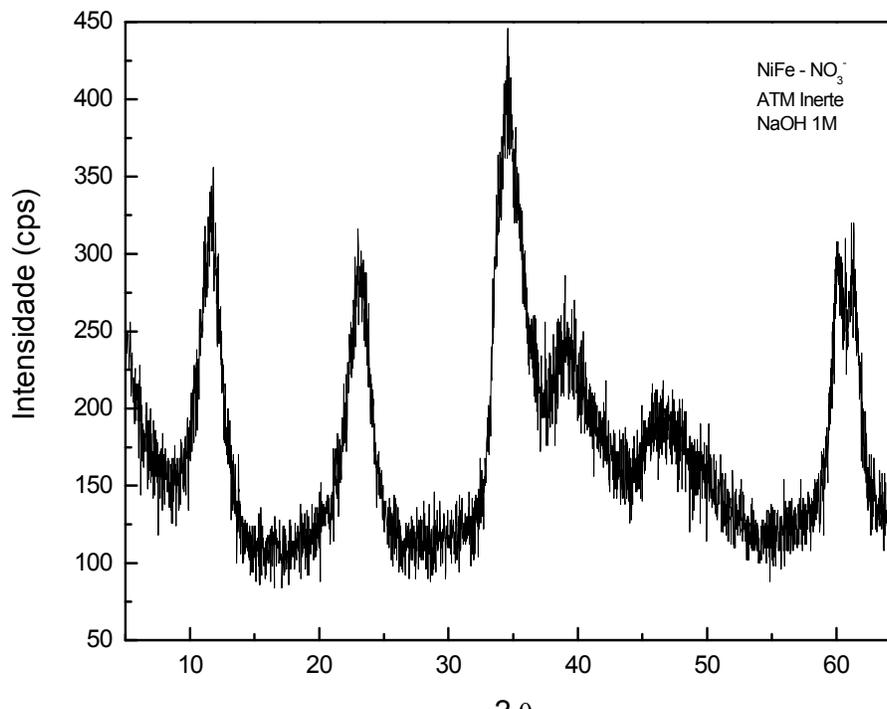
**Figura 10. Espectro de infravermelho da amostra binária [NiFe] com ânion nitrato.**

Os resultados obtidos sugerem a presença de dois tipos de nitrato nestas amostras. O primeiro, cuja absorções correspondem às dos nitratos “livres” ou “fracamente perturbados”. O ânion nitrato interagindo com as camadas tipo brucita e/ou com as moléculas de água presente na região interlamelar apresenta o modo  $\nu_3$  desdobrado. O desdobramento do modo  $\nu_3$  ocorre devido ao abaixamento de simetria local dos íons nitrato. Tal comportamento pode ser confirmado pelo aparecimento de um pequeno ombro em aproximadamente  $1070\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao modo  $\nu_1$ , que é inativo no infravermelho para a simetria  $D_{3h}$ .

Deve ainda ser considerado pela análise da Figura 10, que a amostra apresenta bandas atribuíveis ao ânion carbonato como pode ser observado pelo ombro no número de onda em aproximadamente  $1342\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1465\text{ cm}^{-1}$ . Conclui-se a partir destes dados que a amostra apresenta dois ânions na região interlamelar, o íon nitrato e o carbonato. Como discutido na

introdução, sabe-se que o carbonato possui alta afinidade para este tipo de material e sua remoção total é difícil de ser alcançada. Especialmente para este sistema pode-se perceber que o ânion carbonato predomina nos compostos em relação ao íon nitrato, mesmo quando aquele está em baixas concentrações nas soluções de partida quando da síntese.

A Figura 11 mostra o difratograma de raio x da amostra binária preparada, onde observamos um perfil típico de um composto tipo hidrotalcita.



**Figura 11. Difratograma de raios X da amostra binária [NiFe] com ânions nitrato.**

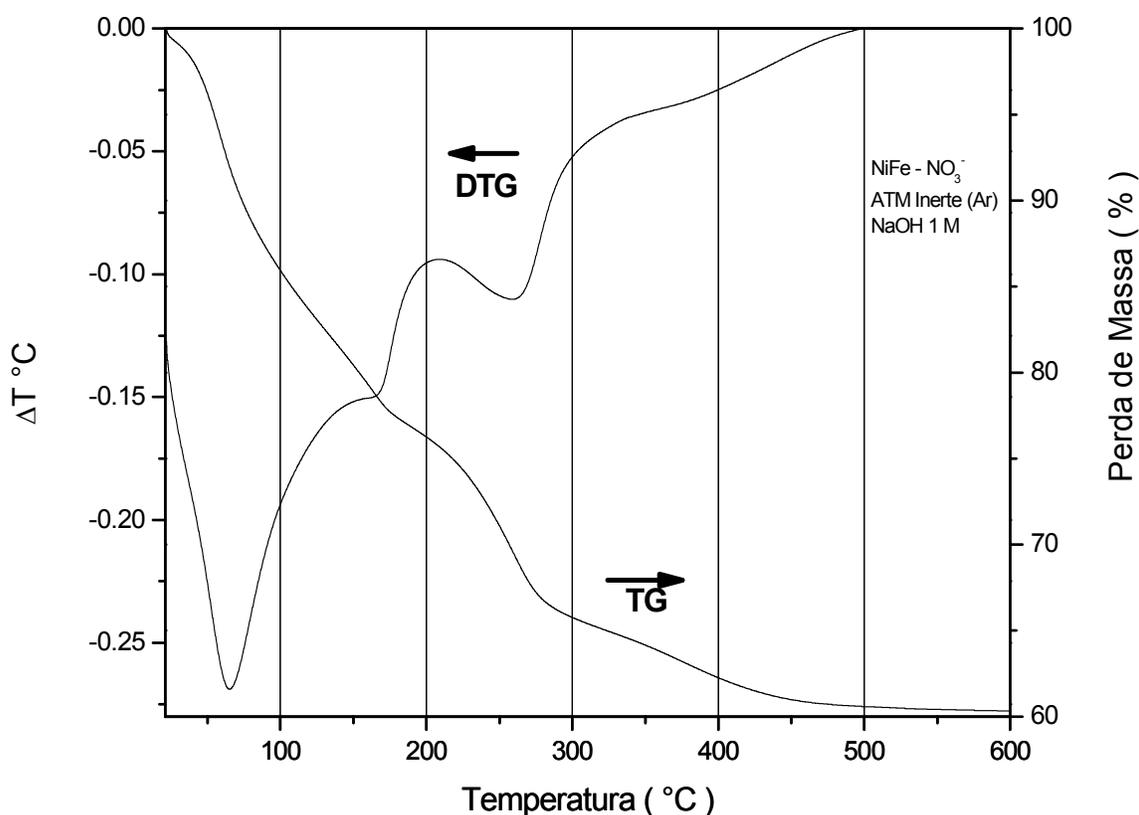
O valor calculado para a distância interlamelar é de aproximadamente 2,3 nm valor este bastante similar à distância interlamelar verificado com amostras contendo carbonato interlamelar, como pode ser observado pela Tabela 3.

De acordo com valores reportados na literatura hidrotalcitas com ânion nitrato na região interlamelar possuem valores de distância interlamelar próximos a 0,9 nm<sup>[45]</sup> e, com este dado, pode-se sugerir que a interação do ânion carbonato com as lamelas do material é predominante para o sistema, resultando em um pico de difração na posição de aproximadamente 12 (2θ graus). Este resultado revela que o nitrato coexiste com o carbonato no

interior da região interlamelar juntamente com moléculas de água, porém em um quantidade inferior ao ânions carbonato.

Deve ser ressaltado, ainda, da análise Figura 11, a baixa intensidade dos picos de difração. Este comportamento é atribuído a pouca quantidade de ânions carbonato no meio reacional, fazendo com que as camadas carregadas positivamente não sejam estabilizadas adequadamente. Os ânions nitratos, por outro lado, possuem pouca afinidade pelo sistema em estudo.

A análise termogravimétrica mostrou comportamento semelhante às outras hidrotalcitas estudadas. A Figura 12 mostra o perfil da curva TG e DTG para a amostra estudada.



**Figura 12. Curva TG e DTG para a amostra binária [NiFe] contendo nitrato na região interlamelar**

A curva DTG apresenta, como já mostrado para as outras amostras contantes nesta dissertação, três estágios de perda de massa. O primeiro associado à saída de água adsorvida e aquela contida nos interstícios

lamelares, como mostrado pela figura sendo bastante intenso. A intensidade deste pico de perda de massa, que possui seu máximo na temperatura de 65 °C pode, em princípio, ser atribuída ao baixo ordenamento da estrutura tipo hidrotalcita ocasionando o acúmulo de água em sua superfície e interstícios como decorrência desta desordem estrutural. O segundo estágio está relacionado com a remoção de água interlamelar e ocorre na temperatura de aproximadamente 170 °C. Este segundo evento de perda de massa ocorre em torno da mesma temperatura observada para as hidrotalcitas binárias contendo carbonato como ânion interlamelar, o que evidencia que o mesmo fenômeno ocorre para ambas as amostras.

O terceiro estágio, para o sistema estudado deveria corresponder à liberação de gás carbônico resultante da decomposição do ânion carbonato. Todavia a curva DTG mostra que a temperatura deste evento ocorre a 260 °C, ou seja, uma temperatura aproximadamente 10 °C menor que aquela observada para amostras que apresentam apenas ânions carbonato na região interlamelar. Tal diferença de temperatura para as amostras que contêm apenas carbonato, sugere que nesta etapa de decomposição ocorre um evento diferenciado. Pode-se, portanto, sugerir que no terceiro evento de perda de massa ocorre a liberação de ânions nitrato e ânions carbonato formando um pico largo na curva DTG (Figura 12).

Dessa forma, considerando os resultados obtidos pelas três principais técnicas de caracterização utilizados sugere-se que a tentativa de se preparar uma amostra contendo íons nitrato na região interlamelar leva, na verdade, a um material no qual temos uma mistura de nitrato e carbonato juntamente com moléculas de água. Ressalta-se que o carbonato predomina em relação ao nitrato como verificado pela posição do pico de difração do plano cristalino (003), observado no difratograma. Este resultado revela, ainda, que o sistema estudado apresenta grande afinidade com o carbonato já que este não estava presente durante a síntese o que implica que provavelmente, ocorreu troca do ânion nitrato pelo carbonato durante a lavagem do material e/ou sua secagem.

## **IV.3 Hidrotalcitas Ternárias: Caracterização Físico-Química**

Como apresentado na introdução a obtenção de hidrotalcitas com metais de transição em sua estrutura cristalina é de grande interesse na área de catálise. A preparação e caracterização de hidrotalcitas binárias com fase pura [NiFe], portanto, forneceu as bases para a preparação de hidrotalcitas ternárias com os metais de transição Ni Fe e Cu na estrutura cristalina.

A partir dos resultados provenientes da caracterização das hidrotalcitas binárias foi realizada a síntese de compostos ternários com os parâmetros definidos a partir da otimização de seu tempo de envelhecimento. Assim, neste caso foi selecionado o tempo de envelhecimento de 24 horas e temperatura de 60 °C. As hidrotalcitas ternárias possuíam razão entre cátions divalente e trivalentes de 2:1.

### **IV.3.1 Caracterização das Matrizes ternárias.**

#### **IV.3.1.1 Análise Química**

Durante a precipitação de hidrotalcitas os íons individuais comportam-se de diferentes maneiras em soluções alcalinas concentradas, podendo formar diversas espécies solúveis, como também o hidróxido individual, como é o caso do  $\text{Fe}^{3+}$ . Todavia, quando se atinge uma determinada concentração de  $\text{M}^{\text{II}}$  e  $\text{M}^{\text{III}}$ , pH e temperatura adequados, a formação da fase hidrotalcita é favorecida<sup>[35]</sup>. Desta maneira, a formação da fase hidrotalcita isenta da presença dos hidróxidos de  $\text{M}^{\text{II}}$  e  $\text{M}^{\text{III}}$  individuais, depende da concentração dos íons, do controle da temperatura e do pH.

Considerando estes aspectos a análise química por ICP torna-se uma ferramenta útil para o conhecimento de qual a quantidade de metais presente inicialmente na solução de partida está contida integralmente no sólido final, pois se ocorre à formação dos hidróxidos individuais, durante a lavagem do material estes seriam eliminados.

Os resultados das análises químicas estão mostrados na Tabela 5. Os resultados mostram uma boa concordância com as razões e quantidade de

cobre final utilizada nas soluções de partida, e dessa forma, aponta que o processo de precipitação foi eficiente.

**Tabela 5. Análise química das hidrotalcitas ternárias sintetizadas**

Amostra	Cu (mol)	Ni (mol)	Fe (mol)	Cu/(Cu + Ni)	(Cu + Ni)/Fe
NiFeCu-10%	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	0,12	2,05
NiFeCu-20%	$5,44 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	0,22	2,07
NiFeCu-30%	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,32	2,08
NiFeCu-40%	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,41	2,09
NiFeCu-50%	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	0,50	2,14

A fórmula estequiométrica calculada para as amostras é mostrada na Tabela 6. As amostras NiFeCu-50%, NiFeCu-40%, NiFeCu-30% não apresentam somente a fase hidrotalcita, como será discutido na seção de caracterização por difratometria de raios X. A quantidade de ânions de carbonato foi calculada da razão  $M^{2+}/Fe^{3+}$  assumindo que o carbonato é o principal ânion interlamelar (caracterizados pelos espectros de infravermelho discutidos a seguir) responsável pelo balanceamento da carga positiva das camadas tipo brucita. A quantidade de água foi calculada a partir dos resultados análise termogravimétrica.

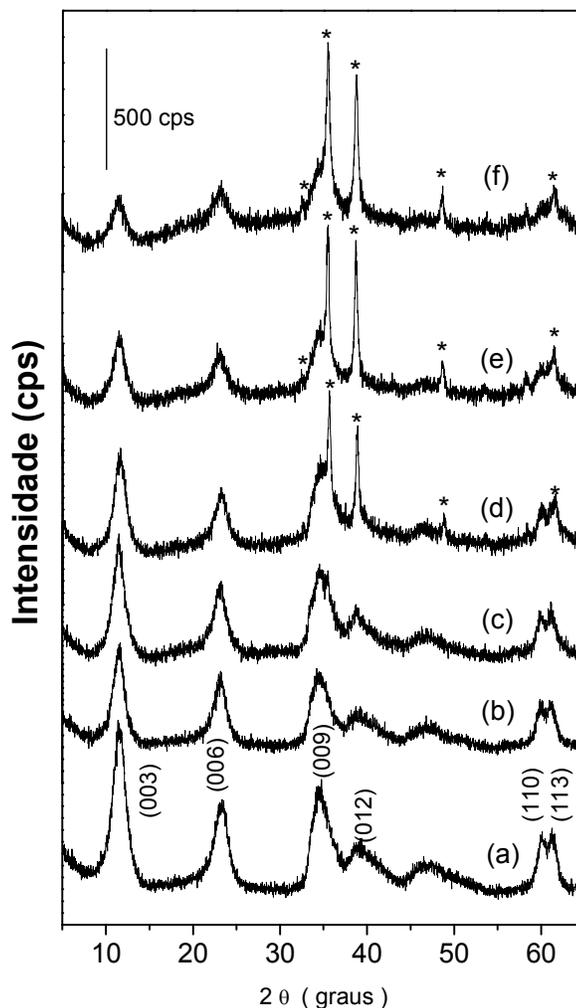
**Tabela 6. Fórmulas estequiométricas calculadas para as hidrotalcitas ternárias sintetizadas**

Amostra	Fórmula
NiFeCu-10%	$Ni_{0,58}Cu_{0,08}Fe_{0,33}(CO_3)_{0,165} \cdot 0,7H_2O$
NiFeCu-20%	$Ni_{0,52}Cu_{0,15}Fe_{0,32}(CO_3)_{0,16} \cdot 0,6H_2O$
NiFeCu-30%	Hidrotalcita + CuO
NiFeCu-40%	Hidrotalcita + CuO
NiFeCu-50%	Hidrotalcita + CuO

### IV.3.1.2 Difractometria de Raios X

A técnica de difratometria de Raios X fornece informações importantes para o estudo de hidrotalcitas, como a presença de estrutura lamelar, apesar de algumas limitações derivadas, em parte, da sua própria natureza tais como: a baixa cristalinidade, que resulta em picos largos e assimétricos. Apesar destas ponderações, os difratogramas dos compostos do tipo hidrotalcitas são bastante característicos, possibilitando sua fácil identificação.

Os difratogramas das amostras preparadas são apresentados na Figura 13. Todos os difratogramas apresentam um padrão semelhante ao da hidrotalcita sintética<sup>[46]</sup>, sendo que as amostras NiFeCu-30%, NiFeCu-40% e NiFeCu-50%, tem a presença de quatro picos em 35°, 38°, 48 e 61° (em 2θ) que podem ser associados à fase de óxido de cobre. As amostras NiFeCu-0, NiFeCu-10%, NiFeCu-20%, exibem um padrão típico de difração atribuível a um hidróxido duplo lamelar. Nestes os difratogramas não apresentam modificações provenientes de fases secundárias, indicando que possuem provavelmente, uma única fase cristalina: a hidrotalcita. As reflexões obtidas do pó, aleatoriamente orientado, são finas e intensas em baixos ângulos e menos intensas, largas e com perfil assimétrico para ângulos maiores, decorre tes da sua baixa cristalinidade, à sua natureza não estequiométrica e sua estrutura parcialmente desordenada. Quando a quantidade de cobre nas amostras aumenta, a cristalinidade diminui o que é observado pela diminuição dos picos de difração. Além disso, nas amostras acima de 30% de cobre em relação ao metal II, observa-se picos de difração associados à fase CuO. Considerando o mecanismo de precipitação das hidrotalcitas<sup>[47]</sup>, sabe-se que durante a adição de base na solução de sais dos metais ocorre primeiro a formação dos hidróxidos dos metais presentes na solução de metais para, em seguida, ocorrer à formação da hidrotalcita. Trabalhos anteriores<sup>[48]</sup>, reportaram que o hidróxido de cobre Cu(OH)<sub>2</sub> é uma fase metaestável a qual passa facilmente para CuO, mais estável. Tal transformação ocorre no estado sólido por desidratação térmica em temperaturas relativamente baixas, mas se sabe, também, que este fenômeno pode ocorrer em meio aquoso à temperatura ambiente. Na presença de íons OH<sup>-</sup>, íons divalentes de cobre são dissolvidos na forma de Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sendo que este ânion pode ser considerado como precursor da formação do CuO.



**Figura 13. Padrões de difração de raios-x de hidrotalcitas Ni-Cu-Fe em função da concentração de Cu. (a) NiFeCu-0%; (b) NiFeCu-10%; (c) NiFeCu-20%; (d) NiFeCu-30%; (e) NiFeCu-40% (f) NiFeCu-50%. (\*) indica a fase CuO.**

Considerando o fato de que o meio no qual ocorre a precipitação apresenta alta basicidade ( $\text{pH} = 13$ ) o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  formado passa rapidamente a  $\text{CuO}$ , de forma que seus picos de difração sejam observados nos difratogramas das amostras NiFeCu-30%, NiFeCu-40% e NiFeCu-50%, como mostrado na Figura 13. O tratamento de envelhecimento auxilia esta transformação fazendo que, por fim, observa-se como impureza apenas a fase  $\text{CuO}$ .

Os parâmetros  $a$  e  $c$  foram calculados a partir dos dados obtidos dos difratogramas de raios X e, estão listados na Tabela 7. Pelos valores de  $a$  observados conclui-se que as amostras formam uma fase típica tipo hidrotalcita. Pode ser observado na Tabela 7 que com a inserção do cobre na estrutura cristalina ambos os parâmetros são semelhantes aos parâmetros  $a$  e  $c$  dos compostos binários anteriormente mostrados na Tabela 3. Estes

resultados indicam que as amostras ternárias apresentam as mesmas características estruturais que as binárias e, portanto, ocorre a substituição isomórfica do níquel pelo cobre levando a hidróxidos duplos contendo ânions carbonato intercalados. Mesmo para as amostras que contêm CuO os parâmetros citados se mantiveram muito próximos aos obtidos para a fase pura.

**Tabela 7. Parâmetros *a* e *c* das amostras ternárias sintetizadas**

Amostra	<i>c</i> (nm)	<i>a</i> (nm)
NiFeCu-0	2,301	0,307
NiFeCu-10%	2,301	0,308
NiFeCu-20%	2,304	0,309
NiFeCu-30%*	2,295	0,308
NiFeCu-40%*	2,301	0,307
NiFeCu-50%*	2,315	0,305

**\* Nas amostras contendo 30 %, 40 % e 50 % houve formação de hidrotalcitas ternárias**

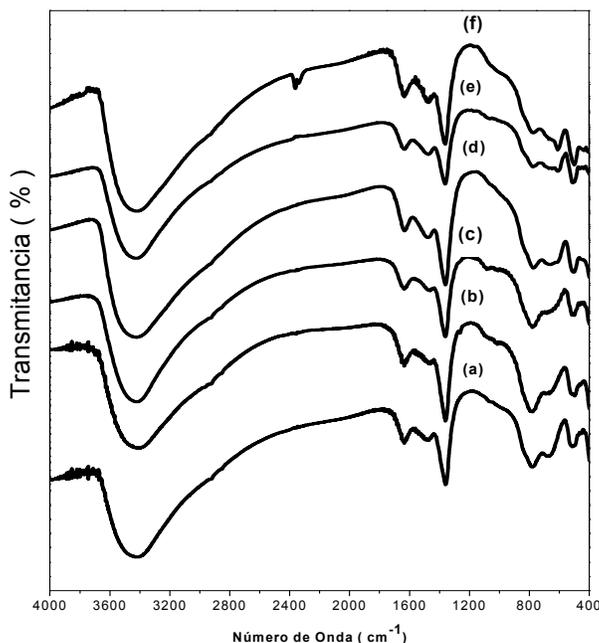
De maneira geral, sínteses envolvendo  $\text{Cu}^{2+}$  como metal divalente são difíceis de serem realizadas sem outro metal divalente (no caso o  $\text{Ni}^{2+}$ ) presente para estabilizar a estrutura. Complexos octaédricos de  $\text{Cu}^{2+}$  exibem um forte efeito Jahn-Teller. Para baixas quantidades de  $\text{Cu}^{2+}$ , a distorção introduzida nas camadas tipo brucita pode ser acomodada pelo retículo cristalino. Entretanto, para altas quantidades de  $\text{Cu}^{2+}$  o retículo cristalino não é capaz de acomodar a distorção introduzida pelo cobre. Quando a razão  $\text{Cu}^{2+}/\text{M}^{\text{II}}$  é menor que 1 os íons  $\text{Cu}^{2+}$  estão bem separados um do outro podendo se arranjar em uma típica rede octaédrica. Quando a razão  $\text{Cu}^{2+}/\text{M}^{\text{II}}$  é maior que 1, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  estão distribuídos ao redor do octaedro e a formação de compostos de cobre é favorecida energeticamente em detrimento da formação do hidróxido duplo<sup>[7]</sup>. A amostra NiFeCu-30% possui razão

$\text{Cu}^{2+}/\text{M}^{\text{II}}$  menor que 1, porém, de acordo com a Figura 13, esta amostra já apresenta compostos de cobre como impureza, estando de acordo com a discussão acima a respeito da formação de CuO em soluções alcalinas.

### IV.3.1.3 Espectroscopia com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR é uma ferramenta capaz de fornecer informações referentes à influência do aumento de cobre em sua estrutura cristalina. Mudanças de composição resultantes do incremento de cobre causam alterações nas posições das bandas atribuídas aos grupos hidroxilas. Isso vem do fato de que cada grupo hidroxila, na estrutura tipo hidrotalcita, é coordenada por três cátions metálicos. Ocorre um efeito similar nas posições de bandas de carbonato e água interlamelar, notadamente, para o carbonato interlamelar no qual pode ocorrer um abaixamento de simetria.

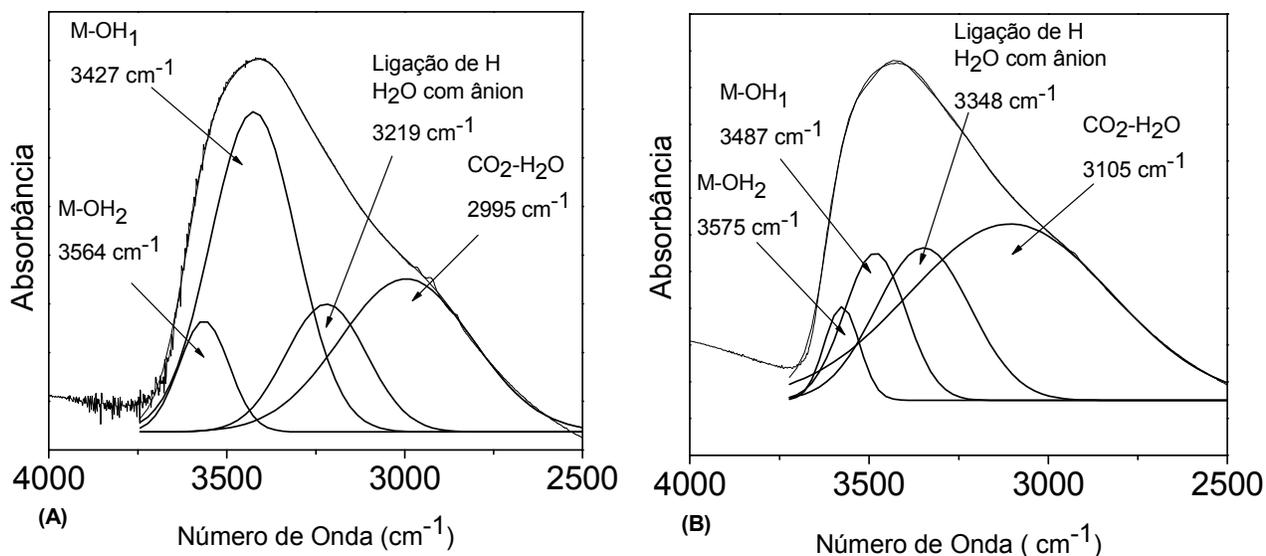
A Figura 14 mostra o espectro infravermelho das amostras com diferentes quantidades de cobre em sua estrutura, na região compreendida entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Estes espectros são típicos de compostos tipo hidrotalcita contendo  $\text{CO}_3^{2-}$  como ânion interlamelar. Os espectros apresentam bandas típicas de um composto tipo hidrotalcita, tais como a banda larga entre  $4000$  e  $2500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 14. Espectros FTIR das hidrotalcitas com diferentes concentrações de Cu, na região de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ . (a) NiFeCu-0%; (b) NiFeCu-10%; (c) NiFeCu-20%; (d) NiFeCu-30%; (e) NiFeCu-40% (f) NiFeCu-50%.**

A deconvolução da banda na região de número de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $2500\text{ cm}^{-1}$  (Figura 15) mostra claramente o motivo desta banda ser tão larga nos espectros de compostos tipos hidrotalcita. Como discutido, esta região do espectro é formada por um conjunto de diferentes modos vibracionais tanto das ligações que formam a lamela quanto da região interlamelar, o que leva a uma sobreposição de bandas caracterizada pelo banda larga observada.

Comparando-se os espectros das amostras analisadas, observa-se uma tendência da terceira banda, inicialmente em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  para a amostra NiFeCu-10 %, se deslocar para um maior número de onda à medida que aumentamos a quantidade de cobre. Essa tendência pode ser atribuída à diminuição do raio iônico do cobre. Dessa forma, as ligações das quais ele faz parte tornam-se mais fortes e, portanto, desloca a banda para número de onda maior. Na amostra NiFeCu-10% esse pico está localizado em  $3427\text{ cm}^{-1}$ ; com o aumento da quantidade de cobre, para amostra NiFeCu-30% ele passa a ser observado em  $3487\text{ cm}^{-1}$ , ocorrendo um deslocamento de aproximadamente  $60\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 15. Deconvolução do espectro infravermelho na região de  $3700\text{ cm}^{-1}$ - $2500\text{ cm}^{-1}$ . (a) NiFeCu-10% (b) NiFeCu-30%**

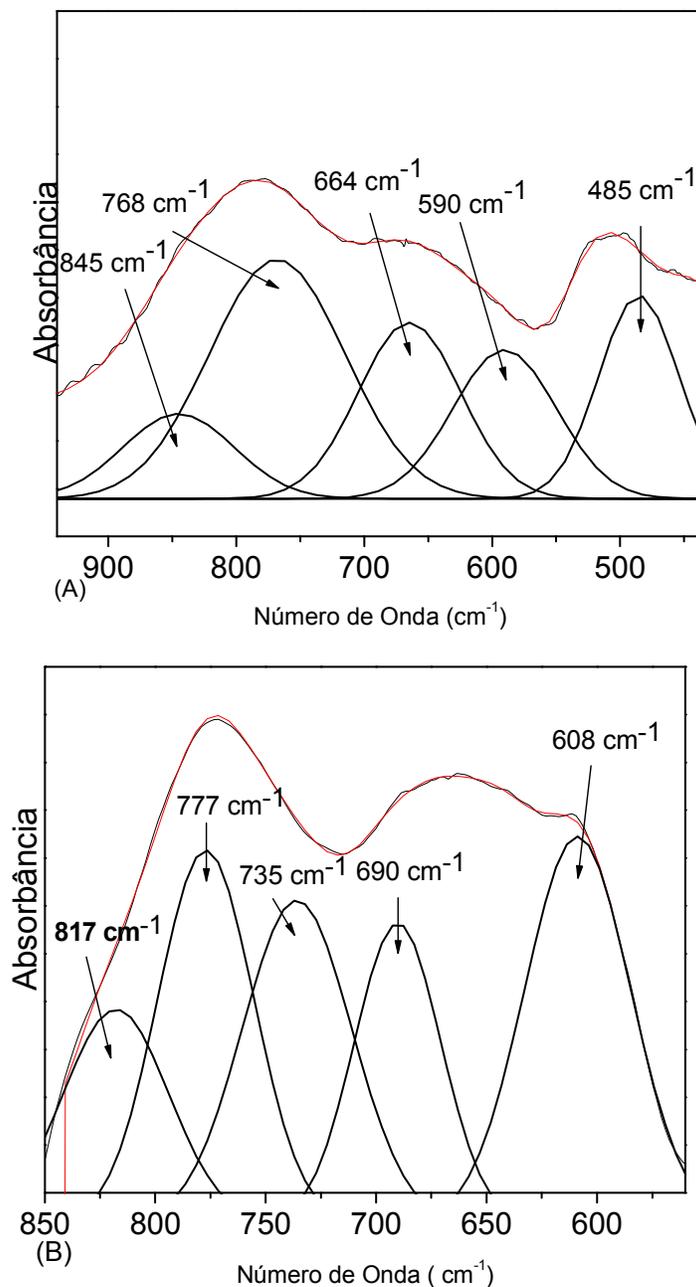
Para regiões de baixo número de onda, as amostras que possuem quantidade de cobre abaixo de 30 % apresentam um espectro semelhante às amostras binárias. A banda fina observada em aproximadamente  $1360\text{ cm}^{-1}$  nos espectros é atribuída ao modo de estiramento assimétrico  $\nu_3$  do  $\text{CO}_3^{2-}$ . Comparando-se com o ânion livre ( $1415\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ )), o modo  $\nu_3$  observado nas hidrotalcitas preparadas aparece com uma diferença de cerca de  $55\text{ cm}^{-1}$  devido à interação desses ânions com moléculas de água através de ligações de hidrogênio. O mesmo ocorre para as bandas observadas em  $870\text{ cm}^{-1}$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao modo  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do  $\text{CO}_3^{2-}$ , respectivamente.

As mudanças de composição resultante do incremento de cobre levam a alterações nas posições das bandas, sobretudo, para as amostras com composição de cobre maior que 30 %, para a região abaixo de  $700\text{ cm}^{-1}$ .

A banda larga em  $780\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação  $\delta(\text{M-OH})$ , enquanto o modo observado em  $400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento  $\nu(\text{M-O})$ . Ni, Cu e Fe possuem massas atômicas muito próximas, dessa maneira a quantidade de Cu nas amostras não altera significativamente a energia de vibração M-O, por efeito de massa. Os números de onda de vibração Cu-O, Ni-O e Fe-O são muito próximas, resultando, portanto, em uma banda larga em  $780\text{ cm}^{-1}$ . É observado que sua intensidade diminui com o aumento da quantidade de Cu nas amostras.

A Figura 16 mostra a região de baixos números de onda para amostras representativas NiFeCu-10% e NiFeCu-30%. Tal região do espectro infravermelho foi investigada por Kloprogge e Frost para hidrotalcitas de diferentes composições<sup>[49,50]</sup>, porém, não hidrotalcitas ternárias contendo metais de transição na estrutura. Diferentemente do que é observado para as amostras na região de  $4000$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento dos grupos hidroxilas pelo aumento da quantidade de cobre na estrutura, as bandas na região de baixos números de onda ( $>1000\text{ cm}^{-1}$ ) apresentam uma pequena variação em suas posições. Ni, Cu e Fe possuem massas atômicas e natureza de ligações com o oxigênio (M-O) muito próximas, dessa maneira não são observados efeitos de massa significativos para os modos vibracionais M-O. Com o aumento da quantidade de cobre nas amostras, não ocorre deslocamento de bandas para o caso de NiFeCu-10%. Porém, a intensidade das bandas nesta região diminui com o incremento de cobre conforme observado pela Figura 15, pelo fato de que a segregação de fases faz com que

nem todo cobre da solução de partida se encontra na estrutura da hidrotalcita, sugerindo a partir desse dado, que para o método de preparação utilizado existe um “ponto de saturação” no qual não ocorre mais a inserção de cobre na estrutura.



**Figura 16. Deconvolução do espectro infravermelho na região de 1000 -450 cm<sup>-1</sup>. (A) NiFeCu-10% (B) NiFeCu-30%**

### IV.3.1.4 Análise termogravimétrica

As curvas de DTG e TG de uma amostra ternária representativa (NiFeCu – 30%) é mostrada na Figura 17. Três estágios de perda de massa são observados. No primeiro estágio observado ocorre à perda de 2% da massa inicial proveniente da perda de água adsorvida na superfície do material. Esta primeira perda é quase imperceptível na curva TG, entretanto observa-se uma inflexão na curva DTG, em aproximadamente 42 °C. Para este primeiro estágio de perda de massa ocorre um comportamento semelhante para as outras amostras preparadas, porém esta inflexão perde intensidade com o acréscimo de cobre na estrutura da hidrotalcita, conforme pode ser observado: o pico vai tornando-se largo e menos intenso (Figura 18). Este dado está de acordo com análise química mostrado na Tabela 6: com o aumento da quantidade de cobre ocorre à diminuição da quantidade de água. O segundo estágio é observado entre 130-180 °C e, está relacionado, com a remoção de grupos hidroxilas da região interlamelar, os quais estão principalmente ligados aos  $M^{II[51]}$  [ $M^{II}-(OH)-M^{II}$ ] e [ $M^{II}-(OH)-M^{III}$ ]. No terceiro estágio, observado entre 270-360 °C, ocorre uma perda de 26 % da massa inicial, relacionado com a decomposição dos ânions carbonato interlamelar e perda de água atribuídas a grupos hidroxilas estruturais.

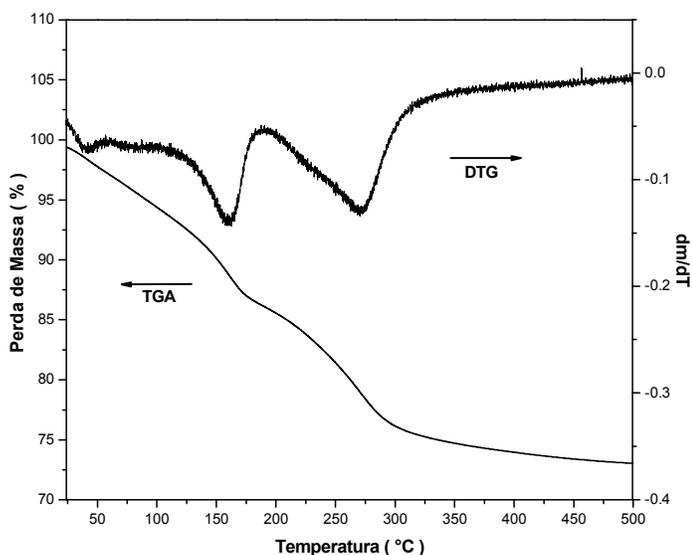
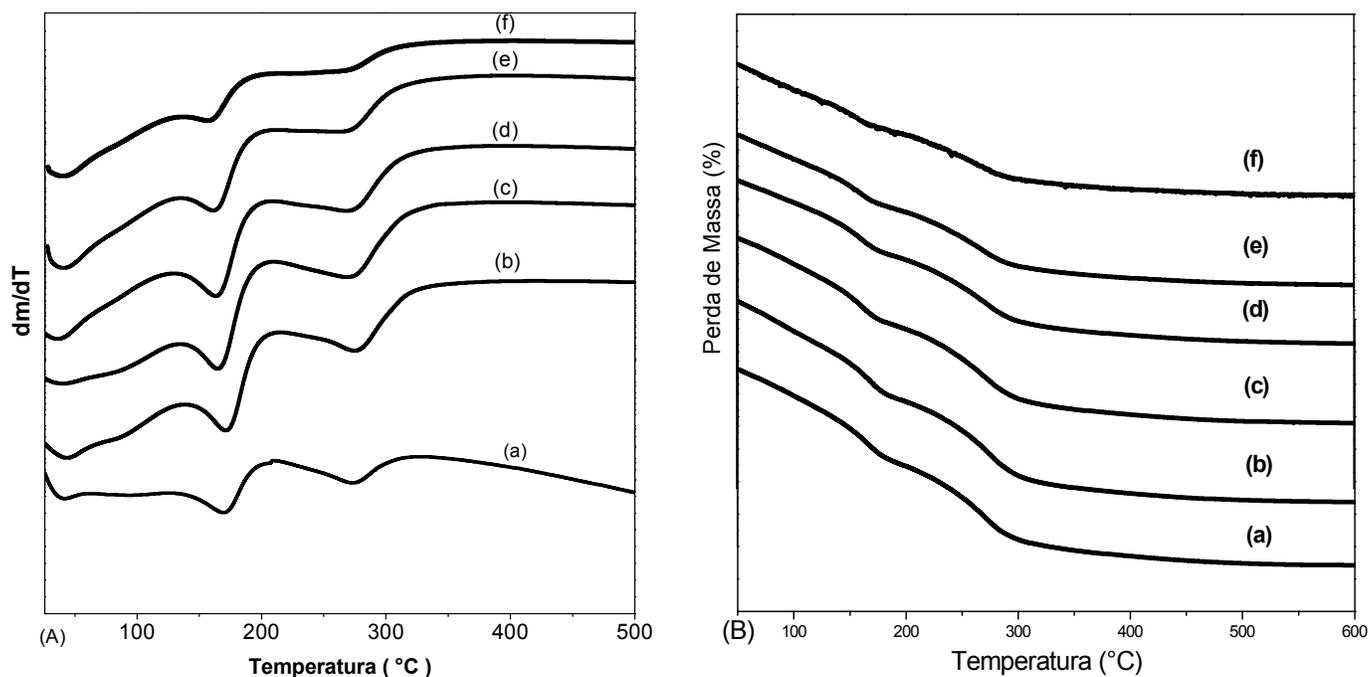


Figura 17. Curva de TG e DTG para a amostra ternária representativa NiFeCu-30%

As curvas TG (Figura 18) são muito similares para as amostras de hidrotalcitas ternárias preparadas. O primeiro estágio caracteriza-se por uma contínua perda de massa no intervalo de temperatura de 15-200 °C. Neste estágio observa-se um deslocamento da temperatura final devido à diferenças na quantidade de água adsorvida e interlamelar das amostras. Observa-se que com o incremento da quantidade de cobre ocorre à diminuição da quantidade de água. O primeiro estágio ocorre no intervalo de temperatura de 30-200 °C, no qual ocorre uma perda de massa de 24 %, enquanto para o intervalo de temperatura 200-700 °C, ocorre à perda de massa de aproximadamente 5 %. Essa perda de massa como discutido, pode ser atribuída à uma seqüência de eventos térmicos: a retirada da água interlamelar e adsorvida do sólido, mantendo a estrutura lamelar e, em seguida, a perda de grupos hidroxilas das camadas tipo brucita (como água) e a retirada do carbonato na forma de CO<sub>2</sub>. Nesse último evento térmico ocorre o colapso da estrutura lamelar.



**Figura 18. Curvas de (A) DTG e (B) TG para amostras de hidrotalcitas ternárias com variação na quantidade de cobre. (a) NiCuFe-0, (b) NiCuFe-10%, (c) NiCuFe-20%, (d) NiCuFe-30%, (e) NiCuFe-40% e (f) NiCuFe-50%.**

As outras amostras preparadas apresentam inflexões em suas curvas DTG com alterações na intensidade e posição (Figura 18). Na curva DTG, tanto a temperatura quanto a intensidade do primeiro pico diminuem com o aumento da quantidade de cobre nas amostras, sendo que a temperatura sofre apenas um deslocamento. Por outro lado, para o segundo pico a temperatura é independente da quantidade de cobre. Com o aumento da concentração de cobre o segundo pico vai se tornando largo e pouco intenso, como na amostra NiCuFe-50%. A tendência com altas quantidades de cobre é a diminuição da temperatura para a primeira inflexão indicando que para hidrotalcitas contendo  $\text{Cu}^{2+}$  como cátion bivalente a estabilidade térmica diminui<sup>[52]</sup>. O fato do segundo pico se apresentar em temperatura aproximadamente constante indica que ocorre sempre a mesma reação de eliminação de grupos hidroxilas (como moléculas de água) e carbonato ( como  $\text{CO}_2$  ).

Como será discutido mais adiante, na seção de decomposição térmica, sabe-se que o incremento da temperatura leva a formação de óxidos mistos a partir da hidrotalcita precursora. No caso das amostras preparadas a principal fase indexada foi o espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , cuja formação se inicia em temperaturas acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , como demonstrado pelos seus DRXs. As curvas de DTA para as amostras preparadas mostram um pequeno pico exotérmico em  $620\text{ }^\circ\text{C}$  o qual através de experimentos de DRX indica a temperatura na qual aproximadamente ocorre o início da formação do espinélio.

A Figura 19 mostra a curva DTA da amostra representativa NiFeCu-30 % na qual pode-se observar o pico exotérmico na temperatura de cerca de  $620\text{ }^\circ\text{C}$ ; para as outras amostras preparadas verificou-se o mesmo pico em torno da mesma temperatura. O pico exotérmico é geralmente observado quando ocorre à formação de compostos cristalinos e estáveis durante a decomposição, o que se observou para as amostras preparadas. Como já discutido, pela comparação dos difratogramas de raios X das amostras decompostas, a principal fase que se formou nesta temperatura foi indexada como o espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

A Figura 20 mostra as curvas DTA para o conjunto de amostras preparadas. Os primeiros picos estão associados aos mesmos fenômenos descritos para as perdas de massa.

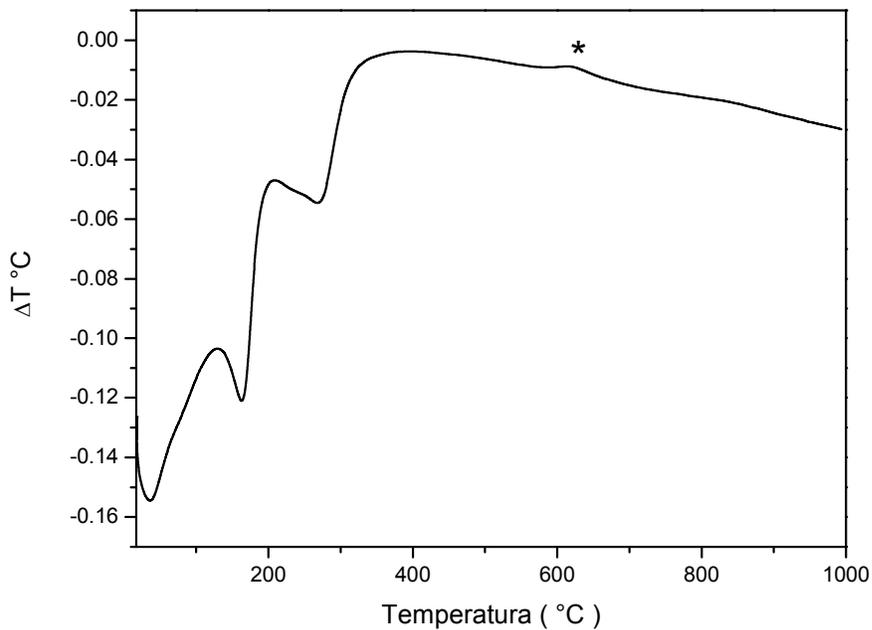


Figura 19. Curva DTA para a amostra representativa NiFeCu-30%. (\*) Temperatura do pico exotérmico na qual ocorre a formação do espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

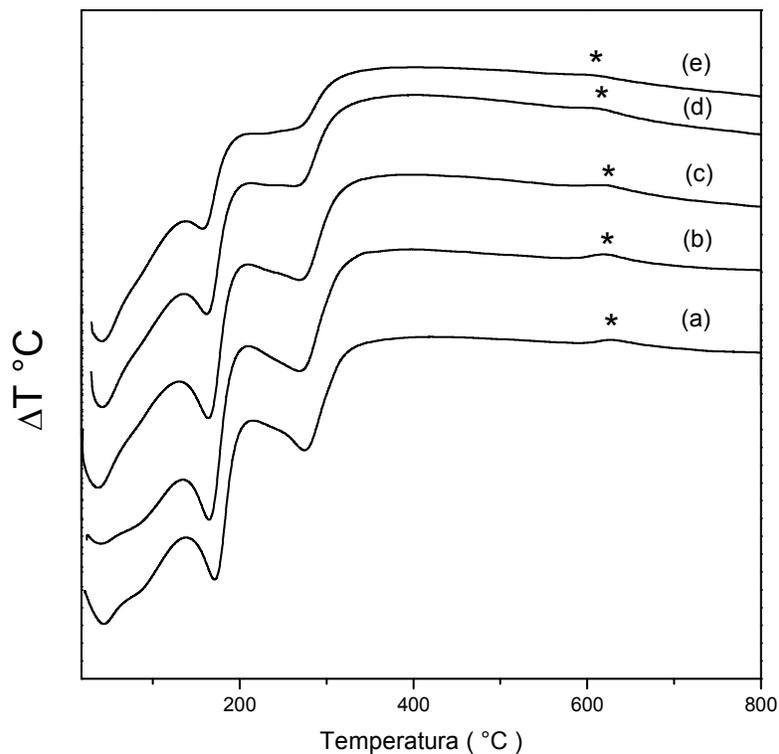
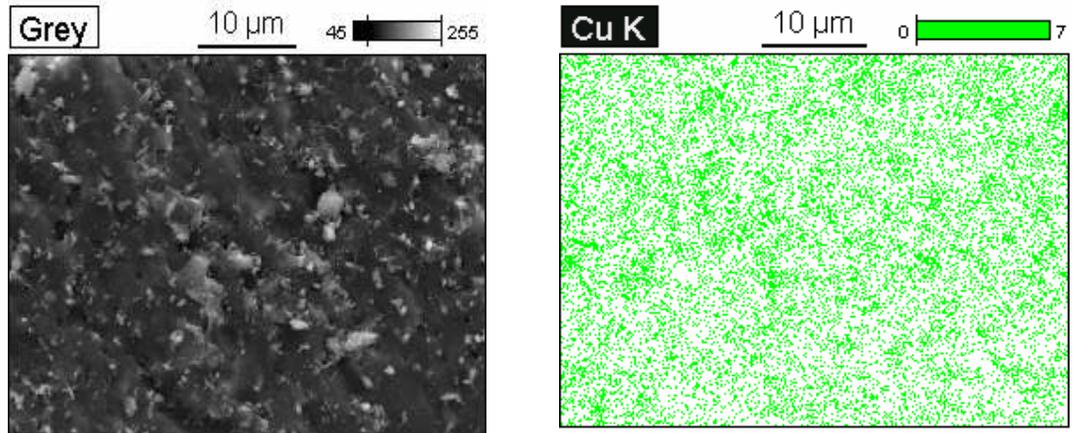


Figura 20. Curvas de DTA para as amostras preparadas (a) NiFeCu-10%, (b) NiFeCu-20%, (c) NiFeCu-30%, (d) NiFeCu-40% e (e) NiFeCu-50%. (\*) Temperatura do pico exotérmico na qual ocorre a formação do espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

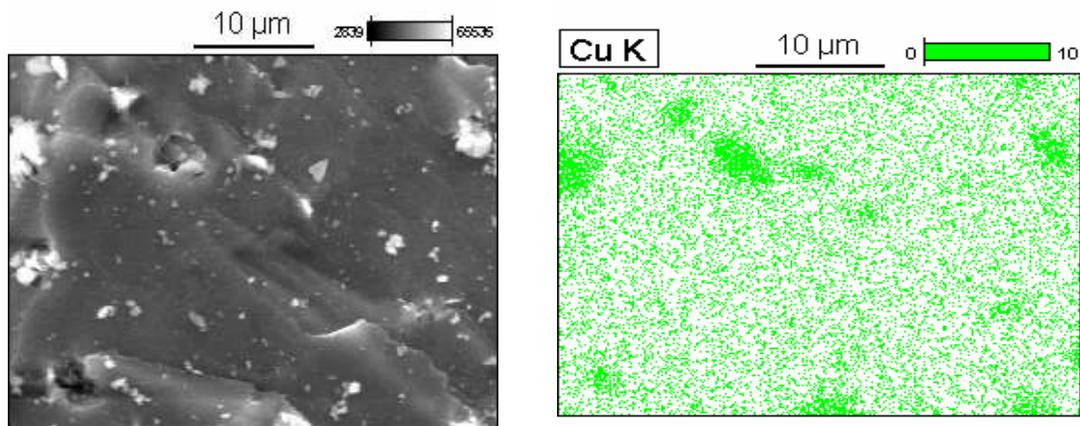
## **IV.4 Microscopia Eletrônica de varredura no modo EDS.**

As amostras com alta concentração de cobre em sua composição apresentaram duas fases distintas, como já observado anteriormente. A primeira, fase hidrotalcita, majoritária, e uma segunda, a fase CuO, a qual pode ser facilmente identificada pela técnica de DRX, como mostrado na Figura 13. Observa-se que amostras com porcentagens de cobre em relação ao metal divalente, da ordem de 30 % já possui a fase CuO em sua composição. Para amostras com maior quantidade de cobre observa-se uma intensificação progressiva dos picos característicos desta fase.

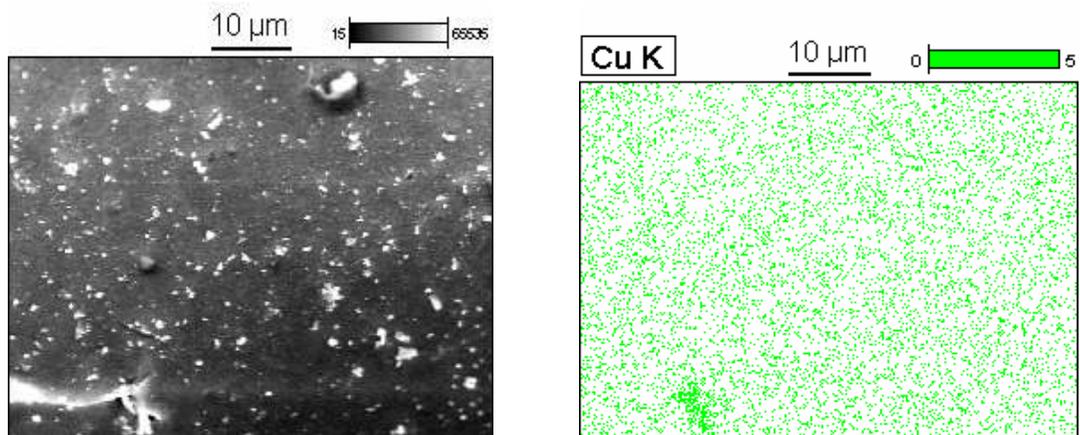
Com o intuito de se observar de que maneira a fase CuO esta dispersa na hidrotalcita foram realizadas medidas de mapeamento elementar por microscopia elementar em modo EDS, na qual foi possível verificar “ilhas” ricas em cobre em meio às partículas de hidrotalcita. Através desta técnica foram analisadas as amostras NiFeCu-20%, NiFeCu-30% e NiFeCu-40%. No mapeamento feito para o elemento cobre, como mostra a Figura 21, foi selecionada a cor verde para identificá-lo. A imagem à esquerda refere-se à região selecionada para a medida de mapeamento elementar e a da direita ao mapeamento do elemento cobre. Pode-se observar na Figura 21 que para a amostra NiFeCu-40%, o cobre está distribuído em pequenos aglomerados dispersos por toda área analisada. Pelo DRX, esta amostra apresenta picos intensos característicos da fase CuO e a imagem de mapeamento elementar condiz com este dado, uma vez que já que mostra grande quantidade de cobre disperso por toda esta área. A amostra NiFeCu-30% apresenta regiões com aglomerados maiores de cobre, porém estes estão dispersos em poucas partes da área analisada. A amostra NiFeCu-20% apresenta apenas um aglomerado de cobre na região analisada. Tais resultados estão de acordo com medidas de raios X obtidas para as amostras, como também mostra que a amostra NiFeCu-20 %, mesmo não apresentando picos da fase CuO, temos a presença de aglomerados de outra fase contendo cobre. Por conseguinte, estes aglomerados foram identificados como CuO de acordo com os difratogramas de raios X das amostras analisadas.



NiFeCu-40%



NiFeCu-30%



NiFeCu-20%

**Figura 21. Mapeamento elemental de cobre para as amostras NiFeCu-20, 30 e 40% com suas respectivas imagens obtidas por MEV.**

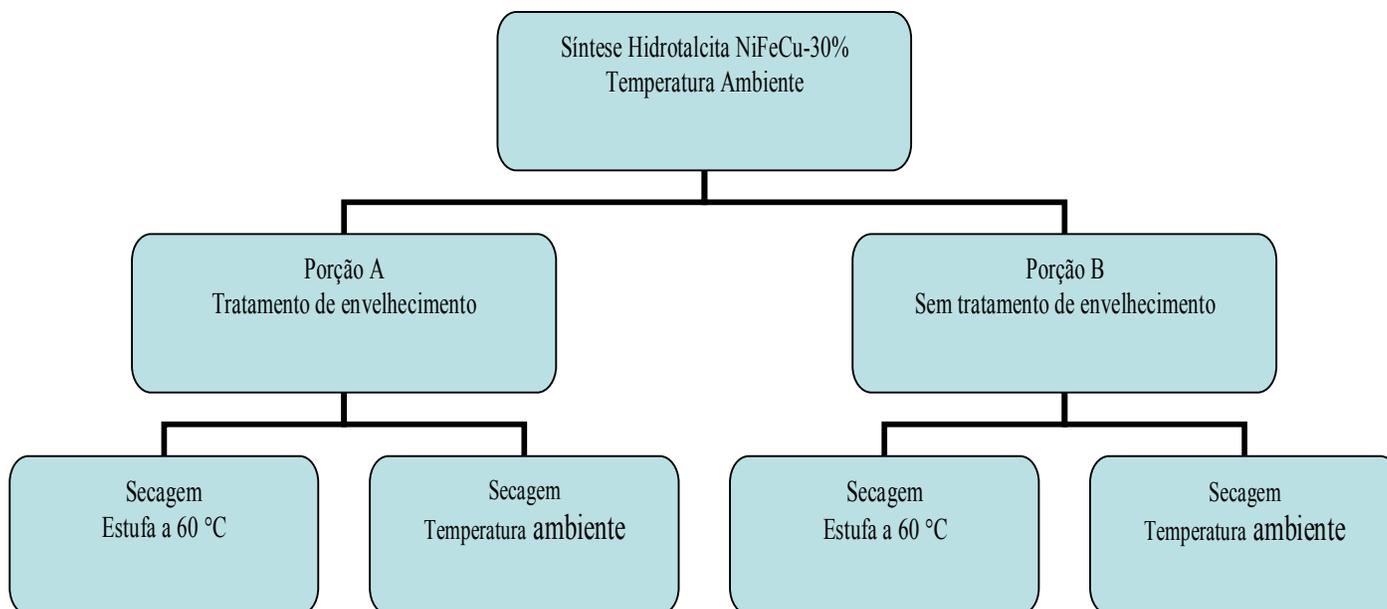
O mapeamento elementar por EDS mostrou a existência de regiões contendo aglomerados de cobre os quais foram atribuídos como CuO. Do ponto de vista de síntese este resultado não é satisfatório já que o objetivo era preparar compostos tipo hidrotalcita ternárias com altas quantidades de cobre em fase pura. Entretanto, do ponto de vista de catálise heterogênea esta dispersão de aglomerados de CuO pode ser uma característica bastante interessante para um material para esta finalidade, uma vez que nestes tipos de reações, a superfície do material e sua composição tem papel fundamental. Assim a amostra NiFeCu-40% pode vir a ter boa atividade catalítica já que apresenta em toda sua extensão pequenos aglomerado de CuO e um bom precursor (hidrotalcita) na obtenção de óxidos mistos com atividade catalítica como será discutido adiante. O satisfatório, neste caso, se deve ao fato do cobre (II) não poder ser acomodado na estrutura da hidrotalcita com concentração superiores a 30 %.

#### **IV.5 Estudo do efeito da temperatura durante a síntese das hidrotalcitas ternárias.**

As hidrotalcitas ternárias com quantidade de cobre acima de 30% em relação ao metal II apresentaram segregação da fase, a qual foi identificada como CuO. Um estudo sistemático do efeito da temperatura durante a síntese, envelhecimento e secagem foi realizado para se entender em qual etapa do processo esta segregação ocorre predominantemente.

A amostra NiFeCu-30% foi escolhida para este estudo pois com esta porcentagem foi observada a presença da fase CuO. Foram realizadas diversas sínteses nas quais foram utilizadas os seguintes condições: temperatura em torno de 4 °C, temperatura ambiente e temperatura de 60 °C. Em seguida, foram realizados diferentes processos de envelhecimentos para cada amostra preparada em uma dada temperatura, por exemplo: a amostra preparada na temperatura ambiente foi dividida em duas partes onde a parte A foi submetida ao tratamento de envelhecimento e a parte B não. Após o tratamento de envelhecimento as partes A e B foram divididas em outra duas partes 1A (seca a temperatura ambiente) e 1B (seca em estufa a 60 °C). Procedimento similar foi feito para a parte B, resultando nas amostras 2A e 2B.

A Figura 22 mostra um diagrama esquemático no qual esta explicito o modo de obtenção das alíquotas estudadas.



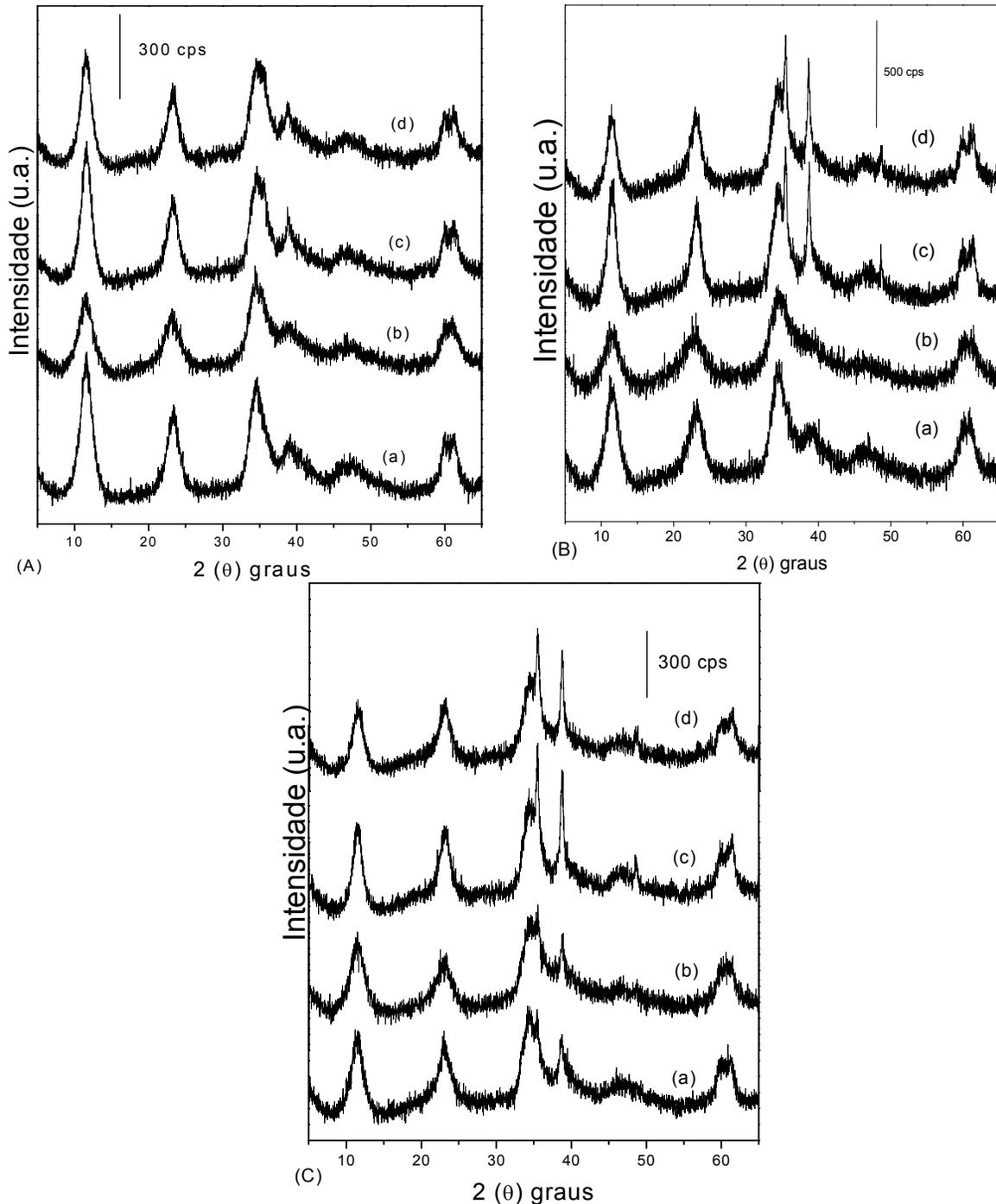
**Figura 22. Diagrama de obtenção das alíquotas para o estudo do efeito da temperatura sobre formação da fase segregante.**

A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras preparadas na temperatura em torno de 4 °C, temperatura ambiente e a 60 °C, e submetidas a diferentes processos de envelhecimento e secagem.

Através da Figura 19 podemos observar que a temperatura é a variável predominante na formação da fase CuO. A Figura 23 A é referente à amostra NiFeCu-30% preparada em temperatura em torno de 4 °C mostra que para as alíquotas que não passaram pelo processo de envelhecimento [(a),(b)] não ocorre segregação de fases mesmo para as alíquotas que foram submetidas ao processo de envelhecimento [(c),(d)]. Os picos característicos da fase CuO são pouco intensos e estão sobrepostos aos picos de difração da fase hidrotalcita indicando que esta é a fase predominante.

A Figura 23 B mostra os difratogramas referentes à amostra NiFeCu-30% preparada na temperatura ambiente. Os resultados mostram que: as alíquotas que não sofreram o processo de envelhecimento [(a),(b)] não apresentam segregação de fase, ao contrário das que foram submetidas ao tratamento

[(c),(d)] que apresentam claramente picos de difração que podem ser atribuídos à fase CuO. Este resultado dá indícios claros de que o período de envelhecimento atua de forma decisiva na segregação da fase CuO.



**Figura 23.** Difratogramas de raios-x das amostras NiFeCu-30% em diferentes condições de precipitação: (A) temperatura em torno de 4 °C (B) temperatura ambiente e (C) 60 °C. Os índices menores no interior das figuras correspondem (a) sem envelhecimento e secagem à temperatura ambiente; (b) sem envelhecimento e secagem à 60 °C; (c) com envelhecimento e secagem a temperatura ambiente e (d) com envelhecimento e secagem à 60°C.

Um experimento de síntese da amostra NiFeCu-30% à temperatura de 60 °C foi realizado. Os difratogramas das alíquotas que passaram pelos diferentes processos de envelhecimento e secagem são apresentados na Figura 23 C. Pela figura podemos observar que a alta temperatura favorece a segregação de fase mesmo naquelas alíquotas que não passaram pelo processo de envelhecimento [(a),(b)] como pode ser notado pela presença de picos de difração característicos da fase segregada que, apesar de serem pouco intensos, são facilmente indexados. As alíquotas que sofreram o processo de envelhecimento [(c),(d)] apresentam claramente a fase segregada.

Comparando-se os três conjuntos de resultados da Figura 23 concluímos que o processo de envelhecimento atua juntamente com a temperatura na formação da fase CuO. Na Figura 23 A uma consideração a ser feita é que: mesmo após o período de envelhecimento os picos da fase segregada são pouco intensos. Este dado mostra que à baixas temperaturas e pelo método selecionado, boa parte da amostra NiFeCu-30% contém a rede cristalina estável de sorte que durante o processo de envelhecimento não sofre o processo de digestão e reprecipitação, que em princípio, facilitaria o rearranjo dos átomos de cobre na forma de CuO, auxiliado pelo meio extremante básico<sup>[53]</sup>. A Figura 23 B e C, por outro lado, mostram que o processo de envelhecimento favorece o surgimento da fase CuO.

O processo de envelhecimento, portanto, atua de forma decisiva para o surgimento da nova fase. A secagem não tem um papel tão relevante neste sentido sendo importante, apenas, na formação cristalina do sólido final, seja este uma fase pura ou não.

A reação de precipitação ocorre em uma solução supersaturada de sais dos metais de interesse, considerando que a precipitação ocorre à temperaturas abaixo das temperaturas de transformação de fase hidrotalcita que está entre 4 °C e 20 °C, esta resulta na formação do sólido puro como pode ser observado na figura 23 A. Precipitações que ocorrem à temperaturas mais elevadas não conseguem atingir a temperatura de transformação da fase hidrotalcita e, portanto, favorecem que em meio básico o Cu(OH)<sub>2</sub> seja rapidamente convertido a CuO. O processo de envelhecimento atua de forma a acentuar este fenômeno, uma vez que durante a digestão e reprecipitação da hidrotalcita a cinética deste processo favorece a surgimento da fase CuO.

## IV.6 Estudo do comportamento térmico das hidrotalcitas ternárias.

Compostos lamelares com estrutura tipo hidrotalcita têm sido usados como trocadores de íons<sup>[54],[55]</sup>, catalisadores e como precursores de catalisadores após serem calcinadas a uma dada temperatura. Metais de transição e seus óxidos são amplamente usados como catalisadores; sendo que a síntese de catalisadores multicomponentes requer dispersão homogênea dos componentes. As hidrotalcitas, como já comentamos, são potenciais precursores para catalisadores (principalmente aqueles contendo metais de transição em sua composição), devido sua homogeneidade atômica nas camadas tipo brucita, alta área superficial, propriedades básicas, estabilidade na sinterização e alta dispersão dos metais. Tais características garantem a formação de óxidos dispersos com uma razão pré-determinada dos metais.

Com o intuito de se monitorar as mudanças estruturais as quais as amostras de hidrotalcita ternárias NiFeCu, com diferentes quantidades de cobre se comportam durante a decomposição térmica, foram realizadas decomposições em forno à diferentes temperaturas. A Figura 24 mostra os difratogramas de raios X para diversas amostras tratadas em diferentes temperaturas de decomposição (temperatura ambiente até 900 °C).

Através da análise dos difratogramas da Figura 24 observa-se que as amostras apresentam comportamentos bem diferenciados. Tais comportamentos estão relacionados à quantidade de cobre presente em sua composição. Para amostra NiFeCu-10% observa-se que: até 200 °C a estrutura tipo hidrotalcita permanece inalterada, em temperaturas maiores é perdida, o que ocorre em torno de 300 °C. Estes dados indicam que nesse intervalo ocorre a perda dos grupos hidroxilas das camadas tipo brucita e a eliminação do carbonato na forma de CO<sub>2</sub>, levando a formação de uma solução sólida, caracterizada pelos picos de difração largos e de baixa intensidade. Neste intervalo de temperatura observa-se, ainda, que as amostras com maior quantidade de cobre apresentam comportamento semelhante àquela com 10 %. Na verdade, estas amostras já apresentavam a fase CuO à temperatura ambiente e esta continua até altas temperaturas como será discutido a seguir.

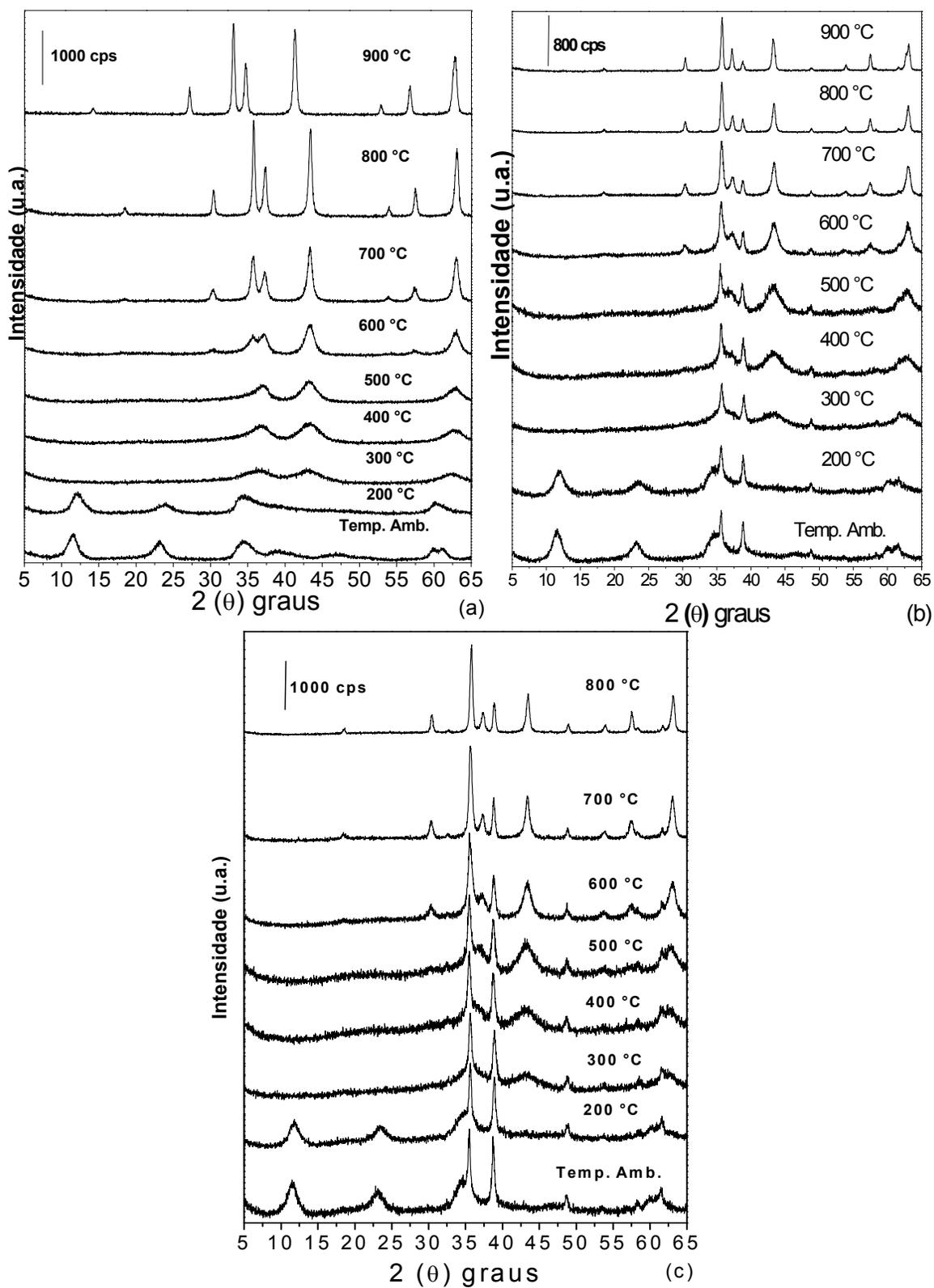


Figura 24. Difractogramas obtidos a partir da decomposição térmica das amostras (a) NiFeCu-10%; (b) NiFeCu-30% e (c) NiFeCu-40%.

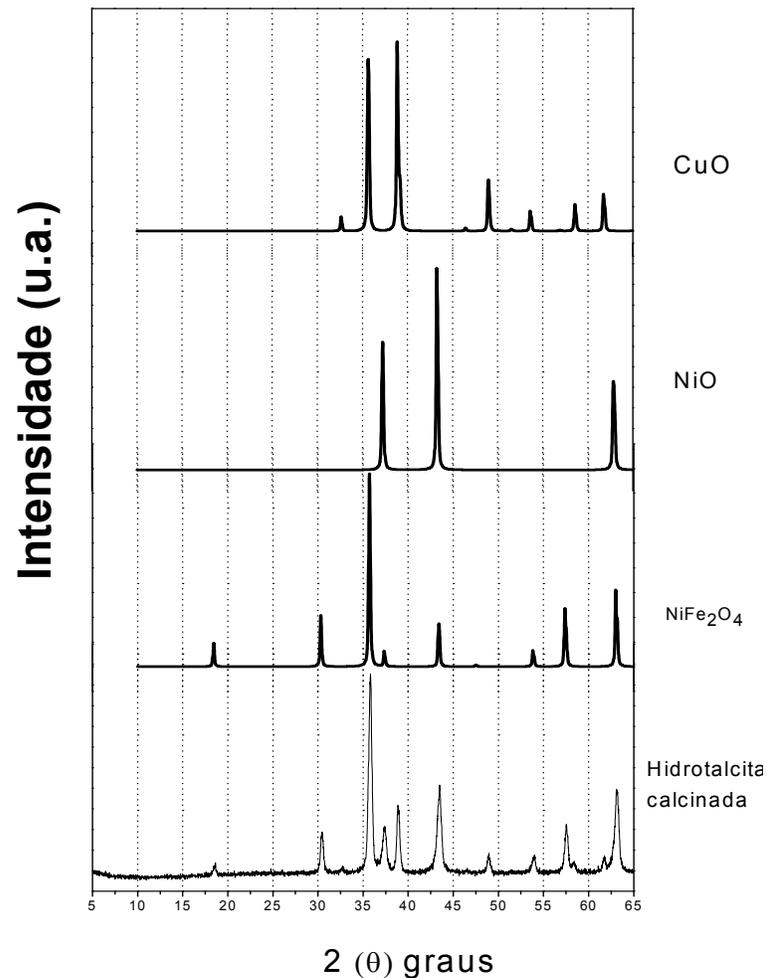
Em temperaturas acima de 400 °C têm início à formação do espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , observado pelo aumento da intensidade dos picos de difração (222) em  $2\theta = 37^\circ$ , e também aquele devido ao plano (400) do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , em  $2\theta = 43^\circ$ . Neste caso, observa-se uma sobreposição de picos nesta última região os quais vão ficando mais bem definidos com o aumento da temperatura de tratamento. Além desses dois picos, um pico largo é observado na região de ângulo em  $2\theta$  próximo de  $63^\circ$  devido ao plano (440) do espinélio. Acima de 600 °C picos de difração associados ao espinélio ficam mais definidos e intensos e, por fim, na temperatura de 800 °C, todos os picos estão definidos e facilmente indexados ao espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Amostras com maior quantidade de cobre em sua composição apresentam comportamentos semelhantes entre si e, para temperatura inferiores a 400 °C, seu comportamento é idêntico à amostra  $\text{NiFeCu-10\%}$  considerando que estas já possuem inicialmente a fase  $\text{CuO}$  e, que de acordo com os difratogramas esta fase permanece nos tratamentos em altas temperaturas. Em altas temperaturas ocorre a formação de três fases diferentes sendo indexadas como o espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{NiO}$ . A Figura 22 apresenta o difratograma da amostra  $\text{NiFeCu-40\%}$  decomposta a 900 °C juntamente com os respectivos óxidos obtidos na base de dados cristalográficos ICSD.

A presença das fases  $\text{CuO}$  e  $\text{NiO}$  para as amostras com maior quantidade de cobre está relacionada com a baixa formação da hidrotalcita precursora resultando por fim em uma mistura de fases, como pode ser observado pelo difratograma da Figura 25.

Para baixas quantidades de cobre o produto final da decomposição é o espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Tal composto faz parte da família das ferritas os quais são considerados importantes catalisadores na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , e como sensores de gases, como gás liquefeito do petróleo, etanol,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ . Este composto também tem recebido atenção em sua utilização em equipamentos eletrônicos devido suas características elétricas e magnéticas, resistência mecânica, estabilidade química e baixo custo de preparação. Materiais magnéticos coloidais, como a ferrita, têm sido testados em uma grande variedade de aplicações tecnológicas, nas quais estão envolvidos estudos em biologia, eletrônica, transporte e tecnologia da informação<sup>[56]</sup>, bem

como, sistemas de armazenamento de dados de alta densidade<sup>[57]</sup>, ferrofluidos<sup>[58]</sup> e refrigeração magnética<sup>[59]</sup>.



**Figura 25. Difratoograma de raios-x da amostra NiFeCu-40 % calcinada a 900 °C comparado com os difratogramas de outras fases presentes.**

A preparação de ferritas, como o espinélio NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, vem sendo realizada através de cerâmicas microcristalinas preparadas por técnicas padrões de preparação de cerâmicas, envolvendo reações em alta temperatura de pós de óxidos finamente divididos, seguido de sucessivas pressurizações e sinterizações<sup>[60]</sup>. Tais métodos não permitem um controle total do tamanho do cristalito, de sua forma bem como suas propriedades. Deste ponto de vista métodos que consigam controle sobre estas variáveis vêm sendo estudados<sup>[61,62,63]</sup>, entre eles a obtenção do espinélio através de precursores

tipo hidrotalcita que permitem a obtenção óxidos altamente cristalinos, pouco aglomerados e com distribuição de tamanho uniforme.

Amostras com maior quantidade de cobre presente em sua composição, como colocado anteriormente, possuem além da fase hidrotalcita a fase CuO como impureza, assim a calcinação destas amostras à altas temperaturas leva a uma mistura de fases de óxidos e a ferrita. Os óxidos CuO e NiO são estudado em muitas reações catalíticas e uma série de outras aplicações<sup>[64]</sup>. Diversos métodos são utilizados em sua preparação sendo que a obtenção destes óxidos através da calcinação de compostos tipo hidrotalcita pode ser uma rota muito interessante para a obtenção de composições interessantes. Assim, uma mistura de potenciais catalisadores torna estes compostos precursores relevantes do ponto de vista tecnológico.

## V Conclusões

Hidrotalcitas ternárias com metais de transição níquel, cobre e ferro foram sintetizadas, através do método de coprecipitação com sucesso, obtendo-se compostos ternários com fase pura em hidrotalcitas com até 20 % do total de metal divalente cobre. Amostras com maiores quantidades de cobre (acima de 20 %) apresentaram segregação de fase a qual foi identificada como sendo CuO. Através da microscopia de varredura no modo EDS, verificou-se que as amostras com alto teor de cobre possuem aglomerados contendo metal cobre altamente dispersos por toda área analisada, fato este que do ponto de vista de catálise heterogênea possui grande potencial tecnológico.

A calcinação das hidrotalcitas ternárias levam a óxidos mistos, constituindo-se principalmente do espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , NiO, e CuO, os quais foram caracterizados pelos seus respectivos difratogramas. Tais óxidos apresentam grande potencial como catalisadores além de outras possíveis aplicações.

Foram realizados experimentos para se obter um sistema com metais de transição [NiFe] contendo na região interlamelar o ânion nitrato, porém conforme discutido verificou-se que a hidrotalcita obtida possui uma mistura de ânions carbonato e nitrato com predominância do carbonato no interior da região interlamelar. Este fato demonstra que este ânion possui grande afinidade por este sistema e explicando, em parte, a estratégia de nos experimentos de intercalação não serem utilizados hidrotalcitas com metais de transição em sua composição já que o carbonato, nestes casos é de difícil remoção.

Em suma, as hidrotalcitas binárias e ternárias apresentam grande potencial tecnológico como catalisadores, sendo que as hidrotalcitas ternárias, até então, não tinham sido reportadas na literatura para este conjunto de metais de transição. Além disso, estes materiais apresentam boas propriedades para atuarem como precursores para obtenção de óxidos mistos através de um método bastante controlado e a temperaturas menores que as reações sólidos-sólidos convencionais.

## **VI Trabalhos Futuros**

Considerando os resultados desta Dissertação, novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, destacamos:

- I. Avaliação catalíticas das amostras nas seguintes reações : desidrogenação do etilbenzeno para produção de estireno e Deslocamento do Monóxido de Carbono com Vapor d' Água.
- II. Realização de métodos alternativos para a intercalação de diferentes ânions.

## VI Referências Bibliográficas

- 1 Meunier, A.; "Clays", Berlim, ed. Springer-Verlag, **2005**
- 2 Stefanescu, E.A.; Stefanescu, C.; Daly, W.H.; Schmidt, G.; Negulescu, L.I; *Polymer* 49(17), 3785 **2008**
- 3 Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G.; "Handbook of clay science", Oxford, ed. Elsevier, **2006**
- 4 Xu, Z.P.; Saha, S.K.; Braterman, P.S.; D'Souza, N.; *Polymer. degradation. Stability* 91(12), 3237 **2006**
- 5 Britto, S.; Thomas, G.S.; Kamath, P.V.; Kannan, S.; *J. Phy. Chem. C* 112(25), 9510 **2008**
- 6 Carja, G.; Nakamura, R.; Niiyama, .; *App. Catal. A: General* 236, 91 **2002**
- 7 Cavani, F; Trifirò, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today*, 11, 173 **1991**
- 8 Thevenot, F.; Szymanski, R.; Chaumette, P.; *Clay clays min.* 37, 396 **1989**
- 9 Trifiro, F.; Vaccari, A.; "Comprehensive Supramolecular Chemistry" vol.7, Oxford, ed. Elsevier, pp 251-291 **1996**
- 10 Das, N.N.; Srivastava, S.C; *Bull. Mat. Sci.* 25, 283 **2002**
- 11 Bocclair, J.W.; Braterman, P.S.; *Chem. Mater.* 11, 298 **1999**
- 12 Miyata, S.; *Clays Clay Min.* 28, 50 **1980**
- 13 Kooli, F.; V, Ulibarri, M.A.; *Mater. Sci. Forum* 152-153, **1994**
- 14 Latterini, L.; Elisei, F.; Aloisi, G.G.; Costantino, U.; Nocchetti, M. ; *Phy. Chem. Phy.* 4, 2792 **2002**
- 15 Jitianu, M.; Jitianu, A.; Zaharescu, M.; Crisan, D.; Marchidan, R.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 26, 217 **2003**
- 16 Tichit, D.; Ribet, S.; Coq, B.; *Eu. J. Inor. Chem.* 2, 539 **2001**
- 17 Ge, X.; Li, M.; Shen, J.; *J. Sol. State. Chem.* 161, 37 **2001**
- 18 Iglesias, A. H.; Ferreira, O. P.; Gouveia, D.X.; Souza, A.G., de Paiva, J. A. C.; Mendes, J.; Alves, O. L.; *J. Solid State Chem* 178(1), 142 **2005**
- 19 Marquievich, M.; Farriol, X.; Medina, F.; Montané, D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4757 **2001**
- 20 Li, Y.; Chen, J.; Qin, Y.; Chang, L.; *Energy and Fuels* 14, 1188 **2000**
- 21 Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T.; *Chem. Comm.* 2341-2342 **1999b**
- 22 Montanari, B.; Vaccari, A.; Gazzano, M.; Kabner, P.; Papp, H.; Pasel, J.; Dziembaj, R.; Makowski, W.; Lojewski, T.; *App. Catal. B: Env.* 13, 205 **1997**
- 23 Palomares, A.E.; López-Nieto, J.M.; Lázaro, F.J.; López, A.; Corma, A.; *App. Catal. B: Env.* 20, 257 **1999**
- 24 Kapteijn, F.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J. A.; *App. Catal. B: Env.* 9, 25 **1996**
- 25 Pérez-Ramírez, J.; Overeijnder, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; *App. Catal. B: Env.* 23, 59 **1999**
- 26 Serwicka, E.M.; *Pol. J. Chem.* 75, 307 **2001**
- 27 Zhu, K.Z.; Liu, X.K.; Ye, X.K.; Wu, Y.; *Appl. Catal. A* 168, 365 **1998**
- 28 Bahranowski, K.; Dula, R.; Gasior, M.; Labanowska, M.; Michalik, A.; Vartikian, L.A.; Serwicka, E.M.; *Appl. Clay Sci.* 18, 93 **2001**
- 29 Xu, L.; Hu, C.W.; Wang, E.B. *J. Nat. Gas Chem* 6, 155 **1997**
- 30 Markov, L.; Pretov, K.; Lyubchova, A.; *Solid State Ionics* 39, 187 **1990**
- 31 Zhang, W.H.; Guo, X. D.; Qian, Z. Y.; *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 1623 **2007**
- 32 Benito, P.; Guinea, I.; Herrero, M.; Labajos, F.M.; Rives, V.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633, 1815 **2007**
- 33 Klug, H. P.; Alexander, L.E.; "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". New York: Wiley, **1974**
- 34 Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K.; "Handbook of Layered Materials". New York: Marcel Dekker, **2004**
- 35 Ferreira, O. P.; *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp **2001**
- 36 Labajos, F. M.; Ulibarri, A.; Rives, V.; *J. Mater. Sci.*, 27, 1546 **1992**
- 37 Pausch I, Lohse HH, Schürmann K, Allmann R *Clays Clay Miner.* 34, 507 **1986**

- 38 Hernandez-Moreno, M.J.H.; Ulibarri, M.A.; Redon, J.L.; Serna, C.J.; *Phys. Chem. Miner.*; 12, 34 **1985**
- 39 Frost, R. L.; Kloprogge, J. T.; *J. Solid State Chem.* 146, 506 **1999**
- 40 Kannan, S.; Rives, V.; *J. Mater. Chem.*, 10, 489 **2000**
- 41 Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" (Jonh Wiley & Sons, USA, 1997) p.84.
- 42 Mackenzie, K.J.D.; Meinhild, R.H.; Sherriff, B.L.; Xu, Z.; *J. Mater. Chem.* 3 1263 **1993**
- 43 Pestic, L.; Salipurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W.; Jones, W. *J. Mater. Chem.* 2(10), 1069 **1992**
- 44 Pérez-Ramírez, J.; Mul, G.; Freek Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *J. Mater. Chem.* 11(3), 821 **2001**
- 45 del Arco, M.; Gutiérrez, S.; Martín, C.; Rocha, J.; *J. Solid State Chem.*; 151, 272 **2000**
- 46 PCPDFWIN vol. 13, JCPDS – International Centre for diffraction Data, N° 22-0700 **1997**
- 47 Radha, A. V.; Kamath, P. V.; *Bull. Mater. Sci.* 26(7), 661 **2003**
- 48 Cudennec, Y.; Lecerf, A.; *Solid State Sci.* 5, 1471 **2003**
- 49 Kloprogge, J.T.; Hickey, L; Frost, R. L.; *J. Raman. Spec.* 35(11) 967 **2004**
- 50 Kloprogge, J.T.; Hickey, L; Frost, R. L.; *Mater. Chem. Phys.* 89(1) 99 **2005**
- 51 Roelofs, J. C. A. A.; Bokhoven, J. A.; Dillen, A. J.; Geus, J. W.; Jong, K. P.; *Chem. Eur. J.* 8(24) **2002**
- 52 Iglesias, A. H.; Ferreira, O. P.; Gouveia, D.X.; Souza, A.G., de Paiva, J. A. C.; Mendes, J.; Alves, O. L.; *J. Solid State Chem* 178(1), 142 **2005**
- 53 Cudennec, Y.; Lecerf, A.; *Solid State Sci.* 5, 1471 **2003**
- 54 Goh, K. H.; Lim, T.T.; Dong, Z.; *WaterReserch* 42(6-7) 1343 **2008**
- 55 Prasanna, S. V.; Kamath, P.V.; *Solid State Sci* 10(3), 260 **2008**
- 56 Ziolo, R. F., Giannelis, E. P., Weinstein, B. A., O'Horo, M. P., Ganguli, B. N., Mehrotra, V.; *Science*, **257**, 219 **1992**
- 57 Wirtz, D.; Fermigier, M., *Phys. Rev. Lett.*, , 72, 2294 **1994**
- 58 Speliotis, D. E.; *J. Magn.Magn. Mater.*, , 193, 29 **1999**
- 59 Ziolo, R. F., Giannelis, E. P., Weinstein, B. A., O'Horo, M. P., Ganguli, B. N., Mehrotra, V.; *Science*, **257**, 219 **1992**
- 60 Kim, C. S.; Kim, W. C.; An, S. Y.; Lee, S. W.; *J. Magn. Magn. Mater.*, , 215–216, 213. **2000**
- 61 Kim, C. S.; Yi, Y. S.; Park, K.-T.; Hae, N.; Lee, J.-G.; *J. Appl. Phys.*, 85, 5223 **1999**
- 62 Liu, C.; Zou, B.; Rondinone, A. J.; Zhang, Z. J.; *J. Phys. Chem.*, B104, 1141 **2000**
- 63 Komarneni, S.; D'Arrigo, M. C.; Leonelli, C.; Pellacani, C.; Katsuki, H.; *J. Am. CeramSoc.*, 81, 3041 **1998**
- 64 Sietsma, J. R. A.; Meeldijk, J. D.; Breejen, J. P.; Versluijs-Helder, M.; Dillen, A. J.; Jongh, P. E.; Jong, K. P.; *Angew. Chem.Int.* 46, 4547 **2007**