



Síntese, caracterização e aplicação ambiental de hidróxidos duplos lamelares do sistema Zn, Mg, Al-NO₃

Beatriz Bentes¹, Carla Carolina², Paulo Robson Monteiro³, Luciana Canavieira⁴, Jerônimo Lameira⁵

¹Laboratório de Síntese e Biotransformação/ Universidade Federal do Pará (biaalvesbentes@gmail.com)

²Laboratório de Síntese e Biotransformação/ Universidade Federal do Pará (carlacarolina.meneses@gmail.com)

³Laboratório de Síntese e Biotransformação/ Universidade Federal do Pará (prs@ufpa.br)

⁴Laboratório de Síntese e Biotransformação/ Universidade Federal do Pará (lucianacanaavieira@gmail.com)

⁵Laboratório de Síntese e Biotransformação/ Universidade Federal do Pará (lameira@ufpa.br)

Resumo

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita, são materiais nanoparticulados capazes de incorporar inúmeras espécies de biomoléculas, negativamente carregadas, na sua região interlamelar, de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas, através do mecanismo de troca iônica. Além deste mecanismo, os HDL possuem alta capacidade de adsorção de materiais não iônicos e carregados positivamente, através de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio na sua vasta área superficial. Por isso, esses nanomateriais apresentam ampla aplicação, dentre as quais preservação e cuidados ambientais, podendo ser também utilizados na catálise, na descontaminação de efluentes industriais, além de remover contaminantes aniônicos por meio da intercalação destes resíduos entre suas camadas. Neste trabalho, o HDL de ZnAl-NO₃ (razão molar Zn²⁺ / Al³⁺ igual à 2) e MgAl-NO₃ (razão molar Mg²⁺ / Al³⁺ igual à 2) foram sintetizados através do método de co-precipitação, e caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

Palavras-chave: Hidróxido Duplo Lamelar. Caracterização. Meio Ambiente.

Área Temática: Águas Residuárias.

Synthesis, characterization and environmental application of layered double hydroxide Zn, Mg, Al-NO₃ system

Abstract

Layered Double Hydroxide (HDL), also known as hydrotalcite-like compounds, are nanoparticulate materials capable of incorporating numerous negatively charged species of biomolecules in their interlamellar region in order to neutralize the positive charges of the lamellae through the ion exchange mechanism. In addition to this mechanism, HDLs have high adsorption capacity of non-ionic materials and are positively charged through electrostatic interactions and hydrogen bonds in their vast surface area. Therefore, these nanomaterials present wide application, among which preservation and environmental care, and can also be used in the catalysis, in the decontamination of industrial effluents, besides removing anionic contaminants by means of the intercalation of these residues between their layers. In this work, the ZnAl-NO₃ HDL (Zn²⁺ / Al³⁺ molar ratio equal to 2) and MgAl-NO₃ (molar ratio Mg²⁺ / Al³⁺ equal to 2) were synthesized by the co-precipitation method and characterized by light diffraction -X (DRX), infrared (IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA).

Keywords: Layered Double Hydroxide. Characterization. Environment.

Thematic Area: Wastewater.

1. Introdução

O hidróxido duplo lamelar (HDL), mineral pertencente ao grupo das argilas aniônicas, tem atraído à atenção científica devido a possibilidade de obtenção de materiais com grande versatilidade e potencial de aplicação em diferentes áreas como, por exemplo, no desenvolvimento de biomaterias, catalisadores, fibras, filmes, membranas, sensores entre outros (RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014; BENÍCIO et al. 2015). Sendo a hidrotalcida o HDL mais investigado e seus similares sintéticos, sendo resultante do agrupamento de camadas do tipo brucita β -M(OH)₂ (KOVANDA et al. 2005; DEL HOYO, 2007).

A fórmula geral do HDL é expressa como $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-} \cdot n H_2O]$. Onde, M^{2+} e M^{3+} são cátions de metais bivalentes e trivalentes, o A^{m-} é um ânion interlamelar e x é a $[M^{3+}] / ([M^{2+}] + [M^{3+}])$ fração molar (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991). Os cátions divalentes mais comuns na síntese de HDL são: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os trivalentes podem ser: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga (CREPALDI; VALIM, 1998; BARAHUIE et al. 2014). Outro fator importante, é a ocorrência de troca iônica, o que possibilita a formação de novos compostos, os ânions intercalados do material precursor devem apresentar interações eletrostáticas fracas com as camadas, facilitando a intercalação, sendo $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ (MIYATA, 1983).

As propriedades do HDL, capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, porosidade e área superficial específica, efeito memória dentre outras, são atribuídas às suas diferentes composições e ao método empregado na síntese desses compostos, possibilitando aplicação em diferentes áreas, dentre as quais preservação e cuidados ambientes (BENICIO et al. 2005). Nesse sentido, o hidróxido duplo lamelar (HDL) apresenta uma promissora atuação na remoção de poluentes em ambientes aquáticos, em decorrência da capacidade de troca iônica e reconstrução, as quais são propriedades empregadas a vários processos tecnológicos (GOH; LIM; DONG, 2008).

A água é uma necessidade humana básica e fundamental para a manutenção de todas as formas de vida, o acesso a água potável e ao saneamento básico tornou-se uma das principais prioridades da sociedade. Contudo, a desenfreada contaminação dos corpos de água por metais e poluentes orgânicos, por meio de descargas industriais e domésticas, pode transformar esse elemento em um recurso inutilizável e provocar um cenário alarmante (LUPA et al. 2017). A presença de diferentes metais na estrutura do HDL confere uma característica de semicondutor, associado a um *gap* de energia entre a valência e a banda de condução, apresentando uma transferência de elétrons fotoinduzida, adequada para o tratamento de águas poluídas por fotocatalise (BERNER et al., 2017). Logo, o HDL pode ser aplicado na catálise, no tratamento de efluentes industriais, atuando na remoção de poluentes aniônicos através da intercalação dos contaminantes ambientais entre suas camadas (GOH; LIM; DONG, 2008).

Lupa et al. (2017) reportaram a absorção de compostos fenólicos, substância importante para a indústria, porém um poluente ambiental tóxico e cancerígeno, utilizando líquido iônico funcionalizado Aliquat 336 (IL), dessa forma, combinando as vantagens do IL e com as propriedades de Zn₄Al-LDH, contribuindo para o aumento da capacidade de adsorção obtido no processo de remoção de fenol a partir de soluções aquosas. Berner et al. (2017) sintetizaram os hidróxidos duplos lamelares de Cu/Al e Cu/Cr pelo método de co-precipitação à temperatura ambiente, as amostras ainda foram modificadas pela incorporação de Co²⁺ e calcinados a 500°C para síntese de óxidos duplos lamelares (ODL), objetivando obter de materiais de adsorção para tratamento de água. Ivánová, Albert e Kavuličová (2017) estudaram a remoção de nitrato em soluções aquosas e água real por calcinação Mg / Al – HDL, sintetizado por dois métodos de coprecipitação em condições de baixa e alta saturação com consequente calcinação e aplicação para remoção de nitrato, o trabalho apresentou resultados eficiente e reduziu a concentração de nitrato ao seu limite permitido.

2. Metodologia

2.1 Materiais

Os reagentes usados: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), NaOH (Sigma-Aldrich, 98%) e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Alfa Aesar, 94-96%) foram de grau analítico. A água utilizada em todas etapas de sínteses foi deionizada e decarbonizada.

2.2 Síntese de HDL-ZnAl- NO_3^- e MgAl- NO_3^-

As estruturas do HDL de Zn-Al- NO_3^- (razão molar de Zn / Al = 2) e Mg-Al- NO_3^- (razão molar de Mg / Al = 2) foram preparadas via co-precipitação através da adição gota a gota da solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e Al (NO_3)₃ e posteriormente para obtenção de Mg-Al- NO_3^- seguido a mesma metodologia. O pH da mistura foi mantido constante (pH 10) por adição simultânea de NaOH (2 M), sob atmosfera de N_2 e agitação magnética a 35°C. A suspensão resultante foi agitada durante 24h a 100°C. O produto foi centrifugado a 5000rpm durante 5 min, e o sólido obtido foi lavado várias vezes com água decarbonatada até pH 7. Por fim, o sólido foi secado a 60°C durante 24h.

2.3 Caracterização

Todas as amostras deste trabalho foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), análise térmica por termogravimetria (TGA/DTA). Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrofotômetro (LABNANO-Amazon/UFGA). As análises foram realizadas no modo de absorvância na faixa de 4000-400 cm^{-1} . Todas as medições foram feitas em temperatura ambiente.

Os difratogramas de Raios X no pó foram obtidos em um difratômetro *avançado D8* (Bruker) com radiação $\text{CuK}\alpha$, na faixa de valores em (2θ) de 2 a 80°, correspondendo ao um comprimento de onda de 1,5418 (LABNANO-Amazon/UFGA). Os padrões foram registrados com um passo de 0,014478° e tempo de exposição de 2,55 segundos por passo. Além disso, as amostras foram analisadas com o uso do programa Peakoc (MASSON, 2010) através da função de divisão *pseudo-Voigt* (THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, 1987) para ajustar os perfis experimentais.

As medidas de análise térmica (TG-termogravimétrica) foram realizadas em um aparelho Netzsch (modelo STA 449F3), utilizando cadinhos de platina. As análises foram realizadas sob fluxo de gás nitrogênio (40 mL/min), em uma taxa de aquecimento de 25 °C a 1000 °C a 5 °C por minuto.

3. Resultados e discussão

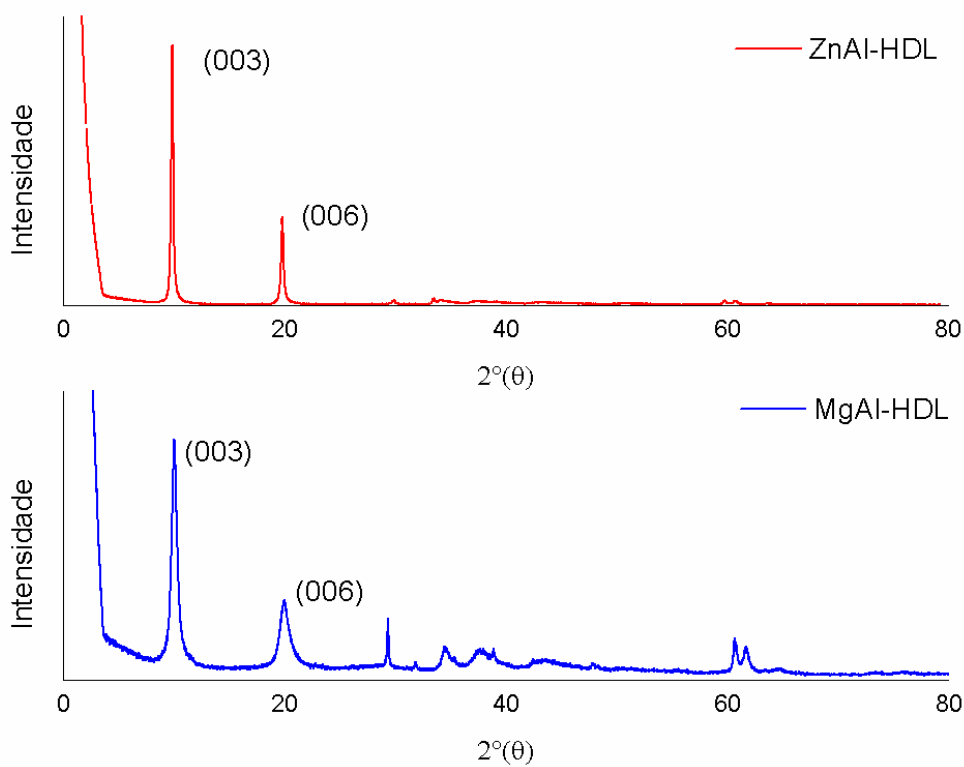
3.1 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de DRX do HDL apresentado na figura 1 são característicos do sistema cristalino hexagonal, tipificando estrutura de hidrotalcita com simetria romboédrica 3R (CUNHA et al., 2010; MAHJOUBI et al., 2015). O difratograma do HDL sintetizado exibe reflexões simétricas para os planos basais (003) e (006), nas posições 9,93° e 19,96° e reflexões assimétricas para os planos não basais (110) e (113) em direções de alto ângulo, nas posições 60,32° e 61,31°, sendo todos em 2θ respectivamente.

Com base no plano (003), foi possível estimar o valor do espaçamento basal (d), de aproximadamente 0,89 nm, o qual é característico de HDL intercalado com ânions de nitrato (CAVANI; TRIFIRO; VACCARI, 1991; MAHJOUBI et al., 2015). Além disso, os resultados do parâmetro FWHM, ou seja, largura à meia altura para os planos basais (003) e (006) do HDL de ZnAl- NO_3^- , correspondem a 0,22° e 0,24° respectivamente, para MgAl- NO_3^- para os planos basais (003) e (006), correspondendo a 0,542° e 0,797°, sugerindo partículas bem definidas,

com boa cristalinidade e organização em relação ao empilhamento das camadas (VACCARI, 1998).

Figura 1 - Difratomogramas de raio X de ZnAl-HDL e MgAl-HDL

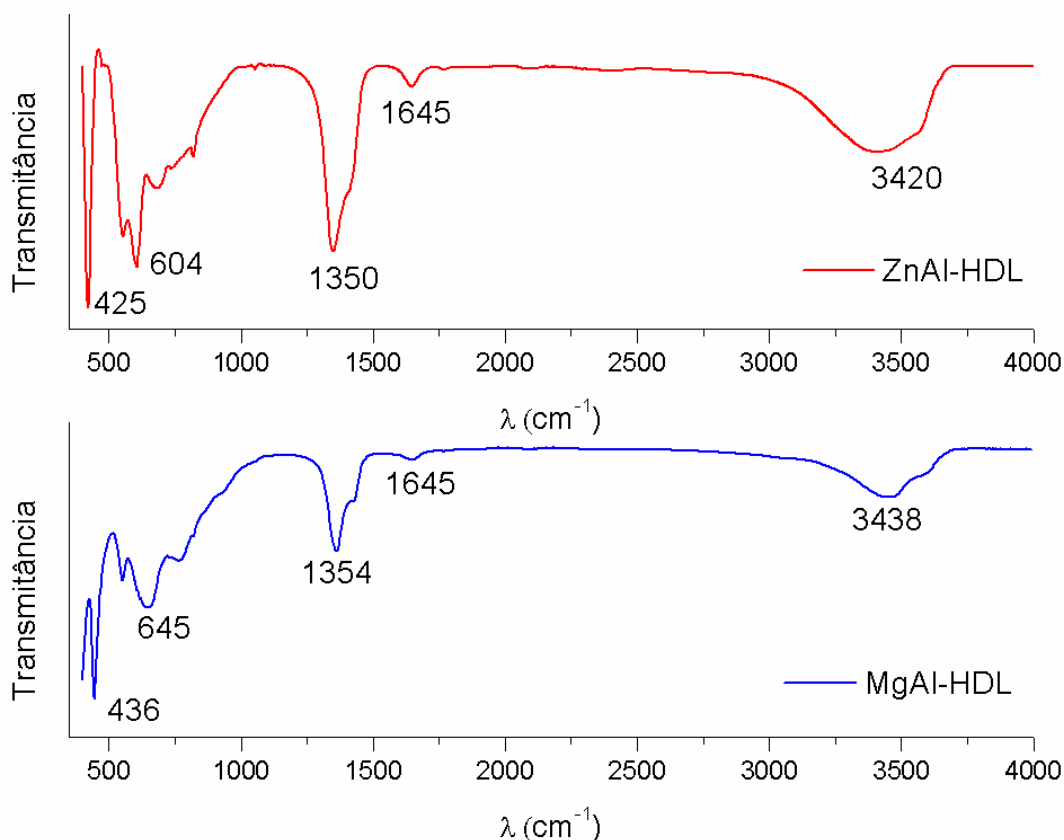


3.2 Análises na Região do Infravermelho (IV)

As medidas espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas para verificar o comportamento vibracional das amostras de o HDL (ZnAl-NO_3^-) e (MgAl-NO_3^-). Na figura 26, existe uma banda larga e intensa atribuído ao estiramento da ligação OH em torno de $2600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, correspondente as moléculas de água existentes nos espaços interlamelares ou adsorvidas na superfície das camadas lamelares (CREPALDI; VALIM, 1998).

Além disso, somente no espectro do HDL é observado uma banda em torno de 1645 cm^{-1} atribuído aos modos de vibrações de grupos hidróxidos das camadas lamelares M-OH ($\text{M} = \text{Al, Zn, Mg}$) (KANNAN et al., 1995; ANDRADE et al., 2000). As bandas referente as ligações dos grupos O-M-O e M-O ($\text{M} = \text{Mg, Zn, Al}$) localizados nas camadas do HDL são observadas em 425 e 604 cm^{-1} (RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014). Para o HDL também é observado uma banda em 1350 cm^{-1} , atribuída ao ânion nitrato (NO_3^-).

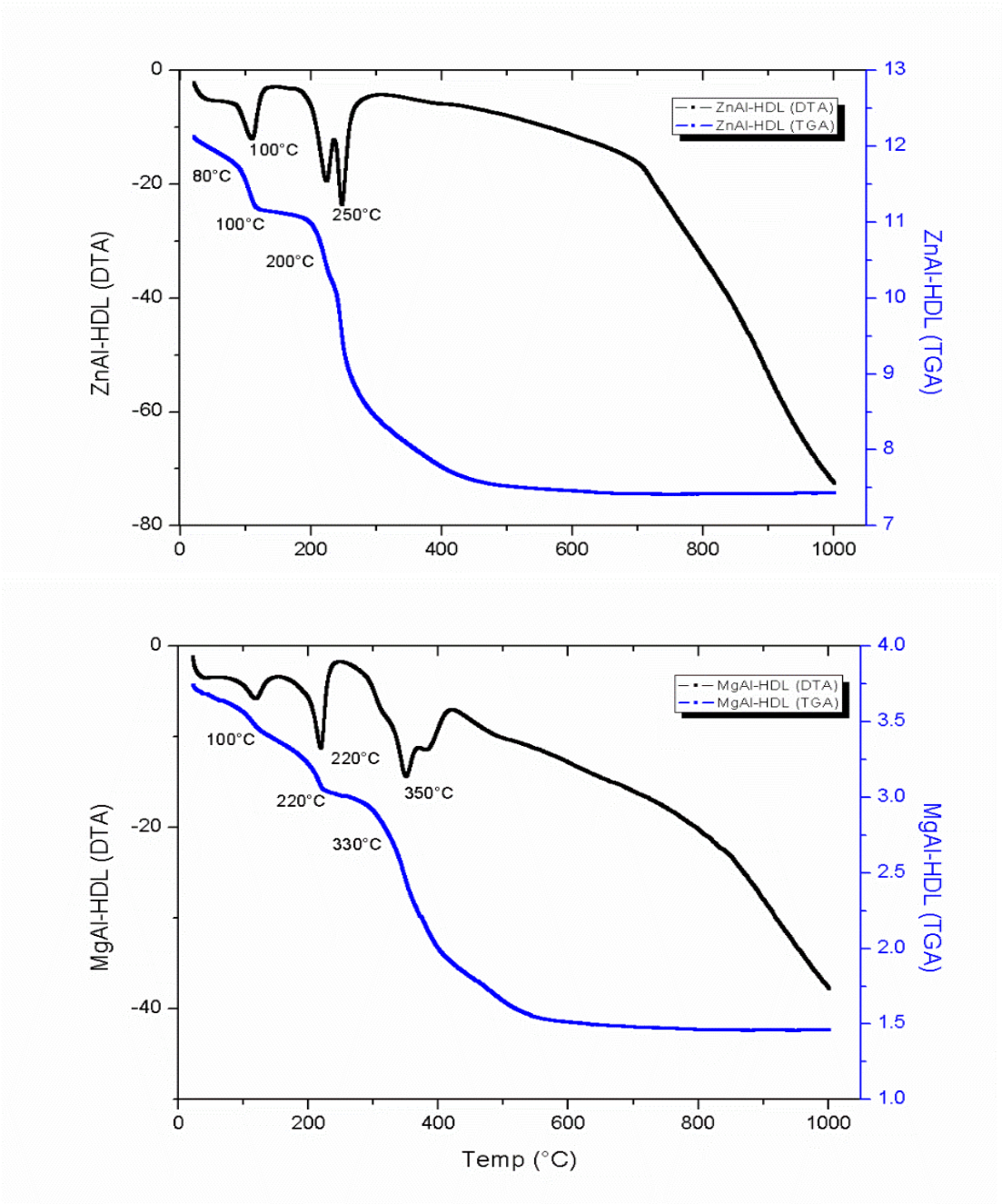
Figura 2 - Espectro no infravermelho de ZnAl-HDL e MgAl-HDL



3.3 Análises Termogravimétricas (TGA-DTA)

As propriedades térmicas das amostras foram determinadas por análise termogravimétrica (TGA-DTA). As curvas de análise térmica dos compostos são apresentadas, na figura 3, representando as etapas de decomposição do HDL, a primeira corresponde à perda de água adsorvida ou parcialmente intercalada, com pico endotérmico iniciando a temperatura ambiente $\sim 100^\circ\text{C}$, a segunda etapa entre 200°C e 350°C , exibe um pico duplo proveniente da razão molar dos cátions igual à $[\text{Al}^{3+}]/([\text{Al}^{3+}] + [\text{Zn}^{2+}] = 2$ e $[\text{Al}^{3+}]/([\text{Al}^{3+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 2$ (SOUSA et al., 2017) sendo atribuídos a degradação das camadas da brucita com decomposição de parte das hidroxilas presentes nas lamelas e do ânion nitrato intercalado (MAHJOUBI et al., 2017).

Figura 3 - Curva de DTA e TGA de de ZnAl-HDL e MgAl-HDL



4. Conclusão

Através dos padrões de DRX foi possível identificar a estrutura cristalina do HDL, onde o valor do espaçamento basal foi 0, 89 Å característico de íon nitrato, pelo método de co-precipitação utilizando os sais $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, razão molar $\text{Zn}^{2+} / \text{Al}^{3+}$ igual à 2 e $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, razão molar $\text{Mg}^{2+} / \text{Al}^{3+}$ igual à 2, a metodologia adotada se mostrou satisfatória em comparação com resultados descritos na literatura, as análises térmicas e de infravermelho também apresentaram resultados coerentes e satisfatórios para os materiais sintetizados. O hidróxido duplo lamelar (HDL) apresenta uma promissora atuação na remoção de poluentes em ambientes aquáticos, em decorrência da capacidade de troca iônica e reconstrução, as quais são propriedades empregadas a vários processos tecnológicos. Logo, o HDL pode ser aplicado na catálise, no tratamento de efluentes industriais, atuando na remoção de poluentes aniônicos através da intercalação dos contaminantes ambientais entre suas camadas.

Referências

- ANDRADE, A et al. Synthesis and characterization of a diruthenium-ibuprofenato complex comparing its anti-inflammatory activity with that of a copper(II)-ibuprofenato complex. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 81, n. 1-2, p. 23–7, jul. 2000.
- BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for Applications in Agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.1-13, fev. 2015.
- BERNER, Stefan et al. Cu/Al and Cu/Cr based layered double hydroxide nanoparticles as adsorption materials for water treatment. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], p.1-2, out. 2017.
- CUNHA, V. et al. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas Para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 159 -171, 2010.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.173-301, dez. 1991.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, [s.l.], v. 21, n. 3, p.300-311, jun. 1998.
- DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 36, n. 1-3, p.103-121, abr. 2007.
- GOH, K.-h.; LIM, T.-t.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, [s.l.], v. 42, n. 6-7, p.1343-1368, mar. 2008.
- IVÁNOVÁ, Dana; ALBERT, Peter; KAVULIČOVÁ, Jana. Nitrate removal from model aqueous solutions and real water by calcined Mg/Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, [s.l.], p.1-2, nov. 2017.
- LUPA, Lavinia et al. Phenol adsorption using Aliquat 336 functionalized Zn-Al layered double hydroxide. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], p.1-2, out. 2017.
- KANNAN, S. et al. Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 6, p. 1462–1468, 1995

KOVANDA, F. et al. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 28, n. 1-4, p.101-109, jan. 2005.

MASSON. Peakoc Program. p. 2010, 2010.

MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays And Clay Minerals**, [s.l.], v. 31, n. 4, p.305-311, 1983.

MAHJOUBI, F. Z. et al. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.90-100, jan. 2017.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release : A review. **Advances in Physical Chemistry**, v. 89, p. 239–269, 2014.

SOUSA, R. et al. Structure and analgesic properties of layered double hydroxides intercalated with low amounts of ibuprofen. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.], p.1-10, mar. 2017

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. p. 79–83, 1987.