

AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Paulo Henrique Parmegiani e Silva (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Nehemias Curvelo Pereira (Orientador), e-mail: ncpereira@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

Engenharias - 3.00.00.00-9; Engenharia Química - 3.06.00.00-6; Operações de Separação e Mistura - 3.06.02.03-3

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar, caracterização, síntese.

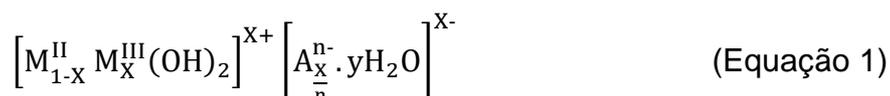
Resumo:

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são lamelas inorgânicas compostas de metais catiônicos intercalados com água e ânions na região interlamelar. São materiais de baixo custo de síntese, podendo ser aplicados industrialmente como catalizadores, antiácidos e também como adsorventes. Desta forma, o objetivo desse trabalho foi realizar a síntese desse composto em três diferentes proporções de cátions e ânions, além de realizar caracterizações da físico-química destes materiais. As sínteses foram feitas com sucesso, assim como a análise de ponto de carga zero (PCZ), obtendo-se um valor do PCZ de 8,90 para o HDL 2:1; 9,25 para o HDL 3:1 e 10,28 para o HDL 4:1. Assim, o material pode ser caracterizado como catiônico, consideração importante para futuras aplicações deste material. Outras análises ainda estão sendo realizadas, para a completa caracterização deste adsorvente.

Introdução

Hidróxidos Duplos Lamelares (ou HDLs), também chamados de “hidrotalcitas”, podem ser descritos como lamelas inorgânicas compostas de metais catiônicos em sua superfície intercalados com água e ânions na região interlamelar (POURFARAJ et al., 2017).

A hidrotalcita natural tem sua estrutura composta por um carbonato de hidroxila de magnésio-alumínio. A fórmula desses compostos é dada por:



Onde M^{II} e M^{III} são os cátions metálicos divalente e trivalente, respectivamente; A^{n-} é o ânion com uma valência “n”; X é a razão molar entre os cátions e y é o número de moléculas de água (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

A variação na composição dos HDLs leva a uma grande diversidade de funções que esse produto pode desempenhar, o que permite aplicações como estabilizantes, polímeros, antiácidos, para tratamento de água, na agroindústria, na indústria

farmacêutica, como catalizador, e, na aplicação que será foco nos trabalhos que prosseguirão este, adsorventes (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018). Várias formas de caracterização são utilizadas para determinar as características estruturais das hidrotalcitas, dentre elas se destacam: a determinação do ponto de carga zero, ou PCZ, que é um índice indicador do comportamento de uma superfície que se torna carregada positiva ou negativamente em função do pH, sendo o ponto de carga zero o valor requerido para que a carga do composto seja nula. A determinação desse valor é importante uma vez que valores superiores ou inferiores a ele influenciam no material escolhido para servir como adsorvato (APPEL et al., 2003); o BET (ou ASAP), em que, pela análise de isotermas de adsorção e dessorção de N₂, é possível calcular a área específica, distribuição e tamanho de poros do material (THOMMES et al. 2015); e o DRX, que fornece uma forma apropriada de se investigar e analisar a superfície de materiais cristalinos, além dos espaçamentos das lamelas do adsorvente sintetizado (ATKINS; PAULA, 2009).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi a síntese de hidróxidos duplos lamelares. Para isso, foi realizada uma ampla fundamentação teórica, a fim de encontrar o melhor método para se produzir o HDL e também caracterizar o produto final.

Materiais e métodos

Os cátions escolhidos para a reação de síntese dos HDLs foram o Mg²⁺ e Al³⁺ e o ânion, o CO₃²⁻. O método de síntese foi a coprecipitação a pH 10 e constante devido aos melhores resultados encontrados neste trabalho. O método de pH constante foi escolhido uma vez que apresentou quantitativos obtidos a partir de etapas anteriores desse projeto e por também melhores resultados das bibliografias consultadas.

Foram realizadas três sínteses do mesmo HDL em três diferentes proporções molares dos cátions de magnésio:alumínio, sendo essas 2:1; 3:1 e 4:1.

Amostras de cada um desses produtos foram enviadas para o Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) da UEM para que fossem realizados o BET ASAP 2020, feito nas condições padrão do equipamento Accelerated Surface Area and Porosimetry System Plus modelo 2020TM Micromeritics, e o DRX, utilizando uma faixa de varredura de 5 a 70° (2θ) e uma taxa de varredura de 2°(2θ)/min.

O PCZ foi realizado no Laboratório de Processos de Separação no Departamento de Engenharia Química da UEM, para tanto foram preparadas 10 soluções de adsorvente com água destilada, com variações iniciais de pH entre 2 e 11. Essas amostras em duplicata foram deixadas em agitação por 24 horas em uma incubadora rotacional Marconi MA-420, com velocidade de 150 rpm a temperatura ambiente, após esse tempo foi aferido novamente o pH das soluções e determinou-se o ponto de carga zero do HDL.

Resultados e Discussão

As três sínteses do HDL de Mg:Al foram realizadas com sucesso e as massas finais obtidas estão apresentadas para as proporções de 2:1, 3:1 e 4:1 foram, respectivamente de 11,8209 gramas, 11,2318 gramas e 11,7329 gramas.

As amostras enviadas para testes de DRX e BET ainda não foram analisadas, uma vez dependem de equipamentos que são de responsabilidade de outro grupo de

pesquisa e estão com capacidade reduzida devido ao início da pandemia do covid-19. Os resultados destas análises serão obtidos nas próximas semanas.

Os testes de PCZ foram realizados em duplicata para cada um dos materiais sintetizados. Com os resultados obtidos a partir da plotagem de gráficos de pH inicial versus variação do pH, foi possível obter o pH equivalente ao Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) para cada um dos HDLs sintetizados, como apresentado nos gráficos da Figura 1:

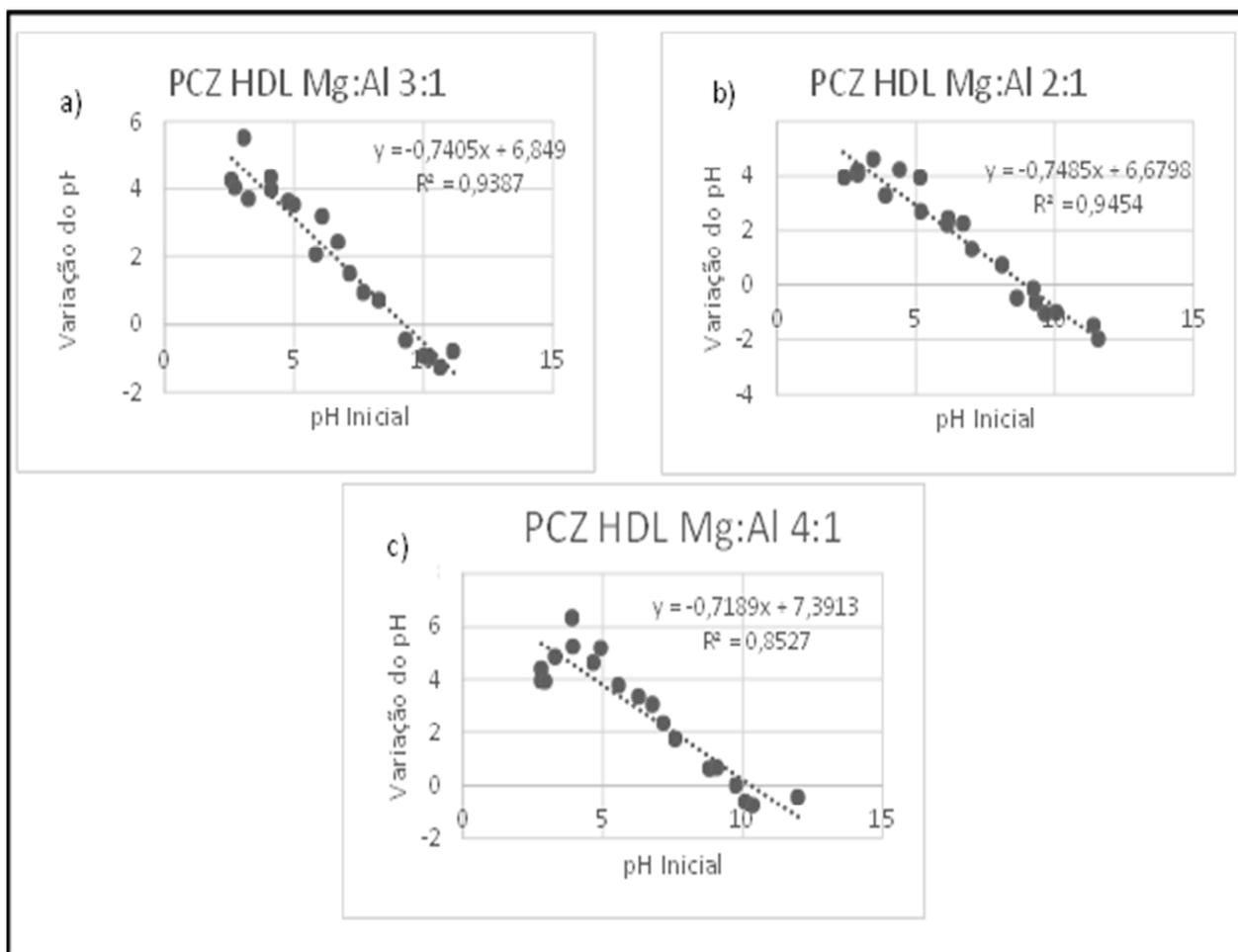


Figura 1: Gráficos de variação do pH versus pH inicial para os HDLs Mg:Al, sendo a) 2:1; b) 3:1 e c) 4:1, com os respectivos erros e equações da reta obtidos.

Os valores médios apresentados para o PCZ dos HDLs 2:1, 3:1 e 4:1, respectivamente 8,87; 9,27 e 10,09.

Os valores do pH do PCZ calculados para cada um dos compostos foi próximo, como já esperado para esses HDLs que possuem os mesmos cátions e ânion em sua composição. Além disso, o resultado encontrado indica que os produtos apresentam uma carga superficial positiva para sistemas que possuam o valor de pH menor que o pH_{PCZ}, assim torna o sistema favorável a adsorção de compostos aniônicos no material, uma vez que é facilitada a aproximação deste na superfície do HDL pelas forças de atração eletrostática.

Conclusões

Com a quantidade de HDL obtida nas 3 sínteses, foi possível enviar uma quantidade mais que necessária de amostras para as análises, sobrando ainda uma certa quantidade de produto, assim pode-se dizer que o método de síntese foi satisfatório pelo ponto de vista quantitativo. Os valores do pH_{PCZ} encontrados foram muito importantes e significativos, uma vez que esse valor determina que o sistema favorece a adsorção de substâncias aniônicas, como a que será utilizada em etapas posteriores desse projeto. As caracterizações ASAP 2020 e DRX ainda aguardam resultado para compor esta pesquisa. Os resultados conquistados até o momento foram muito satisfatórios, frente às dificuldades enfrentadas durante o processo.

Agradecimentos

O autor agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, e ao Departamento de Engenharia Química da UEM.

Referências

APPEL, Chip *et al.* Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.

ATKINS, P; PAULA, J De. *Atkins' Physical chemistry 8th edition. Chemistry*. [S.l.: s.n.], 2009.

MISHRA, Geetanjali; DASH, Barsha; PANDEY, Sony. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, v. 153, n. June 2017, p. 172–186, 2018.

POURFARAJ, Reza *et al.* Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 508, p. 65–74, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.101>>.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015.