

## Estudos das propriedades estruturais e vibracionais dos HDL's

Marcos Paulo Monteiro Mariano <sup>1</sup>(IC), Débora M. Bezerra<sup>1\*</sup>(PQ), Claudio José de Araújo Mota <sup>1</sup>(PQ), Daniella Rodrigues Fernandes <sup>1</sup>(PQ).

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro.

\*marcosmonteiro005@gmail.com

Palavras Chave: Hidrotalcitas; Argilas; Coprecipitação.

### Introdução

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) são empregados em diversas áreas da química, principalmente como catalisadores heterogêneos em transformações catalíticas<sup>1</sup>. Sua fórmula geral é do tipo  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-}(A^{-n})_{x/n}.yH_2O$ , onde M representa os cátions di- e tri-valentes, e A consiste no ânion lamelar hidratado<sup>2</sup>. As características estruturais dos HDL's variam de acordo com os possíveis cátions e ânions, com a composição e método de síntese<sup>3</sup>. Portanto, o objetivo desse trabalho foi obter HDL's a base de zinco, alumínio e carbonato, contendo cátions divalentes parcialmente substituídos, através do método de síntese de coprecipitação química e avaliar suas propriedades estruturais e vibracionais.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os padrões de difração de raios X e as análises termogravimétricas dos HDL's.

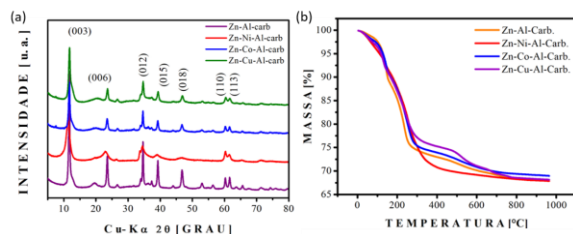


Figura 1. (a) Padrão de DRX; e (b) Perda de massa TG dos HDL's.

A fase do HDL foi observada em todas as amostras, cujos os picos característicos são indexados pelos índices (003), (006), (012), (110) e (113). O favorecimento da estrutura do HDL pode ser atribuído a fatores tais como: raio iônico, número e tamanho da esfera de coordenação (CN). De fato, a proximidade dos raios iônicos do  $Zn^{2+}$  (0,74 Å; CN = 6) com os cátions  $Ni^{2+}$  (0,69 Å; CN = 6),  $Cu^{2+}$  (0,74 Å; CN = 6) e  $Co^{2+}$  (0,73 Å; CN = 6) são fortes indícios da substituição parcial nos HDL's. Além disso, nota-se que a substituição parcial promove uma diminuição da intensidade dos picos. Com relação aos resultados termogravimétricos (Figura 1b), foi possível observar, entre 40 e 240°C, uma primeira perda de massa (~17%) atribuída à remoção das moléculas de  $H_2O$  intersticiais. A segunda perda (~10%), entre 240 e 450°C, foi relacionada à

remoção do ânion  $CO_3^{2-}$  e ao processo de desidroxilação. Entre 450 e 650°C, a perda de massa foi atribuída a decomposição de OH remanescentes na estrutura. Observou-se que a partir da temperatura de ~500°C, as misturas dos óxidos são formadas. A Figura 2 apresenta os espectros na região do infravermelho dos HDL's.

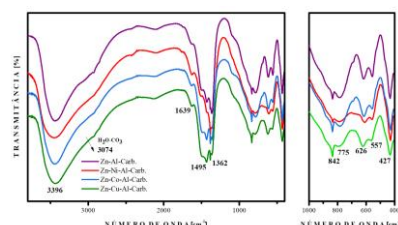


Figura 2. Espectros de infravermelho (IV)

As bandas entre 427 e 775  $cm^{-1}$  foram associadas às vibrações oriundas da ligação M-OH. O ânion  $CO_3^{2-}$  livre, por sua vez, é caracterizado por uma simetria pontual  $D_{3h}$ . Portanto, esperam-se 3 bandas ativas no IV. A banda em 842  $cm^{-1}$  refere-se à deformação angular do  $CO_3^{2-}$ , enquanto que a banda em 1362  $cm^{-1}$  representa o estiramento assimétrico da C=O do  $CO_3^{2-}$ . Os modos característicos da  $H_2O$  na estrutura lamelar aparecem em duas regiões: 1600-1750  $cm^{-1}$  e 2500-4000  $cm^{-1}$ . Essas bandas são derivadas da deformação angular [ $\delta(A_1)$ ], estiramento simétrico [ $\nu_s(A_1)$ ] e assimétrico [ $\nu_{as}(B_1)$ ]. No espectro (Figura 2), a deformação angular apareceu em torno de 1639  $cm^{-1}$  para todas as amostras. A banda em 3074  $cm^{-1}$  está associada à ligação  $H_2O-CO_3^{2-}$ , enquanto que a banda em 3396  $cm^{-1}$  é atribuída à  $H_2O$  em torno dos ânions nas intercadas.

### Conclusões

Neste trabalho, os HDL's foram sintetizados por coprecipitação química de forma efetiva. As técnicas de DRX, termogravimetria e infravermelho demonstraram que as propriedades estruturais e vibracionais dos HDL's foram mantidas com a substituição parcial dos cátions divalentes.

### Agradecimentos

Agências Financiadoras: CNPq, CAPES e FAPERJ.

<sup>1</sup>Crepaldi, E.L. e Valim, J.B. Quim. Nov. **1998**, 21, 311.

<sup>2</sup>Silva, V.; Kamogawa, M.Y, A. ChemInform. **2014**,38,277.

<sup>3</sup>Vaccari, A. Catalysis today, **1998**, 41,71.