

RESILIÊNCIA ESTRUTURAL DA HIDROTALCITA CARBONATADA DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO E FERRO III

Kathely Priscila de Souza Trindade¹, Daniel Branco de Moraes¹, Lincoln Carlos da Silva Oliveira², Rafael Aparecido Amoreci Ciola³, Graciele Vieira Barbosa Cavaleiro¹, Alberto Adriano Cavaleiro¹.

¹Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados de Naviraí, Naviraí-MS, Brasil. (kath.trindade@gmail.com)

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Instituto de Química, Campo Grande-MS, Brasil.

³Universidade Jaume I, Departamento de Físico Química e Analítica, Castellón de la Plana - Espanha.

Resumo: As hidrotalcitas são argilas com estrutura de Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) de grande interesse em diversas aplicações que requerem boas propriedades adsorptivas dependentes do pH do meio. Por serem raras na natureza e não possuírem controle composicional, muitas aplicações requerem versões sintéticas, obtidas por métodos de baixo custo. Foram obtidas duas amostras pelo método da coprecipitação em pH constante, investigando os efeitos estruturais da cossustituição do alumínio por ferro III.

Palavras-chave: Argila, Estrutura lamelar, Ferro III, Ordenamento estrutural.

INTRODUÇÃO

A Hidrotalcita é um tipo especial de argila devido sua estrutura Hidróxido Duplo Lamelar (HDL), constituídas camadas (lamelas) de hidróxidos metálicos duplos, derivada de alterações do mineral brucita $Mg(OH)_2$ em meio aquoso contendo cátions de alumínio a ânions carbonatos (Hofmeister e Platen, 1992; Duan e Evan, 2005).

Na estrutura da hidrotalcita natural, parte do cátion divalente de magnésio Mg^{2+} é substituída por cátion trivalente de alumínio Al^{3+} , sem mudança na razão cátion/hidróxido, devido a restrição do número de coordenação dos octaedros de hidróxidos metálicos interligados. Assim, a rede de octaedros fica carregada positivamente, dada pela fórmula geral $[Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2]^{x+}$, atraindo espécies aniônicas para compensação de cargas (Feitknecht, 1942; Forano et al., 2006; Tao et al., 2006).

Como os hidróxidos duplos metálicos só se formam em meio alcalino, o ânion carbonato CO_3^{2-} é o mais abundante e é favorecido para adsorção em sua forma hidratada, gerando as unidades de hidrotalcita, dada pela fórmula geral $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O$ (Sahoo et al., 2014; Bhatta et al., 2015).

Como a hidrotalcita se cristaliza por um processo de dissolução-precipitação, outros ânions e mesmo cátions metálicos com estados de oxidação e tamanhos similares podem substituir parcialmente seus constituintes (Miyata, 1980; Bocclair e Braterman, 1999; Wiyantoko et al., 2015).

Mas, para haver crescimento cristalino, é necessário que o ânion interlamelar seja polivalente, permitindo que se ancore na superfície lamelar de forma bidentada, unindo duas lamelas paralelas, que é a origem da estrutura HDL (Taylor 1973; Reichle, 1986; Barbosa et al., 2019).

Devido a seu produto de solubilidade gerar uma solução de equilíbrio com pH alcalino, uma leve acidificação no meio leva à dissolução parcial para restabelecer o equilíbrio, o que lhe confere capacidade antiácida e tamponante (Peterson et al., 1993; Crepaldi e Valim, 1998; Gu et al., 2015).

A hidrotalcita suportar a cossustituição do magnésio ou alumínio, mas há limitações. O menor caráter iônico da ligação Al-O é fundamental para estabilizar a estrutura, mas deve estar com fração molar no intervalo de 0,25 a 0,33 devido à correspondência de cargas parciais geradas e a quantidade de ânion carbonato intercalado. Abaixo deste intervalo, a quantidade de ânion carbonato correspondente é insuficiente para ancorar as lamelas. Para valores superiores a 0,33, a quantidade de ânion carbonato necessária para compensação de cargas excede a capacidade do espaço interlamelar, pois ele demanda hidratação (Miyata, 1975; Kanezaki, 1998; De Roy et al., 2001; Mills et al., 2016; He et al., 2017).

Considerando um valor fixo de alumínio substituído dentro do intervalo permitido, outras substituições devem ser isovalentes, com o magnésio sendo cossustituído por cátions divalentes e o alumínio por



cátions trivalentes. Mesmo assim, outros aspectos afetam a estrutura HDL, como a estabilidade e solubilidade na forma de hidróxido duplo, algo incomum para cátions de metais de transição, como ferro II, cobre II ou manganês II. A cossustituição do alumínio por outros cátions trivalentes também é difícil, não podendo exceder 0,1 da fração molar de cátion trivalente, como ocorre para o ferro III ou o crômio III (Irving e Williams, 1953; Crivello et al., 2005; Bocclair et al., 1999; Rives e Ulibarri, 1999; Santos e Corrêa 2011; Barbosa et al., 2019).

A hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio se cristaliza em camadas com repetitividade 3, devido a deslocamentos laterais causados pelos ângulos das ligações de hidrogênio entre moléculas de água, íons carbonatos e grupos hidroxilas de superfície, assumindo simetria romboédrica R-3m (Cavani et al., 1991; Ulibarri et al., 2001; Mills et al., 2012).

Alguns cátions cossustituíntes, mesmo que em pequenas proporções, são responsáveis por alterações de cores da hidrotalcita, sendo o ferro III cossustituindo o alumínio o mais comum, conferindo a argila um tom alaranjado a argila. Mas, se for o ferro II cossustituiu o magnésio, a argila tem um tom verde claro (Frondel, 1941; Allmann, 1968; Ma et al., 2011; Barbosa et al., 2017).

A força de ligação da espécie ancorada no espaço interlamelar também contribui para aumentar a resiliência estrutural da hidrotalcita. O ânion carbonato, por exemplo, possui grande afinidade com cátions de metais alcalinos terrosos, como o magnésio e zinco, conferindo grande resistência à lixiviação em meios aquosos neutros (Khan e O'Hare, 2002; Haynes et al., 2015; Zubair et al., 2017; Benício et al., 2018).

Muitos pesquisadores consideram os materiais com estrutura HDL como um dos mais promissores do ponto de vista tecnológico devido à relação entre estrutura e propriedades adsorventes destes materiais e sua facilidade de obtenção por métodos pouco poluentes (Miyata e Kumura, 1973; Rives, 2001; Forano et al., 2013; Jaiswal et al., 2014; Ahmed e Hussain, 2018). Com isso, várias composições de hidrotalcita começaram a ser estudadas como matrizes de liberação controlada de nutrientes e micronutrientes para solos agrícolas (Lei et al., 2014; Silva et al., 2014; Benício et al., 2015; Berber e Hafez, 2018).

Existem diversos métodos que permitem a síntese de HDLs e sua escolha depende de fatores, como o tipo e a razão entre os cátions metálicos e a disponibilidade de seus precursores como sais aquossolúveis. Assim, os processos de purificação do material dependem de quais tipos de contra íons permanecem mais fortemente adsorvidos, da cristalinidade e morfologia obtidas no processo de

síntese, em especial a porosidade e afinidade para adsorção, que dificultam a purificação (Cavani et al., 1991; Ocelli e Robson, 1992; Belloto et al., 2002).

Mas, alguns parâmetros experimentais parecem ser cruciais em qualquer tipo de metodologia, pH e concentração de cátions nas soluções precursoras antes e depois da mistura, velocidade e sequência de adição dos reagentes, velocidade de agitação, temperatura, purificação e secagem, como no método da coprecipitação, descrito por Feitknecht (1942) pela primeira vez.

O método da coprecipitação consiste na precipitação simultânea de hidróxidos de dois ou mais cátions metálicos bivalentes e trivalentes. Além disso, a natureza do ânion a ser intercalado pode ser facilmente escolhida pelo uso do contra íon apropriado nos sais metálicos ou por adição de um sal de base forte (sódio ou potássio) junto com a solução básica precipitante, como uma mistura de hidróxido de sódio e carbonato de sódio, por exemplo, com controle estequiométrico para a formação da estrutura desejada (Crepaldi e Valim, 1998; De Roy et al., 2001; Barbosa et al., 2019).

Se a coprecipitação for executada por elevação de pH, adicionando a solução de hidróxidos sobre a solução de cátions metálicos, a precipitação é mais lenta e alguns hidróxidos metálicos mais solúveis podem acabar fora da estrutura lamelar e formar fases secundárias. Esta ocorrência não é um fator negativo em definitivo, pois geralmente a estrutura sofre rearranjo durante um processo posterior de recristalização por digestão a quente, geralmente entre 40 e 80 °C, o qual é usado em qualquer das rotas alternativas dentro do método da coprecipitação (Occelli e Robson, 1992; Jaiswal et al., 2014; Barbosa et al., 2017).

Por isso, a rota da precipitação em pH constante é a mais utilizada e consiste na mistura direta de uma solução de cátions metálicos a uma solução de ânions em um terceiro recipiente. Durante a síntese, o pH da solução é mantido constante próximo do encontrado em suspensões aquosas destes hidróxidos e há menor quantidade de fases secundárias, permitindo obter uma estrutura cristalina já na etapa de coprecipitação e maior cristalinidade após a digestão a quente (Reichle, 1986; Barbosa et al., 2018).

Conforme a composição química da hidrotalcita, ela apresenta diferente estabilidade térmica, mas em geral, a decomposição do material ocorre em duas etapas. A primeira sempre é a desidratação superficial e interlamelar, que podem ocorrer de maneira sobreposta ou antecipada caso haja cátions divalentes com hidróxidos duplos de baixa estabilidade térmica, mas sempre se finaliza até a temperatura de 230 °C (Barbosa et al., 2018).

A segunda etapa é a desidroxilação das lamelas, que começa em 180 °C devido a labilidade da superfície externa, que contribui para aglomeração das partículas, mas não colapsa o espaço interlamelar, que só ocorre em temperaturas próximas de 270 °C, gerando uma mistura carbonatada de óxidos. Desde que a descarbonatação não ocorra, a estrutura HDL pode ser regenerada por reidratação em temperaturas de até 80 °C, um processo denominado regeneração da memória estrutural, que permite inclusive reincorporar ânion carbonato (Kanezaki, 1998; Puttaswamy & Kamath, 1997; Sahoo et al., 2014).

MATERIAL E MÉTODOS

A preparação das amostras se baseou no método da coprecipitação em pH básico constante em 11, seguida de digestão a 60°C durante 6 horas para recristalização dos precipitados. Foram obtidas duas amostras, mantendo a razão molar de cátions trivalentes constante: HT, com composição nominal $Mg_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$ e HTF, com composição nominal $Mg_{0,7}Al_{0,3}Fe_{0,1}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$.

O procedimento envolveu a preparação prévia de duas soluções mistas de cátions. Na solução destinada à precipitação da amostra HT, foram dissolvidos nitrato de magnésio hexahidratado $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec) e nitrato de alumínio nonahidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Dinâmica) na proporção molar requerida obter a composição desejada após precipitação.

Já para amostra HTF, além dos sais de magnésio e alumínio, também foi dissolvido o reagente de ferro III, o nitrato de ferro III nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Vetec), de modo a cossustituir 0,1 de alumínio na amostra precipitada.

Paralelamente, duas soluções precipitantes idênticas foram preparadas hidróxido de sódio NaOH (Dinâmica) e carbonato de sódio Na_2CO_3 (Vetec), também em quantidades requeridas para a precipitação das composições requeridas, que é invariável em relação a proporção de hidróxidos e carbonato interlamelar demandada para a formação de ambos os precipitados.

A precipitação das amostras foi feita separadamente, adicionando lenta e simultaneamente cada solução de cátions a uma solução de ânions em um béquer reacional de capacidade 1 L já contendo solução de hidróxido de sódio em pH 12 e mantido sob agitação. Em seguida, acionou-se o aquecimento para que a temperatura se situasse em 60 °C e a agitação foi reduzida para permitir a floculação. As amostras permaneceram nesta condição durante 6 h para recristalização dos precipitados.

Após a digestão a quente, o aquecimento é desligado e agitação mantida até resfriamento para temperatura ambiente, tapando-se os béqueres com filme plástico e deixando-os em repouso por 18 h (em pernoite) para sedimentação, antes da etapa de purificação, feita com filtração e lavagem com água destilada em porções de 500 mL em funil de Buchner, controle de pH e condutividade iônica, usando um medidor multiparâmetro AKSO, modelo 86505 para monitorar a remoção dos contra íons solúveis de hidróxido de sódio nitrato de sódio.

O processo de purificação termina quando a condutividade iônica dos filtrados se tornam constantes e próximos do valor da água destilada usada na lavagem. Assim, os precipitados são drenados ainda no funil de Buchner, levados a estufa de secagem a 100 °C por 24 h e triturados em almofariz de porcelana. Metade de cada amostra foi também levada a tratamento a 200 °C por 4 h em forno mufla, para observar a resiliência à desidratação. As imagens destas amostras são mostradas na Figura 1.

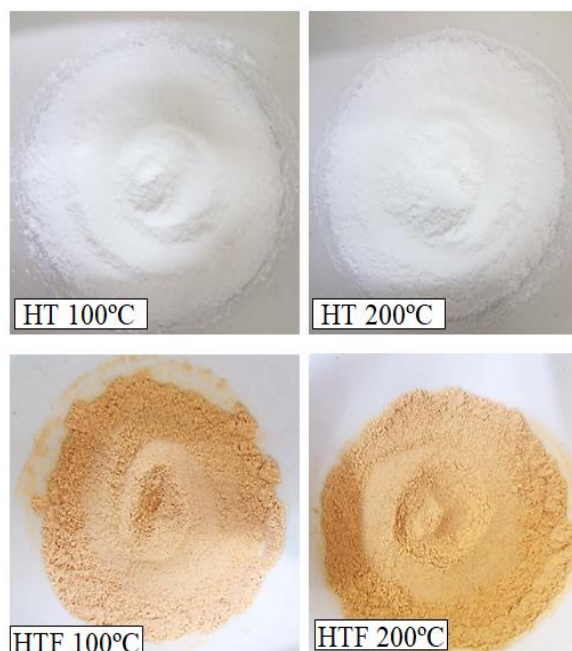


Figura 1. Imagens das amostras HT e HTF secas a 100 °C e desidratadas a 200 °C.

Para entendimento das alterações morfológicas das amostras em função da cossustituição do alumínio por ferro III, foram obtidas isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio a 77K, usando um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP2010, das quais foram obtidos valores de área específica superficial BET (Marsh e Rand, 1970) e distribuição de tamanho de poros BJH (Landers et al., 2013).

A estabilidade térmica das amostras foi observada por análise térmica com um equipamento da TA Instruments, com módulo TGA-Q50 para a termogravimetria (TG/DTG) e módulo DSC-Q20 para Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), utilizando em ambas as análises, cadinhos de platina como porta amostras, com taxa de aquecimento fixada em $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e com fluxo de ar sintético nas amostras de 60 mL min^{-1} .

Para as análises estruturais, foi utilizada difratometria de raios X, usando um equipamento Siemens D5005, com radiação K- α de Cu e filtro de ferro e varredura $\theta/2\theta$ de 10 a $70\text{ }^{\circ}(2\theta)$, com passo de $0,02\text{ }^{\circ}(2\theta)$. Os padrões de difração obtidos foram analisados por comparação com o banco de dados JCPDS (2003).

Como complemento de análise das amostras, também foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho no intervalo de comprimento de onda de 2,5 a $24\text{ }\mu\text{m}$. Os espectros foram obtidos com transformada de Fourier através de 64 ciclos de coleta com resolução de 2 cm^{-1} , usando um equipamento da marca Bruker, modelo Vertex 70.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O procedimento de purificação das amostras é mostrado em dois gráficos, referentes às variações de pH (Fig. 2.A) e condutividade iônica (Fig. 2.B) dos filtrados. O precipitado da amostra HTF demandou dois ciclos adicionais alcançar a constância dos valores de condutividade, mostrando ser um precipitado com maior dificuldade de remoção de sais solúveis, provavelmente devido a maior afinidade de cátions férricos com o ânion nitrato.

É possível observar nas curvas de variação do pH dos filtrados que ambas as amostras apresentam um decréscimo do pH dos filtrados para valores próximos de $\text{pH} = 8$ nos ciclos finais de lavagem, ligeiramente acima do pH da água destilada usada no processo de lavagem ($\text{pH} = 7,8$).

Devido à constância dos valores por dois ou mais ciclos de lavagem, o pH está sendo tamponado regido não mais pelos resíduos solúveis de síntese e sim pelos produtos de solubilidade dos precipitados hidroxilados. Logo, usar mais ciclos de lavagem só resulta em perda de material devido a contínua dissolução dos precipitados.

A amostra sem cossustituição com ferro III (HTF) apresenta uma redução lenta e contínua de pH até o décimo ciclo de lavagem, diferente da amostra HT, que mostra queda acentuadas de pH nos três primeiros ciclos de lavagem e somente nos ciclos seguintes, há decréscimo lento e contínuo até alcançar o patamar de constância no 9º ciclo.

A redução de pH dos filtrados se mostra correlacionada com a remoção de NaOH residual, já que o sal nitrato de sódio residual é um sal neutro e afeta os valores de pH do filtrado. Logo, é possível inferior que a amostra HTF apresente uma morfologia mais porosa, que dificulta a lixiviação de dos íons durante a lavagem, um comportamento que parece estar evidente nas curvas de condutividade iônica dos filtrados desta amostra.

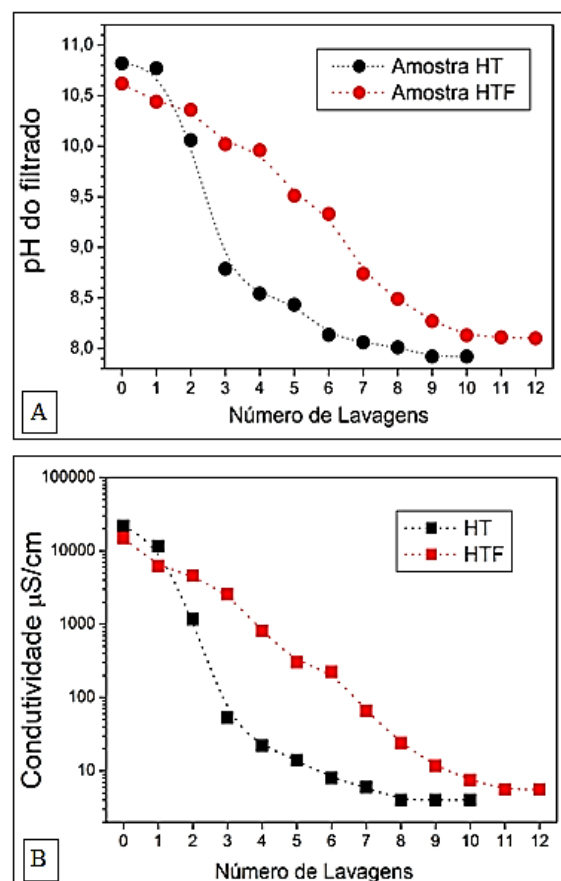


Figura 2. Gráficos de variação resíduos solúveis dos filtrados no processo de purificação das amostras HT e HTF: a) pH e b) Condutividade iônica.

Na Figura 3.A são mostrada as isotermas de adsorção-dessorção para as amostras secas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um perfil do tipo II (IUPAC, 1985) para a amostra HTF, mas com aumento abrupto da adsorção em pressão relativa próxima da unidade, devido à grande área de superfície externa em sólidos finamente divididos.

Logo, a amostra HTF parece ter menor resistência à trituração do que a amostra HT, o que é corroborado pelos valores de área específica BET mostrados junto à identificação das amostras, mas também pelo fato de ela se apresentar como um pó mais finamente dividido, similar à textura de um talco.

Na Figura 3.B são mostradas as curvas de distribuição de tamanho de poros BJH para ambas as amostras. Nenhuma amostra apresenta volume adsorvido na região de microporos (abaixo de 2 nm), mas a amostra HTF apresenta grande volume na região de mesoporos (de 2 e 50 nm) e até de macroporo (acima de 50 nm), diferente da amostra HT, que apresenta pouco volume adsorvido, mesmo entre as regiões de mesoporos e macroporos.

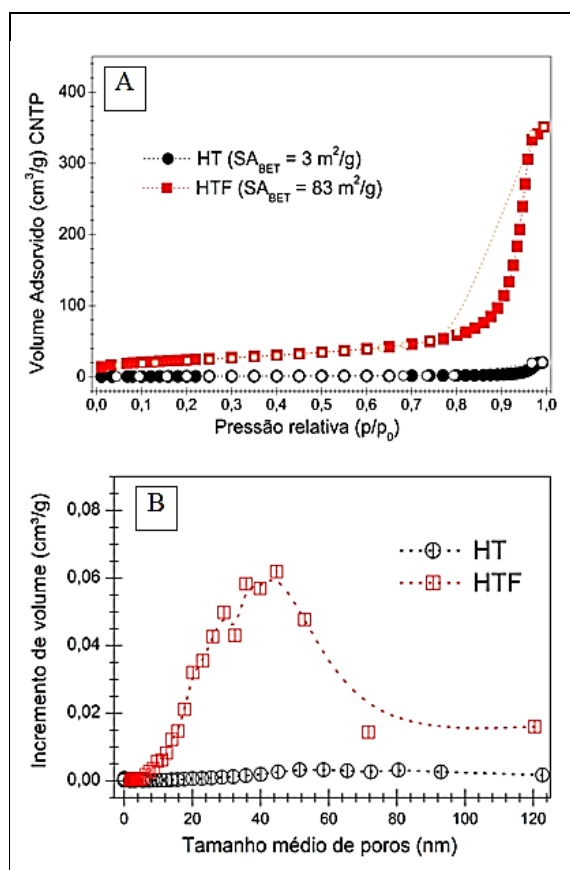


Figura 3. Isotermas de adsorção-dessorção (A) e Distribuição de tamanho de poros BJH (B).

Na Figura 4 são mostradas as curvas de análise térmica. As perdas de massa em cada intervalo de temperatura e as interpretações nas curvas DSC foram baseadas em comportamentos típicos de hidróxidos metálicos e argilas (Reichle et al. 1986; Puttaswamy e Kamath, 1997; Palmer et al. 2009; Barbosa et al. 2017).

A amostra HT (Fig. 4.A) apresenta menor desidratação do espaço interlamelar, com perda de 16,0 % até 230 °C, contra uma perda de 17,0 % para a amostra HTF (Fig. 4.B). Entretanto, ambas as amostras apresentam perdas similares de água originada da desidroxilação das lamelas acima de 230 a 550 °C, mostrando que não há diferenças significativas na proporção entre cátions e hidróxidos na composição lamelar.

Considerando que a condensação de hidróxidos ocorre na superfície externa em temperaturas menores (de 270 e 320 °C) pela facilidade da saída de vapor d'água da estrutura porosa e também em temperaturas maiores (de 330 e 380 °C), quando a desidroxilação ocorre no espaço interlamelar devido à dificuldade de difusão gasosa até liberação do vapor d'água.

Com base nestas informações, é possível inferir que a amostra HTF deva possuir menor quantidade de hidróxidos superficiais do que a amostra HT, uma vez que o pico DTG da amostra HTF para o primeiro estágio de desidroxilação é menor do que o apresentado pela amostra HT.

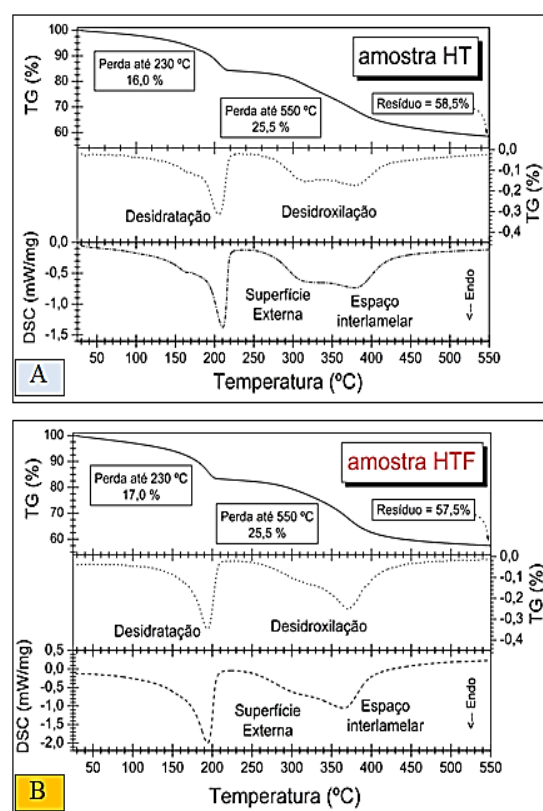


Figura 4. Análise Termogravimétrica das amostras de hidrotalcita: A) HT e B) HTF.

Esse aspecto pode ser notado pela comparação das amplitudes dos picos DTG nestes dois intervalos de temperatura e também entre as amostras, cujos perfis coincidem com os respectivos picos DSC, mostrando que o processo de desidroxilação possui barreira energética definida em cada um de seus estágios.

A diferença de 1 % no resíduo final entre as amostras, 58,5 % para a amostra HT e 57,5 % para a amostra HTF, parece estar associada à diferença da hidratação do espaço interlamelar, devido à diferença proporcional de perda de massa abaixo de 230 °C.

Ao observar os padrões de difração de raios X para as amostras hidrotalcita HT e HTF obtidas por secagem a 100 °C são mostrados na Figura 5, onde é possível observar que ambas as amostras apresentam fase única romboédrica R-3m (JCPDS, 2003), similar à fase de hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio de referência (PDF 89-5434).

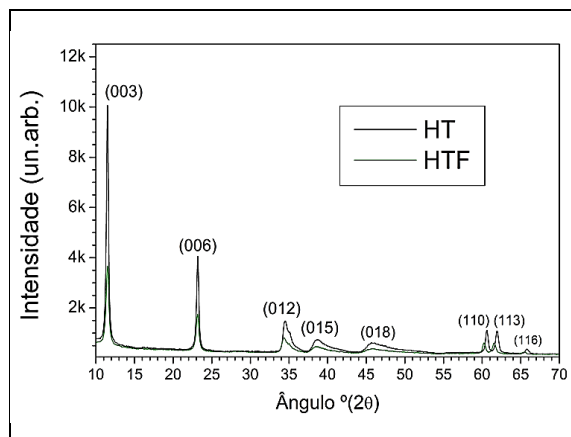


Figura 5. Padrões de difração das amostras HT e HTF e identificação dos picos de difração.

No entanto, a amostra HTF é menos cristalina (picos mais intensos) e mudanças no ordenamento de longa distância acima de 60 °(2θ), onde as posições dos picos estão deslocadas para ângulos menores. Este efeito pode ser visto na Figura 6, incluindo os padrões de difração para as amostras desidratadas.

As posições dos picos de difração da amostra HTF em ângulos menores indica um maior espaçamento interlamelar, devido à relação inversamente proporcional entre espaçamento coplanar e ângulo de difração (Muniz, et al., 2016).

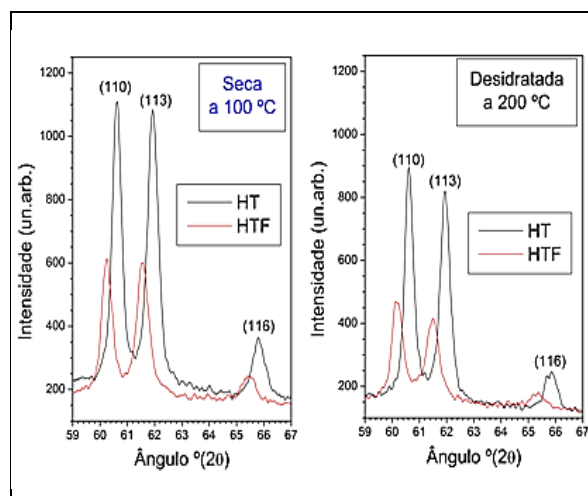


Figura 6. Ampliação dos padrões de difração das amostras HT e HTF secas e desidratadas.

Os espectros de absorção no infravermelho destas amostras são mostrados na Figura 7 e as bandas de absorção foram identificadas por consulta a bibliografia específica (Socrates. 1994; Lopez et al., 1997; Padmaja et al., 2001; Vasconcelos et al., 2012; Mališová et al., 2018; Hossain e Ahmed, 2023).

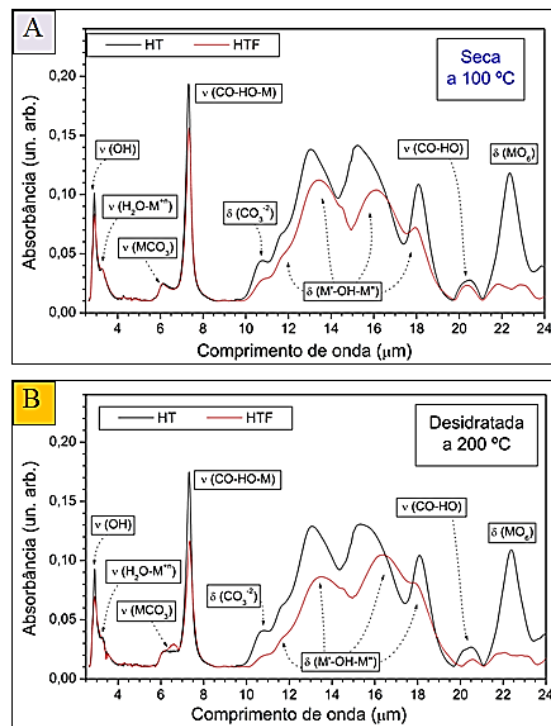


Figura 7. Espectros de absorção no infravermelho das amostras de hidrotalcita HT e HTF obtidas depois de: A) secagem a 100 °C e B) desidratação a 200 °C.

A banda de estiramentos da interação do ânion carbonato monodentado com a superfície de hidróxido metálico no espaço interlamelar, posicionada entre 7,0 a 7,5 μm e designada por ν(CO-HO-M) nos espectros, se mostra a mais intensa e a que menos sofre alterações em função da cossustituição ou temperatura de tratamento, apesar de levemente menos intensa para a amostra HTF.

As bandas de estiramento do grupo hidróxido ν(OH) em 2,1 μm e de interação entre água e superfície metálica ν(H2O-M'') em 2,3, apesar de menos intensas, também pouco se alteram e guardam proporcionalidade com as bandas ν(CO-HO-M) em cada uma das amostras.

Já as bandas de deformação angular do grupo hidróxidos entre diferentes tipos de cátions, designada como δ(M'-OH-M'') nos espectros, aparecem em multiplicidade entre 10,0 a 19 μm, indicando diferentes tipos de distorção influenciadas por diferentes tamanhos iônicos, estados de oxidação e influência dos orbitais d do ferro.



A influência da cossustituição do ferro III também pode ser observada na banda de deformação M-O dos octaedros de óxidos sólidos, designada como $\delta(\text{MO}_6)$ nos espectros e ocorrendo entre 21 e 24 μm .

Na amostra HTF, esta banda aparece menos intensa e desmembrada em duas bandas, indicando haver heterogeneidades nos acoplamentos de octaedros quando o ferro III está presente cossustituindo o alumínio na estrutura lamelar.

É por este motivo que os acoplamentos de hidróxidos entre diferentes tipos de cátions, mostrados pelas bandas $\delta(\text{M}^+-\text{OH}-\text{M}^+)$ nos espectros são afetados na amostra HTF, apresentando deslocamentos para comprimentos de onda maiores.

Analisando as diferenças principais entre os espectros de absorção destas amostras, é notório que as bandas de deformação associadas à estrutura lamelar são alteradas muito mais pela cossustituição do ferro III do que pelo processo de desidratação, o que é observado quando comparamos os espectros das mesmas amostras nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

CONCLUSÃO

O método da coprecipitação em pH constante se mostrou adequado para a obtenção de amostras de hidrotalcita carbonatada com pureza de fases e boa cristalinidade, incluindo estruturas com ferro III cossustituindo o alumínio, como demonstrado pelos padrões de difração de raios X das amostras.

Algumas observações interessantes também puderam ser feitas acerca da influência da cossustituição do ferro III, como o maior grau de hidratação do espaço interlamelar, menor hidroxilação de superfície, que permite a obtenção de um pó muito mais finamente dividido, como observado in loco durante a trituração das amostras.

Este resultado para a amostra HTF é refletido no valor da área específica de superfície e no volume de poros na região de mesoporos, aspectos que podem ser vantajosos para aplicação em catálise, uso em matrizes para intercalação de fármacos e outras similares que requeiram materiais particulados, com mais volume de poros e área específica de superfície.

A cossustituição com ferro III não altera essencialmente a estabilidade térmica da estrutura HDL, mas insere um efeito turbostrático, que desorganiza levemente as lamelas, afetando minimamente a cristalinidade, especialmente como consequência de heterogeneidade estruturais dos octaedros em rede, afetando o acoplamento de espécies interlamelares.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e também com o apoio da UEMS, através de cotas de bolsa PIBAP-UEMS.

Os autores também agradecem à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia de MS (FUNDECT-MS) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos auxílios financeiros concedidos em projetos anteriores para aquisição de materiais de consumo e permanentes.

REFERÊNCIAS

Ahmed, S.; Hussain, C. M. (Eds.). **Green and sustainable advanced materials. Volume 1 - Processing and characterization e volume 2 - Applications**. 1st. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2018.

Allmann, R. The crystal structure of pyroaurite. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 24, n. 7, p. 972–977, 1968.

Barbosa, G. V.; Hisano, C.; Amoresi, R. A. C.; Bertochi, M. A. Z.; Stropa, J. M.; Oliveira, L. C. S.; Cavalheiro, A. A. Características estruturais das hidrotalcitas de magnésio e alumínio modificadas com ferro (III) e cromo (III) sintetizadas pelo método da precipitação por hidróxidos. Ed. Pereira, E. I. A. **Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 2**. Atena Editora, Ponta Grossa/PR, Brasil. p. 76-87, 2019.

Barbosa, G. V.; Zaghe, M. A.; Amoresi, R. A. C.; Silva, M. S.; Cavalheiro, A. A.; SILVA, R. C. L. Structural analysis of magnesium-aluminium hydrotalcites modified with iron III obtained by hydroxide precipitation method. **Materials Sciences and Applications**, v. 8, n. 11, p. 784-797, 2017.

Belloto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaïn, E. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A clue to the structure and Reactivity of spinel-like Mixed Oxides. **The Journal of Physical Chemistry A**. V. 100, p. 8535-8542, 2002.

Benício, L. P. F.; Eulálio, D.; Guimarães, L. M.; Pinto, F. G.; Costa, L. M.; Tronto, J. Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate analyzed by stirred-flow method. **Materials Research**, v. 21, n. 6, p. e20171004, 2018.



Benício, L. P. F.; Silva, R. A.; Lopes, J. A.; Eulálio, D.; Santos, R. M. M.; Aquino, L. A.; Vergütz, L.; Novais, R. F.; Costa, L. M.; Pinto, F. G.; Tronto, J. Hidróxidos duplos lamelares: Nanomateriais para aplicações na agricultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.

Berber, M. R.; Hafez, I. H. Synthesis of a new nitrate-fertilizer form with a controlled release behavior via an incorporation technique into a clay material. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 101, n. 6, p. 751–757, 2018.

Bhatta, L. K. G.; Subramanyam, S.; Chengala, M. D.; Olivera, S.; Venkatesha, K. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. **Journal of Cleaner Production**. V. 103, n. 15, p. 171–196, 2015.

Bocclair, J. W. Braterman, P. S.; Jiang, J.; Lou, S.; Yarberry, F. Layered double hydroxide stability. 2. Formation of Cr (III)-containing layered double hydroxides directly from solution. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 2, p. 303–307, 1999.

Bocclair, J. W.; Braterman, P. S. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. **Chemistry of Materials**. V. 11, p. 298–302, 1999.

Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.

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

Crivello, M.; Pérez, C.; Herrero, E.; Ghione, G.; Casuscelli, S.; Rodríguez-Castellón, E. Characterization of Al-Cu and Al-Cu-Mg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol. **Catalysis Today**. v. 107–108, p. 215–222, 2005.

De Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. Layered double hydroxides: synthesis and post-synthesis modification. In: RIVES, V. (Ed.). **Layered Double Hydroxides: Present and Future**. 1st. ed. New York: Nova Science Publishers, p. 1–39, 2001.

Duan, X.; Evan, D. G. **Layered Double Hydroxides**. Berlin: Springer, v. 119, 2005.

Feitknecht, W. The formation of double hydroxides between bi- and tri-valent metals. **Helvetica Chimica Acta**, v. 25, n. 3, p. 555–569, 1942.

Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C. Layered double hydroxides (LDH). **Developments in Clay Science**. V. 1, p. 1021–1095, 2006.

Forano, C.; Costantino, U.; Prévot, V.; Taviot Gueho, C. Layered double hydroxides (LDH). In: Bergaya, F.; Lagaly, G. (Eds.). **Developments in Clay Science**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., v. 5, p. 745–782, 2013.

Fronzel, C. Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. **American Mineralogist**, v. 26: 295–315. 1941.

Gu, Z.; Atherton, J. J.; Xu, Z. P. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. **Chemical Communications**. v.51, n. 15, p. 3024–3036, 2015.

Haynes, W. N.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. **Handbook of Chemistry and Physics**, 95 th ed. Boca Raton, FL. United States of America, CRC Press, 2015.

He, S.; Han, J.; Shao, M.; Liang, R.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Layered double hydroxides: structure–property relationships. In: R. Dronskowski; Kikkawa, S.; Stein, A. (Eds.). **Handbook of Solid State Chemistry**. 1st. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., p. 541–569, 2017.

Hofmeister, W.; Platen, H. V. Crystal chemistry and atomic order in brucite-related double-layer structures. **Crystallography Reviews**. V. 3, n. 1, p. 3–29, 1992.

Hossain, M. S.; Ahmed, S. FTIR spectrum analysis to predict the crystalline and amorphous phases of hydroxyapatite: a comparison of vibrational motion to reflection. **RSC Advances**. V. 13, n. 21, p. 14625–14630, 2023.

Irving, H.; Williams, R. J. P. The stability of transition-metal complexes. **Journal of Chemical Society**. p. 3192–3210, 1953.

IUPAC - Comission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. **Pure Applied Chemistry**. v. 57, p. 603–619, 1985.

Jaiswal, A.; Gautam, R. K.; Chattopadhyaya, M. C. Layered double hydroxides and the environment: an overview. In: Tiwari, A.; Syväjärvi, M. (Eds.). **Advanced Materials for Agriculture, Food and Environmental Safety**. 1st. ed. [s.l.] Scrivener Publishing LLC, p. 1–26, 2014.

JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards**. International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File, Pennsylvania, 2003.

Kanezaki, E. Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers of Mg and Al Layered double hydroxide on Thermal Stability of Hydrotalcite-Like Layered Structure By means of in Situ High Temperature Powder X-Ray diffraction. **Materials Research Bulletin**. V. 33, p. 773–778, 1998.



- Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 3191-3198, 2002.
- Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 437, p. 3-32, 2013.
- Lei, X.; Jin, M.; Williams, G. R. Layered double hydroxides in the remediation and prevention of water pollution. **Energy and Environment Focus**, v. 3, n. 1, p. 4-22, 2014.
- Lopez, T.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gomez, R.; Ramos, E. DTA-TGA and FTIR Spectroscopies of Sol-Gel Hydrotalcites: Aluminum Source Effect on Physicochemical. **Materials Letters**. V. 31, n. 3-6, p. 311-316, 1997.
- Ma, W.; Zhao, N.; Yang, G.; Tian, L.; Wang, R. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound, **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 20-26, 2011.
- Mališová, M.; Horňáček, M.; Mikulec, J.; Hudec, P.; Jorík, V. FTIR study of hydrotalcite, **Acta Chimica Slovaca**. V. 11, n. 2, p. 147-156, 2018.
- Marsh, H.; Rand, B. Adverse criticism of the use of the t-plot to characterize microporosity. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 33, p. 478-479, 1970.
- Mills, S. J.; Christy, A. G.; Génin, J. M. R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, V. 76, p. 1289-1336, 2012.
- Mills, S. J.; Christy, A. G.; Schmitt, R. T. The creation of neotypes for hydrotalcite. **Mineralogical Magazine**, v. 80, n. 6, p. 1023-1029, 2016.
- Miyata, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 1, p. 50-56, 1980.
- Miyata, S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties - I: the systems $Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^-$, $Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$, $Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^-$, $Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$ and $Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^-$. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, p. 369-375, 1975.
- Miyata, S.; Kumura, T. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. **Chemistry Letters**, n. 8, p. 843-848, 1973.
- Muniz, F. T. L.; Miranda, M. A. R.; Santos, C. M.; Sasaki, J. M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Sec. A: Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p. 385-390, 2016.
- Occelli, M. L.; Robson, H. E. (Eds.). Expanded clays and other microporous solids. In: **Synthesis of Microporous Materials**. 1st. ed. New York: Springer Science+Business Media, LLC. p. 371, 1992.
- Padmaja, P.; Anilkumar, G. M.; Mukundan, P.; Aruldas, G.; Warriar, K. G. K. Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. **International Journal of Inorganic Materials**. V. 3, n.7, p. 693-698, 2001.
- Palmer, S. J.; Spratt, H. J.; Frost, R. L. Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 1, p. 123-129, 2009.
- Peterson, C. L.; Perry, D. L.; Masood, H.; LIN, H.; White, J. L.; Hem, S. L.; Fritsch, C.; Haeusler, F. Characterization of antacid compounds containing both aluminum and magnesium. I. Crystalline powders. **Pharmaceutical Research**, v. 10, n. 7, p. 998-1004, 1993.
- Puttaswamy, N. S.; Kamath, P. V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: a thermogravimetric study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 1941-1945, 1997.
- Reichle, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid States Ionics**, v. 22, p. 135-141, 1986.
- Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral, **Journal of Catalysis**, v. 101, p. 352-359, 1986.
- Rives, V. **Layered Double Hydroxides Present and Future**. 1a ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., 499 p, 2001.
- Rives, V.; Ulibarri, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 181, n. 1, p. 61-120, 1999.
- Sahoo, P.; Ishihara, S.; Yamada, K.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Eisaku, N.; Sasai, R.; Labuta, J.; Ishikawa, D.; Hill, J. P.; Ariga, K.; Bastakoti, B. P.; Yamauchi, U.; Iyi, N. Rapid exchange between atmospheric CO₂ and carbonate anion intercalated within magnesium rich layered double hydroxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**. V. 6, n. 20, p. 18352-18359, 2014.
- Santos, S. S.; Corrêa, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃:



propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**. v. 57 p. 274-280, 2011.

Silva, V.; Mangrich, A. S.; Wypych, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 37, n. 1, p. 821-830, 2014.

Socrates, G. **Infrared characteristic group frequencies: tables and charts**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.

Tao, Q.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Yuan, P.; HE, H. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n.3, p.708-715, 2006.

Taylor, H. F. W. Crystal structure of some double hydroxide minerals. **Mineralogical Magazine**. V. 39, p. 377-389, 1973.

Ulibarri, M. A; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. **Applied Clay Science**. V. 18, n. 1-2, p. 17-27, 2001.

Vasconcelos, D. C. L.; Nunes, E. H. M.; Vasconcelos, W. L. AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 358, n. 11, p. 1374-1379, 2012.

Wiyantoko, B. Kurniawati, P. Purbaningties, T. E. Fatimah, I. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry**. v.17, p. 21-26, 2015.

Zubair, M.; Daud. M.; Mckay, G.; Shehzad, F.; AL-Harthibe. M. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**. v. 143, n. 4, p. 279–292, 2017.