

INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS TÉRMICO E ESTRUTURAL DA ADIÇÃO DE CRÔMIO EM HIDROTALCITA CARBONATADA DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO

Daniel Branco de Moraes¹, Kathely Priscila de Souza Trindade¹, 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. (daniel.cladusbranco@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: A estrutura de Hidróxido Duplo Lamelar da hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio atrai grande atenção por suas propriedades adsorptivas reversíveis em função do pH, além de serem versáteis quanto a modificações, permitindo cossustituições de cátions diversos, visando obter propriedades específicas. Neste trabalho, foram obtidas duas amostras pelo método da coprecipitação em pH constante, investigando os efeitos térmico e estrutural da cossustituição do alumínio por crômio III.

Palavras-chave: Estrutura HDL, Espaço interlamelar, Crômio III, Ordenamento estrutural.

INTRODUÇÃO

As argilas com estrutura HDL (Hidróxido Duplo Lamelar) se forma por processos de recristalização de hidróxidos metálicos pouco solúveis quando são parcialmente substituídos por cátions trivalentes em meio alcalino e presença de ânions polivalentes, como o carbonato, fosfato, borato, entre outros. A composição do Hidróxido Duplo Lamelar em sua forma anidra pode ser representada genericamente pela fórmula $M^{+2}_{(1-x)}M^{+3}_x(OH)_2(CO_3^{2-})_{x/2}$ (Miyata, 1971; Ay et al., 2011; Sahoo et al., 2014; Bhatta et al., 2015; Mills, 2016; Ashtami et al., 2020).

A hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio é a composição mais conhecida, mas apesar de ser possível de ocorrer em ambientes naturais, ainda assim é muito rara, pois exige água aquecida com pH básico, só encontrada geralmente em fontes termais. (Taylor 1973; Deer et al., 2000)

A origem da estrutura HDL das hidrotalcitas naturais se deve à presença simultânea cátions de magnésio originados solubilização parcial de minerais calcários e de cátions de alumínio originados da solubilização de vários minerais, mais comumente, da gibbsita $Al(OH)_3$. Estes minerais alcalinizam o meio e sofrem processo de dissolução-precipitação em presença ânion carbonato, que leva à cristalização e pilarização de uma estrutura característica (Taylor 1973; Hofmeister e Platen, 1992; Duan e Evan, 2005).

A estrutura HDL só é possível devido à baixa solubilidade da mistura de hidróxidos e a carga parcial positiva gerada pela substituição do magnésio divalente por alumínio trivalente, sem mudança da estrutura do sólido, que é regida pela estrutura da brucita $Mg(OH)_2$, com hidróxidos compartilhados entre os cátions de magnésio. Assim, a entrada de cátions de alumínio trivalente não altera a quantidade de hidróxido, mas a carga interna, que adsorve ânions para a compensação de cargas (Feitknecht, 1942; Forano et al., 2006; Tao et al., 2006).

Nas hidrotalcitas naturais, cátions metálicos com estados de oxidação e tamanhos similares podem substituir parcialmente seus constituintes se estiverem presentes no meio alcalino de origem. Mas, o crescimento cristalino da estrutura HDL só ocorre se o ânion interlamelar for polivalente, de modo a ancorar de forma monodentada duas lamelas, estabilizando a estrutura tridimensional HDL (Miyata, 1980; Reichle, 1986; Bocclair e Braterman, 1999; Wiyantoko et al., 2015; Yu et al., 2017).

As hidrotalcitas são susceptíveis a dissolução em pHs neutro-ácidos, mas sua dissolução tem efeito tamponante, entrando em equilíbrio rapidamente e parando o processo de dissolução. Por isso, são materiais aplicáveis em processo de liberação controlada de constituintes, servindo para diversos propósitos (Peterson et al., 1993; Crepaldi e Valim, 1998; Gu et al., 2015).



Apesar de haver tolerância estrutural para a variação do grau de substituição de alumínio, há um intervalo de estabilidade estrutural, com fração molar de cátion trivalente entre 0,25 e 0,33 em relação à fração molar do cátion divalente formador do hidróxido duplo. Valores superiores a 0,33 implicam carga parcial positiva alta e demanda por ânions acima da capacidade de adsorção superficial. Já valores inferiores a 0,25 implicam em quantidade insuficiente de ânion de ancoragem para manter a estrutura pilarizada HDL estável (Miyata, 1975; Kanezaki, 1998; De Roy et al., 2001; Mills et al., 2016; He et al., 2017).

Alguns cátions metálicos, entretanto, especialmente de metais de transição, não são capazes de estabilizar a estrutura HDL, mesmo considerando diversas frações molares entre cátions divalentes e trivalentes e outros ânions interlamelares. Isso ocorre devido à geometria molecular de seus hidróxidos, mas fundamentalmente a susceptibilidade a desidratação para formação de oxi-hidróxidos ou mesmo óxidos em temperatura ambiente, como cobre II, manganês II, ferro III e cromo III. Mas, se adicionados como cossubstituintes isovalentes do magnésio e alumínio em pequenas quantidades, a estrutura HDL pode ser mantida estável (Irving e Williams, 1953; Cavani et al., 1991; Bocclair et al., 1999; Rives e Ulibarri, 1999; Ulibarri et al., 2001; Crivello et al., 2005; Mills et al., 2012; Barbosa et al., 2019).

A espécie ancorada no espaço interlamelar contribui para a resiliência estrutural da hidrotalcita se tiver afinidade química com o constituinte majoritário, no caso, o cátion de magnésio na hidrotalcita de magnésio e alumínio. Por isso, o ânion carbonato, formador do carbonato de magnésio pouco solúvel, acaba sendo preferencialmente adsorvido no espaço interlamelar das hidrotalcitas naturais e também é o escolhido para a cristalização das versões sintéticas (Khan e O'Hare, 2002; Haynes et al., 2015; Zubair et al., 2017; Benício et al., 2018).

Tanto a estrutura, como a composição e o mecanismo de cristalização pode ser mimetizada da natureza, o que significa que o método da coprecipitação (Feitknecht, 1942) é o mais promissor. Mas, a escolha do pH de precipitação, a concentração de cátions, a velocidade e a sequência de adição dos reagentes, temperatura de cristalização, entre outros parâmetros são essenciais neste processo (Miyata e Kumura, 1973; Rives, 2001; Forano et al., 2013; Jaiswal et al., 2014; Ahmed e Hussain, 2018).

No método da coprecipitação, os hidróxidos podem ser formados em uma mistura de cátions previamente preparada, com o ânion hidróxido sendo adicionado conjuntamente com o ânion interlamelar de modo lento e contínuo, uma abordagem denominada de precipitação por elevação de pH. Neste caso, a

estrutura acaba apresentando heterogeneidades devido a precipitação de diferentes estruturas devido a variação do pH do meio. Por isso, a precipitação em pH constante representa melhor a formação das hidrotalcitas naturais, podendo ser feita adicionado solução de cátions de ânions simultaneamente a um terceiro recipiente, uma abordagem denominada de precipitação em pH constante (Crepaldi e Valim, 1998; De Roy et al., 2001; Barbosa et al., 2019).

Apesar da precipitação por elevação de pH gerar estruturas HDL menos cristalinas, processos de recristalização por digestão a quente podem ser usados. Mas, independentemente de maior efetividade na cristalização da estrutura HDL, o método da precipitação em pH constante também requer recristalização, porque os subprodutos da síntese, como cátions de sódio e ânions nitrato ou cloreto, acabam presos no espaço interlamelar, ocupando espaço destinados a coordenação dos ânions carbonatos (Reichle, 1986; Cavani et al., 1991; Occelli e Robson, 1992; Belloto et al., 2002; Barbosa et al., 2018).

De qualquer modo, um processo de purificação é requerido no pós-síntese, pois se os precipitados deixarem a suspensão e forem secos, então alguns sais solúveis acabam por se cristalizar, geralmente cloreto ou nitrato de sódio, comprometendo a estrutura e as propriedades da hidrotalcita. Por este motivo, estruturas cristalinas e puras só são obtidas após um processo de lavagem com água destilada em vários ciclos e controle de condutividade iônica dos filtrados (Jaiswal et al., 2014; Barbosa et al., 2018).

Depois de cristalizados e purificados, os precipitados devem ser secos em temperaturas que variam entre 60 e 120 °C e dependendo da aplicação, uma etapa final de trituração deve ser executada. Para composições de hidrotalcita mais estáveis, como a de magnésio e alumínio, a desidratação da argila só ocorre acima de 120 °C, mesmo assim, apenas na superfície das partículas. A desidratação do espaço interlamelar só começa a ocorrer acima de 180 °C, mas mesmo é reversível se o material for levado a nova recristalização (Kanezaki, 1998; Puttaswamy & Kamath, 1997; Barbosa et al., 2017).

MATERIAL E MÉTODOS

Foi usado o método da coprecipitação em pH constante para a obtenção de duas amostras de hidrotalcita, uma mimetizada da argila natural, com composição $Mg_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$, denominada HTM e outra com 20 mol% de cromo III como cossubstituto do alumínio, denominada de HTMC e com composição $Mg_{0,7}Al_{0,1}Cr_{0,2}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$.

Foram preparadas duas soluções mistas de cátions com razão molar e quantidade requeridas para a obtenção de cada amostra, usando os reagentes aquossolúveis de nitrato de magnésio hexahidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), nitrato de alumínio nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica), ambos para as duas amostras e adicionalmente o reagente de nitrato de crômio III nonahidratado $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) exclusivo para a amostra HTMC.

Em separado, foram preparadas duas soluções com o ânion precipitante de hidróxido e o ânion de intercalação interlamelar carbonato, com iguais concentrações e quantidades de reagentes para a precipitação de ambas as amostras, cada uma delas a serem misturadas com cada uma das soluções mistas de cátions preparadas paralelamente.

Foram usados os reagentes de hidróxido de sódio NaOH (Dinâmica) e de carbonato de sódio Na_2CO_3 (Vetec), dissolvidos em água destilada e homogeneizados imediatamente antes do preparo das amostras para evitar carbonatação ambiente.

Cada amostra foi precipitada adicionando lenta e simultaneamente a solução de cátions e de ânions em um béquer reacional de 1 L com solução de hidróxido de sódio em pH 11 em agitação vigorosa até completa precipitação e a suspensão foi então aquecida até 60 °C para início do processo de digestão a quente, permanecendo nesta condição por 6 h para recristalização dos precipitados.

Após resfriamento até próximo da temperatura ambiente, os béqueres foram vedados com filme plástico e deixados em repouso por 18 h para sedimentação. No dia seguinte, os precipitados foram filtrados em funil de Buchner com auxílio de bomba de vácuo e então lavados com porções de 500 mL de água destilada, com a coleta dos filtrados para controle do processo de purificação.

A remoção dos resíduos solúveis de síntese foi controlada por medidas de pH e condutividade iônica através de um medidor AKSO, modelo 86505, até que os valores medidos se aproximassem dos valores da água destilada usada no procedimento.

Com os precipitados purificados, for então efetuada uma etapa de secagem em estufa a 100 °C por 24 h e uma etapa de trituração em almofariz de porcelana. As amostras foram divididas em três partes iguais e duas delas foram levadas a tratamento térmico adicional, a 300 °C e 450 °C, por 4 h cada patamar, para observar o processo de decomposição da estrutura HDL de cada amostra.

A variação de cores e textura de cada amostra em função dos diferentes tratamentos térmicos pode ser visualizada na Figura 1.



Figura 1. Aspectos das amostras HMT e HTMC secas a 100 °C e calcinadas a 300 °C e 450 °C.

As amostras obtidas por secagem a 100 °C por 24 h foram analisadas quanto à morfologia através da técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77K, com um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP2010.

As isotermas obtidas foram então usadas para o cálculo da área específica superficial pelo método BET (Marsh e Rand, 1970) e de volume adsorvido em função do tamanho de poros, baseado no método BJH (Landers et al., 2013).

Estas mesmas amostras secas a 100 °C foram também analisadas por termogravimetria usando cadinhos de platina como porta amostras e submetidas a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em fluxo de ar sintético de 60 mL min⁻¹. Para estas análises, foi usado um equipamento da marca TA Instruments, equipado com módulo TGA-Q50.

Os valores de massa em função da variação da temperatura foram convertidos para porcentagem de perda de massa (TG), sendo estas curvas submetidas à derivação em função da temperatura para obtenção das respectivas curvas DTG.

Já as análises estruturais foram realizadas para ambas as amostras em cada tratamento térmico. Foram obtidos padrões de difração de raios X usando um equipamento Siemens D5005, com radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ filtrado com ferro, varredura $\theta/2\theta$ de 20 a 70 °(2 θ) e com passo de 0,02 °(2 θ).

Os padrões de difração obtidos foram então comparados com padrões de difração de estruturas HDL e possíveis fases secundárias destes sistemas de óxidos e hidróxidos com base nos arquivos do banco de dados de difração JCPDS (2003).

Para observar aspectos de hidratação e carbonatação das amostras em função da composição e do tratamento térmico, foram realizadas análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, obtendo-se 64 ciclos com resolução de 2 cm^{-1} no intervalo de comprimento de onda de 2,5 a $24\text{ }\mu\text{m}$ para obtenção dos espectros de absorção. Para estas análises foi usado um equipamento da marca Bruker, modelo Vertex 70.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos de controle do procedimento de purificação das amostras são mostrados na Figura 2. Nas curvas da Fig. 2.A, referente a variação do pH dos filtrados, observa-se que ambas as amostras apresentam um decréscimo do pH dos filtrados para valores próximos ao da água destilada ($\text{pH} = 7,6$) usada no processo de lavagem partir do 6º ciclo, permanecendo constante até o 10º ciclo.

Valores abaixo deste patamar não são possíveis, pois o produto de solubilidade destes sólidos hidroxilados gera um efeito tamponante e usar mais ciclos de lavagem só aumenta a dissolução dos precipitados.

Entretanto, é possível observar que a amostra contendo crômio (HTMC) tem uma redução acentuada no primeiro ciclo de lavagem e depois reduz a queda até o 3º ciclo. Isso contrasta com a amostra HTM, que inicialmente tem pouco decréscimo de pH e depois apresenta redução mais acentuada até o 5º ciclo.

Como a redução de pH dos filtrados está relacionada com a remoção do excesso de NaOH usado como precipitante, pois o sal solúvel de nitrato de sódio é neutro e não influencia no pH, a amostra HTMC parece ter uma morfologia mais aberta, permitindo a remoção mais eficiente de cátions de sódio associados ao grupos hidróxidos logo no início.

Este efeito também aparece nos perfis das curvas de condutividade iônica dos filtrados (Fig. 2.B). É possível observar que a queda da condutividade no primeiro ciclo de lavagem da amostra HTMC responde a redução de carga iônica com a remoção de hidróxido de sódio, observada na curva de pH e o mesmo perfil aparece nos ciclos intermediários, comparado com a variação de pH desta amostra. Como o patamar final da curva de condutividade da amostra HTMC é maior, é possível atribuir este comportamento a uma redução da solubilidade desta amostra em relação à amostra HTM.

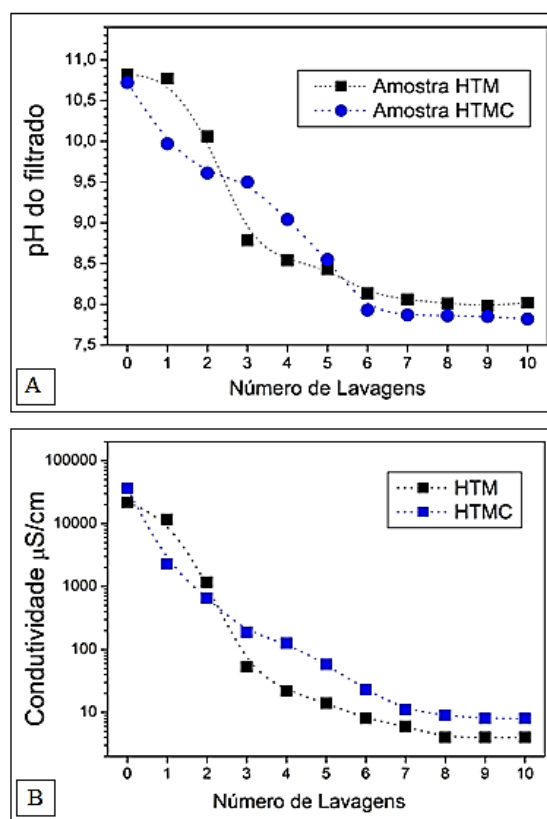


Figura 2. Controle multiparâmetro dos filtrados durante o processo de purificação das amostras HTM e HTMC: a) pH e b) Condutividade iônica.

As isotermas de adsorção-dessorção das amostras secas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com um perfil do tipo IV (IUPAC, 1985), mas somente as amostras HTMC apresenta histerese em pressão relativa intermediária, associada à presença de mesoporos (Fig. 3.A).

A amostra HTM apresenta aumento de volume adsorvido apenas na pressão de saturação ($P/P_0 = 1$), indicando menor volume de poros. Este aspecto pode ser observado nas curvas de distribuição tamanho de poros (Fig. 3.B) e também pelas áreas superficiais BET junto aos nomes das amostras na Fig. 3.A.

As curvas de distribuição de tamanho de poros BJH mostradas na Figura 3.B mostra que nenhuma das amostras apresenta volume adsorvido na região de microporos ($< 2\text{ nm}$). Na verdade, nenhuma delas exibe porosidade abaixo de 20 nm , mostrando se tratar de sólidos com porosidade híbrida entre mesoporos (de 2 e 50 nm) e macroporos ($> 50\text{ nm}$).

Apesar de menor volume de poros, a amostra HTM apresenta predominância de mesoporos, enquanto a amostra HTMC tende a um aumento contínuo do volume de macroporos, quanto maiores se tornam os poros da amostra, se caracterizando como um sólido predominantemente macroporoso.

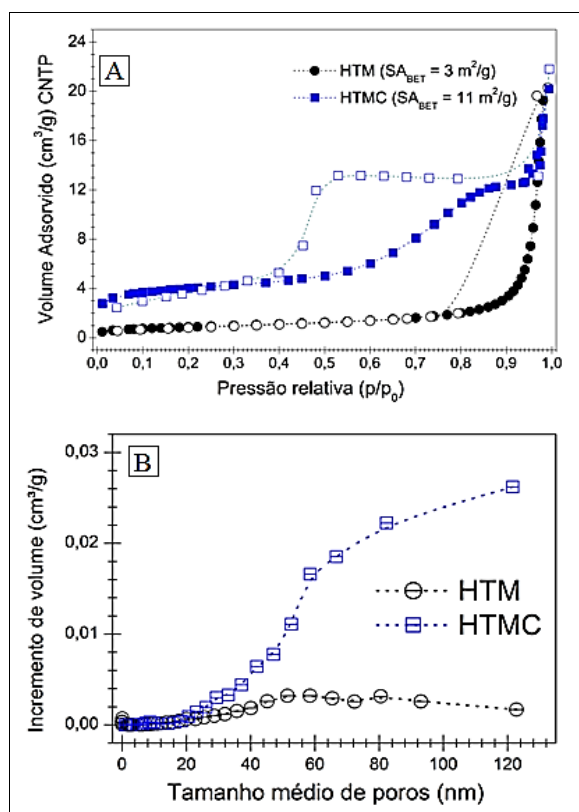


Figura 3. Isotermas de adsorção-dessorção (A) e Distribuição de tamanho de poros BJH (B).

As análises termogravimétricas destas amostras são mostradas na Figura 4. As interpretações das origens das perdas de massa observadas se baseiam em dados similares da literatura (Puttaswamy e Kamath, 1997; Palmer et al. 2009; Barbosa et al. 2017).

A amostra HTM (Fig. 4.A) apresenta maior hidratação do espaço interlamelar, com 16,0 % de perda até 230 °C, contra uma perda de 15,2 % para a amostra HTMC (Fig. 4.B), que se finaliza em 200 °C. Isso indica que a cossustituição com crômio reduz o grau de hidratação do espaço interlamelar da estrutura HDL e também a resiliência à desidratação.

Como a segunda perda de massa se refere ao processo de desidroxilação das lamelas e ocorre normalmente em dois estágios na hidrotalcita sem cossustituições é possível inferir um aspecto importante associado à hidroxilação de superfície da amostra HTMC.

O primeiro estágio de desidroxilação por condensação de hidroxilas vicinais da superfície externa das partículas de argila, entre 270 e 320 °C, facilitada pela ausência de pressão de vapor característica do interior de poros ou espaço interlamelar. Por isso, o segundo estágio, associado à desidroxilação do espaço interlamelar ocorre em temperaturas maiores, entre 370 e 430 °C.

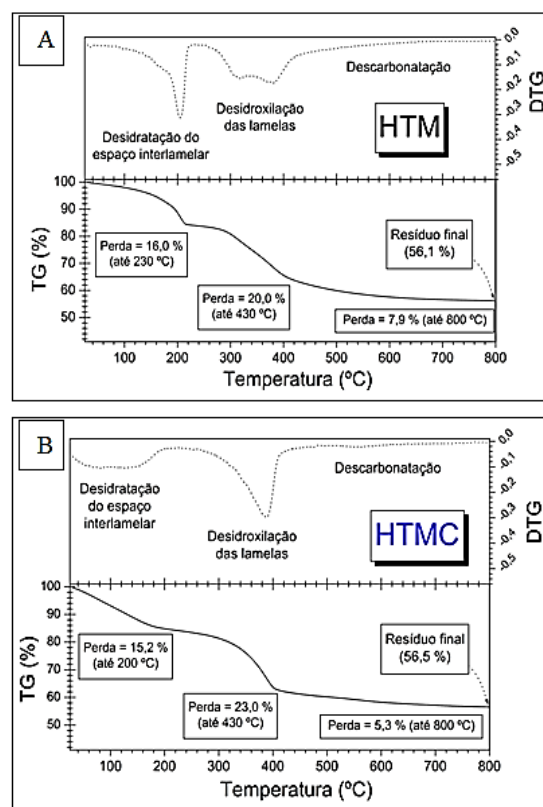


Figura 3. Análise Termogravimétrica das amostras de hidrotalcita: A) HTM e B) HTMC.

Pelas curvas DTG se observa que o primeiro estágio da desidroxilação da amostra HTM ocorre no intervalo de temperatura característico e se separa do segundo estágio, que também ocorre no intervalo de temperatura esperado. Mas, na amostra HTMC, o primeiro estágio é incipiente e aparece apenas como um ombro do pico DTG do segundo estágio.

Como a perda de massa por condensação de hidroxilas da amostra HTMC está mais localizada no intervalo de temperatura do segundo estágio, pode-se inferir que amostra contendo crômio possui maior resiliência à desidroxilação de superfície.

A descarbonatação que ocorre acima de 430 °C também revela que amostra HTMC possui menos carbonato interlamelar (perda de massa de 5,3 %) do que a amostra HTM (perda de massa de 7,9 %).

Pelos padrões de difração de raios X das amostras de hidrotalcita HTM e HTMC obtidas nas diferentes temperaturas de tratamento térmico (Figura 5) se observa que somente a amostra HTM seca a 100 °C (Fig. 5.A) apresenta fase única cristalina com estrutura romboédrica R-3m, de acordo com o banco de dados de difração JCPDS (2003), com grande similaridade de perfil com a fase de hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio de referência (PDF 89-5434) deste banco de dados.

A amostra HTMC correspondente a mesma temperatura de tratamento térmico apresenta picos alargados e baixa intensidade, apesar de posicionados nos mesmo ângulos de difração características da fase de hidrotalcita romboédrica R-3m. Isto indica que o crômio afeta o ordenamento estrutural da estrutura HDL, mais acentuadamente para o ordenamento de longo alcance, mostrado pela ausência de picos de difração acima de $50^\circ(2\theta)$.

Observa-se que os picos da amostra HTMC também estão ligeiramente deslocados para ângulos menores, indicando expansão dos octaedros e do espaçamento interlamelar, dada a relação inversa distância coplanar e ângulo de difração (Muniz, et al., 2016), apesar da estrutura HDL nitidamente desordenada.

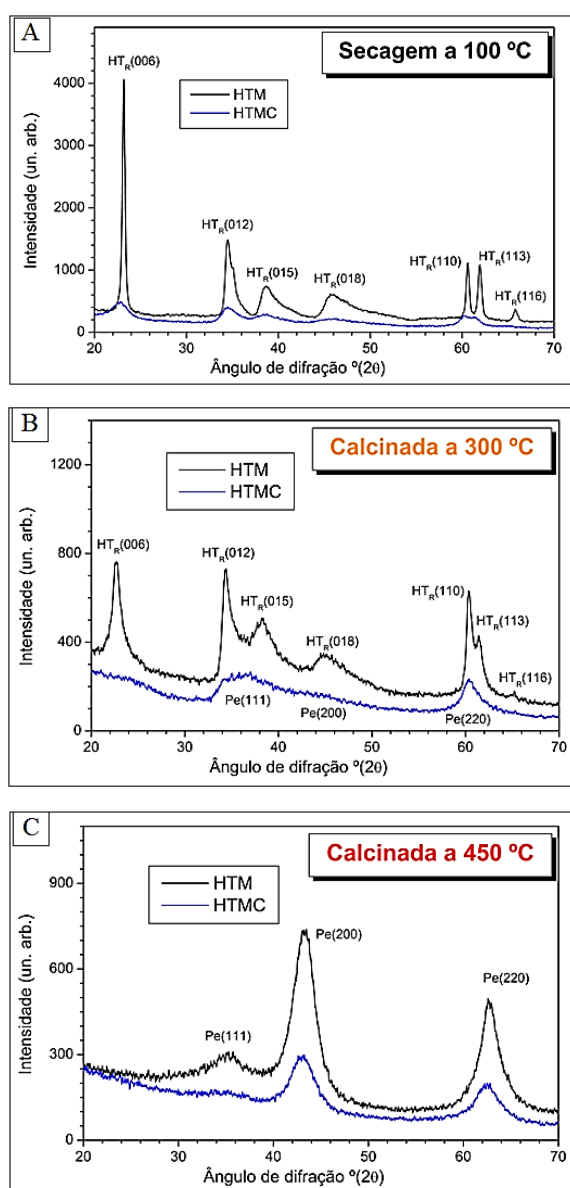


Figura 5. Padrões de difração das amostras HTM e HTMC nas temperaturas de tratamento térmico de: A) 100 °C, B) 300 °C e C) 450 °C.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras para 300 °C (Fig. 5.B) sofrem decomposição, com perda significativa de intensidade dos picos e surgimento de picos alargados de fase periclase característica de mistura de óxidos rica em óxido de magnésio (PDF 45-946), a qual se torna majoritária na temperatura de tratamento de 450 °C (Fig. 5.C).

Observa-se que a amostra HTM apresenta maior resiliência a decomposição térmica a 300 °C, ainda apresentando predominância de picos da fase romboédrica R-3m, apesar de bem alargados e com sobreposições de picos da fase periclase.

Na Figura 6 são mostrados os espectros de absorção no infravermelho destas amostras. A identificação das bandas de absorção foi feita com base em consulta em bibliografia especializada diversa, buscando informações sobre compostos com composições pertinentes às presentes nas amostras em estudo neste trabalho (Socrates. 1994; Vasconcelos et al., 2012; Mališová et al., 2018; Hossain e Ahmed, 2023).

Nas amostras tratadas a 100 °C (Fig. 6.A), observou-se que a banda posicionada em 2,1 μm , referente ao estiramento do grupo hidróxido $\nu(\text{OH})$ aparece mais intensa na amostra HTM, indicando maior grau de hidratação nesta amostra. Com o processo de decomposição da estrutura lamelar na temperatura de 300 °C (Fig. 6.B), esta banda perde intensidade.

Já a banda posicionada em 2,3 μm ($\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{M}^{II})$) se refere à interação entre água e superfície metálica e aparece um pouco mais intensa na amostra HTMC, indicando diferenças na coordenação das moléculas de água com a superfície alterada lamelar alterada pelo crômio III. Com a decomposição da estrutura lamelar na temperatura de 300 °C, ela desaparece.

Merece atenção também a banda designada como $\nu(\text{CO}-\text{HO}-\text{M})$, posicionada entre 7,0 a 7,5 μm , referente aos estiramentos da interação do ânion carbonato monodentado com a superfície de hidróxido metálico no espaço interlamelar, que é a mais intensa nas amostras secas a 100 °C e a que mais sofre redução de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico, com maior efeito na amostra HTMC.

Já as múltiplas bandas de deformação angular dos grupos hidróxidos da superfície lamelar interagindo com diferentes tipos de cátions, designada como $\delta(\text{M}^{II}-\text{OH}-\text{M}^{II})$, distribuídas entre 10,0 a 19 μm , indicam o efeito acentuado da presença de crômio nas lamelas. Este mesmo efeito desestruturante do crômio também é observado na banda de deformação M-O dos octaedros de óxidos sólidos, designada como $\delta(\text{MO}_6)$ nos espectros entre 21 e 24 μm .

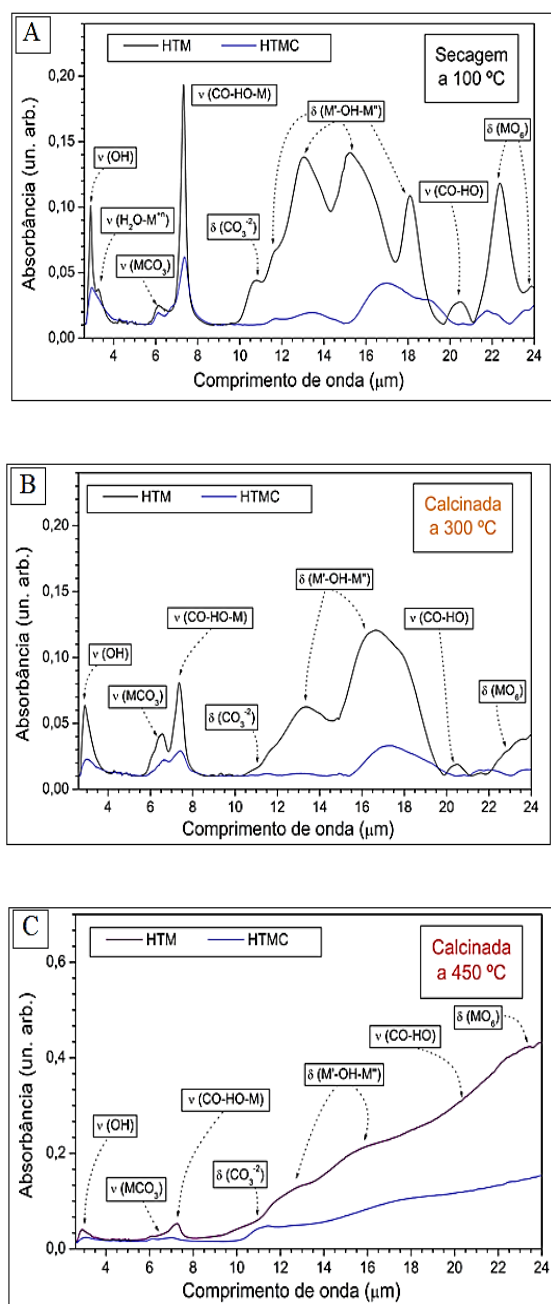


Figura 6. Espectros de infravermelho das amostras HTM e HTMC tratadas termicamente nas temperaturas de: A) 100 °C, B) 300 °C e C) 450 °C.

Com a decomposição da estrutura HDL e a consequente formação da fase periclase em 450 °C, este conjunto de bandas tendem a se sobrepor, formando um contínuo de bandas, refletindo a ressonância de vibrações em rede da mistura de óxidos metálicos, contendo alguns grupos hidróxidos superficiais e carbonatos bidentados associados aos cátions de magnésio.

Ainda assim, a amostra HTM guarda algumas características da estrutura HDL em decomposição, com pequenas bandas sobressalentes nas posições típicas observadas na estrutura HDL da amostra calcinada a 300 °C, o que não ocorre com a amostra HTMC nas mesmas condições de tratamento térmico.

Tanto a banda de estiramento de carbonato metálico bidentado $\nu(\text{MCO}_3)$, em 6,5 μm , como a banda de deformação do ânion carbonato no espaço interlamelar $\delta(\text{CO}_3^{2-})$, aparecem menos intensas na amostra HTMC em qualquer temperatura de tratamento térmico, corroborando o resultado da menor perda de massa de descarbonatação observado por análise termogravimétrica.

CONCLUSÃO

O estudo térmico e estrutural promovido nas amostras de hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio para averiguar os efeitos da cossustituição do alumínio com cromo III mostrou haver significativo efeito desordenador das lamelas e do espaço interlamelar.

Parte destes resultados parece estar relacionada à menor afinidade química do cromo com ânions carbonatos hidratado, menor resistência térmica de seu hidróxido à desidroxilação. Devido à rápida decomposição da estrutura lamelar na amostra cossustituída com cromo é possível inferir que os ângulos formados pelos grupos hidróxidos nos octaedros são tensionados nos octaedros com cromo, muito provavelmente devido à geometria molecular imposta por este cátion metálico de transição.

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.

Ashtami, J.; Joseph, X.; Akhil, V.; Athira, S. S.; Mohanan, P. V. 2D Layered double hydroxides. In: Inamuddin et al. (Eds.). **Layered 2D advanced materials and their allied applications**. 1st. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 249–281, 2020.

Ay, A. N.; Zümreoglu-Karan, B.; Temel, A.; Mafra, L. Layered double hydroxides with interlayer borate anions: a critical evaluation of synthesis methodology and pH-independent orientations in nano-galleries. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 308-316, 2011.

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.; Meirelles, J. S.; Oliveira, L. C. S.; Amoresi, R. A. C.; Zaghet, M. A.; Cavalheiro, A. A.; SILVA, R. C. L. Influence of Chromium (III) Insertion on the Thermal Stability of Carbonated Magnesium and Aluminum Hydrotalcites Synthesized by the Hydroxide Coprecipitation Method. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. V. 10, p. 72-77, 2018.

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.

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.

Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução**. 727p. 2 ed. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2000.

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.

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 - Commission 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.
- 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.
- Miyata, S.; Kumura, T.; Hattori, H.; Tanabe, K. Physico-chemical properties and structure of magnesite-alumina. **Nippon Kagaku zasshi**, v. 92, n. 6, p. 514–519, 1971.
- 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.
- 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.

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.

Yu, J.; Wang, Q.; O'hare, D.; Sun, L. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications. **Chemical Society Reviews**. v. 46, n. 19, p. 5950-5974, 2017.

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.