

COMPARAÇÃO ESTRUTURAL ENTRE AMOSTRAS DE MATERIAIS TIPO HIDROTALCITA OBTIDAS A PARTIR DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE

Luciano H. Chagas, Stephane B. P. de Farias, Alexandre A. Leitão e Renata Diniz*

Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, s/n, 36036-900 Juiz de Fora - MG, Brasil

Sandra S. X. Chiaro

PETROBRAS-CENPES, Av. Prof. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária - Ilha do Fundão, 21941-915 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Nivaldo L. Speziali

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Heitor A. de Abreu e Wagner N. Mussel

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 30/7/11; aceito em 14/12/11; publicado na web em 23/3/12

STRUCTURAL COMPARISON BETWEEN SAMPLES OF HYDROTALCITE-LIKE MATERIALS OBTAINED FROM DIFFERENT SYNTHESIS ROUTE. Three samples of hydrotalcite-like materials (HTC) were synthesized and their structural characteristics were compared with two HTCs obtained commercially. Thermal analyses, FT-IR, PXRD and textural analyses were used to investigate the structural differences between commercial and synthetic samples. Particularly, the memory effect was observed at temperature higher than 600 °C. The Rietveld refinements were obtained with expressive accuracy and the statistical parameters of goodness of fit are quite satisfactory. In conclusion, the procedures adopted in synthesis of HTC produced crystalline materials with high surface area materials.

Keywords: layered double hydroxides; catalysts supports; Rietveld refinement.

INTRODUÇÃO

A produção de catalisadores e suportes para catalisadores de hidrotratamento (HDT) de frações de petróleo é um mercado que movimenta bilhões de dólares anualmente. O HDT consiste em uma série de processos nos quais frações de petróleo são tratadas com hidrogênio visando melhorar a qualidade dos produtos através da remoção de componentes indesejáveis, tais como compostos nitrogenados, sulfurados, oxigenados e outros.¹ Dentre as etapas do HDT, um importante processo é a hidrodessulfurização (HDS), que consiste em diminuir a concentração de enxofre em determinadas frações do petróleo, particularmente gasolina e destilados médios. Devido à importância do hidrotratamento para a indústria de petróleo, o processo precisa ser versátil para aceitar cargas dos mais variados tipos e qualidades e ser eficiente, de maneira tal que os produtos finais atendam às especificações ambientais cada vez mais rigorosas. A busca por materiais que permitam a produção de combustíveis limpos e baratos é objeto de interesse de vários grupos de pesquisa.²

A presença de compostos sulfurados em frações de petróleo é altamente indesejável, devido à ação corrosiva e poluição atmosférica promovida por gases gerados durante a combustão, tais como SO₂ e SO₃. Com isso, um rigoroso controle destes poluentes emitidos por automóveis tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados em combustíveis, sobretudo gasolina e diesel.³ A questão chave é a remoção dos compostos de enxofre e a preservação dos compostos responsáveis pela octanagem da gasolina, neste caso as olefinas. Os catalisadores mais usados para esse fim são constituídos de sulfetos de cobalto-molibdênio (CoMoS_x) suportados em óxidos como a alumina (Al₂O₃).⁴

O processo de HDS, por utilizar o H₂, sofre competição com a hidrogenação de olefinas. Como os compostos olefinicos são responsáveis pela octanagem da gasolina, tal competição se configura como um problema, pois diminui a qualidade do produto.⁵ Dessa maneira, é interessante buscar catalisadores mais seletivos. Os catalisadores à base de CoMoS_x têm se mostrado com menor atividade hidrogenante e, por isso, um esforço maior tem sido devotado à pesquisa de suportes que levem nanopartículas desse material a terem uma maior atividade e melhor relação dessulfurização/hidrogenação. O uso de hidróxidos duplos lamelares, também chamados de compostos tipo hidrotalcita (HTC), tem mostrado grande importância tecnológica na obtenção de novos materiais catalíticos para HDT. O mineral hidrotalcita é um hidróxido duplo com estrutura lamelar e uma argila aniônica de ocorrência natural, que possui estrutura tipo brucita [Mg(OH)₂] e fórmula molecular Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O.⁶ A possível substituição dos cátions Mg²⁺ e Al³⁺ por outros íons metálicos permite a obtenção de uma gama imensa de materiais a serem explorados. A calcinação desse tipo de material conduz à formação de óxidos mistos de elevada área superficial e, além disso, suportes derivados de HTC são capazes de resistir a altas temperaturas e possuem um caráter básico maior que os suportes convencionais (Al₂O₃), podendo atribuir características interessantes ao catalisador final.

Na maioria dos casos, a produção de HTC requer um rigoroso controle de temperatura, agitação e pH a fim de evitar a formação de impurezas, tais como hidróxidos simples.⁷ No caso das indústrias, esses procedimentos podem elevar o preço do produto final. Geralmente a produção de HTC ocorre pelo método de coprecipitação, que consiste em adicionar lentamente uma solução contendo os íons metálicos M²⁺ e M³⁺ sobre uma solução contendo os íons hidroxila (geralmente NaOH) e o ânion a ser intercalado.⁸ Usualmente este processo leva à formação de compostos com baixa cristalinidade e alta área específica após a calcinação. Porém, mesmo após lavagem

*e-mail: renata.diniz@ufjf.edu.br

exaustiva o material costuma apresentar traços de sódio (devido aos reagentes utilizados). Em determinados processos catalíticos a presença de sódio é indesejável, pois este pode interagir fortemente com os sítios ácidos da superfície do catalisador e contaminá-lo, diminuindo sua atividade.

Uma alternativa para obtenção de HTC intercaladas por íons carbonato é a síntese por hidrólise de ureia. Neste método, a solução contendo os íons metálicos é misturada a uma solução de ureia e a mistura é mantida a temperaturas em torno de 100 °C por várias horas.⁹ A hidrólise da ureia gera os íons carbonato e hidroxila lamelares. O processo ocorre com pH aproximadamente igual a 9 e garante a obtenção de materiais livres de impurezas. Geralmente este método leva à formação de materiais com cristalinidade superior aos materiais gerados por coprecipitação. Sabendo-se que a cristalinidade de um material está diretamente relacionada à sua área específica, o método utilizado para produzir HTC deve ser escolhido com critério a fim de que os materiais obtidos estejam sem impurezas e com a maior área específica possível, para facilitar a dispersão das partículas catalíticas sobre o suporte.

Neste trabalho, relata-se a síntese e caracterização de duas amostras de HTC sintetizadas por coprecipitação e hidrólise de ureia, respectivamente, e a comparação de suas características estruturais com duas amostras comerciais.

PARTE EXPERIMENTAL

A amostra sintetizada por coprecipitação foi denominada MgAlc e parte do sólido formado foi submetido a tratamento hidrotérmico, chamado de MgAlch. O material obtido através da síntese por hidrólise de ureia foi denominado MgAlu. As amostras comerciais, denominadas HTC1 e HTC2, foram cedidas pela Petrobras-Cenpes. A amostra HTC1 não sofreu nenhum tipo de tratamento prévio às análises e a amostra HTC2 foi submetida a tratamento hidrotérmico em solução 9% de NH₄OH a 200 °C por 3 h e depois seca a 120 °C por 3 h.

Foram realizadas medidas de absorção atômica e CHN para determinar as composições químicas das amostras HTC1, HTC2 e MgAlch. As medidas de análise elementar (CHN) foram realizadas no equipamento Perkin-Elmer 2400, na Central Analítica da Universidade de São Paulo. As medidas de absorção atômica foram realizadas no espectrômetro modelo Hitachi-Z8200 com ionização por chama, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Síntese por coprecipitação

Cinquenta mililitros de uma solução aquosa contendo Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,032 mol) e Al(NO₃)₃·9H₂O (0,016 mol) foram adicionados lentamente (aproximadamente 10 mL/min) a 200 mL de solução aquosa de uma mistura de NaOH (0,04 mol) e Na₂CO₃ (0,01 mol). Durante a adição, sob agitação vigorosa, formou-se uma suspensão branca. Ao final da adição a suspensão branca permaneceu sob agitação por 12 h. O material resultante (sólido branco) foi filtrado e lavado até obtenção de pH neutro. Então, parte da amostra foi seca a temperatura ambiente em um dessecador e denominada MgAlc. Outra parte foi levada a um recipiente de teflon e acondicionada em uma cápsula de aço para ser submetida a tratamento hidrotérmico a 120 °C durante 24 h. Após o tratamento hidrotérmico o material foi seco a temperatura ambiente em um dessecador e denominado MgAlch.

Síntese por hidrólise de ureia

Um método similar ao seguido por Benito *et al.*¹⁰ foi utilizado.

Dez mL de uma solução contendo 0,5 mol L⁻¹ de Mg(NO₃)₂·6H₂O e Al(NO₃)₃·9H₂O com relação molar Mg²⁺/Al³⁺ igual a 2, foi misturada a uma solução de ureia (adicionada para atingir uma razão ureia/íons metálicos de 10) e foi colocada em um recipiente de teflon em uma estufa. A mistura foi aquecida da temperatura ambiente até 120 °C em 2 h e essa temperatura foi mantida por 20 h. Após o resfriamento da amostra à temperatura ambiente, o precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até se obter pH neutro. Finalmente, o sólido foi seco em temperatura ambiente em um dessecador durante 7 dias. A amostra foi denominada MgAlu.

Análise termogravimétrica

As amostras foram submetidas, sem tratamento prévio para retirada de água fisissorvida, a análises termogravimétricas (TGA/DTA) em um equipamento Shimadzu TG 60, sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 750 °C.

Análise por espectroscopia vibracional no infravermelho

Espectros de absorção na região do infravermelho, de todas as amostras, foram obtidos, utilizando-se um aparelho Bomem MB 102, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, usando KBr como suporte e resolução espectral de 4 cm⁻¹.

Difração de Raios X (DRX)

As amostras HTC1, HTC2, MgAlch e MgAlu foram analisadas em um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, equipado com geometria de Bragg-Brentano, monocromador de grafite e tubo de cobre (CuKα, λ = 1,5406 Å). Para a amostra HTC1 a medida foi realizada de 9 a 100° em 2θ com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 18 s por passo. O resíduo da análise termogravimétrica desta amostra permaneceu exposto ao ar por 2 semanas e foi submetido à análise por DRX, na região de 5 a 65° em 2θ, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 1 s. Além disso, a amostra HTC1 foi calcinada a 1200 °C durante 2 h e o produto da calcinação foi analisado por DRX, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 1 s na região de 5 a 70° em 2θ. As mesmas condições de medida foram usadas para as amostras HTC2, MgAlch e MgAlu.

A amostra MgAlc teve a medida de DRX realizada na região de 5 a 70° em 2θ, com passo angular de 0,05° e tempo de contagem de 1 s por passo angular em um difratômetro Rigaku, modelo Geiger Flex, com radiação CuKα e monocromador de grafite. Buscando melhor resolução de picos, foram coletados dados de difração em temperatura ambiente para a amostra MgAlch, usando um equipamento Siemens D500 com radiação CuKα. A medida foi realizada no intervalo angular de 5 a 90° em 2θ, com passo de 0,02° a cada 15 s.

Área específica

Para todas as amostras, a área específica e o volume e tamanho de poros foram determinados utilizando os métodos de BET e BJH,^{11,12} respectivamente, a partir de dados de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C, em um equipamento Tristar 3000 da Micromeritics. Antes das análises todas as amostras foram calcinadas a 500 °C por 3 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as análises químicas, a fórmula molecular proposta para a amostra HTC1 é [Mg_{0,64}Al_{0,36}(OH)₂](CO₃)_{0,18}·0,75H₂O + 0,50AlO(OH), considerando duas fases cristalinas. Para as

amostras HTC2 e MgAlch a fórmula proposta é $[Mg_{0,64}Al_{0,36}(OH)_2](CO_3)_{0,18} \cdot 0,60H_2O$. Na Tabela 1 encontram-se os valores calculados e observados, mostrando concordância entre o proposto e o obtido experimentalmente.

Tabela 1. Análise química para as amostras HTC1, HTC2 e MgAlch (%-massa)

| | HTC1 | | HTC2 | | MgAlch | |
|----|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. |
| C | 1,77 | 1,89 | 2,68 | 4,25 | 2,68 | 2,75 |
| H | 3,56 | 3,54 | 3,97 | 4,10 | 3,97 | 3,43 |
| Mg | 14,22 | 11,23 | 19,03 | 24,13 | 19,03 | 17,55 |
| Al | 20,00 | 20,08 | 12,05 | 11,81 | 12,05 | 11,29 |

A decomposição térmica de hidróxidos lamelares contendo carbonatos é extremamente discutida na literatura.¹³⁻¹⁸ As curvas TGA das amostras são mostradas na Figura 1a. As amostras HTC1 e MgAlc apresentam características comuns entre si, com dois principais estágios de perda de massa. O primeiro vai de 30 a 250 °C e a perda de aproximadamente 13% da massa inicial é atribuída à saída de moléculas de água adsorvidas na superfície do material, além de moléculas de água presentes nos espaços interlamelares. No segundo estágio ocorre a decarbonatação (perda de CO₂, devido à decomposição dos íons carbonato), seguida de desidroxilação (causada pela condensação dos grupos hidroxila). Acima de 450 °C observa-se um patamar, contendo aproximadamente 33% da massa inicial, devido aos resíduos do tratamento térmico. Esse valor é atribuído à formação de óxido misto (MgAl₂O₄, 29,7%) e material amorfo. Os perfis DTA (Figura 1b) corroboram os resultados de TGA, exibindo dois eventos endotérmicos largos, com mínimos em torno de 200 e 360 °C, respectivamente. Para as demais amostras o valor calculado para a primeira perda de massa é de 11% e o valor médio observado é de aproximadamente 11,5%, mostrando um bom acordo dos dados. Pode ser visto que as perdas de massa ocorrem em temperaturas maiores que as perdas das amostras HTC1 e MgAlc, mostrando que tanto as moléculas de água interlamelares quanto os íons carbonato interagem mais fortemente com as lamelas. Os perfis DTA exibem três picos endotérmicos bem definidos em 220, 315 e 425 °C característicos de evolução de moléculas de água, decarbonatação e desidroxilação, respectivamente. Esse processo leva ao colapso da estrutura lamelar e ocorre a formação de óxido misto do tipo espinélio (MgAl₂O₄) como resíduo.

Os espectros vibracionais são mostrados na Figura 2 e exibem características semelhantes a espectros de compostos similares, com bandas de absorção alargadas devido à presença de moléculas de água na estrutura.^{19,20} As principais bandas estão relacionadas à presença dos ânions carbonato e de moléculas de água. A banda de absorção forte e larga centrada em 3450 cm⁻¹ é devida à contribuição dos modos de estiramento assimétrico dos grupos hidroxilas (ν_{OH}) das lamelas e das moléculas de água interlamelares.²⁰ O ombro em 3085 cm⁻¹, mais evidente nos espectros das amostras HTC2 e MgAlch, é característico do estiramento simétrico ν_{OH} de moléculas de água interagindo por ligação de hidrogênio com os íons carbonato interlamelares. Este fato indica que há maior interação do tipo ligação de hidrogênio no sólido do que nas demais amostras estudadas. Para as amostras submetidas a tratamento hidrotérmico isso induz a conclusão de que este material é mais cristalino que o material que não foi tratado hidrotérmicamente. A fraca absorção em torno de 1629 cm⁻¹ nos espectros é atribuída ao modo de deformação OH de moléculas de água (δ_{OH}). A banda intensa em 1369 cm⁻¹ é atribuída ao modo de estiramento assimétrico, ν_3 , de carbonato. Esta absorção é esperada devido à diminuição da simetria dos grupos carbonato (de D_{3h} para C_{2v}), causada por diferentes tipos de interação desses ânions com moléculas de água interlamelares e

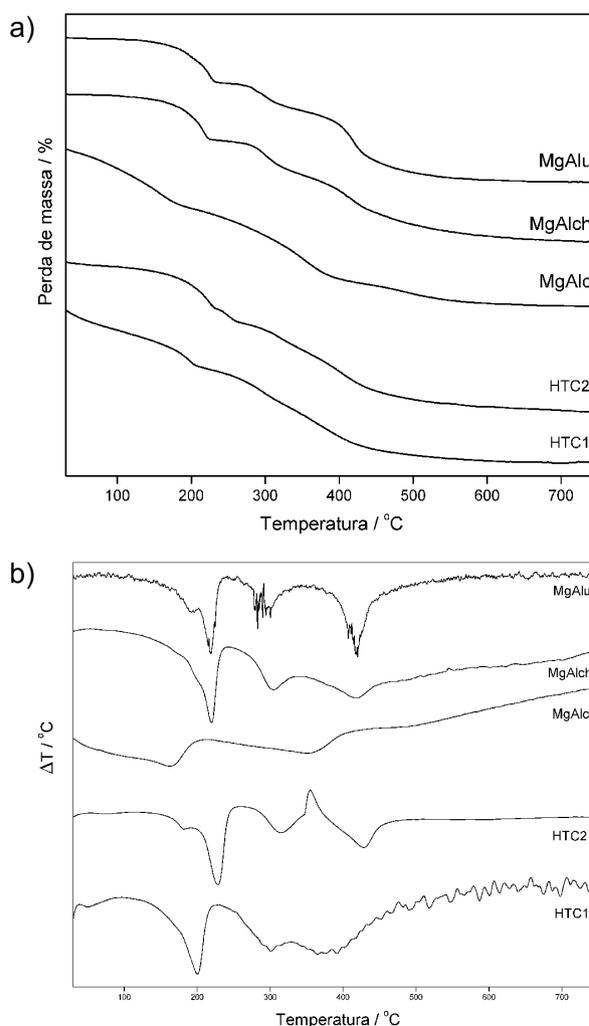


Figura 1. Termogramas (a) TGA e (b) DTA das amostras estudadas

grupos hidroxila presentes nas camadas tipo brucita.^{8,21} A banda em 775 cm⁻¹ corresponde ao modo de deformação fora do plano de íons carbonato e, o modo de deformação no plano é observado em 640 cm⁻¹. Ainda na região de baixo número de onda, a absorção em torno de 557 cm⁻¹ é atribuída à vibração das unidades carbonato-água,²² entretanto esta absorção também pode ser atribuída aos modos de vibração de rede O-M-O, M-O-M e M-OH (onde M é Mg ou Al).²³ O espectro da amostra MgAlch apresenta bandas mais definidas na região de menores números de onda, indicando que há maior cristalinidade para o material que foi tratado termicamente. Finalmente, a banda em 435 cm⁻¹ é atribuída à contribuição dos modos de estiramento Mg-O e Al-O, tipicamente encontrados em hidróxidos.

Os padrões de difração de raios X das amostras estudadas são mostrados na Figura 3. Todas as amostras mostram picos característicos de compostos tipo hidrotalcita. Entretanto, o difratograma da amostra HTC1 exhibe picos finos relacionados a um composto tipo hidrotalcita, contrastando com picos mais alargados que indicam a presença de uma segunda fase cristalina. Uma análise qualitativa de fases revela a existência de HTC e AlO(OH) (Boehmita). Para o ajuste de dados através do método de Le Bail,²⁴ foi utilizado o programa GSAS e sua interface gráfica EXPGUI.^{25,26} A estrutura cristalina de grupo espacial *R-3m* relatada por Radha *et al.*²⁷ foi escolhida como modelo estrutural para o refinamento da fase HTC. Para a segunda fase o modelo escolhido foi o de boehmita, com grupo espacial *Cmcm*.²⁸ O refinamento final de 32 variáveis mostra uma concordância satisfatória entre os parâmetros calculados e observados (Tabela 2).

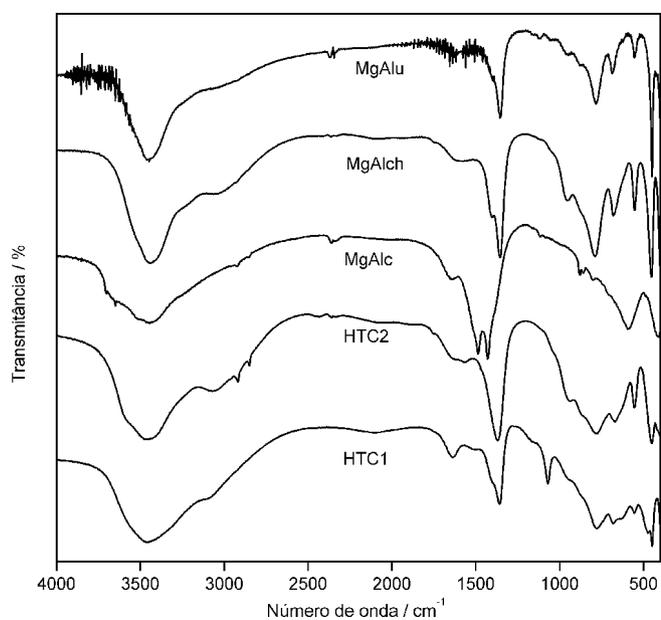


Figura 2. Espectros vibracionais na região do infravermelho

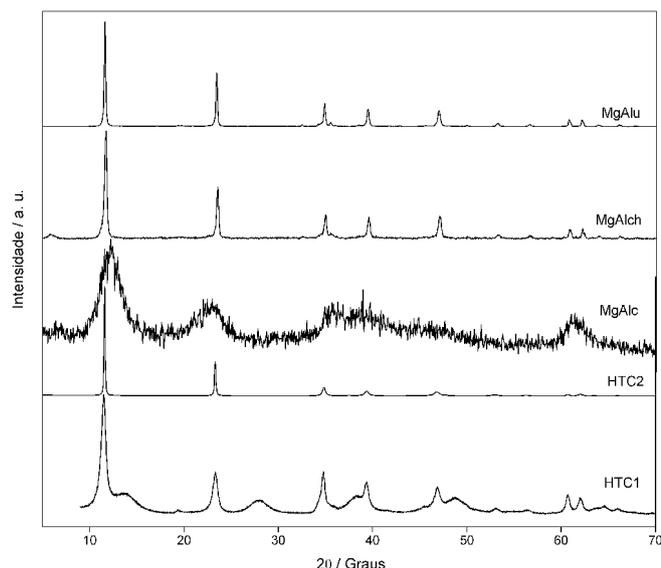


Figura 3. Padrões de difração das amostras estudadas

Tabela 2. Parâmetros de rede para HTC1

| | Parâmetros iniciais ²⁷ | Mg-Al-CO ₃ | AlO(OH) |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------|
| Sistema | Romboédrico | Romboédrico | Ortorrômbico |
| Grupo espacial | <i>R-3m</i> | <i>R-3m</i> | <i>Cmcm</i> |
| a (Å) | 3,042 (2) | 3,081 (3) | 2,938 (12) |
| b (Å) | 3,042 (2) | 3,081 (3) | 12,537 (48) |
| c (Å) | 22,664 (7) | 23,165 (25) | 3,870 (15) |
| α (°) | 90,00 | 90,00 | 90,00 |
| β (°) | 90,00 | 90,00 | 90,00 |
| γ (°) | 120,00 | 120,00 | 90,00 |
| | $R_{wp} = 0,403$ | $R_{wp} = 0,137$ | |
| | $R_f^2 = 0,1029$ | $R_f^2 = 0,057$ | |
| | $\chi^2 = 3,74$ | $\chi^2 = 11,80$ | |

O difratograma do resíduo da análise termogravimétrica da amostra HTC1 deixa evidente a existência do efeito memória nestas condições. Os picos mostrados na Figura 4a são relacionados à estrutura de um hidróxido duplo lamelar, confirmando que a reconstituição

da estrutura lamelar pode ocorrer em temperaturas maiores que 600 °C. Marchi e Apesteguía²⁹ propuseram um mecanismo topotático para explicar o efeito memória baseado nos cátions M^{2+} nos sítios octaédricos do material calcinado. Neste mecanismo, estruturas tipo periclásio (MgO) e tipo espinélio invertido têm a capacidade de regenerar a estrutura lamelar. Em geral, quando óxidos mistos são formados por calcinação, em temperaturas acima de 600 °C não é possível reconstituir a estrutura lamelar. Isto é causado pela migração de cations M^{2+} de sítios octaédricos para tetraédricos, formando um óxido com estrutura tipo espinélio regular. Neste trabalho, a análise de DRX do resíduo da TGA sugere que a taxa de aumento da temperatura induz a formação de fases ricas em M^{2+} ocupando sítios octaédricos, beneficiando a ocorrência do efeito memória. O perfil de difração na Figura 4b (amostra HTC1 calcinada a 1200 °C) apresenta duas fases cristalinas muito bem definidas: $MgAl_2O_4$ e MgO.³⁰⁻³¹ Portanto, em 1200 °C há um colapso total da estrutura lamelar e é formada uma mistura de óxidos. Estes resultados são confirmados através do refinamento pelo método de Rietveld (Figura 5).³²

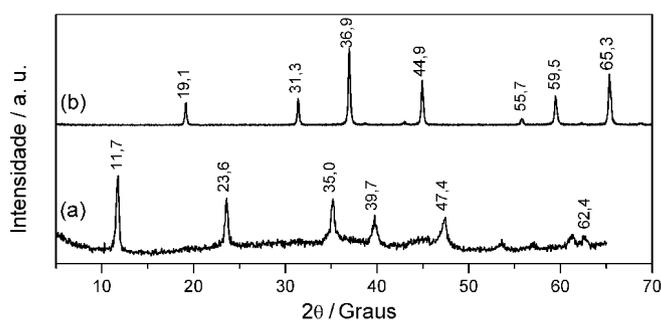


Figura 4. Padrão de difração da amostra HTC1 (a) resíduo da TGA e (b) calcinada a 1200 °C

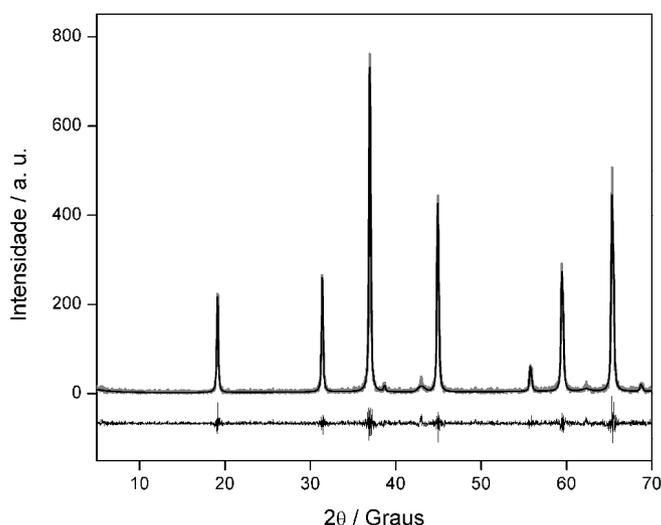


Figura 5. Refinamento final para a amostra HTC1 calcinada a 1200 °C

Para avaliação de dados pelo método de Rietveld utilizou-se o programa GSAS e sua interface gráfica EXPGUI.^{25,26} A função utilizada para o ajuste de perfil foi a Thompson-Cox-Hastings e o ajuste do *background* foi feito usando a função polinomial de dez termos de Chebyshev.^{25,33} Foram refinados o fator de escala, parâmetros de célula e de perfil. Uma correção de harmônicos esféricos foi empregada como modelo de orientação preferencial. O refinamento final de 25 parâmetros em uma análise quantitativa de fases confirmou a presença de dois óxidos de simetria cúbica: $MgAl_2O_4$ (*Fd-3m*, $a = 8,0855(1)$ Å) e MgO (*Fm-3m*, $a = 4,1927(2)$ Å).^{34,35} Detalhes sobre

o refinamento são dados na Tabela 3. Valores de U_{iso} foram fixados para os átomos Mg e Al. O melhor ajuste foi encontrado para 96,3 (2)% de $MgAl_2O_4$ e 3,7 (1)% de MgO , com $R_F^2 = 7,54\%$.

Tabela 3. Posições atômicas e parâmetros estatísticos

| $MgAl_2O_4$ | | | | | |
|-----------------------------|--------|-------------------|-------|------------------|------------|
| Átomo | Mg1 | Al1 | Mg2 | Al2 | O |
| x/a | 0,125 | 0,125 | 0,5 | 0,5 | 0,2608 (5) |
| U_{iso} (Å ²) | 0,007 | 0,007 | 0,001 | 0,001 | 0,0027 (1) |
| MgO | | | | | |
| Átomo | Mg | O | | | |
| x/a | 0,0 | 0,5 | | | |
| U_{iso} (Å ²) | 0,0025 | 0,0025 | | | |
| $R_F^2 = 0,0754$ | | $R_{wp} = 0,2577$ | | $\chi^2 = 1,251$ | |

O padrão de difração de raios X da amostra $MgAlc$ mostra que, para a síntese por coprecipitação a pH variável, se forma um material com picos muito largos e pouco intensos e, portanto, com baixa cristalinidade. Nota-se pelo difratograma da amostra $MgAlch$ que o tratamento hidrotérmico resulta em um aumento da intensidade das linhas de difração. Nenhuma outra fase cristalina foi formada durante o tratamento hidrotérmico. O padrão é semelhante ao das amostras HTC2 e $MgAlu$, que também apresentam linhas finas nas quais os três primeiros picos são indexados como reflexões dos planos (003), (006) e (012). O pico em torno de $2\theta = 60^\circ$ ($d = 1,54$ Å) foi indexado como referente ao plano de difração (110), relativo ao eixo hexagonal e é independente do tipo do ânion interlamelar. Seu valor corresponde à metade do parâmetro de rede a , ou seja, $a = 2d_{(110)}$.⁶ No entanto, nos padrões de difração o pico é amplo, pouco intenso e um pouco escondido por outras linhas, o que torna difícil de ser identificado corretamente. Desta forma, para uma caracterização mais precisa a amostra $MgAlch$ foi escolhida para análise pelo método de Rietveld. Como mostrado na Figura 6, esta amostra apresenta picos bem definidos, estreitos e em posições características de um hidróxido duplo lamelar.³⁶ Foi realizado o refinamento Rietveld usando o programa GSAS, utilizando como modelo inicial os parâmetros estruturais reportados por Radha et al.²⁷ O refinamento inclui a função polinomial Chebyshev de primeiro tipo para a linha base (*background*) e uma função pseudo Voigt modificada para a função de perfil dos picos.^{25,33} A correção de March-Dollase foi empregada como modelo para correção de orientação preferencial.³⁶

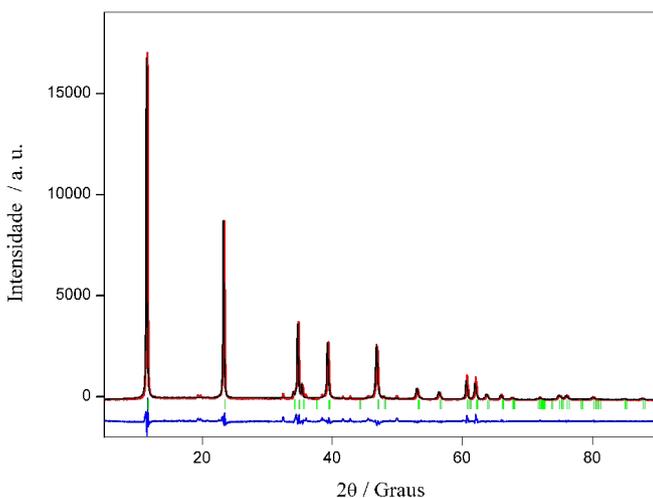


Figura 6. Refinamento final para a amostra $MgAlch$. Pontos experimentais (vermelho), curva calculada (preto) e a diferença entre os mesmos (azul) estão representados. Barras verticais indicam as posições das reflexões de Bragg para cada fase cristalina

Após o refinamento Rietveld foi possível constatar que essa amostra apresenta um alto grau de cristalinidade e não possui reflexões referentes a outras fases. Os parâmetros de ajuste do refinamento, utilizando-se de 28 variáveis estão descritos na Tabela 4. As distâncias e ângulos de ligação para a estrutura final estão listados na Tabela 5. Observa-se que os íons metálicos da hidrotalcita (Mg^{2+} e Al^{3+}) apresentam estrutura octaédrica distorcida, pois os ângulos de ligação M-O(1) são diferentes entre si e diferentes de 90° , fazendo com que suas distâncias sejam aumentadas. O átomo de oxigênio denominado O(1) é o que se encontra ligado ao íon metálico, portanto, é o que fica na camada tipo brucita. Já o oxigênio denominado O(2) é proveniente dos ânions interlamelares. De acordo com o modelo adotado, cada molécula de carbonato é rodeada por aproximadamente três moléculas de água. Essas moléculas interagem por meio de ligações de hidrogênio fracas, médias e moderadas, levando a diferentes estágios na termodecomposição destes materiais. Além disso, os íons carbonato também interagem com as hidroxilas lamelares e o encurtamento das ligações de hidrogênio leva a uma distância menor entre as lamelas (em torno de 7,7 Å), ajudando na estabilização do arranjo cristalino.

Tabela 4. Dados cristalográficos para a amostra $MgAlch$ após o refinamento Rietveld

| Fórmula | $Mg_{0,64}Al_{0,36}(OH)_2(CO_3)_{0,18} \cdot 0,60H_2O$ | Parâmetros de rede iniciais ²⁷ |
|---------------------------|--|---|
| Sistema cristalino | Trigonal | Trigonal |
| Grupo espacial | $R-3m$ | $R-3m$ |
| a / Å | 3,043(8) | 3,042 (2) |
| c / Å | 22,694(8) | 22,664 (7) |
| $\alpha = \beta / ^\circ$ | 90,00 | 90,00 |
| $\gamma / ^\circ$ | 120,00 | 120,00 |
| V / Å ³ | 182,03(1) | 181,68(4) |
| Z | 3 | 3 |
| R_p | 0,0781 | 0,326 |
| R_{wp} | 0,1084 | 0,403 |
| R_F^2 | 0,0464 | 0,1029 |
| χ^2 | 2,386 | 3,74 |

Tabela 5. Distâncias e ângulos de ligação da amostra $MgAlch$

| Distâncias/Å | |
|-----------------|-----------------------------|
| Mg,Al-O(1) | 2,03161(4) |
| C-O(2) | 1,09596(3) |
| O(1)-O(1) | 2,692(1) |
| O(1)-O(2) | 2,840(1) / 3,721 / 4,562(1) |
| Ângulos/° | |
| O(1)-Mg,Al-O(1) | 97,004(1) |
| O(1)-Mg,Al-O(1) | 82,996(1) |
| O(2)-C-O(2) | 119,86(33) |

Espera-se que para o conjunto de compostos estudados as amostras apresentem área específica inversamente proporcional à cristalinidade. As medidas de área específica e diâmetro de poros para as amostras calcinadas a $500^\circ C$ (Tabela 6) comprovam a teoria de que, para este tipo de composto, materiais menos cristalinos possuem área específica maior. A amostra que foi sintetizada por coprecipitação ($MgAlc$) apresentou maior valor de área específica pelo método de BET, quando comparada à amostra $MgAlch$. Assim, a amostra levada a tratamento hidrotérmico e depois calcinada possui área específica menor, estando estes resultados em acordo com os dados observados através da técnica de DRX.

Os diâmetros de poros menores que 10 nm, para a maioria das amostras, são relacionados a sólidos mesoporosos e os valores são

Tabela 6. Áreas específicas e distribuição de diâmetros de poros

| | Área BET (m ² /g) | Diâmetro médio de poros = 4 V/A(nm) | Volume total de poros (cm ³ /g) |
|--------|---------------------------------|---|--|
| HTC1 | 52 | 11 | 0,24 |
| HTC2 | 124 | 4 | 0,06 |
| MgAlc | 228 | 5 | 0,36 |
| MgAlch | 85 | 34 | 0,38 |
| MgAlu | 232 | 5 | 0,16 |

condizentes com o pequeno tamanho dos cristallitos.³⁷ Com exceção da amostra HTC1, que apresentou mistura de fases cristalinas, os materiais calcinados a 500 °C apresentam valores de áreas específicas entre 85 e 232 m² g⁻¹. Relacionando estes resultados com a cristalinidade, observa-se que as amostras mais cristalinas (MgAlch e HTC2) apresentam os menores valores de área específica. Devido aos valores elevados, a maioria dos materiais se mostrou apropriada para uso como suporte de catalisadores de HDT.

CONCLUSÃO

Foram analisadas 5 amostras de HTC com composição Mg-AlCO₃, sendo que 2 foram obtidas comercialmente e as demais foram sintetizadas. Os resultados mostraram que, apesar de simples, a síntese feita por coprecipitação produz compostos pouco cristalinos. No entanto, usando tratamento hidrotérmico posterior é possível aumentar a cristalinidade do material.

O comportamento térmico dos hidróxidos duplos lamelares é caracterizado por duas transições endotérmicas: a primeira, a baixas temperaturas, correspondente à perda de água adsorvida e água interlamelar sem o colapso da estrutura, e a segunda, a temperaturas maiores, relacionada à perda dos grupos hidroxilas das camadas tipo brucita e dos ânions interlamelares. Essas transições dependem de muitos fatores, tais como razão M²⁺/M³⁺, tipo de ânion, tipo de metal na lamela e tipo de síntese realizada. Os resultados obtidos através das análises termogravimétricas indicam que na amostra submetida a tratamento hidrotérmico, assim como a amostra sintetizada por hidrólise de ureia, as moléculas de água interagem mais entre si e com as lamelas do composto.

Foi investigada a capacidade de regeneração deste tipo de material e observou-se a existência do efeito memória em temperaturas superiores às relatadas previamente. A calcinação realizada em condições severas leva à formação de dois óxidos de estrutura cúbica, sendo que MgAl₂O₄ é formado em maior proporção.

A caracterização das amostras por DRX evidencia a presença de materiais isentos de impurezas, com exceção da amostra HTC1 que apresentou uma segunda fase cristalina além de hidrotalcita. Utilizando o método de Rietveld foi possível avaliar a estrutura cristalina deste tipo de material. O refinamento estrutural para a amostra submetida a tratamento hidrotérmico mostrou grande concordância entre os dados experimentais e os calculados. Os resultados revelam que este tipo de tratamento aumenta a cristalinidade da amostra, confirmando os dados das análises termogravimétricas e vibracionais. Uma única fase cristalina é formada durante a síntese destes materiais. Os materiais que apresentaram arranjo cristalino mais ordenado também apresentaram valores elevados de áreas específicas quando comparados com a amostra que foi sintetizada por coprecipitação sem tratamento hidrotérmico. Os resultados mostram que a síntese por diferentes rotas leva a produtos com estruturas e propriedades texturais semelhantes, no entanto a síntese por hidrólise de ureia pode fornecer material mais cristalino, isento de impurezas e com área específica apropriada para o uso como suporte de HDT.

REFERÊNCIAS

- da Silva, C. L. T.; Zotin, J. L.; Camorim, V. L. L.; Faro Jr., A. C.; Rocco, M. L. M.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 157.
- Song, C.; *Catal. Today* **2003**, *86*, 211.
- Scherer, R. P.; Malvesti, A. L.; Pergher, S. B. C.; de Souza, W. F.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 34.
- Zdražil, M.; *Catal. Today* **2003**, *86*, 151.
- Zhao, R.; Yin, C.; Zhao, H.; Liu, C.; *Fuel Process. Technol.* **2003**, *81*, 201.
- Duan, X.; Evans, D. G.; *Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding*, 1st ed.; Springer: New York, 2005, vol. 119.
- Radha, A. V.; Kamath, P. V.; *Bull. Mater. Sci.* **2003**, *26*, 661.
- Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4872.
- Benito, P.; Labajos, F. M.; Rives, V.; *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1961.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- Radha, A. V.; Thomas, G. S.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3384.
- Bera, P.; Rajamathi, M.; Hedge, M. S.; Kamath, P. V.; *Bull. Mater. Sci.* **2000**, *23*, 141.
- Crivello, M.; Pérez, C.; Fernández, J.; Eimer, G.; Herrero, E.; Casuscelli, S.; Castellón, E. R.; *Appl. Catal., A* **2007**, *317*, 11.
- Kovanda, F.; Rojka, T.; Bezdi ka, P.; Jiráto vá, K.; Obalová, L.; Pacultová, K.; Bastl, Z.; Grygar, T.; *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 27.
- Zhang, L.; Zhu, J.; Jiang, X.; Evans, D. G.; Li, F.; *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1678.
- Pérez-Ramírez, J.; Abelló, S.; van der Pers, N. M.; *Chem.--Eur. J.* **2007**, *13*, 870.
- Turco, M.; Bagnasco, G.; Constantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.; Ramis, G.; Busca, G.; *J. Catal.* **2004**, *228*, 43.
- Herrero, M.; Benito, P.; Labajos, F. M.; Rives, V.; *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 873.
- Frost, R. L.; Erickson, K. L.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 2697.
- Frost, R. L.; Reddy, B. J.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2006**, *65*, 553.
- Zhang, H.; Wen, X.; Wang, Y.; *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1636.
- Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L.; *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- Larson, A. C.; von Dreele, R. B.; *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, 2000.
- Toby, B. H.; *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210.
- Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2007**, *63*, 243.
- Bokhimi, X.; Toledo-Antonio, J. A.; Guzman-Castillo, M. L.; Hernandez-Beltran, F.; *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 32.
- Marchi, A. J.; Apesteguía, C. R.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 35.
- Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T.; Ohashi, F.; Tomura, S.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 1707.
- Fernandez, J. M.; Barriga, C.; Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 312.
- Rietveld, H. M.; *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- Thompson, P.; Cox, J. B.; Hastings, J.; *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
- O'Neill, H. St. C.; Dollase, W. A.; Ross, C. R.; *Phys. Chem. Miner.* **1991**, *18*, 302.
- Wyckoff, R. W. G.; *Z. Kristallogr.* **1925**, *62*, 529.
- McCusker, L. B.; von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Scardi, P.; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 36.
- Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S.; *J. Catal.* **1986**, *101*, 352.