

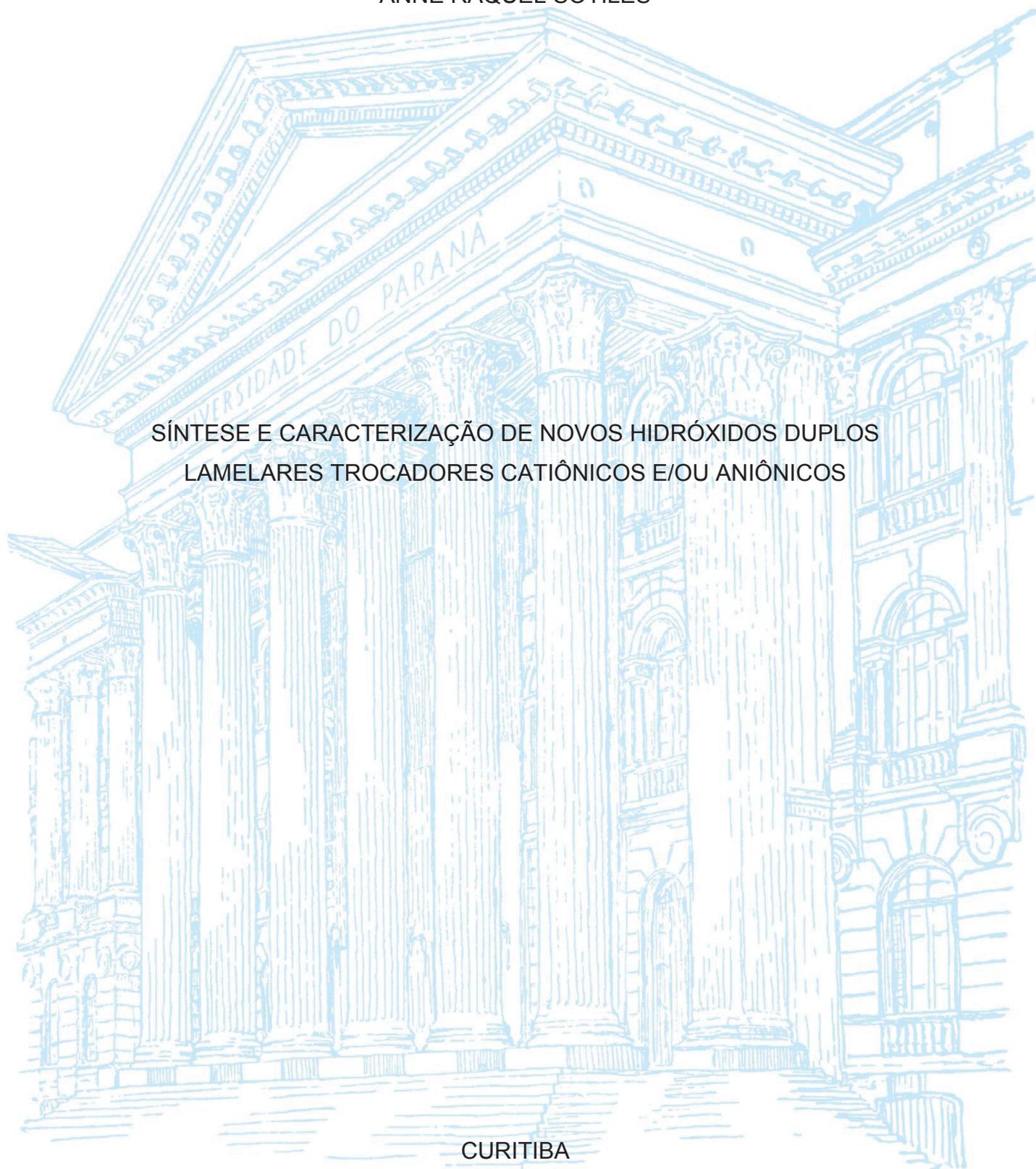
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANNE RAQUEL SOTILES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS HIDRÓXIDOS DUPLOS  
LAMELARES TROCADORES CATIÔNICOS E/OU ANIÔNICOS

CURITIBA

2021



ANNE RAQUEL SOTILES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS HIDRÓXIDOS DUPLOS  
LAMELARES TROCADORES CATIONICOS E/OU ANIÔNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

O48i Sotiles, Anne Raquel

Síntese e caracterização de novos hidróxidos duplos lamelares trocadores catiônicos e/ou aniônicos [Recurso eletrônico] / Anne Raquel Sotiles. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Orientador: Fernando Wypych.

1. Compostos lamelares. 2. Química. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 540

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANNE RAQUEL SOTILES** intitulada: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES TROCADORES CATIONICOS E/OU ANIÔNICOS**, sob orientação do Prof. Dr. FERNANDO WYPYCH, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Julho de 2021.

FERNANDO WYPYCH  
Presidente da Banca Examinadora

CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

GIOVANA GIOPPO NUNES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

SHIRLEY NAKAGAKI  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

EMERSON HENRIQUE DE FARIA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE FRANÇA)

Dedico este trabalho

Aos meus pais Ademir e Salete e meus tios  
Elizete e José Pagani (*in memoriam*), por todo  
apoio e por serem meus exemplos.

*“Ando devagar, porque já tive pressa, e levo esse sorriso,  
porque já chorei demais.*

*Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe, só levo a  
certeza de que muito pouco sei, ou nada sei [...]*

*É preciso amor pra poder pulsar, é preciso paz pra poder  
sorrir, é preciso a chuva para florir.*

*Penso que cumprir a vida seja simplesmente,  
compreender a marcha e ir tocando em frente [...]*

*Eu vou tocando os dias, pela longa estrada, eu vou. [...]*

*Todo mundo ama um dia, todo mundo chora, um dia a  
gente chega, no outro vai embora.*

*Cada um de nós compõe a sua história, cada ser em si,  
carrega o dom de ser capaz, de ser feliz.”*

*Almir Sater e Renato Teixeira*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Fernando Wypych, a quem sempre serei grata por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa. Agradeço pela orientação e paciência, por todos os conhecimentos repassados, pela confiança depositada em mim e por todo auxílio.

Aos meus amados pais, Ademir e Salete, pela força que têm, e por fazerem com que eu fosse forte também. Por sempre trabalharem no meu crescimento, me deixando caminhar sozinha, aplaudindo minhas vitórias e sempre presentes para qualquer apoio durante as quedas da jornada da vida.

À minha tia Elizete Maria Pagani e minha vó Gema Pagani, com quem sempre pude contar e que sempre me incentivaram a nunca desistir.

À memória de meu querido tio José Pagani, que sempre torceu por mim e me incentivou.

À toda a minha família.

Aos professores Giovana Gioppo Nunes, Márcio Peres, Rilton Alves de Freitas, Emerson Henrique de Faria, Cláudia Eliana Bruno Marino e Shirley Nakagaki pelas contribuições.

Ao professor Marco Tadeu Grassi e às alunas Loana Baika e Mayara Padovan dos Santos pelas análises de ICP-OES.

Aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica (CME), em especial aos técnicos Deonir Agustini e Érico Saito Szameitat, pela realização das análises de MEV, EDS, MET e SAED e pelos longos períodos de conversa.

Às técnicas da Central Analítica da Engenharia Química, Andrea B. G. Bonassoli e Patrícia K. Iwankiw, pela realização das análises termogravimétricas.

Aos técnicos do departamento de Química da UFPR, em especial aos técnicos Angelo R. dos Santos Oliveira, Geraldo B. de Paiva, Grazielli da Rocha e José R. Milani.

À Fernanda Gabardo Dias Pinheiro, sempre muito prestativa.

Aos colegas do LAQMA: Karen Mantovani, Silvia Jaerger, Roger Borges, Ravena Maia, Suelen Crevelim e Kamila Colombo, que tive o prazer de conhecer e conviver, mesmo que por pouco tempo, e especialmente ao Neffer Arvey Gomez Gomes, Lilian Amaral e Débora Abrantes Leal, pela amizade, pelas longas conversas e momentos de descontração. Todos contribuíram de alguma forma neste trabalho.

Aos amigos do laboratório de Bioinorgânica e Catálise e dos laboratórios de Biopolímeros (Biopol), de Produtos Naturais e Ecologia Química (LAPNEQ) e Grupo de Química de Materiais (GQM).

À amiga Edenes Schroll Loss, técnica dos laboratórios de Química da UTFPR-Pato Branco, por quem tenho muita consideração e que muito me ensinou, sempre me aconselhando, confiando e acreditando em mim, desde a época do estágio no laboratório.

Às professoras Cristiane Regina Budziak-Parabocz e Raquel Dalla Costa da Rocha, pela amizade, por todo apoio e incentivo e por terem contribuído para o meu crescimento.

Aos amigos Caroline Marques e Rafael Sari, amigos desde os tempos da UTFPR-PB, por tornarem esta jornada mais leve. Agradeço pela amizade, companheirismo, pelas longas conversas e momentos de descontração e por todos os momentos que passamos juntos.

À Carla Cristina Lise e Suelen dos Santos, que foram presentes mesmo com a distância, sempre me ajudando a espairer.

Aos amigos de longa data, em especial à Chaiane Bach e Daniel Luiz Reginatto, por entenderem os momentos de ausência.

À todos que contribuíram de forma direta ou indireta neste trabalho e que não foram citados.

Aos órgãos financiadores CAPES, CNPq, FINEP e a Universidade Federal do Paraná.

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDL) que possuem a fórmula geral  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , equivalentes aos minerais natroglaucocerinita ( $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ ), shigaita ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ ) e motukoreaita ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ ), além de outros HDLs não equivalentes a minerais, mas com a mesma fórmula, onde  $\text{M}^{2+} = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  e  $\text{Cu}$  foram também sintetizados. Somente minerais contendo sódio intercalado eram descritos na literatura e, além destes, foram sintetizadas fases contendo  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ . Os compostos foram caracterizados por diversas técnicas que evidenciaram a formação dos HDLs com estrutura cristalina, razão  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$  muito próxima da idealidade (2:1) e morfologia de plaquetas empilhadas e com formatos similares a hexágonos. Essas amostras foram testadas quanto a capacidade de troca catiônica, alternando os cátions de metais alcalinos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e também  $\text{NH}_4^+$ . Os padrões de DRX e os espectros de FTIR da maioria das amostras após as reações de troca iônica apresentaram poucas alterações em relação aos precursores e a troca catiônica foi confirmada por ICP-OES, com valores acima de 90% na maioria dos casos. As amostras  $\text{Co/Al-SO}_4/\text{Li}$  e  $\text{Co/Al-SO}_4/\text{Na}$  também foram avaliadas quanto as trocas iônicas utilizando  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Os resultados de DRX e FTIR evidenciaram a troca aniônica de sulfato para carbonato e na análise de ICP-OES o  $\text{Li}^+$  foi detectado em ambas as amostras, indicando que esses compostos podem ser trocadores catiônicos e aniônicos simultaneamente. Um dos elementos ainda pouco presentes em HDLs é o manganês e, compostos contendo  $\text{Mn}:\text{Al}$  na proporção 2:1 e intercalados com nitrato, cloreto e carbonato foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH crescente e testados quanto a troca aniônica para sulfato e a incorporação do cátion presente em solução, visando obter estrutura similar à da shigaita e os resultados foram positivos para as amostras precursoras contendo nitrato e cloreto. As amostras de  $\text{Mn}:\text{Al}$  e as shigaitas de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram testadas quanto a troca para  $\text{HPO}_4^{2-}$  em presença de  $\text{Li}^+$ , sendo confirmada a troca aniônica e incorporação ou troca do cátion intercalado. A troca catiônica na natroglaucocerinita- $\text{Na}$  foi realizada com soluções de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  e os padrões de DRX apresentaram um pequeno aumento da distância basal dos compostos, indicando uma possível substituição catiônica  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$ . Houve redução dos teores de  $\text{Na}^+$  e detecção de elevados teores de prata devido a formação de nanopartículas de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície do material. Os HDLs sintetizados e caracterizados neste trabalho podem ser aplicados em diferentes áreas como no tratamento e remoção de poluentes de efluentes, na estabilização de emulsões de Pickering e até mesmo na atividade antibacteriana, como é o caso das amostras contendo prata.

**Palavras-chave:** Hidróxidos duplos lamelares, shigaita, natroglaucocerinita, motukoreaita, trocadores catiônicos e aniônicos.

## ABSTRACT

In this work, layered double hydroxides (LDH) were synthesized with the general formula  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , equivalent to the minerals natroglaucocerinite ( $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ ), shigaite ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ ) and motukoreaite ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ ), in addition to other LDHs not equivalent to minerals, but with the same formula, where  $\text{M}^{2+} = \text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  and  $\text{Cu}$  were also synthesized. Only minerals containing intercalated sodium were described in the literature and, in addition to these, phases containing  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  were synthesized. The compounds were characterized by several techniques that showed the formation of LDHs with crystal structure,  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$  ratio very close to ideality (2:1) and morphology of stacked resembling hexagons. These samples were tested for cation exchange capacity, alternating the alkali metal cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and also  $\text{NH}_4^+$ . The XRD patterns and the FTIR spectra of most samples after the ion exchange reactions showed few changes compared to the precursors and the cation exchange was confirmed by ICP-OES, with values above 90% in most cases. The Co/Al-SO<sub>4</sub>/Li and Co/Al-SO<sub>4</sub>/Na samples were also evaluated for ion exchange using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . The XRD and FTIR results showed an anionic exchange from sulfate to carbonate and in the ICP-OES analysis,  $\text{Li}^+$  was detected in both samples, indicating that these compounds can be cation and anionic exchangers simultaneously. One of the elements rarely present in LDHs is manganese, and compounds containing Mn:Al in a 2:1 ratio and intercalated with nitrate, chloride and carbonate were synthesized by the coprecipitation method at increasing pH and tested for anion exchange for sulfate and incorporation of the cation present in solution, aiming to obtain a structure similar to that of the shigaite and the results were positive for the precursor samples containing nitrate and chloride. The samples of Mn:Al and the shigaite of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  were tested for exchange to  $\text{HPO}_4^{2-}$  in the presence of  $\text{Li}^+$ , being confirmed the anion exchange and incorporation or exchange of the intercalated cation. The cation exchange in natroglaucocerinite-Na was performed with solutions of  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  and XRD patterns showed a small increase in the basal distance of the compounds, indicating a possible  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  cation substitution. There was a reduction in  $\text{Na}^+$  content and detection of high levels of silver due to the formation of  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  nanoparticles on the surface of the material. The LDHs synthesized and characterized in this work can be applied in different areas such as in the treatment and removal of pollutants from effluents, stabilization of Pickering emulsions and even in the antibacterial activity, as is the case of sample containing silver.

**Keywords:** Layered double hydroxides, shigaite, natroglaucocerinite, motukoreaite, cationic and anionic exchangers.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES.....	23
FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA. (A) VISÃO LATERAL E (B) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA. ....	24
FIGURA 3 - VISÃO DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO.....	26
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIVERSOS POLÍTIPOS DE HDL. OS ÂNIONS INTERCALADOS FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO. ....	28
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MÉTODOS DE SÍNTESES PARA A OBTENÇÃO DE HDL. ....	28
FIGURA 6 - REAÇÕES PROPOSTAS PARA A FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DURANTE A HIDRÓLISE DA UREIA CONSIDERANDO O pH EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO. ....	31
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA SHIGAITA ( $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO a (A) E AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO c (B). AS SUPERESTRUTURAS DO TIPO $3a' \times 3a'$ E $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ TAMBÉM SÃO INDICADAS NA FIGURA B.....	34
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA MOTUKOREAITA ( $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO a (A) E AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO c (B). AS SUPERESTRUTURAS DO TIPO $3a' \times 3a'$ E $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ TAMBÉM SÃO INDICADAS NA FIGURA B.....	35
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA NIKISCHERITA ( $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO a (A) E AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO c (B). AS SUPERESTRUTURAS DO TIPO $3a' \times 3a'$ E $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ TAMBÉM SÃO INDICADAS NA FIGURA B.....	36
FIGURA 10 - REATOR UP CONTROL COM CONTROLE DE pH E TEMPERATURA, UTILIZADO NAS SÍNTESES DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	40
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCA CATIONICA E ANIÔNICA/CATIONICA REALIZADAS PARA AS AMOSTRAS DE SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA, MOTUKOREAITA E COMPOSTOS $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ E $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ . ....	43
FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCAS ANIÔNICAS REALIZADAS PARA AS AMOSTRAS DE $\text{Mn}_2\text{Al}$ SINTETIZADAS COM CLORETO, NITRATO E CARBONATO.....	44
FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCA ANIÔNICA E ANIÔNICA/CATIONICA REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE SHIGAITA DE LÍTIO, SÓDIO E POTÁSSIO E NOS COMPOSTOS $\text{Mn}_2\text{Al}$ SINTETIZADOS COM NITRATO E CLORETO. ....	45
FIGURA 14 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCA CATIONICA REALIZADAS NAS AMOSTRAS DOS COMPOSTOS $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4$ .....	47
FIGURA 15 - (A) ANÉIS DE DIFRAÇÃO DO OURO E (B) RELAÇÃO DOS VALORES DOS RAIOS DOS ANÉIS DO PADRÃO DE OURO E O INVERSO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR.....	50

FIGURA 16 - ESPECTRO DE SAED DE UM HDL COM A INDICAÇÃO DOS SPOTS. ...	51
FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS SHIGAITA (A), NATROGLAUCOCERINITA (B) E MOTUKOREAITA (C) SINTETIZADOS NA PROPORÇÃO $M^{2+}:M^{3+}$ DE 2:1 E INTERCALADOS COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c).....	52
FIGURA 18 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS SHIGAITA (A), NATROGLAUCOCERINITA (B) E MOTUKOREAITA (C) SINTETIZADOS NA PROPORÇÃO $M^{2+}:M^{3+}$ DE 2:1 E INTERCALADOS COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c). ....	54
FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS SHIGAITA: Li (a), Na (b) E K (c), NATROGLAUCOCERINITA: Li (d), Na (e) E K (f) E MOTUKOREAITA: Li (g), Na (h) E K (i). ....	56
FIGURA 20 - ESPECTROS DE SAED DOS COMPOSTOS SHIGAITA: Li (a), Na (b) E K (c), NATROGLAUCOCERINITA: Li (d), Na (e) E K (f) E MOTUKOREAITA: Li (g), Na (h) E K (i).....	56
FIGURA 21 - CURVAS DE TGA/DTG DOS COMPOSTOS SHIGAITA COM Li (A), Na (B), K (C), NATROGLAUCOCERINITA COM Li (D), Na (E), K (F), MOTUKOREAITA COM Li (G), Na (H), K(I). ....	58
FIGURA 22 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS SHIGAITA-Li (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), SHIGAITA-Na (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), SHIGAITA-K (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL. ....	60
FIGURA 23 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA NATROGLAUCOCERINITA-Li (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), NATROGLAUCOCERINITA-Na (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), NATROGLAUCOCERINITA-K (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL. ....	61
FIGURA 24 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MOTUKOREAITA-Li (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), MOTUKOREAITA-Na (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), MOTUKOREAITA-K (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL.....	61
FIGURA 25 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS SHIGAITA (A), NATROGLAUCOCERINITA (B) E MOTUKOREAITA (C). AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Li (a), TROCAS Li-Na (b), Li-K (c), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Na (d), TROCAS Na-K (e), Na-Li (f), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM K (g), TROCAS K-Li (h) e K-Na (i). ....	62
FIGURA 26 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DE SHIGAITA APÓS AS TROCAS CATIONICAS Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e), K-Na (f), NATROGLAUCOCERINITA APÓS AS TROCAS Li-Na (g), Li-K (h), Na-Li (i), Na-K (j), K-Li (k), K-Na (l) E MOTUKOREAITA APÓS AS TROCAS CATIONICAS: Li-Na (m), Li-K (n), Na-Li (o), Na-K (p), K-Li (q) K-Na (r). ....	63
FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS $Co_2Al-SO_4/Na$ (A) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH de 8,04 (a); 8,52 (b); 9,02 (c); 9,50 (d),10,05 (e) e $Ni_2Al-SO_4/Na$ (B) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH: 6,99 (a); 7,51 (b); 8,01 (c); 8,52 (d) e 9,05 (e). ....	65
FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS $Co_2Al-SO_4/Na$ (A) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH de 8,04 (a); 8,52 (b); 9,02 (c); 9,50 (d),10,05 (e) e $Ni_2Al-SO_4/Na$ (B) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH: 6,99 (a); 7,51 (b); 8,01 (c); 8,52 (d) e 9,05 (e). ..	66
FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS $Co_2Al-SO_4/A$ (A) e $Ni_2Al-SO_4/A$ (B) SINTETIZADOS COM A= $Li^+$ (a), $Na^+$ (b) e $K^+$ (c).....	67

FIGURA 30 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{A}$ (A) e $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{A}$ (B) SINTETIZADOS COM $\text{A} = \text{Li}^+$ (a), $\text{Na}^+$ (b) e $\text{K}^+$ (c). .....	68
FIGURA 31 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ : Li (a), Na (b) e K (c) e $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ : Li (d), Na (e) e K (f). .....	69
FIGURA 32 - ESPECTROS DE SAED DOS COMPOSTOS $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ CONTENDO Li (a), Na (b) e K (c) e $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ CONTENDO Li (d), Na (e) e K (f). .....	70
FIGURA 33 - CURVAS DE TGA/DTG DOS COMPOSTOS $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ : Li (A), Na (B) e K (C) e $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ : Li (D), Na (E) e K (F). .....	71
FIGURA 34 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO COMPOSTO $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$ (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$ (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL. ....	73
FIGURA 35 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO COMPOSTO $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$ (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$ (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO TERCEIRO PICO BASAL. ....	73
FIGURA 36 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ (A) e $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ (B). AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Li (a), TROCA Li-Na (b), TROCA Li-K (c), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Na (d), TROCA Na-K (e), TROCA Na-Li (f), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM K (g), TROCA K-Li (h) e TROCA K-Na (i). .....	74
FIGURA 37 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DO HDL DE COBALTO APÓS AS TROCAS CATIÔNICAS: Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e), K-Na (f), E HDL DE NÍQUEL APÓS AS TROCAS CATIÔNICAS: Li-Na (g), Li-K (h), Na-Li (i), Na-K (j), K-Li (k), K-Na (l). .....	76
FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$ (a), APÓS TROCA COM $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (b), $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ (c) E APÓS TROCA COM $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (d). .....	77
FIGURA 39 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS $\text{Mn}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO (a), CLORETO (b) E CARBONATO (c). .....	79
FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE $\text{Mn}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO (a), CLORETO (b) E CARBONATO (c). .....	79
FIGURA 41 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS $\text{Mn}_2\text{Al}$ COM NITRATO (a) E APÓS TROCA POR $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (b), CLORETO (c) E APÓS TROCA POR $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (d) E $\text{Li}_2\text{SO}_4$ (e), CARBONATO (f) E APÓS TROCA POR $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (g). .....	81
FIGURA 42 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE $\text{Mn}_2\text{Al}$ COM NITRATO (a) E APÓS TROCA POR $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (b), CLORETO (c) E APÓS TROCA POR $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (d) E $\text{Li}_2\text{SO}_4$ (e), CARBONATO (f) E APÓS TROCA POR $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (g). .....	82
FIGURA 43 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS $\text{Mn}_2\text{Al}$ INTERCALADO COM CLORETO (a) E APÓS TROCA POR Li/ $\text{HPO}_4$ (b), Na/ $\text{HPO}_4$ (c), K/ $\text{HPO}_4$ , INTERCALADO COM NITRATO (e) E APÓS TROCA POR Li/ $\text{HPO}_4$ (f). .....	83
FIGURA 44 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS SHIGAITA-Li (a), APÓS TROCA POR Li/ $\text{HPO}_4$ (b), SHIGAITA-Na (c), APÓS TROCA POR Li/ $\text{HPO}_4$ (d) E SHIGAITA-K (e), APÓS TROCA POR Li/ $\text{HPO}_4$ (f). .....	84
FIGURA 45 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE $\text{Mn}_2\text{Al}/\text{Cl}$ APÓS TROCA POR Li/ $\text{HPO}_4$ (a), Na/ $\text{HPO}_4$ (b), K/ $\text{HPO}_4$ (c), DE $\text{Mn}_2\text{Al}/\text{NO}_3$ APÓS TROCA POR Li/ $\text{HPO}_4$ (d) E	

SHIGAITA APÓS TROCA POR Li/HPO <sub>4</sub> : SHIGAITA/Li (e), SHIGAITA/Na (f) e SHIGAITA/K (g).....	86
FIGURA 46 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS FTIR (B) DO COMPOSTO Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na SINTETIZADO EM DIFERENTES VALORES DE pH: 7,03 (a), 7,57 (b), 8,04 (c), 8,51 (d), 9,07 (e), 9,55 (f) e 10,03 (g).....	87
FIGURA 47 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Li (a), Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na (b), Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /K (c), Cu <sub>2</sub> Al-NO <sub>3</sub> (d) e Cu <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub> (e). ....	89
FIGURA 48 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE Cu <sub>2</sub> Al INTERCALADOS COM SULFATO E Li (a), Na (b) E K (c) E INTERCALADOS COM NITRATO (d) E CARBONATO (e).....	91
FIGURA 49 - CURVAS DE TGA/DTG DAS AMOSTRAS Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Li (a), Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na (b) e Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /K (c). ....	91
FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Li (a) APÓS TROCA COM Na (b) E COM K (c), Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na (d) E APÓS TROCA COM Li (e) E COM K (f), Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /K (g) E APÓS TROCA POR Li (h) E Na (i). ....	93
FIGURA 51 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE Cu <sub>2</sub> Al INTERCALADOS COM SULFATO E METAIS ALCALINOS APÓS TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) E K-Na (e). ....	94
FIGURA 52 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA Zn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 8,07 (a), 8,52 (b), 8,98 (c), 9,46 (d) E 9,97 (e).....	95
FIGURA 53 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 7,99 (a), 8,51 (b), 9,01 (c), 9,50 (d) E 10,01.....	96
FIGURA 54 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA Mg <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 7,99 (a), 8,51 (b), 8,92 (c), 9,49 (d) E 10,05 (e).....	97
FIGURA 55 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 8,01 (a), 8,51 (b), 9,06 (c), 9,55 (d) E 10,02 (e).....	97
FIGURA 56 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 8,07 (a), 8,49 (b), 8,98 (c), 9,46 (d) E 9,95 (e) E (C) COMPARAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA AMOSTRA EM pH 9,95 COM AS TENTATIVAS DE REPRODUÇÃO EM pH 8,02 (b) E pH 8,45 (c). ....	98
FIGURA 57 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS Zn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a), Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (b), Mg <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (c), Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (d) E Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (e). ....	99
FIGURA 58 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM AMÔNIO E SULFATO: Zn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a), Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (b), Mg <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (c), Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (d) e Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (e).....	101
FIGURA 59 - ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTG) DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM AMÔNIO E SULFATO: Zn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a), Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (b), Mg <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (c), Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (d) e Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (e). ....	102
FIGURA 60 - PADRÕES DE DRX (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE Zn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a) APÓS TROCA POR Na DURANTE 15 DIAS (b) E 30 DIAS (c) E Zn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na (d) APÓS TROCA POR NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> DURANTE 15 DIAS (e) E 30 DIAS (f).....	104

FIGURA 61 - IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA Zn/Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a) E APÓS TROCA COM Na POR 15 DIAS (b) E 30 DIAS (c) E DA AMOSTRA Zn/Al-SO <sub>4</sub> /Na (c) E APÓS TROCA COM NH <sub>4</sub> POR 15 DIAS (e) E 30 DIAS (f). .....	105
FIGURA 62 - PADRÕES DE DRX (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a) APÓS TROCA POR Na DURANTE 30 DIAS (b) Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na (c) APÓS TROCA POR NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> DURANTE 30 DIAS (d). .....	106
FIGURA 63 - PADRÕES DE DRX (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a) APÓS TROCA POR Na DURANTE 30 DIAS (b) Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na (c) APÓS TROCA POR NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> DURANTE 30 DIAS (d). .....	107
FIGURA 64 - PADRÕES DE DRX E ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> (a) APÓS TROCA POR Na DURANTE 30 DIAS (b) Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na (c) APÓS TROCA POR NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> DURANTE 30 DIAS (d). .....	107
FIGURA 65 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS NATROGLAUCOCERINITA-Na SINTETIZADA (a) E APÓS TROCA POR PRATA EM pH 5,55 (b) E EM pH 7,59 (c). .....	109
FIGURA 66 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS NATROGLAUCOCERINITA-Na APÓS TROCA POR PRATA EM pH 5,55 COM DETECTORES DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (a) E DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (b) E APÓS TROCA POR PRATA EM pH 7,59 COM DETECTORES DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (c) E DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (d). .....	110
FIGURA 67 - RESULTADOS DE EDS DAS AMOSTRAS DE NATROGLAUCOCERINITA-Na APÓS TROCA POR PRATA EM pH 5,55: IMAGEM (A) E ESPECTROS (B) E EM pH 7,59: IMAGEM (C) E ESPECTROS (D). .....	111
FIGURA 68 - MAPEAMENTO DAS AMOSTRAS NATROGLAUCOCERINITA-Na APÓS TROCA POR PRATA NOS VALORES DE pH de 5,55 (a) e 7,59 (b). .....	112
FIGURA 69 - IMAGENS DE MET E ESPECTROS DE SAED AS AMOSTRAS DE NATROGLAUCOCERINITA APÓS TROCA POR PRATA NOS VALORES DE pH de 5,55 (a, b) e 7,59 (c, d). .....	112
FIGURA 70 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS NATROGLAUCOCEIRINITA (a), APÓS TROCA POR PRATA NOS VALORES DE pH de 5,55 (b) e 7,59 (c). .....	114
FIGURA 71 - REPRESENTAÇÃO DA OBTENÇÃO DA NATROGAUCOCERINITA-Na E DA REAÇÃO DE TROCA POR Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	115
FIGURA 72 - ESPECTROS DE EDS DO COMPOSTO SHIGAITA SINTETIZADO COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c). .....	146
FIGURA 73 - ESPECTROS DE EDS DO COMPOSTO NATROGLAUCOCERINITA SINTETIZADO COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c). .....	147
FIGURA 74 - ESPECTROS DE EDS DO COMPOSTO MOTUKOREAITA SINTETIZADO COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c). .....	148
FIGURA 75 - ESPECTROS DE EDS DA SHIGAITA APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f). .....	149
FIGURA 76 - ESPECTROS DE EDS DA NATROGLAUCOCERINITA APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f). .....	150
FIGURA 77 - ESPECTROS DE EDS DA MOTUKOREAITA APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f). .....	151
FIGURA 78 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE COBALTO SINTETIZADOS COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c) E DE NÍQUEL COM LÍTIO (d), SÓDIO (e) E POTÁSSIO (f). .....	152

FIGURA 79 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE COBALTO APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f). .....	153
FIGURA 80 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE NÍQUEL APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f). .....	154
FIGURA 81 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE Mn <sub>2</sub> Al SINTETIZADO COM NITRATO (a), CLORETO (b) e CARBONATO (c). .....	155
FIGURA 82 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE Mn <sub>2</sub> Al COM NITRATO APÓS TROCA POR Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (a), CLORETO APÓS TROCA POR Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (b) E POR Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c) E CARBONATO APÓS TROCA POR Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d). .....	156
FIGURA 83 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE Mn <sub>2</sub> Al COM CLORETO APÓS TROCA POR Li/HPO <sub>4</sub> (a), Na/HPO <sub>4</sub> (b), K/HPO <sub>4</sub> (c) E COM NITRATO APÓS TROCA POR Li/HPO <sub>4</sub> (d). .....	157
FIGURA 84 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE SHIGAITA-Li APÓS TROCA POR Li/HPO <sub>4</sub> (a), SHIGAITA-Na APÓS TROCA POR Li/HPO <sub>4</sub> (b) E (c) E SHIGAITA- APÓS TROCA POR Li/HPO <sub>4</sub> (c). .....	158
FIGURA 85 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE Cu <sub>2</sub> Al INTERCALADOS COM SULFATO E METAIS ALCALINOS Li (a), Na (b) E K (c) E INTERCALADOS COM NITRATO (d) E CARBONATO (e). .....	159
FIGURA 86 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE Cu <sub>2</sub> Al INTERCALADOS COM SULFATO E METAIS ALCALINOS APÓS TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) E K-Na (e). .....	160
FIGURA 87 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS COM AMÔNIO E SULFATO NAS FASES CONTENDO Zn/Al (a), Mn/Al (b), Mg/Al (c), Co/Al (d) e Cu/Al (e). .....	161
FIGURA 88 - ESPECTROS DE EDS DAS AMOSTRAS Zn/Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> APÓS TROCA POR Na <sup>+</sup> DURANTE 15 DIAS (a) E 30 DIAS (b) e Zn/Al-SO <sub>4</sub> /Na APÓS TROCA POR NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> DURANTE 15 DIAS (c) E 30 DIAS (d). .....	162

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - REAGENTES UTILIZADOS NAS SÍNTESES E REAÇÕES DE TROCA CATIONICA E/OU ANIÔNICA .....	39
TABELA 2 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS MOTUKOREAITA, NATROGLAUCOCERINITA E SHIGAITA E DOS COMPOSTOS DE COBALTO OU NÍQUEL NA PROPORÇÃO $M^{2+}:M^{3+}$ DE 2:1.....	42
TABELA 3 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE $Mn_2Al$ INTERCALADOS COM CLORETO, NITRATO E CARBONATO .....	44
TABELA 4 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE $Cu_2Al$ .....	46
TABELA 5 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DAS AMOSTRAS INTERCALADAS COM SULFATO E AMÔNIO .....	48
TABELA 6- DADOS ESTRUTURAIS DO OURO .....	50
TABELA 7 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO EQUIPAMENTO ICP-OES.....	51
TABELA 8 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS NAS SÍNTESES DA SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA E MOTUKOREAITA. ....	55
TABELA 9 - VALORES DOS PARÂMETROS DE REDE OBTIDOS POR SAED PARA AS AMOSTRAS DE SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA E MOTUKOREAITA.....	57
TABELA 10 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS SHIGAITA E NATROGLAUCOCERINITA.....	59
TABELA 11 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS APÓS AS REAÇÕES DE TROCA CATIONICA.....	64
TABELA 12 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS DAS SÍNTESES DAS AMOSTRAS DE COBALTO E NÍQUEL E OS METAIS ALCALINOS LÍCIO, SÓDIO E POTÁSSIO.....	69
TABELA 13 - VALORES DOS PARÂMETROS DE REDE OBTIDOS POR SAED PARA AS AMOSTRAS DE COBALTO E NÍQUEL .....	71
TABELA 14 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS $Co_2Al-SO_4$ e $Ni_2Al-SO_4$ .....	72
TABELA 15 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS APÓS AS REAÇÕES DE TROCA CATIONICA.....	75
TABELA 16 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS $Co/Al-SO_4/Li$ E $Co/Al-SO_4/Na$ APÓS AS REAÇÕES DE TROCA ANIÔNICA E/OU CATIONICA.....	77
TABELA 17 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DOS COMPOSTOS $Mn_2Al$ ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE TROCA COM SULFATO.....	80
TABELA 18 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DOS COMPOSTOS ANTES E APÓS A TROCA POR $HPO_4^{2-}$ .....	85
TABELA 19 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS DAS SÍNTESES DAS AMOSTRAS CONTENDO $Cu_2Al$ .....	90
TABELA 20 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS $Cu_2Al$ .....	92
TABELA 21 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS DE $Cu_2Al$ APÓS AS REAÇÕES DE TROCA .....	94

TABELA 22 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM AMÔNIO.....	100
TABELA 23 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS COM AMÔNIO E SULFATO.....	103
TABELA 24 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS $Zn_2Al-SO_4$ APÓS AS TROCAS $NH_4-Na$ e $Na-NH_4$ .....	104
TABELA 25 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS APÓS AS TROCAS $NH_4-Na$ E $Na-NH_4$ .....	108
TABELA 26 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES.....	114

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSE	Elétrons retroespalhados (do inglês, <i>Back Scattered Electrons</i> )
CSTR	Reator tanque agitado contínuo (do inglês, <i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i> )
<i>d</i>	Distância basal
DRUV-Vis	Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (do inglês, <i>Diffuse Reflectance Ultraviolet/Visible</i> )
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Análise termogravimétrica derivada (do inglês, <i>Derivative Thermogravimetry</i> )
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês, <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> )
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
SAED	Difração de elétrons em área selecionada (do inglês, <i>Selected Area Electron Diffraction</i> )
SE	Elétrons Secundários (do inglês, <i>Secondary Electron</i> )
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric analysis</i> )
$\delta$	Vibração de deformação
$\nu$	Vibração de estiramento

## NOMENCLATURA DOS SÓLIDOS CONTIDOS NESTE TRABALHO

<b>Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub></b>	HDLs de Co/Al na proporção M <sup>2+</sup> :M <sup>3+</sup> =2:1 e intercalados com sulfato
<b>Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/K</b>	HDL de Co/Al intercalado com íons sulfato e potássio
<b>Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Li</b>	HDL de Co/Al intercalado com íons sulfato e lítio
<b>Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na</b>	HDL de Co/Al intercalado com íons sulfato e sódio
<b>Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub></b>	HDL de Co/Al intercalado com íons sulfato e amônio
<b>Cu<sub>2</sub>Al</b>	HDLs de Cu/Al na proporção M <sup>2+</sup> :M <sup>3+</sup> =2:1
<b>Cu<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub></b>	HDL de Cu/Al intercalado com íons carbonato
<b>Cu<sub>2</sub>Al-NO<sub>3</sub></b>	HDL de Cu/Al intercalado com íons nitrato
<b>Cu<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/K</b>	HDL de Cu/Al intercalado com íons sulfato e potássio
<b>Cu<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Li</b>	HDL de Cu/Al intercalado com íons sulfato e lítio
<b>Cu<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na</b>	HDL de Cu/Al intercalado com íons sulfato e sódio
<b>Cu<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub></b>	HDL de Cu/Al intercalado com íons sulfato e amônio
<b>Mg<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub></b>	HDL de Mg/Al intercalado com íons sulfato e amônio
<b>Mn<sub>2</sub>Al</b>	HDLs de Mn/Al na proporção M <sup>2+</sup> :M <sup>3+</sup> =2:1
<b>Mn<sub>2</sub>Al-Cl</b>	HDL de Mn/Al intercalado com íons cloreto
<b>Mn<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub></b>	HDL de Mn/Al intercalado com íons carbonato
<b>Mn<sub>2</sub>Al-NO<sub>3</sub></b>	HDL de Mn/Al intercalado com íons nitrato
<b>Mn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub></b>	HDL de Mn/Al intercalado com íons sulfato e amônio
<b>Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub></b>	HDLs de Ni/Al na proporção M <sup>2+</sup> :M <sup>3+</sup> =2:1 e intercalados com sulfato
<b>Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/K</b>	HDL de Ni/Al intercalado com íons sulfato e potássio
<b>Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Li</b>	HDL de Ni/Al intercalado com íons sulfato e lítio
<b>Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na</b>	HDL de Ni/Al intercalado com íons sulfato e sódio
<b>Zn<sub>2</sub>Al/Na-Ag5</b>	HDL de Zn/Al após troca de sódio por prata em pH 5,55

<b>Zn<sub>2</sub>Al/Na-Ag7</b>	HDL de Zn/Al após troca de sódio por prata em pH 7,59
<b>Zn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub></b>	HDL de Zn/Al intercalado com íons sulfato e amônio
<b>Zn<sub>2</sub>Cr</b>	HDLs de Zn/Cr na proporção M <sup>2+</sup> :M <sup>3+</sup> =2:1
<b>Zn<sub>2</sub>Cr-Ac</b>	HDL de Zn/Cr intercalado com íons acetato
<b>Zn<sub>2</sub>Cr-Cl</b>	HDL de Zn/Cr intercalado com íons cloreto

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1 COMPOSTOS LAMELARES .....	23
1.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	23
1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	28
1.3.1 Coprecipitação ou método sal-base .....	29
1.3.1.1 Coprecipitação a pH constante .....	29
1.3.1.2 Coprecipitação a pH variável.....	29
1.3.2 Hidrólise da ureia .....	30
1.3.3 Método sol-gel .....	31
1.3.4 Método sal-óxido.....	32
1.3.5 Síntese Hidrotérmica ou Hidrotermal.....	32
1.3.6 Troca Iônica .....	33
1.4 SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA, MOTUKOREAITA E NIKISCHERITA .....	33
1.4.1 Shigaita ( $Mn^{2+}$ ).....	34
1.4.2 Motukoreita ( $Mg^{2+}$ ) .....	35
1.4.3 Natroglaucocerinita ( $Zn^{2+}$ ) .....	36
1.4.4 Nikischerita ( $Fe^{2+}$ ) .....	36
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	38
2.1 OBJETIVO GERAL .....	38
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	39
3.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	39
3.2 ÁGUA UTILIZADA NAS SÍNTESES.....	40
3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS .....	40
3.3.1 Reator utilizados nas sínteses diretas .....	40
3.3.2 Demais equipamentos utilizados nas sínteses dos compostos .....	41
3.4 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍON SULFATO E METAIS ALCALINOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE.....	41
3.4.1 Reações de troca catiônica e troca aniônica/catiônica .....	43
3.5 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $Mn_2Al$ INTERCALADOS COM NITRATO, CLORETO E CARBONATO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE.....	43
3.5.1 Reações de troca aniônica .....	44
3.6 HDL DE Mn/Al INTERCALADOS COM HIDROGENOFOSFATO ( $HPO_4^{-2}$ ) .....	45

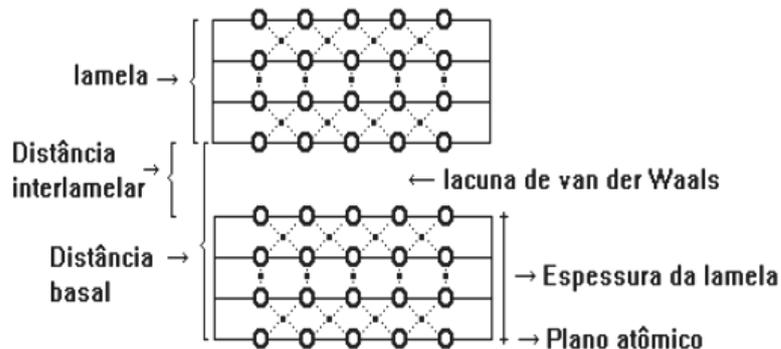
3.7 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $\text{Cu}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO, CARBONATO E SULFATO/METAIS ALCALINOS, PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE .....	46
3.7.1 Reações de troca catiônica .....	47
3.8 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍONS SULFATO E AMÔNIO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE.....	47
3.8.1 Reações de troca catiônica .....	48
3.9 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO PRATA.....	48
3.10 CARACTERIZAÇÃO .....	49
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
4.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍON SULFATO E METAIS ALCALINOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO .....	52
4.1.1 Shigaita, Natroglaucocerinita e Motukoreita .....	52
4.1.1.1 Trocas iônicas dos cátions intercalados .....	60
4.1.2 HDLs com a composição $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ e $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ .....	65
4.1.2.1 Trocas catiônicas .....	73
4.1.2.2 Trocas aniônicas e/ou catiônicas .....	76
4.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $\text{Mn}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO, CLORETO E CARBONATO OBTIDOS POR COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE. ..	78
4.3 HDL DE Mn/Al INTERCALADOS COM HIDROGENOFOSFATO ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) .....	82
4.4 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $\text{Cu}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO, CARBONATO E SULFATO, PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE.....	87
4.4.1 Trocas catiônicas .....	92
4.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍON SULFATO E AMÔNIO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE .....	95
4.5.1 Trocas catiônicas .....	103
4.6 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO PRATA.....	109
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>116</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>120</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>121</b>
<b>APÊNDICE 1: HISTÓRICO ACADÊMICO.....</b>	<b>135</b>
<b>APÊNDICE 2: PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>136</b>
<b>APÊNDICE 3: RESULTADOS DE EDS.....</b>	<b>146</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 COMPOSTOS LAMELARES

As estruturas dos compostos lamelares se caracterizam pelo empilhamento de unidades bidimensionais conhecidos como lamelas, nas quais, os átomos apresentam ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b” e se empilham na direção “c” (DINES, 1974; HE et al., 2006; WANG; ZHENG; LI, 2010; BUDHYSUTANTO et al., 2012). As lamelas se mantêm unidas por forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio (forças interlamelares), sendo estas mais fracas que as forças existentes entre os átomos na lamela (força intralamelar). O espaço entre as lamelas é denominado espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals (Fig. 1) (CARDOSO; GUSHIKEM, 2005; MARANGONI, 2009). Um número considerável de compostos apresentam estruturas lamelares, tais como os argilominerais (LUNA; SCHUCHARDT, 1999), fosfatos (ROMANO; RUIZ; ALVES, 2004), sulfetos metálicos como o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), grafite e óxidos como de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) (WYPYCH, 2014; ZARBIN; DAVANZO, 1995; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013), além de hidróxidos simples como o hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), conhecido como brucita e os hidróxidos duplos lamelares (HDL).

FIGURA 1 - NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES.



Fonte: (MARANGON, 2008).

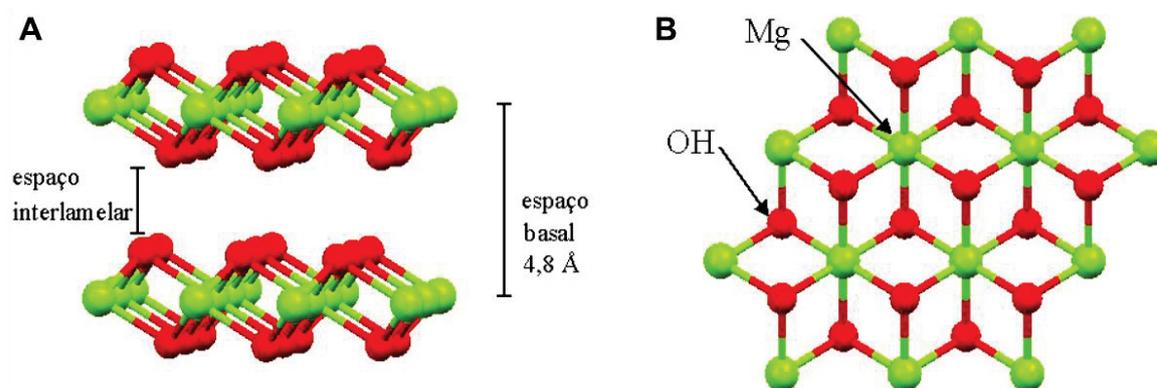
### 1.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) foram descobertos em meados do século XIX, precisamente em 1842 na Suécia. O primeiro mineral descoberto foi a hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) que, posteriormente deu nome ao grupo de minerais de hidróxidos duplos lamelares de ocorrência natural. O interesse nesses compostos aumentou a partir de 1930, quando Feitknetch conseguiu sintetizar HDLs através da precipitação controlada de cátions metálicos com uma solução alcalina, e publicou seus estudos com o que ele chamou de *doppelschichtstrukturen* (estrutura de dupla camada).

Em seus estudos, Feitknecht propôs que a estrutura do material era composta por uma camada de um hidróxido metálico e outra camada com outro hidróxido de um segundo metal. Mais tarde, em 1968, esta estrutura foi refutada por Almann, que utilizando a técnica de difração de raios X em monocristal, determinou a estrutura da piroaurita ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que é uma argila natural muito similar à hidrotalcita e, comprovando que os hidróxidos metálicos não estavam em camadas alternadas, mas constituíam a mesma camada e que íons carbonato e a água estavam localizados em uma camada intermediária (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; KHAN; O'HARE, 2002).

As estruturas dos HDLs são consideradas derivadas da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), na qual um metal trivalente ( $\text{M}^{3+}$ ) substitui isomorficamente alguns dos cátions  $\text{M}^{2+}$ . A estrutura da brucita possui lamelas construídas pela ligação de octaedros levemente distorcidos, cujo centro é ocupado por cátions  $\text{Mg}^{2+}$ , coordenados por seis grupamentos hidroxilas situados nos vértices e, cada hidroxila é coordenada a três cátions magnésio, gerando uma estrutura tri-octaédrica, onde todos os sítios octaédricos da estrutura estão ocupados (Fig. 2) (CREPALDI; VALIM, 1998; WYPYCH; SCHREINER; MARANGONI, 2002).

FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA. (A) VISÃO LATERAL E (B) VISÃO SUPERIOR DA LAMELA.



Fonte: (ADAPTADO DE NAKAGAKI et al., 2016).

Esse arranjo resulta em lamelas eletricamente neutras, pois a carga do cátion magnésio ( $2+$ ) é dividida por seis ligações com hidroxilas  $2^+/6^-$ , resultando em  $1/3^-$ ; e a carga da hidroxila ( $1-$ ) é dividida entre três ligações com o magnésio, resultando em  $1/3^+$ , dessa forma, as cargas se cancelam. O balanceamento de cargas para essas estruturas é calculado baseado no postulado do princípio de valências eletrostáticas de Pauling, o qual mostra que numa estrutura coordenada estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das ligações eletrostáticas de valência do cátion presente nos centros dos poliedros que compõem a estrutura (FORANO et al., 2006).

Os HDLs apresentam fórmula geral  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{3+}$  e  $\text{M}^{2+}$  representam cátions passíveis de ocuparem sítios octaédricos e  $\text{A}^{n-}$  corresponde a um

ânion de carga  $n^-$ . Os metais divalentes podem variar de  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  a muitos outros cátions, assim como os trivalentes podem ser  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  (AISAWA et al., 2002; CONCEIÇÃO et al., 2007; GOH; LIM; DONG, 2008; DIAS; CUNHA; VIEIRA, 2011).

Além dos HDLs tradicionais, com fórmula geral acima mencionada, outras formulações incomuns também foram descritas, como as fases ricas em Al. Nessas fases, sítios octaédricos vazios em compostos  $Al(OH)_3$ , gibbsita e bayerita, são ocupados por  $Li^+$  ou cátions de um metal divalente, gerando um excesso de cargas positivas na lamela, que é compensada pela intercalação de ânions no espaço interlamelar. Quando apenas cátions  $Li^+$  ocupam os sítios octaédricos vazios ( $Li(Al(OH)_3)_2(A^{n-})_{1/n} \cdot yH_2O$ ), é possível intercalar vários ânions diferentes, tais como  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  (BESSERGUENEV et al., 1997; SERNA; RENDON; IGLESIAS, 1982), e um exemplo é o mineral dritsita ( $Li_2Al_4(OH)_{12}Cl_2 \cdot 3H_2O$ ) (ZHITOVA et al., 2019). Contudo, quando cátions  $M^{2+}$  ocupam o sítio octaédrico vazio, normalmente são intercalados ânions com carga 2- e a composição é representada por  $(M^{2+}(Al(OH)_3)_n)A^{2-} \cdot yH_2O$  ( $A^{2-} = SO_4^{2-}$ ,  $VO_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $n = 2$  ou  $4$ ) (HAWTHORNE; COOPER, 2013; JENSEN et al., 2019; SZABADOS et al., 2019).

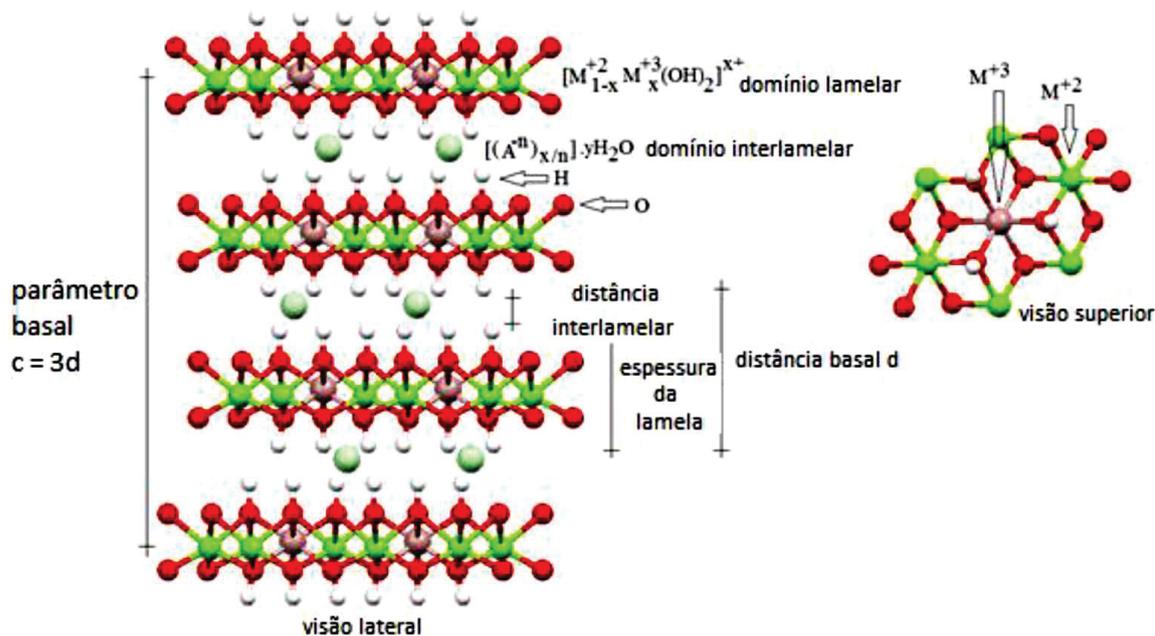
Embora em diferentes compostos lamelares, espécies como íons, átomos ou moléculas neutras podem ser inseridas no espaço interlamelar por um processo denominado intercalação, nos HDL ocorre a intercalação de ânions para compensar o excesso de cargas positivas (Fig. 3). Por possuírem ânions no domínio interlamelar, os HDLs também são conhecidos como argilas aniônicas, como por exemplo a hidrotalcita, que é uma argila aniônica natural que contém ânions carbonato intercalados entre as lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio. A estrutura lamelar é mantida por interações de hidrogênio e pela atração eletrostática entre lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares. (CREPALDI; VALIM, 1998; ARIZAGA et al., 2008; CUNHA et al., 2010; SANTOS; CORRÊA, 2011; NAKAGAKI et al., 2016).

A grande importância das reações de intercalação é que elas modificam as propriedades do material formado, devido alterações de densidade eletrônica que surgem entre a matriz hospedeira e as espécies envolvidas. A presença dessas espécies hóspedes móveis certamente tem um impacto sobre as propriedades físicas em seu retículo estendido, incluindo densidade, condutividade, propriedades ópticas, entre outras, e, sendo assim, os HDL podem ter diversas aplicações tecnológicas nas áreas de química, agricultura e saúde (CARDOSO; GUSHIKEM, 2005).

Estudos já relatam a aplicação de HDLs em diferentes áreas como na catálise (NAKAGAKI et al., 2016; MANTOVANI et al., 2018), eletrodos para baterias (LEI et al., 2020; YIN et al., 2020; ZHOU et al., 2021), na proteção contra a corrosão (XU et al., 2020; FEDEL et al., 2021; HUANG et al., 2021), estabilizantes de emulsões de Pickering

(ZHANG; ZHANG; SUN, 2015; DO AMARAL; DE FREITAS; WYPYCH, 2020) e como materiais funcionais em nanocompósitos poliméricos diversos e que também podem atuar como retardantes de chama (WANG et al., 2013; HONG et al., 2014; JAERGER; WYPYCH, 2019; GOMEZ et al., 2020).

FIGURA 3 - VISÃO DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO.



Fonte: (NAKAGAKI et al., 2016).

Na área de saúde, os HDLs são utilizados na formação de compósitos de uso odontológico para liberação controlada de flúor (TAMMARO et al., 2013; BINI et al., 2020) ou para liberação de fármacos anti-inflamatórios como nimesulida (BINI et al., 2019) diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e indometacina (KHAN et al., 2001; MOHANAMBE; VASUDEVAN, 2005), anti-hipertensivos como enalapril e captopril (XIA et al., 2008) e vitaminas como a vitamina C (YASAEI et al., 2019a).

Podem ser aplicados na agricultura como fertilizantes de liberação controlada (DA SILVA; MANGRICH; WYPYCH, 2014) e na área ambiental podem atuar na remoção de diferentes espécies químicas, tais como metais potencialmente tóxicos (ZHOU et al., 2018; ZHOU; JIANG; WEI, 2018), íons poluentes como haletos ( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ), perclorato, bromato (LV et al., 2008; THEISS et al., 2014; THEISS; AYOKO; FROST, 2016), fosfato (YANG et al., 2014; ZHANG et al., 2019) e na adsorção ou degradação de corantes (DE SÁ; CUNHA; NUNES, 2013; XUE et al., 2014; GUO; YIN; YANG, 2018). Podem até mesmo ter aplicações sequenciais, como na remoção de fosfato de águas residuais e posterior aplicação como fertilizantes de liberação controlada (KOILRAJ et al., 2013).

Na literatura são descritas a intercalações de diversos ânions em HDL, dentre os quais estão o  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , ou ânions orgânicos, tais como dodecilsulfato, lactato e ânions com diferentes cadeias alquílicas, dentre outros ânions

(BASU et al., 2014; CREPALDI; VALIM, 1998; MIYATA, 1983; WANG; ZHENG; LI, 2010). Os ânions presentes no domínio interlamelar são móveis e, sendo assim, é possível realizar a troca aniônica. De acordo com Miyata (1983) e com Carlino (1997), a ordem dos ânions segundo a capacidade de estabilização da estrutura lamelar é  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  e quanto menor a estabilização, mais fácil de ocorrer a troca. Os HDL mais comumente encontrados na forma de minerais são os intercalados com carbonato, entretanto, alguns intercalados com sulfato também são conhecidos, como é o caso dos minerais shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita (MILLS et al., 2012a).

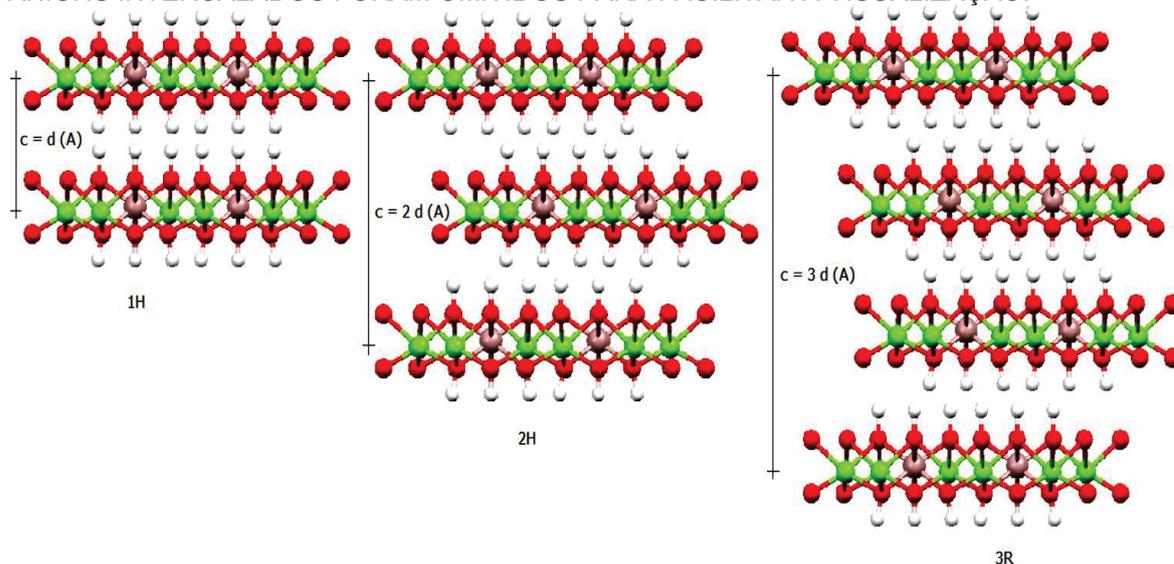
A razão molar entre os cátions divalentes e trivalentes nos HDL ( $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ ) pode variar numa faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de “x” (na fórmula geral) de 0,50 a 0,11 e determina a densidade de carga na lamela do HDL, podendo ser responsável pelas propriedades do material, sendo que a cristalinidade depende muito dessa razão molar (CONCEIÇÃO et al., 2007; CREPALDI; VALIM, 1998).

A redução nesta razão entre os metais implica no aumento da densidade de carga na lamela, uma vez que cada cátion trivalente é responsável pelo excesso de carga positiva na lamela. Esse aumento da densidade de carga resulta em um aumento na quantidade de ânions intercalados para balancear as cargas e conseqüentemente há um aumento na capacidade de troca aniônica. De forma análoga, o aumento da razão resulta na redução da densidade de carga e, conseqüentemente há uma redução na quantidade de ânions intercalados, que podem estar suficientemente espaçados, minimizando a interação com as lamelas. A redução desta interação facilita o desmonte dos HDL pelos processos de delaminação ou esfoliação, que consistem na separação em menores números de lamelas ou em lamelas individuais, respectivamente (HE et al., 2006).

Os difratogramas de raios X dos HDL apresentam padrões típicos: reflexões basais  $00l$  que são relacionadas ao empilhamento das lamelas, reflexões  $hk0$  relacionadas à organização no interior das lamelas e as reflexões  $0kl$  que são relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra (CREPALDI; VALIM, 1998).

Embora polítipos menos comuns tenham sido relatados na literatura como a zinalstibita 9R (MILLS et al., 2012b), de acordo com a ordem do empilhamento no sistema, é possível obter três polítipos: 3R, quando a distância interplanar é igual  $c/3$ , é o polítipo mais encontrado nos HDL naturais ou sintéticos; 2H, com distância interplanar igual a  $c/2$ , mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões e finalmente o polítipo 1H, com distância interplanar igual ao eixo  $c$ , bastante raro e associado à HDL altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânions sulfato (MARANGONI, 2009). Os polítipos são esquematicamente mostrados na Figura 4. Apesar de não serem abundantes na natureza, os HDLs podem ser facilmente sintetizados em laboratório e a um custo relativamente baixo.

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIVERSOS POLÍTIPOS DE HDL. OS ÂNIONS INTERCALADOS FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

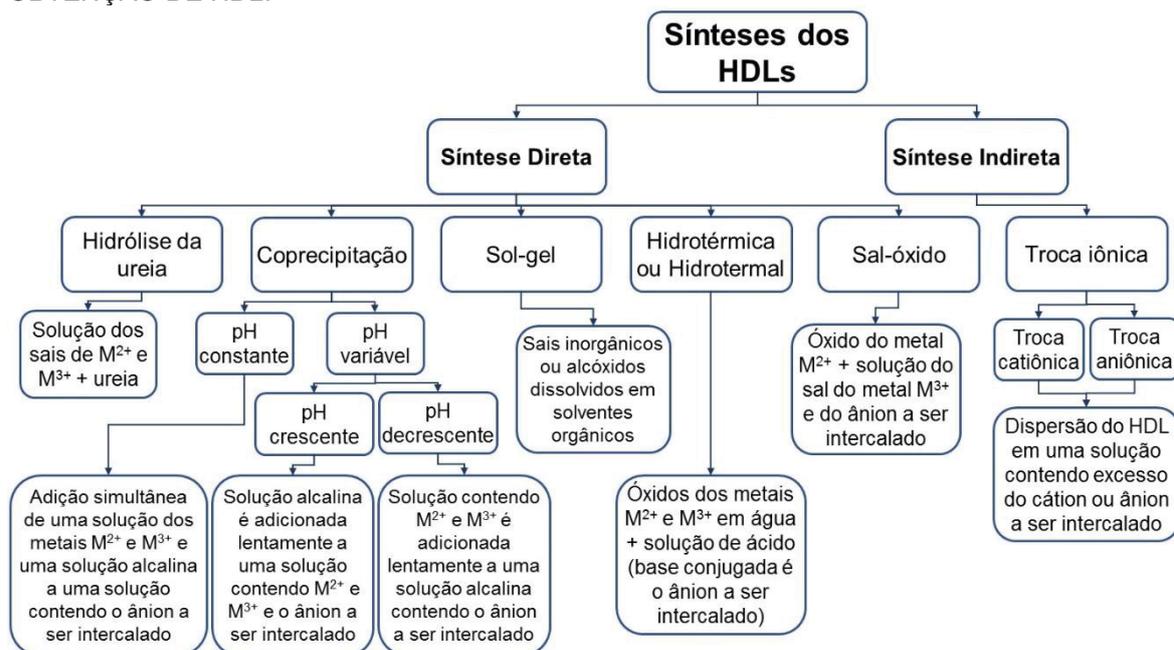


Fonte: (JAERGER, 2017).

### 1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Nos últimos anos, novos métodos para a obtenção desses compostos têm sido desenvolvidos, a fim de obter materiais com características desejadas, como cristalinidade e tamanho de partícula, para determinada aplicação. Existem duas formas de obtenção de HDLs: métodos diretos e métodos indiretos (Figura 5).

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MÉTODOS DE SÍNTESES PARA A OBTENÇÃO DE HDL.



### 1.3.1 Coprecipitação ou método sal-base

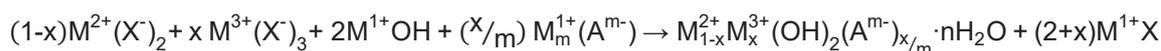
Este é o método mais simples e o mais utilizado para a síntese de HDLs, pois permite obter compostos com alto grau de pureza e elevada cristalinidade. Neste método, soluções aquosas de metais divalente ( $M^{2+}$ ) e trivalente ( $M^{3+}$ ) contendo o ânion que deve ser intercalado aos LDHs são usados como precursores. As sínteses por coprecipitação são muito versáteis pois permitem alterar a concentração das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, a temperatura de síntese e o pH a ser utilizando, que pode ser variável ou constante (BUKHTIYAROVA, 2019; CREPALDI; VALIM, 1998; GOH; LIM; DONG, 2008).

#### 1.3.1.1 Coprecipitação a pH constante

A síntese de HDLs pelo método de coprecipitação a pH constante consiste na adição simultânea de uma solução dos sais dos cátions metálicos divalente ( $M^{2+}$ ) e trivalente ( $M^{3+}$ ) e uma solução alcalina. Essa adição é realizada em uma solução salina contendo o ânion a ser intercalado, cuja solução deve ter o pH previamente ajustado para o pH a ser utilizado na síntese. A adição deve ser simultânea para que não ocorra grandes variações no pH e, por isso, normalmente é realizada com soluções com baixas concentrações e agitação vigorosa (CREPALDI; VALIM, 1998; GOH; LIM; DONG, 2008).

#### 1.3.1.2 Coprecipitação a pH variável

Este método consiste na mistura lenta de uma base e uma solução contendo os sais metálicos  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  e o ânion a ser intercalado. Foi o método originalmente desenvolvido por Feitknecht. A coprecipitação em pH crescente ocorre quando a solução contendo os metais e o ânion é titulada com uma solução alcalina até atingir o pH desejado. Já na coprecipitação em pH decrescente, ocorre o inverso e, a solução dos metais é adicionada lentamente sobre uma solução alcalina. Normalmente na síntese de HDLs em pH variável são obtidos materiais com cristalinidade inferior aos obtidos por pH constante (CREPALDI; VALIM, 1998; GOH; LIM; DONG, 2008; SANTOS; CORRÊA, 2011). A síntese por coprecipitação pode ser representada pela reação geral descrita na Equação 1.



Eq.1

Onde:  $X^-$  representa o ânion do sal precursor,  $A^{m-}$  é o ânion a ser intercalado e  $M^{1+}$  é o cátion monovalente constituinte do hidróxido a ser utilizado para precipitação do HDL e constituinte do sal contendo o ânion a ser intercalado (CREPALDI; VALIM, 1998).

Depois das sínteses por coprecipitação, seja a pH constante ou variável, os compostos em contato com sua solução mãe, podem ser submetidos a um processo de tratamento hidrotérmico, que é realizado para aumentar a cristalinidade dos materiais. Esse processo de envelhecimento pode ser realizado por períodos que variam de algumas horas a vários dias (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; CREPALDI; VALIM, 1998; GOH; LIM; DONG, 2008; STAAL et al., 2017).

### 1.3.2 Hidrólise da ureia

Também conhecido como o método da ureia, é um dos mais utilizados, por possibilitar a obtenção de HDLs ordenados e com partículas de tamanhos maiores (KLOPROGGE et al., 2006). A ureia é uma base fraca de Bronsted ( $pK_b = 13,8$ ), altamente solúvel em água e sua hidrólise controlada em soluções aquosas pode produzir cianato de amônio ( $NH_4CNO$ ). A hidrólise prolongada resulta na formação de  $CO_3^{2-}$ , que será o ânion intercalado (COSTANTINO et al., 1998).

O método de síntese via hidrólise da ureia progride lentamente e, em temperaturas acima de 60 °C ocorre a decomposição progressiva de ureia de acordo com as Equações 2-5 (LIU et al., 2014; JAERGER, 2017).



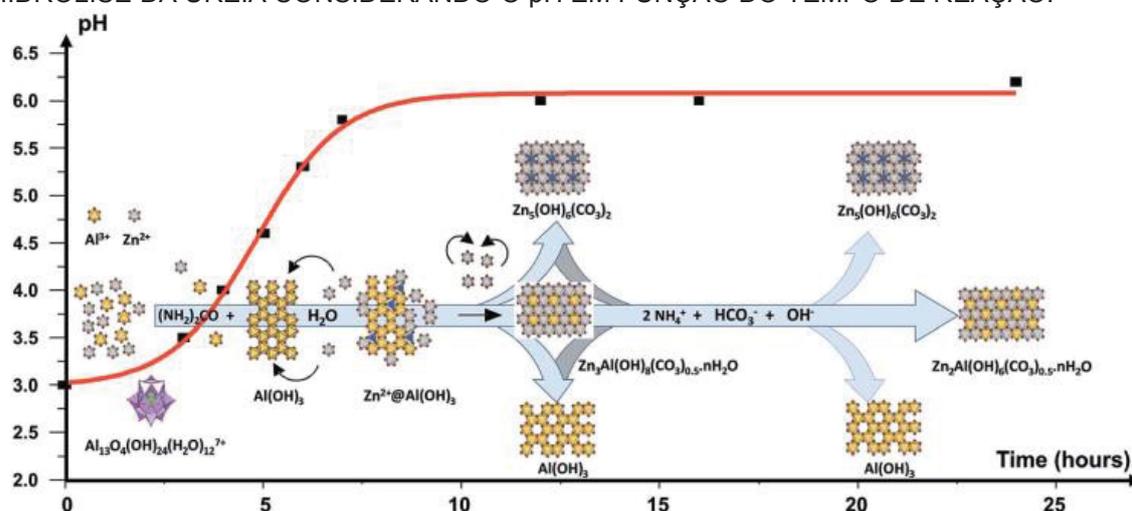
A desvantagem deste método é que os HDLs obtidos apresentam um teor do metal  $M^{3+}$ , normalmente  $Al^{3+}$ , que excede a quantidade da estrutura do tipo hidrotalcita. Estudos relatam que durante a síntese de HDLs por este método, logo no início da cristalização, as condições favorecem a formação do hidróxido de alumínio, devido ao fato de o pH de precipitação do  $Al^{3+}$  ser inferior ao pH de  $M^{2+}$  como zinco e magnésio. Nesta mesma etapa, pequenas quantidades do ânion presente e dos cátions  $M^{2+}$  são adsorvidos na superfície (STAAL et al., 2017).

Posteriormente ocorre uma incorporação do cátion metálico  $M^{2+}$ , desequilibrando a carga da lamela e então, há a intercalação de carbonato na estrutura para equilibrar a carga. Nem sempre todo metal  $M^{2+}$  é incorporado na estrutura, formando assim fases ricas em  $Al(OH)_3$  amorfo. Além disso, há uma série de compostos que são formados no decorrer da reação de hidrólise da ureia (VOGELS; KLOPROGGE; GEUS, 2005; YANG et al., 2012;

STAAL et al., 2017). As etapas que ocorrem durante a formação de HDL pela hidrólise da ureia são representadas na Figura 6.

O valor do pH e o tempo de reação são aspectos importantes para controlar a intercalação da espécie aniônica de interesse. Sendo que em valores de pH menores e com tempos mais curtos de reação, ainda não ocorre a liberação de  $\text{CO}_3^{2-}$  e o ânion constituinte dos sais utilizados na síntese pode ser intercalado, como é o caso do nitrato por exemplo, quando são utilizados os nitratos metálicos de  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  como precursores para a síntese do HDL (INAYAT; KLUMPP; SCHWIEGER, 2011; YANG et al., 2012).

FIGURA 6 - REAÇÕES PROPOSTAS PARA A FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DURANTE A HIDRÓLISE DA UREIA CONSIDERANDO O pH EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO.



Fonte: (STAAL et al., 2017).

### 1.3.3 Método sol-gel

O processo sol-gel consiste na transição de um sistema *sol* para um sistema *gel*. O termo *sol* corresponde uma dispersão de partículas coloidais em um líquido, as quais são sólidas e apresentam diâmetros de 1 a 100 nm. O *gel* é um sistema formado por uma rede rígida de partículas coloidais interconectadas e com poros de dimensões submicrométricas (gel coloidal) e cadeias poliméricas cujo comprimento médio é maior que um micrômetro (gel polimérico). Materiais gerados por sol-gel têm diversas aplicações em óptica, eletrônica e sensores (HENCH; WEST, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; CHUBAR et al., 2017). Por este método podem ser obtidos HDLs do tipo hidrotalcita com cristalinidade relativamente alta e com elevadas razões molares de  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$  (CREPALDI; VALIM, 1998).

O processo sol-gel é baseado em reações de polimerização inorgânica, sendo que os precursores normalmente utilizados são soluções de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos e, após as reações de hidrólise e condensação das espécies hidratadas, são obtidas as partículas coloidais ou cadeias poliméricas (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Algumas sínteses de HDLs pelo método sol-gel já foram relatadas, sendo que provavelmente a primeira consistiu na reação entre etóxido de magnésio dissolvido em uma solução alcoólica de ácido clorídrico, com uma solução de tri-sec-butóxido de alumínio ou de acetilacetato de alumínio. A mistura permaneceu em agitação e foi aquecida em refluxo para a formação do gel (LOPEZ et al., 1996).

Estudos mais recentes foram realizados utilizando nitratos metálicos, que foram dissolvidos em água destilada e a esta solução foi adicionada uma solução de ácido cítrico. A solução permaneceu em agitação a 80 °C, sendo posteriormente adicionado o etilenoglicol e a mistura foi mantida em agitação e aquecimento a 150 °C até evaporação do solvente e o gel obtido foi seco a 105 °C por 24 horas (SMALENSKAITE et al., 2017, 2018).

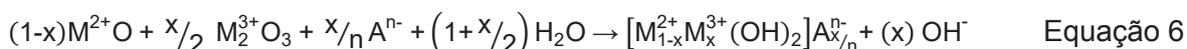
#### 1.3.4 Método sal-óxido

Este método de síntese é baseado na reação entre uma dispersão de um óxido do metal divalente ( $M^{2+}$ ) com uma solução formada pelo sal do cátion trivalente ( $M^{3+}$ ) e do ânion a ser intercalado. O procedimento consiste na adição lenta de alíquotas da solução de  $M^{3+}$  à dispersão do óxido de  $M^{2+}$ , até pH constante. Contudo, existem algumas limitações da técnica, tais como a obtenção do óxido do metal  $M^{2+}$ , e este deve reagir com a solução do metal  $M^{3+}$ . Além disso, o ânion a ser intercalado deve formar uma solução homogênea com o  $M^{3+}$  (BOEHM; STEINLE; VIEWEGER, 1977; CREPALDI; VALIM, 1998).

#### 1.3.5 Síntese Hidrotérmica ou Hidrotermal

Diferentemente do método sal-óxido, que utiliza um óxido de metal divalente e uma solução do metal trivalente, na síntese hidrotérmica são utilizados os óxidos dos dois metais, divalentes e trivalentes. Os óxidos são dispersos em água e então adiciona-se um ácido cuja base conjugada corresponde ao ânion a ser intercalado. É possível também utilizar o anidrido do ânion a ser intercalado, tais como  $CO_2$  e  $NO_2$ . Apesar de ser eficiente em alguns casos, este procedimento é pouco utilizado pois as reações são realizadas em altas pressões e temperaturas e, existem outros métodos mais simples e que produzem resultados semelhantes ou até melhores (CREPALDI; VALIM, 1998).

Para a síntese hidrotérmica, a reação genérica de obtenção do HDL é apresentada na Equação 6 (CREPALDI; VALIM, 1998).



Como já mencionado anteriormente, além dos métodos diretos (sínteses), os HDLs também podem ser obtidos por meio dos métodos indiretos, que são as reações de troca iônica.

### 1.3.6 Troca Iônica

O método da troca aniônica é um método bem comum para a obtenção de HDLs com diferentes ânions intercalados, principalmente para a obtenção de HDLs que não são obtidos por síntese direta. Em geral, ânions divalentes tem maior estabilidade do que ânions monovalentes e segundo a série de estabilização descrita por Miyata,  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  (MIYATA, 1983), nota-se que dos ânions monovalentes, os mais passíveis de troca são os ânions nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e iodeto ( $\text{I}^-$ ). Contudo, HDLs intercalados com nitrato são mais fáceis de obter e, portanto, são os precursores mais adequados para a obtenção de outros HDLs por reações de troca aniônica (NEWMAN; JONES, 1998).

As reações de troca aniônica são pensadas para ocorrer de forma topotática, com base na suposição de que haja uma proximidade estrutural entre o precursor e o produto final e que a única mudança estrutural provocada é a variação na distância basal, que depende do ânion a ser intercalado (PALMER; FROST; NGUYEN, 2009).

Em geral, as reações de troca aniônica são realizadas simplesmente dispersando o HDL precursor em uma solução aquosa contendo um excesso do ânion a ser intercalado (NEWMAN; JONES, 1998). Contudo, a necessidade do uso de soluções concentradas do ânion de interesse, pode favorecer a existência de um processo de adsorção. Além disso, este método tem como limitação a eficiência do processo de troca, que mesmo com teores de substituição elevados, o que sobra do ânion precursor é considerado impureza e pode prejudicar a aplicação do material (CREPALDI; VALIM, 1998).

Até o início do ano de 2019, os HDLs eram conhecidos somente pela capacidade de troca aniônica. Contudo, um trabalho publicado por nosso grupo de pesquisa evidenciou que alguns compostos semelhantes aos minerais shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaíta que eram encontrados apenas na forma contendo sódio e sulfato, foram obtidos nas fases contendo potássio e sulfato e também lítio e sulfato, todas obtidas tanto por síntese direta como por reações de troca catiônica (SOTILES et al., 2019). E, sendo assim, estes compostos, que tradicionalmente eram considerados como trocadores aniônicos, também podem ser considerados trocadores catiônicos, abrindo novos caminhos para o futuro das aplicações desses materiais.

## 1.4 SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA, MOTUKOREAÍTA E NIKISCHERITA

A shigaita, a natroglaucocerinita, a motukoreaíta e a nikischerita são minerais pertencentes à classe dos HDLs e possuem a fórmula geral de  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2].6\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{M}^{2+}$  é Zn (natroglaucocerinita), Mn (shigaita), Mg (motukoreaíta) ou  $\text{Fe}^{2+}$  (nikischerita). Estes compostos são intercalados com uma dupla

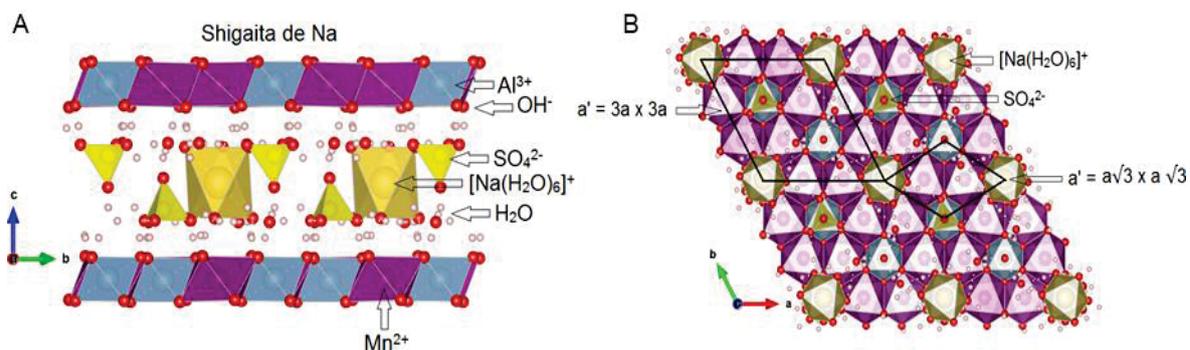
camada de íons sulfato hidratados e cátions sódio hidratados (COOPER; HAWTHORNE, 1996; MILLS et al., 2012a; WACHOWIAK; PIECZKA, 2016).

#### 1.4.1 Shigaita ( $Mn^{2+}$ )

A shigaita é um mineral composto por alumínio, manganês, sulfato e sódio, que ocorre como cristais em forma de placas hexagonais e coloração que pode variar do amarelo brilhante ao amarelo dourado, passando pelo laranja queimado. Foi descoberto na mina de loi em Shiga, no Japão e posteriormente foi encontrado em outros lugares também, como nas minas Iron Monarch, no sul da Austrália e N'Chwaning, na África do Sul (COOPER; HAWTHORNE, 1996; MILLS et al., 2012a; PRING; SLADE; BIRCH, 1992).

A shigaita apresenta a fórmula  $Na(H_2O)_6[Mn_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  e estrutura do tipo 3R com os parâmetros da célula unitária de  $a=9,512 \text{ \AA}$  (o que corresponde a superestrutura do  $3a' \times 3a'$  onde  $a'$  = distância média entre os metais na lamela) e  $c=33,074 \text{ \AA}$ . Os  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  estão bem ordenados, com cátions de  $Mn^{2+}$  formando uma rede em torno do  $Al^{3+}$ , de modo que nenhum octaedro de alumínio compartilhe bordas com outro octaedro de alumínio. A periodicidade de 3 lamelas (3R) é definida por deslocamentos das espécies intercaladas  $[Na(H_2O)_6]^+$  e  $[SO_4]^{2-}$  (MILLS et al., 2012a). A Figura 7 mostra a representação esquemática da estrutura da shigaita, onde a intercalação de sulfato/sódio gera um espaçamento próximo a  $11 \text{ \AA}$ .

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA SHIGAITA ( $[Na(H_2O)_6][Mn_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ ), VISTA AO LONGO DO EIXO CRIStALOGRAFICO a (A) E AO LONGO DO EIXO CRIStALOGRAFICO c (B). AS SUPERESTRUTURAS DO TIPO  $3a' \times 3a'$  E  $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$  TAMBÉM SÃO INDICADAS NA FIGURA B.



Na estrutura do tipo shigaita, as lamelas são compostas por  $[Mn^{2+}_2Al](OH)_6]^+$  e são contrabalançadas pelo domínio interlamelar com composição  $[Na(SO_4)_2(H_2O)_{12}]^{3-}$ , onde os cátions de sódio estão coordenados por seis moléculas de água em um arranjo octaédrico. Cada cátion sódio é cercado por três ânions sulfato e cada sulfato está ligado a um cátion de alumínio, coordenado por seis ânions hidróxido. Neutralizar a espécie triplamente carregada  $[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}]^{3+}$  nesta estrutura apenas com ânions  $SO_4^{2-}$  não é possível. Se um ânion sulfato é usado, ainda há um excesso de cargas positivas e se dois ânions forem

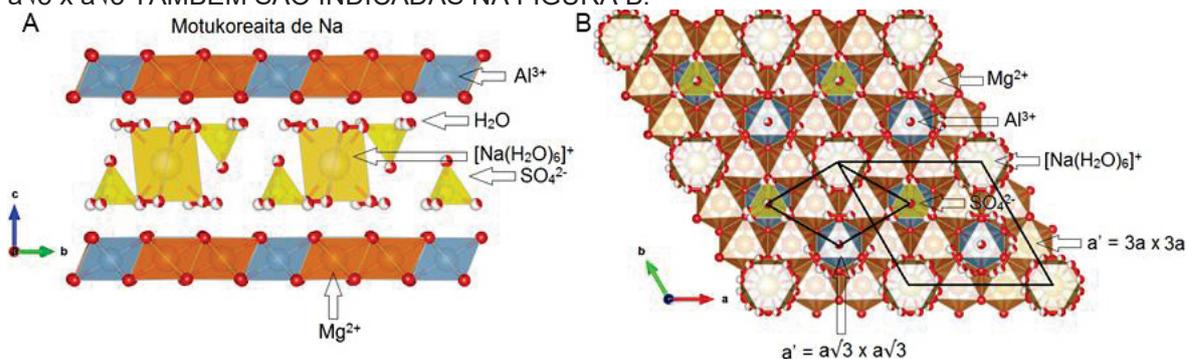
utilizados, haverá um excesso de cargas negativas. Sendo assim, para a neutralização da estrutura, há a intercalação de um ânion sulfato e um ânion  $\text{NaSO}_4^-$  presentes no meio reacional, ou proveniente da base utilizada para a precipitação dos compostos (RODGERS et al., 1977; COOPER; HAWTHORNE, 1996; MILLS et al., 2012; SOTILES et al., 2019).

#### 1.4.2 Motukoreita ( $\text{Mg}^{2+}$ )

A motukoreita é um mineral pouco conhecido pertencente ao grupo wermlandita no supergrupo da hidrotalcita. Foi descoberta e descrita primeiro em Motukorea (Brown's Island), Nova Zelândia (RODGERS et al., 1977) e posteriormente em Emile Baudot Bank no oeste do Mar Mediterrâneo, em Stradner Kogel e na pedreira La Platta, vale de Chiampo, em Vicenza, Itália (WACHOWIAK; PIECZKA, 2016; ZAMARREÑO et al., 1989).

Esse mineral comumente ocorre como um cimento branco, semelhante a argila e cristais hexagonais, com um brilho opaco e coloração que pode variar de incolor, a branca ou amarela, dependendo dos contaminantes. É composto principalmente por magnésio, alumínio, sulfato e sódio, com estrutura similar à shigaita, apresentando fórmula  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e estrutura do tipo 3R com os parâmetros da célula unitária de  $a=9,172 \text{ \AA}$  (o que corresponde a superestrutura do  $3a' \times 3a'$  onde  $a'$ = distância média entre os metais na lamela) e  $c=33,51 \text{ \AA}$ . Nesta estrutura,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  substituem na proporção de 2:1 nos sítios Mg da brucita, gerando uma carga positiva balanceada por espécies  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]^{3-}$  intercaladas no espaço interlamelar (Fig. 8). Como consequência, o espaçamento basal  $00l$  no mineral é um dos mais altos para hidróxidos duplos em camadas, atingindo ligeiramente acima de  $11 \text{ \AA}$ , assim como para os outros minerais deste grupo (MILLS et al., 2012a; WACHOWIAK; PIECZKA, 2016). Ainda não é claro o motivo do mineral motukoreita apresentar estrutura menos cristalina do que outros minerais do mesmo grupo como a shigaita e nikischerita (MILLS et al., 2012a; ZAMARREÑO et al., 1989).

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA MOTUKOREITA ( $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), VISTA AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO a (A) E AO LONGO DO EIXO CRISTALOGRAFICO c (B). AS SUPERESTRUTURAS DO TIPO  $3a' \times 3a'$  E  $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$  TAMBÉM SÃO INDICADAS NA FIGURA B.



### 1.4.3 Natroglaucocerinita ( $Zn^{2+}$ )

A natroglaucocerinita foi descoberta durante a investigação de amostras de glaucocerinita  $[(Zn,Cu)_{4,98}Al_{3,02}(OH)_{16}](SO_4)_{1,47}(OH)_{0,08} \cdot 9,10H_2O$ , nas minas do distrito de Lavrion, na Grécia, e relatada inicialmente em 1995 com a fórmula  $Na(H_2O)_6[Zn_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ . Contudo, existem diferenças entre a glaucocerinita e a natroglaucocerinita, especialmente devido a presença do sódio na estrutura e um maior espaçamento basal, com 11 Å, enquanto que para a glaucocerinita é aproximadamente 10,84 Å (RAADE; ELLIOTT; DIN, 1985; WITZKE, 1995; MILLS et al., 2012a).

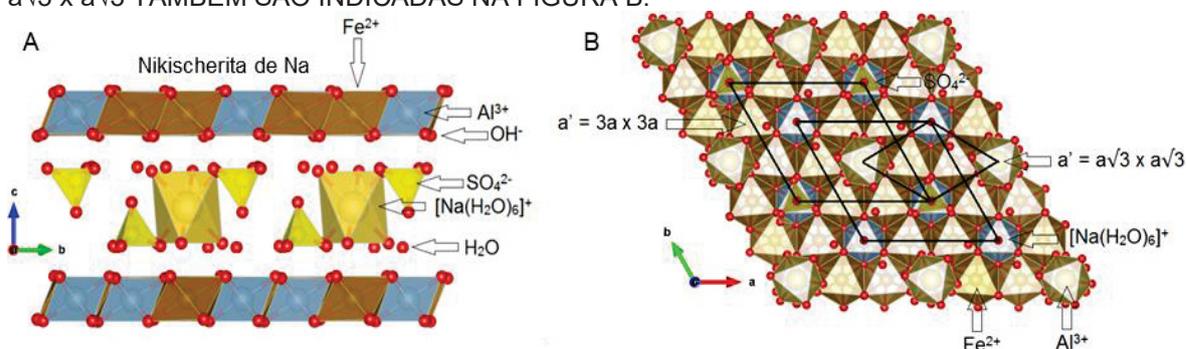
Considerado como o análogo de Zn dos minerais como a shigaita, motukoreaita e nikischerita, a natroglaucocerinita, apresentando a estrutura similar, composta por lamelas de hidróxido de alumínio e zinco e sulfato de sódio e intercalado e com parâmetro de rede de  $a=3,082$  Å, mas apresenta maior conteúdo de  $Na^+$  e de  $SO_4^{2-}$  e menos teor de água do que os demais minerais do grupo (WITZKE, 1995; MILLS et al., 2012a).

### 1.4.4 Nikischerita ( $Fe^{2+}$ )

A nikischerita também é um mineral do grupo da shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita. Um análogo com composição  $Na(H_2O)_6[Fe^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ , obtido por Anthony Nikischer, da Excalibur Mineral Company, na mina Huanuni, Província de Dalence, na Bolívia. O grupo espacial e os parâmetros de célula unitária para o politipo 3R são  $a = 9,347$  Å (o que corresponde a superestrutura do  $3a' \times 3a'$  onde  $a'$  = distância média entre os metais na lamela),  $c = 33,00$  Å (Figura 9) (HUMINICKI; HAWTHORNE, 2003; MILLS et al., 2012a).

Não foi possível sintetizar este mineral em laboratório devido à oxidação do  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$ , mesmo sob fluxo de  $N_2$ .

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA NIKISCHERITA ( $[Na(H_2O)_6][Fe^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ ), VISTA AO LONGO DO EIXO CRIStALOGRAFICO a (A) E AO LONGO DO EIXO CRIStALOGRAFICO c (B). AS SUPERESTRUTURAS DO TIPO  $3a' \times 3a'$  E  $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$  TAMBÉM SÃO INDICADAS NA FIGURA B.



Baseado no antecedente de que os minerais shigaita, motukoreaita e natroglaucocerinita possuem íons sódio intercalados, surge a necessidade de investigar a

possibilidade de síntese dessas fases, avaliar se outros cátions alcalinos podem ser intercalados e se eventualmente outros ânions divalentes podem ser utilizados, além das reações de troca iônica desses compostos, fato que ainda não era relatado na literatura especializada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar diferentes fases de hidróxidos duplos lamelares intercalados com íon sulfato ( $M^{2+}M^{3+}-SO_4^{2-}/A^+$ ;  $M^{2+} = Zn, Mg, Mn, Co, Ni, Cu$ ;  $M^{3+} = Al$  e  $A^+ = Li, Na, K$  e  $NH_4^+$ , além de fases contendo outros ânions intercalados e Cr como  $M^{3+}$ , todos na razão molar  $M^{2+}:M^{3+}$  de 2:1, pelo método da coprecipitação a pH crescente e avaliar a troca aniônica e/ou catiônica destes compostos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os hidróxidos duplos lamelares contendo Mg/Al (Motukoreaita), Zn/Al (Natroglaucocerinita), Mn/Al (Shigaita) na razão molar de 2:1, intercalados com íons sulfato e  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$  e  $NH_4^+$ .
- Sintetizar compostos equivalentes aos minerais Motukoreaita, Natroglaucocerinita e Shigaita, substituindo o  $M^{2+}$  por cobalto, níquel e cobre e, intercalados com íons sulfato e  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$  e  $NH_4^+$ .
- Testar os HDL intercalados com íon sulfato e metais alcalinos ou amônio quanto à capacidade de troca catiônica e/ou aniônica;
- Sintetizar HDLs contendo Mn/Al na razão molar de 2:1, intercalados com diferentes ânions (nitrato, cloreto e carbonato) e testar esses compostos quanto a troca aniônica para sulfato e hidrogenofosfato e a incorporação de lítio, sódio ou potássio;
- Sintetizar HDLs contendo cromo como  $M^{3+}$  e intercalados com cloreto e acetato e avaliar a troca aniônica nesses compostos com sulfatos de lítio e outros ânions
- Caracterizar os materiais obtidos utilizando as técnicas de Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difração de elétrons em área selecionada (SAED) e Análise Térmica (TGA/DTG).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados neste trabalho estão na Tabela 1, com as respectivas informações de marcas e purezas.

TABELA 1 - REAGENTES UTILIZADOS NAS SÍNTESES E REAÇÕES DE TROCA CATIONICA E/OU ANIÔNICA

Reagente	Marca	Pureza
Ácido Fosfórico ( $H_3PO_4$ )	Vetec	85%
Ácido Nítrico ( $HNO_3$ )	Alphatec	65%
Brometo de potássio (KBr)	Sigma-Aldrich	99%
Carbonato de Lítio ( $Li_2CO_3$ )	Synth	-
Carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ )	Biotec	99%
Cloreto de alumínio ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )	Vetec	99,50%
Cloreto de manganês ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ )	Vetec	98-101%
Cloreto de sódio (NaCl)	Reatec	99,85%
Hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ )	Quimex	28-30%
Hidróxido de lítio ( $LiOH \cdot H_2O$ )	Biotec	98%
Hidróxido de potássio (KOH)	Dinâmica	85%
Hidróxido de sódio (NaOH)	Reatec	99%
Nitrato de alumínio ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )	Reatec	98,50%
Nitrato de cobre ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ )	Vetec	99%
Nitrato de manganês ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )	Reatec	98%
Nitrato de sódio ( $NaNO_3$ )	F.Maia	99%
Sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ )	Reatec	98-102%
Sulfato de amônio ( $(NH_4)_2SO_4$ )	Merck	99,50%
Sulfato de cobalto ( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ )	Sigma-Aldrich	99%
Sulfato de cobre ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )	Merck	99%
Sulfato de lítio ( $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ )	Reatec	99%
Sulfato de magnésio ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )	Synth	98-102%
Sulfato de manganês ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ )	Alphatec	98-101%
Sulfato de níquel ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ )	Sigma-Aldrich	99%
Sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ )	Reatec	98,50%
Sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ )	Vetec	99%
Sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ )	Neon	99,90%
Sulfato de zinco ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )	Reatec	99%

### 3.2 ÁGUA UTILIZADA NAS SÍNTESES

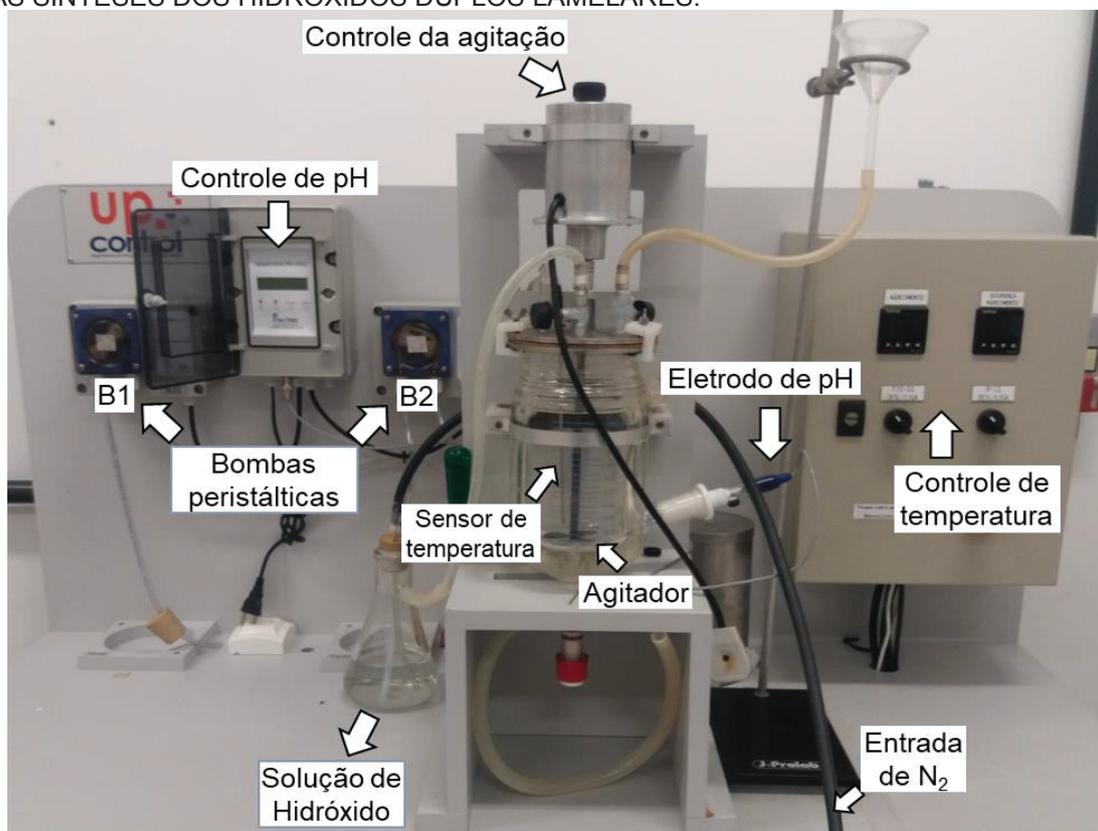
Para as sínteses e reações de trocas realizadas, foi utilizada água ultrapura obtida em sistema Milli-Q® (18,2 MΩ.cm a 25 °C, Millipore-simplicity UV, Bedford, USA) decarbonatada. O processo de decarbonatação era realizado pela ebulição da água, seguido de resfriamento com circulação de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>).

### 3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS

#### 3.3.1 Reator utilizados nas sínteses diretas

Para a realização das sínteses diretas dos HDLs, foi utilizado um reator com controle de pH Up Control (UpControl- Engenharia de Processos e Controle Digital LTDA, número de fabricação: 15145) e com controlador de temperatura (Novus N1030), representado na Figura 10. Neste sistema, o reator do tipo CSTR de vidro é composto por um vaso, no qual ocorrem as reações, que possui um agitador tipo hélice e um sensor de temperatura. Este vaso é envolto por uma camisa simples de aquecimento e resfriamento na qual circula o fluido para transferência de calor, no caso a água. Ao reator é possível acoplar um eletrodo para controle de pH.

FIGURA 10 - REATOR UP CONTROL COM CONTROLE DE pH E TEMPERATURA, UTILIZADO NAS SÍNTESES DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.



Nas sínteses realizadas a pH crescente, as soluções contendo os metais  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  e os ânions a serem intercalados foram adicionadas ao reator, com o auxílio do funil na parte superior direita da Figura 9 e a agitação e temperatura eram ligadas. Ao atingir a temperatura desejada, a adição da solução de hidróxido era iniciada com auxílio da bomba peristáltica B2, e o gotejamento persistia até que o composto sintetizado atingisse o pH determinado no painel de controle. A circulação de  $N_2$  era iniciada no kitasato contendo o hidróxido, que era ligado ao reator por uma mangueira. Por fim, o composto era retirado na parte inferior do reator e levado para tratamento térmico em estufa.

Também é possível realizar sínteses a pH decrescente, seguindo o mesmo procedimento, mas usando a bomba peristáltica B1 para o gotejamento da solução contendo os cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  sobre a solução contendo a base e o ânion a ser intercalado que está no reator. No caso de sínteses a pH constante, é possível adicionar no reator a solução com o ânion a ser intercalada e utilizam-se as duas bombas B1 e B2 para a adição da solução dos cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  e da solução de hidróxido, respectivamente.

### 3.3.2 Demais equipamentos utilizados nas sínteses dos compostos

Além do reator, para a obtenção dos compostos foram utilizados outros equipamentos como pHmetro (Ion pH B500), centrífuga (Centrífuga Sigma, modelo 3-16P, rotor 11133 e força centrífuga de 2125 G), estufa (TECNAL TE-395), chapa de agitação magnética (GOstirrer MS-H-S) e balança analítica (Shimadzu, modelo ATY224).

## 3.4 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍON SULFATO E METAIS ALCALINOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE

Os compostos com fórmula  $(A(H_2O)_6)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  onde  $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$  e  $A^+ = Li, Na, K$ , equivalentes aos compostos shigaita, motukoreaita e natroglaucocerinita, respectivamente, além de compostos contendo  $M^{2+} = Co$  e  $Ni$ , todos na proporção  $M^{2+}:M^{3+}$  de 2:1, foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH crescente. Os reagentes foram dissolvidos em 100 mL de água Milli-Q decarbonatada (fervida e resfriada enquanto era borbulhada com  $N_2$ ) e adicionados em um reator automático de vidro com controle de pH (Up Control), operando a 90 °C, sob fluxo de  $N_2$  (Fig. 9). A composição e os valores de pH utilizados nas sínteses dos HDL são apresentados na Tabela 2.

Para avaliar a possível intercalação de diferentes metais alcalinos, na precipitação foram utilizados NaOH, KOH ou  $LiOH \cdot H_2O$  1,5 mol  $L^{-1}$  e 1,0 mol  $L^{-1}$ . Os sais utilizados nas

sínteses foram os sulfatos de manganês, de zinco, de magnésio, de cobalto, de níquel e de alumínio, além dos sulfatos dos metais alcalinos sódio, potássio e lítio.

TABELA 2 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS MOTUKOREAITA, NATROGLAUCOCERINITA E SHIGAITA E DOS COMPOSTOS DE COBALTO OU NÍQUEL NA PROPORÇÃO  $M^{2+}:M^{3+}$  DE 2:1

<b>Shigaita</b>	<b>MnSO<sub>4</sub> (mmol)</b>	<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (mmol)</b>	<b>A<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mmol)*</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
Li	26,506	6,630	2,183	3,47	8,98
Na	26,151	6,535	2,182	3,50	9,01
K	25,796	6,439	2,123	3,39	9,00
<b>Natroglaucocerinita</b>	<b>ZnSO<sub>4</sub> (mmol)</b>	<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (mmol)</b>	<b>A<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mmol)*</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
Li	25,108	6,281	2,092	3,40	9,55
Na	24,795	6,186	2,042	3,55	9,48
K	24,447	6,106	2,008	3,54	9,55
<b>Motukoreaita</b>	<b>MgSO<sub>4</sub> (mmol)</b>	<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (mmol)</b>	<b>A<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mmol)*</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
Li	31,605	7,899	2,638	3,37	8,98
Na	31,118	7,772	2,605	3,53	9,01
K	30,591	7,645	2,525	3,39	9,00
<b>Cobalto</b>	<b>CoSO<sub>4</sub> (mmol)</b>	<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (mmol)</b>	<b>A<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mmol)*</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
Li	25,961	6,490	2,165	3,45	10,09
Na	25,606	6,401	2,134	3,29	10,02
K	25,258	6,315	2,106	3,27	10,05
<b>Níquel</b>	<b>NiSO<sub>4</sub> (mmol)</b>	<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (mmol)</b>	<b>A<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mmol)*</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
Li	25,994	6,498	2,168	3,36	7,54
Na	25,637	6,409	2,136	3,22	7,55
K	25,289	6,322	2,108	3,35	7,56

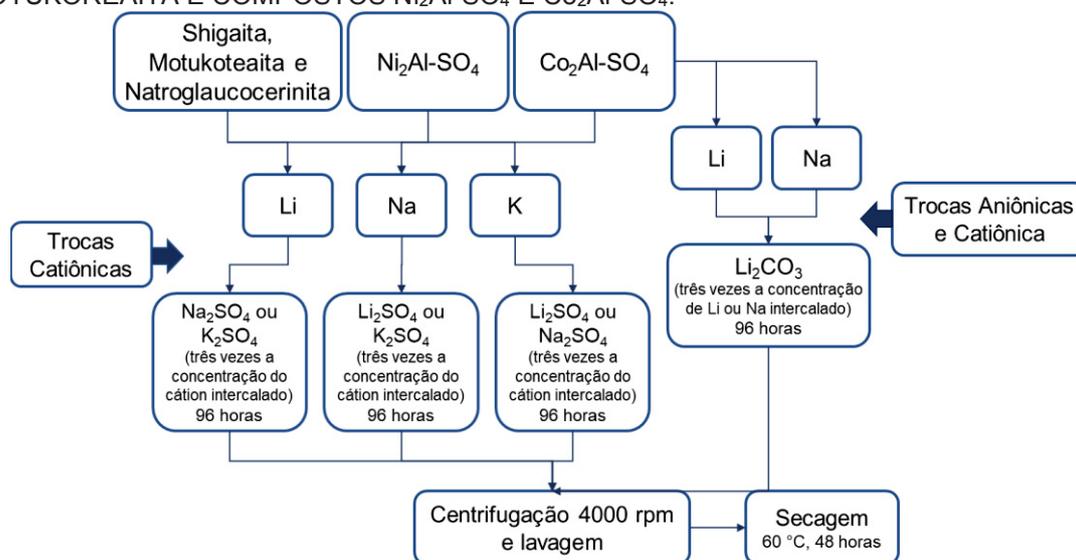
\* A<sup>+</sup>= Li, Na ou K

Após as sínteses, os materiais foram mantidos a 90 °C em estufa por 120 horas, centrifugados a 4000 rpm por cinco minutos e lavados com água destilada decarbonatada. Decorrida a centrifugação, o sobrenadante foi descartado e ao tubo da centrifuga contendo a amostra, foi adicionada uma nova porção de água destilada decarbonatada. A dispersão foi misturada com o auxílio de um bastão de vidro e os tubos da centrifuga foram mantidos em banho ultrassom por 5 minutos e novamente passaram pela etapa de centrifugação, utilizando um total de 600 mL de água destilada decarbonatada para cada amostra. Posteriormente os materiais foram secos a 60 °C por 48 horas.

### 3.4.1 Reações de troca catiônica e troca aniônica/catiônica

As reações de troca catiônica dos compostos foram realizadas utilizando três vezes a concentração de sulfatos dos metais alcalinos em relação ao metal a ser substituído. As reações de troca catiônica e aniônica são representadas no fluxograma da Figura 11. As dispersões foram purgadas com de  $N_2$ , agitadas por 96 horas e posteriormente foram centrifugadas a 4000 rpm, lavadas várias vezes com água destilada decarbonatada e secas a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas.

FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCA CATIÔNICA E ANIÔNICA/CATIÔNICA REALIZADAS PARA AS AMOSTRAS DE SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA, MOTUKOREAITA E COMPOSTOS  $Ni_2Al-SO_4$  E  $Co_2Al-SO_4$ .



Para as trocas dos íons sulfato e/ou do metal alcalino, as amostras  $Co_2Al-SO_4/Li$  e  $Co_2Al-SO_4/Na$  foram dispersadas em uma solução aquosa de carbonato de lítio ( $Li_2CO_3$ ) contendo três vezes a concentração de lítio ou sódio intercalado. Esta solução foi agitada por 96 horas em temperatura ambiente e posteriormente os materiais foram centrifugados a 4000 rpm, lavados várias vezes com água destilada e secos a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas.

### 3.5 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $Mn_2Al$ INTERCALADOS COM NITRATO, CLORETO E CARBONATO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE

Os HDL de  $Mn_2Al$  com fórmula  $[Mn_2Al(OH)_6](A^n)_{1/n} \cdot yH_2O$  ( $A^n = Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ou  $CO_3^{2-}$ ) foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH crescente utilizando um reator automático de vidro com controle de pH, operando a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  e com fluxo de  $N_2$ . Para as sínteses, os reagentes foram solubilizados em 100 mL de água Milli-Q, sendo que para a obtenção do composto intercalado com cloreto foram utilizados os cloretos de manganês, alumínio e sódio. Já nas demais sínteses foram utilizados os sais de nitrato dos respectivos

metais, juntamente com o nitrato de sódio ou o carbonato de sódio, dependendo o ânion a ser intercalado e a precipitação ocorreu com NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A composição e os valores de pH utilizados nas sínteses estão apresentados na Tabela 3.

Após as sínteses, os materiais foram mantidos a 90 °C em estufa por 48 horas, centrifugados a 4000 rpm por 5 minutos, lavados por várias vezes, conforme descrito anteriormente, utilizando 600 mL de água decarbonatada e secos a 60 °C por 48 horas.

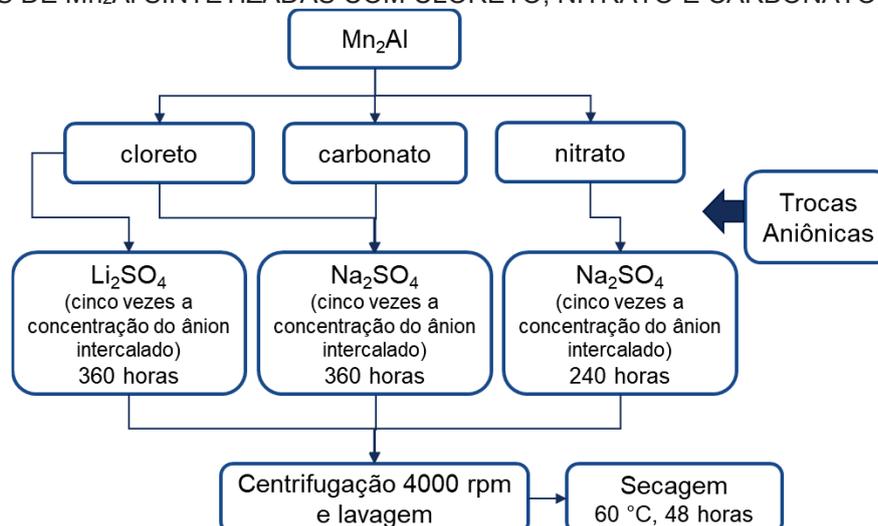
TABELA 3 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE Mn<sub>2</sub>Al INTERCALADOS COM CLORETO, NITRATO E CARBONATO

Composto	MnCl <sub>2</sub> (mmol)	AlCl <sub>3</sub> (mmol)	NaCl (mmol)	pH inicial	pH final
Mn <sub>2</sub> Al-Cl	27,337	13,673	4,564	3,24	9,07
Composto	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mmol)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (mmol)	Na(NO <sub>3</sub> ); Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mmol)	pH inicial	pH final
Mn <sub>2</sub> Al-NO <sub>3</sub>	24,926	12,462	4,159	3,14	9,09
Mn <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub>	27,891	13,953	2,326	4,07	9,04

### 3.5.1 Reações de troca aniônica

Para as reações de troca aniônica, os compostos de Mn<sub>2</sub>Al intercalados com cloreto, nitrato e carbonato foram adicionados em soluções contendo sulfato de sódio em excesso (cinco vezes a concentração do ânion intercalado) e água decarbonatada. Os sistemas foram purgados com N<sub>2</sub>, vedados e mantidos em agitação por 240 horas (Mn<sub>2</sub>Al/NO<sub>3</sub>) e 360 horas (cloreto e carbonato) em temperatura ambiente. Posteriormente as amostras foram separadas por centrifugação, lavadas várias vezes com água decarbonatada e secas a 60 °C por 48 horas. A fase sintetizada com cloreto também foi submetida à reação com sulfato de lítio. As reações de troca aniônica que foram realizadas são representadas no fluxograma da Figura 12.

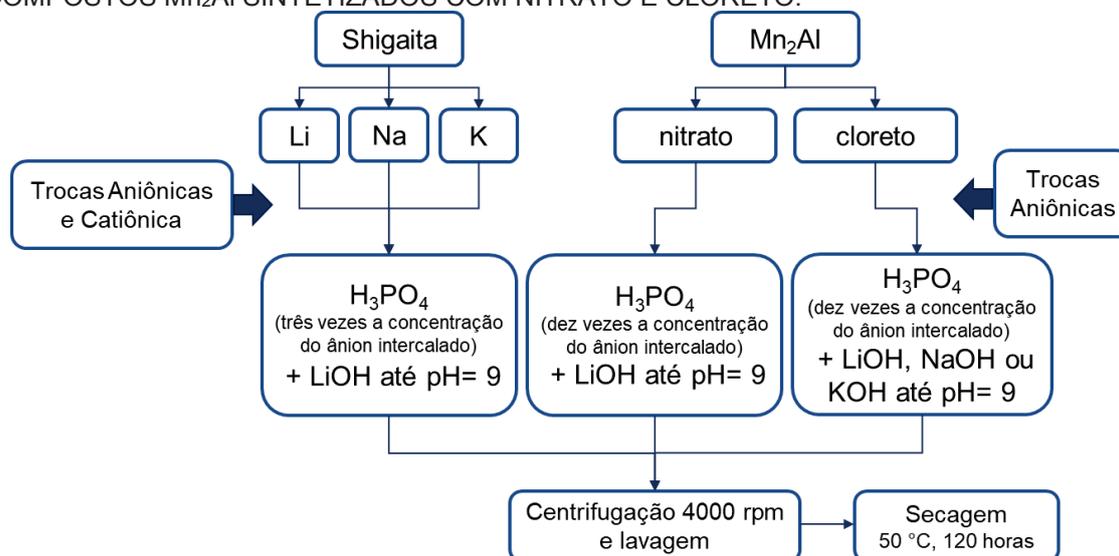
FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCAS ANIÔNICAS REALIZADAS PARA AS AMOSTRAS DE Mn<sub>2</sub>Al SINTETIZADAS COM CLORETO, NITRATO E CARBONATO.



### 3.6 HDL DE Mn/Al INTERCALADOS COM HIDROGENOFOSFATO ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )

Para a obtenção dos compostos intercalados com monohidrogenofosfato, foram utilizados os compostos previamente sintetizados e intercalados com sulfato (shigaita) e os cátions Li, Na e K, além dos compostos de manganês intercalados com nitrato e cloreto. Nas reações de troca iônica envolvendo shigaita, 0,28 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% foram adicionados à 200 mL de água destilada e decarbonatada e para garantir a predominância da espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$ , a solução teve o pH ajustado para 9,0 com LiOH 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Posteriormente foram adicionados 0,80 g da shigaita de lítio, sódio ou de potássio (mantendo um excesso de aproximadamente três vezes na relação  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ). As trocas realizadas estão demonstradas no fluxograma da Figura 13.

FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCA ANIÔNICA E ANIÔNICA/CATIÔNICA REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE SHIGAITA DE LÍTIO, SÓDIO E POTÁSSIO E NOS COMPOSTOS  $\text{Mn}_2\text{Al}$  SINTETIZADOS COM NITRATO E CLORETO.



No caso do composto  $\text{Mn}_2\text{Al}/\text{Cl}$ , foi utilizado um excesso próximo a dez vezes na relação  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ . Para tal, 2,0 mL de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%) foram adicionados a 200 mL de água destilada decarbonatada e o pH foi ajustado para 9,0 pela adição de uma solução de AOH 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ) e em seguida, 0,80 g de HDL foram adicionados à solução. Para o HDL contendo nitrato, o procedimento foi similar a amostra contendo cloreto, mas o pH foi ajustado para 9,0 somente com LiOH 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ .

A diferença de excesso na relação  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  de três vezes para as amostras de shigaita e de dez vezes para o composto  $\text{Mn}_2\text{Al}/\text{Cl}$  ocorreu devido ao fato de que além da troca de ânions, havia o interesse de avaliar a incorporação do metal alcalino e, como nas amostras de shigaita já havia a presença dos cátions, foi utilizado um menor teor da relação  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ . As reações de troca foram realizadas com agitação magnética e em temperatura ambiente por 168 horas. Posteriormente os sólidos foram centrifugados a

4000 rpm e repetidamente lavados com água destilada decarbonatada e secos em estufa a 50 °C por 120 horas.

### 3.7 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $\text{Cu}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO, CARBONATO E SULFATO/METAIS ALCALINOS, PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE

Inicialmente foi sintetizada a fase  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ , utilizando os sais  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que foram dissolvidos em 100 mL de água Milli-Q decarbonatada e adicionadas ao reator automático. A solução foi aquecida a 50 °C e titulada com uma solução de  $\text{NaOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Alíquotas da amostra foram retiradas em diferentes valores de pH, envelhecidas a 90 °C por 5 dias, centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos, lavadas com água destilada decarbonatada e secos em estufa a 60 °C por 48 horas. Essas amostras foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), para definir o melhor pH de síntese.

Após a definição do pH ideal para a síntese de materiais mais cristalinos, a fase de sódio foi novamente sintetizada, assim como fases com sulfato de lítio e de potássio, precipitadas com soluções dos respectivos hidróxidos, com concentração de 1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Além das fases contendo sulfato, foram sintetizados compostos intercalados com nitrato e carbonato, utilizando os respectivos sais e foram precipitados com solução de  $\text{NaOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Com exceção da amostra  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$ , que não foi submetida ao tratamento hidrotérmico a 90 °C e foi apenas envelhecido em temperatura ambiente por 5 dias, todas as demais amostras passaram pelas etapas de tratamento hidrotérmico, centrifugação, lavagem e secagem já descritas anteriormente. As informações de composição e valores de pH utilizados nas sínteses dos diferentes compostos são apresentadas na Tabela 4.

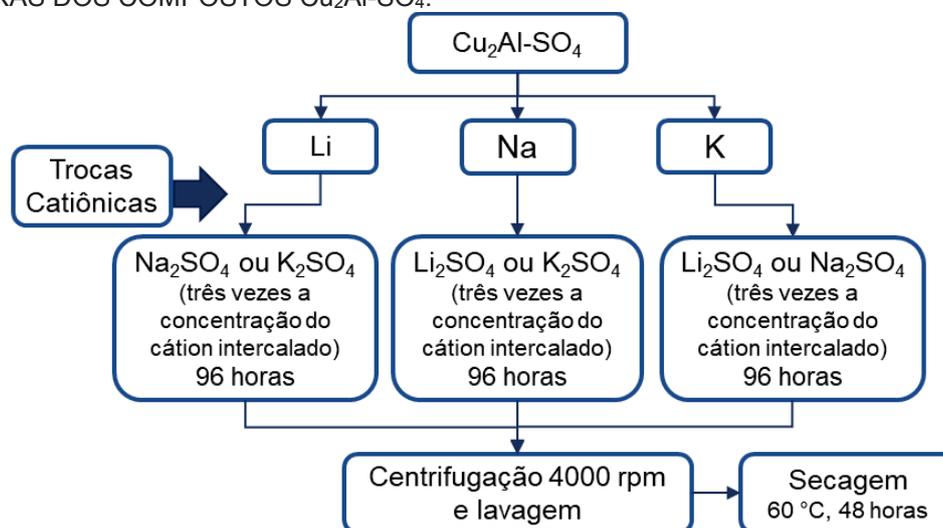
TABELA 4 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS COMPOSTOS DE  $\text{Cu}_2\text{Al}$

Composto	$\text{CuSO}_4$ (mmol)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mmol)	$\text{A}_2\text{SO}_4^*$ (mmol)	pH inicial	pH final
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$	25,354	6,339	2,113	3,06	8,01
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$	25,015	6,254	2,085	3,05	8,02
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$	24,684	6,171	2,057	3,08	8,04
Composto	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (mmol)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	$\text{Na}(\text{NO}_3)$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mmol)	pH inicial	pH final
$\text{Cu}_2\text{Al-NO}_3$	28,243	14,121	4,709	3,25	8,17
$\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$	28,404	14,200	2,365	4,02	8,07

### 3.7.1 Reações de troca catiônica

Para as reações de troca catiônica, o composto intercalado com sódio ( $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ ) foi adicionado a uma solução contendo excesso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (três vezes a concentração do cátion intercalado no precursor). A dispersão foi purgada com  $\text{N}_2$ , agitada por 5 dias e então centrifugadas por 5 min a 4000 rpm, lavadas e secas em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas. Para avaliar as trocas catiônicas nos compostos sintetizados com lítio e potássio, as combinações com  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  foram estabelecidas, seguidas dos mesmos procedimentos descritos para o precursor  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ , representadas no fluxograma da Figura 14.

FIGURA 14 - FLUXOGRAMA DAS REAÇÕES DE TROCA CATIÔNICA REALIZADAS NAS AMOSTRAS DOS COMPOSTOS  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4$ .



### 3.8 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍONS SULFATO E AMÔNIO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE

As sínteses dos compostos intercalados com sulfato e amônio, na proporção  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$  de 2:1 e com fórmula idealizada  $(\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  onde  $\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cu}$  e  $\text{Zn}$ , foram obtidos por coprecipitação a pH crescente. Os sais  $\text{M}^{2+}\text{SO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  foram dissolvidos em 100 mL de água Milli-Q decarbonatada e a solução foi adicionada ao reator automático de vidro operando a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  e com fluxo de  $\text{N}_2$ . A titulação ocorreu com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $1\text{ mol L}^{-1}$  e alíquotas foram retiradas em diferentes valores de pH e mantidas em estufa por 5 dias a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, as amostras foram centrifugadas, lavadas, secas a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas e foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), para definir o melhor pH de síntese.

Após definir o melhor pH de síntese, os compostos foram novamente sintetizados até atingir o pH desejado e passaram pelas mesmas etapas de envelhecimento térmico, lavagem e secagem descritos anteriormente. As condições utilizadas nas sínteses e os valores de pH dos HDLs são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS SÍNTESES DAS AMOSTRAS INTERCALADAS COM SULFATO E AMÔNIO

Composto	$M^{2+}SO_4$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$Al_2(SO_4)_3$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$(NH_4)_2SO_4$ (mmol L <sup>-1</sup> )	pH inicial	pH final
Zn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	24,883	6,220	2,074	3,73	8,95
Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	26,246	6,562	2,187	2,87	9,01
Mg <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	31,274	7,819	2,606	3,50	9,49
Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	25,716	6,428	2,143	3,78	9,55
Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	25,117	6,281	2,093	2,85	8,02

### 3.8.1 Reações de troca catiônica

As trocas catiônicas de NH<sub>4</sub>-Na foram realizadas com dispersões aquosas dos compostos na presença de um excesso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (três vezes a concentração do amônio intercalado). Para as reações de troca Na-NH<sub>4</sub>, o mesmo procedimento foi realizado, dispersando a fase de sódio em solução aquosa com excesso de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (três vezes a concentração do sódio intercalado).

A amostra Zn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub> foi utilizada para a realização de testes de troca catiônica por períodos de 15 ou 30 dias e devido aos melhores resultados serem com tempo maior de reação, para as demais amostras as reações foram mantidas por 30 dias. As reações de troca ocorreram sob agitação magnética, em temperatura ambiente e sob fluxo de N<sub>2</sub>. Após as reações, os sólidos foram separados por centrifugação a 4000 rpm por 5 min, lavados repetidas vezes e secos a 40 °C por 48 horas.

### 3.9 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO PRATA

O HDL natroglaucocerinita, com fórmula (Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)[Zn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O, foi testado quanto a capacidade de troca catiônica do íon Na<sup>+</sup> por Ag<sup>+</sup>. Para isso, uma solução de 0,02 mol L<sup>-1</sup> de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi preparada em água Milli-Q, com pH de 3,71. Essa solução foi dividida em dois béqueres (100 mL cada), e o pH foi ajustado para 5,55 e 7,59 utilizando uma solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e, posteriormente foi adicionado aproximadamente 0,5 g do HDL em cada béquer, correspondendo a um excesso de 10 vezes de prata em relação ao sódio intercalado.

As reações ocorreram sob agitação magnética por 20 dias e em temperatura ambiente. Ao final das reações, as dispersões apresentaram coloração cinza claro e os valores de pH medidos foram de 5,91 e 7,64, denominadas amostras Zn/Al/Na-Ag5 e Zn/Al/Na-Ag7, respectivamente. Após as reações, as amostras separadas por centrifugação a 4000 rpm por 5 min, lavadas repetidas vezes e secas a temperatura ambiente.

### 3.10 CARACTERIZAÇÃO

Os compostos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X utilizando porta amostra de vidro e equipamento Shimadzu, modelo XRD- 6000 com fonte de Cobre  $K_{\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$ , tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. A análise foi realizada com varredura de 3 a 70° e passo de 0,02° em 2 $\theta$ . Para a determinação dos espaçamentos basais utilizou-se a Lei de Bragg (Equação 7).

$$d(A)= n\lambda/2\text{sen}\theta \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:  $n$  = é um número inteiro;  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente ( $\text{CuK}_{\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$ );  $d$  = distância entre planos atômicos;  $\theta$  = ângulo de Bragg (ALBERS et al., 2002).

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), realizadas em espectrofotômetros da marca BOMEN MB100 e Bruker, modelo Vertex 70, por meio de 32 varreduras na região de IR médio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), com resolução de 2 ou 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando pastilhas de KBr contendo as amostras nas proporções de 99mg:1mg, respectivamente.

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas em equipamentos Netzsch STA 449 F3 Jupiter e Perkin Elmer TGA 4000, sob atmosfera de ar sintético com vazão de 50  $\text{mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Os espectros na região do DRUV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-Visível Cary 100Bio no modo reflectância, com varredura de 320 a 800 nm, intervalo de 1 nm e utilizando óxido de magnésio (MgO) como branco.

Os resultados de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidos no Centro de Microscopia da UFPR utilizando microscópio eletrônico TESCAN VEGA3 LMU. As amostras foram depositadas em fita dupla face de cobre e, após a análise EDS, as amostras foram submetidas a deposição de um filme fino de ouro para a obtenção das imagens de MEV.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED) foram obtidos em equipamento JEOL JEM 1200 EX-II operando com 120 kV. As amostras foram dispersas em etanol e gotejadas no porta-

amostra (grade de Cu, 200 mesh e filme de carbono amorfo com espessura de 1 nm). Para evitar a decomposição das amostras, foi utilizado o acessório para análise a frio e o porta-amostra foi refrigerado com N<sub>2</sub> líquido a uma temperatura de -170 °C. Para os cálculos dos parâmetros das células unitárias das amostras, foi utilizado o espectro de SAED ouro como padrão, obtido nas mesmas condições e nos mesmos dias em que foram realizadas as análises das amostras.

Para a medida das imagens, foi utilizando o programa GIMP 2.10.8. Inicialmente foram medidos, utilizando a unidade de centímetros (cm), os diâmetros de cada anel do padrão do ouro (Fig. 15A). Uma curva analítica (Fig. 15B) foi plotada utilizando os valores dos raios medidos e os valores de 1/d dos dados estruturais do ouro (Tabela 6).

FIGURA 15 - (A) ANÉIS DE DIFRAÇÃO DO OURO E (B) RELAÇÃO DOS VALORES DOS RAIOS DOS ANÉIS DO PADRÃO DE OURO E O INVERSO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR.

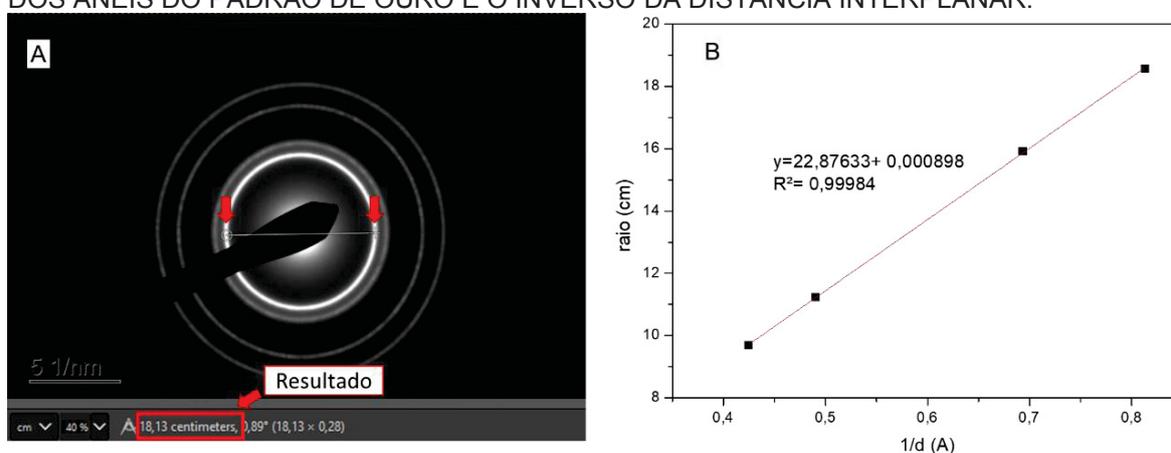


TABELA 6- DADOS ESTRUTURAIS DO OURO

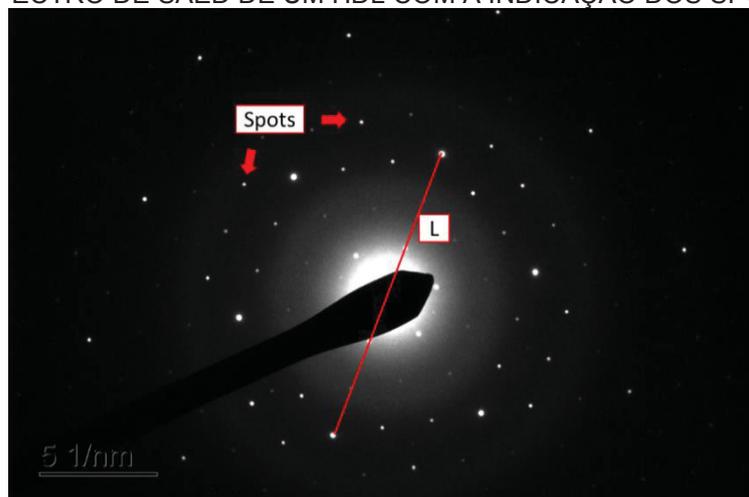
Número do anel	(hkl)	1/d (Å)
1	111	0,42463
2	200	0,49044
3	220	0,69348
4	311	0,81301
5	222	0,84962
6	400	0,98039
7	331	1,06838

Em seguida, foram medidas as distâncias entre os spots que representam a rede cristalina do material (Fig. 16). Essa medida deve ser realizada passando pelo ponto central e utilizando o maior número de spots e, a distância obtida foi dividida pelo número de spots contido na medida (Equação 8). O valor obtido foi substituído na equação da reta ( $r=y$ ) e obtêm-se o valor de  $x$ , que corresponde a  $1/d$  e  $d$  é o parâmetro de rede.

$$r = \frac{L}{(n_{\text{spots}} - 1)}$$

Equação 8

FIGURA 16 - ESPECTRO DE SAED DE UM HDL COM A INDICAÇÃO DOS SPOTS.



Os elementos presentes nos compostos foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A curva analítica foi preparada em HNO<sub>3</sub> 1,00% (v/v) na faixa de concentração de 0,01 mg L<sup>-1</sup> a 2,00 mg L<sup>-1</sup> a partir de um padrão multielementar 1000 mg L<sup>-1</sup> AccuStandard (New Haven, USA). As amostras também foram preparadas utilizando HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) em água Milli-Q. Utilizou-se o espectrômetro da Thermo Scientific modelo ICAP 6500, operando com visão axial, com limite de quantificação de 10,00 µg L<sup>-1</sup> e software iTeVa Analyst. Os parâmetros instrumentais se encontram na Tabela 7.

TABELA 7 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO EQUIPAMENTO ICP-OES

Parâmetro	Tipo ou valor
Radiofrequência	40 MHz
Potência	1,15 KW
Vazão do gás do plasma	12,00 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	0,50 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás no nebulizador	0,70 L min <sup>-1</sup>
Linhas analíticas	Al (396,15 nm); Ag (328,07 nm); Co (238,89 nm); K (769,89 nm); Li (460,28 nm); Mg (280,27 nm); Mn (257,61 nm); Na (589,59 nm); Ni (231,60 nm); P (214,91 nm); S (182,03 nm); Zn (213,85 nm).

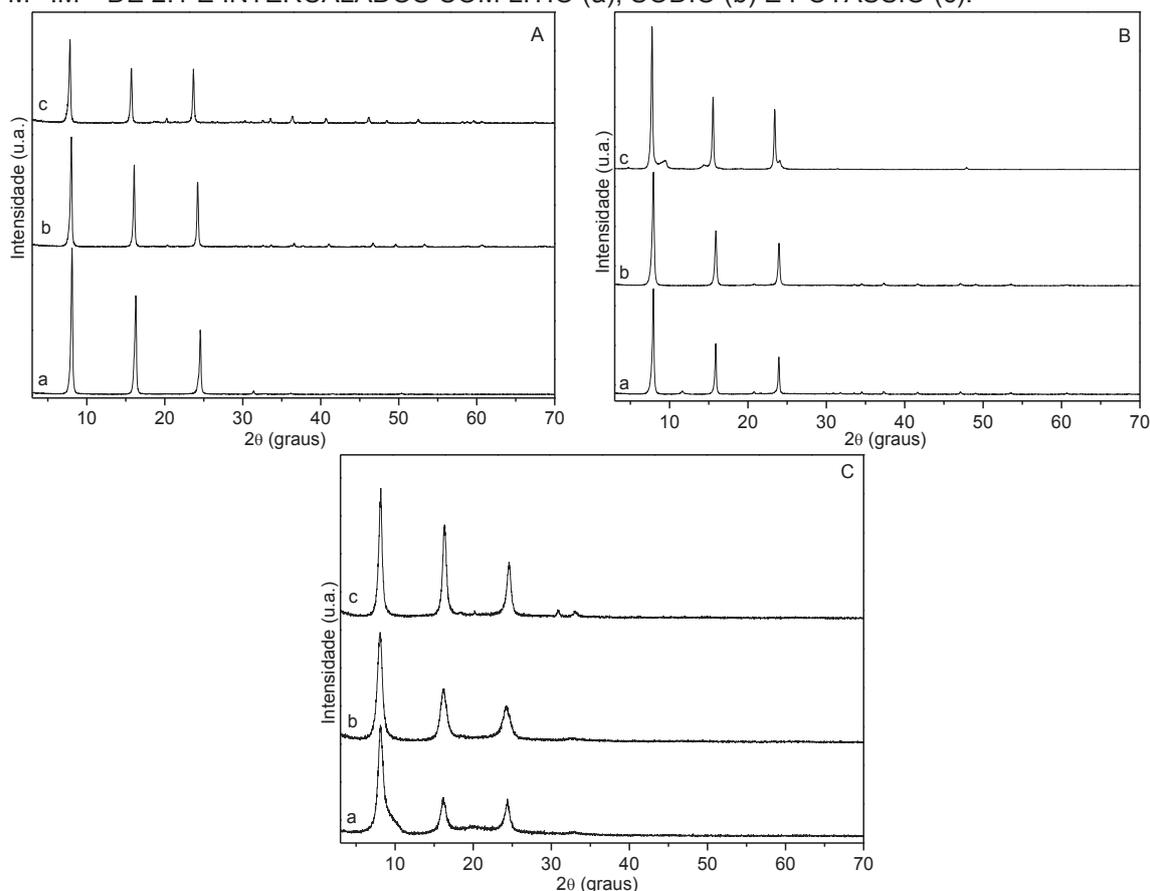
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍON SULFATO E METAIS ALCALINOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

#### 4.1.1 Shigaita, Natroglaucocerinita e Motukoreita

Os difratogramas de raios X dos compostos shigaita, motukoreaita e natroglaucocerinita sintetizadas na razão molar  $M^{2+}:M^{3+}$  de 2:1 e intercaladas com lítio, sódio e potássio (Fig. 16) mostram uma série de picos basais que são característicos de compostos do tipo HDL. Os compostos shigaita e natroglaucocerinita (Fig. 17AB) apresentaram picos basais estreitos e bem definidos, evidenciando um bom ordenamento estrutural das lamelas e elevada cristalinidade. Já o difratograma de raios X da motukoreaita (Fig. 17C) possui picos basais mais alargados, indicando uma desordem estrutural e reduzido número de lamelas empilhadas nos domínios cristalinos.

FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS SHIGAITA (A), NATROGLAUCOCERINITA (B) E MOTUKOREAITA (C) SINTETIZADOS NA PROPORÇÃO  $M^{2+}:M^{3+}$  DE 2:1 E INTERCALADOS COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c).



As distâncias basais calculadas utilizando a lei de Bragg na terceira reflexão basal para o composto shigaita foram de 10,88 Å para a fase contendo lítio, 11,03 Å para a de

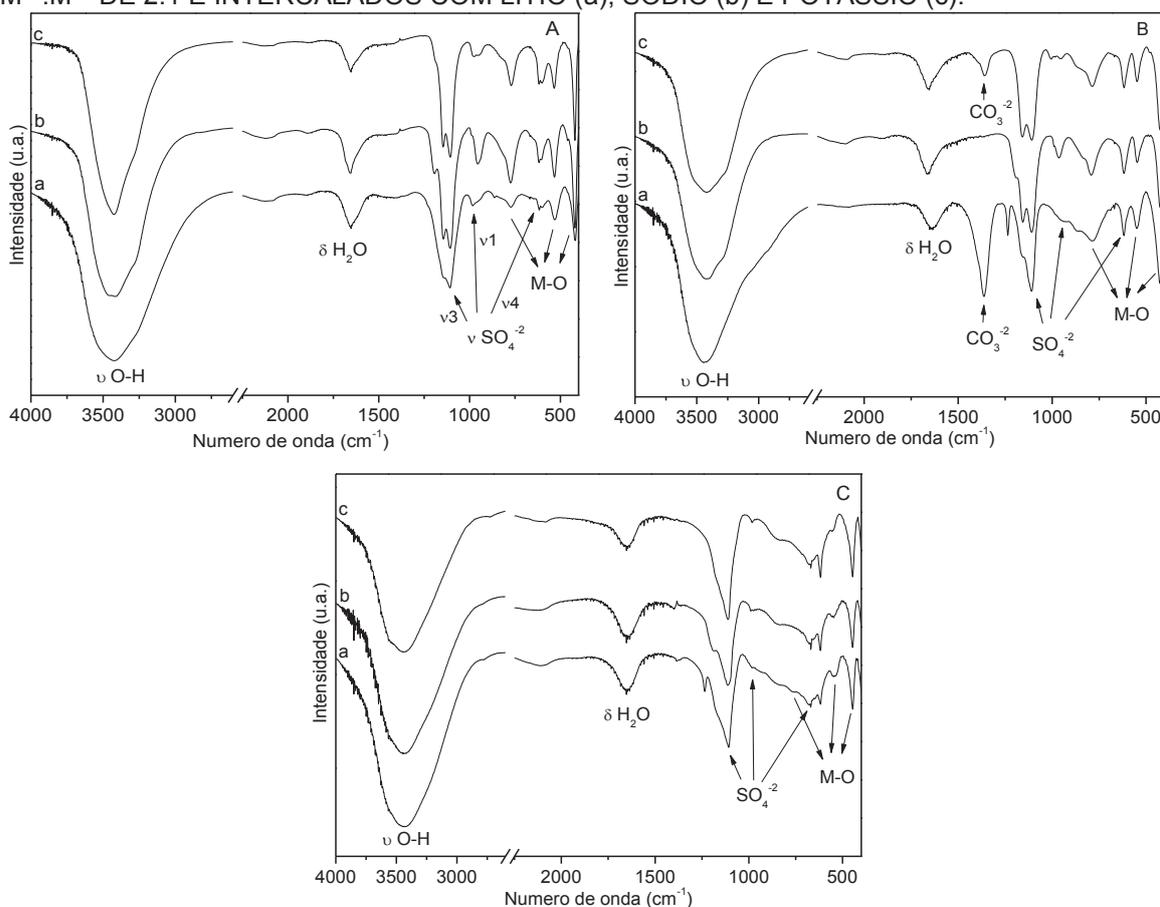
sódio e 11,28 Å para a de potássio. A natroglaucocerinita apresentou distâncias de 11,15 Å (Li), 11,14 Å (Na) e 11,40 Å (K). Já as amostras de motukoreaita apresentaram parâmetros basais de 10,96 Å, 11,01 Å e 10,87 Å para lítio, sódio e potássio, respectivamente. Tais valores são condizentes com os valores descritos na literatura para estes minerais, e para minerais com estrutura similar como a nikisherita ( $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Fe}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2].6\text{H}_2\text{O}$ ) (ZAMARREÑO et al., 1989; COOPER; HAWTHORNE, 1996; HUMINICKI; HAWTHORNE, 2003; WACHOWIAK; PIECZKA, 2016). Esses resultados são surpreendentes considerando-se o fato de que as condições ideais foram encontradas para a síntese desses compostos, ainda não relatados na literatura. Devido a intercalação do íon sulfato hidratado na forma de bicamada, além do cátion alcalino hidratado, as distâncias basais não puderam ser correlacionadas aos raios iônicos dos cátions alcalinos hidratados.

Os espectros de FTIR dos compostos shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita (Fig. 18) são muito similares. Isso se deve ao fato de que tais compostos apresentam semelhanças estruturais e, por consequência, as mesmas vibrações. Todos os espectros apresentam uma banda na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento das ligações O-H da estrutura e de moléculas de água. Além disso, em aproximadamente  $1650\text{ cm}^{-1}$  localizam-se as bandas referentes à deformação angular das moléculas de água (FROST; KLOPROGGE, 1999; BUDHYSUTANTO et al., 2011).

O íon sulfato apresenta quatro modos de vibração ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$ ) que são atribuídos ao estiramento simétrico, flexão simétrica, estiramento assimétrico e flexão assimétrica, respectivamente. Todas as fases sintetizadas da motukoreaita (Fig. 18C) e os compostos shigaita e natroglaucocerinita nas fases de lítio (Fig. 18A,B-a) apresentam uma banda larga principal atribuída ao estiramento assimétrico de  $\nu_3$  na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Já nas fases de sódio e potássio destes dois compostos (Fig. 18A,B-b,c), o sinal está dividido em duas ou três bandas ( $1109$ ,  $1144$  e  $1192\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas  $\nu_1$  ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu_4$  ( $600\text{ cm}^{-1}$ ), juntamente com as bandas na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  indicam que o sulfato está presente em um ambiente tetraédrico distorcido (MIYATA; OKADA, 1977; NAKAMOTO, 1986; NAKAMOTO 2006; MAJZLAN et al., 2011; FROST et al., 2015).

Os espectros de Li e K da natroglaucocerinita mostram uma banda na região de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-O, indicando que houve contaminação por íons carbonato (HICKEY; KLOPROGGE; FROST, 2000; FROST et al., 2003), corroborando os dados obtidos por DRX, com menor distância dos picos basais da fase K. Entretanto, dependendo do metal presente, ocorrem diferenças na posição da banda referente ao estiramento da ligação M-O, sendo que a shigaita (Fig. 17A), a banda de Mn-O localiza-se em  $420\text{ cm}^{-1}$ , para a natroglaucocerinita (Fig. 17B) Zn-O está em  $430\text{ cm}^{-1}$  e o sinal da ligação Mg-O da motukoreaita (Fig. 17C) ocorre em  $447\text{ cm}^{-1}$ .

FIGURA 18 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS SHIGAITA (A), NATROGLAUCOCERINITA (B) E MOTUKOREAITA (C) SINTETIZADOS NA PROPORÇÃO  $M^{2+}:M^{3+}$  DE 2:1 E INTERCALADOS COM LÍCIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c).



Os resultados da análise de ICP-OES dos HDL natroglaucozerinita, shigaita e motukoreaita (Tabela 8) indicam que a composição das amostras se aproximou da razão molar  $M^{2+}:M^{3+}$  utilizada na síntese e que, durante a precipitação, além do ânion sulfato, o metal alcalino também foi retido no espaço interlamelar. As fórmulas obtidas para os compostos são bem próximas dos valores esperados para os materiais, os quais possuem a proporção entre  $M^{2+}:M^{3+}:SO_4:A$  ( $A$ = metal alcalino) de 6:3:2:1. De forma reduzida as fórmulas dos compostos  $Na(H_2O)_6[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2].6H_2O$  podem ser descritas como apresentado na Tabela 8, ou seja:  $(Na_{0,111}(H_2O)_{0,667}[M^{2+}_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(SO_4)_{0,222}].0.666 H_2O; M^{2+} = Mn, Zn, Mg)$ .

Os compostos shigaita e natroglaucozerinitas sintetizadas com  $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$  apresentaram rendimentos acima de 90%, enquanto que as fases da motukoreaita apresentaram rendimentos próximos a 75% (Tabela 8). Essa discrepância nos valores está relacionada ao fato de que a motukoreaita apresentar tamanho e partículas menores do que as demais amostras, como pode ser visualizado nas imagens de MEV (Fig.19) e, sendo assim, possivelmente houve maiores perdas das partículas menores durante o processo de lavagem e centrifugação dessas amostras, além de perdas físicas durante o descarregamento do reator de vidro.

As medidas de EDS (Apêndice 3) foram realizadas e todos os elementos esperados estão presentes nas amostras analisadas e, embora seja uma análise semi-quantitativa, os resultados são condizentes com os obtidos por ICP-OES, com razões  $M^{2+}:M^{3+}$  muito próximas dos valores utilizados nas sínteses. As imagens de MEV dos compostos shigaita e natroglaucocerinita sintetizadas com os diferentes metais alcalinos (Fig. 19a-f) indicam que estas amostras apresentam formato de plaquetas, sendo que a maioria dos cristais apresenta formato hexagonal, com cantos definidos e ângulos próximos a  $120^\circ$ .

TABELA 8 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS NAS SÍNTESES DA SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA E MOTUKOREAITA.

<b>Shigaita</b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>:SO<sub>4</sub>:A</b>	<b>Rendimento das sínteses (%)</b>
Li	0,661	0,339	0,220	Li= 0,100	6:3,08:2,00:0,91	91,39
Na	0,664	0,336	0,218	Na= 0,100	6:3,04:1,97:0,90	92,91
K	0,665	0,335	0,218	K= 0,101	6:3,03:1,95:0,91	92,46
<b>Natroglaucocerinita</b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>:SO<sub>4</sub>:A</b>	<b>Rendimento das sínteses (%)</b>
Li	0,662	0,338	0,220	Li= 0,102	6:3,06:1,99:0,92	95,08
Na	0,666	0,334	0,217	Na= 0,100	6:3,00:1,95:0,90	96,58
K	0,667	0,333	0,217	K= 0,100	6:3,00:1,95:0,90	90,55
<b>Motukoreaita</b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>:SO<sub>4</sub>:A</b>	<b>Rendimento das sínteses (%)</b>
Li	0,666	0,334	0,217	Li= 0,099	6:3,00:1,95:0,89	77,08
Na	0,666	0,334	0,217	Na= 0,100	6:3,00:1,95:0,90	75,50
K	0,666	0,334	0,218	K= 0,101	6:3,00:1,96:0,91	74,45

De modo geral, as fases de natroglaucocerinita (Fig. 19d-f) apresentaram partículas maiores que as fases da shigaita (Fig. 19a-c). No caso das diferentes fases da motukoreaita (Fig. 19g-i), as imagens mostram partículas menores e altamente agregadas. Tal resultado está de acordo com os resultados de difratometria de raios X destas amostras, nos quais há a presença de picos alargados e com intensidades menores em comparação aos demais compostos. Partículas com morfologias semelhantes foram relatadas para HDL de Mg/Al (STEPANOVA et al., 2018; ZUO et al., 2019), Zn/Al (MENG et al., 2015; YUAN et al., 2017; YASAEI et al., 2019), Ca/Al (SHAFIEI et al., 2013; SUN et al., 2017) e para HDL do sistema Li/Al (KANG et al., 2012; ZHANG; HOU, 2018).

Os espectros de SAED de todas as fases sintetizadas da shigaita (Fig. 20-a,b,c) e da natroglaucocerinita (Fig. 20-d,e,f) tiveram padrões hexagonais, com os cristais orientados perpendicularmente à direção do plano basal  $00l$ . Na motukoreaita, embora as cristalinidades fossem mais baixas, foram observados resultados semelhantes.

FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS SHIGAITA: Li (a), Na (b) E K (c), NATROGLAUCOCERINITA: Li (d), Na (e) E K (f) E MOTUKOREAITA: Li (g), Na (h) E K (i).

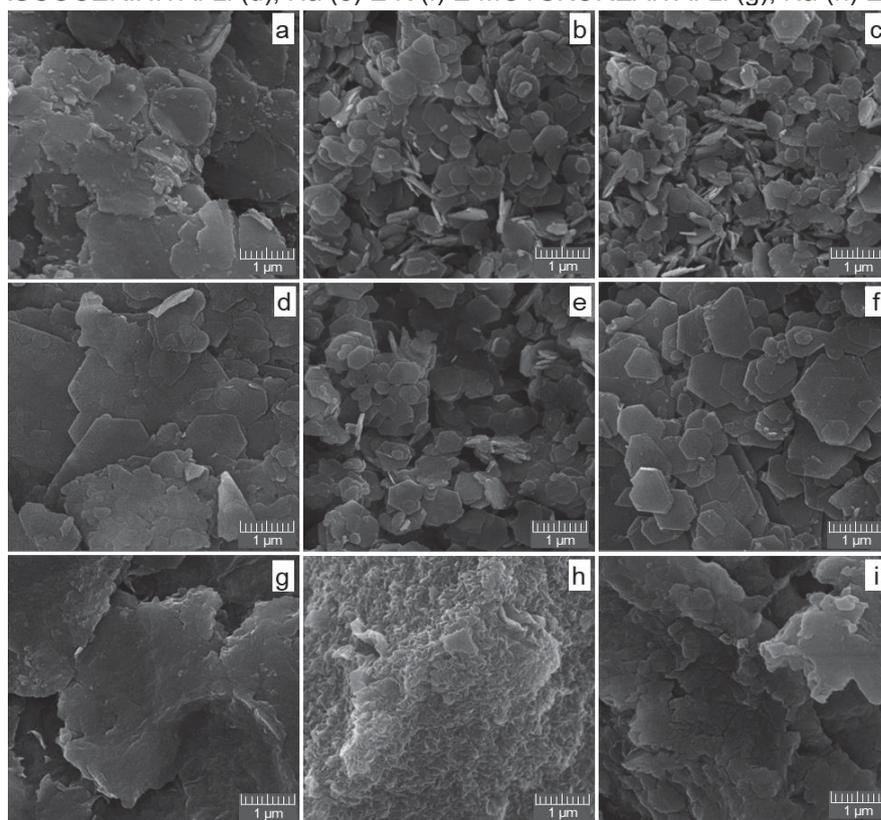
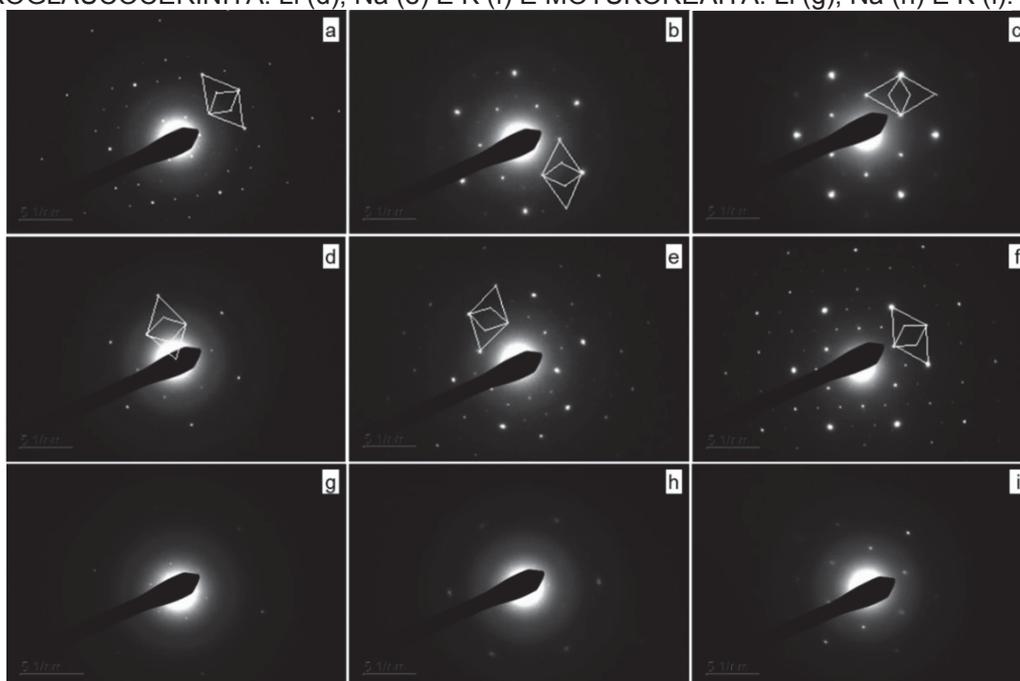


FIGURA 20 - ESPECTROS DE SAED DOS COMPOSTOS SHIGAITA: Li (a), Na (b) E K (c), NATROGLAUCOCERINITA: Li (d), Na (e) E K (f) E MOTUKOREAITA: Li (g), Na (h) E K (i).



Para as amostras de shigaita (Fig.20-a,b,c), foram obtidas supercélulas com parâmetros  $a=b$  e valores próximos a  $5,48 \text{ \AA}$  ( $a' = 3,12 \text{ \AA}$ ) (Tabela 9), representando uma superestrutura de  $a'\sqrt{3} \times a' \times \sqrt{3}$ , similar a estrutura observada para ferrugem verde de sulfato ( $\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot \sim 8\text{H}_2\text{O}$ ) relatada na literatura ( $a = 5,36 \text{ \AA}$  e  $c = 11,04 \text{ \AA}$ ,  $a = 5,524 \text{ \AA}$

e  $c = 11,011 \text{ \AA}$ ) (SIMON et al., 2003; ZEGEYE et al., 2005). A shigaita de sódio já relatada também apresentou valores muito similares para a distância entre os metais, com  $a' = 3,171 \text{ \AA}$  e  $3,173 \text{ \AA}$  (COOPER; HAWTHORNE, 1996; PRING; SLADE; BIRCH, 1992).

Para as amostras de natroglaucocerinita (Fig.20-d,e,f) e motukoreaita (Fig.20-g,h,i), o mesmo perfil foi observado, mas os parâmetros  $a'$  variaram de  $3,00$  e  $3,09 \text{ \AA}$  (Tabela 9). Estes valores estão de acordo com os parâmetros dos respectivos minerais já relatados e que continham sódio (BRINDLEY, 1979; WACHOWIAK; PIECZKA, 2016; ZAMARREÑO et al., 1989).

TABELA 9 - VALORES DOS PARÂMETROS DE REDE OBTIDOS POR SAED PARA AS AMOSTRAS DE SHIGAITA, NATROGLAUCOCERINITA E MOTUKOREAITA

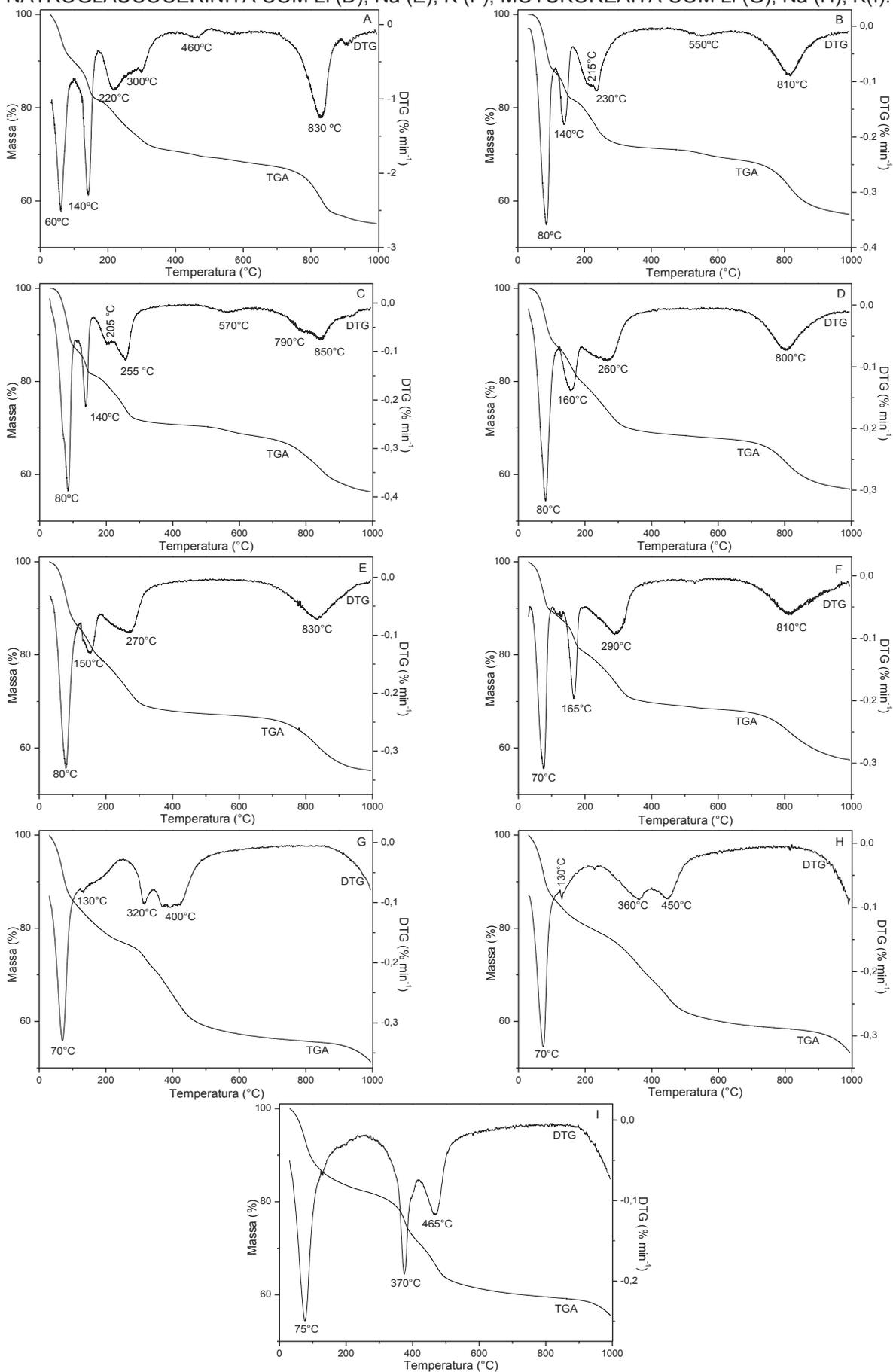
Amostra	a	a'
Shigaita-Li	5,44 Å	3,09 Å
Shigaita-Na	5,48 Å	3,12 Å
Shigaita-K	5,40 Å	3,10 Å
Natroglaucocerinita-Li	5,36 Å	3,07 Å
Natroglaucocerinita-Na	5,24 Å	3,00 Å
Natroglaucocerinita-K	5,31 Å	3,05 Å
Motukoreaita-Li	5,25 Å	3,00 Å
Motukoreaita-Na	5,29 Å	3,08 Å
Motukoreaita-K	5,28 Å	3,05 Å

É importante salientar que os minerais apresentam uma superestrutura do tipo  $3a' \times 3a'$  (COOPER; HAWTHORNE, 1996) porém, os compostos equivalentes aqui sintetizados apresentam uma superestrutura do tipo  $a' \sqrt{3} \times a' \sqrt{3}$ , sendo a última comum em HDLs sintetizados com razões  $M^{2+}:M^{3+}$  de 2:1, devido ao ordenamento dos cátions  $M^{3+}$  nas lamelas (CHRISTIANSEN et al., 2009), como descrito nas Figuras 7 e 8. Alguns HDLs sintetizados em laboratório não apresentam superestruturas, como é o caso da ferrugem verde  $[\text{Fe}^{2+}_{(1-x)}\text{Fe}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(x/n)\text{A}^{n-})m\text{H}_2\text{O})^{x-1,2}$  ( $a = 3,19 \text{ \AA}$  e  $c = 11,07 \text{ \AA}$ ) (AHMED et al., 2010).

As diferenças entre as superestruturas são provavelmente atribuídas ao não ordenamento dos cátions alcalinos e íons sulfato entre as lamelas, fato que ocorre nos minerais. Uma possível explicação é o tamanho dos cristais que são muito menores quando sintetizados em laboratório em comparação com os minerais e influenciam na ordem/desordem das espécies intercaladas. Além disso, para HDLs com razão molar  $M^{2+}:M^{3+}$  de 2:1, uma desordem na lamela  $[\text{M}^{2+}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6]^+$  também influencia na estrutura, resultando em uma cela regular com valor aproximado de  $a = 3 \text{ \AA}$ , mas quando os cátions estão ordenados, com distribuição mais uniforme dos cátions na lamela, a superestrutura é do tipo  $a' \sqrt{3} \times a' \sqrt{3}$  (KRIVOVICHEV et al., 2010).

As medidas de análise termogravimétrica apresentaram curvas de TGA e DTG, com o mesmo padrão para as diferentes fases de um mesmo composto (Fig. 21).

FIGURA 21 - CURVAS DE TGA/DTG DOS COMPOSTOS SHIGAITA COM Li (A), Na (B), K (C), NATROGLAUCOCERINITA COM Li (D), Na (E), K (F), MOTUKOREAITA COM Li (G), Na (H), K(I).



As amostras de shigaita sintetizadas com cátions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> (Fig. 21A-C) indicaram duas etapas de perda de água até temperatura aproximada de 160 °C, devido à água adsorvida e presente no espaço interlamelar, coordenada provavelmente ao metal alcalino (DELICHEVA et al., 2019). As perdas de massa na região de 200-580 °C são atribuídas à desidroxilação da estrutura lamelar. O último evento ocorre em 800-850 °C e é atribuído à decomposição do sulfato com a liberação do SO<sub>3</sub> e formação dos óxidos metálicos/espínélio (ENNADI et al., 2000; KAMEDA; FUBASAMI; YOSHIOKA, 2012).

As curvas TGA/DTG das fases da natroglaucocerinita (Fig. 21D-F) apresentaram perfil semelhante de decomposição, com quatro eventos de perda de massa, dos quais, dois ocorrem até 170 °C e referem-se a perda da água adsorvida e intercalada. A etapa de desidroxilação ocorreu em temperatura mais alta para a fase K (290 °C) (Fig. 21F) em relação às fases sintetizadas com Li (260 °C) e com Na (270 °C) (Fig. 21D,E). Já a formação dos óxidos ocorre após na faixa de temperatura de 800-830 °C.

No caso da motukoreaíta, o padrão de decomposição foi similar entre as fases sintetizadas (Fig. 21G-I), mas um pouco diferente da natroglaucocerinita e da shigaita. O processo de desidratação ocorreu de forma predominante em uma etapa, na região de 70 a 80 °C. No caso das amostras com Li e Na (Fig. 21G,H), há a presença de um segundo evento de perda de água, com um pequeno sinal na curva DTG na região de 130 °C. A desidroxilação ocorreu nas regiões de 300-480 °C e a decomposição do sulfato e formação dos óxidos ocorreu em temperaturas mais altas do que a shigaita e natroglaucocerinita, dificultando a determinação da fórmula experimental por TGA, uma vez que na temperatura final não houve a decomposição total da amostra.

Considerando que a fórmula dos HDLs é  $[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}][A^+(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$  ou na forma reduzida  $[M^{2+}_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2][A^{+}_{0,111}(SO_4)_{0,222}] \cdot 1,333H_2O$ , foram observadas boas correlações entre as fórmulas teóricas e experimentais, incluindo os teores de água (Tabela 10).

TABELA 10 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS SHIGAITA E NATROGLAUCOCERINITA.

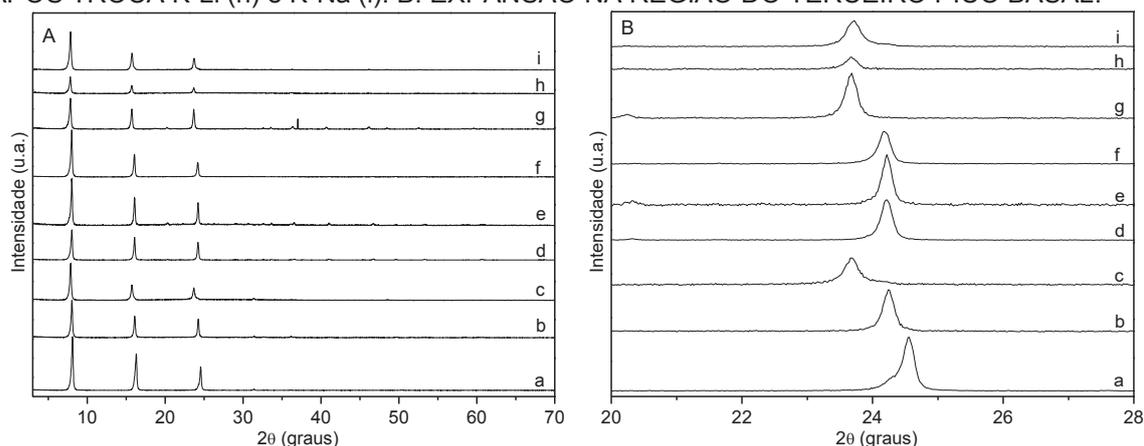
Fórmula experimental anidra	Massa residual teórica	Massa residual experimental	Varição (%)	nH <sub>2</sub> O
$[Mn_{0,661}Al_{0,339}(OH)_2][Li_{0,100}(SO_4)_{0,220}]$	67,409	67,153	0,380	1,225 (160 °C)
$[Mn_{0,664}Al_{0,336}(OH)_2][Na_{0,100}(SO_4)_{0,218}]$	68,070	69,530	2,145	1,237 (155 °C)
$[Mn_{0,663}Al_{0,335}(OH)_2][K_{0,101}(SO_4)_{0,216}]$	68,645	68,829	0,268	1,287 (150 °C)
$[Zn_{0,662}Al_{0,338}(OH)_2][Li_{0,102}(SO_4)_{0,220}]$	67,062	67,439	0,562	1,117 (150 °C)
$[Zn_{0,666}Al_{0,334}(OH)_2][Na_{0,100}(SO_4)_{0,217}]$	67,397	67,745	0,516	1,290 (155 °C)
$[Zn_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2][K_{0,100}(SO_4)_{0,217}]$	68,216	69,308	1,601	1,273 (170 °C)

Apesar das variações entre as curvas TGA/DTG das amostras, os resultados são similares aos relatados para a motukoreaita (WACHOWIAK; PIECZKA, 2016) e para outros HDLs intercalados com ânions sulfato (ZHANG; WEN; WANG, 2007; CHITRAKAR et al., 2011; KAMEDA; FUBASAMI; YOSHIOKA, 2012; DELCHEVA et al., 2019).

#### 4.1.1.1 Trocas iônicas dos cátions intercalados

A Figura 22 mostra os padrões de DRX das amostras de shigaita após as reações de troca catiônica. Pode-se notar que houve deslocamento dos sinais e a distância basal de 10,88 Å da fase de lítio (Fig.22 B-a) é alterada nas fases Li-Na (Fig. 22 B-b) e Li-K (Fig. 22 B-c), apresentando distâncias basais de 11,01 Å e 11,27 Å, respectivamente, correspondendo aos valores das fases sintetizadas com Na (11,03 Å) (Fig. 22 B-d) e K (11,28 Å) (Fig. 22 B-g).

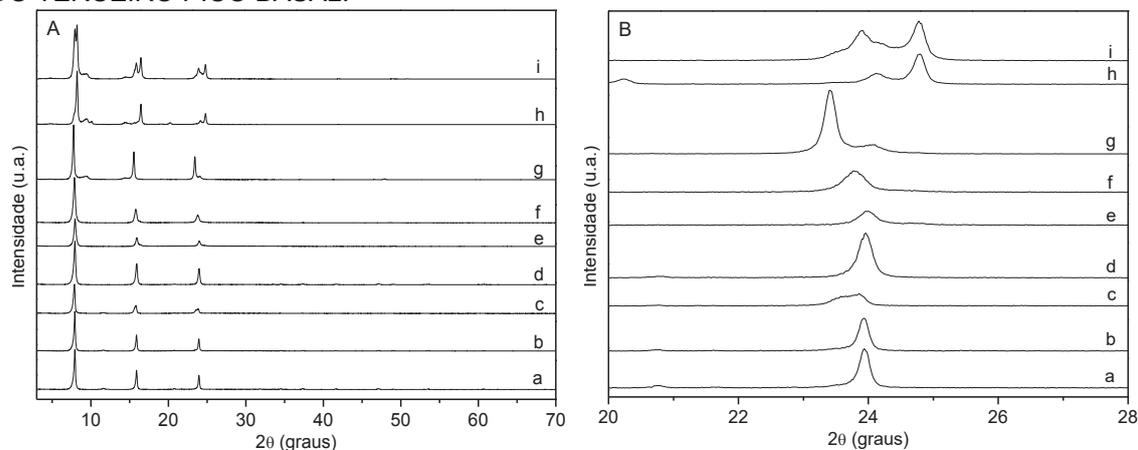
FIGURA 22 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS SHIGAITA-Li (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), SHIGAITA-Na (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), SHIGAITA-K (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL.



Diferentemente da shigaita de lítio, a natroglaucocerinita não apresentou deslocamento dos picos basais (Fig. 23A, B-a,b,c), e o valor da distância basal calculada para a fase de lítio foi de 11,15 Å, enquanto que após a troca por sódio foi de 11,16 Å e Li-K apresentou uma mistura de fases com distâncias de 11,22 Å e 11,30 Å. Após as reações de substituição da natroglaucocerinita de Na por K e por Li (Fig. 23A, B-d,e,f), as distâncias basais passaram de 11,14 Å para 11,22 Å e 11,13 Å, respectivamente. Quando o composto sintetizado com potássio é considerado (11,40 Å), as amostras após as reações de troca apresentaram mistura de fases (Fig. 23A, B-g,h,i), com distâncias de 11,17 Å e 10,78 Å para K-Na e 11,06 Å e 10,78 Å para K-Li.

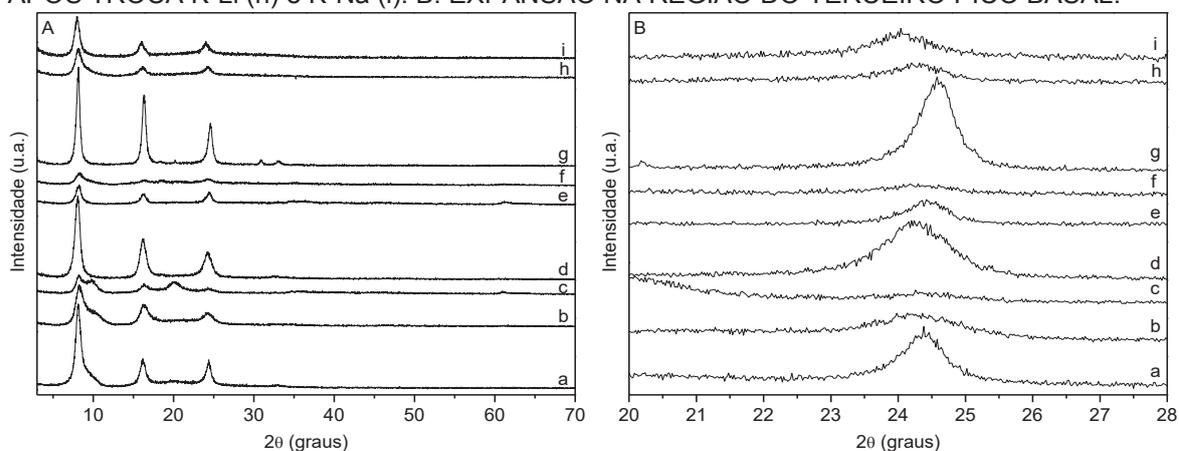
De acordo com os parâmetros basais obtidos, é possível perceber que ocorrem diferenças em função do tamanho do cátion. Sendo que quando a troca ocorre para um cátion com menor tamanho, o valor diminui e o oposto ocorre quando a troca é para um metal alcalino maior, indicando que não é só o sulfato que determina a distância basal.

FIGURA 23 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA NATROGLAUCOCERINITA-Li (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), NATROGLAUCOCERINITA-Na (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), NATROGLAUCOCERINITA-K (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL.



No que se refere à motukoreaita, a maioria das amostras apresentou danos na estrutura (Fig. 24A,B), sendo que após as reações de troca catiônica, houve alargamento dos picos basais, mas o padrão foi mantido.

FIGURA 24 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MOTUKOREAITA-Li (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c), MOTUKOREAITA-Na (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f), MOTUKOREAITA-K (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL.

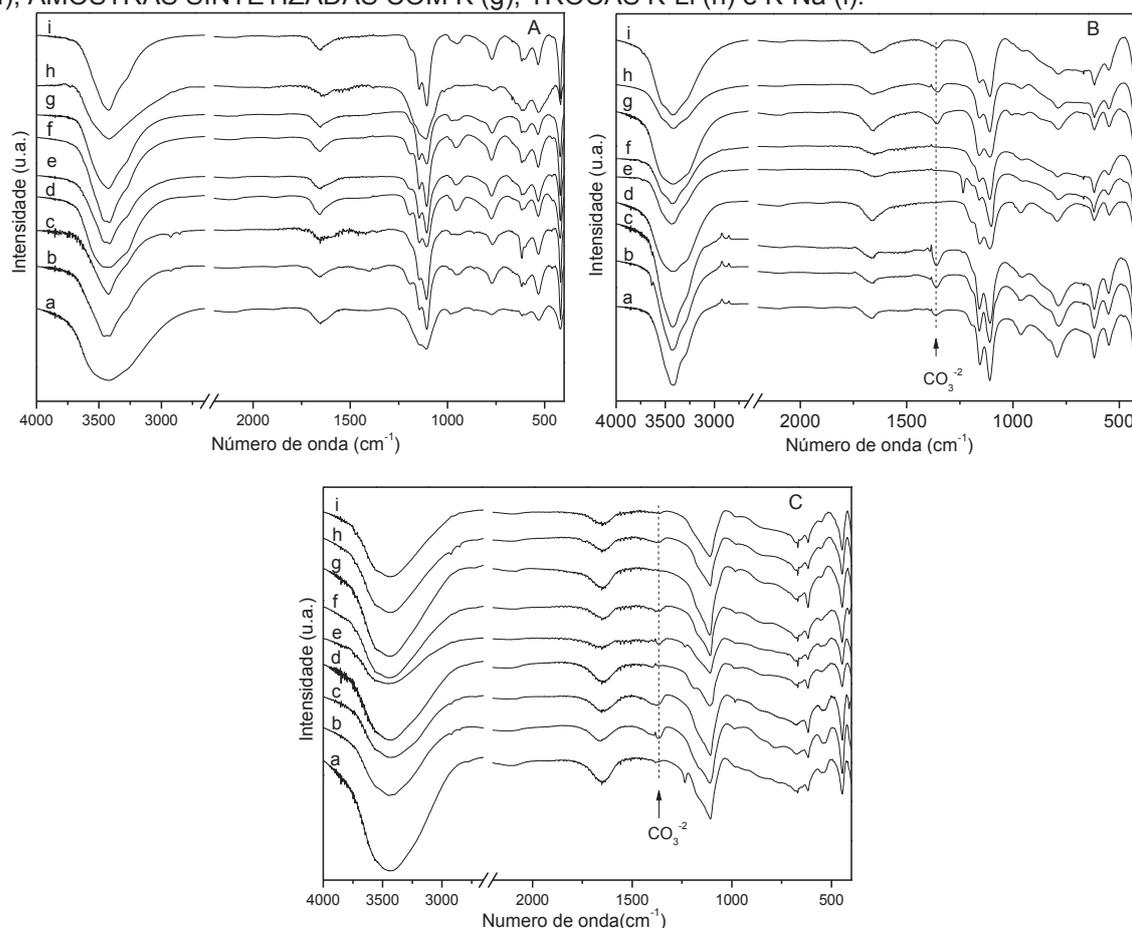


A fase sintetizada com Li e após a troca por sódio (Fig. 24 AB-a,b) apresentaram as mesmas distâncias basais. A amostra de sódio após troca por Li apresentou um deslocamento em relação ao seu precursor com valores da distância basal de 10,94 Å e 11,01 Å (Fig. 24 AB-d,e), respectivamente. Já no caso da motukoreaita sintetizada com K, o parâmetro basal de 10,87 Å foi alterado para 11,07 Å após a troca por Na e para 11,09 Å após a troca por Li (Fig. 24 A,B-g,h,i). As amostras sintetizadas com Li e Na após a troca por K não apresentaram o sinal do terceiro pico basal, indicando danos estruturais.

A análise de FTIR (Fig. 25) evidenciou que após as substituições catiônicas, as amostras apresentaram o mesmo perfil dos precursores, indicando que as reações de troca afetaram apenas o metal alcalino, uma vez que as bandas características do íon sulfato se

mantiveram presentes (regiões de  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ ) (KHALDI et al., 1997; PEAK; FORD; SPARKS, 1999; MAHJOUBI et al., 2017). As fases de Li e K da natroglauocerinita (Fig. 25 B-a,g), apresentaram também a banda de carbonato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) após a troca catiônica. Já as amostras de motukoreaita (Fig. 25C), foram contaminadas nas reações de troca iônicas, mesmo com a passagem de  $\text{N}_2$  no sistema.

FIGURA 25 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS SHIGAITA (A), NATROGLAUOCERINITA (B) E MOTUKOREAITA (C). AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Li (a), TROCAS Li-Na (b), Li-K (c), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Na (d), TROCAS Na-K (e), Na-Li (f), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM K (g), TROCAS K-Li (h) e K-Na (i).



As imagens de MEV dos compostos após as reações de troca (Fig. 26) mostram que não ocorrem grandes alterações morfológicas em relação às fases sintetizadas (Fig. 19). As amostras de shigaita (Fig. 26 a-f) e natroglauocerinita (Fig. 26 g-l) se apresentam na forma de plaquetas empilhadas. Em geral, as partículas dessas amostras possuem cantos mais arredondados em comparação com as fases sintetizadas, possivelmente devido ao tempo que permaneceram em agitação magnética durante as reações de troca. Já as amostras de motukoreaita mantêm o padrão de partículas pequenas e bem aglomeradas (Fig. 26 m-r).

Após as reações de troca catiônica, as amostras foram analisadas por ICP-OES e os dados estão expressos na Tabela 11. Em comparação com as amostras sintetizadas,

os teores de  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  se mantiveram praticamente constantes, com pequenas variações que podem ser decorrentes de erro analítico instrumental. Contudo, houve grande variação nos teores dos metais alcalinos, indicando que ocorreu a troca do cátion presente no espaço interlamelar, assim como os dados de EDS (Apêndice 3) também mostram. Esse é o primeiro relato na literatura sobre reações de troca catiônica em HDL.

FIGURA 26 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DE SHIGAITA APÓS AS TROCAS CATIÔNICAS Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e), K-Na (f), NATROGLAUCOCERINITA APÓS AS TROCAS Li-Na (g), Li-K (h), Na-Li (i), Na-K (j), K-Li (k), K-Na (l) E MOTUKOREAITA APÓS AS TROCAS CATIÔNICAS: Li-Na (m), Li-K (n), Na-Li (o), Na-K (p), K-Li (q) K-Na (r).

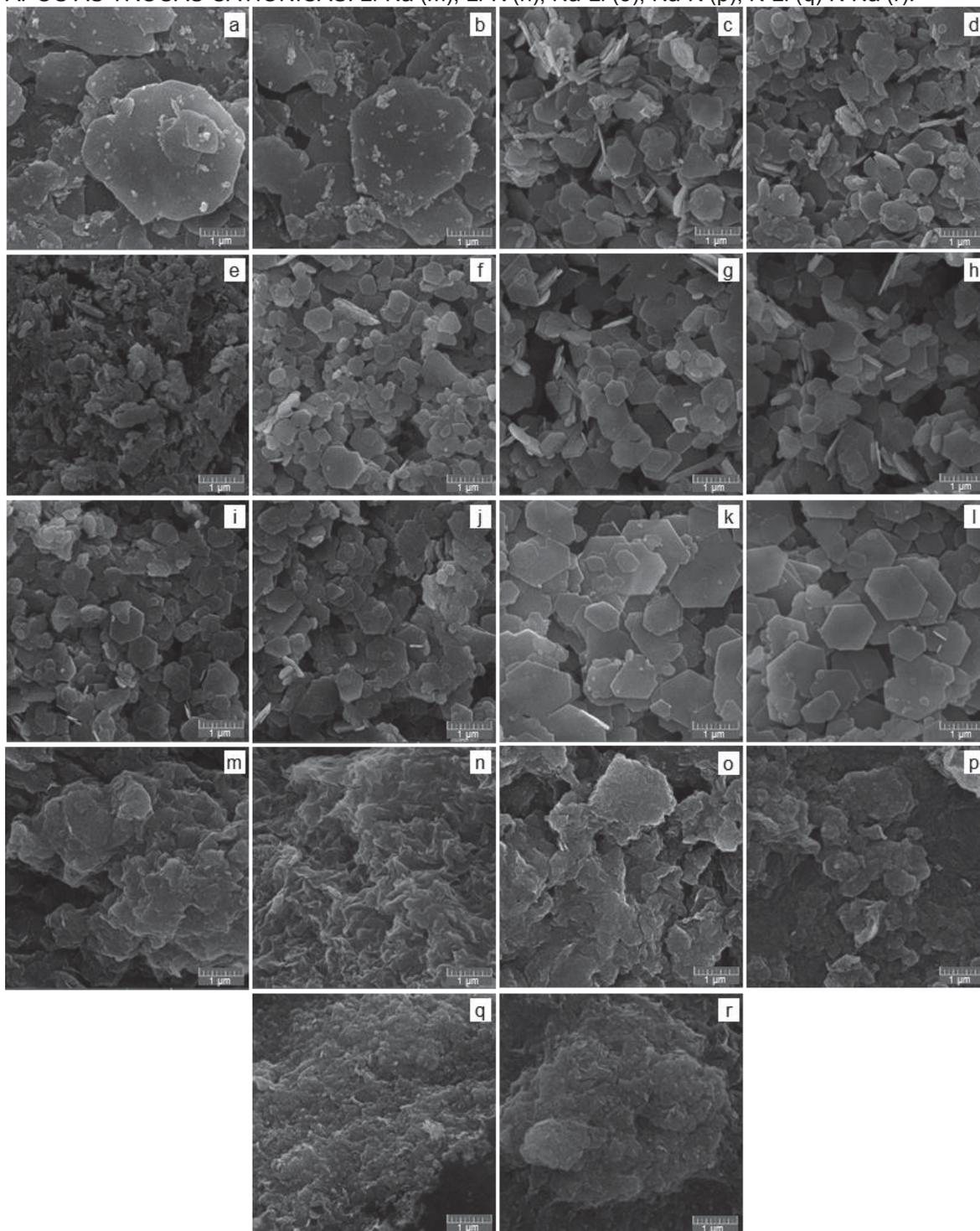
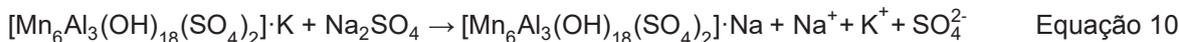
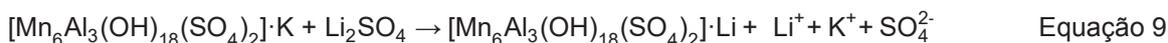


TABELA 11 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS APÓS AS REAÇÕES DE TROCA CATIONICA

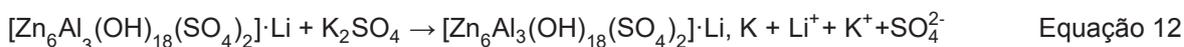
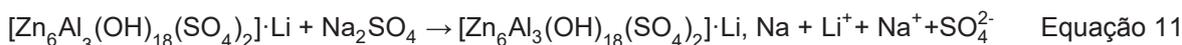
<b>Shigaita</b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>Mn/Al</b>	<b>Troca (%)</b>
Li	0,661	0,339	0,220	Li= 0,100	1,95	-
Li-Na	0,664	0,336	0,223	Li = 0,009; Na =0,100; Li+Na= 0,109	1,98	91,74
Li-K	0,663	0,337	0,221	Li = 0,008; K =0,097; Li+K= 0,105	1,97	92,38
Na	0,664	0,336	0,218	Na= 0,100	1,98	-
Na-Li	0,665	0,335	0,240	Na= 0,002; Li= 0,142; Na+Li= 0,144	1,99	98,61
Na-K	0,663	0,337	0,220	Na= 0,001; K= 0,102; Na+K= 0,103	1,97	99,03
K	0,665	0,335	0,218	K= 0,101	1,99	-
K- Li	0,666	0,334	0,223	K= 0,001; Li= 0,110; Na+Li= 0,111	1,99	99,10
K-Na	0,663	0,337	0,229	K= 0,001; Na= 0,120; Na+K= 0,121	1,97	99,17
<b>Natroglaucocerinita</b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>Zn/Al</b>	<b>Troca (%)</b>
Li	0,662	0,338	0,220	Li= 0,102	1,96	-
Li-Na	0,667	0,333	0,218	Li = 0,024; Na =0,079; Li+Na = 0,103	2,00	76,70
Li-K	0,666	0,334	0,220	Li = 0,023; K =0,082; Li+K=0,105	1,99	78,09
Na	0,666	0,334	0,217	Na= 0,100	1,99	-
Na-Li	0,666	0,334	0,240	Na= 0,018; Li= 0,127; Na+Li= 0,145	1,99	87,59
Na-K	0,664	0,336	0,209	Na= 0,016; K= 0,063; Na+K = 0,079	1,98	79,75
K	0,667	0,333	0,217	K= 0,100	2,00	-
K-Li	0,664	0,336	0,233	K= 0,014; Li= 0,115; Na+Li = 0,129	1,98	89,15
K-Na	0,664	0,336	0,223	K= 0,002; Na= 0,107; Na+K= 0,109	1,98	98,16
<b>Motukoreaíta</b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>Mg/Al</b>	<b>Troca (%)</b>
Li	0,666	0,334	0,217	Li= 0,099	1,99	-
Li-Na	0,667	0,333	0,220	Li = 0,011; Na = 0,096; Li+Na = 0,107	2,00	89,72
Li-K	0,666	0,334	0,218	Li = 0,014; K = 0,087; Li+K = 0,101	1,99	86,14
Na	0,666	0,334	0,217	Na= 0,100	1,99	-
Na-Li	0,665	0,335	0,226	Na= 0,019; Li= 0,094; Na+Li = 0,113	1,99	83,19
Na-K	0,662	0,338	0,212	Na= 0,001; K= 0,085; Na+K = 0,086	1,96	98,83
K	0,666	0,334	0,218	K= 0,101	1,99	-
K-Li	0,665	0,335	0,219	K = 0,003; Li = 0,100; K+Li = 0,103	1,99	97,09
K-Na	0,664	0,336	0,229	K= 0,002; Na = 0,119; Na+K = 0,121	1,98	98,35

Fórmulas reduzidas - Na<sub>0,111</sub>[M<sup>2+</sup><sub>0,667</sub>Al<sub>0,333</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,222</sub>]; M<sup>2+</sup> = Mn, Zn, Mg.

As amostras de shigaita K-Li e K-Na apresentaram percentuais de troca acima de 99% e as reações podem ser representadas de acordo com as Equações 9 e 10:



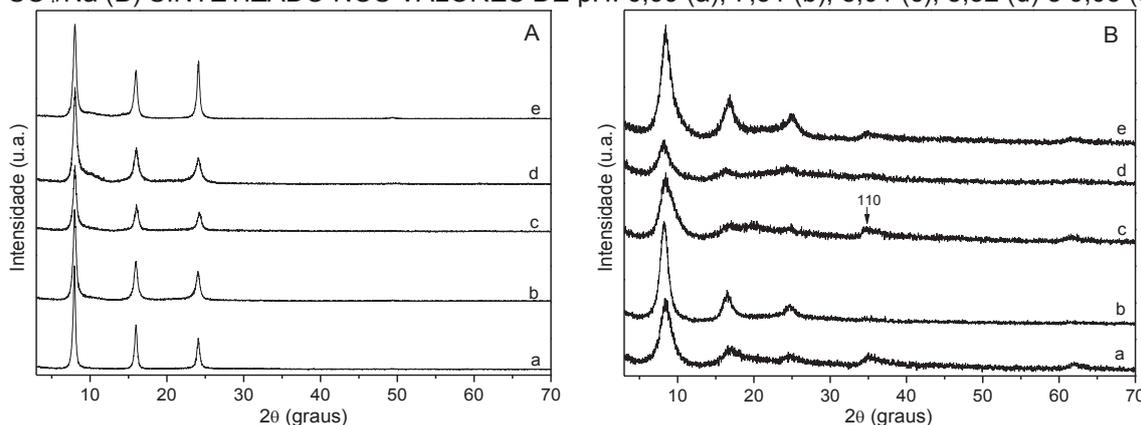
Já as amostras de natroglaucocerinita Li-Na e Li-K apresentaram percentuais de troca de 76 a 78% e nos compostos finais há a presença dos dois metais alcalinos, conforme representado nas Equações 11 e 12:



#### 4.1.2 HDLs com a composição $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ e $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$

Os compostos contendo cobalto e níquel na fase contendo sódio foram sintetizados por coprecipitação a pH crescente, com alíquotas retiradas em diferentes valores de pH a fim de verificar o melhor pH para formação dos HDL. Os difratogramas dos sólidos das alíquotas são apresentados na Figura 27.

FIGURA 27 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (A) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH de 8,04 (a); 8,52 (b); 9,02 (c); 9,50 (d); 10,05 (e) e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (B) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH: 6,99 (a); 7,51 (b); 8,01 (c); 8,52 (d) e 9,05 (e).



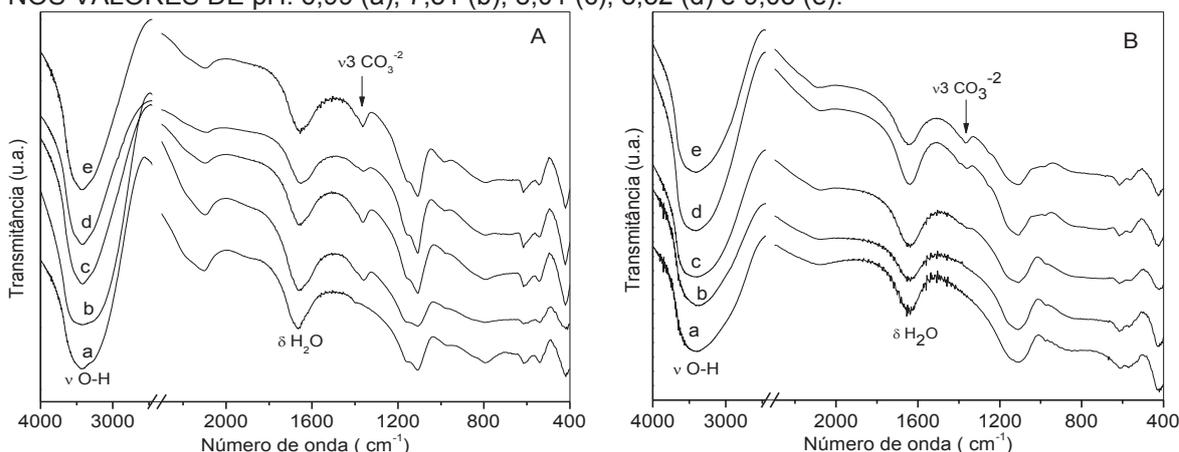
A cristalinidade do composto  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (Fig 27A) foi praticamente a mesma nas faixas de pH de 8,04 a 10,05 em que foi sintetizado, mas com aspecto um pouco mais cristalino no pH final. No caso do composto  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (Fig. 27B), houve pequenas alterações na cristalinidade na faixa de pH de 6,99 a 9,05, sendo determinada a melhor condição de síntese a pH 7,51 (Fig. 27B-b). O alargamento das reflexões basais do HDL de níquel indicou que os tamanhos dos domínios cristalinos na direção basal eram menores do que no caso da fase contendo cobalto.

Para a fase  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ , houve pouca variação nos valores das distâncias basais (obtidos pela terceira reflexão basal) em função do pH, com valores de 11,09 Å (pH= 8,04), 11,10 Å (pH= 8,52), 11,02 Å (pH= 9,02), 11,09 Å (pH= 9,5) e 11,08 Å (pH= 10,05) (Fig. 27A). No caso do  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ , apenas as fases obtidas em pH 7,51 e 9,05 foram avaliadas pelo terceiro pico basal, com distâncias de 10,85 Å (Fig. 27B-b,e) As distâncias basais para as demais amostras foram calculadas usando o primeiro pico basal e resultaram em 10,39 Å (pH= 6,99), 10,25 Å (pH= 8,01) e 10,85 Å (pH= 8,52).

No geral, as amostras de  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  sintetizadas nos diferentes valores de pH apresentaram espectros de FTIR muito semelhantes (Fig. 28). Para todas as amostras, a banda larga e intensa na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento da vibração das ligações O-H das camadas e das moléculas de água intercaladas e adsorvidas. A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração de flexão da água e as bandas na região abaixo de  $750\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações M-O (CHANG et al., 2005; KOSOVA; DEVYATKINA; KAICHEV, 2007; ZHOU et al., 2015).

Em todos os espectros, o sinal na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  é característico da ligação S-O, atribuída à curvatura assimétrica  $\nu_3$  dos grupos sulfato em ambiente tetraédrico distorcido. As bandas  $\nu_1$  (região de  $960\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu_4$  (região de  $600\text{ cm}^{-1}$ ), também são atribuídas ao sulfato. Esses sinais parecem não ser muito influenciados pelas condições do pH de síntese (MADHURAMBAL et al., 2013; ROONASI; HOLMGREN, 2009; SECCO, 1988).

FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (A) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH DE 8,04 (a); 8,52 (b); 9,02 (c); 9,50 (d); 10,05 (e) e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (B) SINTETIZADO NOS VALORES DE pH: 6,99 (a); 7,51 (b); 8,01 (c); 8,52 (d) e 9,05 (e).



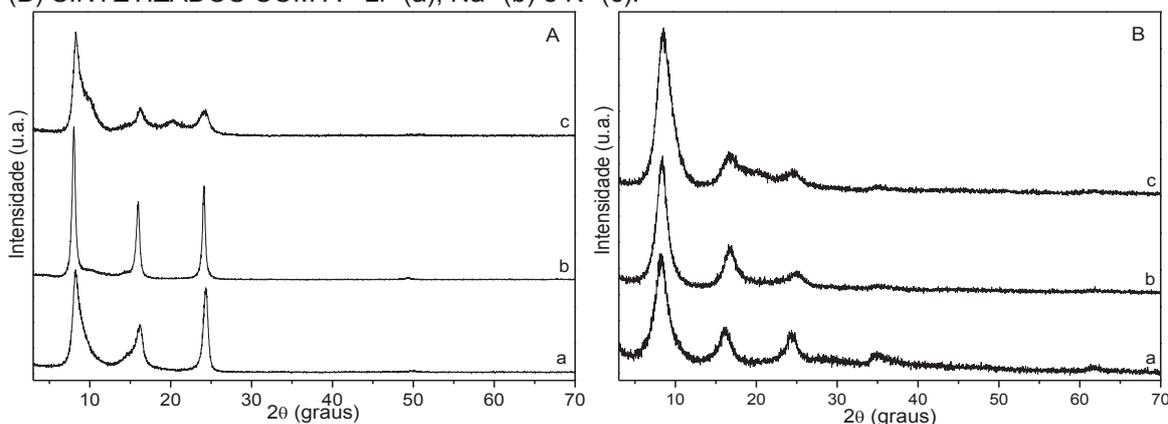
Algumas diferenças entre os espectros também podem ser notadas, como a presença da banda de carbonato em  $1363\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das amostras obtidas em pH mais alcalino. Esta banda também aumenta de intensidade com o aumento do pH. Isso ocorre devido ao fato de que carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) coexistem no espaço

interlamelar e a análise de FTIR é muito sensível à presença do carbonato, mesmo com pequenas contaminações.

Possivelmente o carbonato foi intercalado juntamente com o sulfato durante a síntese, mas também pode ter sido retido após exposição ao ar durante a secagem ou manipulação das amostras (OLIVER; DAVIS, 1973; DI BITETTO et al., 2017).

Após estabelecidos os melhores valores de pH para as sínteses, (aproximadamente 10 para  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  e 7,5 para  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$ ) os compostos contendo sódio foram novamente sintetizados, assim como as fases contendo potássio e lítio (Fig. 29), todas obtidas pela primeira vez na literatura. Para os compostos  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  (Fig. 29A) sintetizados contendo lítio, sódio e potássio, as distâncias basais (obtidas pela terceira reflexão basal) foram de 10,97 Å, 11,10 Å e 11,09 Å.

FIGURA 29 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{A}$  (A) e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{A}$  (B) SINTETIZADOS COM  $\text{A} = \text{Li}^+$  (a),  $\text{Na}^+$  (b) e  $\text{K}^+$  (c).



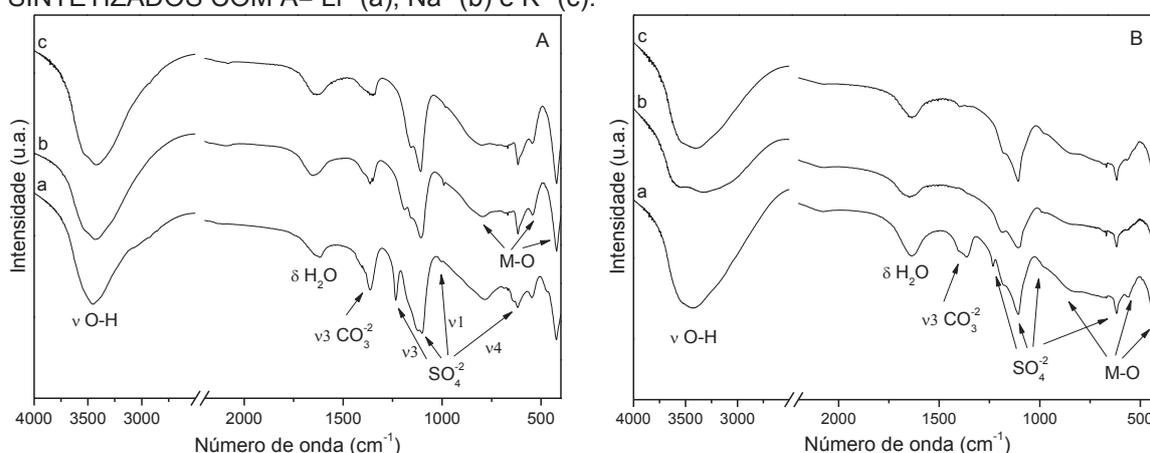
Já as fases de  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$  (Fig. 29B) apresentaram baixa cristalinidade, mas padrões DRX muito semelhantes foram obtidos para as três fases sintetizadas, com espaçamentos basais de 10,96 Å, 10,72 Å e 10,88 Å para  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , respectivamente, indicando que distâncias basais foram definidas pelo sulfato hidratado e com menor influência dos cátions intercalados.

Os resultados são condizentes para sulfato intercalado, pois a presença deste ânion acarreta em espaçamentos basais que variam de 7,8 Å a 11,2 Å, dependendo da quantidade de água intercalada (RADHA et al., 2010). Alguns HDLs de  $\text{LiAl}_2$  com espaçamentos de 10,93 Å e 11,12 Å e de  $\text{Zn}_3\text{Al}$  com 11,16 Å, ambos intercalados com sulfato já são relatados (HOU et al., 2003; MAHJOURI et al., 2017).

Nos espectros de FTIR (Fig. 30 A,B) estão presentes as bandas características da ligação O-H, referentes ao estiramento das hidroxilas da estrutura e das moléculas de água adsorvidas ( $3440 \text{ cm}^{-1}$ ), assim como a flexão da molécula de água (região de  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) (KHALDI et al., 1997; BADREDDINE et al., 1999; CHEN et al., 2019).

As bandas atribuídas ao estiramento assimétrico  $\nu_3$  da ligação S-O são visíveis na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Os sinais de estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) também estão presentes entre  $975\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , assim como os sinais da flexão assimétrica ( $\nu_4$ ) em aproximadamente  $620\text{ cm}^{-1}$ , característicos de sulfato em ambiente tetraedro distorcido (KHALDI et al., 1997). A banda na região de  $1230\text{ cm}^{-1}$  foi observada somente nos espectros das dos compostos de Co e Ni contendo lítio, indicando uma maior distorção do sulfato nessas amostras (KHALDI et al., 1997; PEAK; FORD; SPARKS, 1999; KLOPROGGE et al., 2002).

FIGURA 30 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{A}$  (A) e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{A}$  (B) SINTETIZADOS COM A=  $\text{Li}^+$  (a),  $\text{Na}^+$  (b) e  $\text{K}^+$  (c).



Todas as fases dos compostos contendo cobalto e níquel, com exceção da amostra  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (Fig 30B-b), apresentaram uma banda na região de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento do carbonato presente no espaço interlamelar (KLOPROGGE; HICKEY; FROST, 2005; CHEN et al., 2019). Todos os compostos também apresentaram os sinais na região de  $420\text{ cm}^{-1}$ ,  $540\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídos aos sinais da ligação M-O (BADREDDINE et al., 1998, 1999; FARAMAWY et al., 2018).

Os resultados obtidos na análise de ICP-OES dos HDL sintetizados com Co e Ni (Tabela 12) indicam que a composição das amostras foi similar à proporção utilizada na síntese e que no espaço interlamelar há a presença tanto do sulfato como do metal alcalino.

Os valores obtidos para o íon sulfato (relativo ao enxofre) foram inferiores aos esperados, indicando a contaminação por íons carbonato, corroborando os resultados obtidos por FTIR. Diferentemente, na amostra de níquel sintetizada com Na, o teor de enxofre foi muito próximo do esperado, também condizendo com o espectro de FTIR (Fig. 30B-b), que não apresenta a banda de carbonato, indicando que se houve contaminação, o teor é muito baixo. Nos espectros de EDS das amostras (Apêndice 3) há a presença dos elementos esperados e os resultados são condizentes aos obtidos por ICP-OES.

O rendimento nas sínteses das amostras contendo cobalto e níquel ficaram próximos a 90%. As fases sintetizadas com potássio apresentaram rendimentos inferiores às demais, possivelmente devido as perdas das amostras durante o descarregamento do reator e no processo de lavagem, principalmente no caso dos compostos de níquel, que apresentaram partículas menores em relação as amostras de cobalto (Figura 31).

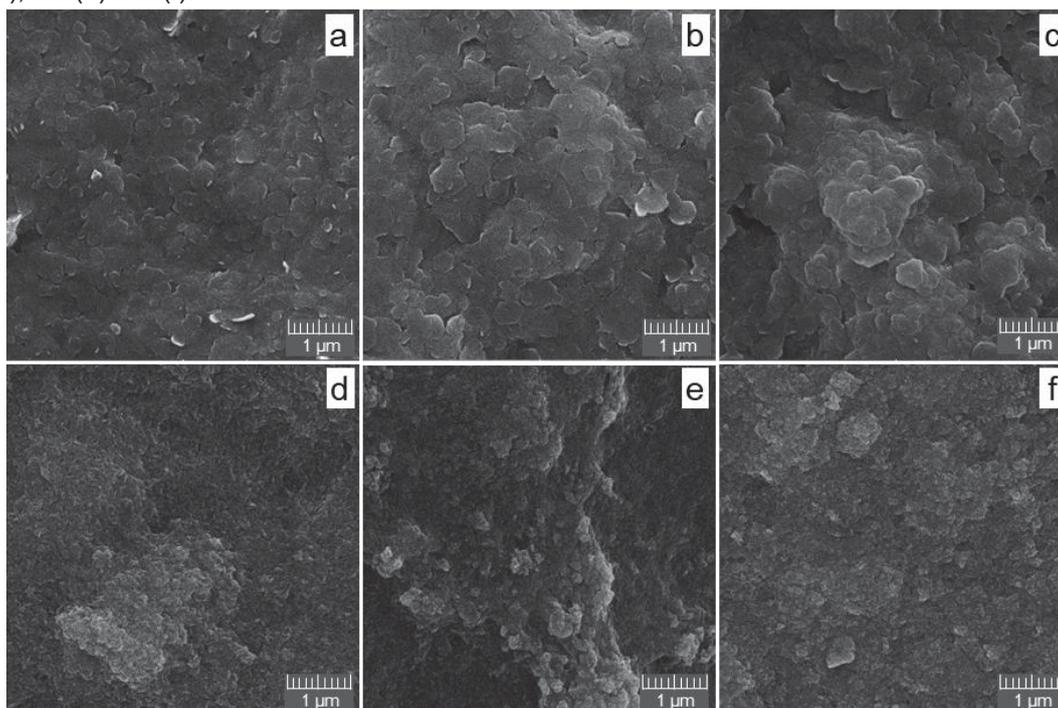
TABELA 12 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS DAS SÍNTESES DAS AMOSTRAS DE COBALTO E NÍQUEL E OS METAIS ALCALINOS LÍCIO, SÓDIO E POTÁSSIO.

<b>Cobalto</b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>:SO<sub>4</sub>:A</b>	<b>Rendimento das sínteses (%)</b>
Li	0,665	0,335	0,184	Li= 0,107	6:3,02:1,66:0,97	89,86
Na	0,664	0,336	0,182	Na= 0,105	6:3,04:1,64:0,95	90,61
K	0,663	0,337	0,172	K= 0,093	6:3,05:1,56:0,84	88,32
<b>Níquel</b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup>:SO<sub>4</sub>:A</b>	<b>Rendimento das sínteses (%)</b>
Li	0,669	0,331	0,197	Li= 0,106	6:2,97:1,77:0,95	88,84
Na	0,662	0,338	0,220	Na= 0,122	6:3,06:1,99:1,10	89,66
K	0,664	0,336	0,198	K= 0,113	6:3,04:1,79:1,02	86,57

Fórmulas reduzidas - Na<sub>0,111</sub>[M<sup>2+</sup><sub>0,667</sub>Al<sub>0,333</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,222</sub>]; M<sup>2+</sup> = Co, Ni.

A Figura 31 mostra as imagens de MEV das amostras Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub> e Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub> sintetizadas nas fases contendo Li, Na e K.

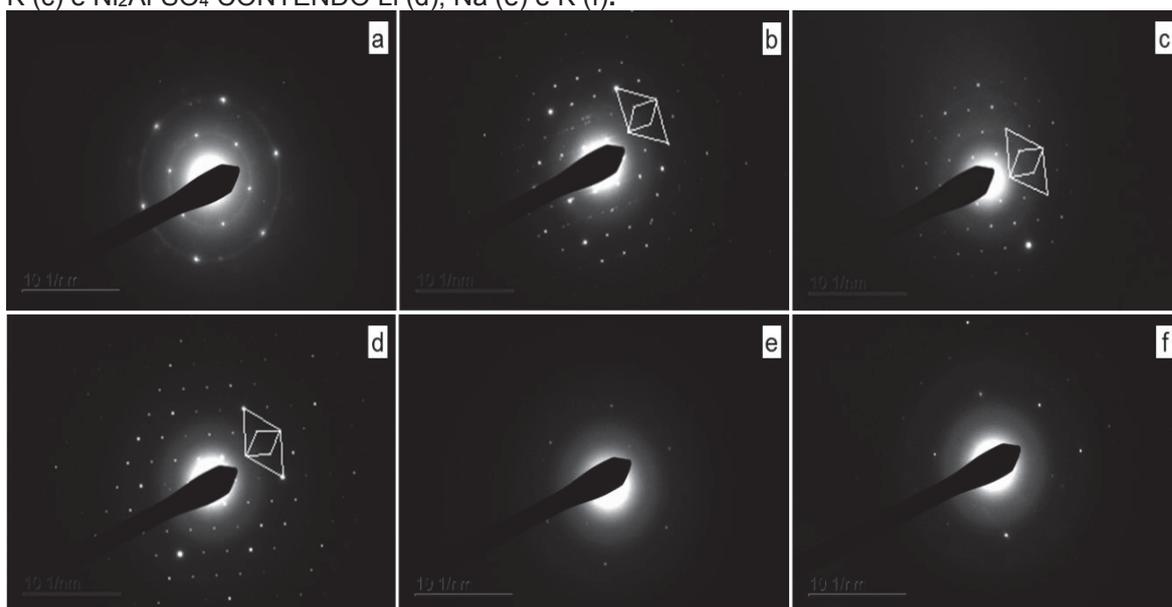
FIGURA 31 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>: Li (a), Na (b) e K (c) e Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>: Li (d), Na (e) e K (f).



Como visto nas partículas maiores, os cristais apresentam morfologias típicas de HDL, semelhantes a plaquetas. As amostras sintetizadas com cobalto (Fig. 31a-c) possuem partículas com tamanho maior do que as amostras contendo níquel (Fig. 31d-f), mas ambos apresentam dimensões sub-micrométricas. Na literatura também são relatados HDL de Co/Al e Ni/Al obtidos por coprecipitação e pelo método hidrotermal, e que apresentaram partículas com dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$  (LIN et al., 2014; LI et al., 2017; CHEN et al., 2019).

Os resultados de MEV corroboram os resultados da difração de raios-X, nos quais as fases de cobalto apresentaram picos de difração mais estreitos e mais definidos quando comparados com as fases de níquel, indicando maior cristalinidade do composto  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ . Os padrões SAED das amostras de cobalto sintetizadas com Na e K e a amostra  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  (Fig.32 b,c,d) indicaram a superestrutura  $a'\sqrt{3} \times a'\sqrt{3}$  ( $a'$ = distância entre os metais nas camadas), devido a ordenação dos metais  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  nas lamelas, assim como foi observado nas amostras sintetizadas de shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita.

FIGURA 32 - ESPECTROS DE SAED DOS COMPOSTOS  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  CONTENDO Li (a), Na (b) e K (c) e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$  CONTENDO Li (d), Na (e) e K (f).



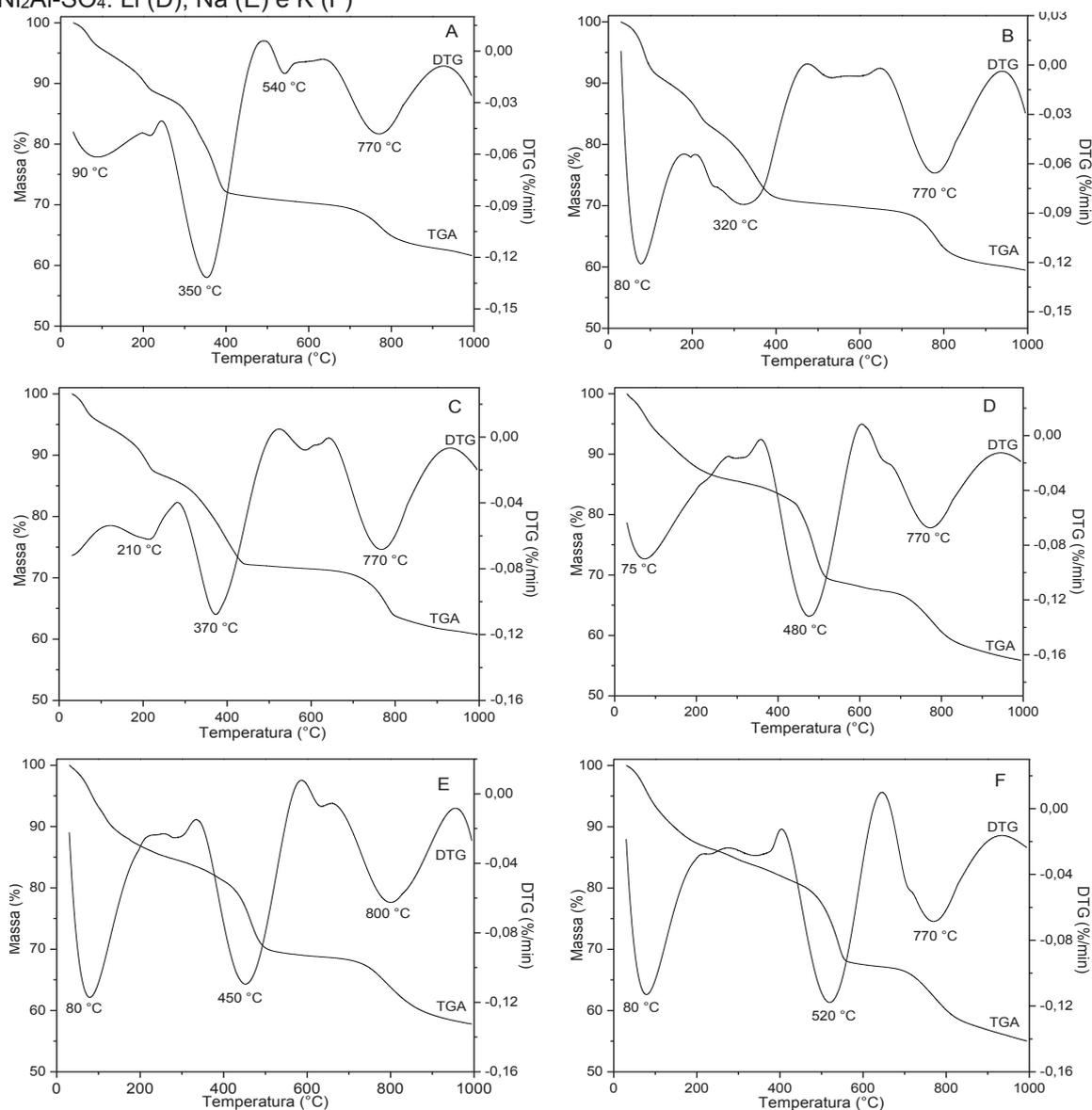
Os espectros e SAED das amostras de cobalto sintetizada com diferentes metais alcalinos, apresentaram parâmetros de célula muito similares, próximos de  $a = 5,30 \text{ \AA}$ , enquanto que as de níquel apresentaram valores próximos de  $a = 5,20 \text{ \AA}$  (Tabela 13).

Em geral os parâmetros das células são maiores nas fases  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  do que nas fases  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$  e em ambos os casos, os valores foram muito próximos aos relatados para HDLs contendo Co/Al e Ni/Al e intercalados com carbonato, com o mesmo comportamento observado, com parâmetro  $a$  maior para as amostras de cobalto (JAERGER; WYPYCH, 2019).

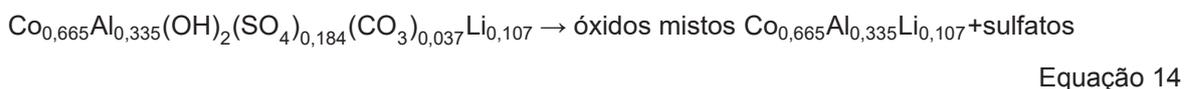
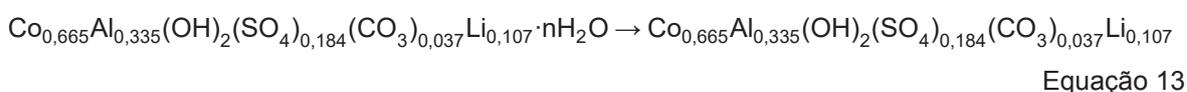
TABELA 13 - VALORES DOS PARÂMETROS DE REDE OBTIDOS POR SAED PARA AS AMOSTRAS DE COBALTO E NÍQUEL

Amostra	a	a'
Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Li	5,269 Å	3,042 Å
Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na	5,267 Å	3,041 Å
Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /K	5,274 Å	3,045 Å
Ni <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Li	5,190 Å	2,996 Å
Ni <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na	5,214 Å	3,010 Å
Ni <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /K	5,200 Å	3,002 Å

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) e suas derivadas (DTG) indicaram que a decomposição de todos os compostos de Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub> e Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub> ocorreram em pelo menos três etapas (Fig. 33).

FIGURA 33 - CURVAS DE TGA/DTG DOS COMPOSTOS Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>: Li (A), Na (B) e K (C) e Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>: Li (D), Na (E) e K (F)

A primeira perda de massa ocorreu na região de 200 °C e é atribuída a remoção de moléculas de água adsorvidas ou intercaladas. A segunda etapa é atribuída a desidroxilação do HDL, que ocorreu nas faixas de 320 a 370 °C para o Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub> (Fig. 32 A-C) e de 470 a 520 °C para o Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub> (Fig. 32 D-F). A última etapa de perda de massa na região de 770 °C é relacionada com a decomposição do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e a formação dos óxidos e espínélio (KAMEDA et al., 2007; ZHANG; WEN; WANG, 2007; KAMEDA et al 2010). Resultados similares foram relatados para sistemas Co/Al e Ni/Al intercalados com carbonato e um HDL de Ni/Mn/Co intercalado com sulfato e carbonato (KOSOVA; DEVYATKINA; KAICHEV, 2007; JAERGER; WYPYCH, 2019). As etapas de perda de massa estão representadas nas Equações 13-15 utilizando a amostra Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Li como exemplo.



A Tabela 14 mostra os resultados obtidos para a massa teórica de resíduos prevista pela fórmula com base na análise ICP-OES (Tabela 12) e os valores experimentais obtidos para as fases anidras, assim como a variação e o número de moléculas de água para cada fase. Como o teor de sulfato é inferior ao esperado, o carbonato foi utilizado para contrabalancear as cargas. A presença do carbonato foi confirmada por FTIR (Fig. 30). O número de moléculas de água foi inferior ao presente na fórmula ideal do HDL, que é  $[\text{M}^{2+}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2][\text{A}^{+}_{0,111}(\text{SO}_4)_{0,222}] \cdot 1,333\text{H}_2\text{O}$ . Pequenas variações entre as massas teórica e experimental foram observadas, sugerindo que as análises realizadas pelo ICP-OES refletem de perto a realidade.

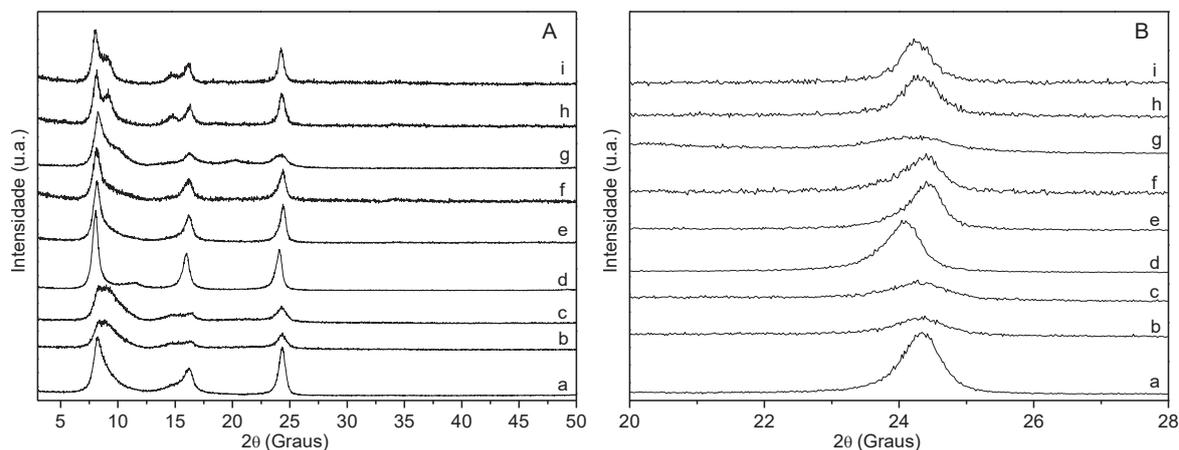
TABELA 14 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub> e Ni<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>.

Fórmula experimental anidra	Massa residual teórica	Massa residual experimental	Variação (%)	nH <sub>2</sub> O- n/temperatura
Co <sub>0,665</sub> Al <sub>0,335</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,184</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,037</sub> Li <sub>0,107</sub>	66,574	68,130	2,337	0,531 (270 °C)
Co <sub>0,664</sub> Al <sub>0,336</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,182</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,039</sub> Na <sub>0,105</sub>	68,667	68,600	0,098	0,737 (200 °C)
Co <sub>0,663</sub> Al <sub>0,337</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,172</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,043</sub> K <sub>0,093</sub>	67,844	68,783	1,324	0,646 (213 °C)
Ni <sub>0,669</sub> Al <sub>0,331</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,197</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,022</sub> Li <sub>0,106</sub>	66,334	65,083	1,886	0,785 (270 °C)
Ni <sub>0,662</sub> Al <sub>0,338</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,219</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,011</sub> Na <sub>0,122</sub>	65,881	65,408	0,718	0,817 (252 °C)
Ni <sub>0,664</sub> Al <sub>0,336</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,198</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,027</sub> K <sub>0,113</sub>	67,281	65,035	3,338	0,855 (300 °C)

## 4.1.2.1 Trocas catiônicas

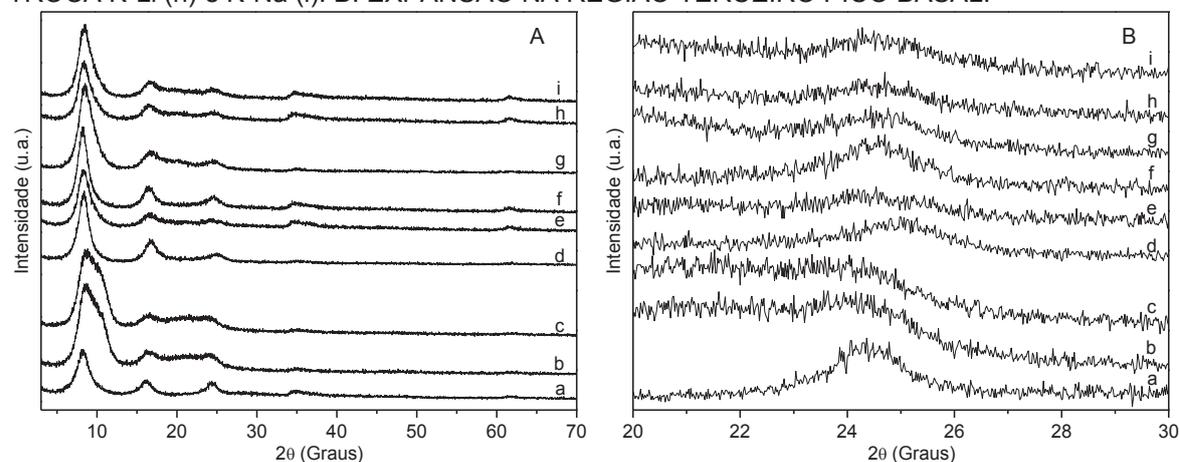
A Figura 34 mostra os padrões de DRX das amostras de cobalto após as reações de troca entre os metais alcalinos.

FIGURA 34 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO COMPOSTO  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$ (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c),  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f),  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$  (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO DO TERCEIRO PICO BASAL.



A fase  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  apresentou o mesmo perfil para as amostras após as reações com Na e K (Fig. 34a,b,c) e não houve muita alteração na distância basal (10,97 Å para 11,00 Å). No caso de  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ , a distância basal foi pouco alterada, passando de 11,10 Å para 10,96 Å na troca Na-Li e para 10,99 Å na troca Na-K (Fig. 34 d,e,f). No caso do composto  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$ , após as reações de troca por Li e Na, um ombro apareceu em ambos os difratogramas de raios X, com uma distância de 9,66 Å (Fig. 34 h,i). Assim como observado no composto  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$ , as amostras  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$  (Fig. 35) também apresentaram poucas alterações nas distâncias basais após as reações de troca catiônica.

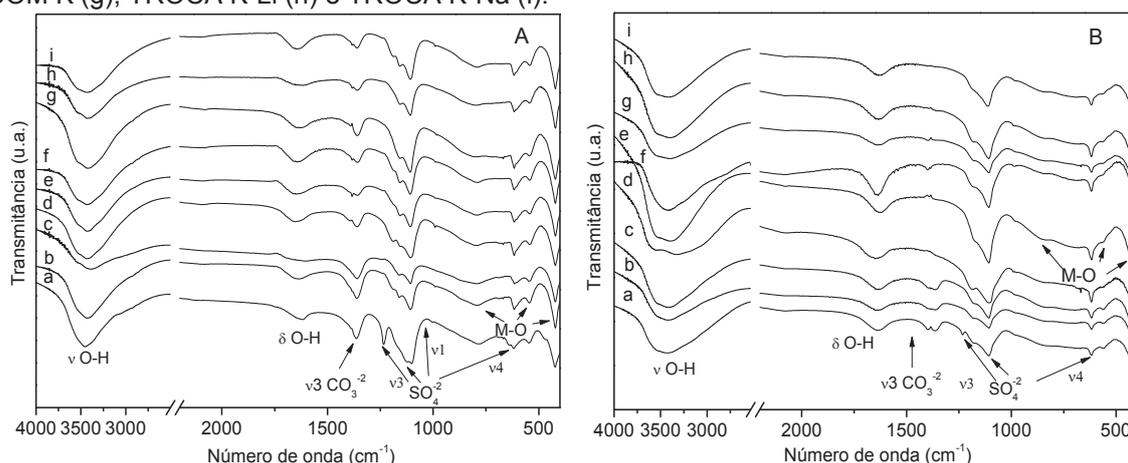
FIGURA 35 - A: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO COMPOSTO  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$ (a), APÓS TROCA Li-Na (b), Li-K (c),  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (d), APÓS TROCA Na-Li (e), Na-K (f),  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$  (g), APÓS TROCA K-Li (h) e K-Na (i). B: EXPANSÃO NA REGIÃO TERCEIRO PICO BASAL.



As fases de  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$  com Li após as trocas Li-Na e Li-K (Fig. 35b,c) apresentaram um alargamento dos sinais na direção de ângulos maiores, indicando a tendência de diminuição da distância basal. A fase sintetizada com Na apresentou um aumento nas distâncias após a troca Na-Li e Na-K, passando de 10,72 Å para 10,89 Å e 10,86 Å, respectivamente (Fig. 35 d,e,f). Nas fases de potássio e após as trocas por lítio e sódio não foram detectadas alterações da distância basal (Fig. 35 g,h,i).

Nos espectros de FTIR (Fig. 36), a maioria das bandas observadas nas fases sintetizadas com lítio, sódio e potássio de  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  e de  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$  (Fig. 36A a,d,g) foi mantida após as reações de troca. Todas as amostras de com cobalto apresentaram a banda em  $1360\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a contaminação por carbonato, assim como as amostras  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na-Li}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na-K}$ .

FIGURA 36 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  (A) e  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4$  (B). AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Li (a), TROCA Li-Na (b), TROCA Li-K (c), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM Na (d), TROCA Na-K (e), TROCA Na-Li (f), AMOSTRAS SINTETIZADAS COM K (g), TROCA K-Li (h) e TROCA K-Na (i).



Após as reações de troca catiônica, as amostras foram analisadas por ICP-OES (Tabela 15). Assim como nas amostras precursoras, os teores de  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  ficaram muito próximos da razão 2:1. Os teores do metal alcalino intercalado inicialmente foram reduzidos, sendo substituído por outro cátion no espaço interlamelar, assim como os dados de EDS (Apêndice 3) também mostram a substituição do metal alcalino. Os valores referentes ao percentual de troca indicam que a troca do cátion para um com menor raio iônico é facilitada em comparação a com maior raio iônico, com exceção da amostra  $\text{Ni}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ , cuja troca para potássio foi maior do que para lítio. Embora as análises de DRX não tenham evidenciado alterações na distância basal em decorrência da presença de carbonato, na maior parte das fases de Co e Ni, as amostras após as reações de troca apresentaram teores de sulfato (relativo ao enxofre) inferior aos precursores, devido a possível substituição por carbonato.

Algumas reações de troca catiônica total e parcial estão representadas nas Equações 16 e 17.

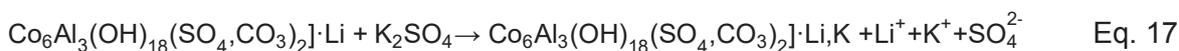
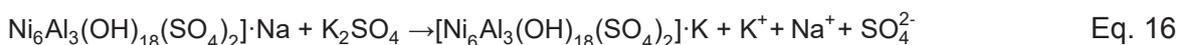


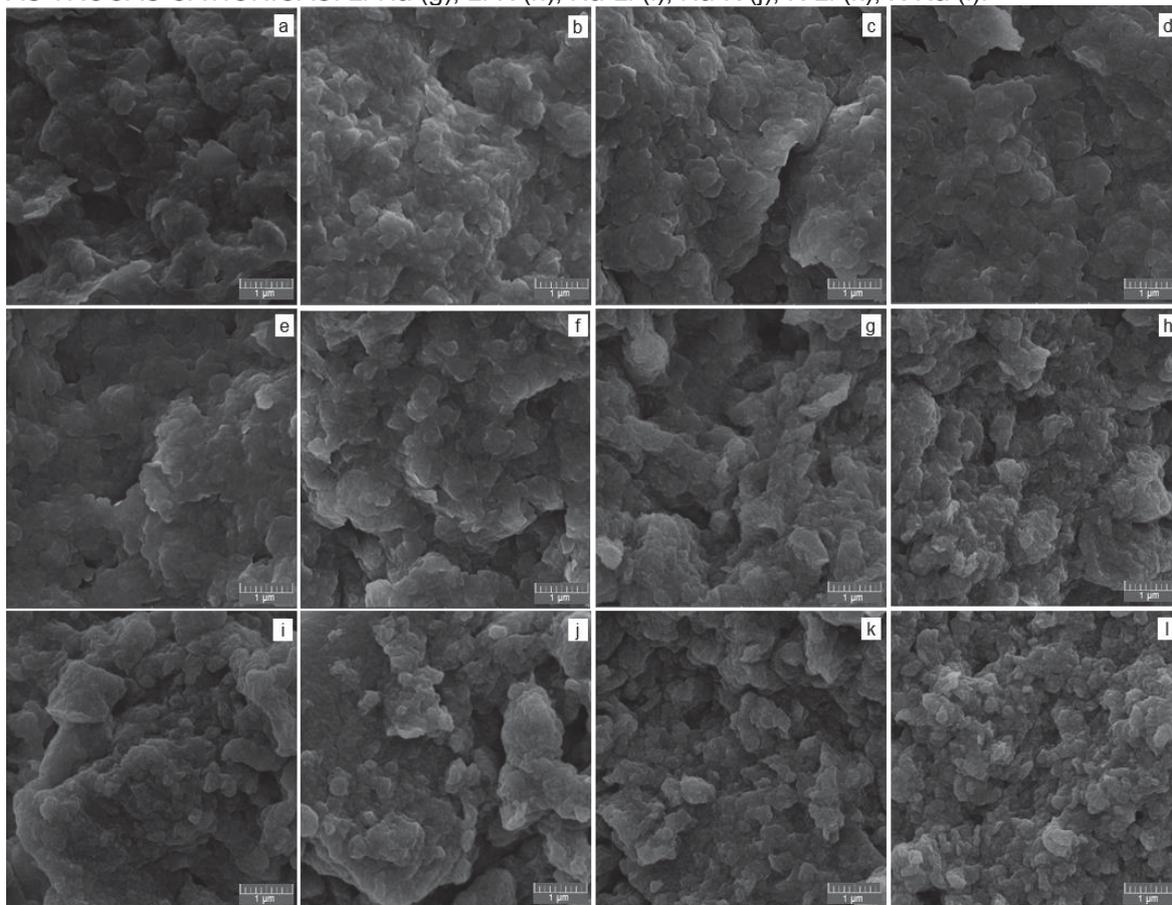
TABELA 15 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS APÓS AS REAÇÕES DE TROCA CATIÔNICA

<b>Cobalto</b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>Co/Al</b>	<b>Troca (%)</b>
Li	0,665	0,335	0,184	Li=0,107	1,99	-
Li-Na	0,664	0,336	0,181	Li = 0,014; Na = 0,100; Li+Na = 0,114	1,98	87,72
Li-K	0,663	0,337	0,183	Li = 0,023; K = 0,081; Li+K = 0,104	1,97	77,88
Na	0,664	0,336	0,182	Na= 0,105	1,98	-
Na-Li	0,664	0,336	0,184	Na= 0,018; Li= 0,091; Na+Li = 0,109	1,98	83,49
Na-K	0,664	0,336	0,182	Na= 0,023; K= 0,087; Na+K = 0,110	1,98	79,09
K	0,663	0,337	0,172	K= 0,093	1,97	-
K-Li	0,664	0,336	0,170	K = 0,024; Li =0,085; K+Li = 0,109	1,98	77,98
K-Na	0,663	0,337	0,171	K=0,024; Na = 0,090; Na+K = 0,114	1,97	78,95
<b>Níquel</b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Metal alcalino</b>	<b>Ni/Al</b>	<b>Troca (%)</b>
Li	0,669	0,331	0,197	Li= 0,106	2,02	-
Li-Na	0,668	0,332	0,191	Li =0,013; Na =0,099; Li+Na = 0,112	2,01	88,39
Li-K	0,667	0,333	0,192	Li =0,014; K =0,095; Li+K = 0,109	2,00	87,16
Na	0,662	0,338	0,220	Na= 0,122	1,96	-
Na-Li	0,664	0,336	0,212	Na= 0,002; Li= 0,120; Na+Li = 0,122	1,98	98,36
Na-K	0,663	0,337	0,210	Na=0,001; K=0,124; Na+K =0,125	1,97	99,20
K	0,664	0,336	0,198	K= 0,113	1,98	-
K-Li	0,663	0,337	0,194	K = 0,003; Li = 0,111; K+Li = 0,114	1,97	97,37
K-Na	0,663	0,337	0,196	K= 0,005; Na = 0,109; Na+K = 0,114	1,97	95,61

Fórmulas reduzidas -  $\text{Na}_{0,111}[\text{M}^{2+}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,222}]$ ;  $\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}$ .

Após as reações de troca catiônica, as amostras também não apresentaram alterações na morfologia do material. As imagens de MEV (Fig. 37) evidenciam morfologias similares a plaquetas com dimensões sub-micrométricas, assim como no caso das amostras precursoras.

FIGURA 37 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS DO HDL DE COBALTO APÓS AS TROCAS CATIÔNICAS: Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e), K-Na (f), E HDL DE NÍQUEL APÓS AS TROCAS CATIÔNICAS: Li-Na (g), Li-K (h), Na-Li (i), Na-K (j), K-Li (k), K-Na (l).



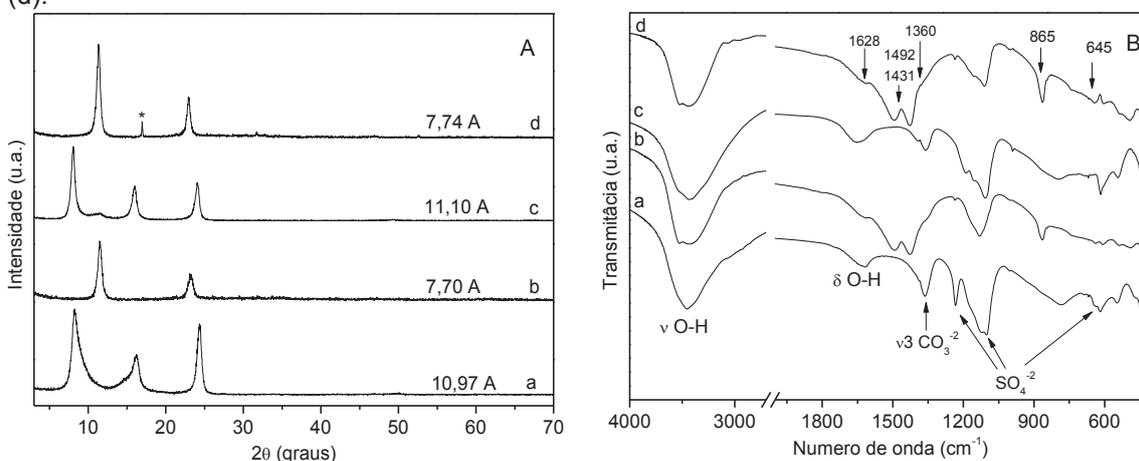
#### 4.1.2.2 Trocas aniônicas e/ou catiônicas

A Figura 38A apresenta os difratogramas de raios X das amostras  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  e  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  após a reação com uma solução de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Inicialmente as amostras com lítio e com sódio apresentavam distâncias basais de 10,97 Å e 11,10 Å (Fig. 38 a,c) e após as reações, as distâncias passaram para 7,70 Å e 7,74 Å, respectivamente (Fig.38A b,d). Tais valores são condizentes com a intercalação do carbonato entre as lamelas (MIYATA, 1983; KANG et al., 2012; BABAY; TOUMI, 2017; BHOJARAJ et al., 2019; YASAEI et al., 2019).

Nos espectros de FTIR (Fig. 38B), algumas bandas de sulfato desapareceram, restando apenas a vibração na região de  $1111\text{ cm}^{-1}$  (KHALDI et al., 1997; MAHJOUBI et al., 2017). Além disso, novas bandas de carbonato foram evidenciadas nas regiões de 1628, 1492, 1431, 1360, 865 e  $645\text{ cm}^{-1}$  (OLIVER; DAVIS, 1973; HERNANDEZ-MORENO et al., 1985; LE BAIL; THOMASSIN; TOURAY, 1987; ROJAS et al., 2010; DI BITETTO et al., 2017). Estas bandas não estavam na posição esperada para carbonato intercalado na região de  $1360\text{ cm}^{-1}$  (CHANG et al., 2005; IYI et al., 2004; MAHJOUBI et al., 2017). Tal fato pode estar relacionado com a intercalação desordenada dos íons carbonatos

(ALEJANDRE et al., 1999), como também foi observado no mineral manasseita (FROST et al., 2014).

FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$ (a), APÓS TROCA COM  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (b),  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ (c) E APÓS TROCA COM  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (d).



\* Impureza

A Tabela 16 mostra as composições químicas obtidas por ICP-OES dos compostos  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  e  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  após as reações de troca com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . É possível observar que o sulfato foi totalmente substituído por carbonato em ambas as amostras, o que era esperado, uma vez que o carbonato é o ânion que apresenta maior estabilização no espaço interlamelar. O teor dos metais alcalinos permaneceu praticamente constante e a amostra contendo sódio apresentou 82,7% de substituição por Li. A análise de DRX revelou uma diminuição da distância basal para aproximadamente 7,70 Å, típico de carbonato intercalado (DI BITETTO et al., 2017; ROJAS et al., 2010).

TABELA 16 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS  $\text{Co}/\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  E  $\text{Co}/\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  APÓS AS REAÇÕES DE TROCA ANIÔNICA E/OU CATIÔNICA

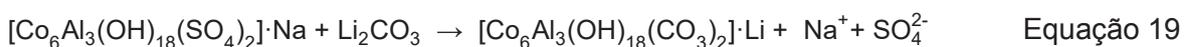
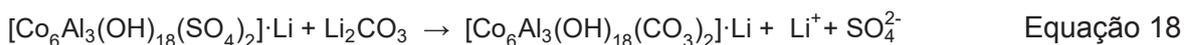
Amostra	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	Metal alcalino	Co/Al	Troca $\text{CO}_3/\text{Li}$ (%)
$\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$	0,665	0,335	0,184	Li= 0,107	1,99	-
$\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li-Li}_2\text{CO}_3$	0,664	0,336	na*	Li= 0,106	1,98	100/ -
$\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$	0,664	0,336	0,182	Na= 0,105	1,98	-
$\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na-Li}_2\text{CO}_3$	0,663	0,337	na*	Na= 0,019; Li=0,091 Na+Li= 0,110	1,97	100/ 82,7

\*na. =não avaliado, Fórmulas reduzidas -  $\text{Na}_{0,111}[\text{M}^{2+}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,222}]$ ;  $\text{M}^{2+}$  = Co, Ni.

Contudo, o comportamento esperado seria a troca do sulfato por carbonato/bicarbonato e a lixiviação do metal alcalino, já que os HDL de carbonato relatados na literatura não descrevem a presença de metais alcalinos. Recentemente foi

relatado que apenas os HDL contendo sulfato intercalado eram capazes de reter metais alcalinos (SOTILES et al., 2019; SOTILES; WYPYCH, 2019). Uma possibilidade para explicar a presença do lítio após a reação de troca é a adsorção dos metais alcalino nos compostos, mas o teor se manteve mesmo após sucessivas lavagens.

A partir desses resultados é possível, pela primeira vez na literatura, afirmar que esses compostos podem ser trocadores catiônicos e aniônicos simultaneamente. As reações de troca são indicadas nas Equações 18 e 19.



#### 4.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $\text{Mn}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO, CLORETO E CARBONATO OBTIDOS POR COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE.

A Figura 39A apresenta os difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Mn}_2\text{Al}$  sintetizadas. As fases intercaladas com nitrato, cloreto e carbonato (Fig. 39A-a,b,c) apresentaram distâncias basais de 8,88 Å, 7,76 Å e 7,57 Å, respectivamente. Tais valores são condizentes com os respectivos ânions intercalados e já descritos na literatura (CONSTANTINO; PINNAVAIA, 1995; MIYATA, 1983). O HDL contendo nitrato apresentou um sinal na região de 11,59 ° de 2θ, que corresponde a 7,72 Å e é atribuído a contaminação por carbonato, fato já observado com outros compostos (GOMEZ; WYPYCH, 2019).

Os espectros de FTIR dos compostos (Fig. 39B) apresentaram padrões característicos de HDL, com bandas na região de 3450  $\text{cm}^{-1}$  e 1620  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas ao estiramento e deformação da ligação O-H das hidroxilas presentes das lamelas e das moléculas de água adsorvidas e intercaladas. As bandas atribuídas a ligação M-O estão na região abaixo de 800  $\text{cm}^{-1}$  (FROST; KLOPROGGE, 1999; KLOPROGGE; HICKEY; FROST, 2004). O HDL intercalado com nitrato (Fig. 39B-a) apresentou a banda característica da ligação N-O em 1380  $\text{cm}^{-1}$ , com um ombro na região de 1360  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído a contaminação por carbonato, assim como é evidenciado no DRX. A banda na mesma região (1360  $\text{cm}^{-1}$ ) é observada para o composto intercalado com carbonato (Fig. 39B-c) (MAHJOUBI et al., 2017; WIYANTOKO et al., 2015).

A Figura 40 apresenta as imagens obtidas por MEV. É possível observar que as partículas de LDH apresentaram morfologia semelhante a plaquetas típicas de HDL. Os sistemas consistem no empilhamento de partículas e em agregados de cristais de tamanho de micrômetro e submicrométricos. O aspecto morfológico dos compostos foi similar ao

composto  $Mn_2Al$  intercalado com estearato relatado na literatura (MAGAGULA; NHLAPO; FOCKE, 2009). O tamanho das partículas foi menor no composto  $Mn/Al-CO_3$  e maior em  $Mn/Al-NO_3$ , atingindo vários micra neste último.

FIGURA 39 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS  $Mn_2Al$  INTERCALADOS COM NITRATO (a), CLORETO (b) E CARBONATO (c).

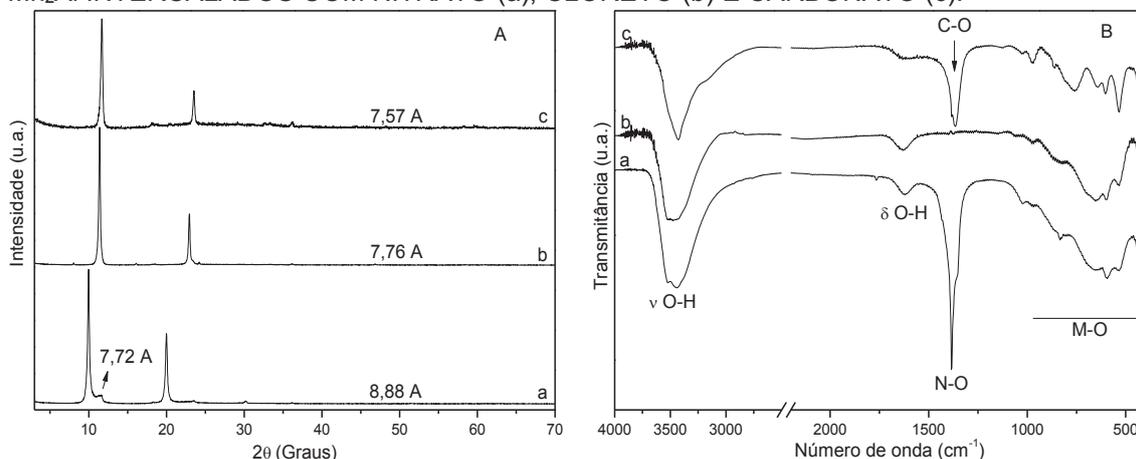
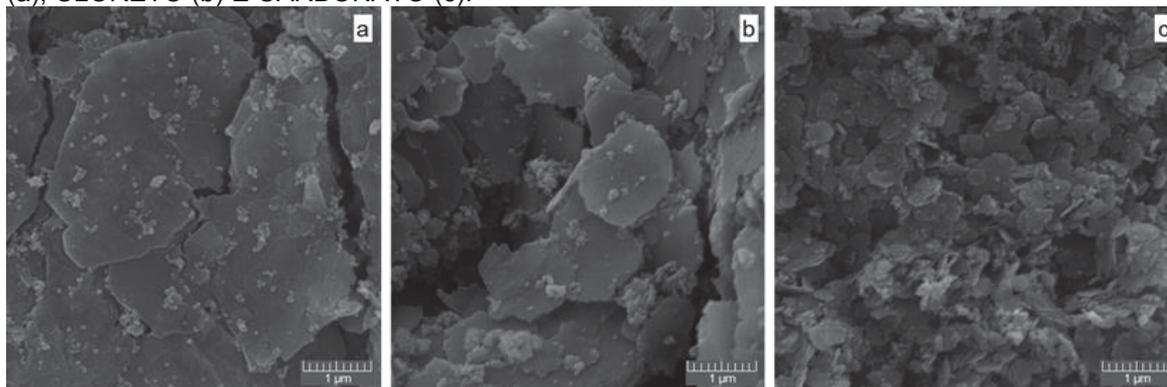


FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE  $Mn_2Al$  INTERCALADOS COM NITRATO (a), CLORETO (b) E CARBONATO (c).



Os dados obtidos por ICP-OES (Tabela 17) evidenciam que as amostras possuem proporções  $M^{2+}:M^{3+}$  próximas das utilizadas nas sínteses. O resultado das amostras após as reações de troca corrobora as análises de DRX e FTIR, indicando que no caso dos compostos de cloreto e nitrato houve a substituição dos ânions pelo sulfato e a consequente incorporação do sódio/lítio na estrutura, que é característico do composto shigaita e no caso do carbonato a troca foi relativamente baixa.

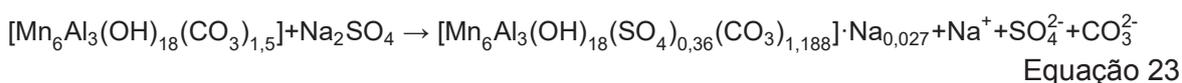
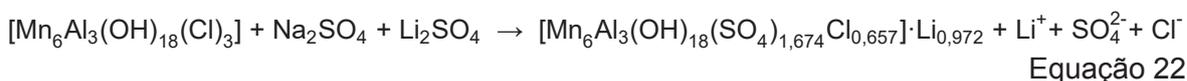
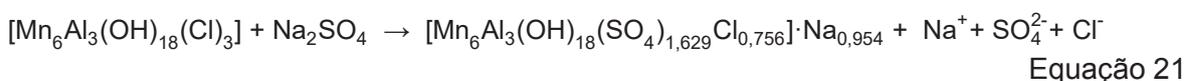
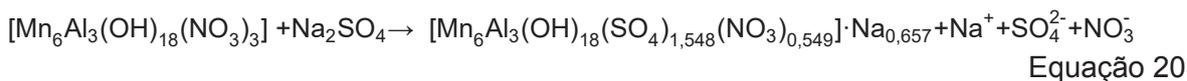
Contudo, os teores de sulfato, sódio e lítio foram menores do que o esperado, indicando que os ânions não foram totalmente substituídos e para balancear as cargas das camadas do HDL, as fórmulas foram acrescidas com os ânions cloreto e nitrato. Sendo assim, as fórmulas foram propostas como  $[Mn_{0,668}Al_{0,332}(OH)_2][[(SO_4)_{0,172}(NO_3)_{0,061}(Na)_{0,073}]$  ou  $[Mn_6Al_3(OH)_{18}][[(SO_4)_{1,548}(NO_3)_{0,549}(Na)_{0,657}]$  para o composto  $Mn_2Al/NO_3-Na_2SO_4$  e  $[Mn_{0,660}Al_{0,340}(OH)_2](SO_4)_{0,181}(Cl)_{0,084}(Na)_{0,106}$  e  $[Mn_{0,663}Al_{0,337}(OH)_2](SO_4)_{0,186}(Cl)_{0,073}(Li)_{0,108}$

para os compostos  $Mn_2Al/Cl-Na_2SO_4$  e  $Mn_2Al/Cl-Li_2SO_4$ , respectivamente. As reações de substituição são representadas nas Equações 20 a 23.

TABELA 17 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DOS COMPOSTOS  $Mn_2Al$  ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE TROCA COM SULFATO

Amostra	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ânion	Na/Li	Mn:Al:A:Na
$Mn_2Al/NO_3$	0,663	0,337	$NO_3 = n.a.$	-	1,967:1:n.a.:0
$Mn_2Al/NO_3-Na_2SO_4$	0,668	0,332	$SO_4 = 0,172$	0,073	2,012:1:0,518:0,220
$Mn_2Al/Cl$	0,661	0,339	$Cl = n.a.$	-	1,950:1:n.a.:0
$Mn_2Al/Cl-Na_2SO_4$	0,660	0,340	$SO_4 = 0,181$	0,106	2,021:1:0,532:0,312
$Mn_2Al/Cl-Li_2SO_4$	0,663	0,337	$SO_4 = 0,186$	0,108	1,967:1:0,552:0,320
$Mn_2Al/CO_3$	0,665	0,335	$CO_3 = n.a.$	-	1,985:1:n.a.:0
$Mn_2Al/CO_3-Na_2SO_4$	0,660	0,340	$SO_4 = 0,040$	0,003	1,941:1:0,118:0,009

\*na = não avaliado

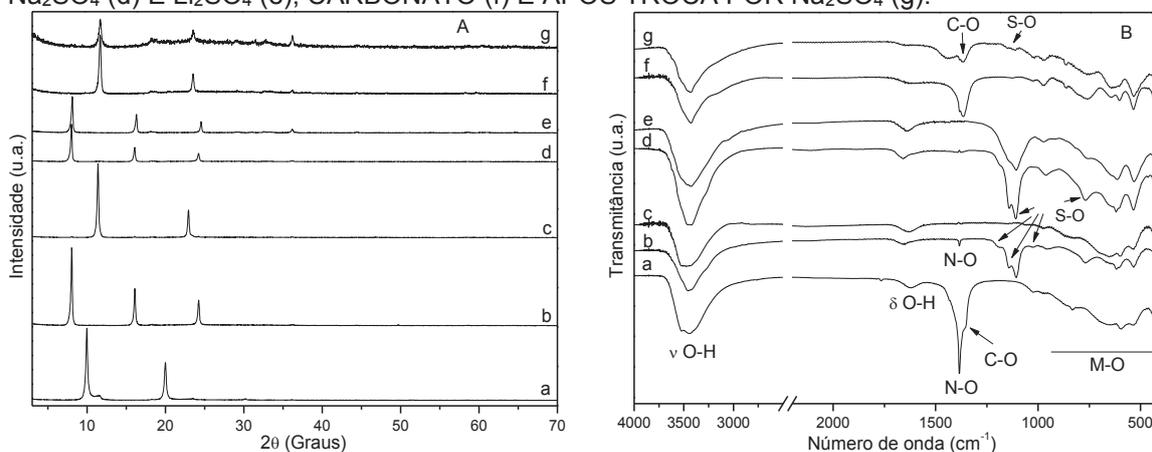


Os espectros de EDS obtidos (Apêndice 3) apresentaram os sinais referentes ao manganês, alumínio e oxigênio para todos os compostos, além dos respectivos ânions intercalados. Após as reações de troca, os espectros apresentaram o sinal referente ao enxofre (sulfato) e ao sódio e não apresentaram os sinais de nitrato e cloreto. O lítio não é detectado nesta técnica. Já na amostra com carbonato após a troca, o sinal de enxofre apresentou uma intensidade baixa, atribuída a pequena quantidade do elemento na estrutura, como confirmam os dados do ICP-OES (Tabela 18).

Os difratogramas de raios X dos compostos após a reação de troca com sulfato de sódio evidenciaram modificações (Fig 41). A fase sintetizada com nitrato apresentou aumento da distância basal para 11,02 Å (Fig. 41A-b). O mesmo ocorreu com a amostra contendo cloreto após a reação com  $Na_2SO_4$  e  $Li_2SO_4$ , cujas distâncias foram de 11,02 Å e 10,88 Å, respectivamente (Fig. 41A-d,e). Tais valores são condizentes com a intercalação

do íon sulfato no espaço interlamelar e com as distâncias basais obtidas para as fases de shigaita de sódio e lítio já sintetizadas anteriormente (SOTILES et al., 2019).

FIGURA 41 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS  $Mn_2Al$  COM NITRATO (a) E APÓS TROCA POR  $Na_2SO_4$  (b), CLORETO (c) E APÓS TROCA POR  $Na_2SO_4$  (d) E  $Li_2SO_4$  (e), CARBONATO (f) E APÓS TROCA POR  $Na_2SO_4$  (g).



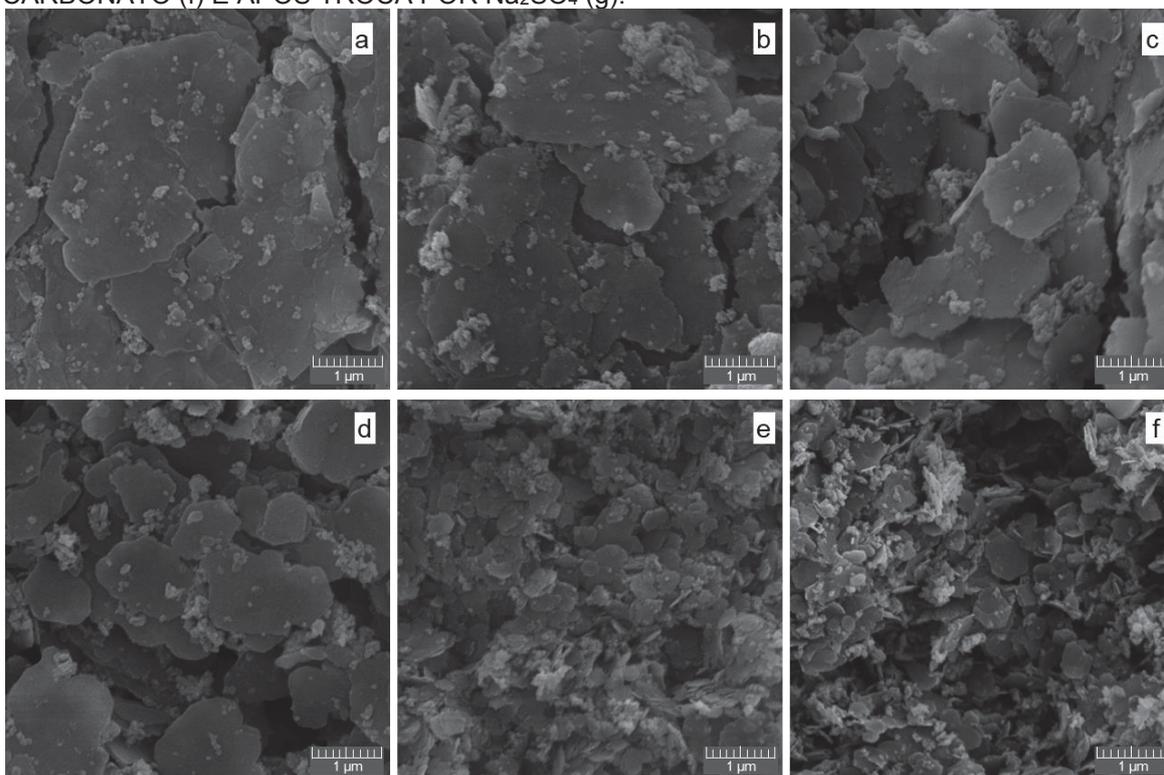
Já na amostra sintetizada com carbonato após a reação com  $Na_2SO_4$  (Fig. 41A-g) não houve deslocamento nas reflexões basais em relação ao precursor (Fig.41f) e a distância foi mantida (7,57 Å). As medidas de ICP-OES evidenciaram a presença do sulfato na amostra, porém em baixo teor, não sendo suficiente para atribuir a distância característica da shigaita de sódio.

Nos espectros de FTIR das amostras sintetizadas com nitrato e cloreto após a reação de troca com  $Na_2SO_4$  (Fig. 41B-b,d), houve o aparecimento da bandas atribuídas à flexão assimétrica  $\nu_3$  do sulfato na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  e que está dividida em três bandas ( $1108\text{ cm}^{-1}$ ,  $1142\text{ cm}^{-1}$  e  $1193\text{ cm}^{-1}$ ). No caso da amostra  $Mn_2Al/Cl$  após troca por  $Li_2SO_4$  (Fig. 32B-e), as três bandas na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  estão unidas em uma única banda larga. Como há a incidência das bandas  $\nu_1$  (região de  $957\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\nu_4$  (região de  $610\text{ cm}^{-1}$ ), o sulfato está presente na forma tetraédrica distorcida (KHALDI et al., 1997). A amostra  $Mn_2Al/NO_3$  apresentou a banda atribuída ao nitrato ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) mesmo após a substituição do ânion, confirmando os resultados do ICP-OES, que evidenciam que a troca não foi completa.

Na amostra sintetizada com carbonato após a reação de troca (Fig.41B-g), a banda atribuída ao carbonato ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) ainda está presente, mas com menor intensidade. Há a incidência das bandas  $\nu_3$  características do sulfato na em  $1115\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$  e  $1198\text{ cm}^{-1}$  (KHALDI et al., 1998), indicando que houve troca parcial dos ânions carbonato pelo sulfato, que não é evidenciado pelo DRX, mas confirmado pelos dados do ICP-OES. Em todos os casos, bandas atribuídas às ligações O-H foram observados na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e as bandas atribuídas às ligações M-O e M-OH abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  (CHANG et al., 2005).

Após as reações de troca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , os elementos detectados na análise de EDS (Apêndice 3) foram condizentes com os resultados de DRX e FTIR. As imagens de MEV (Figura 42) foram similares aos dos compostos precursores, mas evidenciaram partículas menores, que podem ser decorrentes da agitação magnética prolongada.

FIGURA 42 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE  $\text{Mn}_2\text{Al}$  COM NITRATO (a) E APÓS TROCA POR  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (b), CLORETO (c) E APÓS TROCA POR  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (d) E  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (e), CARBONATO (f) E APÓS TROCA POR  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (g).

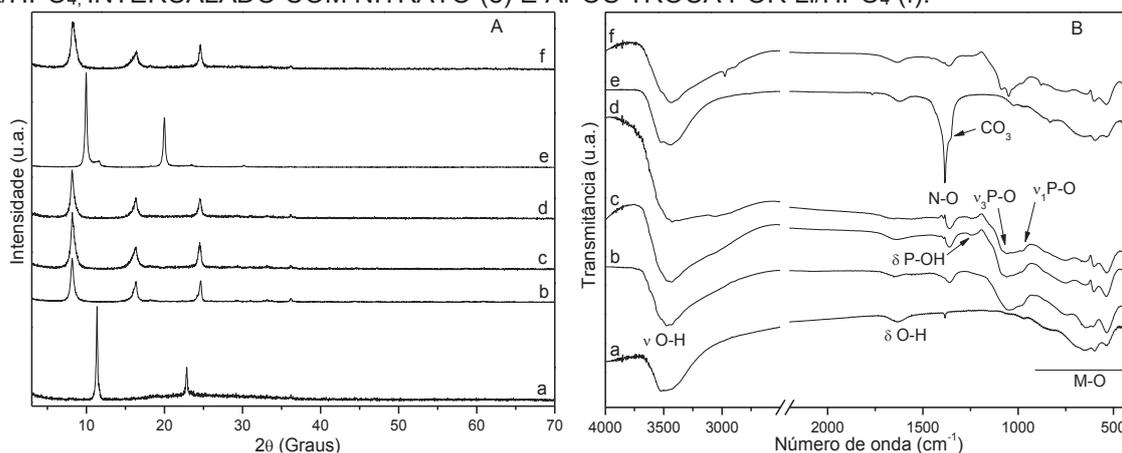


#### 4.3 HDL DE Mn/Al INTERCALADOS COM HIDROGENOFOSFATO ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )

A Figura 43A apresenta os difratogramas de raios X das amostras precursoras de  $\text{Mn}_2\text{Al}$  contendo cloreto e nitrato e após as reações de substituição aniônica para  $\text{HPO}_4^{2-}$ . O composto  $\text{Mn}_2\text{Al}/\text{Cl}$  (Fig. 43A-a) inicialmente possuía uma distância basal de 7,76 Å, característica da intercalação de íons cloreto (MIYATA, 1983; MEYN; BENEKE; LAGALY, 1990) e após as reações de troca com  $\text{HPO}_4^{2-}$ , em meios reacionais contendo os cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , a distância basal aumentou e os valores obtidos foram de 10,85 Å, 10,90 Å e 10,88 Å (Fig. 43A-b,c,d). A amostra contendo nitrato, com distância basal de 8,88 Å, após a troca por  $\text{Li}/\text{HPO}_4^{2-}$  (Fig. 43A-e,f) apresentou um aumento para 10,87 Å. Valores similares já foram relatados na literatura para a intercalação de  $\text{HPO}_4^{2-}$  (SHIMAMURA et al., 2012a, 2012b). Além da alteração na distância basal dos compostos após as reações de troca, os espectros de FTIR dessas amostras também apresentaram alterações (Fig. 43B). Nos espectros de todos os compostos houve a incidência das bandas atribuídas ao estiramento

e a deformação da ligação O-H, na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, além das bandas abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a ligação M-O (FROST; KLOPROGGE, 1999). Contudo, na amostra contendo cloreto após as reações de troca (Fig. 43B-b,c,d), apareceram as bandas características da flexão da ligação P-OH em  $1220\text{ cm}^{-1}$  e dos estiramentos assimétrico ( $\nu_1$ ) e simétrico ( $\nu_3$ ) da ligação P-O nas regiões de  $1050\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (BADREDDINE et al., 1998; LEGROURI et al., 1999; NAZARALY et al., 2006). Já na amostra sintetizada com nitrato, (Fig. 43B-e), a banda de  $1380\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação N-O, (LEGROURI et al., 1999; LI et al., 2010) foi totalmente substituída pelas bandas da ligação P-O (Fig. 43B-f). A sobreposição do sinal  $\nu_4$  do P-O (BADREDDINE et al., 1999; HATAMI; FOTOVAT; HALAJNIA, 2018) pode ter ocasionado uma maior definição da banda na região de  $540\text{ cm}^{-1}$ .

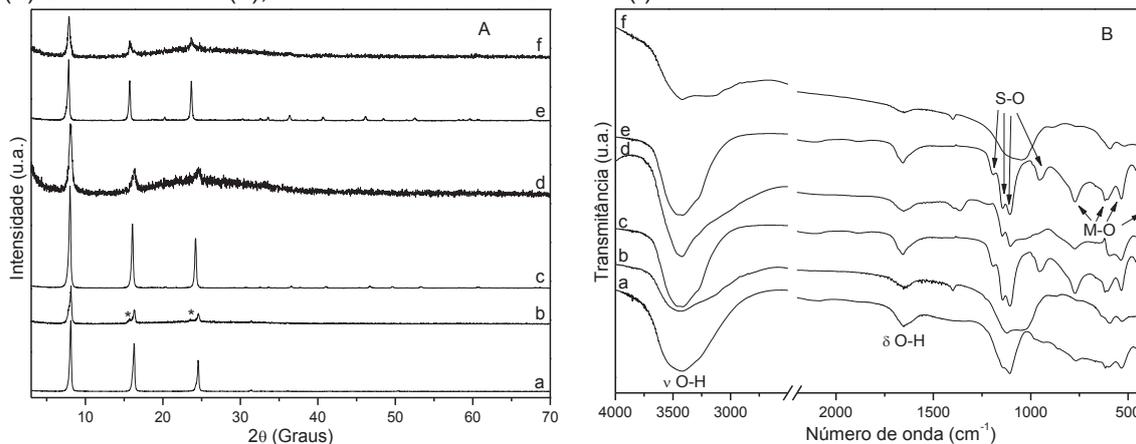
FIGURA 43 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS  $\text{Mn}_2\text{Al}$  INTERCALADO COM CLORETO (a) E APÓS TROCA POR  $\text{Li}/\text{HPO}_4$  (b),  $\text{Na}/\text{HPO}_4$  (c),  $\text{K}/\text{HPO}_4$ , INTERCALADO COM NITRATO (e) E APÓS TROCA POR  $\text{Li}/\text{HPO}_4$  (f).



Todas as amostras após a reação de troca apresentaram uma contaminação por carbonato, com uma banda típica observada na região de  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Outros estudos envolvendo fosfatos em HDL também apresentaram a presença de carbonato, em função do pH necessário para a reação (BADREDDINE et al., 1998; HATAMI; FOTOVAT; HALAJNIA, 2018; SHAFIGH; HAMIDPOUR; FURRER, 2019).

No caso das amostras de shigaita após as reações de troca, os difratogramas de raios X (Fig. 44A) não apresentaram grandes deslocamentos nos sinais. A shigaita/Li que inicialmente apresentava uma distância basal de  $10,88\text{ \AA}$ , após a reação de troca apresentou um alargamento dos sinais e uma mistura de fases, sendo a primeira com distância basal de  $11,28\text{ \AA}$  (indicada com \*) e a segunda com  $10,85\text{ \AA}$  (Fig. 44A-b). No caso da reação de troca de shigaita/Na +  $\text{Li}/\text{HPO}_4$  (Fig. 44A-d), a distância basal foi alterada de  $11,03\text{ \AA}$  para  $10,95\text{ \AA}$ , e para shigaita/K +  $\text{Li}/\text{HPO}_4$  (Fig. 44A-f), a distância passou de  $11,28\text{ \AA}$  para  $11,25\text{ \AA}$ , mas o aspecto do difratograma indica um distúrbio no empilhamento das lamelas nos dois casos.

FIGURA 44 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DOS COMPOSTOS SHIGAITA-Li (a), APÓS TROCA POR Li/HPO<sub>4</sub> (b), SHIGAITA-Na (c), APÓS TROCA POR Li/HPO<sub>4</sub> (d) E SHIGAITA-K (e), APÓS TROCA POR Li/HPO<sub>4</sub> (f).



Os resultados são condizentes com a intercalação do HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, como já descrito na literatura (SHIMAMURA et al., 2012a, 2012b) para os compostos hidratados em que HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é o ânion predominante apresentam distância de aproximadamente 11 Å e compostos com 75% a 100% de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> apresentam distância basal entre 10,8 e 10,9 Å (COSTANTINO et al., 1997). As pequenas alterações nos valores das amostras são decorrentes dos diferentes ânions presentes no espaço interlamelar (CHRISTIANSEN et al., 2014).

Os espectros de FTIR de todos os HDL de shigaita após as reações de troca (Fig. 44B) indicaram a troca dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, devido à presença de bandas típicas. Assim como no caso das amostras anteriores, as bandas da ligação O-H (região de 3450 cm<sup>-1</sup> e 1620 cm<sup>-1</sup>) e M-O (abaixo de 800 cm<sup>-1</sup>) se mantiveram presentes. Já os sinais atribuídos ao sulfato e que se dividiam em pelo menos três, situados em 1110, 1145 e 1190 cm<sup>-1</sup> (PEAK; FORD; SPARKS, 1999; RADHA et al., 2010), foram substituídos por uma banda centralizada na região de 1050 cm<sup>-1</sup> com um desdobramento na direção de 980 cm<sup>-1</sup> atribuído à ligação P-O (WOO et al., 2011).

A Tabela 18 mostra a composição química dos materiais obtidos na análise de ICP-OES. Até onde se sabe, nenhum dos resultados já publicados com HDL intercalados com oxianions de fósforo determinou a presença de metais alcalinos, independente do M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> na composição ou das razões molares M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup> (BADREDDINE et al., 1998, 1999; LEGROURI et al., 1999; SHAFIGH; HAMIDPOUR; FURRER, 2019; SHIMAMURA et al., 2012a, 2012b) e, os resultados aqui obtidos indicam que mesmo os precursores que inicialmente não continham metal alcalino, incorporaram lítio, sódio ou potássio na estrutura, mesmo que em pequenas quantidades, após a reação de substituição com HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Com exceção da amostra shigaita/K-Li/HPO<sub>4</sub> e das amostras shigaita/Li-Li/HPO<sub>4</sub> e Mn<sub>2</sub>Al/Cl-Li/HPO<sub>4</sub>, que apresentaram teores de HPO<sub>4</sub> ou de HPO<sub>4</sub>+SO<sub>4</sub> acima ou muito próximo ao esperado, as demais amostras apresentaram teores mais baixos, indicando uma possível contaminação por carbonato, que é evidenciada pela análise de FTIR (Fig.

42B e 43B). Já na amostra shigaita/K-Li/HPO<sub>4</sub> foi detectado um excesso de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e de metais alcalinos, sugerindo que além da reação de substituição, pode ter ocorrido a troca de OH<sup>-</sup> por H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e/ou a adsorção de diferentes oxianions de fósforo, como já foi relatado na literatura (YANG et al., 2014; HONG et al., 2019; LIU et al., 2019; LUNDEHØJ et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

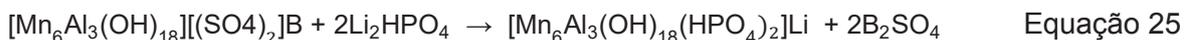
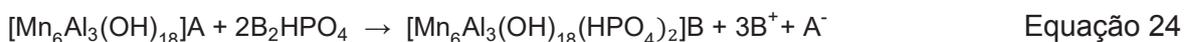
TABELA 18 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DOS COMPOSTOS ANTES E APÓS A TROCA POR HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Composto	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ânion	Cátion
Mn <sub>2</sub> Al/Cl	0,661	0,339	n.a.*	n.d.**
Mn <sub>2</sub> Al/Cl-Li/HPO <sub>4</sub>	0,666	0,334	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,224	Li= 0,116
Mn <sub>2</sub> Al/Cl-Na/HPO <sub>4</sub>	0,660	0,340	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,205	Na=0,075
Mn <sub>2</sub> Al/Cl-K/HPO <sub>4</sub>	0,669	0,331	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,191	K= 0,070
Mn <sub>2</sub> Al/NO <sub>3</sub>	0,663	0,337	n.a.	n.d.
Mn <sub>2</sub> Al/NO <sub>3</sub> -Li/HPO <sub>4</sub>	0,657	0,343	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> =0,195	Li= 0,090
Shigaita/Li	0,661	0,339	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,209	Li= 0,099
Shigaita/Li-Li/HPO <sub>4</sub>	0,661	0,339	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,007; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,222 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,229	Li= 0,123
Shigaita/Na	0,665	0,335	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> =0,206	Na=0,101
Shigaita/Na-Li/HPO <sub>4</sub>	0,661	0,339	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> =0,068; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> =0,143 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> =0,211	Na= 0,069; Li=0,054 Na+Li=0,123
Shigaita/K	0,666	0,334	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,204	K= 0,101
Shigaita/K-Li/HPO <sub>4</sub>	0,665	0,335	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,082; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,161 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0,243	K= 0,043; Li= 0,113; Li+K= 0,156

\*n.a.- não avaliado; \*\*n.d.- não detectado

Ainda com exceção da amostra shigaita/K após a troca com Li/HPO<sub>4</sub>, em que a quantidade de sulfato, fosfato e de metais alcalinos é maior do que o previsto, além das amostras de Mn<sub>2</sub>Al após a troca com Na/HPO<sub>4</sub> e K/HPO<sub>4</sub>, cujos teores de metais alcalinos ficaram acima do esperado, todos os demais dados são condizentes com a fórmula de outros minerais catiônicos contendo metais alcalinos e sulfato [M<sup>2+</sup><sub>6</sub>M<sup>3+</sup><sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Na]·12H<sub>2</sub>O (M<sup>2+</sup>=Mg, Zn, Mn, Fe e M<sup>3+</sup>= Al, Fe) (RODGERS et al., 1977; COOPER; HAWTHORNE, 1996; HUMINICKI; HAWTHORNE, 2003; CHRISTIANSEN et al., 2009), mas neste caso contendo hidrogenofosfato no lugar do sulfato, além de outros metais alcalinos em substituição ao sódio [M<sup>2+</sup><sub>6</sub>M<sup>3+</sup><sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>A]·12H<sub>2</sub>O (A= Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>) ou na forma reduzida [M<sup>2+</sup><sub>0,667</sub>M<sup>3+</sup><sub>0,333</sub>(OH)<sub>2</sub>][(HPO<sub>4</sub>)<sub>0,222</sub>A<sub>0,111</sub>]·1,333H<sub>2</sub>O. Nas fases de shigaita com Na e K após as trocas, ainda foi detectada a presença do sulfato. Nessas duas fases, os padrões de

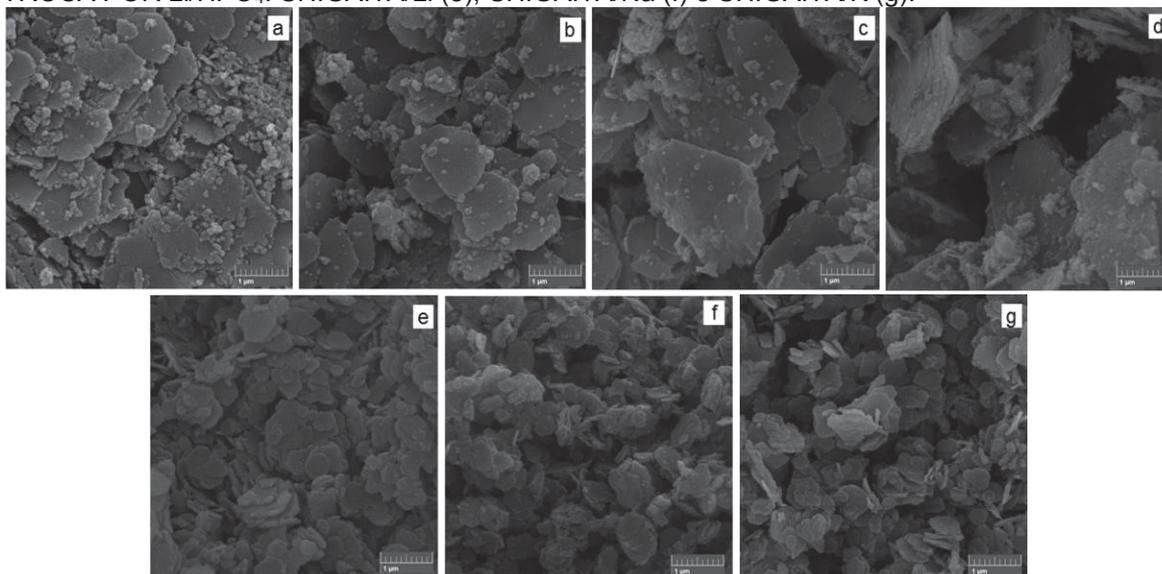
DRX indicaram a diminuição da cristalinidade (Fig. 44A-d,f), sugerindo que pode haver uma mistura de espécies intercaladas. As reações de substituição propostas para os compostos  $Mn_2Al$  e shigaita estão descritas nas Equações 24 e 25, respectivamente.



Onde: A=  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$  e B=  $Li^+$ ,  $Na^+$  ou  $K^+$ .

Os espectros de EDS (Apêndice 3) indicaram a presença dos elementos esperados Mn, Al, S, P, Cl e O, que eram consistentes com as amostras. Devido à baixa concentração, em alguns casos os metais alcalinos não foram detectados por esta técnica. Os dados da EDS, embora semiquantitativos, também sugerem que as reações de troca de  $SO_4^{2-}$  com  $HPO_4^{2-}$  ocorreram com sucesso na maioria dos casos, com exceção da shigaita de sódio e potássio, nas quais fósforo (P) e enxofre (S) foram detectados simultaneamente, como também atestado pela análise de ICP-OES. As imagens de MEV das amostras após as reações de troca iônica (Fig. 45) mantiveram o mesmo aspecto das amostras precursoras e indicaram uma morfologia típica de partículas semelhantes a plaquetas com alguns micrômetros e com espessuras de dimensões nanométricas, sugerindo que as reações de troca foram topotáticas. As partículas apresentam tamanho reduzido e as bordas são levemente danificadas possivelmente devido à ação mecânica da agitação magnética.

FIGURA 45 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE  $Mn_2Al/Cl$  APÓS TROCA POR  $Li/HPO_4$  (a),  $Na/HPO_4$  (b),  $K/HPO_4$  (c), DE  $Mn_2Al/NO_3$  APÓS TROCA POR  $Li/HPO_4$  (d) E SHIGAITA APÓS TROCA POR  $Li/HPO_4$ : SHIGAITA/Li (e), SHIGAITA/Na (f) e SHIGAITA/K (g).

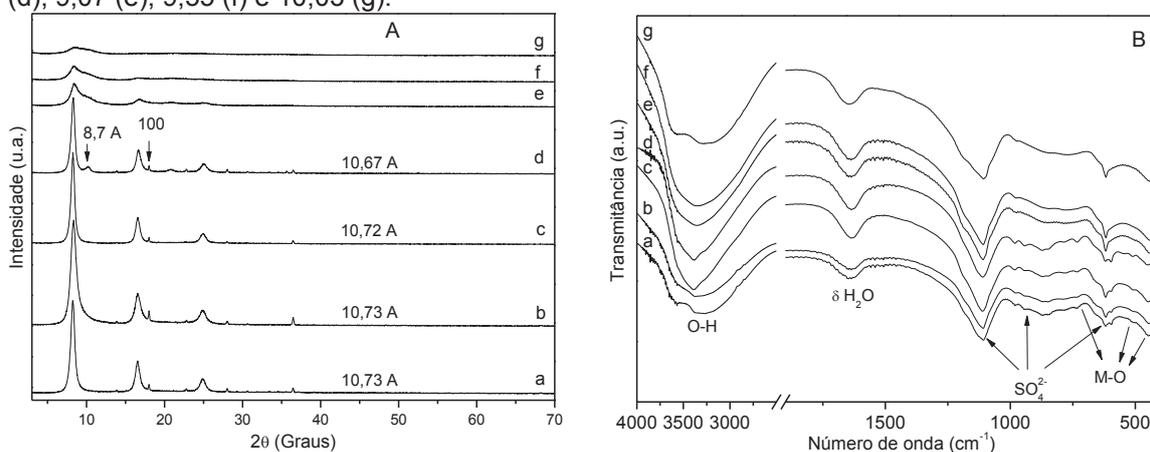


#### 4.4 SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES $\text{Cu}_2\text{Al}$ INTERCALADOS COM NITRATO, CARBONATO E SULFATO, PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE

Um elemento ainda pouco presente nas estruturas de compostos lamelares e que pode ser mais explorado é o cobre. A maioria dos estudos relatados envolvem a caracterização de minerais obtidos na natureza, como a camerolaita  $[\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{HSbO}_4, \text{SO}_4)(\text{OH})_{10}(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  e cianotriquita  $[\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (SARP; FERROUD, 1991; CUCHET, 1995; MILLS et al., 2014, 2015, 2017). Os poucos estudos com HDLs sintetizados com cobre envolvem uma mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  com outros metais  $\text{M}^{+2}$  (Co, Ni, Sn, Zn), além do metal  $\text{M}^{3+}$  (Al, Cr, Fe ou Ni) (ALEJANDRE et al., 2001; SAID et al., 2018; ZIEGENHEIM et al., 2018; WU et al., 2019; WANG et al., 2020). Esses poucos estudos podem ser decorrentes da característica que o cobre tem em apresentar distorções da estrutura (efeito Jahn-Teller) (KHAN; O'HARE, 2002).

A maioria dos difratogramas de raios X do composto  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  obtido nos diferentes valores de pH (Figura 46A) apresentou o padrão típico de compostos lamelares, com a série de picos de difração basal devido à orientação em camadas. As distâncias basais dos compostos, indicadas na figura, foram determinadas pela lei de Bragg (Equação 7) usando o pico  $00l$  de ordem mais alta (cerca de  $25^\circ$  em  $2\theta$ ). Para todas as amostras de  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  obtidas na faixa de pH investigada (faixa de 7 a 10), a distância basal foi próxima a 11 Å, com ligeira redução na distância basal com o aumento do pH. Em todos os casos, a distância basal foi típica de sistemas contendo sulfato e metais alcalinos, obtidos por síntese direta ou reações de troca (HANSEN; BORGGGAARD; SØRENSEN, 1994; KHALDI et al., 1997; ZHANG; WEN; WANG, 2007; CHRISTIANSEN et al., 2009; SOTILES et al., 2019).

FIGURA 46 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS FTIR (B) DO COMPOSTO  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  SINTETIZADO EM DIFERENTES VALORES DE pH: 7,03 (a), 7,57 (b), 8,04 (c), 8,51 (d), 9,07 (e), 9,55 (f) e 10,03 (g).



Na amostra de pH 8,51 (Fig. 46A-d) além dos sinais majoritários que correspondem ao espaçamento basal de 10,67 Å, também foi encontrada uma contaminação com espaçamento basal de 8,7 Å, que é consistente com a intercalação de sulfato desidratado (RADHA et al., 2010; RADHA; KAMATH, 2013; WANG et al., 2019). Resultado similar já foi relatado na literatura sobre a síntese de HDL contendo Zn/Al, no qual coexistiam duas fases de sulfato, em 10,9 Å e 8,8 Å, indicando que trata-se de uma mistura das fases hidratada e desidratada (RADHA et al., 2014). A partir do pH de 8,51, as amostras começam a diminuir a cristalinidade, tendendo a materiais amorfos em pH superior a 10 (Fig. 46A-e,f,g).

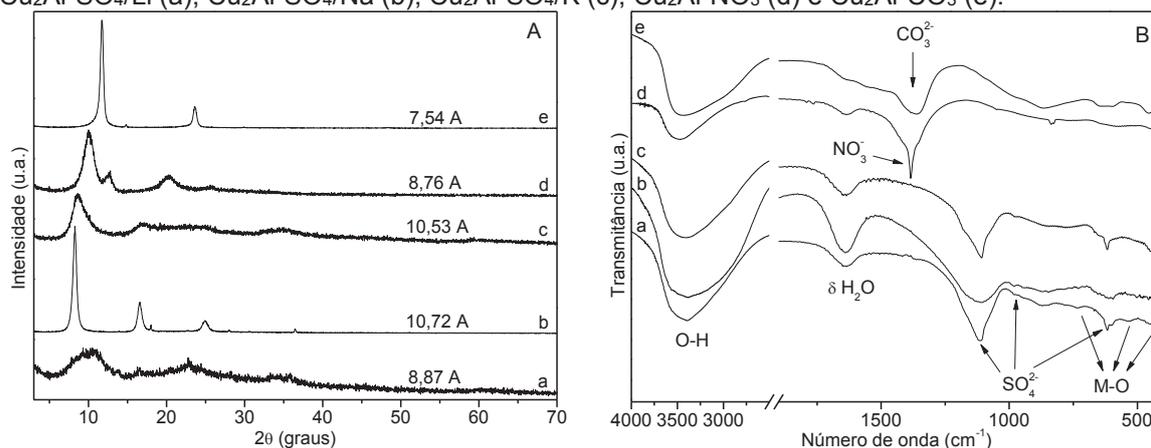
Os espectros de FTIR dos compostos sintetizados nos diferentes valores de pH apresentaram muita similaridade (Figura 46B), com a banda característica do estiramento da ligação O-H na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e que é atribuída às hidroxilas e às moléculas de água e a banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação da molécula de água (BADREDDINE et al., 1998; FROST et al., 2003; FARAMAWY et al., 2018; CHEN et al., 2019). A banda na região de  $1120\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico  $\nu_3$  da ligação S-O do sulfato. Além dessa banda, também estão presentes as bandas  $\nu_1$  e  $\nu_4$  do sulfato, localizadas em  $960\text{ cm}^{-1}$  e  $620\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O alargamento dessas bandas sugere que os ânions sulfatos estão em um ambiente tetraédrico altamente distorcido. Todos os compostos também apresentaram bandas nas regiões de  $533\text{ cm}^{-1}$  e  $735\text{ cm}^{-1}$  e entre  $425\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  e que são atribuídas a vibração da ligação O-M-O e M-O. Os espectros de FTIR são condizentes com minerais contendo cobre e outros HDLs contendo sulfato e metais alcalinos (MÁRQUEZ ZAVALÍA; PEDREGOSA, 1994; PEAK; FORD; SPARKS, 1999; MAJZLAN et al., 2011; MILLS et al., 2014; FROST et al., 2015; SOTILES et al., 2019).

Conforme relatado, nos difratogramas de raios X, as amostras sintetizadas em valores de pH acima de 8,51 apresentaram menor cristalinidade. Nos espectros de FTIR, essas mesmas amostras (Fig. 46B-e,f,g) apresentaram bandas fracas e algumas até desapareceram na região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , mas as bandas referentes ao sulfato continuaram presentes.

As sínteses foram realizadas para as diferentes fases do composto  $\text{Cu}_2\text{Al}$  e os padrões de DRX evidenciaram que das fases contendo sulfato e metais alcalinos (Fig. 47A-a,b,c), a que apresentou picos intensos e mais definidos foi a de sódio (Fig. 47A-b), com distância basal de 10,72 Å. A amostra contendo potássio (Fig. 47A-c), apresentou uma cristalinidade intermediária, com 10,53 Å e a amostra com lítio (Fig. 47A-c) apresentou 8,87 Å e a menor cristalinidade, devido à ausência do amadurecimento (tratamento hidrotermal). Os valores de espaçamento basal são condizentes com a intercalação de sulfato hidratado (valores próximos a 11 Å) e desidratado (valores próximos a 8,8 Å (RADHA et al., 2014). As amostras  $\text{Cu}_2\text{Al-NO}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  apresentaram distâncias basais

de 8,76 Å e 7,54 Å, respectivamente (Fig. 47A-d,e). Valores estes, que são característicos da intercalação de nitrato e carbonato. A amostra  $\text{Cu}_2\text{Al-NO}_3$  apresentou também um pico de difração com distância basal próxima a 7,3 Å que pode ser atribuído a contaminação por carbonato, mesmo a síntese ocorrendo sob fluxo de  $\text{N}_2$ , cuja contaminação já foi observada outras vezes para fases de nitrato (INAYAT; KLUMPP; SCHWIEGER, 2011; GOMEZ; WYPYCH, 2019; SHAMIM; DANA, 2019; BOURAGBA et al., 2020).

FIGURA 47 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  (a),  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (b),  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$  (c),  $\text{Cu}_2\text{Al-NO}_3$  (d) e  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  (e).



Os espectros de FTIR dos compostos intercalados com diferentes ânions (Fig. 47B) apresentaram as bandas características da ligação O-H na região de 3400 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  e na região de 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Também foram evidentes os sinais atribuídos às ligações M-O e O-M-O. Os sinais das amostras contendo sulfato e diferentes metais alcalinos (Fig. 47B-a,b,c) foram muito similares aos observados na Figura 46B, referente as amostras sintetizadas com sódio em diferentes valores de pH. Já as amostras  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  (Fig. 47B-e) e  $\text{Cu}_2\text{Al-NO}_3$  (Fig. 47B-d) mostraram as bandas características dos respectivos ânions intercalados, referentes as ligações C-O (1360  $\text{cm}^{-1}$ ) e N-O (1380  $\text{cm}^{-1}$ ).

A amostra  $\text{Cu}_2\text{Al-NO}_3$  apresentou um alargamento na banda de vibração da ligação N-O, na direção de 1380  $\text{cm}^{-1}$ , cujo comportamento está relacionado com a contaminação por carbonato (LI et al., 2010), como também foi evidenciado na análise de DRX. Os resultados de FTIR obtidos são similares aos relatados na literatura para diferentes minerais (SUZUKI; ITO; SUGIURA, 1976; MILLS et al., 2014;) e para HDLs sintetizados contendo cobre (SAID et al., 2018; WANG et al., 2020; ZHANG et al., 2010).

A Tabela 19 apresenta a composição das amostras obtidas por ICP-OES, que são condizentes com os resultados obtidos pelo EDS (Apêndice 3), no qual foram detectados os elementos químicos característicos das amostras. Em todas as fases dos compostos  $\text{Cu}_2\text{Al}$ , os resultados do ICP-OES mostraram que as razões  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$  ficaram próximas da razão 2:1 utilizada nas sínteses. Para as amostras contendo lítio e sódio, a composição obtida foi próxima da fórmula esperada para compostos do tipo shigaita, sendo

$[\text{Cu}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2][\text{B}_{0,111}(\text{SO}_4)_{0,222}]$  ( $\text{B} = \text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ). No caso da amostra  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$ , os teores de sulfato e potássio são reduzidos em relação à fórmula ideal, indicando uma possível composição do tipo hydrowoodwardita  $[\text{Cu}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,166}]$  (MILLS et al., 2012a) e, embora a distância basal de 10,53 Å obtida na análise de DRX (Fig. 47A-c), sugira a presença de metal alcalino, o teor obtido (0,017) é muito abaixo do esperado (0,111).

TABELA 19 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS DAS SÍNTESES DAS AMOSTRAS CONTENDO  $\text{Cu}_2\text{Al}$ .

Composto	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	Metal alcalino (B)	$\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}:\text{SO}_4:\text{B}$	Rendimento da síntese (%)
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$	0,648	0,352	0,210*	0,115	6:3,26:1,94:1,06	67,98
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$	0,663	0,337	0,217*	0,108	6:3,05:1,96:0,98	87,25
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$	0,643	0,357	0,151**	0,017	6:3,33:1,41:0,16	83,62

Composto	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{CO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$	Metal alcalino	$\text{M}^{2+}:\text{M}^3$	Rendimento da síntese (%)
$\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$	0,670	0,330	n.a.	n.d.	6:2,96	79,08
$\text{Cu}_2\text{Al-NO}_3$	0,659	0,341	n.a.	n.d.	6:3,10	75,57

\*Composição ideal da amostra anidra:  $[\text{Cu}_{0,666}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,222}]\text{B}_{0,111}$ ; ( $\text{B}=\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ); \*\*Composição  $[\text{Cu}_{0,666}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,166}]$ . n.a.=não avaliado, n.d.= não detectado

Os compostos contendo  $\text{Cu}_2\text{Al}$  apresentaram em geral, teores de rendimento menores do que as demais fases sintetizadas neste trabalho. Estes resultados podem estar relacionados com o fato de que compostos de cobre podem apresentar distorções da estrutura (efeito Jahn-Teller), que acaba por afetar a estrutura dos compostos e consequentemente na cristalinidade. Os rendimentos das sínteses foram condizentes com os resultados das imagens de MEV (Figura 48), sendo que as amostras sintetizadas apresentam menores tamanhos de partículas o que ocasiona perdas físicas durante o processo de centrifugação e lavagem.

As imagens de MEV das amostras (Figura 48) indicaram uma aglomeração compactada e cristais com tamanhos submicrométricos. Resultados similares, com partículas bem aglomeradas, foram observados em HDLs sintetizados com  $\text{Cu}/\text{Al}$ ,  $\text{Cu}/\text{Cr}$  e HDLs trimetálicos contendo  $\text{Zn}/\text{Cu}/\text{Cr}$  e  $\text{Cu}/\text{Mg}/\text{Mn}$  (KOVANDA et al., 2005; BERNER et al., 2018; CHAKRABORTY et al., 2018; FRAGOSO et al., 2021).

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e de termogravimetria derivada (DTG) das diferentes fases dos compostos de cobre apresentaram o mesmo perfil de decomposição, com pequenas variações em decorrência do metal alcalino intercalado (Figura 49).

FIGURA 48 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE  $\text{Cu}_2\text{Al}$  INTERCALADOS COM SULFATO E Li (a), Na (b) E K (c) E INTERCALADOS COM NITRATO (d) E CARBONATO (e).

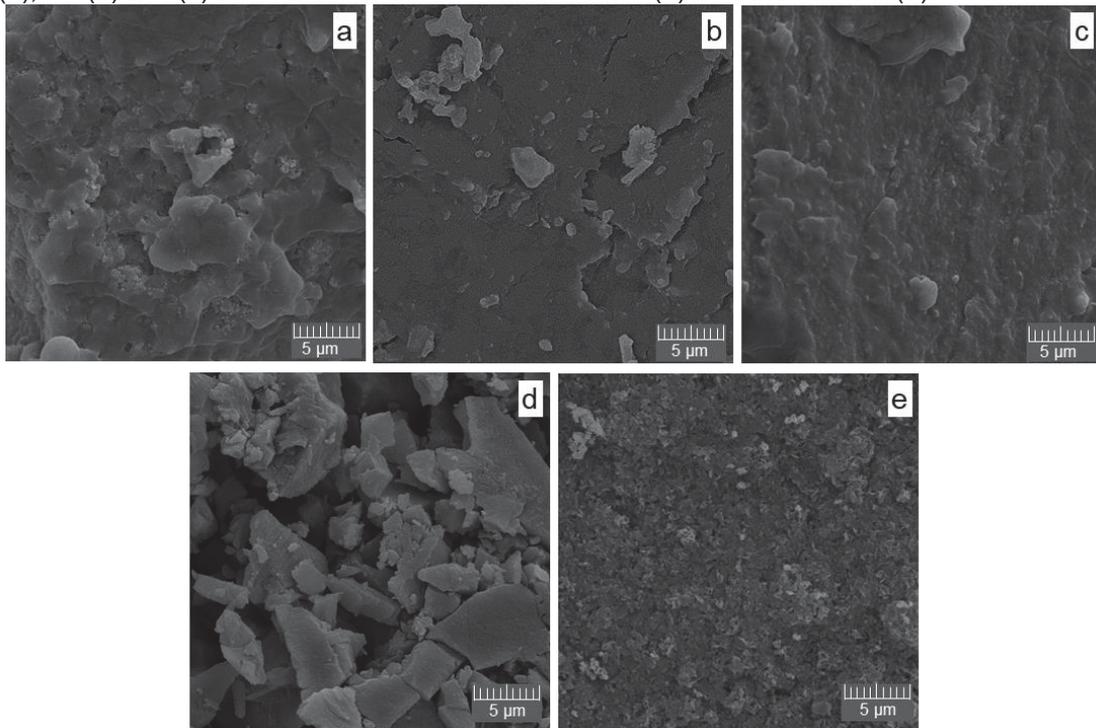
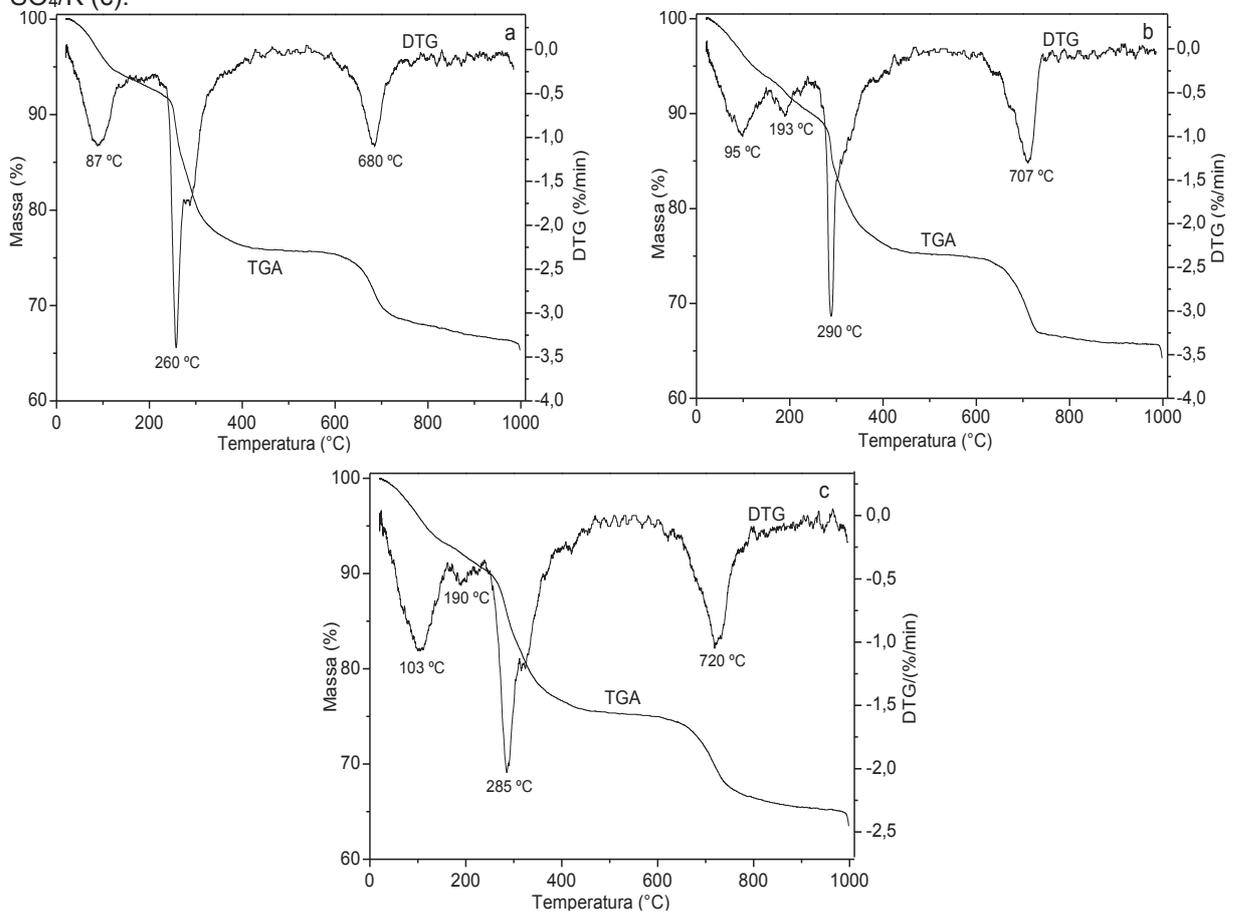


FIGURA 49 - CURVAS DE TGA/DTG DAS AMOSTRAS  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  (a),  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (b) e  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$  (c).



Em geral, a decomposição térmica de HDLs é dividida em quatro estágios, sendo que o primeiro e segundo estágios normalmente aparecem como uma única perda de massa na curva TGA e corresponde a remoção da água adsorvida e da água intercalada, ocorrendo aproximadamente até 200 °C. A terceira etapa corresponde à desidroxilação e a quarta à remoção do ânion e a formação dos óxidos metálicos (KAMEDA; FUBASAMI; YOSHIOKA, 2012; KARAMI et al., 2019).

Para os compostos de cobre, a desidratação ocorreu em uma etapa para amostra contendo Li (até 130 °C) (Fig. 49A) e em duas etapas para as amostras com Na (até 205 °C) e K (até 138 °C) (Fig. 49B,C). A desidroxilação das amostras ocorreu até 450 °C para as três amostras. O terceiro evento de perda de massa da curva TGA e indicado nas curvas DTG pelo pico na região de 680-720 °C, é atribuído à decomposição parcial dos sulfatos. É possível notar que próximo a 1000 °C há uma perda de massa em andamento, na qual ocorreria a formação dos óxidos.

A Tabela 20 apresenta os resultados da decomposição térmica dos compostos e, apesar dos desvios resultarem em valores de até 4%, houve boa concordância entre as massas residual experimental e a teórica.

TABELA 20 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS  $\text{Cu}_2\text{Al}$

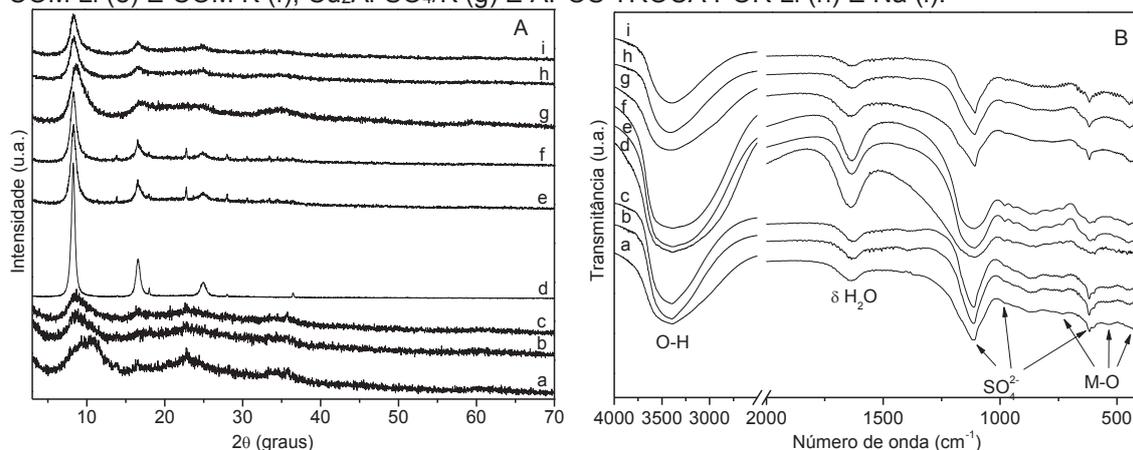
<b>Fórmula experimental anidra</b>	<b>Massa residual teórica</b>	<b>Massa residual experimental</b>	<b>Variação (%)</b>	<b>nH<sub>2</sub>O- n/temperatura</b>
$\text{Cu}_{0,648}\text{Al}_{0,352}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,210}(\text{CO}_3)_{0,024}\text{Li}_{0,115}$	66,488	69,009	3,79	0,299 (130 °C)
$\text{Cu}_{0,663}\text{Al}_{0,337}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,217}(\text{CO}_3)_{0,007}\text{Na}_{0,108}$	67,225	69,927	4,02	0,455 (205 °C)
$\text{Cu}_{0,643}\text{Al}_{0,357}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,151}(\text{CO}_3)_{0,036}\text{K}_{0,017}$	68,883	70,010	1,64	0,514 (238 °C)

#### 4.4.1 Trocas catiônicas

Os padrões de DRX das amostras após as reações de troca catiônica (Figura 50A) mostraram distâncias basais próximas a 10 Å, típicas da presença de  $\text{SO}_4^{2-}$ /metal alcalino ou sulfato hidratado. O composto  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  (8,87Å) mostrou um aumento na distância basal após as reações de troca Li-Na (10,27 Å) e Li-K (10,35 Å) (Figura 50A-a,b,c). A distância basal da amostra  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  após a troca com  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$  foi alterada de 10,72 Å para 10,70 Å (Na-Li) e 10,75 Å (Na-K). No caso do  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$ , as distâncias basais mudaram de 10,53 Å para 10,50 Å (K-Li) e 10,61 Å (K-Na).

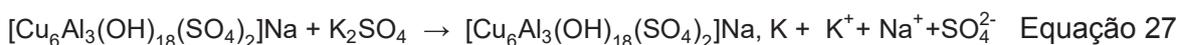
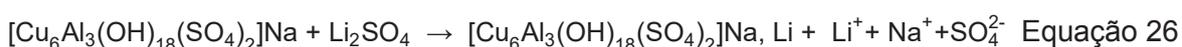
Os espectros de FTIR dessas amostras (Fig. 50B) mostram as mesmas bandas que os precursores, indicando a manutenção da estrutura e dos grupos funcionais do HDL. Traços de carbonato foram observados nas amostras de Li e K após as reações de substituição (bandas em  $1380\text{ cm}^{-1}$ ), mas a concentração foi muito baixa (Fig. 50B-b,c,h,i).

FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$  (a) APÓS TROCA COM Na (b) E COM K (c),  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (d) E APÓS TROCA COM Li (e) E COM K (f),  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$  (g) E APÓS TROCA POR Li (h) E Na (i).



A ausência de um padrão nas alterações da distância basal quando das reações de troca catiônica já foi observada nos compostos relatados anteriormente neste trabalho, como a shigaita, a natroglaucocerinita e a motukoreaita, além dos compostos contendo cobalto e níquel. Este fato, atrelado à manutenção dos padrões dos espectros de FTIR, acaba dificultando a confirmação das trocas dos metais alcalinos por estas técnicas e, sendo assim, as amostras precisam ser avaliadas quanto aos teores destes metais.

A Tabela 21 apresenta os dados do ICP-OES das amostras antes e após as reações de troca. Das amostras sintetizadas com Li e Na que apresentaram composição química próxima à fórmula esperada  $[\text{Cu}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{B}]$  ou na forma reduzida  $[\text{Cu}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{0,222}\text{B}_{0,111}]$  ( $\text{B} = \text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ), semelhante aos minerais do tipo shigaita, apenas a amostra com sódio preservou a estrutura após a reação, com presença de metal alcalino e sulfato e substituição quase total do sódio (Equações 26 e 27).



Após as reações de troca de Li por Na ou K, o teor de sulfato e metal alcalino foi reduzido, e as amostras tenderam a se transformar em hydrowoodwardita  $[\text{Cu}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,166}]$  (Equação 28).



A amostra  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4\text{-K}$  que inicialmente apresentava uma composição equivalente a hydrowoodwardita ou a um análogo sintético, também apresentou esta mesma composição após as reações de troca catiônica, com teores reduzidos de sulfato e metal alcalino. Além disso, todas as amostras de  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4\text{-Li}$  e  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4\text{-K}$  após as trocas, apresentaram redução no teor de sulfato em relação aos precursores, indicando uma possível substituição por carbonato, como também foi observado nos espectros de

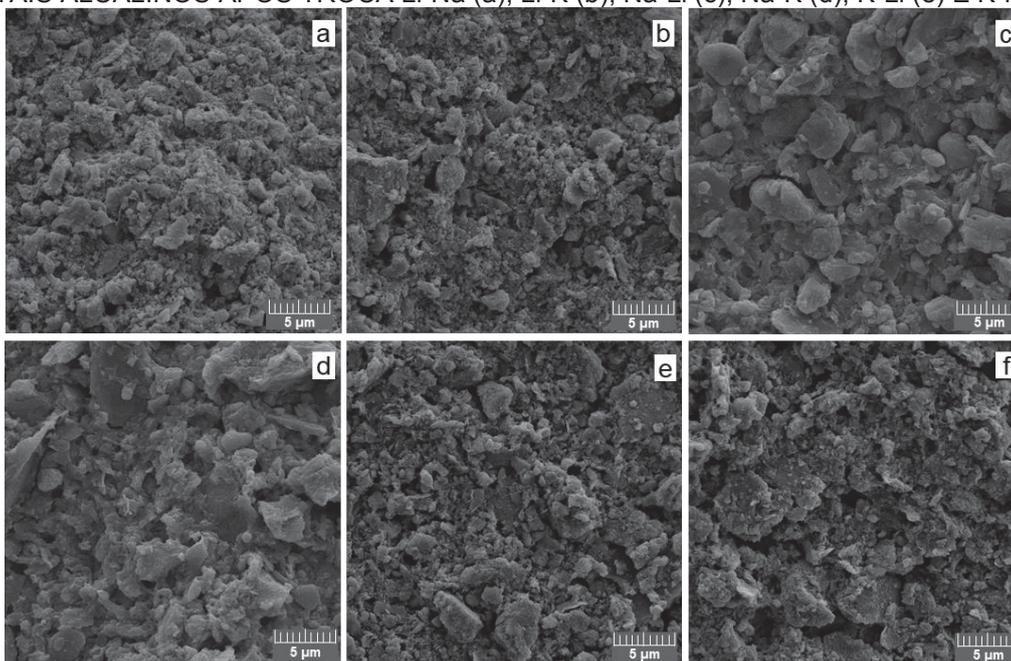
FTIR destas amostras e confirmado nos cálculos da termogravimetria. Após as reações de substituição aniônica, as amostras mantiveram o mesmo padrão morfológico dos precursores, mas com partículas menos compactas, possivelmente devido a agitação (Figura 51).

TABELA 21 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS DE  $\text{Cu}_2\text{Al}$  APÓS AS REAÇÕES DE TROCA

Composto	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	Cátion	Troca (%)
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li}$	0,648	0,352	0,210	Li= 0,115	-
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li-Na}$	0,644	0,356	0,146*	Li= 0,032; Na= 0,050; Li+Na= 0,082	60,98
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Li-K}$	0,631	0,369	0,158*	Li= 0,038; K= 0,011 Li+K= 0,049	22,45
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$	0,663	0,337	0,217	Na= 0,108	-
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na-Li}$	0,667	0,333	0,213	Na= 0,015; Li= 0,086; Na+Li= 0,101	85,15
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na-K}$	0,663	0,337	0,214	Na= 0,013; K= 0,088; Na+K= 0,101	87,13
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K}$	0,643	0,357	0,151*	K= 0,017	-
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K-Li}$	0,646	0,354	0,139*	K= 0,001; Li= 0,008; K+Li= 0,009	88,89
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{K-Na}$	0,648	0,352	0,136*	K= 0,004; Na= 0,051; K+Na= 0,055	92,73

\* Provavelmente contaminado com carbonato ou a fórmula é equivalente a a hydrowoodwardita [ $\text{Cu}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,166}$ ].

FIGURA 51 - IMAGENS DE MEV DOS COMPOSTOS DE  $\text{Cu}_2\text{Al}$  INTERCALADOS COM SULFATO E METAIS ALCALINOS APÓS TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) E K-Na (e).



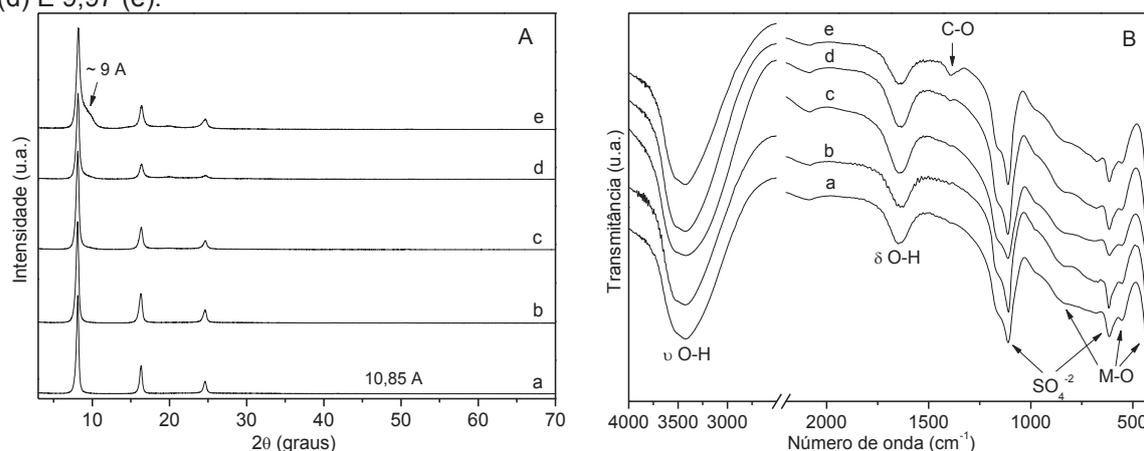
#### 4.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÍON SULFATO E AMÔNIO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO A pH CRESCENTE

Como foi obtido sucesso na síntese de amostras contendo os cátions dos metais alcalinos Li, Na e K utilizando os reagentes de sulfato desses metais, e precipitando os compostos com os respectivos hidróxidos, foi realizada a tentativa de síntese de compostos intercalados com o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). As Figuras 52 a 56 apresentam os difratogramas de raios X e espectros de FTIR das amostras Zn/Al, Mn/Al, Mg/Al, Co/Al e Cu/Al sintetizadas com amônio e sulfato e obtidas em diferentes valores de pH.

No caso do composto  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$ , as amostras obtidas em toda a faixa de pH avaliada, apresentaram quase o mesmo perfil de padrões de DRX (Fig. 52A), com distância basal de 10,85 Å. Destas amostras, a obtida em pH 9,97 (Fig. 52A-e) apresentou uma pequena contaminação com distância basal de 9 Å, atribuído a uma fase de sulfato desidratado (RADHA et al., 2010; RADHA; KAMATH, 2013), ou até mesmo zincoowoodwardita ( $[\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{x/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ ), com distância basal próxima a 9 Å (WITZKE; RAADE, 2000; MILLS et al., 2012a).

Os espectros de FTIR (Fig. 52B) dessas amostras apresentaram as bandas típicas dos hidróxidos duplos lamelares, referentes as ligações O-H ( $3420\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) e M-O (abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação S-O ( $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ ). Nas fases obtidas nos valores de pH de 9,46 e 9,97 (Fig. 52B-d,e), há a presença do sinal referente ao carbonato ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) (SECCO, 1988; FROST et al., 2003; KLOPROGGE; HICKEY; FROST, 2005).

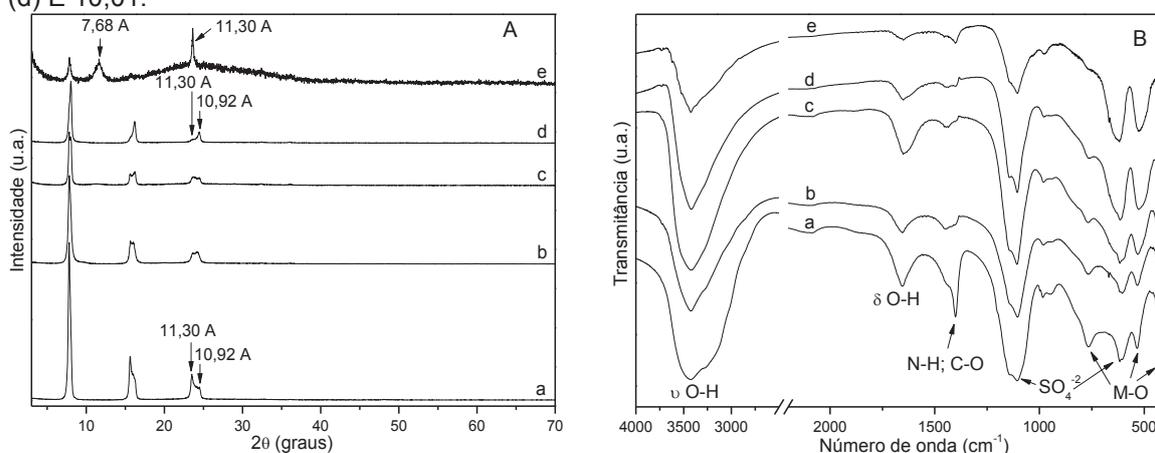
FIGURA 52 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 8,07 (a), 8,52 (b), 8,98 (c), 9,46 (d) E 9,97 (e).



Os difratogramas das amostras obtidas no processo de otimização do composto  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (Fig. 53A), evidenciam que a cristalinidade depende do pH de síntese. Todos difratogramas evidenciaram uma mistura de fases. As amostras obtidas na faixa de pH de 7,99 a 9,50 apresentaram fases com espaçamento basal de 11,30 Å e 10,92 Å,

sendo atribuídas as fases com e sem a incorporação do cátion. Valores muito similares foram observadas para amostras intercaladas com céσιο (11,40 Å) e que houve lixiviação do metal alcalino após uma série de lavagens da amostra, ficando com uma distância basal de 10,85 Å (CHRISTIANSEN et al., 2014). Já a amostra em pH 10,01, além da fase com distância basal de 11,30 Å, apresentou também uma contaminação por carbonato, com 7,68 Å (RADHA; KAMATH, 2013). Esta amostra obtida em pH 10,01 apresenta menor cristalinidade do que as amostras obtidas nos outros valores de pH, pois há a presença de um halo característico de amostras amorfas na região de 15° a 35° de 2θ.

FIGURA 53 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA  $Mn_2Al-SO_4/NH_4$  SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 7,99 (a), 8,51 (b), 9,01 (c), 9,50 (d) E 10,01.



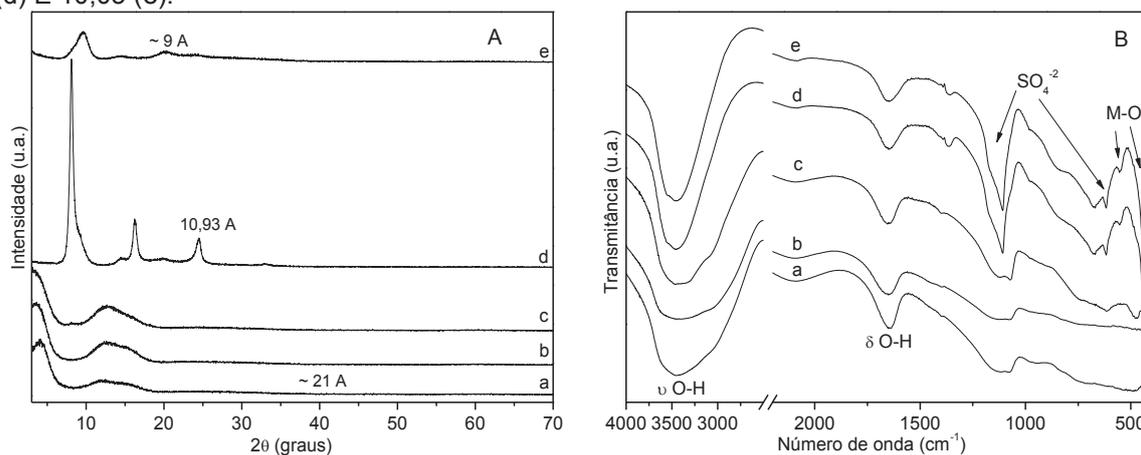
Os espectros de FTIR (Fig. 53B) dessas amostras apresentaram as bandas similares as do composto com  $Zn_2Al-SO_4/NH_4$ , com as bandas de O-H ( $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $1660\text{ cm}^{-1}$ ) e M-O (abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação S-O ( $1110\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ ). As amostras obtidas na faixa de pH de 7,99 a 9,50 indicaram a presença de uma banda atribuída a ligação N-H (próximo a  $1400\text{ cm}^{-1}$ ). Para a fase de pH 7,99 (Fig. 53B-a), ao lado direito da banda de N-H está o sinal atribuído ao carbonato ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ). Já a amostra em pH 10,01 só apresentou o sinal do carbonato, cuja presença é evidente também no DRX (fase com distância basal de 7,68 Å).

Para o composto  $Mg/Al-SO_4/NH_4$ , fases quase amorfas foram obtidas na faixa de pH de 7,99 a 8,92, com valores de  $d = 21\text{ Å}$  (Fig. 54A-a,b,c). No pH 9,49 foi obtida a fase mais cristalina dos valores de pH avaliados, com a série de picos basais típicos de compostos lamelares, e com distância basal de 10,93 Å (Fig. 54A-d). Já no pH 10,05 (Fig. 54A-e) ocorre uma diminuição da cristalinidade em relação a amostra do pH 9,49 e a fase obtida apresenta distância basal próxima a 9 Å.

Nos espectros de FTIR de  $Mg/Al-SO_4/NH_4$  (Fig. 54B), as maiores diferenças foram observadas nas bandas referentes ao sulfato ( $1115\text{ cm}^{-1}$  e  $620\text{ cm}^{-1}$ ) e à ligação M-O (abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ). Na faixa de pH de 7,99 a 8,92, os sinais do sulfato apresentaram

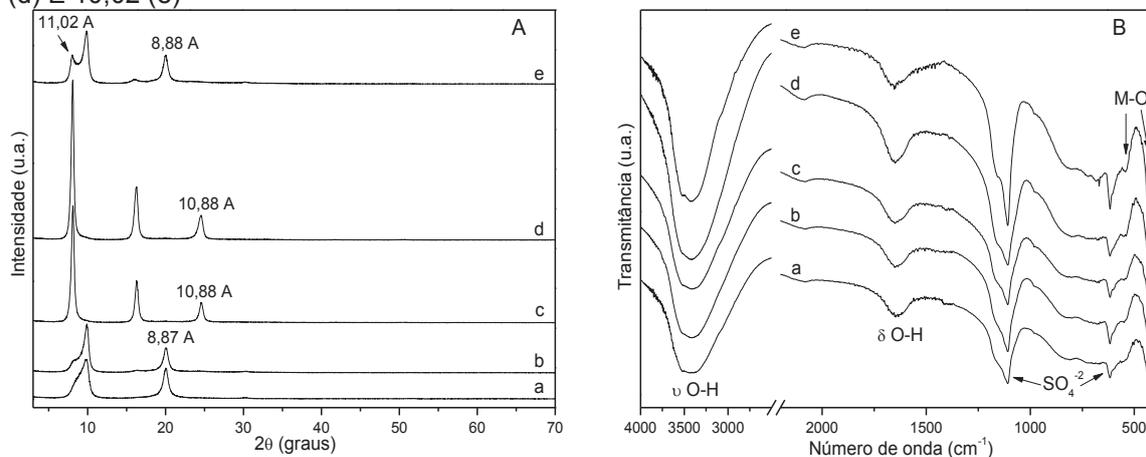
intensidade mais baixa do que é observado usualmente e os sinais de M-O não estão definidos, confirmando que não houve uma boa formação da estrutura do HDL. Diferentemente, nas amostras de pH 9,49 e 10,05 as bandas estão mais definidas (FROST et al., 2015; PEAK; FORD; SPARKS, 1999).

FIGURA 54 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA  $Mg_2Al-SO_4/NH_4$  SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 7,99 (a), 8,51 (b), 8,92 (c), 9,49 (d) E 10,05 (e).



Os padrões de DRX das amostras de  $Co_2Al-SO_4/NH_4$  obtidas nos valores de pH de 8,01, 8,51 e 10,02 (Figura 55A-a,b,e) apresentaram uma mistura de fases, sendo que uma das fases apresentava distância basal de 8,87 ou 8,88 Å e no pH 10,02, a segunda fase indicava um valor de  $d= 11,02$  Å, cujos valores de  $d$  se referem a intercalação de sulfato desidratado e hidratado. Nos pH 9,06 e 9,55 (Figura 55A-c,d), foram observadas a formação de uma única fase com distância basal de 10,88 Å, condizentes com a intercalação de sulfato.

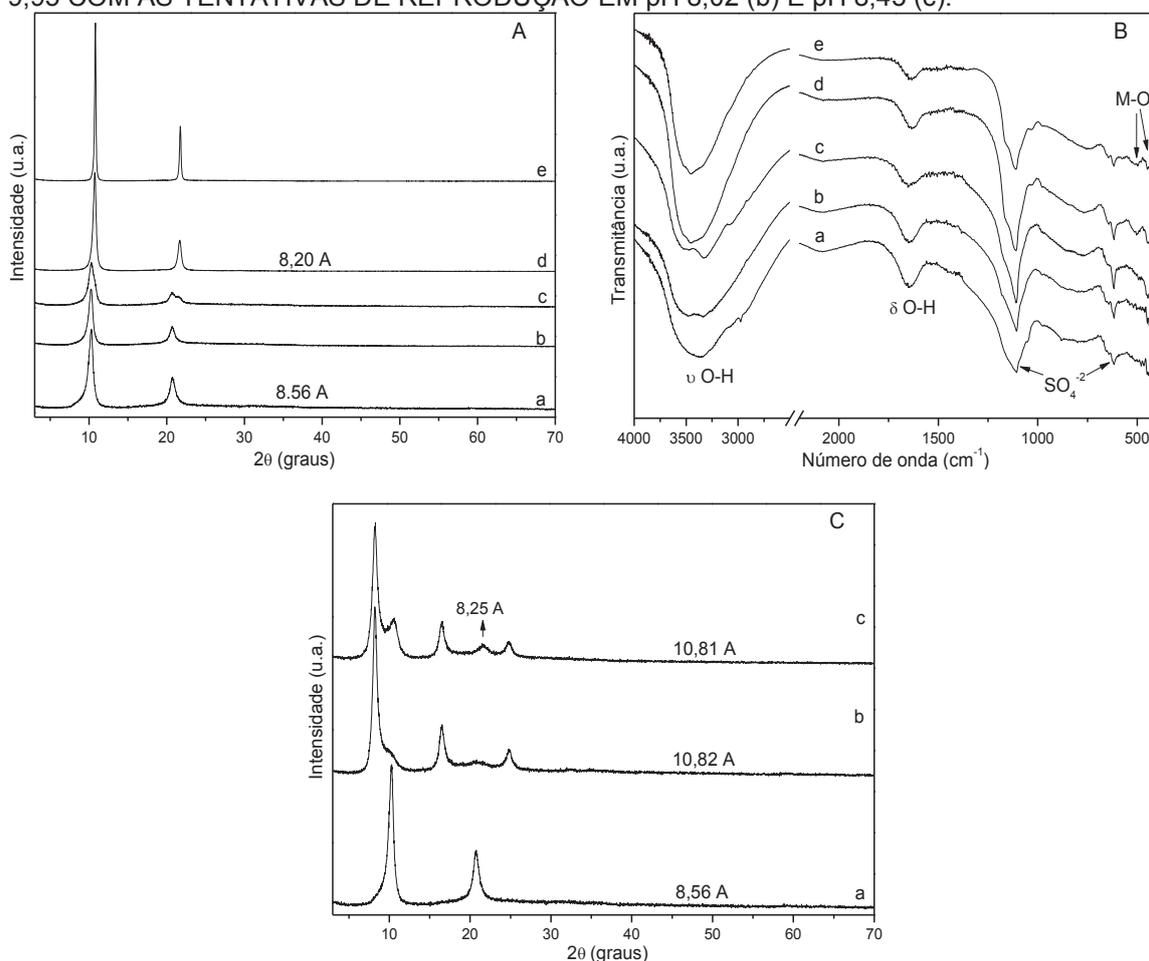
FIGURA 55 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA  $Co_2Al-SO_4/NH_4$  SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 8,01 (a), 8,51 (b), 9,06 (c), 9,55 (d) E 10,02 (e)



Todos os espectros de FTIR das amostras  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (Fig. 55B) apresentaram o mesmo perfil, com as bandas características dos HDLs e as bandas de sulfato ( $1110\text{ cm}^{-1}$  e  $620\text{ cm}^{-1}$ ).

Várias tentativas foram feitas para sintetizar a fase de  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$ , mas a reprodutibilidade era muito difícil (Fig. 56). Fases com distâncias basais de  $8,20\text{-}8,56\text{ \AA}$  e  $10,76\text{-}10,78\text{ \AA}$  foram obtidas mesmo sob as mesmas condições de síntese (Fig. 56A,C). Essas fases são consistentes com a estrutura da woodwardita ( $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{-}4(\text{H}_2\text{O})$ ) (MILLS et al., 2012a) e um análogo sintético com composição  $\text{Cu}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,15}(\text{CO}_3)_{0,015}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , similar a fórmula  $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,34}(\text{OH})_2[(\text{SO}_4)_{0,146}(\text{CO}_3)_{0,02}]\cdot 1,03\text{H}_2\text{O}$  já relatada (RADHA et al., 2010).

FIGURA 56 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DA AMOSTRA  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  SINTETIZADA EM DIFERENTES VALORES DE pH: 8,07 (a), 8,49 (b), 8,98 (c), 9,46 (d) E 9,95 (e) E (C) COMPARAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA AMOSTRA EM pH 9,95 COM AS TENTATIVAS DE REPRODUÇÃO EM pH 8,02 (b) E pH 8,45 (c).

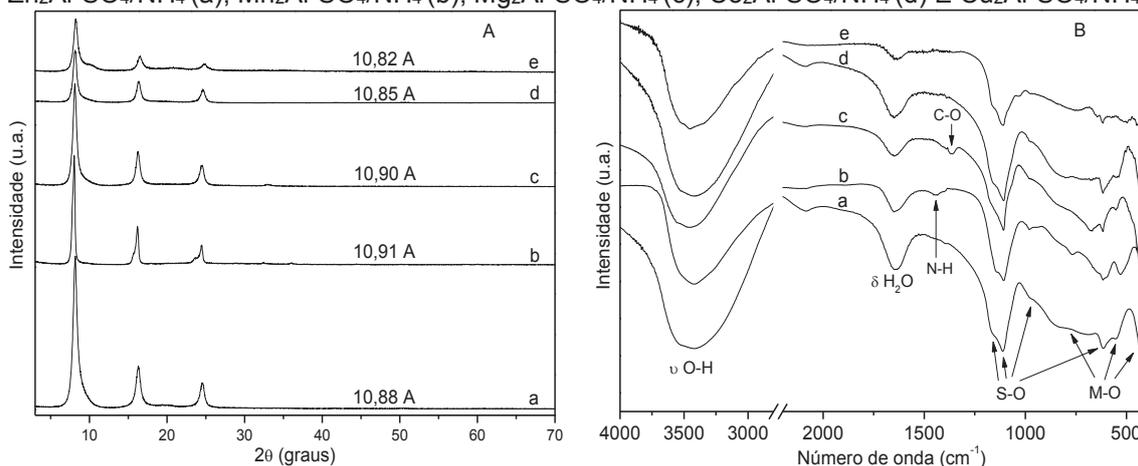


A fase de  $10,8\text{ \AA}$  pode estar relacionada com a presença de amônio e excesso de sulfato como em estruturas similares à shigaita, ou materiais contendo sulfato com alto grau de hidratação, como observado em hidrowoodwardita  $[\text{Cu}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,1665}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$  (BUDHYSUTANTO et al., 2012; MILLS et al., 2012a).

Os espectros de FTIR das amostras contendo cobre (Fig. 56B) apresentaram o mesmo padrão das demais amostras já descritas anteriormente para os demais compostos  $M^{2+}_2Al-SO_4/NH_4$ .

Após essas etapas de otimização, os materiais foram sintetizados no pH determinado como o melhor pH de síntese, sendo próximo a 9 para as amostras contendo zinco e manganês, 9,5 para cobalto e magnésio e 8 para a amostra de cobre. Os padrões de DRX (Fig. 57A) mostram que os materiais foram bem cristalizados e há uma sequência de picos basais característicos dos HDL, com intercalação de sulfato e distâncias basais entre 10,82 Å e 10,91 Å, muito próximas dos 11 Å que são relatados para compostos intercalados com sulfato e cátions de metal alcalino (COOPER; HAWTHORNE, 1996; HUMINICKI; HAWTHORNE, 2003; WACHOWIAK; PIECZKA, 2016; ZAMARREÑO et al., 1989).

FIGURA 57 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS  $Zn_2Al-SO_4/NH_4$  (a),  $Mn_2Al-SO_4/NH_4$  (b),  $Mg_2Al-SO_4/NH_4$  (c),  $Co_2Al-SO_4/NH_4$  (d) E  $Cu_2Al-SO_4/NH_4$  (e).



Os espectros de FTIR (Fig. 57B) evidenciaram as mesmas bandas já observadas nas amostras anteriores. A banda larga em  $3430\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento das ligações O–H da estrutura do HDL e de moléculas de água intercaladas e/ou fisissorvidas. O sinal na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído à flexão da molécula de água. As bandas intensas próximas a  $1100\text{ cm}^{-1}$  (ombro em torno de  $1170\text{ cm}^{-1}$ ) foram atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ), enquanto as bandas de  $960\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) e  $620\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) foram atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e flexão assimétrica da ligação S–O do sulfato, respectivamente. (FROST; KLOPROGGE, 1999; PEAK; FORD; SPARKS, 1999; FROST et al., 2003; ZHANG; PEAK, 2007).

A amostra  $Mn/Al-SO_4/NH_4$  (Fig. 57B-b) foi a única que apresentou a banda na região de  $1440\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação N-H (KARELIN; KAYUMOV; DOBROVOLSKY, 2019), enquanto que a amostra  $Mg_2Al-SO_4/NH_4$  (Fig. 57B-c) foi a única a apresentar a banda em  $1360\text{ cm}^{-1}$ , indicando que nesta amostra houve contaminação por carbonato.

A banda na região de 400  $\text{cm}^{-1}$  alterou a posição de acordo com o metal  $\text{M}^{2+}$  presente na lamela (427, 418, 446, 423 e 442  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente para Zn, Mn, Mg, Co e Cu), devido às diferentes massas dos elementos.

Os dados de ICP-OES (Tabela 22) indicaram que a razão molar  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$  das amostras ficou muito próxima das razões utilizadas na síntese (2:1), com exceção da amostra  $\text{Mg}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$ . Possivelmente nesta amostra há a presença de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo, que resultou na proporção  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$  de 2:1,19 e que também pode ter contribuído para uma redução no teor de sulfato (RADHA et al., 2010; STAAL et al., 2017).

As amostras  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  e  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  apresentaram teores de sulfato abaixo do esperado para composições similares a shigaita, sugerindo então que a composição desses materiais está próxima a  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_{x/2}$  ( $x=0,333$ ) ou  $\text{M}^{2+}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_{1,0}$ , contudo, a presença do carbonato não pode ser ignorada e, substituindo parcialmente os ânions sulfato, têm-se  $\text{M}^{2+}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_{1,0-x}(\text{CO}_3)_x$ . Uma redução no teor de sulfato também resulta na redução do teor de amônio intercalado e, além disso, o amônio pode ter sido parcialmente ou totalmente perdido durante o processo de amadurecimento realizado na estufa a 90 °C. A amostra  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  apresenta composição similar a hydrowoodwardita  $[\text{Cu}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,166}]$ , corroborando os resultados da análise de DRX.

TABELA 22 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES E RENDIMENTOS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM AMÔNIO

Composto	$\text{M}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-} ((x+y)/2)$	$\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}:\text{SO}_4$	Rendimento da síntese (%)
$\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$	0,661	0,339	0,202 (0,170*; 0,225**)	6:3,08:1,83	85,71
$\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$	0,667	0,333	0,175 (0,166*; 0,222**)	6:3,00:1,57	82,49
$\text{Mg}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$	0,626	0,374	0,172 (0,187*; 0,242**)	6:3,58:1,65	74,15
$\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$	0,666	0,334	0,217 (0,167*; 0,222**)	6:3,01:1,95	81,98
$\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$	0,662	0,338	0,179 (0,169*; 0,224**)	6:3,06:1,62	77,83

\* Valores esperados para a composição  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_{x/2}$ . \*\*Valores esperados para a composição  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{(x+y)/2}(\text{NH}_4^+)_y]$  (considerando  $y = \text{NH}_4^+ = 0,111$ ).

No caso das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  e  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$ , a composição sugerida é semelhante as composições de  $(\text{Zn}_{0,67}\text{Cr}_{0,33}(\text{OH})_2)[(\text{SO}_4)_{0,22}(\text{Na})_{0,11} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}]$  e de minerais como motukoreaita, shigaita e natroglaucocerinita (ZAMARREÑO et al., 1989; COOPER; HAWTHORNE, 1996; KHALDI et al., 1997; MILLS et al., 2012a).

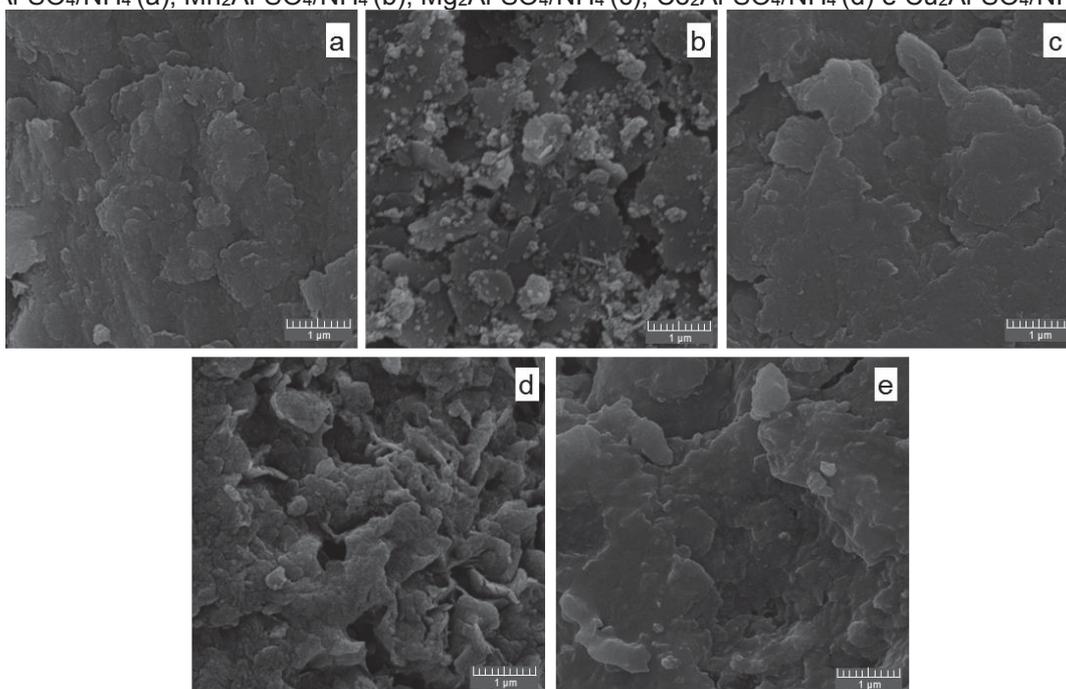
Os rendimentos da síntese das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  e  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  foram acima de 80%. Contudo, as amostras  $\text{Mg}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  e  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  apresentaram teores menores e que, pode ser devido ao fato de apresentarem partículas

menores do que as demais amostras e, conseqüentemente resultando em uma quantidade maior de partículas que foram retiradas nas dispersões sobrenadantes nas sucessivas centrifugações e lavagens realizadas.

As imagens de MEV (Figura 58) de todas as amostras sintetizadas com amônio indicaram uma morfologia de partículas semelhantes a plaquetas, com tamanhos nanométricos ao longo da direção basal e tamanhos submicrométricos ao longo do empilhamento. Os resultados de EDS (Apêndice 3), embora não quantitativos, foram condizentes com a composição das amostras, indicando a presença do  $M^{2+}$ , Al, O e S em todas as amostras. O nitrogênio pode não ter sido detectado devido a limitação da técnica.

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e de termogravimetria derivada (DTG) das diferentes fases dos compostos sintetizados com amônio e com sulfato apresentaram praticamente o mesmo perfil de decomposição (Figura 59).

FIGURA 58 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM AMÔNIO E SULFATO:  $Zn_2Al-SO_4/NH_4$  (a),  $Mn_2Al-SO_4/NH_4$  (b),  $Mg_2Al-SO_4/NH_4$  (c),  $Co_2Al-SO_4/NH_4$  (d) e  $Cu_2Al-SO_4/NH_4$  (e).



As amostras apresentaram a única etapa de perda de massa até um máximo de 200 °C e que corresponde a remoção da água adsorvida e da água intercalada. O segundo evento de perda de massa é referente a desidroxilação dos materiais ocorreram na faixa de 210 a 500 °C (JAERGER; WYPYCH, 2019). O terceiro evento ocorreu em temperatura acima de 700 °C e é atribuído a decomposição parcial dos sulfatos e formação dos óxidos (KAMEDA; FUBASAMI; YOSHIOKA, 2012). É provável que a decomposição do amônio, quando presente, ocorra na primeira etapa, juntamente com a desidratação. Usando por base a amostra contendo zinco, é possível propor as reações de decomposição, representadas nas Equações 29 a 31.

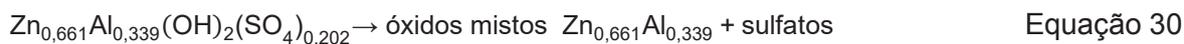
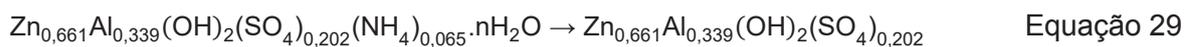
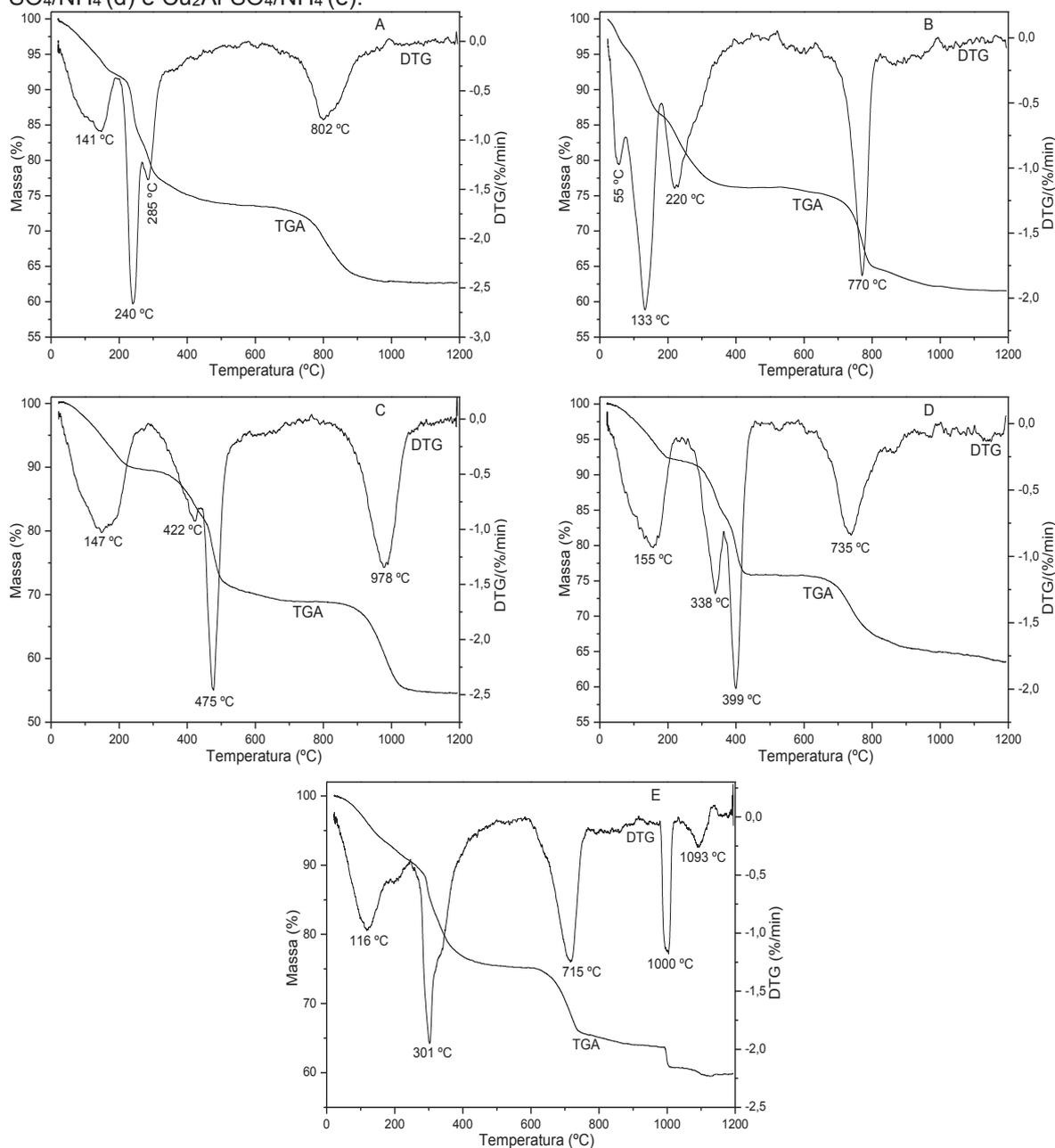
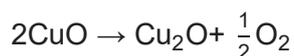


FIGURA 59 - ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTG) DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM AMÔNIO E SULFATO:  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (a),  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (b),  $\text{Mg}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (c),  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (d) e  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (e).



Para a amostra contendo cobre (Fig. 59E), além dos eventos descritos acima, as curvas TGA/DTG apresentaram sinais na região acima de 1000 °C, possivelmente devido a redução do óxido de cobre, de acordo com a Equação 32 (SCARLAT; ZAHARESCU, 2002; VIEIRA; CARDOSO; DURAN, 2009).



Equação 32

A Tabela 23 apresenta os resultados da decomposição térmica dos compostos e, apesar da amostra contendo zinco apresentar um alto valor na variação entre as massas teórica e experimental (9,05%), as demais amostras apresentaram desvios de até 5,07%, indicando que houve boa concordância entre as massas residual experimental e a teórica. Esses desvios podem estar relacionados com o fato de que é difícil precisar quanto de amônio foi de fato intercalado e quanto de sulfato está substituído por carbonato.

TABELA 23 - RESULTADOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS COM AMÔNIO E SULFATO

Fórmula experimental anidra	Massa residual teórica	Massa residual experimental	Varição (%)	nH <sub>2</sub> O- n/temperatura
Zn <sub>0,661</sub> Al <sub>0,339</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,202</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0,065</sub>	76,341	69,432	9,05	0,532 (228 °C)
Mn <sub>0,667</sub> Al <sub>0,333</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,175</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0,017</sub>	69,203	70,703	2,17	0,721 (166 °C)
Mg <sub>0,626</sub> Al <sub>0,374</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,172</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0,030</sub>	57,993	60,096	3,63	0,519 (216 °C)
Co <sub>0,666</sub> Al <sub>0,334</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,217</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0,100</sub>	63,791	67,029	5,07	0,291 (155 °C)
Cu <sub>0,662</sub> Al <sub>0,338</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0,179</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>0,020</sub>	64,178	65,845	2,60	0,503 (233 °C)

#### 4.5.1 Trocas catiônicas

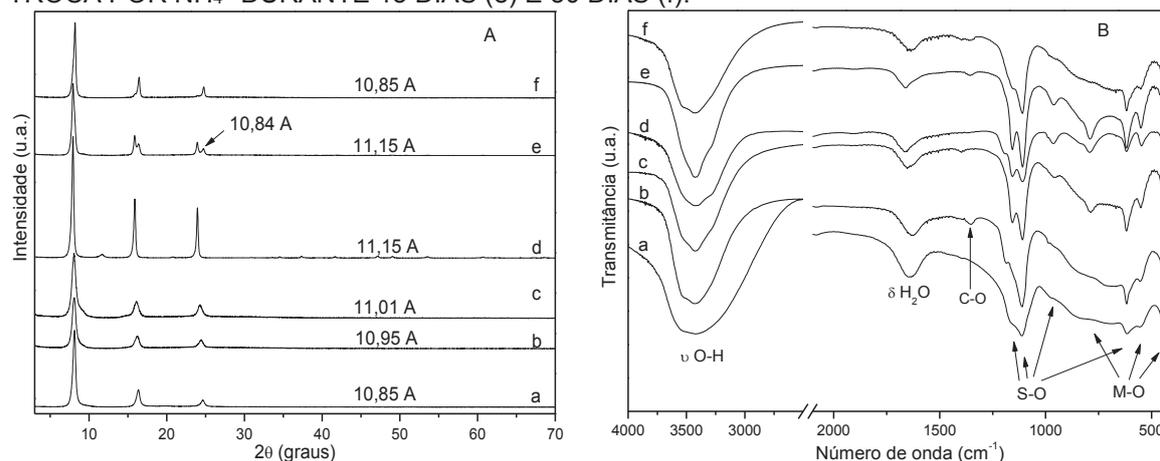
Como a amostra Zn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub> foi uma das que apresentou composição próxima da esperada, indicando a intercalação do cátion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, utilizou-se esta amostra para testar a troca catiônica para Na<sup>+</sup>, para obter um análogo a natroglaucocerinita. O inverso também foi avaliado, partindo do composto natroglaucocerinita (Zn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na) sintetizado e realizada a troca catiônica de Na<sup>+</sup> para NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Os padrões de DRX (Fig. 60A) indicaram que a amostra Zn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub> apresentou um aumento na distância basal após as trocas por Na<sup>+</sup>, passando de 10,85 Å para 10,95 Å. Como apenas uma troca parcial foi detectada, o tempo de reação foi estendido por mais 15 dias e a distância basal foi alterada para 11,01 Å (Fig. 60A-a,b,c).

Para a amostra de natroglaucocerinita (Zn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na) (Fig. 60A-d), com distância basal inicial de 11,15 Å, após a reação de troca para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por 15 dias apresentou uma mistura de fases, com valores de 11,15 Å e 10,84 Å, indicando que ocorreu uma troca parcial. Já após 30 dias de reação, houve uma única fase, com valor de  $d=10,85$  Å (Fig. 60A-e,f).

Após as reações de substituição catiônica, os espectros de FTIR mantiveram as mesmas bandas dos precursores (Fig. 60B). Contudo, após as reações de troca, os espectros das amostras apresentaram um sinal na região de 1360 cm<sup>-1</sup> que é atribuído a contaminação por carbonato. Além disso, para a amostra Zn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub> após as reações

(Fig. 60B-b,c), as bandas de sulfato na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  se apresentaram mais definidas e dividida em duas bandas, ficando com aspecto muito similar a amostra de  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ . O oposto ocorreu com as amostras após troca Na por  $\text{NH}_4$ , onde a banda de sulfato que era bem definida no precursor, nas amostras após a troca, o sinal aparece como uma banda mais larga e com um ombro.

FIGURA 60 - PADRÕES DE DRX (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (a) APÓS TROCA POR Na durante 15 DIAS (b) e 30 DIAS (c) E  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (d) APÓS TROCA POR  $\text{NH}_4^+$  DURANTE 15 DIAS (e) E 30 DIAS (f).



Conforme observado na Tabela 24, os resultados de ICP-OES indicam que a amostra  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  passou a conter sódio, confirmando a troca catiônica, como também foi observado na análise de DRX, com o aumento da distância basal. Com 15 dias, houve 75,7% de substituição do  $\text{NH}_4^+$  por  $\text{Na}^+$  e, com 30 dias, essa substituição foi de 81,1%, mesmo não sendo atingido o valor de distância basal da amostra de  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ . Já no caso da amostra precursora de  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$ , o teor de sódio foi reduzido em 68% na reação de troca realizada com 15 dias e 75,3% na reação com 30 dias.

TABELA 24 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS  $\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4$  APÓS AS TROCAS  $\text{NH}_4\text{-Na}$  e  $\text{Na-NH}_4$

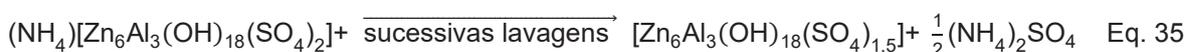
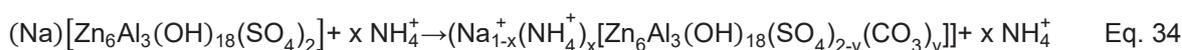
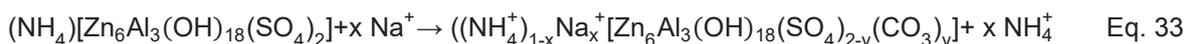
Composto	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-} ((x+y)/2)$	A= $\text{Na}^+$ ou $\text{NH}_4^+$
$\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$	0,661	0,339	0,202 (0,170*; 0,225**)	$\text{NH}_4^+=0,111^{**}$
$\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4\text{-Na}$ 15 dias	0,667	0,333	0,187 (0,167*; 0,222**)	$\text{Na}^+=0,084$ ; $\text{NH}_4^+=0,027^{***}$
$\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4\text{-Na}$ 30 dias	0,664	0,336	0,180 (0,168*; 0,223**)	$\text{Na}^+=0,090$ ; $\text{NH}_4^+=0,021^{***}$
$\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$	0,669	0,331	0,193 (0,166*; 0,214**)	$\text{Na}^+=0,097$ ; 0,111**
$\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na-NH}_4$ 15 dias	0,666	0,334	0,193 (0,167*; 0,223**)	$\text{Na}^+=0,031$ ; $\text{NH}_4^+=0,080^{***}$
$\text{Zn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na-NH}_4$ 30 dias	0,666	0,334	0,189 (0,167*; 0,223**)	$\text{Na}^+=0,024$ ; $\text{NH}_4^+=0,087^{***}$

\* Valores esperados para a composição  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_{x/2}$ .

\*\*Valores esperados para a composição  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{(x+y)/2}(\text{A})_y]$ .

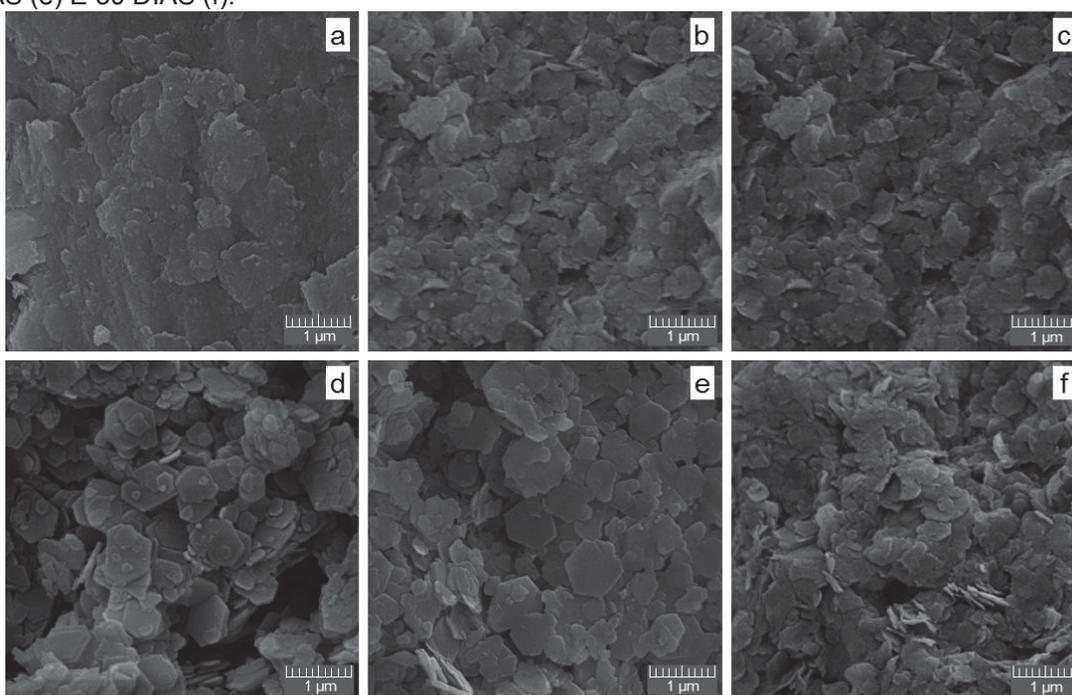
\*\*\*Considerando a presença de íons amônio.

Após as substituições catiônicas, houve redução do teor de sulfato com o aumento do tempo de reação, indicando uma possível substituição por carbonato, mesmo as reações ocorrendo sob atmosfera de N<sub>2</sub>. As reações de substituição são representadas nas Equações 33 e 34. Além disso, pode ter ocorrido lixiviação do metal alcalino ou do amônio, como já foi observada em outras amostras, em que o metal alcalino foi removido após sucessivas lavagens da amostra (Equação 35) (KHALDI et al., 1997; CHRISTIANSEN et al., 2014).



Os espectros de EDS (Apêndice 3) não apresentaram sinais além dos elementos Zn, O, Al, S e Na já identificados nos precursores, atestando que a troca foi parcial, corroborando os dados de DRX e ICP-OES. As imagens de MEV das amostras após as reações de troca (Figura 61) indicaram que houve preservação da morfologia das partículas similares a plaquetas, indicando que a troca foi de caráter topotático. Em alguns casos, o arredondamento das bordas das partículas pode ser atribuído à agitação magnética por longos períodos de tempo.

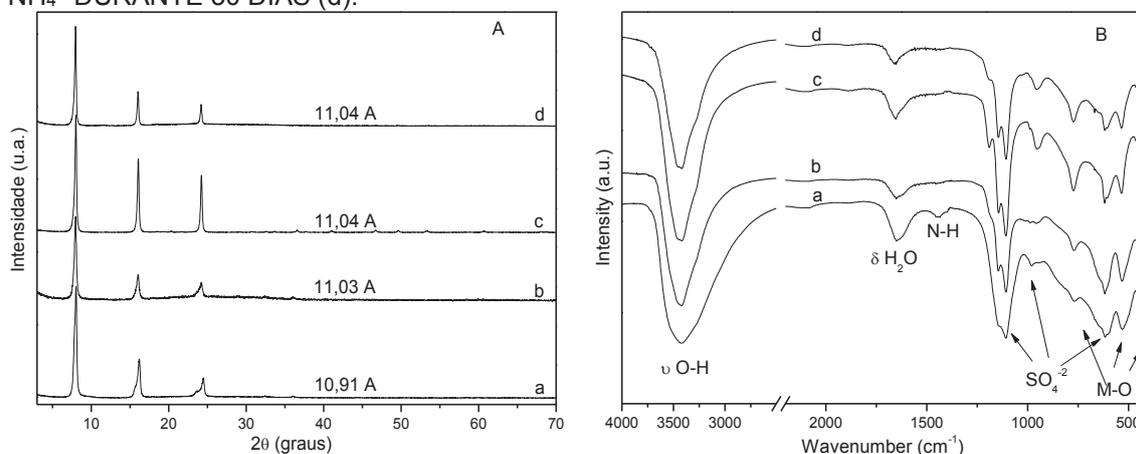
FIGURA 61 - IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA Zn/Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub> (a) E APÓS TROCA COM Na POR 15 DIAS (b) E 30 DIAS (c) E DA AMOSTRA Zn/Al-SO<sub>4</sub>/Na (c) E APÓS TROCA COM NH<sub>4</sub> POR 15 DIAS (e) E 30 DIAS (f).



Para as demais amostras de  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  e  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4$  foram realizadas tentativas de substituição aniônica de  $\text{NH}_4\text{-Na}$  e  $\text{Na-NH}_4$ , mantendo as reações por um período de 30 dias em agitação e temperatura ambiente.

A amostra  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  apresentava um espaçamento de 10,91 Å e, após substituição por Na o valor foi alterado para 11,03 Å (Fig. 62A-a,b), praticamente o mesmo valor de espaçamento basal obtido para a amostra de  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (11,04 Å) (Fig. 62A-c) obtida por síntese direta, indicando que a troca possa ter ocorrido. Já analisando os padrões de DRX, a reação inversa, partindo da  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  após troca por  $\text{NH}_4^+$  não ocorreu, pois não houve alteração no valor da distância basal (11,04 Å)

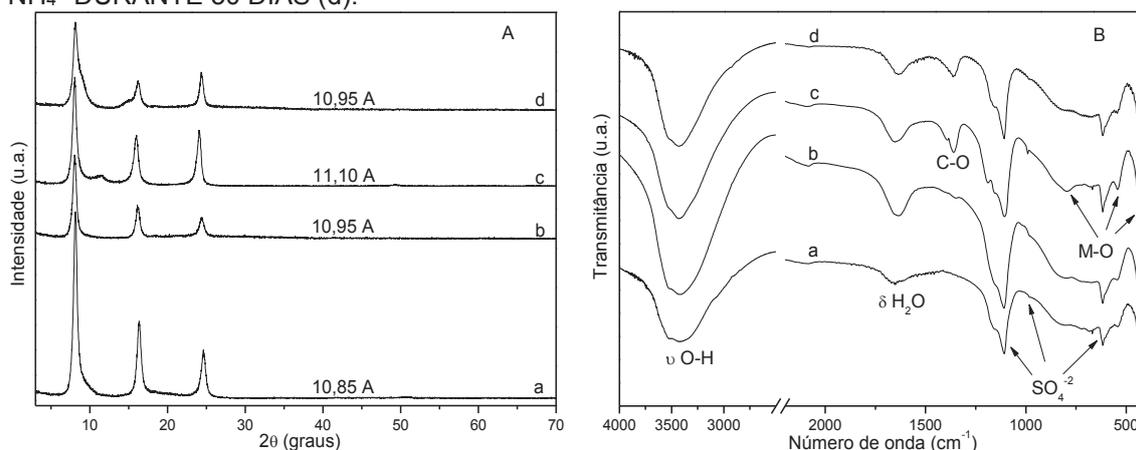
FIGURA 62 - PADRÕES DE DRX (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (a) APÓS TROCA POR Na DURANTE 30 DIAS (b)  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (c) APÓS TROCA POR  $\text{NH}_4^+$  DURANTE 30 DIAS (d).



As observações realizadas na análise de DRX são condizentes com os espectros de FTIR obtidos (Fig. 62B). A substituição  $\text{NH}_4\text{-Na}$  fica evidente nos espectros de FTIR, pois após a reação, a banda atribuída a ligação N-H ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ) (KARELIN; KAYUMOV; DOBROVOLSKY, 2019) não está mais presente (Fig. 62B-a,b). Já no caso da reação de troca  $\text{Na-NH}_4$ , nota-se a ausência da banda de N-H tanto no precursor  $\text{Mn}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  quanto na amostra (Fig. 62B-c,d). após a reação, indicando que não houve substituição do cátion.

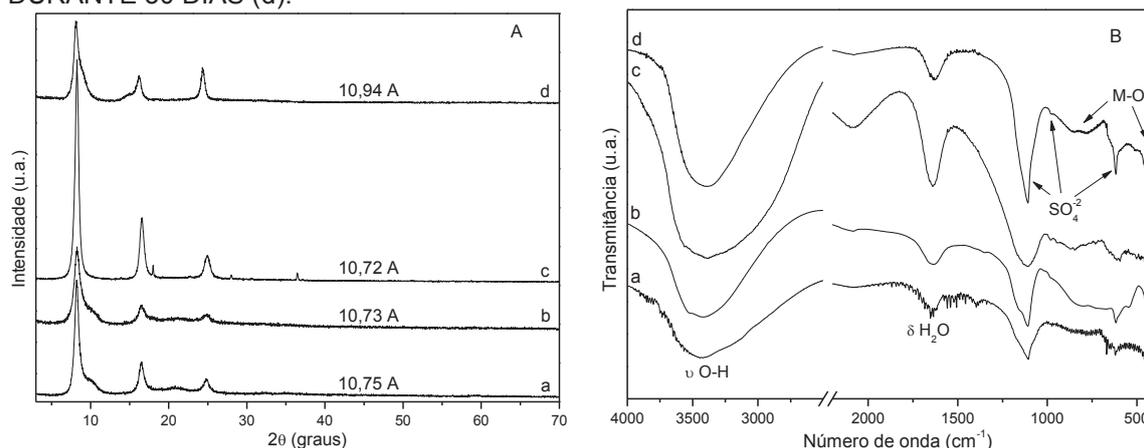
No caso do composto  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4$  (Fig. 63A), é possível observar que os precursores  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  e  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  apresentavam distâncias basais de 10,85 Å e 11,10 Å, respectivamente (Fig. 63A-a,c) e ambas as amostras após as reações de troca catiônica  $\text{NH}_4\text{-Na}$  ou  $\text{Na-NH}_4$  apresentaram a mesma distância basal de 10,95 Å (Fig. 63A-b,d), um valor intermediário entre os valores do precursor e do composto de interesse. Tal fato indica que possivelmente há uma troca parcial de cátions e um equilíbrio  $\text{NH}_4/\text{Na}$  no espaço interlamelar dos compostos. Os espectros de FTIR desses compostos (Fig 63B) não apresentaram alterações entre as amostras precursoras e as amostras após as reações de substituição.

FIGURA 63 - PADRÕES DE DRX (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS DE  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (a) APÓS TROCA POR Na DURANTE 30 DIAS (b)  $\text{Co}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (c) APÓS TROCA POR  $\text{NH}_4^+$  DURANTE 30 DIAS (d).



A Figura 64 mostra os padrões de DRX e espectros das amostras contendo cobre com sódio, amônio e após as reações de troca por 30 dias. Os compostos  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  e  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  e mostraram distâncias basais de 10,75 Å e 10,72 Å, respectivamente (Fig. 64A-a,c). Após a reação de substituição de  $\text{NH}_4$  por Na (Fig. 64A-b), a amostra apresentou distância de 10,73 Å, enquanto que para a amostra após troca  $\text{NH}_4\text{-Na}$  (Fig. 64A-d), a distância foi de 10,94 Å. Pelas análises de DRX não foi possível dizer se a troca catiônica ocorreu e também não foi possível avaliar pelos espectros de FTIR (Fig. 64B), que apresentaram as mesmas bandas antes e após as reações de troca do cátion.

FIGURA 64 - PADRÕES DE DRX E ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{NH}_4$  (a) APÓS TROCA POR Na DURANTE 30 DIAS (b)  $\text{Cu}_2\text{Al-SO}_4/\text{Na}$  (c) APÓS TROCA POR  $\text{NH}_4^+$  DURANTE 30 DIAS (d).



É surpreendente não observar grande diferença entre as distâncias basais das amostras trocadas com metais alcalinos e amônio, mas é possível que os cátions e o sulfato tenham mobilidade suficiente entre as lamelas para estabelecer a melhor organização possível para estabilizar a estrutura. De fato, nas fases contendo sulfato, a presença ou ausência do metal alcalino ou amônio não alterou muito a distância basal do

HDL, o que pode ter dificultado a identificação da presença de metais alcalinos em muitos HDLs intercalados com sulfato já descritos na literatura.

Para confirmar se as reações de troca catiônica, as amostras foram avaliadas por ICP-OES (Tabela 25), a fim de verificar se o teor de sódio diminui quando da troca Na-NH<sub>4</sub> ou se foi observado, mesmo que em baixas quantidades, quando ocorreu a troca NH<sub>4</sub>-Na. No geral, as amostras após a troca de NH<sub>4</sub>-Na, passaram a apresentar teores do metal alcalino, que estava presente nos precursores. Já nas fases precursoras contendo sódio, houve redução nos teores do metal alcalino após as reações de troca Na-NH<sub>4</sub>, evidenciando que em todos os casos, a troca ocorre de forma parcial.

TABELA 25 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES DAS AMOSTRAS APÓS AS TROCAS NH<sub>4</sub>-Na E Na-NH<sub>4</sub>

Composto	M <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ((x+y)/2)	A= Na <sup>+</sup> ou NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	0,667	0,333	0,175 (0,166*; 0,222**)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,111**
Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> -Na 30 dias	0,665	0,335	0,169 (0,165*; 0,223**)	Na <sup>+</sup> =0,071; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,040***
Mn/Al-SO <sub>4</sub> /Na	0,661	0,339	0,214 (0,170*; 0,225**)	Na <sup>+</sup> =0,103; 0,111**
Mn <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na-NH <sub>4</sub> 30 dias	0,660	0,340	0,193 (0,170*; 0,226**)	Na <sup>+</sup> =0,088; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,023***
Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	0,666	0,334	0,217 (0,167*; 0,222**)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,111**
Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> -Na 30 dias	0,668	0,332	0,203 (0,166*; 0,221**)	Na <sup>+</sup> =0,060; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,051***
Co <sub>2</sub> /Al-SO <sub>4</sub> /Na	0,664	0,336	0,192 (0,168*; 0,224**)	Na <sup>+</sup> =0,105; 0,111**
Co <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na-NH <sub>4</sub> 30 dias	0,665	0,335	0,180 (0,168*; 0,223**)	Na <sup>+</sup> =0,057; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,054***
Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub>	0,662	0,338	0,179 (0,169*; 0,224**)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,111**
Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /NH <sub>4</sub> -Na 30 dias	0,660	0,340	0,172 (0,170*; 0,226**)	Na <sup>+</sup> =0,058; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,053***
Cu/Al-SO <sub>4</sub> /Na	0,663	0,337	0,217 (0,169*; 0,224**)	Na <sup>+</sup> =0,108; 0,111**
Cu <sub>2</sub> Al-SO <sub>4</sub> /Na-NH <sub>4</sub> 30 dias	0,661	0,339	0,208 (0,170*; 0,225**)	Na <sup>+</sup> =0,066; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =0,045***

\* Valores esperados para a composição [M<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>x/2</sub>.

\*\*Valores esperados para a composição [M<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>(x+y)/2</sub>(A)<sub>y</sub>].

\*\*\*Considerando a presença de íons amônio.

A amostra Mn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>, com composição próxima a [M<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>x/2</sub>] e a amostra Cu<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub> que apresenta composição similar a hydrowoodwardita [Cu<sub>0,667</sub>Al<sub>0,333</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,166</sub>], continuaram apresentando praticamente a mesma composição após a troca do amônio por sódio, indicando que o sódio pode ter ficado adsorvido e não intercalado. Contudo, o teor se manteve mesmo após sucessivas lavagens.

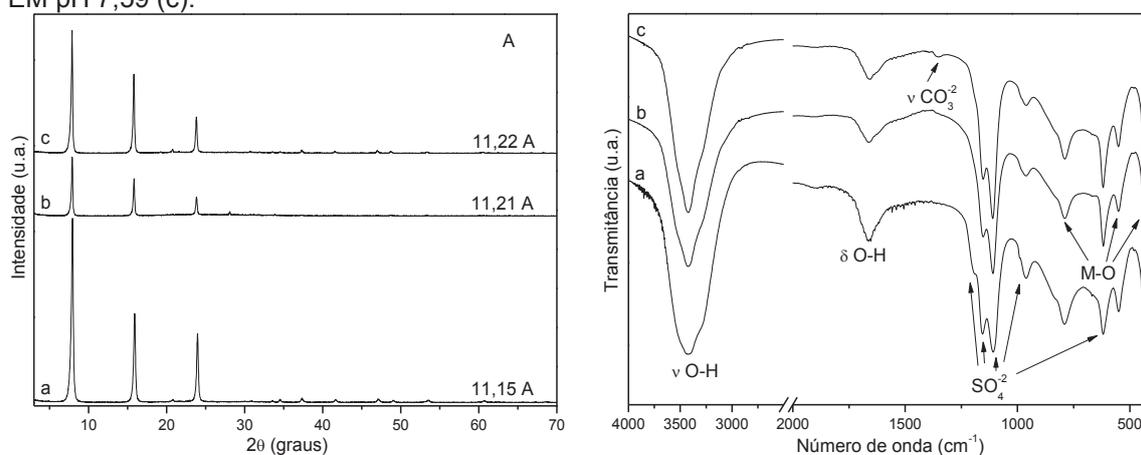
Após a troca Na-NH<sub>4</sub>, a amostra Mn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na-NH<sub>4</sub> continuou apresentando 85,5% de sódio, indicando que a troca foi pouco efetiva. Esse fato já havia sido observado na análise de DRX, que a fase obtida apresentou a mesma distância basal do precursor Mn<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na (11,04 Å). Após a troca, o composto continuou apresentando composição similar à shigaita, mas com redução do teor de sulfato, possivelmente devido a substituição parcial por carbonato. O mesmo foi observado para a fase Cu<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>/Na-NH<sub>4</sub>, na qual o sódio se manteve presente (61,1%), mesmo com a reação ocorrendo por 30 dias.

Para a amostra Co<sub>2</sub>Al-SO<sub>4</sub>, após a troca NH<sub>4</sub>-Na resultou em um teor de sódio de 54%, enquanto que a amostra após troca Na-NH<sub>4</sub> continuou com 51,4% de sódio. Esses valores indicam que há uma substituição parcial em ambos os casos, e que os teores de sódio nas duas amostras ficaram muito próximos, confirmando os resultados de DRX, em que houve a formação de uma fase intermediária, com distância basal de 10,95 Å, entre 10,85 Å da fase sintetizada com NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e 11,10 Å da fase sintetizada com Na<sup>+</sup>.

#### 4.6 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO PRATA

O padrão de DRX da amostra de natroglaucozerinita sintetizada com sódio (Fig.65A-a) apresentou os picos basais característicos de HDL, e a distância basal determinada foi de 11,15 Å, condizente com os valores de espaçamento de compostos intercalados com sulfato. Após as reações de troca catiônica, as amostras obtidas nos valores de pH de 5,55 e de 7,59 (Fig 65A- b,c) apresentaram um aumento na distância basal para 11,21 Å.

FIGURA 65 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DAS AMOSTRAS NATROGLAUCOCERINITA-Na SINTETIZADA (a) E APÓS TROCA POR PRATA EM pH 5,55 (b) E EM pH 7,59 (c).

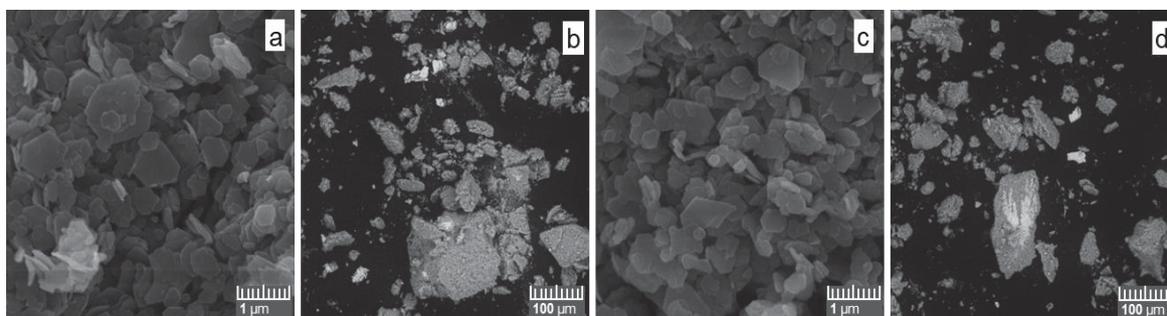


Os espectros de FTIR das amostras com prata praticamente não apresentaram diferenças quando comparados com o espectro do precursor (Fig. 65B). No geral, as amostras apresentaram uma larga banda na região de 3430 cm<sup>-1</sup> e um sinal em 1660 cm<sup>-1</sup>

que são atribuídos à vibração de estiramento e de deformação da ligação O-H. (FROST et al., 2003). As bandas referentes ao sulfato são visíveis na região de  $1110\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) e de  $610\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) e são atribuídas, respectivamente, aos modos de vibração de estiramento e deformação do grupamento  $\text{SO}_4$  (FROST et al., 2003, FROST et al 2015; HERNANDEZ-MORENO et al., 1985). A ausência da banda na região de  $980\text{ cm}^{-1}$  indica que o sulfato está presente em um ambiente tetraédrico. Contudo, o desdobramento da banda  $\nu_3$  em duas ou três indica um tetraedro distorcido para simetria  $C_{3v}$  (KHALDI et al., 1997; KLOPROGGE et al., 2002). A amostra intercalada com prata no pH de 7,59 (Fig 65A-c) apresentou uma banda em  $1355\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída a contaminação por íons carbonato (DI BITETTO et al., 2017; HICKEY; KLOPROGGE; FROST, 2000).

As imagens de MEV obtidas por elétrons secundários (SE) do composto de natroglaucoicerinita após as reações de troca nos valores de pH de 5,5 e 7,59 (Fig. 66-a,c) indicam que as amostras apresentam formato de plaquetas e a maioria dos cristais se assemelham a hexágonos. As imagens obtidas sem o recobrimento de ouro e utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BSE) (Fig. 66-b,d) indicam a presença de partículas de prata depositadas na superfície do material, evidenciadas pelas partes mais claras.

FIGURA 66 - IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS NATROGLAUCOCERINITA-Na APÓS TROCA POR PRATA EM pH 5,55 COM DETECTORES DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (a) E DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (b) E APÓS TROCA POR PRATA EM pH 7,59 COM DETECTORES DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (c) E DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (d).

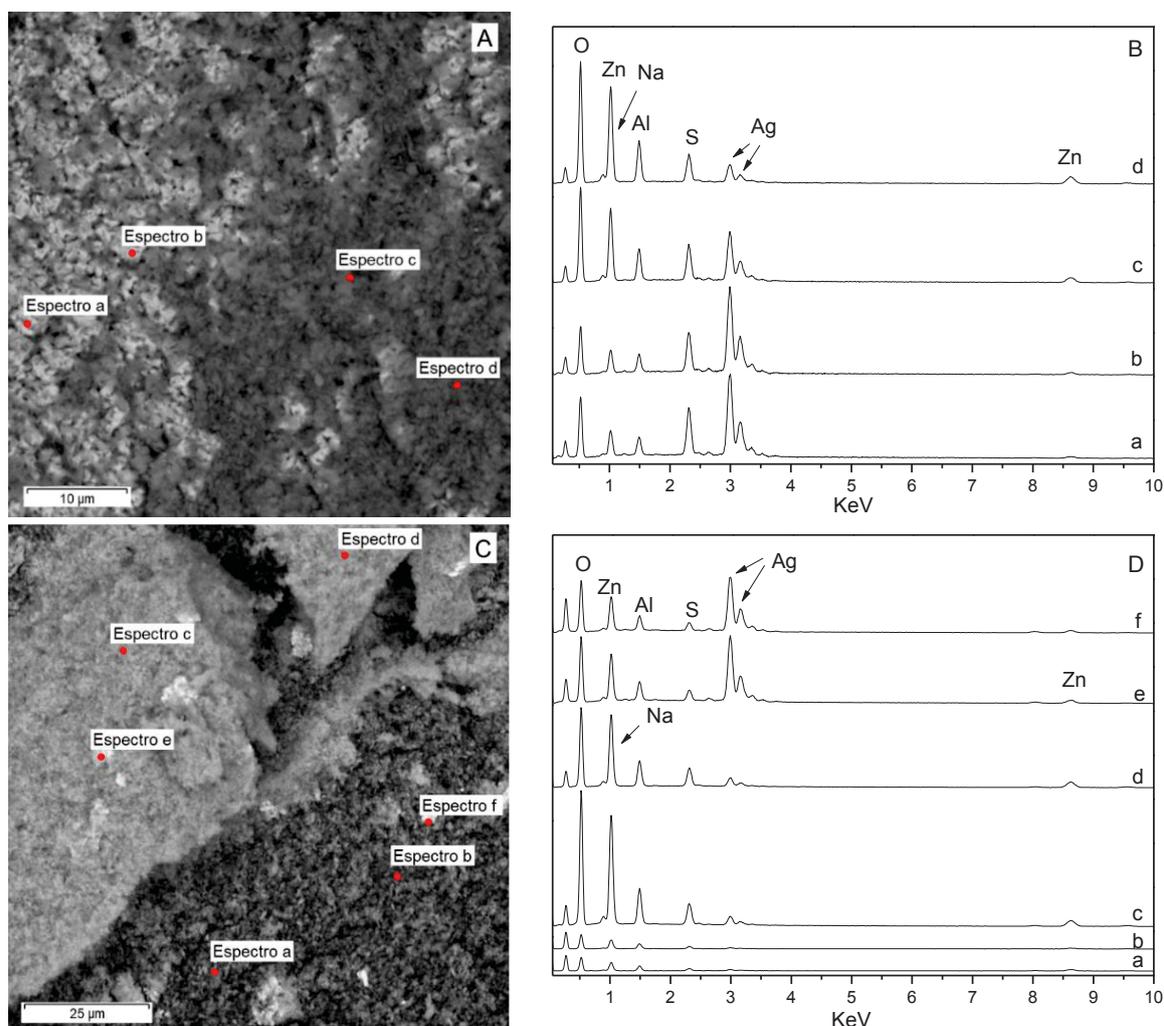


A presença de prata na superfície do material também foi comprovada por EDS, bem como a presença dos demais elementos esperados para as amostras (Figura 67), sendo que os espectros foram obtidos em diferentes regiões das amostras e as partes mais claras indicam maiores quantidades de prata. Pelo mapeamento realizado nas amostras, (Figura 68), é possível notar que todos os elementos estavam distribuídos ao longo das amostras, mas a análise indicou que algumas partes das amostras estão enriquecidas com as nanopartículas e que os pontos mais claros são exclusivamente atribuídos a prata. Tal fato é principalmente observado na amostra  $\text{Zn}_2\text{Al/Na-Ag5}$  (Figuras 67A e 68a ).

As imagens de MET (Figura 69-a,c) mostram que as amostras apresentam morfologia de plaquetas com formato muito próximo a hexágonos empilhados e as

nanopartículas de prata que estão na superfície dos materiais (indicadas por setas). Os tamanhos das nanopartículas de prata foram estimados a partir das imagens de MET como sendo da ordem de 10 nm, bem menores do que as partículas do HDL.

FIGURA 67 - RESULTADOS DE EDS DAS AMOSTRAS DE NATROGLAUCOCERINITA-Na APÓS TROCA POR PRATA EM pH 5,55: IMAGEM (A) E ESPECTROS (B) E EM pH 7,59: IMAGEM (C) E ESPECTROS (D).



Usando Au metálico como padrão, os espectros SAED da rede recíproca do material, obtido paralelamente à direção {001} (Fig. 69b,d) indicaram que ambas as amostras após as reações de troca mantiveram a mesma estrutura do precursor, com simetria hexagonal, e a superestrutura obtida era  $a = a' \sqrt{3} x a' \sqrt{3}$  ( $a'$  corresponde a distância média entre os metais nas camadas semelhantes a brucita). Os parâmetros celulares obtidos para os compostos  $Zn_2Al/Na-Ag_5$  e  $Zn_2Al/Na-Ag_7$  foram respectivamente 5,31 Å ( $a' = 3,066$  Å) e 5,38 Å ( $a' = 3,106$  Å), próximos aos parâmetros obtidos na literatura para minerais (5,32 Å e  $a' = 3,072 - 3,076$  Å) (TAYLOR, 1973; MERLINO; ORLANDI, 2001; BONACCORSI; MERLINO; ORLANDI, 2007; MILLS et al., 2012b).

FIGURA 68 - MAPEAMENTO DAS AMOSTRAS NATROGLAUCOCERINITA-Na APÓS TROCA POR PRATA NOS VALORES DE pH de 5,55 (a) e 7,59 (b).

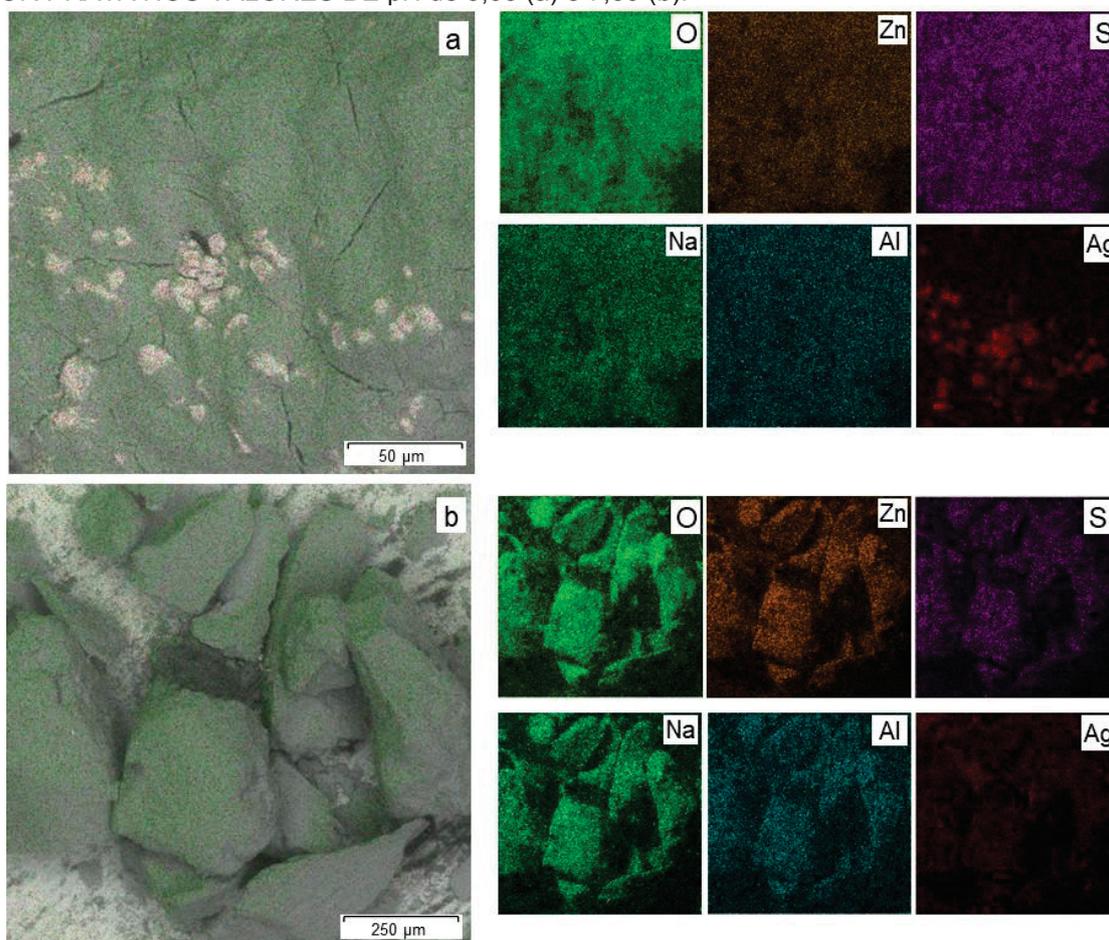
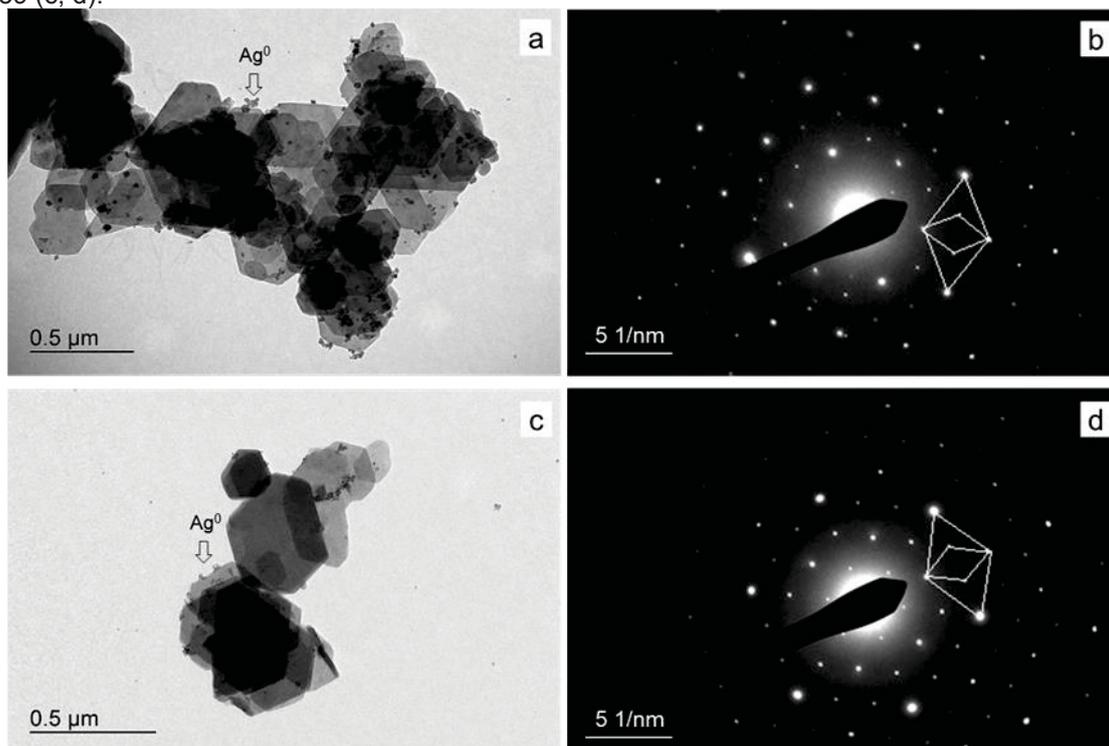
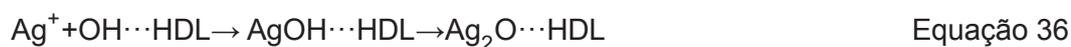


FIGURA 69 - IMAGENS DE MET E ESPECTROS DE SAED AS AMOSTRAS DE NATROGLAUCOCERINITA APÓS TROCA POR PRATA NOS VALORES DE pH de 5,55 (a, b) e 7,59 (c, d).



Ao preparar a solução de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  e corrigir o valor de pH para 5,55 com a adição de NaOH, a solução apresentava uma coloração marrom clara ao gotejar a base, mas retornando à total transparência quando era agitada, mas no pH de 7,59, a solução permaneceu na coloração marrom clara. Outros trabalhos da literatura também citam uma coloração marrom devido a redução da prata a partir da adição de NaOH, o que explicaria a presença de prata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) na superfície do material (HYNING; ZUKOSKI, 1998; YIN et al., 2002; NISHIMURA et al., 2011). Além disso, é relatado na literatura que os íons prata podem reagir com os grupos OH da superfície do HDL, produzindo  $\text{Ag}_2\text{O}$ , que pode ser reduzidos a prata metálica na presença de luz, cujas reações são descritas nas Equações 36 e 37 (CHEN et al., 2012) e, por isso, as amostras mostraram a presença de prata metálica na superfície, além dos íons prata presentes no espaço interlamelar.



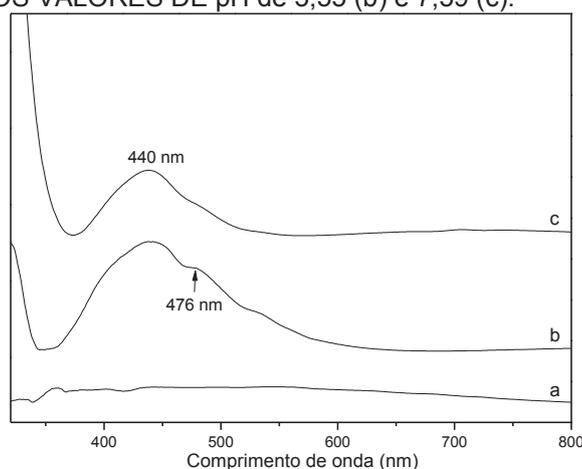
A formação de nanopartículas de prata na superfície das amostras também é evidenciada pela análise de DRUV-Vis (Figura 70). Enquanto o espectro do HDL precursor Natroglaucocerinita-Na (Fig. 70-a) estava totalmente ausente de qualquer absorção, os espectros DRUV-Vis das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Na}-\text{Ag}5$  e  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Na}-\text{Ag}7$  (Fig. 70b,c) apresentaram uma banda de absorção centrada em torno de 440 nm (ombro em 476 nm para  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Na}-\text{Ag}5$ ), atribuída à ressonância plasmônica de superfície localizada das nanopartículas de prata. Estudos relatam que bandas na faixa de 420 a 490 nm são atribuídas à presença de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$  e agregação das partículas de prata, indicando portanto, que alguns dos cátions de prata foram espontaneamente reduzidos *in situ* a nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  (BETHKE; KUNG, 1997; KOLOBOVA et al., 2014; LÓPEZ-HERNÁNDEZ et al., 2020).

Estudos envolvendo a caracterização de nanopartículas metálicas afirmam que os espectros de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  são altamente sensíveis ao tamanho de partícula, sendo que o tamanho influencia na posição da banda plasmônica no espectro de DRUV-Vis. Como mencionado, os espectros das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Na}-\text{Ag}5$  e  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Na}-\text{Ag}7$  (Figura 70) apresentaram a banda plasmônica em 440 nm e a amostra  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Na}-\text{Ag}5$  apresentou ainda um sinal em 476 nm, indicando que as nanopartículas podem apresentar diâmetros que variam entre 65 nm e 95 nm (ALVAREZ et al., 1997; EVANOFF; CHUMANOV, 2005; GLOMM, 2005; PARAMELLE et al., 2014). Contudo, a diferença entre esses valores de diâmetro e os 10 nm estimados pela análise de MET (Figura 69) pode estar atribuído ao fato de que nessas medidas, somente um região muito pequena foi avaliada o que não representa a amostra como um todo, em que provavelmente as nanopartículas estão

aglomeradas, podendo resultar em valores maiores de diâmetros e que acabam por deslocar a banda plasmônica (KESHAVARAJA; SHE; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2000; RESTREPO; VILLA, 2021). Outra possibilidade é a oxidação das partículas de prata.

Embora os espectros de DRUV-Vis não sejam quantitativos, a banda em 440 nm apresentou maior intensidade na amostra Zn<sub>2</sub>Al/Na-Ag5 do que em Zn<sub>2</sub>Al/Na-Ag7, indicando que mais partículas de Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O estavam presentes na fase obtida em pH 5,55, como também foi confirmado pelas análises de MEV/EDS.

FIGURA 70 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DAS AMOSTRAS NATROGLAUOCOCEIRINITA (a), APÓS TROCA POR PRATA NOS VALORES DE pH de 5,55 (b) e 7,59 (c).



Os resultados de ICP-OES (Tabela 26) mostram que nas amostras Zn<sub>2</sub>Al/Na-Ag5 e Zn<sub>2</sub>Al/Na-Ag7 os teores de zinco, alumínio e de enxofre se mantiveram praticamente constante, mas o teor de sódio diminuiu para 0,050 e 0,037, respectivamente, indicando a substituição do sódio intercalado por prata, conforme Equação 38.

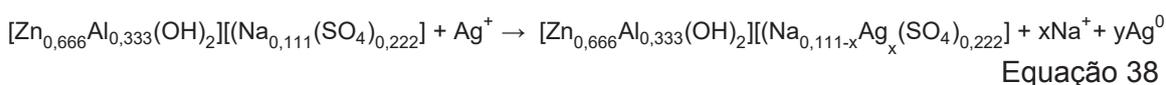


TABELA 26 - COMPOSIÇÕES OBTIDAS POR ICP-OES

Amostra	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ag <sup>+</sup>
Natroglaucocerinita-Na	0,665	0,335	0,101	0,202	0
Zn/Al/Na-Ag5	0,660	0,340	0,050	0,226	0,458
Zn/Al/Na-Ag7	0,664	0,366	0,037	0,211	0,175

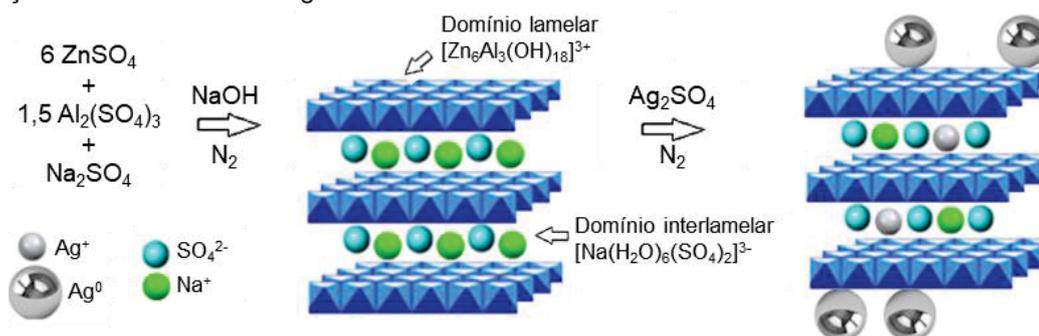
Considerando os valores obtidos na análise de ICP-OES e a reação de troca catiônica da Equação 38, o conteúdo de prata intercalada seria 0,061 para a amostra Zn<sub>2</sub>Al/Na-Ag5 e o excesso é atribuído às nanopartículas de Ag<sup>0</sup>/Ag<sub>2</sub>O, atestado pelo

MEV/EDS e DRUV-Vis. O teor de sódio em  $Zn_2Al/Na-Ag_7$  diminuiu para 0,037, indicando que mais cátions de prata foram incorporados no espaço interlamelar (0,074 na estequiometria), mas menos prata foi reduzida nas superfícies dos HDL.

Os dados de ICP-OES corroboram os dados obtidos por microscopia (MEV/EDS), sendo que a amostra de natroglaucocerinita após a reação de troca com  $Ag_2SO_4$  em pH levemente ácido ( $Zn_2Al/Na-Ag_5$ ) apresenta maior quantidade de prata do que a amostra obtida em pH levemente alcalino ( $Zn_2Al/Na-Ag_7$ ).

A Figura 71 descreve o processo de síntese do HDL natroglaucocerinita-Na e o produto obtido após as reações de troca por  $Ag_2SO_4$  ( $Zn_2Al/Na-Ag_5$  e  $Zn_2Al/Na-Ag_7$ ), indicando que os cátions de sódio intercalados no precursor foram substituídos parcialmente por cátions de prata, bem como a presença de  $Ag^0$  ou de  $Ag_2O$  na superfície do composto, como foi comprovado pelas análises realizadas.

FIGURA 71 - REPRESENTAÇÃO DA OBTENÇÃO DA NATROGLAUCOCERINITA-Na E DA REAÇÃO DE TROCA POR  $Ag_2SO_4$ .



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os HDL com estruturas equivalentes aos minerais shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaíta foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH crescente. Além do  $\text{Na}^+$  intercalado como consta nos respectivos minerais, fases contendo  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  também foram obtidas. Pela análise de DRX, as amostras apresentaram os picos basais característicos de HDL, assim como as análises morfológicas por MEV, que indicaram partículas em formato de plaquetas com hábitos hexagonais, típicos de materiais com estrutura lamelares.

Os espectros de FTIR mostraram as vibrações características dos grupamentos funcionais esperados, além de uma pequena contaminação por carbonato nas amostras de natroglaucocerinita de lítio e potássio. Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de espectro, com pequenas alterações na posição da banda característica da ligação M-O, indicando que os compostos são provavelmente isoestruturais.

Após as reações de troca aniônica, as amostras não apresentaram grandes mudanças nos padrões de DRX e nos espectros de FTIR e a efetividade da troca catiônica foi comprovada por ICP-OES, com valores de substituição que variaram entre 76% e 99%. No geral, as amostras apresentaram maiores percentuais de troca de cátions para os precursores sintetizados com potássio e menores percentuais para os sintetizados com Li, indicando que um cátion de maior raio iônico no precursor pode facilitar a troca para cátions de menor raio.

Fases de HDLs similares aos minerais shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaíta foram sintetizadas com a composição  $[\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2](\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , onde ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}$  e  $\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ). Os padrões de difração de raios-X dos cristais orientados indicaram que todas as amostras apresentaram distâncias basais próximas a 11 Å, devido à presença de ânions sulfato hidratado e cátions de metais alcalinos intercalados.

A distância basal dos compostos contendo cobalto e níquel foi pouco alterada após as reações de substituição catiônica. Além das vibrações características dos compostos, todas as amostras contendo cobalto apresentaram uma pequena contaminação por carbonato, podendo ser atribuída ao elevado valor de pH utilizado nas sínteses (próximo de 10), que favorece a entrada deste ânion. Além da capacidade de troca catiônica, os compostos Co/Al-SO<sub>4</sub> contendo sódio e lítio que foram utilizados para as reações com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  também apresentaram a capacidade de troca aniônica, além da possibilidade de realizar a troca de cátions e ânions simultaneamente.

Embora não tenham ocorrido mudanças nas morfologias dos materiais e estruturalmente foram detectadas pequenas alterações nos parâmetros basais de todos os compostos, a reação de troca catiônica ocorreu de forma efetiva, como comprovado por ICP-OES.

Os compostos  $Mn_2Al$  intercalados com nitrato, cloreto e carbonato foram obtidos e, com exceção do  $Mn_2Al/CO_3$ , os compostos apresentaram capacidade de troca aniônica por sulfato e a incorporação do metal alcalino utilizado na reação de troca iônica. Nos compostos sintetizados com cloreto e nitrato, a substituição por sulfato foi evidenciada pelas análises de DRX, cujos difratogramas de raios X apresentaram deslocamentos nos picos de difração basais e a distância obtida foi a característica de sulfato intercalado. Nas análises de FTIR, foram observadas as presenças das bandas atribuídas a ligação S-O, típicas do íon sulfato. Na análise de FTIR do composto contendo carbonato após a reação de troca de troca iônica, apresentou redução na intensidade da banda de carbonato e o surgimento das bandas atribuídas ao sulfato. Contudo, de acordo com a análise de ICP-OES, a substituição aniônica foi muito baixa e o teor de sulfato não foi o suficiente para alterar a distância basal.

As amostras que foram submetidas às reações com  $HPO_4^{2-}$  apresentaram difratograma de raios X com distâncias basais condizentes com a intercalação deste ânion, com valores próximos a 11Å. As medidas de FTIR indicaram as bandas características da ligação P-O e uma contaminação por carbonato decorrente do pH utilizado nas reações. As medidas de ICP-OES e EDS indicaram que algumas amostras ainda continham íons sulfato e que além da substituição do ânion no espaço interlamelar pode ter ocorrido adsorção do mesmo.

HDL de Cu:Al na razão molar de 2:1 intercalados com sulfato, nitrato e carbonato foram sintetizados com sucesso por co-precipitação a 50 °C, após otimização da síntese. As fases sintetizadas com sulfato e  $Na^+$  e  $K^+$  apresentaram as maiores distâncias basais (aproximadamente 11 Å), consistentes com a intercalação de ânions sulfato e cátions hidratados. O mesmo não ocorreu com o composto sintetizado com o lítio, que apresentava uma distância basal em torno de 8,9 Å, possivelmente devido à ausência de moléculas coordenadas no espaço interlamelar e ausência do processo de tratamento térmico para crescimento dos cristais.

As imagens MEV indicaram morfologia típica de HDL e a presença de partículas micrométricas ou submicrométricas e os espectros de FTIR foram semelhantes aos de outros HDLs, mostrando as bandas consistentes com os ânions intercalados. A análise de ICP-OES indicou que as fases  $Cu_2Al-SO_4/Li$  e  $Cu_2Al-SO_4/Na$  apresentaram uma composição muito próxima à da shigaite, sendo  $Cu_6Al_3(OH)_{18}[B(H_2O)_6(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ , onde ( $B = Li^+, Na^+$ ), enquanto que a fase  $Cu_2Al-SO_4/K$  tinha composição próxima a  $Cu_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(SO_4)_{0,167}$ .

Após as reações de substituição catiônica, a amostra  $Cu_2Al-SO_4/Li$  apresentou redução nos teores de sulfato e lítio, enquanto que na amostra  $Cu_2Al-SO_4/Na$  os cátions

de sódio foram quase totalmente substituídos por lítio e potássio, sem a remoção do sulfato intercalado.

HDLs intercalados com amônio e sulfato foram sintetizados e caracterizados pela primeira vez. Foram obtidas fases contendo alumínio e diferentes metais  $M^{2+}$ : Zn, Mn, Mg, Co e Cu e que apresentaram distância basal próxima a 11 Å, típica de compostos similares a shigaita-Na. Contudo, no lugar do sódio presente na estrutura da shigaita, foi intercalado o íon amônio que, em alguns casos pode ter sido parcialmente perdido durante o tratamento térmico.

As amostras apresentaram uma diminuição do teor de sulfato após as reações de substituição catiônica, indicando que também ocorreu uma substituição parcial do sulfato por carbonato. No geral as amostras sintetizadas com sódio apresentaram redução no teor do metal alcalino após as substituições por amônio, enquanto que as fases contendo amônio passaram a apresentar teores de sódio após as reações de troca.

No caso dos compostos  $Zn_2Al-SO_4/A$  ( $A=Na^+$  ou  $NH_4^+$ ), as reações se mostraram reversíveis. Já no caso de  $Mn_2Al-SO_4/A$ , a troca só ocorreu de  $NH_4^+$  para  $Na^+$ , obtendo-se um valor da distância basal próxima ao composto shigaita. O composto  $CoAl-SO_4/A$  após as trocas  $NH_4^+-Na^+$  e  $Na^+-NH_4^+$  apresentaram a mesma fase com distância basal de 10,95 Å, com distância intermediária entre os precursores ( $CoAl-SO_4/Na= 11,10$  Å e  $CoAl-SO_4/NH_4= 10,85$  Å), sugerindo uma troca parcial dos cátions e a formação de uma fase intermediária  $CoAl-SO_4/Na/NH_4$ .

Devido a possível perda de amônio durante o processo de maturação dos cristais, a melhor alternativa para obter fases contendo amônio seria através das reações de substituição utilizando fases sintetizadas com sulfato e metal alcalino.

O HDL com composição  $[Zn_6Al_3(OH)_{18}][Na(H_2O)_6(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  foi utilizado para reações de troca catiônica de sódio por íons prata. Duas dispersões do sólido foram mantidas em agitação com um excesso de  $Ag_2SO_4$  e dois valores de pH diferentes e em ambas as reações, as amostras apresentaram substituição parcial de  $Na^+$  por  $Ag^+$  e a morfologia dos cristais foi preservada, bem como o teor de metais e enxofre.

Após as reações de troca, os padrões de difração de raios X indicaram um pequeno aumento das distâncias basais passando de 11,15 para 11,21 Å, enquanto os espectros de FTIR eram quase idênticos. Além disso, durante as reações, parte do  $Ag^+$  foi reduzida a partículas nanométricas de  $Ag^0$ , e aderida na superfície do material, conforme observado nas análises de MEV. MET e DRUV-Vis. Os materiais obtidos têm a composição  $Zn_{0,666}Al_{0,333}(OH)_2[Na_{0,111-x}Ag^+_x(SO_4)_{0,222}]$ , sendo possível variar o teor de  $Ag^+$  intercalada e de  $Ag^0$  variando fatores como a concentração de  $Ag_2SO_4$  em solução, o pH da dispersão e o tempo da reação.

Esta é a primeira vez que um HDL intercalado com  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  e com nanopartículas de prata metálica foi relatado, abrindo novas perspectivas de uso como materiais híbridos multifuncionais como agentes antibacterianos, catalisadores e na área biomédica e aplicações farmacológicas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades de diferentes fases dos hidróxidos duplos lamelares sintetizados com sulfato e outros ânions como o carbonato, o vanadato e molibdato, para a verificação da intercalação de cátions.

Avaliar a possibilidade de reações de troca catiônica envolvendo a substituição do metal alcalino por metais alcalinos terrosos e para cátions com maior raio iônico como rubídio e cézio, bem como a síntese direta de compostos intercalados com sulfato e estes cátions.

Estudar HDLs intercalados com lítio utilizando análises eletroquímicas para avaliar a possibilidade de aplicação destes compostos em pilhas e baterias.

Estudar a possibilidade de aplicação em materiais estímulos responsivos para liberação de materiais anticorrosivos para a proteção de superfícies metálicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, I. A. M. et al. Formation of green rust sulfate: A combined in situ time-resolved X-ray scattering and electrochemical study. **Langmuir**, v. 26, p. 6593–6603, 2010.
- AISAWA, S. et al. Synthesis and thermal decomposition of Mn-Al layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 167, p. 152–159, 2002.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34–37, 2002.
- ALEJANDRE, A. et al. Preparation and study of Cu-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 939–948, 1999.
- ALEJANDRE, A. et al. Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 30, p. 195–207, 2001.
- ALVAREZ, M. M. et al. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 3706–3712, 1997.
- BABAY, S.; TOUMI, M. Comparison of Different Synthesis Ways for Mg –Al- Layered Double Hydroxides (LDH), Effects of Ultrasound Treatment and Characterization of the Structural Phases by Rietveld Refinement. **Journal of Nanotechnology and Materials Science**, v. 4, p. 53–61, 2017.
- BADREDDINE, M. et al. Chloride-hydrogenophosphate ion exchange into the zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 52, p. 235–239, 1998.
- BADREDDINE, M. et al. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 38, p. 391–395, 1999.
- BASU, D. et al. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 594–626, 2014.
- BERNER, S. et al. Cu/Al and Cu/Cr based layered double hydroxide nanoparticles as adsorption materials for water treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 134–140, 2018.
- BESSERGUENEV, A. V. et al. Synthesis and Structure of the Gibbsite Intercalation Compounds  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$   $\{\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3\}$  and  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  Using Synchrotron X-ray and Neutron Powder Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 1, p. 241–247, 1997.
- BETHKE, K. A.; KUNG, H. H. Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 93–102, 1997.
- BHOJARAJ, J. A.; KOLINJAVADI, M. R.; RAJAMATHI, M. Solvent-Mediated and mechanochemical methods for anion exchange of carbonate from Layered Double Hydroxides using ammonium salts. **ACS Omega**, 2019.
- BINI, M. et al. Hybrid compounds for improving drugs solubility: synthesis, physico-chemical and pharmaceutical characterization of Nimesulide-LDH. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 272, p. 131–137, 2019.
- BINI, M. et al. Layered double hydroxides intercalated with fluoride and methacrylate anions as multifunctional filler of acrylic resins for dental composites. **Applied Clay Science**, v. 197, p. 105796, 2020.
- BOEHM, H.-P.; STEINLE, J.; VIEWEGER, C.  $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , New layer compounds

capable of anion exchange and intracrystalline swelling. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 16, p. 265–266, 1977.

BONACCORSI, E.; MERLINO, S.; ORLANDI, P. Zincalstibite, a new mineral, and cualstibite: Crystal chemical and structural relationships. **American Mineralogist**, v. 92, p. 198–203, 2007.

BOURAGBA, F. Z. et al. Effect of intercalated anions on the electrical and dielectric properties of NiAl-X layered double hydroxide (X=CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>): investigation by impedance spectroscopy. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, p. 1–11, 2020.

BRINDLEY, G. W. Motukoreaite additional data and comparison with related minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 43, p. 337–340, 1979.

BUDHYSUTANTO, W. N. et al. Chemical composition and interlayer arrangement of polytype 3R2 Mg-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 374–380, 2011.

BUDHYSUTANTO, W. N. et al. Stability of polytypes 3R2 Mg-Al Layered Double Hydroxides towards various anions. **Applied Clay Science**, v. 62–63, p. 27–31, 2012.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, n. June 2018, p. 494–506, 2019.

CARDOSO, W. DA S.; GUSHIKEM, Y. Preparação de compostos lamelares: Síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas, um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 723–726, 2005.

CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**, v. 98, p. 73–84, 1997.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.

CHAKRABORTY, S. et al. Synthesis of Cu-Al LDH nanofluid and its application in spray cooling heat transfer of a hot steel plate. **Powder Technology**, v. 335, p. 285–300, 2018.

CHANG, Z. et al. Synthesis of [Zn-Al-CO<sub>3</sub>] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 2766–2777, 2005.

CHEN, C. et al. Silver nanoparticles deposited layered double hydroxide nanoporous coatings with excellent antimicrobial activities. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 780–787, 2012.

CHEN, Y. et al. Acid-salt treated CoAl layered double hydroxide nanosheets with enhanced adsorption capacity of methyl orange dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 548, p. 100–109, 2019.

CHITRAKAR, R. et al. Synthesis and bromate reduction of sulfate intercalated Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides. **Separation and Purification Technology**, v. 80, p. 652–657, 2011.

CHRISTIANSEN, B. C. et al. Composition and structure of an iron-bearing , layered double hydroxide (LDH) - Green rust sodium sulphate. **Geochimica**, v. 73, p. 3579–3592, 2009.

CHRISTIANSEN, B. C. et al. Incorporation of monovalent cations in sulfate green rust. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 8887–8894, 2014.

CHUBAR, N. et al. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 245, n. April, p. 62–80, 2017.

CONCEIÇÃO, L. et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077–1081, 2007.

CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J. Basic Properties of  $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$  Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 883–892, 1995.

COOPER, M. A.; HAWTHORNE, F. C. The crystal structure of shigaite,  $[AlMn_{2+2}(OH)_6]_3(SO_4)_2Na(H_2O)_6\{H_2O\}_6$ , A hydrotalcite-group mineral. **The Canadian Mineralogist**, v. 34, p. 91–97, 1996.

COSTANTINO, U. et al. Intercalation and grafting of hydrogen phosphates and phosphonates into synthetic hydrotalcites and a.c.-conductivity of the compounds thereby obtained. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 203–212, 1997.

COSTANTINO, U. et al. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 1, p. 1439–1446, 1998.

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

CUCHET, S. Second occurrence of camérolaite,  $Cu_4Al_2[(HSbO_4,SO_4)](OH)_{10}(CO_3)\cdot 2H_2O$ , Val d'Anniviers, Valais, Switzerland. **Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen**, v. 75, p. 283–284, 1995.

DA SILVA, V.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 821–830, 2014.

DE SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>). **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 122–127, 2013.

DELICHEVA, Z. et al. Thermal decomposition of bromine gordaite:  $NaZn_4(OH)_6(SO_4)Br\cdot 6H_2O$ . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, p. 2233–2240, 2019.

DI BITETTO, A. et al. Carbonate–Hydrogenocarbonate Coexistence and Dynamics in Layered Double Hydroxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 6104–6112, 2017.

DIAS, A.; CUNHA, L.; VIEIRA, A. C. Synthesis and properties of  $A_6B_2(OH)_{16}Cl_2\cdot 4H_2O$  (A= Mg, Ni, Zn, Co, Mn and B= Al, Fe) materials for environmental applications. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1346–1351, 2011.

DINES, M. B. Intercalation in layered compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 51, n. 4, p. 221–223, 1974.

DO AMARAL, L. F. M.; DE FREITAS, R. A.; WYPYCH, F. K-shigaite-like layered double hydroxide particles as Pickering emulsifiers in oil/water emulsions. **Applied Clay Science**, v. 193, p. 105660, 2020.

ENNADI, A. et al. X-ray diffraction pattern simulation for thermally treated [Zn-Al-Cl] layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 152, p. 568–572, 2000.

EVANOFF, D. D.; CHUMANOV, G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. **ChemPhysChem**, v. 6, p. 1221–1231, 2005.

FARAMAWY, S. et al. The activity of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrogen- containing anions towards the removal of carbon dioxide from natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 54, p. 72–82, 2018.

FEDEL, M. et al. Effect of the synthesis parameters of in situ grown Mg-Al LDHs on the filiform corrosion susceptibility of painted AA5005. **Electrochimica Acta**, v. 381, p. 138288, 2021.

FORANO, C. et al. Layered Double Hydroxide. In: **Handbook of Clay Science**. [s.l.] Elsevier Science, 2006. p. 1246.

FRAGOSO, J. et al. Insight into the role of copper in the promoted photocatalytic removal of NO using Zn<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. **Chemosphere**, v. 275, n. 2, p. 130030, 2021.

FROST, R. L. et al. Infrared spectroscopic study of natural hydrotalcites carboydite and hydrohonessite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 3313–3319, 2003.

FROST, R. L. et al. Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H – Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>[CO<sub>3</sub>].4H<sub>2</sub>O. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 187–191, 2014.

FROST, R. L. et al. A Raman and infrared spectroscopic study of the sulphate mineral. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 232–236, 2015.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T. Infrared emission spectroscopic study of brucite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 2195–2205, 1999.

GLOMM, W. R. Functionalized gold nanoparticles for applications in bionanotechnology. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, p. 389–414, 2005.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GOMEZ, N. A. G. et al. Composites of polyethylene and layered cobalt hydroxide salts as potential ultraviolet radiation absorbers. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 1, p. 255–273, 2020.

GOMEZ, N. A. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites of polyethylene and ternary ( Mg + Zn/Al) layered double hydroxide modified with an organic UV absorber. **Journal of Polymer Research**, v. 26, p. 1–10, 2019.

GUO, X.; YIN, P.; YANG, H. Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/Al(OH)<sub>3</sub> nanosheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, p. 123–133, 2018.

HANSEN, H. C. B.; BORGGAARD, O. K.; SØRENSEN, J. Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 12, p. 2599–2608, 1994.

HATAMI, H.; FOTOVAT, A.; HALAJNIA, A. Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 333–341, 2018.

HAWTHORNE, F. C.; COOPER, M. A. The crystal structure of chalcoalumite: mechanisms of Jahn-Teller-driven distortion in [6]Cu<sup>2+</sup> -containing oxysalts. **Mineralogical Magazine**,

v. 77, p. 2901–2912, 2013.

HE, J. et al. Preparation of Layered Double Hydroxides. **Struct Bond**, v. 119, p. 89–119, 2006.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, n. 90, p. 33–72, 1990.

HERNANDEZ-MORENO, M. J. et al. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 12, p. 34–38, 1985.

HICKEY, L.; KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 4347–4355, 2000.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química** *Química Nova*, 1995.

HONG, N. et al. Co-precipitation synthesis of reduced graphene oxide/NiAl-layered double hydroxide hybrid and its application in flame retarding poly(methyl methacrylate). **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 657–664, 2014.

HONG, X. et al. Enhanced phosphate removal under an electric field via multiple mechanisms on MgAl-LDHs/AC composite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 836, p. 16–23, 2019.

HOU, X. et al. Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides. **American Mineralogist**, v. 88, p. 167–179, 2003.

HUANG, Q. et al. The effect of ZnAl-LDHs-CO<sub>3</sub> on the corrosion behaviour of Zn-5Al alloys in 3.5wt.% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 179, p. 109165, 2021.

HUMINICKI, D. M. C.; HAWTHORNE, F. C. Nikischerite: a new mineral.PDF. **The Mineralogical Record**, v. 34, p. 155–158, 2003.

HYNING, D. L. VAN; ZUKOSKI, C. F. Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles. **Langmuir**, v. 14, p. 7034–7046, 1998.

INAYAT, A.; KLUMPP, M.; SCHWIEGER, W. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 4, p. 452–459, 2011.

IYI, N. et al. Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: Enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 2926–2932, 2004.

JAERGER, S. **Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos lamelares coloridos, intercalados com surfactantes aniônicos**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2017.

JAERGER, S.; WYPYCH, F. Thermal and flammability properties influenced by Zn/Al, Co/Al, and Ni/Al layered double hydroxide in low-density polyethylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48737, p. 1–14, 2019.

JENSEN, N. D. et al. Synthesis and Structural Characterization of a Pure ZnAl<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2.6H<sub>2</sub>O Layered Double Hydroxide. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 6114–6122, 2019.

KAMEDA, T. et al. Dehydrochlorination behavior of a chloride ion-intercalated hydrotalcite-like compound during thermal decomposition. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 173–179,

2007.

KAMEDA, T. et al. Elimination behavior of nitrogen oxides from a NO<sub>3</sub>--intercalated Mg-Al layered double hydroxide during thermal decomposition. **Thermochemica Acta**, v. 499, p. 106–110, 2010.

KAMEDA, T.; FUBASAMI, Y.; YOSHIOKA, T. Thermal decomposition of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-intercalated Mg-Al layered double hydroxide: Elimination behavior of sulfur oxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, p. 641–646, 2012.

KANG, H. et al. Well-crystallized CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-type LiAl-LDH from urea hydrolysis of an aqueous chloride solution. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 24, p. 3859–3865, 2012.

KARAMI, Z. et al. Curing epoxy with Mg-Al LDH nanoplatelets intercalated with carbonate ion. **Progress in Organic Coatings**, v. 136, n. July, p. 105278, 2019.

KARELIN, A. I.; KAYUMOV, R. R.; DOBROVOLSKY, Y. A. FTIR spectroscopic study of the interaction between NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and DMSO in Nafion. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 215, p. 381–388, 2019.

KESHAVARAJA, A.; SHE, X.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS. Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, p. L1–L9, 2000.

KHALDI, M. et al. New Varieties of Zinc-Chromium-Sulfate Lamellar Double Hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 130, n. 1, p. 66–73, 1997.

KHALDI, M. et al. A new strategy for synthesis of different varieties of sulphate intercalated zinc-chromium lamellar double hydroxides. **Annales de Chimie Science des Matériaux**, v. 23, p. 337–340, 1998.

KHAN, A. I. et al. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide. **Chemical Communications**, v. 1, p. 2342–2343, 2001.

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3191–3198, 2002.

KLOPROGGE, J. T. et al. Infrared and Raman study of interlayer anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> in Mg/Al-hydrotalcite. **American Mineralogist**, v. 87, p. 623–629, 2002.

KLOPROGGE, J. T. et al. Characterization of intercalated Ni/Al hydrotalcites prepared by the partial decomposition of urea. **Crystal Growth and Design**, v. 6, p. 1533–1536, 2006.

KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 967–974, 2004.

KLOPROGGE, J. T.; HICKEY, L.; FROST, R. L. The effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydrotalcite: a spectroscopic study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p. 99–109, 2005.

KOILRAJ, P. et al. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 111–118, 2013.

KOLOBOVA, E. et al. Formation of silver active states in Ag/ZSM-5 catalysts for CO oxidation. **Fuel**, v. 138, p. 65–71, 2014.

KOSOVA, N. V.; DEVYATKINA, E. T.; KAICHEV, V. V. Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides:

Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition. **Journal of Power Sources**, v. 174, p. 735–740, 2007.

KOVANDA, F. et al. Thermal behaviour of Cu-Mg-Mn and Ni-Mg-Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides. **Applied Clay Science**, v. 28, n. 1- 4 SPEC. ISS., p. 121–136, 2005.

KRIVOVICHEV, S. V. et al. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. I. Quintinite-2H-3c from the Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, Russia. **Mineralogical Magazine**, v. 74, p. 821–832, 2010.

LE BAIL, C.; THOMASSIN, J.-H.; TOURAY, J.-C. Hydrotalcite-like solid solutions with variable  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  contents at 50 °C. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 14, p. 377–382, 1987.

LEGROURI, A. et al. Influence of pH on the synthesis of the Zn-Al-nitrate layered double hydroxide and the exchange of nitrate by phosphate ions. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, p. 1077–1079, 1999.

LEI, Q. K. et al. Towards ultra-stable lithium metal batteries: Interfacial ionic flux regulated through LiAl LDH-modified polypropylene separator. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125187, 2020.

LI, K. W. et al. The pH effects on the formation of Ni/Al nitrate form layered double hydroxides (LDHs) by chemical precipitation and hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, p. 223–229, 2010.

LI, L. et al. Facile synthesis of NiAl layered double hydroxide nanoplates for high-performance asymmetric supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 803–812, 2017.

LIN, W. et al. Superior performance asymmetric supercapacitors based on flake-like Co/Al hydrotalcite and graphene. **Electrochimica Acta**, v. 143, p. 331–339, 2014.

LIU, C. et al. Phosphate capture by ultrathin MgAl layered double hydroxide nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 177, p. 82–90, 2019.

LIU, J. et al. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. **Powder Technology**, v. 253, p. 41–45, 2014.

LÓPEZ-HERNÁNDEZ, I. et al. Evaluation of the silver species nature in Ag-ITQ2 zeolites by the CO oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 345, p. 22–26, 2020.

LOPEZ, T. et al. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. **Langmuir**, v. 12, p. 189–192, 1996.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.

LUNDEHØJ, L. et al. Atomic Level Understanding of orthophosphate adsorption by magnesium aluminum-layered Double Hydroxides-A multitechnique study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 24039–24050, 2019.

LV, L. et al. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl- $\text{CO}_3$  layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1130–1137, 2008.

MADHURAMBAL, G. et al. Thermal and FTIR spectral studies of various proportions of zinc magnesium ammonium sulfate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, p.

1031–1037, 2013.

MAGAGULA, B.; NHLAPO, N.; FOCKE, W. W. Mn<sub>2</sub>Al-LDH- and Co<sub>2</sub>Al-LDH-stearate as photodegradants for LDPE film. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 947–954, 2009.

MAHJOUBI, F. Z. et al. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, p. 90–100, 2017.

MAJZLAN, J. et al. Vibrational, X-ray absorption, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit at Iron Mountain, California. **Chemical Geology**, v. 284, p. 296–305, 2011.

MANTOVANI, K. M. et al. Oxidation catalyst obtained by the immobilization of layered double hydroxide/Mn(III) porphyrin on monodispersed silica spheres. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 9, p. 3068–3073, 2018.

MARANGON, A. A. DOS S. **Compósitos de PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2008.

MARANGONI, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2009.

MÁRQUEZ ZAVALÍA, F. M.; PEDREGOSA, J. C. Cianotriquita y carbonatocianotriquita de mina Capillitas, Catamarca. v. 49, n. January 1994, p. 353–358, 1994.

MENG, Z. et al. Structure, molecular simulation, and release of a spirin from intercalated Zn–Al-layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 135, p. 339–345, 2015.

MERLINO, S.; ORLANDI, P. Carraraite and zaccagnaite, two new minerals from the Carrara marble quarries: Their chemical compositions, physical properties, and structural features. **American Mineralogist**, v. 86, p. 1293–1301, 2001.

MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 5201–5207, 1990.

MILLS, S. J. et al. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 76, n. 5, p. 1289–1336, 2012a.

MILLS, S. J. et al. Zincalstibite-9 R: the first nine-layer polytype with the layered double hydroxide structure-type. **Mineralogical Magazine**, v. 76, p. 1337–1345, 2012b.

MILLS, S. J. et al. The crystal structure of camerolaite and structural variation in the cyanotrichite family of merotypes. **Mineralogical Magazine**, v. 78, n. 7, p. 1527–1552, 2014.

MILLS, S. J. et al. The crystal structure of cyanotrichite. **Mineralogical Magazine**, v. 79, n. 2, p. 321–335, 2015.

MILLS, S. J. et al. Multidimensional structural variation in the cyanotrichite family of merotypes: Camerolaite-3b-F1. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 73, p. 950–955, 2017.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.

MIYATA, S.; OKADA, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their

physicochemical properties - The systems  $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$  and  $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$ . **Clays and Clay Minerals**, v. 25, p. 14–18, 1977.

MOHANAMBE, L.; VASUDEVAN, S. Anionic clays containing anti-inflammatory drug molecules: Comparison of molecular dynamics simulation and measurements. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 15651–15658, 2005.

NAKAGAKI, S. et al. Recent advances in solid catalysts obtained by metalloporphyrins immobilization on layered anionic exchangers: New catalytic results. **Molecules**, v. 21, n. 291, p. 1–25, 2016.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. United States of America: John Wiley & Sons, 1986.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Handbook of Vibrational Spectroscopy. In: **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. [s.l.: s.n.]. p. 1872–1892.

NAZARALY, M. et al. Synthesis and characterization of  $Ce^{IV}(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1075–1078, 2006.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 105–115, 1998.

NISHIMURA, S. et al. Role of base in the formation of silver nanoparticles synthesized using sodium acrylate as a dual reducing and encapsulating agent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 20, p. 9335–9343, 2011.

NUNES, L. M.; AIROLDI, C. Hidrogenofosfato de titânio lamelar: Síntese, troca iônica e intercalação. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 799–807, 2001.

OLIVER, B. G.; DAVIS, A. R. Vibrational spectroscopic studies of aqueous alkali metal bicarbonate and carbonate solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 51, p. 698–702, 1973.

PALMER, S. J.; FROST, R. L.; NGUYEN, T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 250–267, 2009.

PARAMELLE, D. et al. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. **Analyst**, v. 139, p. 4855–4861, 2014.

PEAK, D.; FORD, R. G.; SPARKS, D. L. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 289–299, 1999.

PRING, A.; SLADE, P. G.; BIRCH, W. D. Shigaite from Iron Monarch, South Australia. **Mineralogical Magazine**, v. 56, p. 417–419, 1992.

RAADE, G.; ELLIOTT, C. J.; DIN, V. K. New data on glaucocerinite. **Mineralogical Magazine**, v. 49, p. 583–590, 1985.

RADHA, S. et al. Polytype transformations in the  $SO_4^{2-}$  containing layered double hydroxides of zinc with aluminum and chromium: the metal hydroxide layer as a structural synthon. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, v. 636, p. 2658–2664, 2010.

RADHA, S. et al. Relative humidity-induced reversible hydration of sulfate intercalated layered double hydroxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 62, n. 1, p. 53–61, 2014.

RADHA, S.; KAMATH, P. V. Polytypism in sulfate-intercalated layered double hydroxides

of Zn and M(III) (M= Al, Cr): Observation of cation ordering in the metal hydroxide layers. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 4834–4841, 2013.

RESTREPO, C. V.; VILLA, C. C. Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents, and dependence on size and shape: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 15, p. 100428, 2021.

RODGERS, K. A. et al. Motukoreaite, a new hydrated carbonate, sulphate, and hydroxide of Mg and Al from Auckland, New Zealand. **Mineralogical Magazine**, v. 41, p. 389–90, 1977.

ROJAS, R. et al. Influence of carbonate intercalation in the surface-charging behavior of Zn-Cr layered double hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 303–308, 2010.

ROMANO, R.; RUIZ, A. I.; ALVES, O. L. Multiple-step preparation and physicochemical characterization of crystalline  $\alpha$ -germanium hydrogenphosphate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 1520–1528, 2004.

ROONASI, P.; HOLMGREN, A. An ATR-FTIR study of sulphate sorption on magnetite; rate of adsorption, surface speciation, and effect of calcium ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 27–32, 2009.

SAID, S. et al. Pristine Cu (Co)/Fe layered double hydroxides (Co(Cu)/Fe-LDH) as active catalysts for the transalkylation of toluene to trimethylbenzenes. **Molecular Catalysis**, v. 445, p. 213–222, 2018.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO<sub>3</sub>: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. **Cerâmica**, v. 57, p. 274–280, 2011.

SARP, H.; PERROUD, P. Camerolaite Cu<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>[HSbO<sub>4</sub>,SO<sub>4</sub>](OH)<sub>10</sub>(CO<sub>3</sub>).2H<sub>2</sub>O, a new mineral from Cap Garonne mine, Var, France. **Neues Jahrbuch für Mineralogie**, v. 11, p. 481–486, 1991.

SCARLAT, O.; ZAHARESCU, M. Thermal studies in CuO-Cu<sub>2</sub>O-SnO<sub>2</sub> system at two oxygen pressures, as observed by DTA/TG experiments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 68, p. 851–860, 2002.

SECCO, E. A. Spectroscopic properties of SO<sub>4</sub> (and OH) in different molecular and crystalline environments. I. Infrared spectra of Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>, Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>OSO<sub>4</sub>, and Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 66, p. 329–336, 1988.

SERNA, C. J.; RENDON, J. L.; IGLESIAS, J. E. Crystal-Chemical study of layered [Al<sub>2</sub>Li(OH)<sub>6</sub>]+X·nH<sub>2</sub>O. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, p. 180–184, 1982.

SHAFIEI, S. S. et al. Synthesis and characterisation of nanocrystalline Ca-Al layered double hydroxide {[Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O}: in vitro study. **Advances in Applied Ceramics**, v. 112, n. 1, p. 59–65, 2013.

SHAFIGH, M.; HAMIDPOUR, M.; FURRER, G. Zinc release from Zn-Mg-Fe(III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 135–142, 2019.

SHAMIM, M.; DANA, K. Intercalation of LDH NO<sub>3</sub> with short-chain intercalants. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 25, p. 1–12, 2019.

SHIMAMURA, A. et al. Direct observation of grafting interlayer phosphate in Mg/Al layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 186, p. 116–123, 2012a.

SHIMAMURA, A. et al. Complete desorption of interlayer hydrogen phosphate in Mg/Al-layered double hydroxides by means of anion exchange with 1-octanesulfonate. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1142–1147, 2012b.

SIMON, L. et al. Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 327–334, 2003.

SMALENSKAITE, A. et al. A comparative study of co-precipitation and sol-gel synthetic approaches to fabricate cerium-substituted Mg-Al layered double hydroxides with luminescence properties. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 175–183, 2017.

SMALENSKAITE, A. et al. Sol-gel synthesis and characterization of hybrid inorganic-organic Tb(III)-terephthalate containing layered double hydroxides. **Optical Materials**, v. 80, p. 186–196, 2018.

SOTILES, A. R. et al. Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations  $(A(H_2O)_6)[M_2+6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M_2+ = Mn, Mg, Zn$ ;  $A+ = Li, Na, K$ ). **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, p. 531–540, 2019.

SOTILES, A. R.; WYPYCH, F. Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions. **Chemical Communications**, v. 55, p. 7824–7827, 2019.

STAAL, L. B. et al. Competitive reactions during synthesis of zinc aluminum layered double hydroxides by thermal hydrolysis of urea. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 21795–21806, 2017.

STEPANOVA, L. N. et al. SEM study of the surface morphology and chemical composition of the MgAl- and MgGa-layered hydroxides in different steps of platinum catalysts Pt/Mg(Al, Ga)Ox synthesis. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 267–273, 2018.

SUN, Z. et al. Synthesis and Adsorption Properties of Ca-Al Layered Double Hydroxides for the Removal of Aqueous Fluoride. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 23, p. 1–7, 2017.

SUZUKI, J.; ITO, M.; SUGIURA, T. A new copper sulfate-carbonate hydroxide hydrate mineral  $(Mn, Ni, Cu)_8(SO_4)_4(CO_3)(OH)_6 \cdot 48H_2O$ , from Nakauri, Aichi Prefecture, Japan. **Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists**, v. 71, p. 183–192, 1976.

SZABADOS, M. et al. Ultrasonically-assisted mechanochemical synthesis of zinc aluminate spinel from aluminium-rich layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 272, p. 227–233, 2019.

TAMMARO, L. et al. Effect of layered double hydroxide intercalated with fluoride ions on the physical, biological and release properties of a dental composite resin. **Journal of Dentistry**, v. 42, p. 60–67, 2014.

TAYLOR, H. F. W. Crystal structures of some double hydroxide minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 39, p. 377–389, 1973.

THEISS, F. L. et al. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 356–368, 2014.

THEISS, F. L.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Iodide removal using LDH technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 300–309, 2016.

- VIEIRA, D. DO C.; CARDOSO, C. X.; DURAN, R. M. Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  dopada com  $\text{CuO}$ . **Química Nova**, v. 32, p. 1704–1709, 2009.
- VOGELS, R. J. M. J.; KLOPROGGE, J. T.; GEUS, J. W. Homogeneous forced hydrolysis of aluminum through the thermal decomposition of urea. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 86–93, 2005.
- WACHOWIAK, J.; PIECZKA, A. Motukoreaite from the Kłodawa Salt Dome, Central Poland. **Mineralogical Magazine**, v. 80, n. 2, p. 277–289, 2016.
- WANG, H. et al. Synthesis of  $\text{CuNiSn}$  LDHs as highly efficient Fenton catalysts for degradation of phenol. **Applied Clay Science**, v. 186, p. 105433, 2020.
- WANG, H.; ZHENG, C.; LI, F. Biopolymer-induced microstructure-controlled fabrication of Ni-Al layered double hydroxide films. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 633–640, 2010.
- WANG, L. et al. Partially dehydrated zinc hydroxide sulfate nanoplates reinforced coating for corrosion protection. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 8–22, 2019.
- WANG, X. et al. Self-assembly of Ni-Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 4383–4390, 2013.
- WITZKE, T. **Natroglaucocerinite, a new mineral from Laurion, Greece**. [s.l.: s.n.].
- WITZKE, T.; RAADE, G. Zincowoodwardite,  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2] [(\text{SO}_4)_x/2 (\text{H}_2\text{O})_n]$ , a new mineral of the hydrotalcite group. **Neues Jahrbuch für Mineralogie**, p. 455–465, 2000.
- WIYANTOKO, B. et al. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry**, v. 17, p. 21–26, 2015.
- WOO, M. A. et al. Phosphate-intercalated CaFe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 171–176, 2011.
- WU, L. et al. Formation of high crystalline LDH sludge for removing Cu and Zn from wastewater by controlled double-jet precipitation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 19665–19675, 2019.
- WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: Doze anos depois. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1220–1226, 2014.
- WYPYCH, F.; SCHREINER, W. H.; MARANGONI, R. Covalent grafting of ethylene glycol and glycerol into brucite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 180–184, 2002.
- XIA, S. J. et al. Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2610–2619, 2008.
- XU, J. et al. Effect of MgAl- $\text{NO}_2$  LDHs inhibitor on steel corrosion in chloride-free and contaminated simulated carbonated concrete pore solutions. **Corrosion Science**, v. 176, p. 108940, 2020.
- XUE, T. et al. Adsorption of acid red from dye wastewater by  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$  LDHs and the resource of adsorbent sludge as nanofiller for polypropylene. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 99–104, 2014.

YANG, K. et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 124, p. 36–42, 2014.

YANG, Y. et al. Transformation mechanism of magnesium and aluminum precursor solution into crystallites of layered double hydroxide. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 81–87, 2012.

YASAEI, M. et al. Synthesis and characterization of Zn/Al-LDH@SiO<sub>2</sub> nanohybrid: Intercalation and release behavior of vitamin C. **Materials Science and Engineering C**, v. 103, p. 109816, 2019a.

YASAEI, M. et al. Synthesis and characterization of ZnAl-NO<sub>3</sub>(-CO<sub>3</sub>) layered double hydroxide: A novel structure for intercalation and release of simvastatin. **Applied Surface Science**, v. 467–468, p. 782–791, 2019b.

YIN, Q. et al. A new family of rechargeable batteries based on halide ions shuttling. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124376, 2020.

YIN, Y. et al. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 522–527, 2002.

YUAN, X. et al. Photocatalytic Cr(VI) reduction by mixed metal oxide derived from ZnAl layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 168–174, 2017.

ZAMARREÑO, I. et al. Motukoreaite: A common alteration product in submarine basalts. **American Mineralogist**, v. 74, p. 1054–1058, 1989.

ZARBIN, A. J. G.; DAVANZO, C. U. Reações de intercalação em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lamelar: uma experiência de estado sólido para a graduação. **Química Nova**, v. 18, n. 5, p. 494–499, 1995.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZEGEYE, A. et al. Formation of hydroxysulphate green rust 2 as a single iron(II-III) mineral in microbial culture. **Geomicrobiology Journal**, v. 22, p. 389–399, 2005.

ZHANG, F.; HOU, W. Mechano-hydrothermal preparation of Li-Al-OH layered double hydroxides. **Solid State Sciences**, v. 79, p. 93–98, 2018.

ZHANG, G. Y.; PEAK, D. Studies of Cd(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface by ATR-FTIR spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 2158–2169, 2007.

ZHANG, H.; WEN, X.; WANG, Y. Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc-iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 1636–1647, 2007.

ZHANG, L. H. et al. Cu-Zn-(Mn)-(Fe)-Al layered double hydroxides and their mixed metal oxides: Physicochemical and catalytic properties in wet hydrogen peroxide oxidation of phenol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 5959–5968, 2010.

ZHANG, N.; ZHANG, L.; SUN, D. Influence of Emulsification Process on the Properties of Pickering Emulsions Stabilized by Layered Double Hydroxide Particles. **Langmuir**, v. 31, p. 4619–4626, 2015.

ZHANG, Q. et al. Systematic screening of layered double hydroxides for phosphate removal and mechanism insight. **Applied Clay Science**, v. 174, p. 159–169, 2019.

ZHITOVA, E. S. et al. Dritsite,  $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a new gibbsite-based hydrotalcite supergroup mineral. **Minerals**, v. 9, p. 492, 2019.

ZHOU, H. et al. Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solutions by a Novel Layered Double Hydroxide FeMnMg-LDH. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, p. 78, 2018.

ZHOU, H.; JIANG, Z.; WEI, S. A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for  $\text{Pb}^{2+}$  ions in water. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 29–37, 2018.

ZHOU, J. et al. Distribution of OH bond to metal-oxide in  $\text{Mg}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}$ -layered double hydroxide ( $x=0-1.5$ ): Its role in adsorption of selenate and chromate. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 383–389, 2015.

ZHOU, Y. et al. Implanting cation vacancies in Ni-Fe LDHs for efficient oxygen evolution reactions of lithium-oxygen batteries. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 285, p. 119792, 2021.

ZIEGENHEIM, S. et al. Cu(II)Cr(III)-LDH: synthesis, characterization, intercalation properties and a catalytic application. **Chemical Papers**, v. 72, p. 897–902, 2018.

ZUO, J. et al. Preparation of MgAl layered double hydroxides intercalated with nitrite ions and corrosion protection of steel bars in simulated carbonated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 152, p. 120–129, 2019.

**APÊNDICE 1: HISTÓRICO ACADÊMICO****Disciplinas cursadas****2017**

Tópicos especiais em química I – Materiais lamelares – síntese, caracterização e aplicações – 2 créditos - Conceito B

Química Inorgânica Avançada – 4 créditos - Conceito B

Espectroscopia Vibracional E Eletrônica – 4 créditos - Conceito C

Metodologia Científica e Redação Acadêmica/Científica – 4 créditos - Conceito A

Seminários D1 – 1 crédito - Conceito A

Prática de Docência – 1 crédito - Conceito A

**2018**

Seminários D2 – 1 crédito - Conceito A

Tópicos especiais em química II – Princípios da Química – 4 créditos – Conceito C

Créditos cursados: 21 créditos

Créditos validados: 17 créditos

Total de 38 créditos.

## APÊNDICE 2: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

## Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations

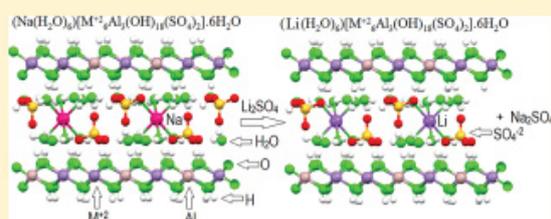
$(A(H_2O)_6)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ;  $A^+ = Li, Na, K$ )

Anne Raquel Sotiles, Loana Mara Baika, Marco Tadeu Grassi, and Fernando Wypych\*<sup>✉</sup>

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19032, Curitiba-PR, CEP-81531-980, Brazil

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Layered double hydroxides (LDHs) with similar compositions to the minerals shigaite, natroglaucocerinite, and motukoreaitite were synthesized by co-precipitation with increasing pH and characterized by several instrumental techniques. These minerals have previously been described to occur only with sodium and sulfate  $(Na(H_2O)_6)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ). These phases were synthesized successfully along with others containing lithium and potassium. Cation exchange reactions were performed in the presence of alkaline metal sulfates, and for the first time several instrumental techniques were employed to show that the cations can be totally exchanged without removing the intercalated sulfate anions. This class of compounds, traditionally considered to be anion exchangers, can also be considered cation exchangers, which opens new avenues for future scientific and industrial applications.



### 1. INTRODUCTION

Layered double hydroxides (LDHs) following the general formula  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^-)_{x/3}yH_2O$  are based on the brucite  $(Mg(OH)_2)$  structure, where  $M^{2+}$  are octahedrally coordinated with hydroxide anions and the octahedra share edges, forming two-dimensional layers. In LDH structures,  $M^{2+}$  are partially replaced by  $M^{3+}$ , generating an excess of positive charges in the layers' domains, which are counterbalanced by the intercalation of hydrated anions  $(A^-)_{x/3}yH_2O$ , denominated interlayer domains. Hydrotalcite  $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$  and pyroaurite  $(Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O)$  are common examples of LDH minerals, where in both cases the molar ratio between  $M^{2+}:M^{3+}$  is 3:1 and the intercalated anion is carbonate. LDHs can be synthesized with molar ratios between 2 and 4, while some rare minerals have  $M^{2+}:M^{3+}$  molar ratios of 2:1 and are intercalated with sulfate instead carbonate, with a generic composition  $(Na(H_2O)_6)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ . Among these are motukoreaitite ( $M^{2+} = Mg$ ),<sup>1</sup> natroglaucocerinite ( $M^{2+} = Zn$ ),<sup>2</sup> shigaite ( $M^{2+} = Mn$ ),<sup>3</sup> and nikisherite ( $M^{2+} = Fe$ ).<sup>4</sup>

Figure 1 shows the schematic representation of the shigaite structure,<sup>3</sup> where the sulfate intercalation generates a basal spacing close to 11 Å, as also observed for the other minerals of the group.<sup>1–4</sup> In the shigaite structure, the layer domains are composed of three edge-sharing octahedral  $[M^{2+}_2Al](OH)_6]^+$  units, which are counterbalanced by the interlayer domains with the composition  $[Na(SO_4)_2(H_2O)_{12}]^{3-}$ , where sodium cations are coordinated by six water molecules in an octahedral arrangement.

Each sodium cation is surrounded by three sulfate anions, and each sulfate is linked to one aluminum cation, coordinated in

octahedral geometry by six hydroxide anions. In this specific structure, it can be easily noted that to neutralize the layer domain  $[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}]^{3+}$  only  $SO_4^{2-}$  anions are available to occupy the interlayer domain. If one sulfate anion is used, an excess of positive charges is created in the structure ( $\{[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}]^{3+}[SO_4^{2-}]\}^+$ ). If two sulfate anions are used, an excess of negative charges is created ( $\{[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}]^{3+}[(SO_4)_2]^{4-}\}^-$ ). Consequently, since alkaline metal cations are available, there are two ways to produce a neutral structure: one is to intercalate one sulfate anion and one sodium sulfate anion, which occurs in the mineral structures  $\{[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}]^{3+}[(SO_4)_2]^{4-}(NaSO_4)^{-3}\}$ , and the other is the intercalation of 1.5 sulfate anions.

Other intercalated cations together with sulfate anions have also been reported in the literature, such as wermlandite, with the structure  $((Ca(H_2O)_6)[Mg_7Al_2(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O)$ .<sup>5–7</sup> According to the classification suggested by S. J. Mills and co-workers,<sup>8</sup> all these compounds belong to the wermlandite group. In this group, hydrated cations are intercalated in the presence of anions (especially sulfate and carbonate) and the basal spacing is close to 11 Å. Synthetic or natural sulfate green rusts ( $GR_{SO_4}$ ) also have a similar structure to the above-mentioned minerals, with compositions  $(Na(H_2O)_6)[Fe_6^{2+}Fe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_{18}] \cdot 6H_2O$ .<sup>9,10</sup> All have a basal distance close to 11 Å and present a  $3a \times 3a$  superstructure ( $a$  = distance between the metal atoms in the layers), attributed to the ordering of the sodium cations between the layers (Figure 1).

Received: October 22, 2018

Published: December 6, 2018



## Layered Double Hydroxides with the Composition Mn/Al-SO<sub>4</sub>-A (A = Li, Na, K; Mn:Al ca. 1:1) as Cation Exchangers

Anne R. Sotiles,<sup>a</sup> Neffer A. G. Gomez,<sup>a</sup> Suelen C. da Silva<sup>a</sup> and Fernando Wypych<sup>✉\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19032,  
 Jardim das Américas, 81531-980 Curitiba-PR, Brazil

Hydrated Mn/Al-SO<sub>4</sub>-A (A = Li, Na or K) layered double hydroxides with M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup> molar ratio close to 1:1 were synthesized by co-precipitation with increasing pH. All phases presented solvated alkali metals and sulfate as intercalated species. In the exchange reactions, when sulfate solutions of alkali metals were used, sodium could be partially replaced by potassium, and the same was true for the potassium phase, where potassium could be partially replaced by Na and Li, without removing the intercalated sulfate anions. This class of compounds, considered to be anion exchanger, can also exchange cations, which opens new perspectives for applications.

**Keywords:** layered double hydroxides, exchange reactions, shigaite, cation exchangers

### Introduction

Layered double hydroxides (LDHs) are materials with a generic composition [M<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>M<sup>3+</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](A<sup>-</sup>)<sub>xy</sub>·yH<sub>2</sub>O, where M<sup>2+</sup> in the brucite-like structure is partially replaced by M<sup>3+</sup>, generating an excess of positive charges, which are counterbalanced by the intercalation of hydrated anions. Normally crystalline materials can be obtained with M<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup> molar ratios in the range of 2 to 4.

Although different anions can be intercalated between the LDHs layers,<sup>1,2</sup> the intercalation of sulfate are not so frequently reported, due specially to the system complexity.<sup>3,4</sup> In a recent work, Khaldi *et al.*<sup>5</sup> detected two different phases in the LDH Zn/Cr-SO<sub>4</sub> (Zn<sup>2+</sup>:Cr<sup>3+</sup> = 2:1), which were dependent on the pH and washing procedure. During fast washing the basal distance of 11 Å was obtained and after extensive washing, the basal distance was reduced to 8.9 Å. The authors also observed that the 11 Å phase was rich in sulfate and contained sodium while the phase of 8.9 Å was poor in sulfate and devoid of sodium. The authors also reported that the basal parameters of these compounds were dependent on the drying process and relative air humidity, during samples manipulations.

The synthesis of Zn/Al and Zn/Cr (Zn<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup> = 2:1)<sup>6</sup> also indicated several phases, with basal distances of 11 Å (d), 9.2 Å (d, r), 8.8 Å (d), 8.7 Å (r), 8.2 Å (d) and 7.1 Å (d) when different washing and drying conditions

were applied (d and r represent the phase observed during dehydration and rehydration, respectively). All the phases were attributed to several degrees of sulfate hydration and interpolytype transitions during dehydration/rehydration and the lower basal spacing was attributed to grafting of sulfate to the LDH layers.

Another work<sup>7</sup> described the Zn:M<sup>3+</sup>-SO<sub>4</sub> (Zn<sup>2+</sup>:M<sup>3+</sup> = 2:1 and M<sup>3+</sup> = Al, Cr) system and explored the precipitation at acid and basic pH and also the hydrothermal treatment at 125 and 150 °C. Again, the phase of 10.9 Å was observed at room temperature, which after the hydrothermal treatment was transformed to a phase with a basal distance of 8.8 Å. In these samples, no sodium was detected and this change was attributed to interpolytype transitions.

LDH minerals intercalated with sulfate, with the ideal formula (Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)[M<sup>2+</sup><sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O, where M<sup>2+</sup> = Mg, Zn, Mn and Fe, respectively for the minerals motukoreaite,<sup>11</sup> natroglaucocerinite,<sup>12</sup> shigaite<sup>13-15</sup> and nikisherite<sup>16</sup> are also known. Iron green rust NaFe<sup>II</sup><sub>3</sub>Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>.12H<sub>2</sub>O was also reported to have the same structure.<sup>17</sup> In these materials, the interlayer domains present the anion [NaSO<sub>4</sub>.SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>, where sodium cations are coordinated by six water molecules in an octahedral arrangement that compensates the cationic layer domains [M<sup>2+</sup><sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>]<sup>2+</sup>. As only sulfate and alkali metal cations are available, the way to produce a neutral structure is to intercalate one sulfate anion and one sodium sulfate anion, which occurs in the mineral structures {[M<sup>2+</sup><sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>]<sup>2+</sup>[(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](NaSO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>].

\*e-mail: wypych@ufpr.br



## Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions†

Cite this: *Chem. Commun.*, 2019, 55, 7824

Received 6th May 2019,  
Accepted 12th June 2019

DOI: 10.1039/c9cc03491a

rsc.li/chemcomm

Anne Raquel Sotiles and Fernando Wypych \*

**Layered double hydroxides (LDHs), traditional anion exchangers, can be converted into cation exchangers by topotactic reactions using aqueous solutions of alkali metal sulfates. LDHs with the composition  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{A}^{n-})_{1/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^{n-} = \text{Cl}^-$  or  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) were reacted with aqueous solutions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The anion carbonate could only be partially replaced by sulfate.**

Layered double hydroxides (LDH) are a special class of materials with the chemical composition  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{M}^{2+}$  and  $\text{M}^{3+}$  are divalent and trivalent metal cations with similar ionic radius, and “x” usually varies from  $0.33 < x < 0.8$ .<sup>1–6</sup> The intercalated hydrated anions are labile and the exchange with new anionic species of greater complexity enables obtaining new LDHs or adjusting the properties of existing ones.<sup>7–11</sup> The most popular method to synthesize LDHs is *via* the coprecipitation route, involving the addition of aqueous solutions of appropriate proportions of divalent and trivalent metal salts with an alkaline solution, and controlling the pH at specific values according to the metals involved. LDHs have technological importance in many respects, as catalysts; catalyst precursors; supports for catalysts and enzymes; functional fillers in polymer nanocomposites; pigments; systems for controlled release of fertilizers, drugs and other chemicals; adsorbents to remove toxic anions from industrial wastewaters; cosmetics in general; active materials in photochemistry and electrochemistry; and materials for Pickering emulsions, just to cite some examples.

The capacity to exchange anions of LDHs is widely documented in the literature, but only recently LDHs with the chemical composition  $(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{M}_6^{2+}\text{Al}_3(\text{OH})_{18}](\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}$ , Zn and Mn) were reported to exchange cations.<sup>12</sup> These compositions are typical of the minerals motukoreaite ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}$ ), natroglaucocerinite ( $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ ), shigaite ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ ) and nikisherite ( $\text{M}^{2+} = \text{Fe}$ ).<sup>13–16</sup> When these LDHs with the molar ratio 2 : 1 are reacted with solutions of sulfate of alkali metals, the sodium

cations can be exchanged with the new alkaline cations, with small variations of the basal distance. In the present work, we studied the synthesis and exchange capacity of LDHs with the composition Mn/Al-A ( $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  or  $\text{CO}_3^{2-}$ ) and Mn:Al molar ratio of 2 : 1, and analyzed the exchange reactions with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

The LDHs containing Mn:Al with molar ratios of 2 : 1 were synthesized by coprecipitation with increasing pH using an automatic glass titration reactor operating at 90 °C, under  $\text{N}_2$  flow.

For the synthesis of the LDH intercalated with chloride, a solution of 100 mL of  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{NaCl}$  were prepared with Milli-Q water at  $\text{Mn}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{Na}^+$  molar ratios of 6 : 3 : 1 (Table 1). This solution was slowly titrated with a solution of  $\text{NaOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , until the desired pH. For the synthesis of the LDH intercalated with nitrate and carbonate, solutions of  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  containing respectively  $\text{NaNO}_3$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  were used, also respecting the  $\text{Mn}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{Na}^+$  molar ratios of 6 : 3 : 1. Na-Shigaite was also synthesized by coprecipitation by increasing the pH, where 100 mL of aqueous solutions of  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  with molar ratios of 6 : 3 : 1 were slowly added to a solution of  $\text{NaOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  in the same automatic glass titration reactor, operating at 90 °C, under  $\text{N}_2$  flow. After the precipitation of light brown compounds, the materials were maintained at 90 °C for 48 h, centrifuged at 4000 rpm and washed several times with decarbonated Milli-Q water and dried at 60 °C for 48 hours.

**Table 1** Concentration of all solutions (in mmol) and conditions during the LDH synthesis

Compound	$\text{MnCl}_2$	$\text{AlCl}_3$	$\text{NaCl}$	Initial pH	Final pH
Mn/Al-Cl	27.34	13.67	4.56	3.24	9.07
Compound	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{NaNO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Initial pH	Final pH
Mn/Al- $\text{NO}_3$	24.93	12.46	4.16	3.14	9.09
Mn/Al- $\text{CO}_3$	27.89	13.95	2.33	4.07	9.04
Compound	$\text{MnSO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Initial pH	Final pH
Mn/Al- $\text{SO}_4$	26.14	6.53	2.18	3.26	9.01

Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19032, Curitiba-PR, CEP-81531-980, Brazil. E-mail: wytych@ufpr.br

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cc03491a



## Research Paper

# Synthesis, characterization, thermal behavior and exchange reactions of new phases of layered double hydroxides with the chemical composition $[M_6^{+2}Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot (A(H_2O)_6) \cdot 6H_2O$ ( $M^{+2} = Co, Ni$ ; $A = Li^+, Na^+, K^+$ )

Anne Raquel Sotiles, Neffer Arvey Gomez Gomez, Mayara Padovan dos Santos, Marco Tadeu Grassi, Fernando Wypych\*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19032, Jardim das Américas, CEP-81531-980 Curitiba, PR, Brazil



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Layered double hydroxide  
Exchange reactions  
Sulfate  
Carbonate  
Alkali metals

## ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDH) with the composition  $[M_6^{+2}Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot (A(H_2O)_6) \cdot 6H_2O$  ( $M^{+2} = Co, Ni$ ;  $A = Li^+, Na^+, K^+$ ) were synthesized and characterized by several instrumental techniques. All the compounds presented X-ray diffraction (XRD) patterns with a sequence of basal reflections, typical of layered materials. Cobalt derivatives presented bigger and better organized crystals than the nickel counterparts. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra indicated the presence of sulfate in a distorted tetrahedral environment, while scanning electron microscopic (SEM) images indicated the presence of micrometric platelet-like particles. Quantitative analysis by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP/OES) and thermogravimetric analysis (TGA) corroborated the suggested formulas, but with a small reduction of sulfate content, substituted by carbonate, especially in the samples after exchange reactions which were performed under air. Only alkali metal cations, sulfate anions or both cations and sulfate can be simultaneously replaced when the right solution is used in the exchange process, indicating new characteristics for this class of compounds.

## 1. Introduction

Layered double hydroxides (LDHs) also known as hydrotalcite-like compounds belong to a class of materials having anionic exchange capacity and a wide range of applications. LDHs are obtained when part of the  $M^{+2}$  cations occupying the center of octahedra coordinated to six hydroxide anions of a brucite-like structure ( $M^{+2}(OH)_2$ ) are partially replaced by  $M^{+3}$ . The  $M^{+2}/M^{+3}(OH)_6$  octahedra share the edges building two-dimensional flat layers with the composition  $M_1^{+2}M_x^{+3}(OH)_2(A^n)_{x/n}yH_2O$  ( $M^{+2}$  and  $M^{+3}$  are metal cations and  $A^n$ , an intercalated anhydrous or hydrated anion), which are stacked along the basal directions and separated by the intercalated anions (Meyn et al., 1990; Wypych and Satyanarayana, 2004; Duan and Evans, 2006; Prasanna and Kamath, 2009; Wang and O'Hare, 2012; Forano et al., 2013; Rives et al., 2014; Theiss et al., 2014; Costantino et al., 2014; Sherman, 2015). The "x" values usually vary from  $0.33 \leq x \leq 0.8$ , which correspond to the  $M^{+2}:M^{+3}$  molar ratios of 2:1 to 4:1. Although many different anions are able to be intercalated using laboratory synthesized phases, carbonate ion is the most ubiquitous intercalated specie in minerals and the  $M^{+2}:M^{+3}$  molar ratios are frequently of 3:1 (hydrotalcite  $(Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O)$  group) but

some examples with 2:1 (quintinite  $(Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O)$  group) were also described.

Although rare, minerals intercalates with the anions sulfate/sodium sulfate with the ideal chemical composition  $[M_6^{+2}Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot Na(H_2O)_6 \cdot 6H_2O$ , like shigaite ( $M^{+2} = Mn$ ), natroglaucocerinite ( $M^{+2} = Zn$ ), motukoreaitite ( $M^{+2} = Mg$ ) and nikisherite ( $M^{+2} = Fe$ ), are hydrated  $M^{+2}/Al$  sulfate members of the wermlandite group and are well documented in the literature (Rodgers et al., 1977; Witzke et al., 1995; Cooper and Hawthorne, 1996; Huminicki and Hawthorne, 2003; Mills et al., 2012).

When  $Al^{+3}$  is replaced by other metals like  $Fe^{+3}$ , more minerals can be identified, such as the green rusts (Hansen, 2001; Simon et al., 2003; Zegeye et al., 2005; Christiansen et al., 2009; Ahmed et al., 2010). In all these compounds, the layer domains are composed of three edge-sharing octahedral  $[[M_2^{+2}Al](OH)_6]^{+1}$  units, which are counter-balanced by the interlayer domains with composition  $[Na(SO_4)_2(H_2O)_{12}]^{-3}$ , where sodium cations are coordinated by six water molecules in an octahedral arrangement. Each sodium cation is surrounded by three sulfate anions and each sulfate is linked to one aluminum cation, coordinated in octahedral geometry by six hydroxide anions as observed in Fig. 1.

\* Corresponding author.

E-mail address: [wypych@ufpr.br](mailto:wypych@ufpr.br) (F. Wypych).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105217>

Received 1 April 2019; Received in revised form 15 June 2019; Accepted 10 July 2019  
0169-1317/ © 2019 Published by Elsevier B.V.



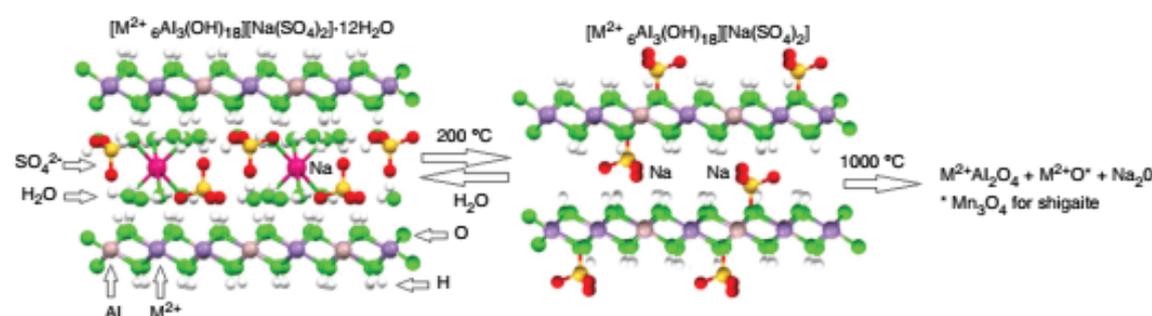
# Thermogravimetric analysis of layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations $[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}][A^+(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ; $A^+ = Li, Na, K$ )

Anne Raquel Sotiles<sup>1</sup> · Neffer Arvey Gomez Gomez<sup>1</sup> · Fernando Wypych<sup>1</sup> Received: 24 April 2019 / Accepted: 25 October 2019  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2019

## Abstract

The synthesized phases with chemical composition  $[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}][A^+(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$  ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ;  $A^+ = Li, Na$  or  $K$ ) were evaluated in relation to their thermal behavior by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). In the shigaite ( $M^{2+} = Mn$ ), natroglaucocerinite ( $M^{2+} = Zn$ ) and motukoreaite ( $M^{2+} = Mg$ ) phases, the TGA measurements indicated that all samples were dehydrated up to 200 °C in two steps, followed by dehydroxylation above 300 °C. After the thermal treatment at 1000 °C, formation of oxides/spinel were observed for the shigaite and natroglaucocerinite phases, while for motukoreaite, oxides, spinels and  $MgSO_4$  were detected. XRD indicated a reduction in the basal distance from around 11 Å for the fully hydrated phases to around 7 Å for the dehydrated phases. The thermal treatments of some samples at 100 °C, 150 °C and 200 °C indicated that in all phases, intercalated sulfate and alkaline metal ions can be dehydrated and rehydrated. As indicated by FTIR, at 200 °C sulfate could be grafted to the layers and at 300 °C, for all the phases, a stable mixture of amorphous materials was obtained, which could not be rehydrated.

## Graphic abstract

**Keywords** Layered double hydroxide · Intercalation compounds · Sulfate · Alkaline metal cations

## Introduction

$CdI_2$  structure occurs in a very high number of compounds, including hydroxides of divalent metals  $(M(OH)_2)$  where

$M^{2+} = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cd$ ). In the structure of brucite  $(Mg(OH)_2)$ ,  $Mg^{2+}$  cations are located in the center of slightly distorted octahedra surrounded by six hydroxide anions. When each octahedron  $Mg(OH)_6$  shares the edges, two-dimensional layers are produced, which are stacked in the basal direction and held together by weak bonds. Brucite-like layers are fundamental building blocks of a great variety of important hydrous phyllosilicates and layered double hydroxides (LDHs). In LDHs, some of the

✉ Fernando Wypych  
wypych@ufpr.br

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19032, Curitiba, PR CEP-81531-980, Brazil



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jssc](http://www.elsevier.com/locate/jssc)

# First synthesis of a nanohybrid composed of a layered double hydroxide of $\text{Zn}_2\text{Al}$ intercalated with $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+/\text{Ag}^+$ and decorated with $\text{Ag}^0$ nanoparticles

Anne Raquel Sotiles, Fernando Wypych\*

Universidade Federal do Paraná, UFPR, Departamento de Química, CP 19032, 81531-980, Curitiba, Pr, Brazil



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Layered double hydroxide  
Natroglaucocerinite  
Intercalation  
Exchange reaction  
Silver nanoparticle

## ABSTRACT

A layered double hydroxide with the composition  $\text{Zn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was synthesized by coprecipitation with increasing pH and characterized by several instrumental techniques. Two dispersions of the solid were magnetically stirred in an excess of  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  solution with two different pH values and in both samples hydrated sodium cations were partially exchanged with hydrated  $\text{Ag}^+$  and the morphology of the crystals was preserved as well as the metals' and sulfur content. After the exchange reactions, the X-ray diffraction patterns indicated a small increase of the basal distances, while the FTIR spectra were almost identical, as was the morphology of the layered crystals. Also, during the reaction performed under air, part of the  $\text{Ag}^+$  was reduced to nanometric  $\text{Ag}^0$  particles, decorating the layered crystals, as indicated by chemical analysis, SEM/TEM and UV-Vis. The materials obtained have the composition  $\text{Zn}_{0.666}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2[\text{Na}_{0.111-x}\text{Ag}_x(\text{SO}_4)_{0.222}] \cdot \text{Ag}^0$  with the possibility of varying the content of intercalated  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}^0$  nanoparticles by varying the concentration of the  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , pH of the dispersion and time of exchange reaction.

## 1. Introduction

Traditional layered double hydroxides (LDHs) are a large family of two-dimensional solids based on a brucite-like structure ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), where part of the  $\text{M}^{2+}$  metals coordinated to six hydroxide anions are substituted with  $\text{M}^{3+}$  metals, with similar radius [1–3]. The octahedral units share edges to produce two-dimensional positively charged layers with the composition  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ , which need to be charge-neutralized with anions  $(\text{A}^n)_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , producing compounds with the generic formula  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^n)_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  normally between 0.2 and 0.4).

Another formulation of less common LDHs is based on the occupation of empty octahedral sites in  $\text{Al}(\text{OH})_3$  with double charged transition elements, generating a positively charged layer that needs to be charge-compensated by intercalated hydrated anions. The generic formula of these aluminum rich materials can be summarized as  $\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}(\text{TO}_3)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}, \text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{T} = \text{N}^{3+}, \text{V}^{5+}$ ;  $m = 1, 2$ ;  $2 < n < 12$ . Two minerals representing this class are nickelalumite ( $\text{NiAl}_4(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) and chalcoalumite ( $\text{CuAl}_4(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) [4–6].

Less common and only recently synthesized, LDHs containing  $2\text{M}^{+2} \cdot \text{M}^{+3}$ , intercalated with sulfate and alkali metal cations with the

composition  $(\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , have been described ( $\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ ) [7–9]. The minerals of this class of materials are motukoreaites ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}$ ), natroglaucocerinite ( $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ ), shigaite ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ ) and nikisherite ( $\text{M}^{2+} = \text{Fe}$ ) [10–13]. In fact, the natroglaucocerinite formula originally proposed by Witzke [10] was  $[\text{Zn}_5\text{Al}_3(\text{OH})_{16}]\text{Na}_{1.5}(\text{SO}_4)_{2.25} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , but after the recalculation the formula was adjusted to  $[\text{Zn}_{5.63}\text{Al}_{3.37}(\text{OH})_{18}]\text{Na}_{1.68}(\text{SO}_4)_{2.53} \cdot 9.13\text{H}_2\text{O}$ , which is close to the ideal formula  $[\text{Zn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [14].

In spite of wide range of chemical compositions and frequent use of LDHs as supports for silver nanoparticles and use of the hybrid materials for different purposes [15–27], to the best of our knowledge LDHs intercalated with  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  and decorated with silver nanoparticles have not yet been reported.

## 2. Materials and methods

A layered double hydroxide with the ideal composition of natroglaucocerinite was synthesized by coprecipitation with increasing pH, using an automatic glass titration reactor operating at 50 °C, under  $\text{N}_2$  flow.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (24.795 mmols),  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (6.186 mmols) and

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [wypych@ufpr.br](mailto:wypych@ufpr.br), [wypych.ufpr@gmail.com](mailto:wypych.ufpr@gmail.com) (F. Wypych).<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121394>

Received 23 March 2020; Received in revised form 7 April 2020; Accepted 15 April 2020

Available online 25 April 2020

0022-4596/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/clay](http://www.elsevier.com/locate/clay)

Research Paper

## Layered double hydroxides with the composition $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{HPO}_4^{2-})_2\text{A}^+].y\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$ or $\text{K}$ ) obtained by topotactic exchange reactions



Neffar Arvey Gomez Gomez, Anne Raquel Sotiles, Fernando Wypych\*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, P.O. Box 19032, CEP-81531-980 Curitiba, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Layered double hydroxides  
Exchange reactions  
Intercalation  
Alkali metal cations  
Hydrogen phosphate

## ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDH) with the chemical composition  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{HPO}_4^{2-})_2\text{A}^+].y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$  or  $\text{K}$ ) were synthesized for the first time and characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and Scanning electron microscopy coupled with Energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The precursor materials  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}.y\text{H}_2\text{O}$  (basal distance of 7.76 Å),  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3.y\text{H}_2\text{O}$  (basal distance of 8.88 Å) or  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4^{2-})_2\text{A}^+].y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$  or  $\text{K}$ ; basal distance close to 11 Å) were synthesized by coprecipitation with increasing pH. In the topotactic exchange reactions, the precursor having chloride and nitrate incorporated alkali metal cations and hydrogen phosphate while the materials intercalated with sulfate and alkali metal cations showed the ability to exchange anions and cations, opening new opportunities for potential applications where these species need to be removed and reused.

## 1. Introduction

Layered double hydroxides (LDH) are a class of materials with the general chemical composition  $[\text{M}_1^{2+}_x\text{M}_2^{3+}_y(\text{OH})_2](\text{A}^n)_{x/n}.y\text{H}_2\text{O}$ . These materials are obtained when part of the  $\text{M}^{2+}$  in the  $\text{M}(\text{OH})_2$  is partially replaced with  $\text{M}^{3+}$  having similar ionic radius, where “x” usually varies from 0.33 < x < 0.80 (Crepaldi et al., 1999; Wypych and Satyanarayana, 2004; Duan and Evans, 2006; Guo et al., 2010; Wang and O'Hare, 2012; Sherman, 2015).

Other unusual formulations have also been described, such as the aluminum rich phases. In these phases, empty octahedral sites in the  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsite, bayerite) are occupied by  $\text{Li}^+$  or other divalent metal cations (Serna et al., 1982; Besserguenev et al., 1997; Uvarova et al., 2005; Hawthorne and Cooper, 2013; Britto and Kamath, 2014). This insertion creates an excess positive charge in the layers, which are compensated by the intercalation of anions between the layers. In the  $\text{Li}/\text{Al}$  phase ( $\text{Li}(\text{Al}(\text{OH})_3)_2(\text{A}^n)_{1/n}.y\text{H}_2\text{O}$ ), only  $\text{Li}^+$  cations occupy the empty octahedral sites and several different anions are intercalated between the layers (Serna et al., 1982; Besserguenev et al., 1997; Britto and Kamath, 2014).

When  $\text{M}^{2+}$  metals occupy the empty octahedral site and  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^{2-}$  are arranged between the layers, the composition is represented by  $\text{M}^{2+}(\text{Al}(\text{OH})_3)_n\text{A}^{2-}.y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^{2-} = \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^{2-}$ , n = 2 or 4). These

materials are represented by the minerals nickelalumite and chalcoalumite (Uvarova et al., 2005; Hawthorne and Cooper, 2013) having respectively  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  occupying the empty octahedral sites and sulfate intercalated between the layers. Synthetic analogs of these last phases have also been reported (Fogg et al., 2004; Jensen et al., 2019; Szabados et al., 2019).

Recently, new synthetic phases with the chemical composition  $[\text{M}_6^{2+}\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{A}^+].12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$  or  $\text{Ni}$ ;  $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$  or  $\text{K}$ ) were obtained by direct synthesis or exchange reactions (Sotiles et al., 2019a, 2019b; Sotiles and Wypych, 2019). These phases are similar to the minerals motukoreaitite ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}$ ), natroglaucocerinite ( $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ ), shigaite ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ ) and nikisherite ( $\text{M}^{2+} = \text{Fe}$ ), and can exchange anions, cations or both simultaneously (Rodgers et al., 1977; Witzke et al., 1995; Cooper and Hawthorne, 1996; Huminicki and Hawthorne, 2003). Since the last examples of LDH have only been reported with the composition  $\text{A}^+/\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$  or  $\text{K}$ ), the objective of the present manuscript is to describe for the very first time the synthesis of the materials containing  $\text{Mn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  in the molar ratio 2:1 and intercalated with the pairs  $\text{A}^+/\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}$  or  $\text{K}$ ), obtained from different precursors.

The intercalation of phosphate in different LDH is an important topic, due mainly to the ability to remove phosphorus from wastewater, recover scarce and important nutrients for plants, and control

\* Corresponding author.

E-mail address: [wypych@ufpr.br](mailto:wypych@ufpr.br) (F. Wypych).<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105658>Received 10 December 2019; Received in revised form 24 April 2020; Accepted 3 May 2020  
0169-1317/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Synthesis and topotactic exchange reactions of new layered double hydroxides intercalated with ammonium/sulfate

Anne Raquel Sotiles, Fernando Wypych<sup>\*</sup>

Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19032, CEP-81531-980, Curitiba, PR, Brazil

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Layered double hydroxide  
Exchange reactions  
Sulfate  
Ammonium

### ABSTRACT

Layered double hydroxides with the composition  $M^{2+}/Al^{3+}$  ( $M^{2+} = Zn, Mn, Mg$  or  $Co$ ) and  $M^{2+}:Al^{3+}$  molar ratios of 2:1, intercalated with  $NH_4^+/SO_4^{2-}$  were investigated. After optimizations steps varying the pH of precipitation and observing the X-ray diffraction patterns and Fourier-transform infrared spectra, the phases were synthesized by co-precipitation at increasing pH and characterized by several instrumental techniques. The basal distance of all optimized compounds was close to 11 Å, but after the ripening process at 90 °C, ammonium was only maintained in the materials containing Zn and Co, presenting the chemical composition  $(NH_4)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2]$  while the materials containing Mn and Mg presented the chemical composition close to  $M^{2+}_4Al_2(OH)_{12}(SO_4)_{1.0}$ . Investigations to exchange topotactically  $NH_4^+$  with  $Na^+$  and  $Na^+$  with  $NH_4^+$  in  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  samples indicated that these reactions are partially reversible, with a partial reduction of the intercalated sulfate anions content.

### 1. Introduction

Traditional layered double hydroxides (LDHs) belong to the class of layered materials with the chemical composition  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ . These materials are described to be derived from the brucite-like structure ( $Mg(OH)_2$ ), in which  $M^{2+}$  octahedrally coordinated to six  $OH^-$  anions share edges to form two-dimensional layers that are stacked in the basal direction. In LDH structure  $M^{2+}$  cations in the brucite-like structure are partially replaced by  $M^{3+}$  and the excess of positive charges of the layers are compensated by the intercalated of normally hydrated  $A^{n-}$  anions [1–9].

Although some phases occur in the form of minerals, a wide variety of the compositions can be easily obtained by synthetic routes, the most common being co-precipitation with constant or increasing pH [10,11]. LDHs' applications are often reported in the literature due to the versatility of their chemical compositions, controllable morphology, variability of the layers' charge density, inertness, high surface area and possibility to be modified not only by anionic exchange/functionalization but also by delamination or exfoliation in different solvents [12–14]. In spite of thousand of articles in the literature claim that LDH can only exchange anions, recently, it has also been reported that LDHs can be obtained with the chemical composition  $(A(H_2O)_6)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $A^+ = Li, Na$  or  $K$  and  $M^{2+} = Mn, Zn, Mg,$

$Co, Ni$ ). In this class of compounds intercalated with sulfate anions and alkali metal cations, not only anions can be exchanged, but also cations and anions simultaneously [15–17], broadening the versatility of this class of compounds and the already very high range of applications in many different areas.

So far, the intercalated cations have only been reported for alkali metal cations like  $Li^+, Na^+$  and  $K^+$ . The Na phases are typical of the minerals natroglaucocerinite ( $M^{2+} = Zn$ ), shigaite ( $M^{2+} = Mn$ ), motukoreaite ( $M^{2+} = Mg$ ), nikisherite ( $M^{2+} = Fe$ ) and  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  sulfate green rusts [18–24], while the other phases are only obtained by synthetic routes.

Due to absence of any phases of LDHs having ammonium as intercalated species, the objective of the present text is to present for the first time the intercalation of ammonium/sulfate pair between the layers of LDHs in the materials with the chemical composition  $M^{2+}/Al^{3+}$  ( $M^{2+} = Zn, Mn, Mg$  or  $Co$ ) and  $M^{2+}:Al^{3+}$  molar ratios of 2:1. This will once more increase the number of members in this very broad class of compounds, improving the range of applications in different areas.

### 2. Materials and methods

In the present work, LDHs containing  $M^{2+}/Al-NH_4^+$  ( $M^{2+} = Zn, Mn, Mg$  or  $Co$ ;  $Al = Al^{3+}$ ) with  $M^{2+}:Al$  molar ratios of 2:1 were synthesized by

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [wypych@ufpr.br](mailto:wypych@ufpr.br), [wypych.ufpr@gmail.com](mailto:wypych.ufpr@gmail.com) (F. Wypych).

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106304>

Received 26 February 2020; Received in revised form 29 April 2020; Accepted 30 May 2020

Available online 19 June 2020

1293-2558/© 2020 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.



<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200166>

*J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 32, No. 1, 170-181, 2021  
Printed in Brazil - ©2021 Sociedade Brasileira de Química

Article

## Synthesis, Characterization and Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides of Copper and Aluminum, Intercalated with Sulfate

Anne R. Sotiles,<sup>a</sup> Marco T. Grassi,<sup>✉a</sup> Mayara P. dos Santos<sup>a</sup> and Fernando Wypych<sup>✉a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná,  
CP 19032, 81531-980 Curitiba-PR, Brazil

Layered double hydroxides (LDHs) of Cu:Al in the molar ratio of 2:1, intercalated with sulfate, sulfate/(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> or NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, were synthesized by co-precipitation with increasing pH. The materials were submitted to exchange reactions using B<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) solutions in an attempt to replace previously intercalated cations or incorporated cations without removing intercalated sulfate. X-ray diffraction (XRD) patterns and Fourier transform infrared (FTIR) spectra were consistent with the expected intercalated species and scanning electron microscopy (SEM) images indicated submicrometric platelet-like particles, typical of LDHs. The chemical compositions of all phases were confirmed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and thermogravimetric analyses (TGA). In the exchange reactions, only in [Cu<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>13</sub>][Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]-6H<sub>2</sub>O the sodium cations were almost totally replaced with lithium, potassium and ammonium, without removing the intercalated sulfate.

**Keywords:** layered double hydroxide, sulfate, exchange reaction, copper, aluminum

### Introduction

Layered double hydroxides (LDHs) are a class of materials belonging to the hydrotalcite-like compounds. These compounds have brucite-like structure (Mg(OH)<sub>2</sub>), where each metallic cation occupies the center of an octahedron whose vertices contain hydroxide anions. The octahedra share edges to form two-dimensional layers, which are stacked along the basal axis. However, in the case of LDHs, part of the M<sup>2+</sup> cations are replaced by M<sup>3+</sup> cations, generating an excess of positive charges on the layer. This excess of positive charges is compensated by the insertion of anions in the space between layers.<sup>1-4</sup>

LDHs are represented by the general composition [M<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>M<sup>3+</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](A<sup>n-</sup>)<sub>x/n</sub>·yH<sub>2</sub>O, where M<sup>2+</sup> and M<sup>3+</sup> are divalent and trivalent metal cations and A<sup>n-</sup> denotes intercalated anhydrous or hydrated anions with charge n-.<sup>5-7</sup> Several combinations between M<sup>2+</sup> and M<sup>3+</sup> with different intercalated anions have been studied, and new phases are being synthesized and evaluated regarding the formation of compounds, their properties and applications.<sup>8-12</sup>

Due to the presence of positively charged layers, these compounds are well known for their anion exchange capacity. However, it has recently been reported<sup>13</sup> that

some LDHs have the ability to intercalate cations and anions and exchange both simultaneously or separately. Among the anions studied, sulfate has been gaining prominence, mainly because LDHs are similar to the minerals motukoreaitite (Mg/Al), natroglaucocerinite (Zn/Al) and shigaite (Mn/Al),<sup>14-16</sup> in addition to other phases containing Co/Al and Ni/Al.<sup>17</sup> These have been synthesized with sulfate, and intercalation of alkali metal cations such as lithium, sodium and potassium has been observed.<sup>13,17</sup>

In recent years, layered compounds have received great attention due to their wide applications, such as protection against UV radiation in polymers,<sup>18</sup> emulsion stabilization,<sup>19</sup> catalysis,<sup>20,21</sup> adsorption,<sup>22</sup> degradation of dyes and organic compounds,<sup>23,24</sup> drug release,<sup>25-27</sup> UV-radiation polymer protection<sup>28</sup> and flame retardance.<sup>29</sup> Since LDHs are materials obtained at relatively low cost, it is attractive to increase the study of these compounds, including synthesizing new phases that can have diversified properties for diverse applications. An element not often analyzed in structures of layered compounds and that can be further explored is copper. Most of the studies<sup>30-37</sup> that exist involve the characterization of minerals obtained in nature.

The general information in the literature<sup>5,38,39</sup> indicates that the proposed compositions investigated in the present article are unlikely to be obtained due especially to: (i) the precipitation of the isolated hydroxides like

<sup>✉</sup>e-mail: wypych@ufpr.br

**Participação em evento - Anais**

- 1 - SOTILES, A. R.; WYPYCH, F. Cation exchange reactions in layered double hydroxide with the chemical composition  $(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{Cu}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Anais da V Reunião anual sobre argilas aplicadas, v. 1. p. 9-9, 2019.
- 2 - DILL, L. P.; SOTILES, A. R.; KOCHEPKA, D. M.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Brazilian acid activated clays as catalysts for methyl esterification of lauric acid. Anais da V Reunião anual sobre argilas aplicadas, v. 1. p. 8-8, 2019.
- 3 - SABATKE, M.; BAIKA, L. M.; DOS SANTOS, M. P.; SOTILES, A. R. DOS SANTOS, É, J.; HERRMANN, A. B.; WYPYCH, F.; GRASSI, M. T. Materiais alternativos como fase ligante para a técnica DGT: análise de especiação de REEs em águas marinhas por DGT-ICP-OES. 6º Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, 2019.

## APÊNDICE 3: RESULTADOS DE EDS

Resultados de EDS das amostras shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita sintetizadas com lítio, sódio e potássio

FIGURA 72 - ESPECTROS DE EDS DO COMPOSTO SHIGAITA SINTETIZADO COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c).

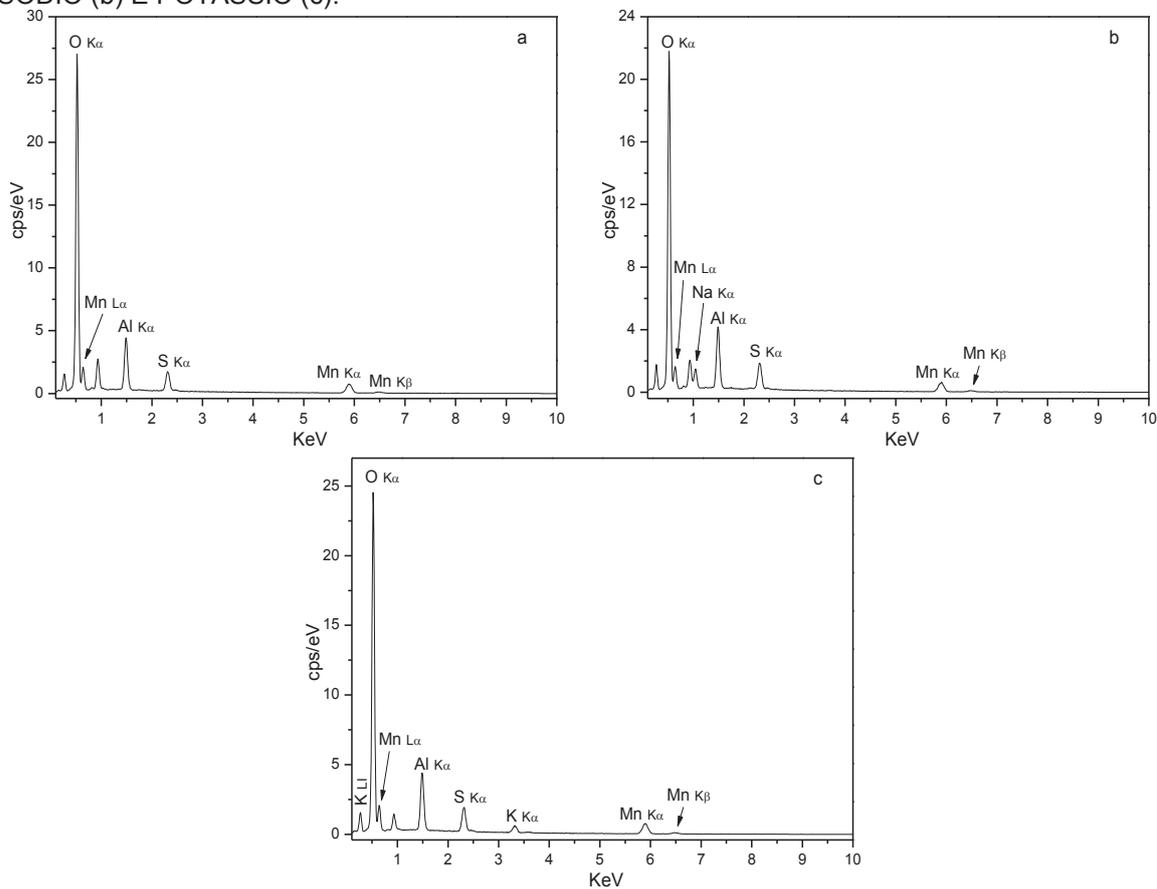


FIGURA 73 - ESPECTROS DE EDS DO COMPOSTO NATROGLAUCOCERINITA SINTETIZADO COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c).

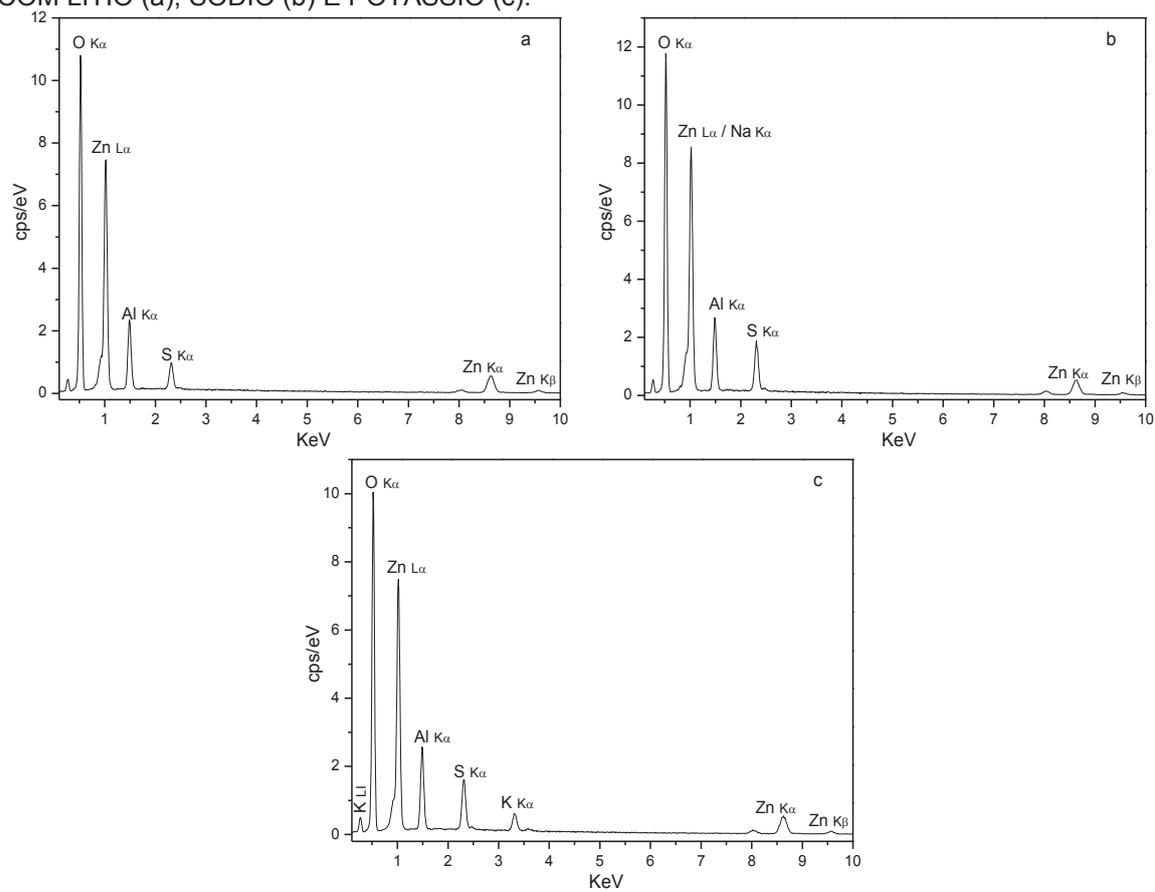
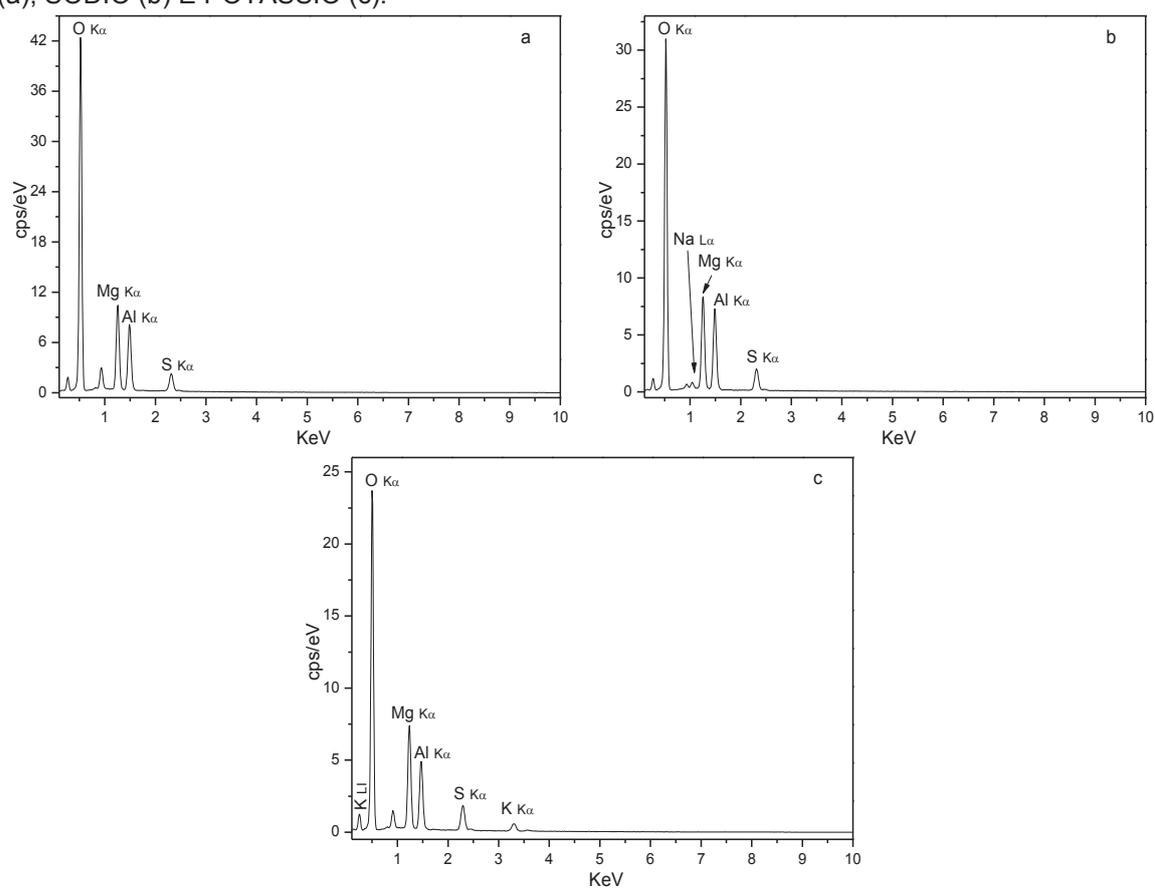


FIGURA 74 - ESPECTROS DE EDS DO COMPOSTO MOTUKOREAITA SINTETIZADO COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c).



## Resultados de EDS das amostras shigaita, natroglaucocerinita e motukoreaita após as reações de troca do metal alcalino

FIGURA 75 - ESPECTROS DE EDS DA SHIGAITA APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f).

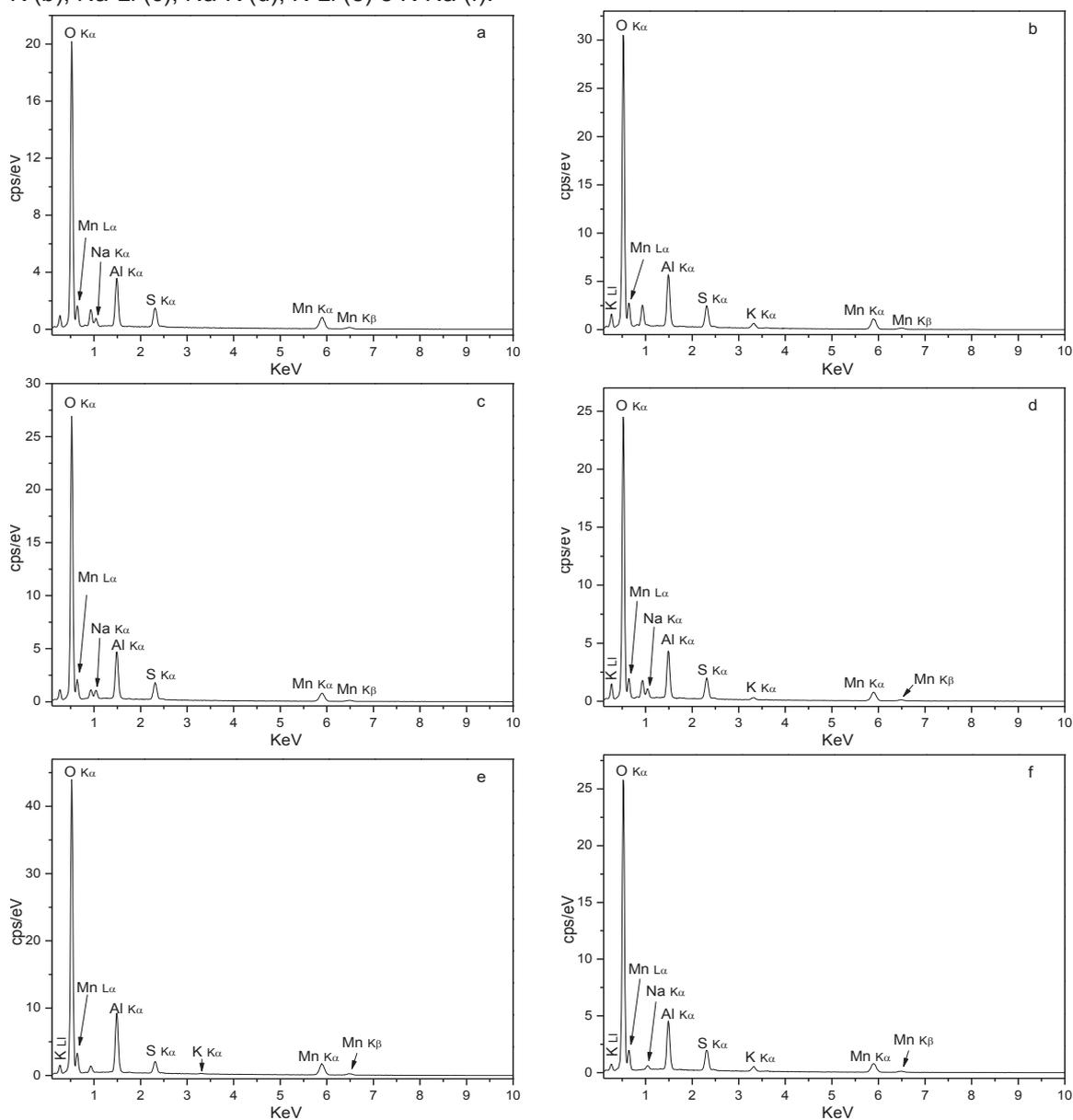


FIGURA 76 - ESPECTROS DE EDS DA NATROGLAUCOCERINITA APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f).

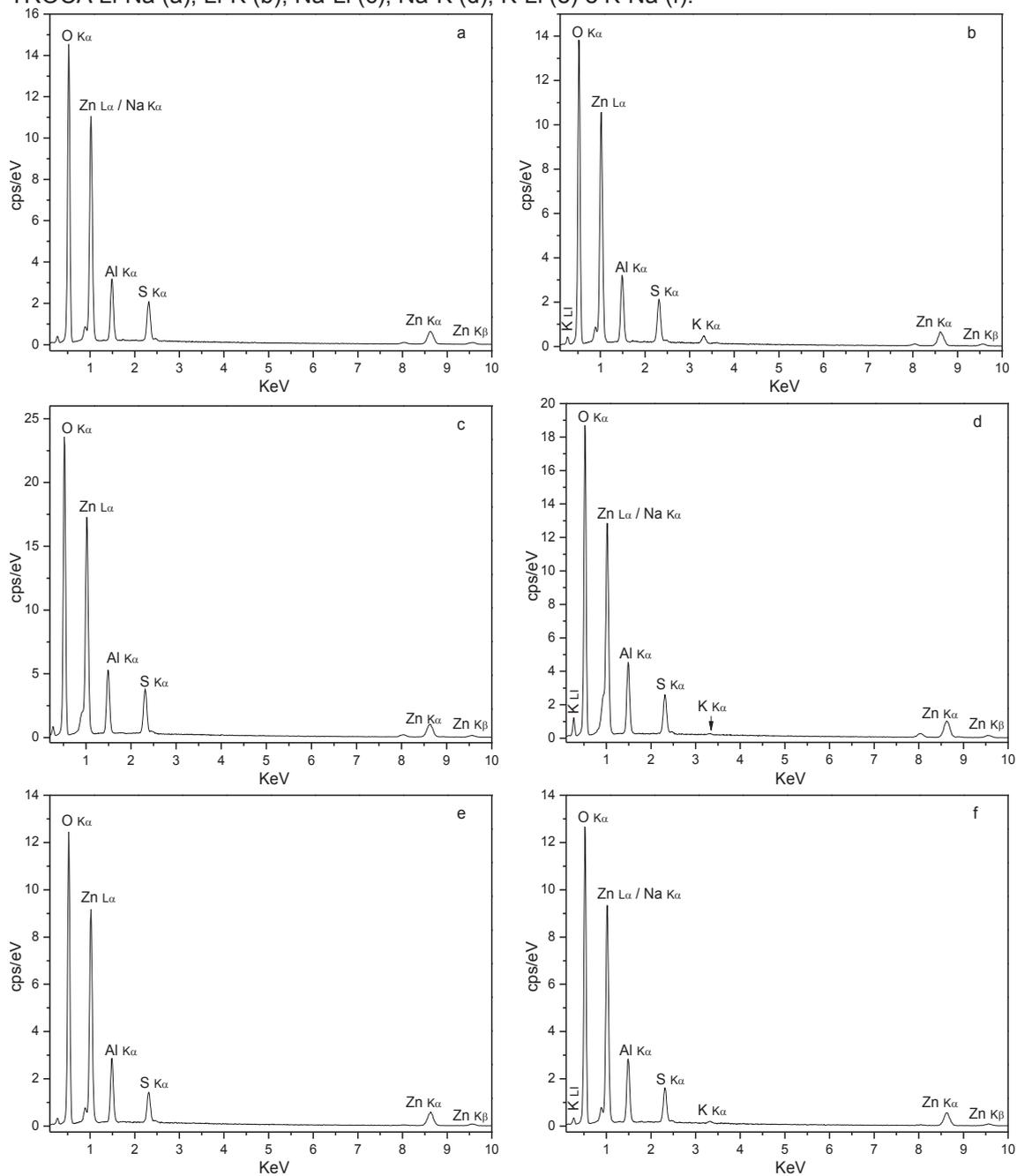
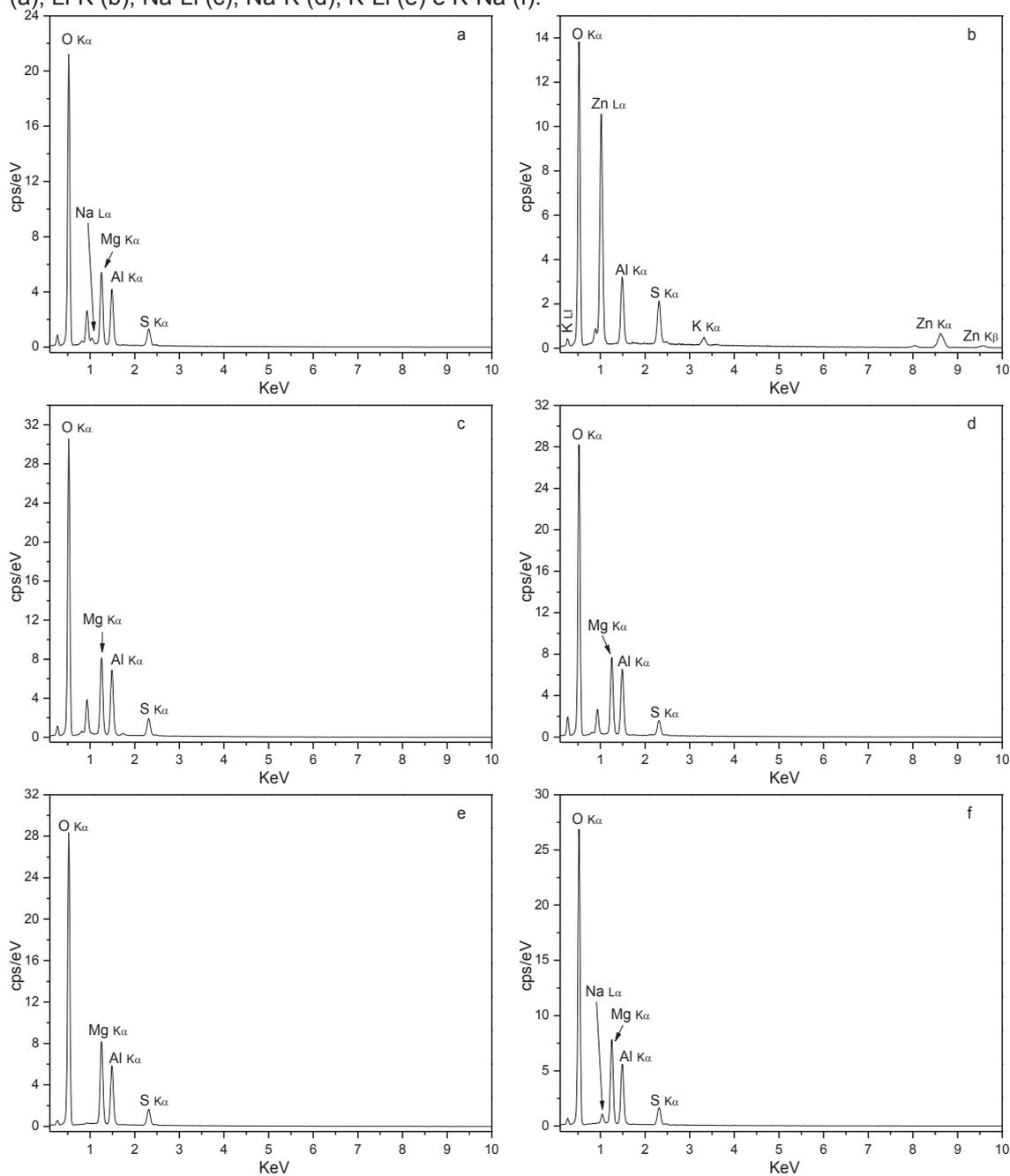
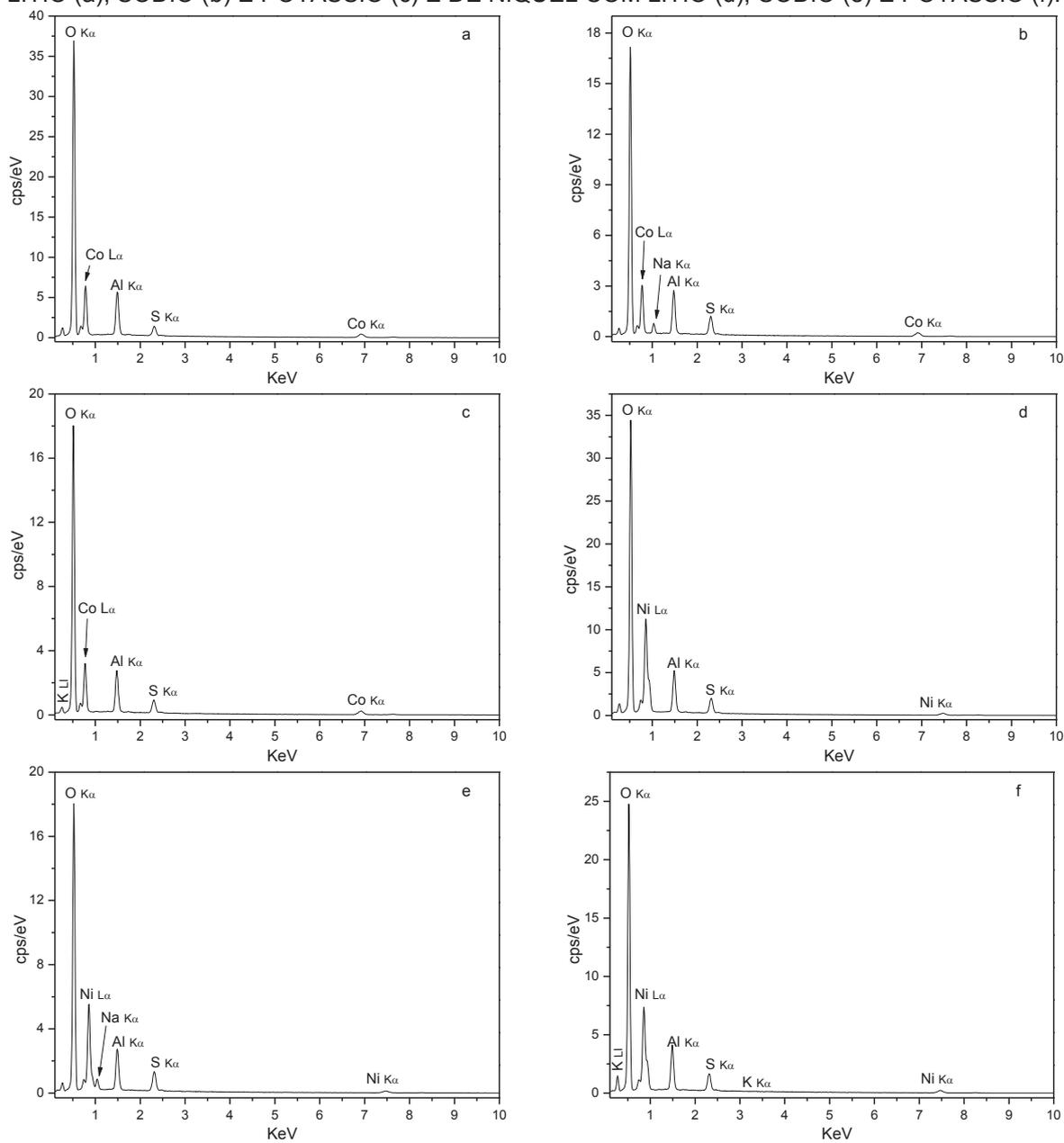


FIGURA 77 - ESPECTROS DE EDS DA MOTUKOREAITA APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f).



## Resultados de EDS das amostras de cobalto e níquel sintetizadas com lítio, sódio e potássio

FIGURA 78 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE COBALTO SINTETIZADOS COM LÍTIO (a), SÓDIO (b) E POTÁSSIO (c) E DE NÍQUEL COM LÍTIO (d), SÓDIO (e) E POTÁSSIO (f).



## Resultados de EDS das amostras de cobalto e níquel após as reações de troca do metal alcalino

FIGURA 79 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE COBALTO APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f).

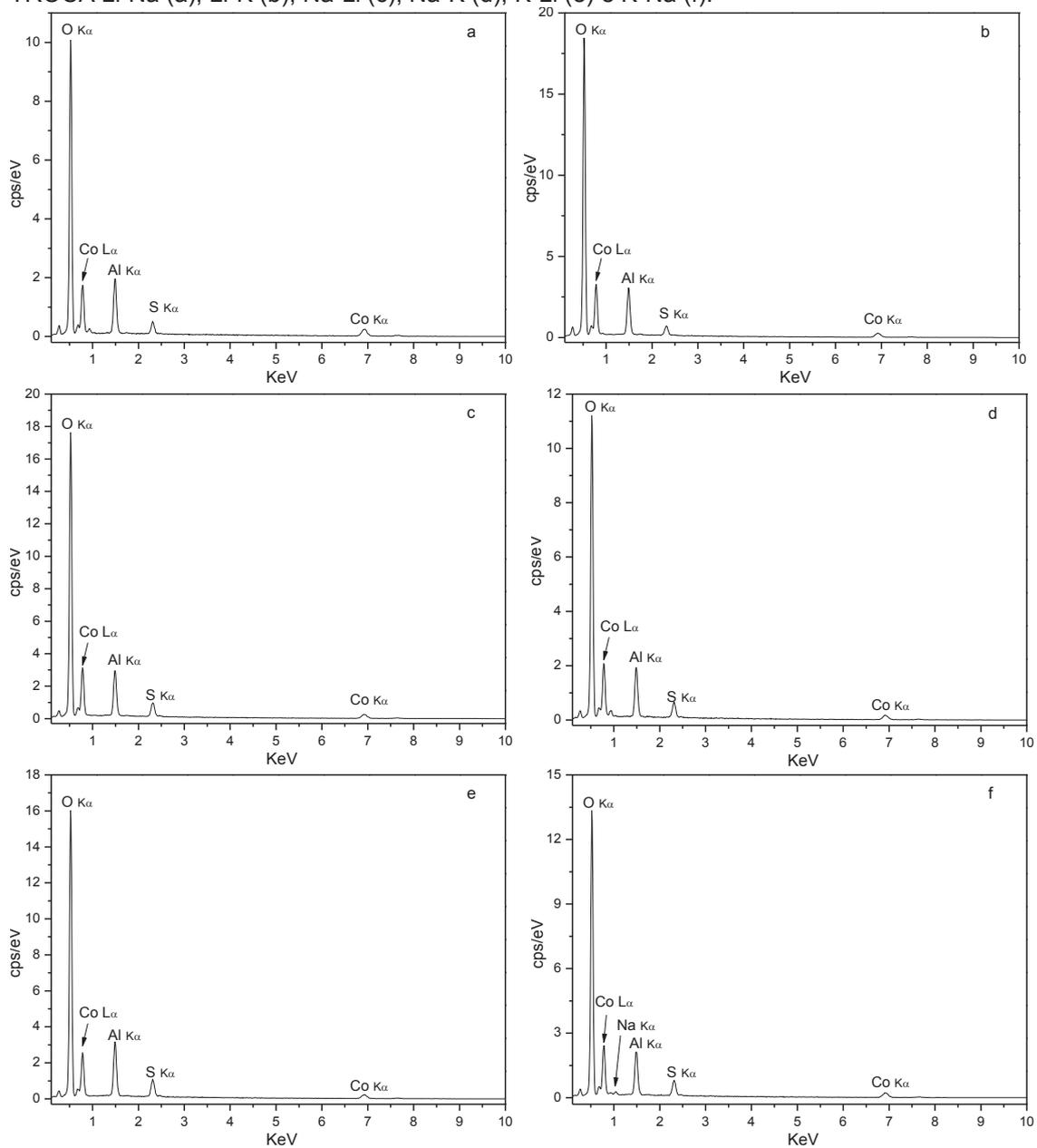
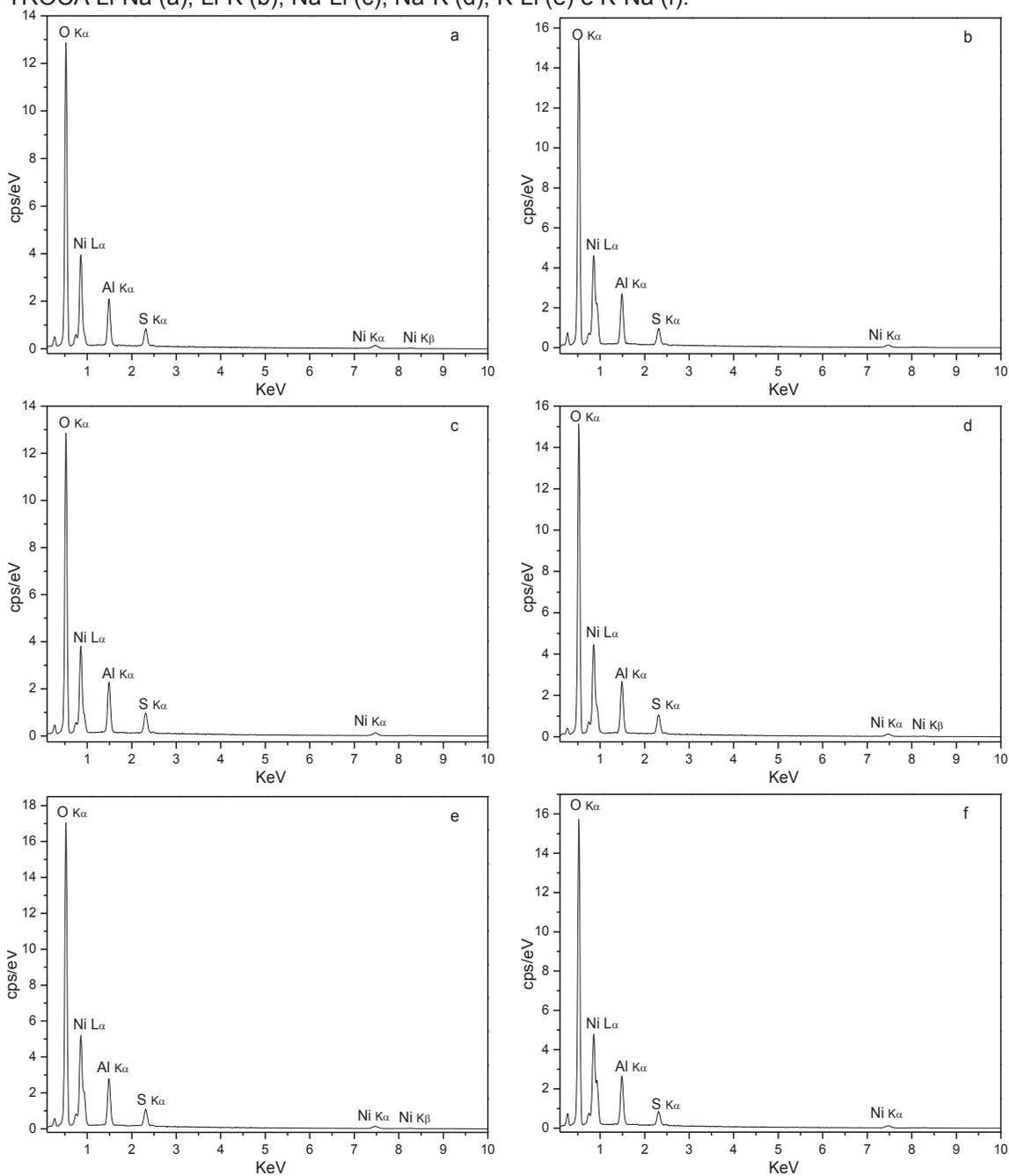


FIGURA 80 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE NÍQUEL APÓS AS REAÇÕES DE TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) e K-Na (f).



**Resultados de EDS das amostras de  $Mn_2Al$  sintetizadas com nitrato, cloreto e carbonato e após as trocas por  $Na_2SO_4$  e  $Li_2SO_4$ .**

**FIGURA 81 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE  $Mn_2Al$  SINTETIZADO COM NITRATO (a), CLORETO (b) e CARBONATO (c).**

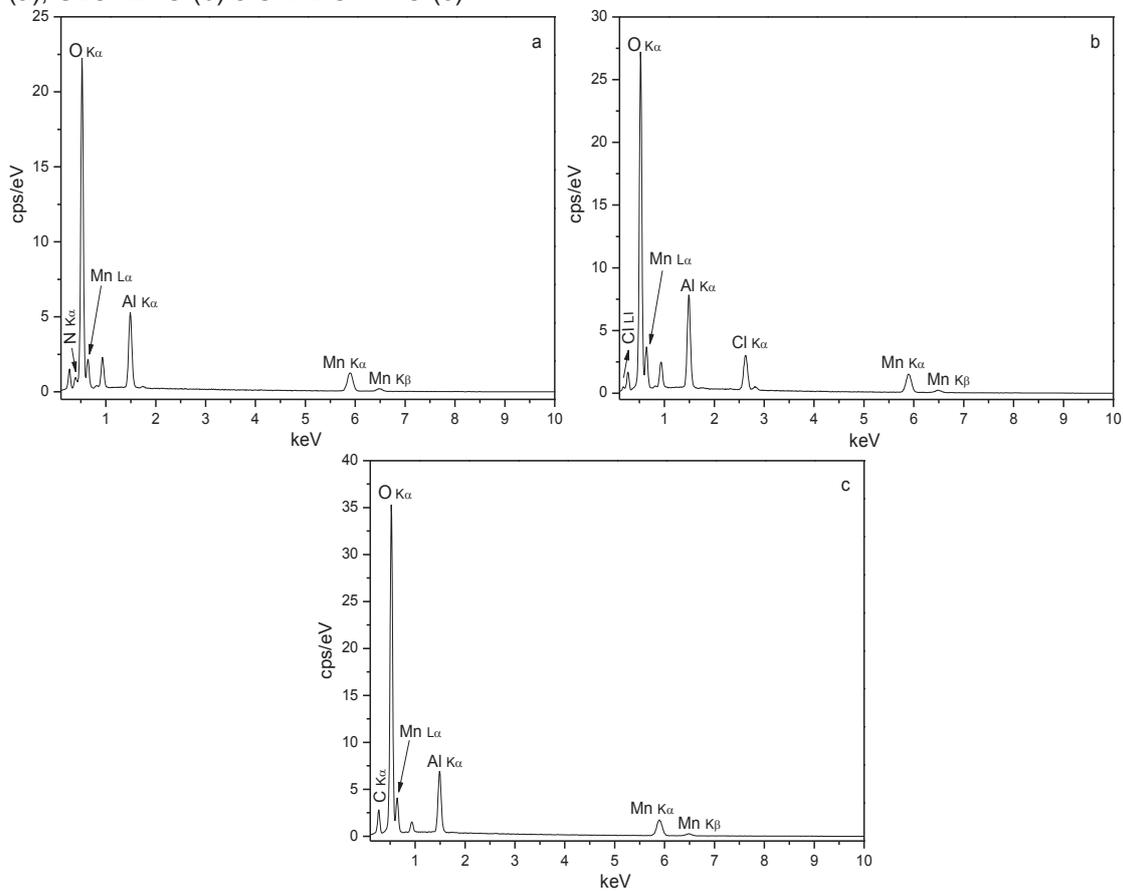
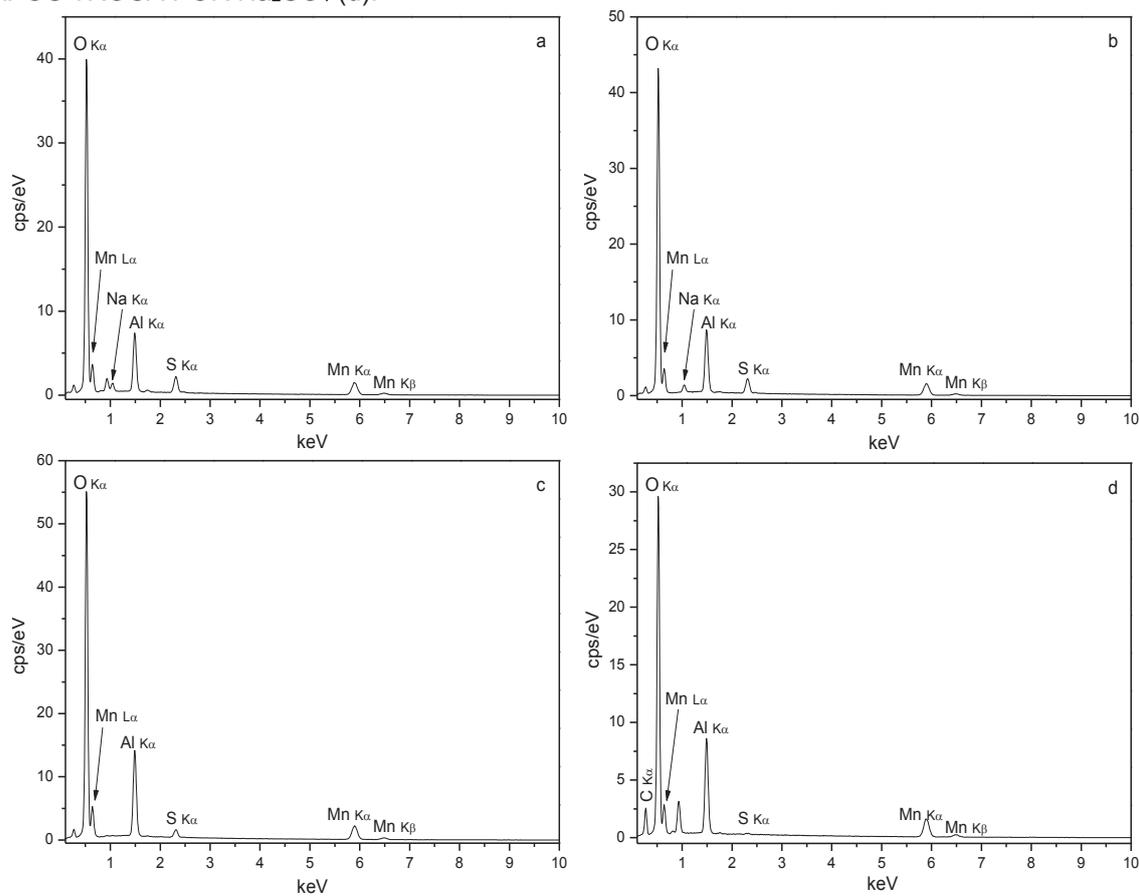


FIGURA 82 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE  $Mn_2Al$  COM NITRATO APÓS TROCA POR  $Na_2SO_4$  (a), CLORETO APÓS TROCA POR  $Na_2SO_4$  (b) E POR  $Li_2SO_4$  (c) E CARBONATO APÓS TROCA POR  $Na_2SO_4$  (d).



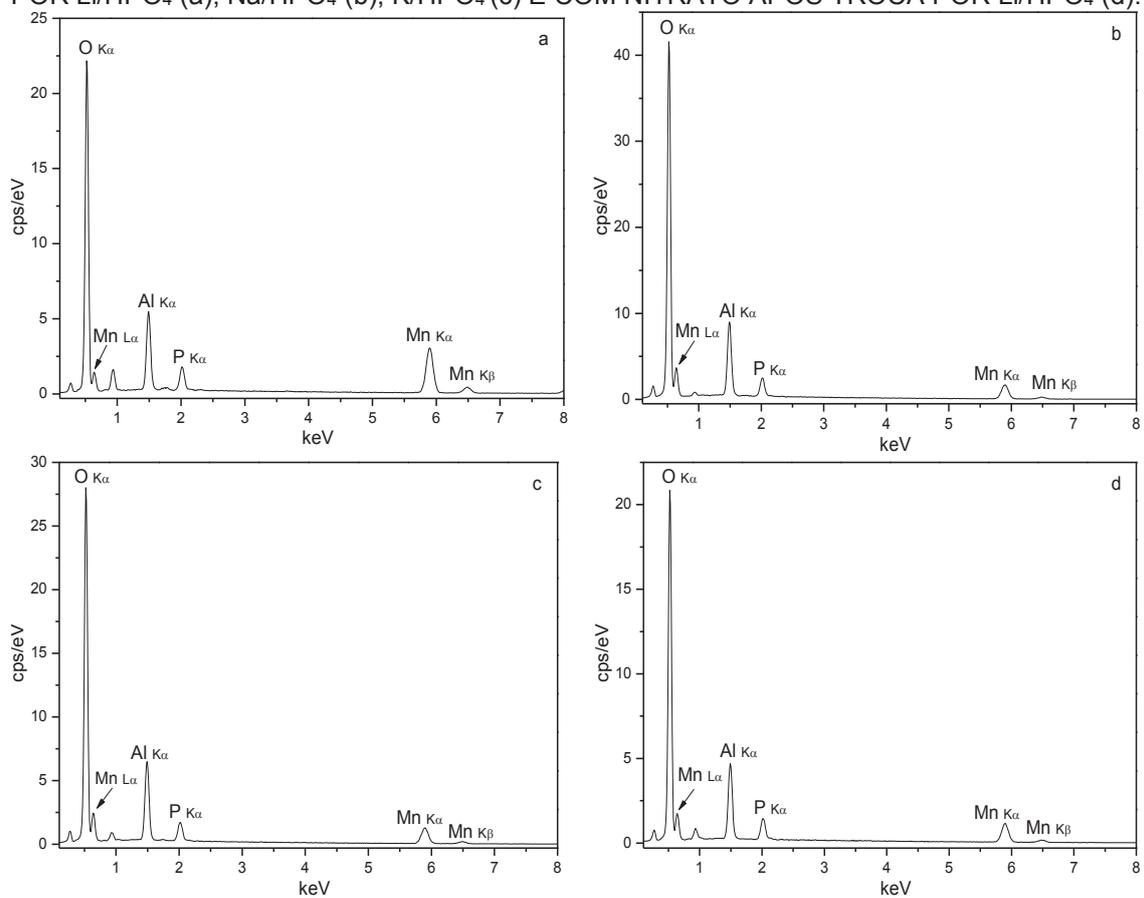
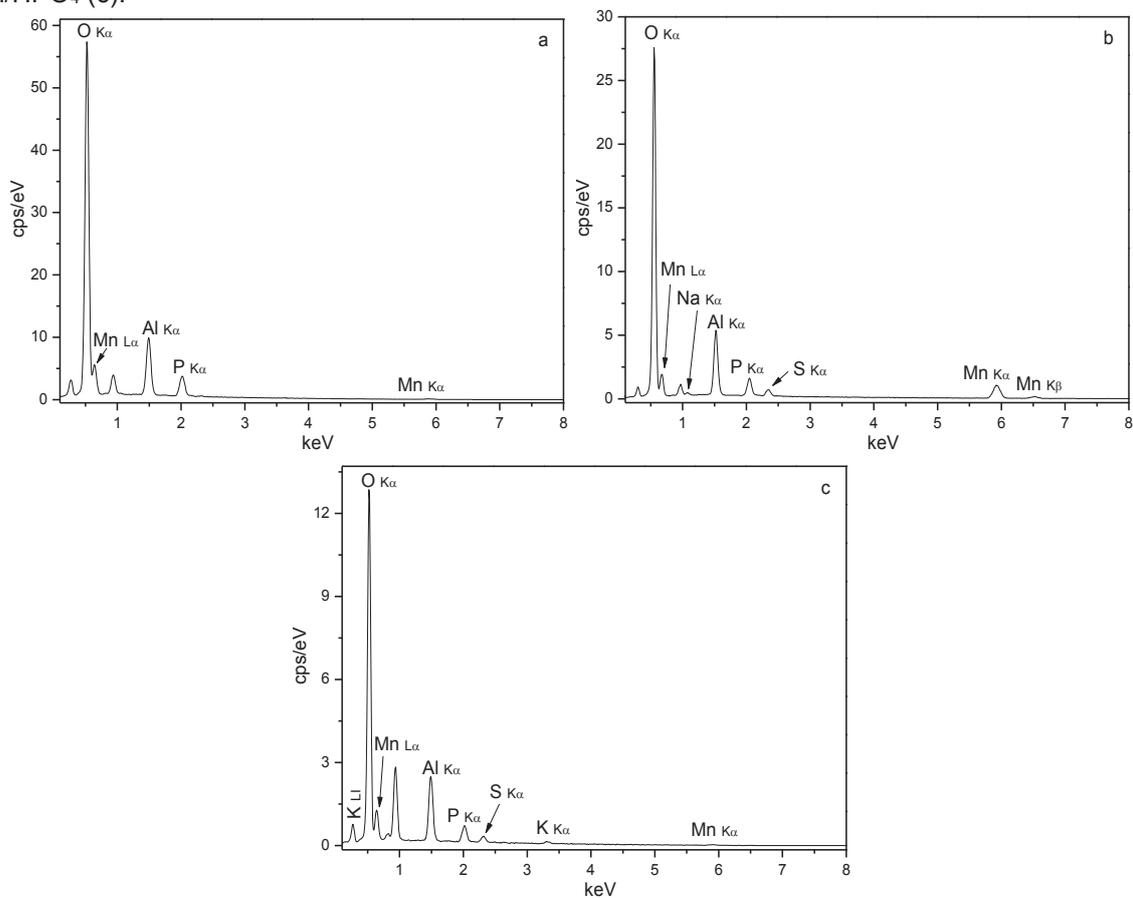
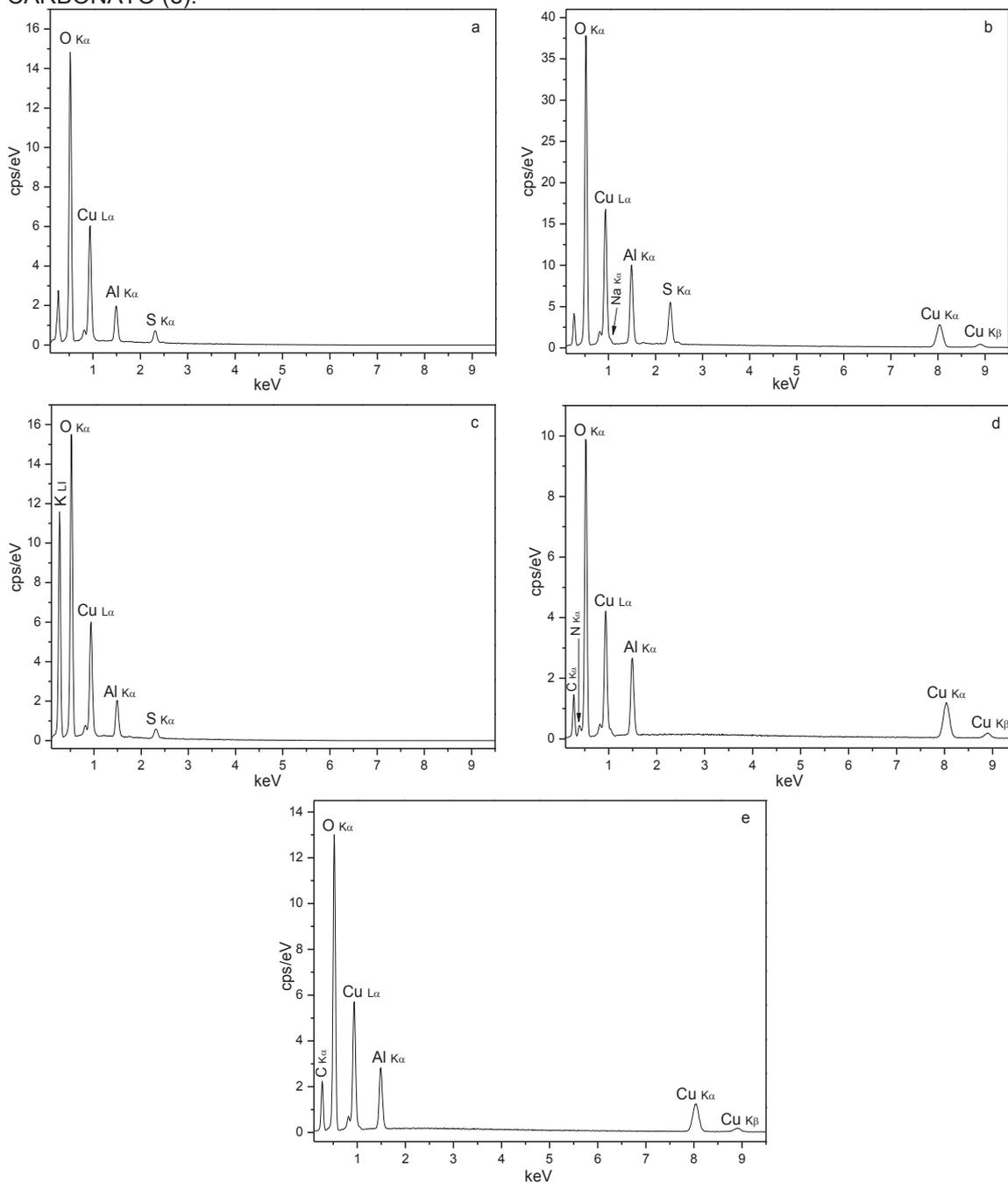
**Resultados de EDS das amostras de  $Mn_2Al$  após as reações de troca por  $HPO_4^{2-}$ .****FIGURA 83 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE  $Mn_2Al$  COM CLORETO APÓS TROCA POR  $Li/HPO_4$  (a),  $Na/HPO_4$  (b),  $K/HPO_4$  (c) E COM NITRATO APÓS TROCA POR  $Li/HPO_4$  (d).**

FIGURA 84 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE SHIGAITA-Li APÓS TROCA POR  $\text{Li}/\text{HPO}_4$  (a), SHIGAITA-Na APÓS TROCA POR  $\text{Li}/\text{HPO}_4$  (b) E SHIGAITA- APÓS TROCA POR  $\text{Li}/\text{HPO}_4$  (c).



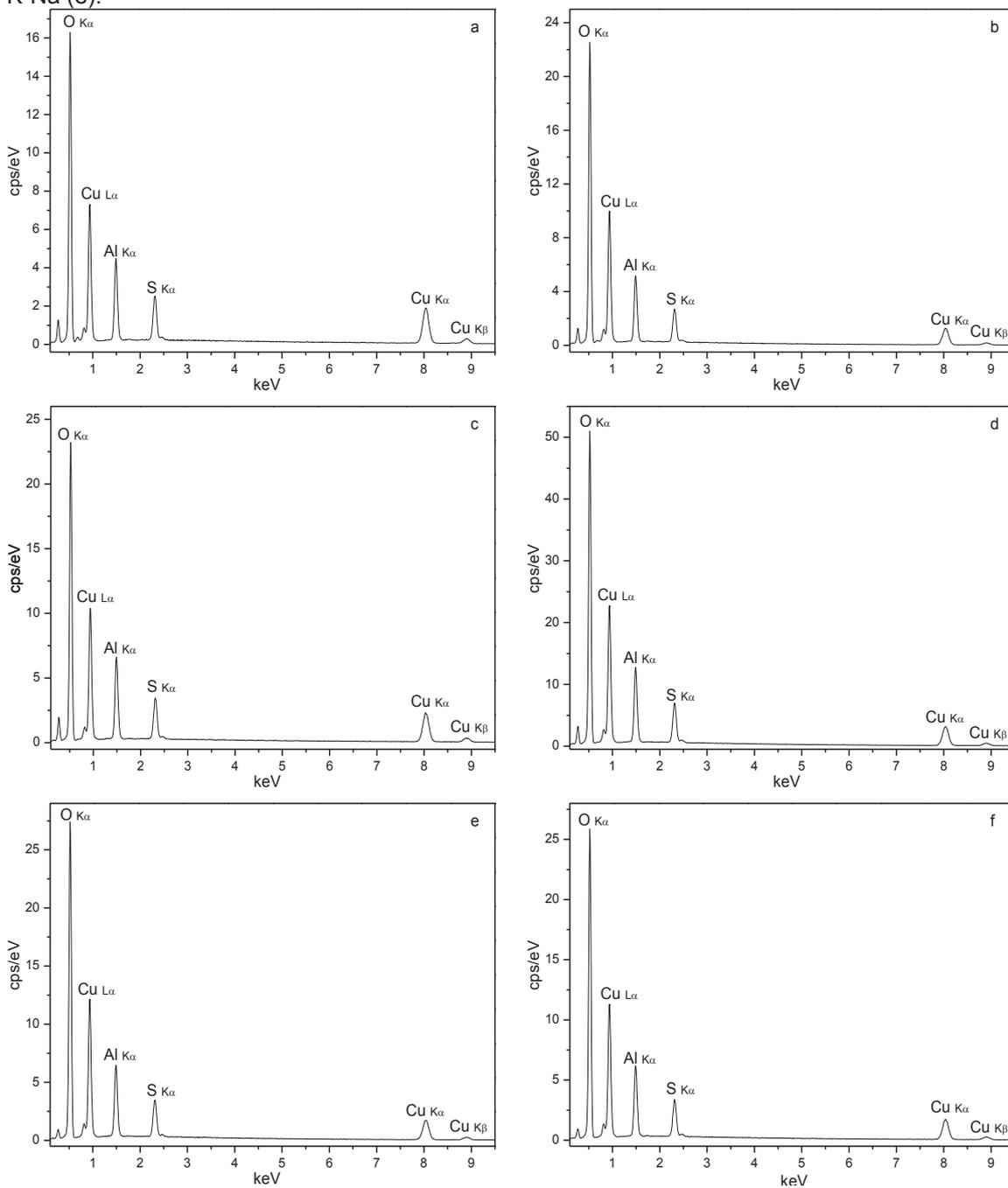
**Resultados de EDS das amostras de  $\text{Cu}_2\text{Al}$  sintetizadas com sulfato e metais alcalinos e sintetizadas com nitrato e carbonato.**

FIGURA 85 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE  $\text{Cu}_2\text{Al}$  INTERCALADOS COM SULFATO E METAIS ALCALINOS Li (a), Na (b) E K (c) E INTERCALADOS COM NITRATO (d) E CARBONATO (e).



**Resultados de EDS das amostras de  $\text{Cu}_2\text{Al}$  sintetizadas com sulfato e metais alcalinos após as reações de troca catiônica.**

**FIGURA 86 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS DE  $\text{Cu}_2\text{Al}$  INTERCALADOS COM SULFATO E METAIS ALCALINOS APÓS TROCA Li-Na (a), Li-K (b), Na-Li (c), Na-K (d), K-Li (e) E K-Na (e).**



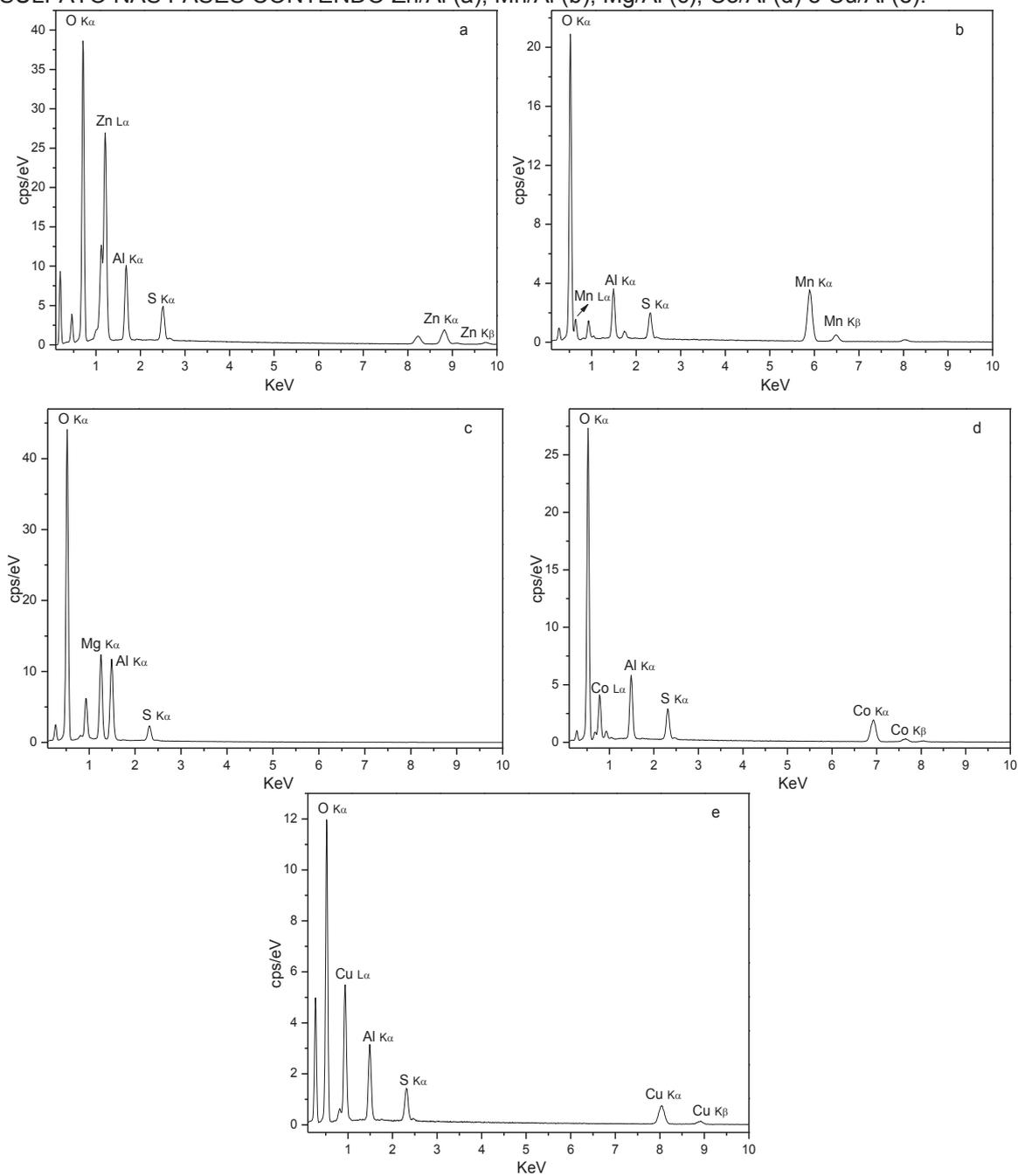
**Resultados de EDS dos compostos intercalados com amônio e sulfato.****FIGURA 87 - ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS COM AMÔNIO E SULFATO NAS FASES CONTENDO Zn/Al (a), Mn/Al (b), Mg/Al (c), Co/Al (d) e Cu/Al (e).**

FIGURA 88 - ESPECTROS DE EDS DAS AMOSTRAS Zn/Al-SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub> APÓS TROCA POR Na<sup>+</sup> DURANTE 15 DIAS (a) E 30 DIAS (b) e Zn/Al-SO<sub>4</sub>/Na APÓS TROCA POR NH<sub>4</sub><sup>+</sup> DURANTE 15 DIAS (c) E 30 DIAS (d).

