

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS DO TIPO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - HIDROCALUMITA)

F.M. da Silva; J.S.V. Albuquerque; R.E.F.Q. Nogueira.

Universidade Federal do Ceará

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Biomateriais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 729, CEP 60440-554, Fortaleza-CE, Brasil, fabianamelo@alu.ufc.br

RESUMO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais que possuem ocorrência natural, podendo ser sintetizados em laboratório. Esses materiais apresentam grandes aplicações nas áreas industriais e biomédicas. O objetivo deste trabalho é de sintetizar e caracterizar a hidrocalumita ($\text{Ca-Al-NO}_3\text{-HDL}$). Para a síntese utilizou-se o método de coprecipitação e caracterizou-se por meio de difração de raios X (DRX), espectroscopia do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise em DRX revelou um padrão de difração correspondente a $\text{Ca-Al-NO}_3\text{-HDL}$. O espectro do infravermelho na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ indicou a presença de grupos funcionais característicos do $\text{Ca-Al-NO}_3\text{-HDL}$ sintetizado. A análise morfológica (MEV) das amostras revelou a presença de cristais em forma de placas envolvidas por partículas aglomeradas. Pelos resultados obtidos, a síntese do material em estudo mostrou-se eficaz, porém com a necessidade de maiores ajustes para que a hidrocalumita seja a única fase obtida.

Palavras-chave: Hidróxido Duplo Lamelar, hidrocalumita, coprecipitação.

INTRODUÇÃO

O estudo de materiais lamelares vem ganhando notoriedade em meio às pesquisas, tratando-se de um grupo de compostos que denominam cristais formados através do empilhamento de unidades bidimensionais chamado de

lamelas. Quimicamente esses compostos devem possuir no espaço interlamelar íons com cargas opostas as da lamela, garantindo assim a interação necessária para a formação característica do material que é o de “camadas”.⁽¹⁾

Dentre os compostos lamelares mais utilizados, estão as argilas, por ser um material natural e considerado barato. Dividida em duas classes, as argilas podem ser classificadas como: catiônicas e as aniônicas. Reportado por mineralogistas desde o início do século XX, as argilas aniônicas são minerais relativamente raros e associados às formações metamórficas. A argila aniônica também é utilizada para designar os hidróxidos duplos lamelares, espécies com o domínio interlamelar contendo espécies aniônicas.

Em 1942 iniciaram-se as pesquisas na síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), com a síntese de uma grande quantidade destes compostos baseando-se na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma solução alcalina.⁽²⁾ Os HDLs são uma classe emergente de compostos lamelares naturais ou sintéticos, com grande potencial para utilização como reforço em nanocompósitos de matriz polimérica.⁽³⁾

Estes compostos podem ser representados pela fórmula geral de $[M^{2+}_1 \cdot x M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} representa um cátion de um metal divalente, M^{3+} representa um cátion de um metal trivalente, A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- e x representa a razão molar $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$. A razão molar $x = M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ pode variar em grandes faixas, embora, alguns autores sugiram que para a obtenção de HDL puro a faixa deve ser limitada entre 0,2 e 0,33 ou a razão entre M^{2+}/M^{3+} .⁽⁴⁻⁵⁾

As argilas aniônicas são bidimensionalmente organizadas e contém poros flexíveis como os argilominerais⁽⁶⁾ que são capazes de incorporar espécies positivas no espaço interlamelar. Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo.⁽⁷⁾

Devido à instabilidade dos ânions da interlamela, os HDLs tem obtido grande empregabilidade na construção de eletrodos modificados, com vantagens sobre eletrodos comerciais, como: maior estabilidade química e mecânica, melhor capacidade de transferência de carga, tornando a reação

eletroquímica mais facilmente reversível, e superfície de recobrimento do eletrodo bastante homogênea. ⁽⁸⁾

Em função de sua porosidade e área superficial ativa os HDLs têm sido amplamente aplicados em estudos de adsorção e como catalisadores. A possibilidade de produzir catalisadores bifuncionais ácido-básicos é a característica que enfatiza o interesse por aplicação de HDL em catálise. ⁽⁹⁾

Muitas são as pesquisas envolvendo as aplicações de argilas tipo HDL na área medicinal, servindo para o armazenamento e liberação de espécies biológicas e terapêuticas. Essa espécie possui características que facilitam na atuação como carregadores de fármacos, por ter biocompatibilidade e baixa toxicidade. ⁽¹⁰⁾

Estudos com hidrocalumita em pó como agente hemostático vêm sendo feitos e com resultados que demonstram que este material em camadas é um candidato adequado para controlar hemorragias e redução da perda de sangue em ferimento mais graves. ⁽¹¹⁾

Neste estudo, o objeto de trabalho foi a síntese e a caracterização da argila hidrocalumita (Ca-Al-NO₃-HDL) para a verificação de suas propriedades químicas e estrutural.

MATERIAIS E METODOS

Síntese da hidrocalumita

A hidrocalumita foi sintetizada seguindo o método de coprecipitação previamente reportado por Williams et al. ⁽¹²⁾ a síntese constituiu na preparação de uma solução de misturas de sais de nitrato tetra hidratado de cálcio [Ca(NO₃)₂.4H₂O] com nitrato de alumínio nona hidratado [Al(NO₃)₃.9H₂O] na proporção molar 2:1 e de uma solução de hidróxido de sódio [NaOH] com nitrato de sódio [NaNO₃]. Em seguida, a solução de mistura dos sais de cálcio e alumínio foi gotejada sobre a solução de hidróxido de sódio e nitrato de sódio sob agitação vigorosa por um período de uma hora a uma temperatura de 80 °C. O valor do pH da solução se manteve constante. Após o término do gotejamento, o material precipitado foi deixado em uma estufa sob a condição de 80°C por 48h. Ao término deste período, os precipitados foram filtrados e

deixados para secagem por mais 24h, em seguida foram moídos em um almofariz de Ágata para a formação dos pós que foram utilizados para a realização das caracterizações posteriores.

Caracterização da hidrocalumita

A hidrocalumita foi caracterizada mediante as técnicas (de) difração de raios X (DRX) utilizando o equipamento Panalytical X'Pert Pro MPD com tubo de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542\text{nm}$), espectroscopia do infravermelho utilizando um *Rigaku*, modelo ZSX Mini II e também foi realizado uma microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento Philips modelo XL-30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de difração de raios X

Esta técnica foi empregada no intuito de verificar a cristalinidade e as fases presentes na amostra sintetizada. O padrão de DRX da hidrocalumita (Figura 1) é similar aos descritos na literatura por Millange et al.⁽¹³⁾ e Zou et al.⁽¹⁴⁾.

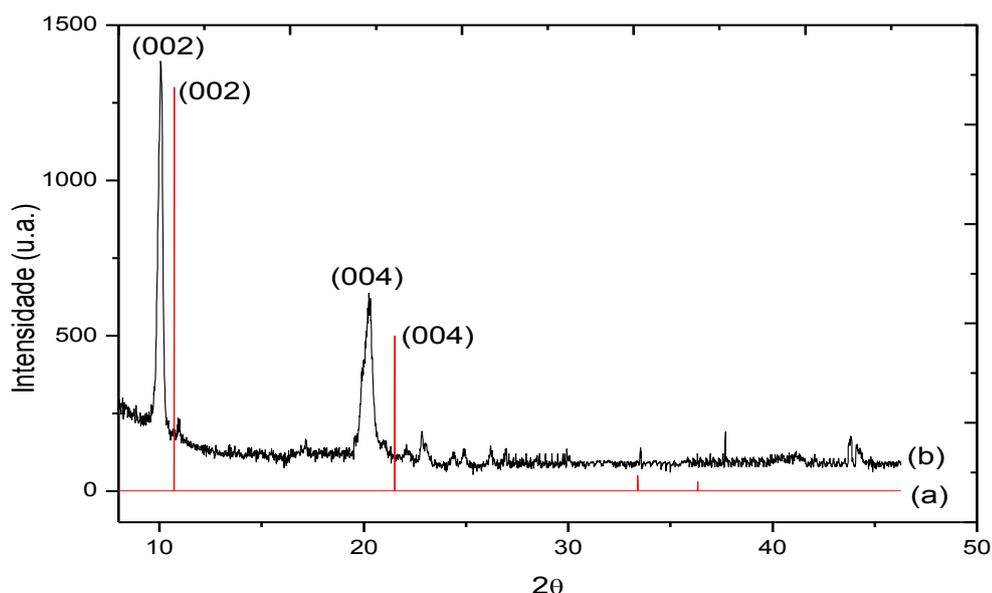


Figura 1- Padrões de DRX da (a)hidrocalumita descrita na literatura e (b) hidrocalumita sintetizada.

Com este padrão de DRX, os planos característicos de reflexões tais como (002) e (004) são facilmente reconhecidas, destacando-se o seu pico de maior intensidade na posição (002) em 2θ igual a $10,07^\circ$ e o pico na posição (004) em 2θ igual a $20,7^\circ$ o que corrobora com resultados obtidos por Shafiei et al. ⁽¹⁵⁾ que sintetizou o mesmo material, obtendo resultados de 2θ para os picos (002) e (004) iguais a aproximadamente $10,00^\circ$ e $20,09^\circ$ respectivamente.

A hidrocalumita possui uma estrutura cristalina hexagonal que Renaudin et. al. ⁽¹⁶⁾ determinaram a partir dos cristais da hidrocalumita, com valores de $a=5,74\text{\AA}$ e $c=17,40\text{\AA}$, com 'c' sendo igual em duas vezes o espaçamento basal da estrutura. ⁽¹⁷⁾

Análise de espectroscopia do infravermelho

Uma outra técnica de caracterização foi utilizada na caracterização da amostra sintetizada, e a espectroscopia de infravermelho permitiu identificar os grupos característicos da hidrocalumita. O espectro da amostra encontra-se na figura 2.

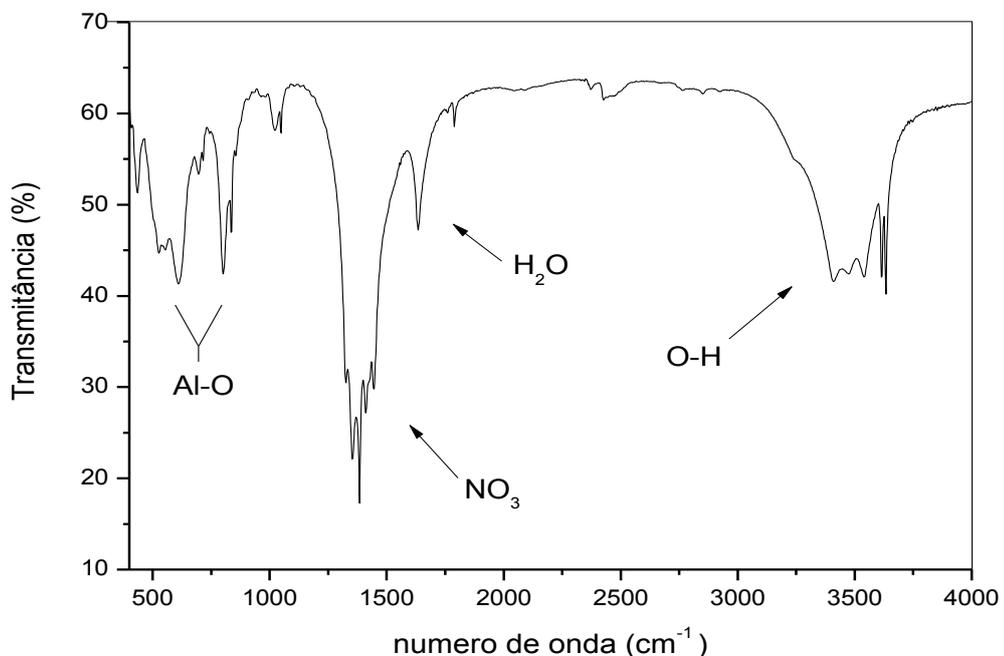


Figura 2- Espectros vibracionais do infravermelho da $\text{Ca-Al-NO}_3\text{-HDL}$ sintetizada.

A presença de grupos OH característicos além das vibrações hidroxilas também é característico das moléculas de água, e na amostra é confirmada por uma faixa larga, compreendida entre as frequências entre 3600 e 3200 cm^{-1} . A banda que surge em aproximadamente 1300 cm^{-1} é atribuído à presença do grupo NO_3^- . O estiramento localizado em 1600 cm^{-1} é uma característica do Ca-Al- NO_3 -HDL ⁽¹²⁻¹⁵⁾ dobrando as vibrações das moléculas de água. As bandas dispostas entre 550 - 1000 cm^{-1} correspondem as vibrações da alumina em diferentes formas moleculares, dentre elas a AlO_4 e AlO_6 .⁽¹⁸⁾

Análise de microscopia eletrônica de varredura

Como pode ser visto na figura 3 a e b, não foi possível a formação de partículas hexagonais bem definidas, no entanto observa-se a formação de aglomerados empilhados. Pode-se atribuir estes resultados ao tratamento térmico, pois a medida que aumenta o tempo do tratamento, as partículas assumem formas mais regulares e o tamanho do cristal aumenta.⁽¹⁵⁾

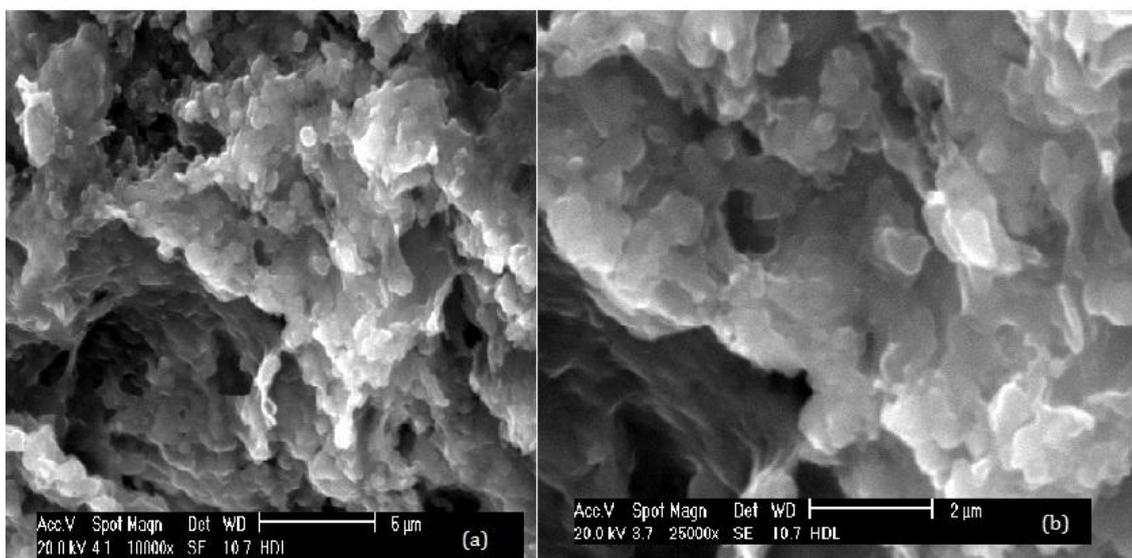


Figura 3- Imagens da Ca-Al- NO_3 -HDL (a) 10000x; (b) 25000x.

CONCLUSÕES

Em vista do resultados obtidos através das análises realizadas, o hidróxido duplo lamelar sintetizado através do método coprecipitação foi satisfatório, ressaltando a necessidade de aprimoramentos quanto a

temperatura a ser utilizada. Além disto, os resultados das análises de DRX, Infravermelho e MEV revelou a presença da Ca-Al-NO₃-HDL, os resultados de DRX revelou os picos característicos da Ca-Al-NO₃-HDL, o espectro do infravermelho destacou a bandas típicas dos grupos funcionais característicos e a análise de MEV uma possível tendência à formação de partículas hexagonais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Ceará, em especial à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Capes e ao Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal do Ceará.

REFERÊNCIAS

1. TRONTO, J. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. Tese, Ribeirão Preto-SP, 2006.
2. FEITKNECHT, W. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd, *Helvetica Chimica Acta*. v. 25, p. 131, 1942.
3. BOTAN, R.; NOGUEIRA, T. R.; LONA, Liliane M. F.; WYPYCH, F. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 21, núm. 1, 2011, pp. 34-38, Associação Brasileira de Polímeros, Brasil.
4. RODRIGUES, J.C. Síntese, Caracterização e Aplicações de Argilas Aniônicas do Tipo Hidrotalcita. Dissertação. UFRS. 2007.
5. PÉREZ, C.N., MONTEIRO, J.L.F., LÓPEZ NIETO, J.M., HENRIQUES, C.A. Influence of Basic Properties of Mg,Al-Mixed Oxides on their Catalytic Activity in Knoevenagel Condensation between Benzaldehyde and Phenylsulfonylacetonitrile. *Quim. Nova*, Vol. 32, Nº 9, 2341-2346, 2009.
6. MARTIN, K.J.; PINNAVAIA, T.J. Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxide halide hydrates [Zn₂Cr(OH)₆X.nH₂O] (X=Cl, I). *J. Am. Chem. Soc.*, v.108, p.541, 1986.
7. CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Sínteses, Estrutura, Propriedades e Aplicações, *Química Nova*, vol. 21, nº3, São Paulo, Mai/Jun, 1998.

8. NAIME FILHO, J.F.; Adsorção de Colato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio: efeito temperatura, pH e força iônica do meio. Dissertação. Ribeirão Preto. 2009.
9. REIS, M.J. Síntese e Caracterização de HDL Preparados na Presença de Polímeros Orgânicos ou com Macromoléculas Intercaladas. Tese. USP, 2009.
10. CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A.M.C.; CONSTANTINO, V.R.L.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico. *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-13, 2009.
11. TAHMASEBI-BIRGANI, Z.; SOLATI-HASHJIN, M.; PEIROVI, H.; SHAFIEI, S.; FARZADI, A. Layered Double Hydroxide: A New Ceramic-Based Hemostatic Agent. The American Ceramic Society. Symposium 21, 2010.
12. WILLIAMS, G.R.; O'HARE, D. New Phosphonate Intercalates of $[Ca_2Al(OH)_6]NO_3 \cdot yH_2O$: A Synthetic and Kinetic Study. *Solid State Sciences* 8(2006)971-980.
13. MILLANGE, F.; WALTON, R.I.; LEI, L.; O'HARE, D. Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide $Ca_2Al(OH)_6 \cdot NO_3 \cdot 2H_2O$. *Chem. Mater.*, vol.12, nº7, 2000.
14. ZOU, N.; PLANCK, T. Intercalation of sulfanilic acid-phenol-formaldehyde polycondensate into hydrocalumite type layered double hydroxide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 638, 2292-2296, 2012.
15. SHAFIEI, S.S.; SOLATI-HASHJIN, M.; RAHIM-ZADEH, H.; SAMADIKUCHAKSARAEI, A. Synthesis and characterization of nanocrystalline Ca-Al layered double hydroxide $\{[Ca_2Al(OH)_6]NO_3 \cdot nH_2O\}$: in vitro study. *Advances in Applied Ceramics*, vol 0, nº0, 2012.
16. RENAUDIN, G.; FRANCOIS, M. The lamellar double hydroxide (LHD) compound with composition $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$. 1999; Banco de dados. Ficha Code:280171. Disponível em: <http://bdec.dotlib.com.br/>. Acessado em 02 de dezembro de 2013.
17. ZANDAMELA, A.J.L.L. Verificação da Esfoliação/Delaminação de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL's) no Polímero Processado por Fusão. Trabalho de Licenciatura. Universidade Eduardo Mondlane. Maputo. 2012.
18. DAS, S.; SULTANA, P.; BHATTACHARYA, A.; BASU, R.; NANDY, P. Novel utilization of bauxite-treated fly ash-based ceramics for its antibacterial activity. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 9[3], 550-560, 2012.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDE NANOMATERIALS ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - HYDROCALUMITE)

ABSTRACT

The layered double hydroxides (LHD) are materials that have a natural occurrence and can be synthesized in laboratory. These materials have great applications in biomedical and industrial areas. The objective of this work is to synthesize and characterize the hidrocalumite (*Ca-Al-NO₃-LHD*). For the synthesis we used the co-precipitation method and characterized it by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The XRD analysis showed a pattern corresponding to the *Ca-Al-NO₃-LHD* diffraction. The infrared spectrum in the range of 400-4000 cm^{-1} indicated the presence of functional characteristic groups of the synthesized *Ca-Al-NO₃-LHD*. The morphological analysis (SEM) of samples showed the presence of crystals in the form of plates surrounded by agglomerated particles. Based on the obtained results, the synthesis of the material under study was effective, but with the need for further adjustments for the hidrocalumite to be the only phase obtained.

Key-words: Layered Double Hydroxide, hidrocalumite, coprecipitation.