



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DO TIPO HIDROTALCITA, COM SISTEMA Mg-Zn-Al-CO<sub>3</sub>, PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO À pH VARIÁVEL.

J. Fischer<sup>1</sup>; W. R. Carmo<sup>1</sup>; G. S. G. De Carvalho<sup>1</sup>, R. Diniz<sup>1</sup>, L. H. Chagas<sup>2</sup>, A. A. Leitão<sup>1</sup>.

1--Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora. Rua José Lourenço Kelmer, s/n – Campus Universitário – CEP: 36036-330 – Juiz de Fora- MG – Brasil. Telefone: (32) 2102-3310 – Fax: (32) 2102-3310 – Email: [juliana.fischer@ice.ufjf.br](mailto:juliana.fischer@ice.ufjf.br)

2- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (DIMCI), Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT), Laboratório de Difração e Espectroscopia (LADES), CEP: 25250-020, Xerém - Duque de Caxias – RJ.

**RESUMO:** O presente trabalho tem como objetivo propor a síntese de hidróxidos duplos lamelares, especificamente compostos do tipo hidrotalcita. Esses materiais possuem camadas com estrutura do tipo brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] e o seu domínio interlamelar se constitui essencialmente de moléculas de água e um grande número de ânions, que podem ser tanto orgânicos como inorgânicos.

Sintetizou-se compostos do tipo hidrotalcita a partir da substituição dos íons Mg<sup>2+</sup> por íons Zn<sup>2+</sup> nas proporções de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 75% e 100%.

A síntese desse tipo de composto foi realizada pelo método de coprecipitação à pH variável. Esse método consiste em adicionar lentamente uma solução contendo os íons metálicos M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> sobre uma solução contendo os íons hidroxila e o ânion a ser intercalado. Tais compostos darão origem a óxidos mistos, através do processo de calcinação, servindo de material suporte para catalisadores.

**PALAVRAS-CHAVE:** hidrotalcitas; hidróxidos duplos lamelares; coprecipitação.

**ABSTRACT:** This paper aims to propose the synthesis of layered double hydroxides, specifically the hydrotalcite type compounds. These materials have layers of brucite type structure [Mg(OH)<sub>2</sub>] and the interlayer domain consists mainly of water molecules and a large number of anions, which may be both organic or inorganic.

Were synthesized hydrotalcite-type compounds from the substitution of Mg<sup>2+</sup> by Zn<sup>2+</sup> ions in proportions of 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 75% and 100%.

The synthesis of such compounds was performed by co-precipitation method at variable pH. This method consists of slowly adding of a solution containing the metal ions M<sup>2+</sup> and M<sup>3+</sup> on a solution containing ions and hydroxyl anion to be intercalated. Such compounds give rise to mixed oxides, by the calcination process, serving as a support material for catalyze reactions.

**KEYWORDS:** hydrotalcites; layered double hydroxides; coprecipitation.



## 1. INTRODUÇÃO:

A produção de catalisadores e suportes para catalisadores de hidrotratamento de frações de petróleo é um mercado que movimenta bilhões de dólares anualmente.

O hidrotratamento consiste em uma série de processos nos quais frações do petróleo são tratadas com hidrogênio visando melhorar a qualidade dos produtos através da remoção de componentes indesejáveis, tais como compostos nitrogenados, sulfurados, oxigenados e outros. (SONG,2003)

Dentre as etapas do hidrotratamento, um importante processo é a hidrodessulfurização (HDS), que consiste em diminuir a concentração de enxofre em determinadas frações do petróleo, particularmente gasolina e destilados médios. Devido à importância do hidrotratamento para a indústria de petróleo, o processo precisa ser versátil para aceitar cargas dos mais variados tipos e qualidades e ser eficiente, de maneira tal que os produtos finais atendam às especificações ambientais cada vez mais rigorosas. (SCHERER, 2009)

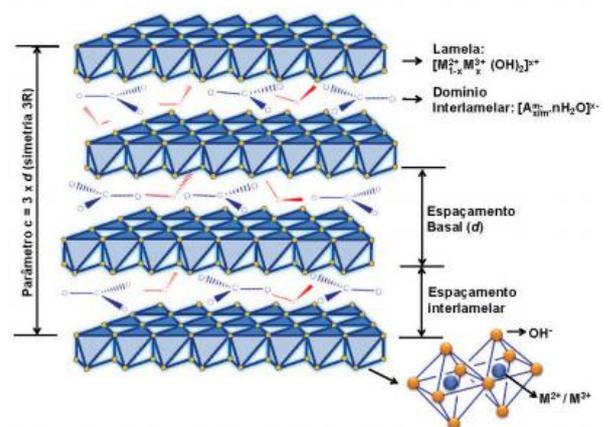
A presença de compostos sulfurados em frações de petróleo é altamente indesejável, devido à ação corrosiva e poluição atmosférica promovida por gases gerados durante a combustão, tais como SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>. Com isso, um rigoroso controle destes poluentes emitidos por automóveis tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados em combustíveis, sobretudo gasolina e diesel. (ZDRAZIL, 2003). A questão chave é a remoção dos compostos de enxofre e a preservação dos compostos responsáveis pela octanagem da gasolina, neste caso as olefinas. Para tal finalidade, os catalisadores mais usados são os constituídos de sulfetos de cobalto-molibdênio (CoMoS<sub>x</sub>) suportados em óxidos como a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (CAVANI, 1991).

O processo de HDS, por utilizar H<sub>2</sub>, sofre competição com a hidrogenação de olefinas. Como os compostos olefínicos são responsáveis pela octanagem da gasolina, tal competição se configura como um problema, pois diminui a qualidade do produto. (RADHA, 2003).

Dessa maneira, é interessante buscar catalisadores mais seletivos. Os catalisadores a base de CoMoS<sub>x</sub>, quando suportados em óxidos mistos, têm se mostrado com menor atividade

hidrogenante e, por isso, um esforço maior tem sido devotado à pesquisa de suportes que levem nanopartículas desse material a terem uma maior atividade e melhor relação dessulfurização/hidrogenação.

O uso de óxidos mistos derivados dos hidróxidos duplos lamelares, obtidos através da calcinação destes últimos, tem mostrado grande importância tecnológica, pois são materiais com bom desempenho catalítico para o hidrotratamento. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) possuem ocorrência natural e também podem ser sintetizados em laboratório por rotas simples e de baixo custo, que permitem o isolamento de sólidos de alta pureza. Estes materiais são formados por lamelas carregadas positivamente, devido a uma mistura de cátions divalentes e trivalentes, cuja carga é contrabalaneada por ânions intercalados na região interlamelar. Além dos ânions, a região interlamelar é ocupada por moléculas de água, formando o empilhamento característico destes compostos. Eles podem ser representados pela seguinte fórmula geral  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{x/m}^{m-}nH_2O$ . A<sup>m-</sup> representa um ânion intercalado com carga m-. A razão molar entre os cátions di e trivalentes nos HDL pode variar em um intervalo de 1 a 6, correspondendo a uma faixa de 0,14 < x < 0,5, onde o parâmetro x é dado por M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>, conforme a estrutura dada na Figura 1.



**Figura 1:** Representação esquemática da estrutura dos HDL. Adaptado de (Cunha et al., 2010)

Os hidróxidos duplos lamelares, geralmente, são preparados pelo método de coprecipitação, que consiste em adicionar



lentamente uma solução contendo íons metálicos  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  sobre uma solução contendo os íons hidroxila e o ânion a ser intercalado.

Na maioria das vezes, a produção de uma hidrotalcita (HTC) requer um rigoroso controle de temperatura, gotejamento, agitação e pH a fim de evitar a formação de impurezas, como exemplo tem-se a formação de hidróxidos simples.

O precursor tipo HTC influencia nas características do óxido misto após a calcinação. Sendo assim, um maior controle da síntese do HTC é uma garantia de se obter um melhor suporte, como por exemplo, óxidos mistos de alta área superficial possibilitam uma maior dispersão do catalisador final.

O desenvolvimento de catalisadores mais seletivos para o hidrotreamento de frações leves de petróleo visando remoção de compostos de enxofre e preservando olefinas é altamente desejado (DELAROSA, 2004). Os suportes para esses catalisadores utilizam normalmente dois ou mais metais como Al, Mg e Zn de forma a obter-se propriedades texturais e físicas desejadas a um catalisador de HDT. Visando reduzir a perda de olefinas na gasolina de FCC, Zhao e colaboradores usaram catalisadores do tipo Co-Mo-S suportados em óxidos derivados de HDL contendo Mg-Al, Cu-Al ou Zn-Al (ZHAO, 2003). Entretanto, a literatura envolvendo esse tipo de sistema ainda é escassa.

## 2. OBJETIVOS:

O presente trabalho tem como objetivo principal a elaboração de HTC pelo método de coprecipitação à pH variável utilizando diferentes proporções de substituição dos íons  $Mg^{2+}$  por  $Zn^{2+}$ , afim de se obter materiais do tipo Mg-Zn-Al- $CO_3$ .

## 3. METODOLOGIA:

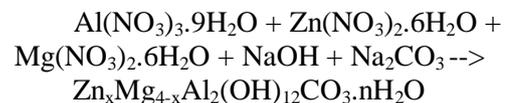
Foram sintetizados compostos do tipo hidrotalcitas a partir da substituição dos íons  $Mg^{+2}$  por íons  $Zn^{+2}$  na proporção de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50%, 75% e 100%, pelo método de coprecipitação à pH variável.

Para todas as sínteses partiu-se das quantidades fixas de 0,063 mols de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e fração molar de 0,333.

Adicionou-se lentamente uma solução contendo os íons metálicos  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  sobre uma

solução contendo os íons a serem intercalados, ou seja,  $OH^-$  e  $CO_3^{2-}$ .

Durante a adição, sob agitação vigorosa, formou-se uma suspensão branca. Ao final da adição a suspensão branca permaneceu por agitação por cerca de 24 horas. O material resultante foi lavado e filtrado até a obtenção do pH neutro. O sólido formado foi levado para a estufa a  $x^\circ C$  durante x horas para secagem. A nomenclatura das amostras foi atribuída de acordo com a porcentagem de zinco substituído, por exemplo: Zn5C, HTC com substituição de 5% de zinco e 95% de magnésio sintetizada pelo método de coprecipitação. A síntese está representada no esquema 1.



**Esquema 1:** Equação da síntese por coprecipitação.

## 4. Resultados

### 4.1 Medidas de difração de raios X

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas no difratômetro Bruker D8 Da Vinci, equipado com tubo de cobre, detector linear LynxEye, filtro de níquel e geometria de Bragg-Brentano. Fendas Soller de  $2,5^\circ$  de divergência, bem com uma fenda primária de 0,2mm foram usadas em todas as análises. Uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA foram aplicadas para geração da radiação incidente. Os dados foram coletados no intervalo de  $10^\circ$ - $80^\circ$  em  $2\theta$ , com passo angular de  $0,02^\circ$ , tempo de contagem de 0,05s, conforme a Figura 2. Os difratogramas das amostras são característicos de hidrotalcitas altamente cristalinas e em todos os casos foi observada uma única fase do tipo HTC, com sistema cristalino romboédrico e grupo espacial R-3m. Para todas as amostras, foram observados picos finos e intensos na região abaixo de  $30^\circ$ . Possíveis impurezas nesse tipo de amostra são, devido à formação de hidróxidos simples durante os procedimentos de síntese (RADHA, 2003). A ausência de outros picos nessa região de baixo ângulo é um indicativo de pureza. Comumente, na região média dos difratogramas,

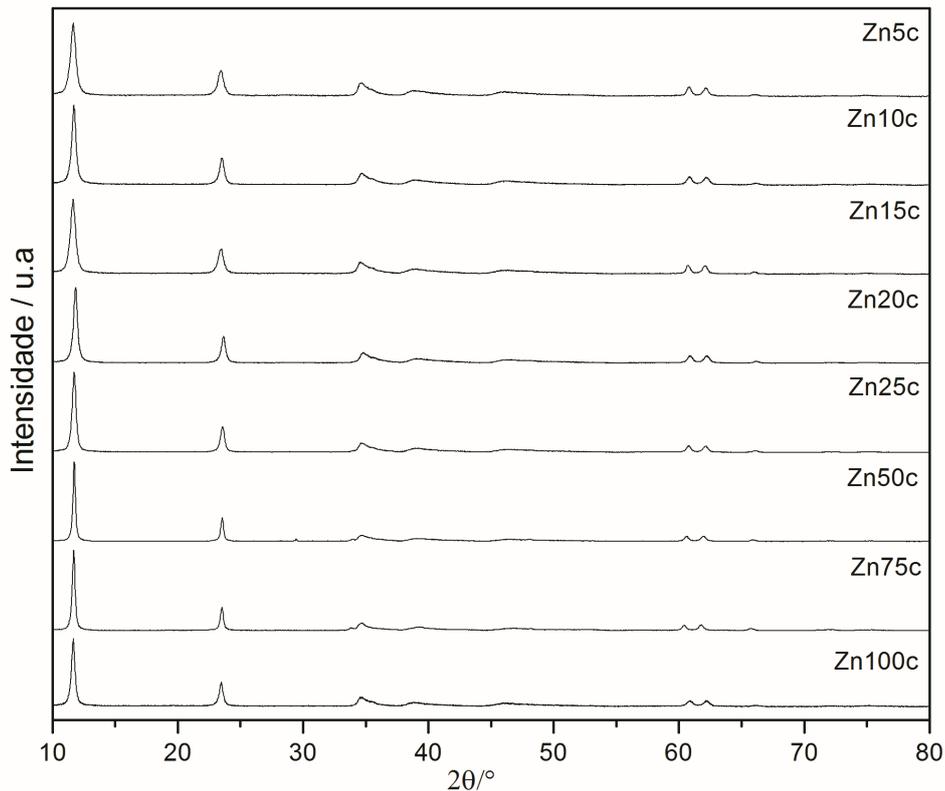


os picos são alargados e assimétricos devido à desordem no empacotamento das lamelas (PÉREZ-BERNAL, 2009). No presente trabalho esse perfil é encontrado nos difratogramas de todas as amostras.

Os três picos entre  $35^\circ$  e  $47^\circ$  são característicos das reflexões de planos  $0kl$ : onde o plano (012) é observado em torno de  $34^\circ$ , e as

reflexões relativas aos planos (015) e (018) são observadas em  $39^\circ$  e  $47^\circ$  respectivamente. Na região de alto ângulo há somente dois picos de interesse ( $61^\circ$  e  $63^\circ$ ), os quais são relacionados aos planos (110) e (113), respectivamente.

O valor para a distância interlamelar calculado pela Lei de Bragg a partir da primeira reflexão (003) é de  $8,93 \text{ \AA}$ .



**Figura 2.** Difratogramas dos compostos sintetizados.

## 4.2. Espectros de absorção no Infravermelho

Os estiramentos observados nos espectros vibracionais para todas as amostras foram semelhantes. Isso já era o esperado, já que a composição é a mesma e variou-se somente as proporções dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . Esses estiramentos são mostrados na Tabela 1 e exibem características semelhantes de espectros de

compostos do tipo hidrotalcita, com bandas de absorção alargadas devido à presença de moléculas de água na estrutura. (CHAGAS, 2012). Observou-se que todos os espectros são típicos de materiais tipo HTC contendo íons carbonato nos espaços interlamelares.



**Tabela1.** Estiramientos relacionandos as frequências na região do Infravermelho.

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
3442	$\nu(\text{OH})$
1636	$\delta(\text{OH})$
1382	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$
792	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$
553	modos de vibração de rede O-M-O, M-O-M e M-OH (onde M é Mg ou Al)
449	$\nu(\text{Mg-O})$ e $\nu(\text{Al-O})$

## 5. CONCLUSÃO

Foram sintetizadas e analisadas 8 amostras de HTC com composição Mg-Zn-Al- $\text{CO}_3$ . Os resultados mostram que a síntese pelo método de coprecipitação fornece materiais cristalinos e com um grau de pureza elevado. Como perspectivas futuras para este trabalho, serão realizadas medidas

de RMN do núcleo  $^{27}\text{Al}$  das amostras. Pretende-se também calcinar os materiais obtidos, afim de estudar os óxidos obtidos a partir desses materiais.

## 6. REFERÊNCIAS

1. CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A.; Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, **Catalysis Today**, Bologna, vol. 11, n. 1, p. 11- 173, 1991
2. CONSTANTITO, V.R.L.; PINNAVAIA, T. J.; Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{CO}_3^{2-}$  layered double hydroxide, **Catalysis Letters**, Michigan, vol. 23, n. 1, p. 361-367, 1994.
3. CUNHA, V. R. R. et al, Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico, **Química Nova**, São Paulo, vol. 33, n. 1, p. 159-171, 2010
4. DELAROSA, M. et al, Structural studies of catalytically stabilized model and industrial-supported hydrodesulfurization catalysts, **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 288–299. 2004.
5. CHAGAS, H. L. et al, Comparação Estrutural entre amostras de materiais tipo Hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese, **Química Nova**, vol. 35, n. 6, p. 1112-1117, 2012.
6. RADHA, A. V.; KAMATH, P.V.; Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs) **Bull. Matter. Sci**, Bangalore, v. 26, n. 7, p. 26- 661, 2003.
7. SCHERER, R. P.; MALVESTI, A. L.; PERGHER, S.B.C.; de SOUZA, W. F.; Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno, **Química Nova**, Rio de Janeiro, vol. 32, n. 1, p. 32- 34, 2009.
8. SONG, C.; An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, **Catalysis Today**, Pennsylvania, vol. 86, n. 1, p. 211-263, 2003.
9. ZHAO, R. et al, Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline, **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 201–209, 2003.