

# Descarbonatação e Esfoliação de Hidrotalcita em Misturas dos Solventes *N,N*-Dimetilformamida e Etanol

Cláudia R. Gordijo (PG), Vera R. L. Constantino (PQ), Denise de Oliveira Silva\* (PQ)

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000, São Paulo, SP.

E-mail: [deosilva@iq.usp.br](mailto:deosilva@iq.usp.br)

Palavras Chave: Hidrotalcita, Hidróxido Duplo Lamelar, Descarbonatação, Esfoliação.

## Introdução

A esfoliação de materiais lamelares apresenta grande interesse para a síntese de nanomateriais bidimensionais. A Hidrotalcita (HT) é um hidróxido duplo lamelar (HDL) de magnésio e alumínio, representado por  $[Mg_3Al(OH)_8](CO_3)_{0.5} \cdot 24H_2O$ . Sua estrutura é semelhante à da brucita,  $Mg(OH)_2$ , com os cátions  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  coordenados à seis íons hidroxilas gerando lamelas positivas. Os íons  $CO_3^{2-}$  e algumas moléculas de  $H_2O$  ficam intercalados entre essas lamelas. Devido às fortes interações eletrostáticas e aos pequenos espaçamentos interlamelares, os HDLs resistem à esfoliação. No caso da HT, o processo se torna particularmente ainda mais difícil devido às fortes interações existentes entre as lamelas e os íons  $CO_3^{2-}$ . Na literatura, a delaminação de HDLs tem sido atingida por meio de modificação da região interlamelar pela intercalação de moléculas orgânicas como surfactantes aniônicos ou aminoácidos. Há também trabalhos sobre esfoliação de HDLs em formamida, mas somente após a troca do carbonato por outro ânion como nitrato por exemplo<sup>1</sup>.

No presente trabalho, relatamos estudos que evidenciam a ocorrência dos processos de descarbonatação e de esfoliação direta da Hidrotalcita (HDL-carbonato) em mistura dos solventes orgânicos *N,N*-dimetilformamida (DMF) e etanol.

## Resultados e Discussão

A Hidrotalcita foi adicionada diretamente às misturas contendo diferentes proporções (v/v) de solventes DMF-etanol: 1:0 (A); 1,5:1 (B); 1:1 (C); 1:1,5 (D); 0:1 (E). Os sistemas selados das suspensões foram mantidos sob agitação, à temperatura ambiente, e conectados a frascos contendo soluções saturadas de  $Ba(OH)_2$ . A identificação por DRX do precipitado branco ( $BaCO_3$ ) formado nesses, indicou a liberação de  $CO_2$  e, portanto, a decomposição dos íons carbonato da HT. As porcentagens de perda de íons  $CO_3^{2-}$  em função das proporções DMF-etanol foram determinadas, sendo o máximo igual a cerca de 60 % para a amostra C. O tratamento da HT com a mistura DMF-etanol 1:1 (v/v) também levou à formação de uma dispersão coloidal, após repouso (Fig.1),

indicando a ocorrência de delaminação. A ausência de reflexões da HT no difratograma de um filme obtido a partir da dispersão coloidal é típica de material esfoliado. A imagem TEM da dispersão coloidal (Fig.2) mostra partículas muito finas, enroladas nas bordas, que são quase transparentes ao feixe eletrônico do microscópio. As imagens AFM revelam ainda que as partículas da dispersão coloidal exibem dimensões e morfologias muito distintas daquelas do HDL-carbonato precursor (HT). Os espectros vibracionais FTIR e FT-Raman, além de bandas características do HDL em  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$ , indicam a presença de íons formiato nas amostras tratadas ( $\nu_{as}$  e  $\nu_s$  dos grupos  $-COO^-$  observados em  $1587\text{ cm}^{-1}$ , por FTIR, e em  $1351\text{ cm}^{-1}$ , por FT-Raman, respectivamente). Essa atribuição foi comprovada por comparação com uma amostra de HDL contendo íons formiato intercalados preparada no laboratório. A perda dos íons  $CO_3^{2-}$  e a intercalação de íons  $HCOO^-$  pode ser atribuída a um processo de hidrólise da DMF. A HT exibe caráter básico e, nessa condição, a amida ( $HCON(CH_3)_2$ ) pode sofrer hidrólise gerando íons formiato ( $HCOO^-$ ) e dimetilamina ( $HN(CH_3)_2$ ) como produtos.

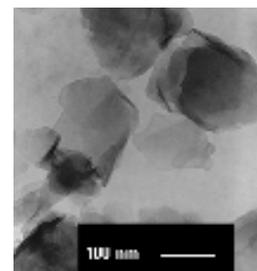
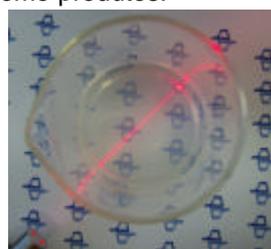


Fig. 1- Efeito Tyndal no colóide. Fig. 2- Imagem TEM.

## Conclusões

O tratamento da HT com um mistura de DMF-etanol 1:1 (v/v) leva à descarbonatação e à esfoliação das lamelas. O processo é favorecido pela hidrólise da DMF que gera íons formiato no meio reacional.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, IM<sup>2</sup>C.

Dra. D.L.A. Faria e R. Ando (LEM IQ-USP) - espectros Raman; Dr. P.K. Kyohara (IF-USP) - microscopia TEM; L.S. Bonifácio e Dr. H.E Toma (IQ-USP) - microscopia AFM.

<sup>1</sup> Liu, Z. P., Ma, R. Z., Osada, M., Iyi, N., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4872.