

Preparação e comportamento térmico de compostos tipo hidrotalcita contendo Ni^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+}

Flávio Henrique Oliveira* (PG), Odair Pastor Ferreira (PQ), Oswaldo Luiz Alves (PQ).

Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES, Instituto de Química – Unicamp, CP 6154, Campinas, SP, Brasil, CEP: 13083-970. E-mail: foliveira@iqm.unicamp.br; <http://lqes.iqm.unicamp.br>

Palavras Chave: hidrotalcitas, decomposição térmica, óxidos mistos

Introdução

Hidróxidos duplos Lamelares, também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita, são compostos bi-dimensionais cuja estrutura pode ser descrita como contendo camadas tipo brucita, onde uma fração dos cátions divalentes são substituídos por cátions trivalentes, resultando em camadas positivamente carregadas sendo balanceadas por ânions entre elas. Estes possuem fórmula geral $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ a qual possibilita uma ampla variedade de elementos em sua composição. Assim podem ser preparados com diferentes razões $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$. É possível, também, sintetizar hidrotalcitas com mais de dois tipos de metais e ânions¹. Óxidos mistos contendo cátions metálicos de transição são frequentemente usados em catálise heterogênea em muitas reações químicas. Tais óxidos são usualmente preparados por decomposição térmica de vários precursores, como hidróxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos, etc. Óxidos mistos podem ser facilmente obtidos através da decomposição térmica controlada de hidrotalcitas², adicionalmente, de acordo com os cátions presentes nas camadas positivas, pode-se obter catalisadores para reações específicas. Neste trabalho, foram estudadas hidrotalcitas contendo Ni^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} , analisando-se a influência da substituição gradativa de Ni^{2+} por Cu^{2+} na estrutura lamelar e sua evolução estrutural das hidrotalcitas sob tratamento térmico.

Resultados e Discussão

As sínteses das hidrotalcitas foram feitas pelo método de coprecipitação a pH variável. Os compostos sintetizados apresentam a seguinte fórmula geral: $[\text{Ni}^{2+}_{0,65-y}\text{Cu}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ onde y variou entre 0,0 e 0,32.

Os difratogramas de raios-X dos produtos obtidos mostraram que para substituição de Ni^{2+} por Cu^{2+} acima de 30 % ocorre uma segregação de fase, a qual foi indexada como óxido de cobre. A fase CuO é originária da rápida conversão de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em CuO durante a precipitação. É bem conhecida que o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é muito instável em meio altamente básico transformando-se em CuO .

A evolução estrutural das hidrotalcitas sob tratamento térmico foi monitorada por análise térmica (TG/DTA) e DRX. Através da análise térmica observa-se a tendência de que o aumento da quantidade de cobre nas hidrotalcitas diminui a estabilidade térmica. Através do tratamento térmico em ar em forno, verifica-se pelos DRXs que em 200 °C a estrutura tipo hidrotalcita permanece inalterada, em concordância com o TG, a qual a perda de massa é atribuída à perda de água adsorvida e da região interlamelar. A estrutura da hidrotalcita é perdida no intervalo de 200-300 °C. O DTA apresenta um pico endotérmico próximo a 270 °C. O TGA mostra uma perda de massa de 27 % e o DRX indica a completa destruição da estrutura lamelar. Estes dados indicam que nesse intervalo ocorre a perda dos grupos hidroxilas das camadas tipo brucita e a eliminação do carbonato na forma de CO_2 , levando a formação de uma solução sólida, caracterizada pelos picos de difração largos e de baixa intensidade no intervalo entre 300-500 °C. No intervalo de 600-900 °C o TGA mostra uma pequena perda de massa, o DRX indica uma segregação de fases e a formação de óxidos mistos com estrutura tipo espinélio. O óxido para compostos com até 20 % de cobre é o espinélio NiFe_2O_4 , para compostos com teor de cobre acima de 20 % é verificado através do DRX uma mistura de óxidos, em que a determinação inequívoca dos espinélios é difícil, sugerindo a formação de óxidos indexados como NiFe_2O_4 , NiO e CuO , verificado principalmente para amostras com teor de cobre maior que 40 %.

Conclusões

A estrutura tipo hidrotalcita contendo Ni^{2+} e Fe^{3+} suporta a substituição de Ni^{2+} por Cu^{2+} até 30 %. O comportamento das hidrotalcitas sob aquecimento é semelhante, ocorrendo a destruição da estrutura e formação de óxidos mistos espinélios ou não.

Agradecimentos

CNPq, IM²C e Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos

¹ Iglesias AH, Ferreira OP, Gouveia DX, Souza AG, de Paiva JAC, Mendes J, Alves OL. *J. Solid State Chem*, 178, 2005,142

² Ferreira OP, Alves OL, Gouveia DX, Souza AG, de Paiva JAC, Mendes J.J. *Solid State Chem*, 177, 2004,3058