

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITAS Mg/Al/Cr

Maria Elia Cabrera Navarrete e Renato Sprung

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos  
Cidade Universitária Zeferino Vaz, s/n, Campinas, SP, Brasil, CEP: 13081-970, Fax: (019) 3788-3965 email:  
[rsprung@feq.unicamp.br](mailto:rsprung@feq.unicamp.br)

## Resumo

Hidrotalcitas Mg/Al/Cr foram sintetizadas pelo método de co-precipitação utilizando nitratos de magnésio, alumínio e cromo e soluções básicas de sódio. Alumínio foi substituído por cromo na hidrotalcita MgAl nas proporções de 0,10,20,50 e 100% mantendo a razão molar Mg/(Al+Cr) igual a 2. Todos os materiais mostraram difratogramas característicos de hidrotalcitas e as áreas superficiais dos materiais não calcinados aumentaram com o aumento do teor de cromo de 80 até 250 m<sup>2</sup>/g. A calcinação a 500 e 650°C dos materiais que possuem algum teor de alumínio resulta em óxidos mistos, aumentando as áreas BET para valores de 200 e 400 m<sup>2</sup>/g. A calcinação do material com 100 % de alumínio substituído por cromo resulta em fases de cromato e cromita e diminuição da área BET. Os materiais não contem microporos. O volume total de mesoporos diminui com o aumento do teor de cromo, mas aumenta com a calcinação do material.

Palavra chave: hidrotalcitas MgAlCr, óxidos mistos, catalisador

## Introdução

Materiais do tipo hidrotalcita, conhecidos também como argilas aniônicas, são hidróxidos mistos lamelares de fórmula  $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)^{-1}_2 A^{n-}_{x/n} yH_2O$ . Sua estrutura é semelhante à da brucita  $Mg(OH)_2$ , em que parte dos cátions divalentes  $M^{2+}$  (Mg, Zn, Co) encontra-se parcialmente substituída por cátions trivalentes  $M^{3+}$  (Al, Cr, Fe). Esta substituição gera um excesso de cargas positivas nas lamelas, que é compensado por ânions interlamelares  $A^{n-}$ , em geral  $CO_3^{2-}$ . Na maioria das suas aplicações, as hidrotalcitas são utilizadas na forma calcinada, constituída de uma solução sólida de óxidos metálicos. São utilizadas como catalisadores e precursores de catalisadores, trocadores iônicos, materiais adsorventes e em aplicações nos campos medicinal e ambiental (1,2). A preparação de materiais tipo hidrotalcita envolve a mistura de uma solução de sais metálicos com uma solução básica precipitante. Obtém-se hidrotalcitas puras quando o valor de x na solução, dado pela relação  $M^{3+}/[M^{2+} + M^{3+}]$ , situa-se entre 0,2 a 0,33 (3). Para hidrotalcitas MgAl, a cristalinidade aumenta com o teor de alumínio (4). A cristalinidade dos compostos sintetizados aumenta também com o aumento do tempo de envelhecimento após a mistura das soluções; neste caso, a melhora na cristalinidade está associada com o aumento do tamanho dos cristais (5).

Análises termogravimétricas de hidrotalcitas MgAl (6,7) apresentam duas etapas diferentes de perda de massa. A primeira, até temperaturas de cerca de

200°C, envolve a perda de água presente no espaço interlamelar e de CO<sub>2</sub> decorrente da decomposição de parte dos ânions carbonato, sem no entanto resultar na quebra da estrutura lamelar do material. A Segunda etapa, que ocorre acima de 200°C, resulta na quebra da estrutura lamelar junto com a decomposição dos ânions carbonato e da desidroxilação da lamelas do material. A 400°C aparece uma fase pobremente cristalina com estrutura de óxido de magnésio, que é usualmente chamada de óxido misto. Hidrotalcitas MgCr apresentam etapas de perda de massa semelhantes (8,9,10); na segunda etapa, no entanto, pode ocorrer a oxidação do Cr(III) se a análise for feita sob fluxo de ar. Existe a formação de uma fase de cromato que, a temperaturas mais elevadas é reduzida a uma fase espinélica. Não encontramos na literatura resultados semelhantes para a análise térmica de hidrotalcitas MgAlCr.

O presente trabalho reporta o efeito da substituição parcial e total de alumínio por cromo na hidrotalcita MgAl, representada pela fórmula  $Mg^{2+}_{0,67} Al^{3+}_{0,33} (OH)^{-1}_2 (CO_3)^{-2}_{0,165} yH_2O$ , sobre as características dos materiais sintetizados e dos óxidos mistos resultantes de sua calcinação. Testes catalíticos serão reportados separadamente.

## Metodologia

Preparação dos materiais

Os compostos foram sintetizados pelo método de co-precipitação baseado na sistemática descrita por Reichle (11). A hidrotalcita MgAl foi sintetizada a

partir da adição de uma solução de 102,2g de nitrato de magnésio hexa-hidratado e 75,2 g de nitrato de alumínio nona-hidratado em 280 ml de água deionizada à uma solução de 40,0g de hidróxido de sódio e 56,2g de carbonato de sódio em 455 ml de água deionizada. A adição foi feita a temperatura ambiente, sob agitação, a uma taxa de 5 ml/min. O gel obtido foi então envelhecido a 69°C por 24 horas, mantendo a mesma agitação. A suspensão resultante foi filtrada e o sólido lavado com água deionizada até atingir um pH final de 7; o sólido foi então seco a 107°C em estufa por 6 horas. Para a síntese das demais hidrotalcitas, a quantidade de alumínio na solução de sais foi substituída por cromo nas proporções de 10,20,50 e 100 %, mantendo a mesma razão molar (Al+Cr)/(Mg+Al+Cr) de 0,334. A calcinação dos materiais sintetizados foi feita a temperaturas de 500 e 650°C por 02 horas utilizando uma mufla. Maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho de mestrado de Cabrera Navarrete (12)

#### Caracterização dos materiais

Os materiais foram analisados por Difratomia de Raios- X pelo método de pó, em um difratômetro analítico marca Philips, modelo X'Pert PW3050, utilizando filtro de níquel e radiação CuK $\alpha$ . A análise química das amostras não calcinadas foi realizada em um espectrômetro analítico de fluorescência de raios-X (marca Philips, PW2404), utilizando pastilhas prensadas. Análises termogravimétricas com fluxo de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C/min, foram realizadas em equipamento Perkin-Elmer, modelo ATG. A área superficial BET, volume e distribuição de mesoporos, assim como a presença de microporos, foram determinadas a partir de dados de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,3K obtidos em equipamento Micrometrics, modelo ASAP2010.

#### Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta valores para a fração de cátions trivalentes  $x = (Al+Cr)/(Mg+Al+Cr)$  e para a fração de alumínio substituída por cromo  $Cr/(Al+Cr)$ , calculados a partir das análises de Fluorescência de Raios - X (FRX).

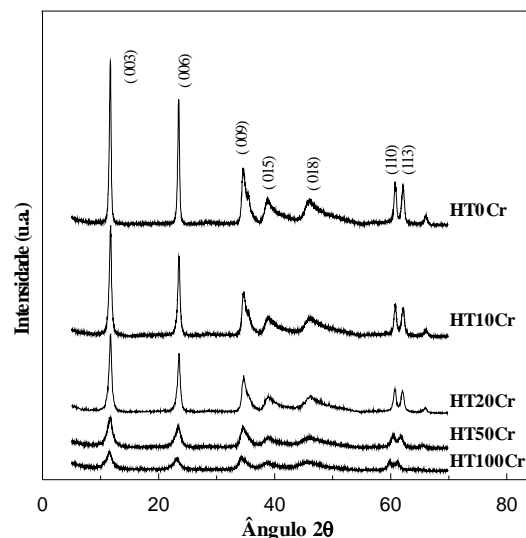
**Tabela 1.** Composição das Hidrotalcitas a partir de FRX

| Amostra | Al+Cr/Mg+Al+Cr | Cr/Al+Cr |
|---------|----------------|----------|
| HT0Cr   | 0,283          | 0,000    |
| HT10Cr  | 0,288          | 0,124    |
| HT20Cr  | 0,293          | 0,242    |
| HT50Cr  | 0,321          | 0,581    |
| HT100Cr | 0,366          | 1,000    |

As amostras são identificadas pelas letras HT seguidas da % Cr que foi introduzido no lugar do alumínio. Assim, HT10Cr refere-se a hidrotalcita sintetizada com substituição parcial de alumínio por cromo na proporção de 10%. Se a amostra estiver calcinada, será acrescentada a temperatura de calcinação a esta identificação, por exemplo, HT10Cr500.

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que a fração de cátions trivalentes incorporados nos sólidos sintetizados aumenta com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo. Com exceção da amostra HT100Cr, a fração de cátions trivalentes é menor do que a nominal presente na solução de síntese, cujo valor é de 0,334. Além disso, os valores da fração de alumínio substituída por cromo são sempre maiores do que os valores nominais utilizados na solução inicial. Estes dados permitem concluir que parte do alumínio inicial não foi incorporado nos sólidos sintetizados e que, ao menos no caso da amostra HT100Cr, parte do magnésio também foi perdido com o líquido do filtrado. A perda de magnésio na síntese de hidrotalcitas MgCr foi também observada por Prakash et al (9) e atribuída a maior solubilidade do hidróxido de magnésio comparada a do hidróxido de cromo. A perda de alumínio pode ser decorrência do valor elevado do pH, entre 11 e 12, medido no decorrer da precipitação e envelhecimento da suspensão.

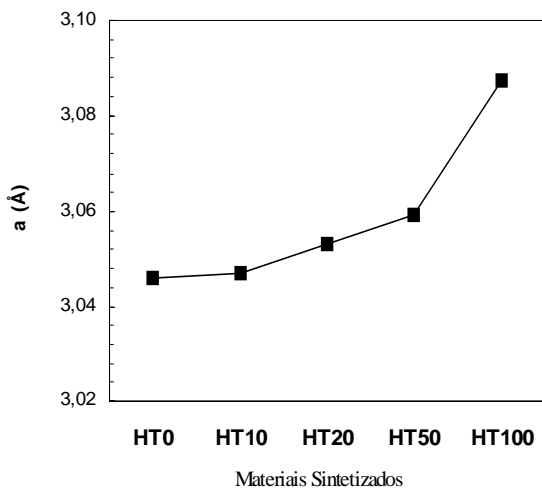
Os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados são apresentados na Figura 1. Os difratogramas são típicos de materiais tipo hidrotalcita (13).



**Fig 1.** Difratomogramas de raios X das hidrotalcitas sintetizadas.

Não existem reflexões que possam estar associadas a outros compostos cristalinos como hidróxidos metálicos simples. A redução na intensidade das reflexões com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo não poderia ser esperada considerando que o raio iônico do cromo é maior que o do alumínio e está mais próximo do raio do magnésio. Assim, seria de se esperar que o cromo introduzisse menos distorções no ordenamento da camada tipo brucita e produzisse um material mais cristalino. Não sendo este o caso, as diferenças de cristalinidade podem estar associadas a diferentes tamanhos dos cristaliticos.

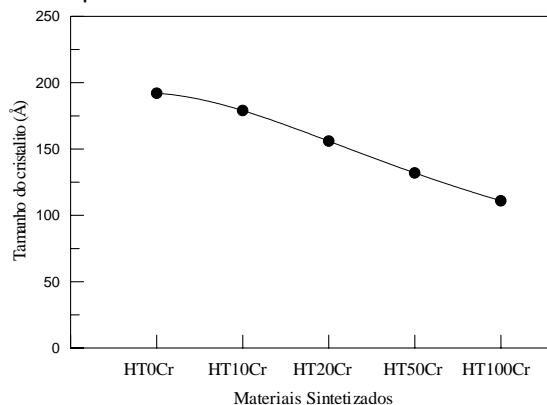
A Figura 2 apresenta os valores do parâmetro de rede  $a$  calculado para os diversos materiais sintetizados a partir da reflexão do plano cristalino (110). O valor deste parâmetro é sensível ao raio dos cátions presentes nas lamelas das hidrotalcitas. Os valores calculados mostram que o parâmetro aumenta com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo. Este resultado seria esperado caso o cromo efetivamente substituísse a alumínio na camada de brucita, uma vez que o raio iônico de cromo é maior que o do alumínio. Assim estes resultados comprovam que houve a efetiva substituição de alumínio por cromo na hidrotalcita, com a obtenção de um hidróxido triplo no caso da substituição parcial.



**Fig 2.** Parâmetro de rede  $a$  calculado para os materiais sintetizados.

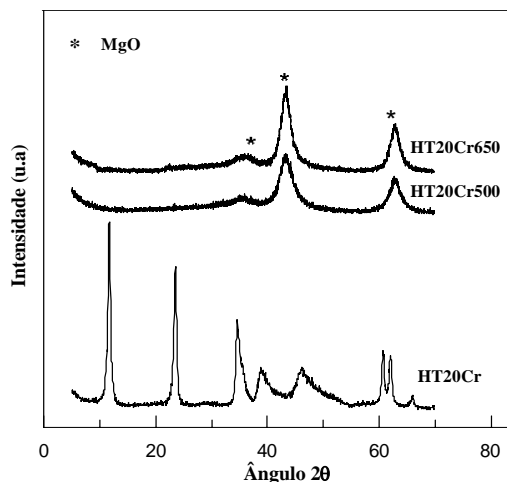
Os tamanhos dos cristaliticos dos materiais sintetizados foram calculados a partir da reflexão do plano (006) dos difratogramas da Figura 1 e os valores obtidos são mostrados na Figura 3. Os tamanhos calculados medem a dimensão do

cristalito na direção perpendicular ao plano (006). Observa-se claramente a diminuição do tamanho dos cristaliticos de 192 Å para 111 Å quando o grau de substituição de alumínio por cromo é aumentada de zero para 100%.



**Fig 3.** Tamanho de cristaliticos das hidrotalcitas sintetizadas.

Os difratogramas da Figura 4 mostram o efeito da calcinação sobre as mudanças estruturais do material HT20Cr, a estrutura da hidrotalcita é destruída, dando lugar a uma fase de cristalização pobre com estrutura de óxido de magnésio (13).

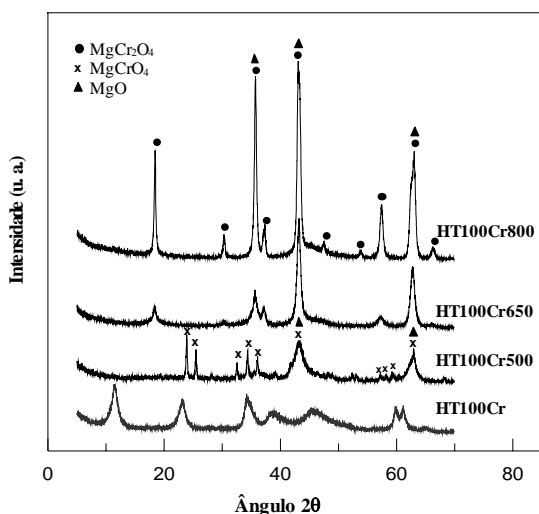


**Fig 4.** Difratogramas de raios-X das hidrotalcitas HT20Cr antes e após a calcinação.

O aumento da temperatura de calcinação de 500 para 650°C, intensifica levemente as reflexões sugerindo um maior ordenamento da estrutura. Esta fase é usualmente associada a um óxido misto, que no presente caso seria uma solução sólida de óxidos de magnésio, alumínio e cromo. No caso de óxidos mistos de magnésio e alumínio, Belloto et al (7) julgam ser mais apropriado

identificar o material calcinado como uma fase tipo espinel, por conter alumínio em posições tetraédricas. Os difratogramas dos materiais HT0Cr, HT10Cr e HT50Cr são semelhantes aos da Figura 4, antes e após a calcinação, indicando as mesmas transformações estruturais.

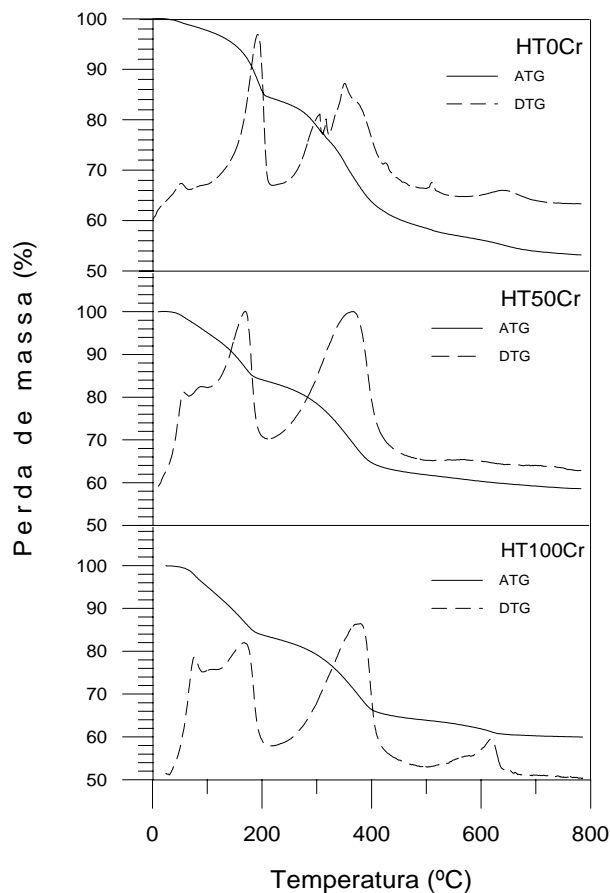
Conforme mostrado na Figura 5, a calcinação do material HT100Cr resulta em transformações distintas dos demais materiais. Esta hidrotalcita, que não possui alumínio em sua estrutura, ao ser calcinada a 500°C segrega uma fase de cromato de magnésio (13), além de óxido de magnésio. A presença de Cr (VI) indica que houve oxidação durante a calcinação, o que também foi observado por Labajos e Rives (8). O aumento da temperatura de calcinação para 650°C resulta no aparecimento de uma fase espinélica de cromita de magnésio (13); assim o cromo (VI) é novamente reduzido a temperaturas acima de 500°C. Para esta hidrotalcita, foi feita uma calcinação adicional a 800°C; o difratograma do composto resultante mostra uma melhor cristalinidade do que aquele calcinado a 650°C, mas com a presença das mesmas fases.



**Fig 5.** Difratogramas de raios-X da hidrotalcita HT100Cr antes e após a calcinação.

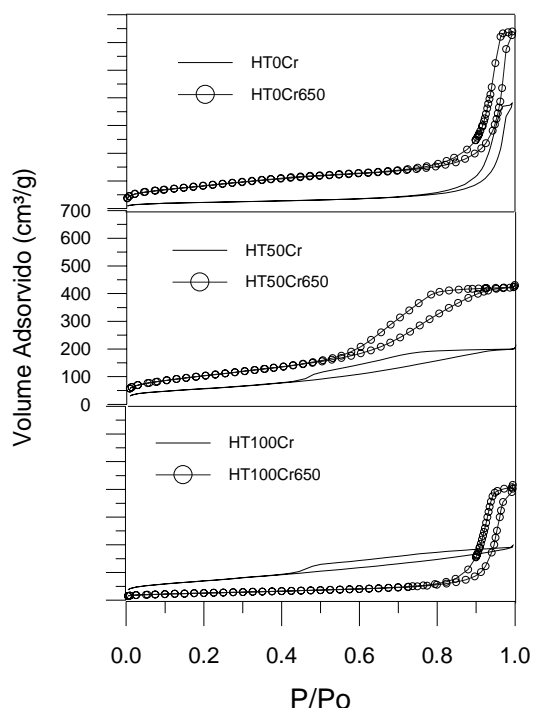
Análises termogravimétricas de três materiais, HT0Cr, HT50Cr e HT100Cr, são apresentadas na Figura 6. Os termogramas são bastante semelhantes: uma perda de massa até cerca de 200°C, e uma segunda perda acima de 200°C que se estende até temperaturas bastantes elevadas, embora seja mais significativa até cerca de 400°C. A massa perdida abaixo de 200°C é aproximadamente igual para todas as amostras, mas a substituição de cromo por alumínio parece

deslocar maiores proporções de perda para temperaturas mais baixas. Esta perda é basicamente constituída de água interlamelar. As perdas acima de 200°C também se diferenciam nos detalhes; basicamente provem da decomposição dos ânions interlamelares e da desidroxilação das lamelas. A derivada da curva termogravimétrica (DTG) mostra dois picos para a amostra HT0Cr. Segundo Rao et al (2), a decomposição dos ânions carbonato em hidrotalcitas MgAl dar-se-ia antes da desidroxilação das lamelas, o que poderia explicar a observação anterior. Para as duas outras amostras esta distinção não é visível. A oxidação de cromo (III) para cromo (VI), detectada pelos difratogramas de raios X, durante a calcinação de HT100Cr a 500°C também não é aparente na análise termogravimétrica. Observam-se, no entanto, duas leves variações de massa acima e abaixo de 600°C; aquela abaixo de 600°C coincide com o processo de redução do cromo (VI) a 560°C reportado por Labajos e Rives (8) e resulta na formação da fase espinélica mostrada nos difratogramas de raios X.



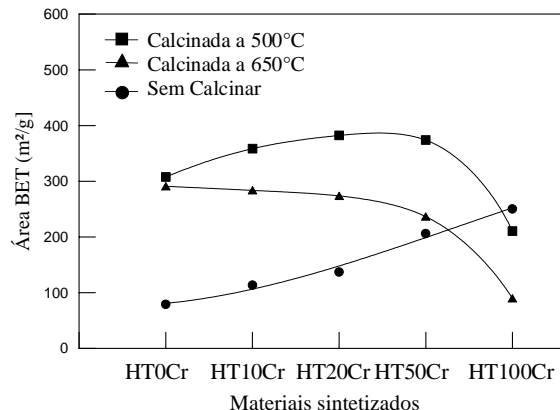
**Fig 6.** Análises Termogravimétricas das hidrotalcitas HT0Cr, HT50Cr e HT100Cr.

As isotermas de adsorção de todos os materiais sintetizados são do tipo IV, indicando a presença de mesoporos. A Figura 7 mostra as isotermas de três materiais sintetizados, antes e após a calcinação a 650°C. Com exceção do material HT100Cr, que não contém alumínio, a adsorção nos compostos calcinados é superior aos não calcinados em toda a faixa de pressões relativas e os ciclos de histerese estendem-se sobre a mesma faixa de pressões nos materiais calcinados e não calcinados.



**Fig 7.** Isotermas de adsorção de hidrotalcitas antes e após a calcinação a 650°C.

A Figura 8 apresenta as áreas superficiais BET calculadas para todos os materiais, calcinados e não calcinados. A área BET dos materiais não calcinados aumenta continuamente de 80 a 250 m<sup>2</sup>/g a medida que a substituição de alumínio por cromo é aumentada de zero para 100%. Associamos este aumento de área à diminuição do tamanho dos cristalitos, conforme mostrado na Figura 3. A calcinação aumenta a área BET de todos os materiais para valores entre 200 e 400 m<sup>2</sup>/g, com exceção do material que não contém alumínio, HT100Cr. Para este material, a área é reduzida com a calcinação da amostra de 250 para até 80 m<sup>2</sup>/g. As áreas dos materiais calcinados a 500°C são mais elevadas do que as dos materiais calcinados a 650°C; a diferença tende a aumentar com o aumento do grau de substituição de alumínio por cromo.

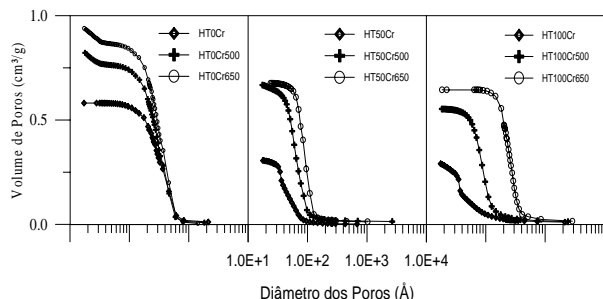


**Fig 8.** Áreas BET das hidrotalcitas antes e após a calcinação.

O método BJH foi utilizado para calcular a distribuição de tamanho dos mesoporos dos materiais a partir do ramal da dessorção da isoterma. A Figura 9 apresenta os resultados para as distribuições cumulativas de mesoporos dos materiais HT0Cr, HT50Cr e HT100Cr antes e após a calcinação. O material que não contém cromo, HT0Cr, possui mesoporos com diâmetros entre 100 e 500 Å. Considerando o tamanho dos cristalitos deste material, estes poros referem-se aos vazios existentes entre os cristalitos. Com a calcinação do material, estes poros são preservados, sugerindo que a morfologia das partículas não é alterada pela calcinação (11). Há porém a criação de novos poros, na faixa de 20 a 40 Å (dimensões podem mudar se utilizado o ramal de adsorção da isoterma), que são os grandes responsáveis pelo aumento da área BET. Segundo Reichle (11), estes poros formam-se perpendicularmente às lamelas do material não calcinado.

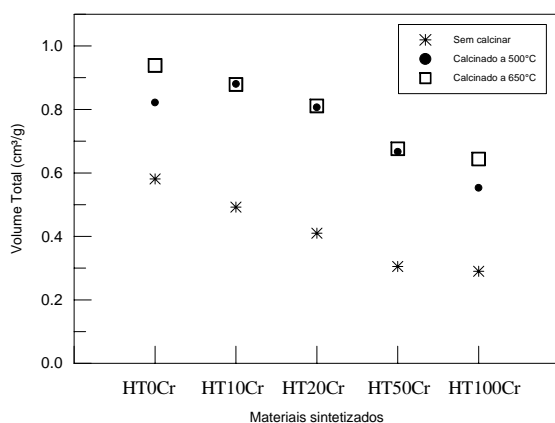
No outro extremo, o material HT100Cr possui poros abaixo de 100 Å, condizente com o pequeno tamanho dos cristalitos. A Figura 9 mostra que estes poros não são preservados com a calcinação do material, sugerindo que a morfologia das partículas é alterada. Não se observa a formação de poros na faixa de 20-40 Å; novos poros tem dimensões perto de e acima de 100 Å, bem maiores do que os do material não calcinado. O material HT50Cr parece ter um comportamento intermediário; a calcinação a 500°C preserva poros existentes no material original e cria poros menores. Quando calcinado a 650°C, no entanto, os poros originais não são preservados, nem há formação de poros na faixa de 20-40 Å. Os demais materiais com teor de cromo menor do que o HT50Cr mantém a morfologia dos materiais não

calcinados, quando calcinados, e apresentam a formação de poros na faixa de 20-40 Å.



**Fig 9.** Distribuição cumulativa de mesoporos dos materiais HT0Cr, HT50Cr e HT100Cr.

A Figura 10 reporta o volume total de mesoporos para todos os materiais calcinados e não calcinados em função das percentagens de alumínio substituído por cromo na hidrotalcita MgAl. O volume de mesoporos diminui continuamente ao aumentar as percentagens de cromo substituído por alumínio para todos os materiais. A calcinação praticamente duplica o volume de mesoporos e, em geral, resulta em aumento da área BET como mostrado anteriormente. A exceção é o material HT100Cr, que, mesmo com o aumento do volume dos poros, sofre redução em sua área BET quando calcinado. Este comportamento é consequência do aumento do tamanho dos poros.

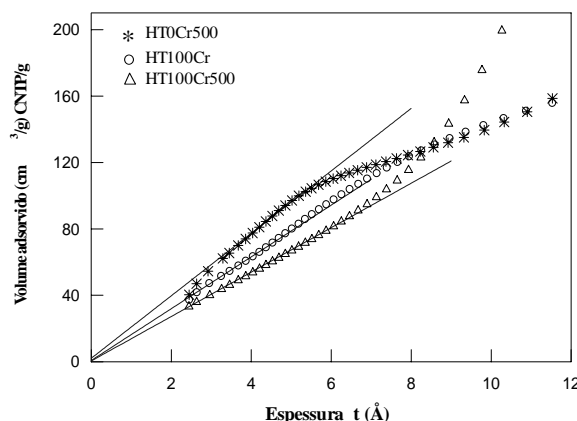


**Fig 10.** Volume total de mesoporos das hidrotalcitas antes e após a calcinação.

A Figura 11 apresenta Gráficos de  $t$  dos compostos HT0Cr500, HT100Cr e HT100Cr500. A interseção do eixo vertical com a reta que ajusta os pontos a baixos valores de  $t$  está relacionada ao volume de microporos. A Figura mostra que esta interseção dá-se em volume adsorvido zero para as diversas

amostras, o que permite concluir que não existem microporos nestes materiais. Gráficos  $t$  dos demais materiais, não mostrados neste trabalho, também revelaram a ausência de microporos.

A Figura 11 também ilustra o efeito da condensação capilar que resulta em pontos experimentais acima da reta. Como o material HT0Cr500 tem os menores mesoporos, este desvio manifesta-se a valores de  $t$  mais baixos do que nos demais materiais. Quando estes poros são preenchidos com nitrogênio condensado, os pontos experimentais situam-se abaixo da reta. Este processo de condensação não resultou em histerese na isoterma de adsorção. Os dados do material HT0Cr500 ainda revelam uma segunda condensação capilar, para valores de  $t$  acima de 9 Å, associada aos poros de diâmetro acima de 100 Å e à histerese na isoterma de adsorção.



**Fig 11.** Gráfico  $t$  dos materiais HT100Cr, HT0Cr500 e HT100Cr500.

## Conclusões

Nas condições utilizadas neste trabalho, foi possível sintetizar hidrotalcitas MgAlCr com diferentes proporções relativas de alumínio e cromo. O tamanho dos cristalitos diminui e a área superficial BET aumenta com o aumento do teor de cromo das amostras. Quando calcinado a 500 e 650°C, o material que não contém alumínio resulta em fases de cromato e cromita, respectivamente, com área BET menor que a do material não calcinado. A calcinação não preserva a morfologia deste material. Os demais materiais, quando calcinados, resultam em óxidos mistos com estrutura de óxido de magnésio e elevada área superficial. A área BET dos materiais calcinados a 500°C é maior do que a dos materiais calcinados a

650°C. Todos os materiais obtidos são isentos de microporos.

### Agradecimentos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Elia agradece à Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann -Tacna pela licença outorgada para a realização de seus estudos de pós-graduação.

### Bibliografia

1. Cavani F., Trifiró F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-Type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, Vol 11: 177-301.
2. Rao K.K., Gravelle M., Valente J.S., Figueras F. (1998). Ativation of MgAl Hidrotalcite Catalyst for Aldol Condensation Reactions, *J.Catal*, Vol 173: 115-121.
3. Brindley G.W., Kikkawa S. (1979). A Crystal-Chemical Study of Mg,Al and Ni,Al Hydroxy-Perchlorates and Hydroxy-Carbonates, *Am. Mineral*, Vol 64: 836-843.
4. Bolognini M., Cavani F., Scagliarini D., Flego C., Perego C., Saba M. (2002). Heterogeneous basic catalysis as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol, *Catal. Today*, Vol. 75: 103-111.
5. Ookubo A., Hayashi H. (1993). Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hidrotalcite-like Compound. *Langmuir*, Vol. 9: 1418-1422.
6. Kanezaki E. (1998). Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers of Mg and Al Layered double hydroxide on Thermal Stability of Hydrotalcite-Like Layered Structure By means of in Situ High Temperature Powder X-Ray diffraction, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 33: 773-778.
7. Belloto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaïn E. (2002). Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A clue to the struture and Reactivity of spinel-like Mixed Oxides, *J. Phys Chem*, Vol 100: 8535-8542.
8. Labajos F.M., Rives V. (1996). Thermal Evolution of Chromium (III) Ions Hidrotalcite-like Compounds. *Inorg.Chem*, Vol.34: 5313-5318.
9. Prakash A. S., Kamath V., Hegde M.S. (2000). Synthesis and characterization of the layered double hydroxides of Mg with Cr, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 35: 2189-2197.
10. Puttaswamy N.S., Kamath V. (1997). Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides a thermogravimetric study, *J. Mater. Chem*, Vol.7(9): 1941-1945.
11. Reichle W. T., Kang S.Y., Everhardt D. S. (1986) The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral, *J.Catal*, Vol 101: 352-359.
12. Cabrera Navarrete M. E. (2002). Efeito da Adição de cromo em hidrotalcitas Mg Al sobre a distribuição de

produtos na conversão catalítica de Etanol. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

13. Joint Committe on Powder Diffraction Standards. JCPDS Files; International Centre for Diffraction. (1977), Philadelphia, PA.