



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)

GABRIEL SOARES BENTO

SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg-Al VIA ROTA
MECANOQUÍMICA

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)

SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg-Al VIA ROTA
MECANOQUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM) da Universidade Federal de Sergipe, como um dos pré-requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais na linha de pesquisa de cerâmica e seus compósitos.

.
Orientadora: Prof. DSc. Iara de Fátima Gimenez

SÃO CRISTÓVÃO – SE

2022

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Soares, Gabriel Bento

S676s Síntese de hidróxido duplo lamelar Mg-Al via rota mecanoquímica
/ Gabriel Bento Soares ; orientadora Iara de Fátima Gimenez. -São
Cristóvão, 2022.
94 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Ciência dos materiais. 2. Nanopartículas. 3. Alumínio. 4. Magnésio.
5. Ácido húmico. I. Gimenez, Iara de Fátima, orient. II. Título.

CDU 66.091

“SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg-Al VIA
ROTA MECANOQUÍMICA”

Gabriel Soares Bento

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez



Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza



Profa. Dra. Zélia Soares Macedo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Agosto/2022

“Eu dedico aos meus familiares e amigos, em especial a meus pais, José Carlos Bento e Jizelia Soares Costa Bento, por todo o apoio ao meu desenvolvimento na área científica. E a todos os leitores compartilho esta contribuição científica com enorme gratidão”.

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço ao Mestre dos Mestres, Jesus Cristo, por ser meu eterno guia e nunca desamparar, fonte de discernimento e entendimento de todas as coisas e aos meus pais e amigos que compartilharam e incentivaram o meu desenvolvimento.

Eu sou grato especialmente a minha orientadora DSc. Iara de Fátima Gimenez, por todo o conhecimento transmitido durante a pós-graduação e reuniões que serviram para direção crucial em todas as etapas para elaboração desta dissertação e todas as contribuições científicas já produzidas e que ainda irão se realizar; além da disponibilidade, incentivo, confiança e amizade sobre o meu empenho.

Eu direciono a minha gratidão a Universidade Federal de Sergipe (UFS) por todas as instalações disponíveis que permitiram a evolução da minha pesquisa. Aos laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM), ao Laboratório de Técnicas de Raios X, ao Laboratório de Microscopia Eletrônica, ao Complexo Laboratorial – Galpão, ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano), ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG), ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM I e CLQM II), ao Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Física (MultiLab) e ao Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (Nerees/SergipeTEC), muito obrigado por tudo.

Ao ministério da educação (Pátria Amada Brasil – Governo Federal), CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE), eu agradeço por todo o fomento através de financiamento que incentiva os laboratórios.

Por fim, eu agradeço também a todos os pesquisadores e professores que contribuíram a finalização desta dissertação: ao Professor DSc. Eduardo Kirinus Tentardini por ter me recebido atenciosamente durante o ingresso ao Programa de Pós-Graduação (P²CEM) e direcionado da melhor forma naquele momento; a Prof. DSc. Roberta Menezes Santos pelos treinamentos e auxílio, a Professora DSc. Zélia Soares Macedo, ao Professor DSc. Carlos Otávio Damas Martins e ao Professor DSc. Mário

Ernesto Giroldo Valério, por todas as dicas e sugestões que acrescentaram para a melhoria deste trabalho através das disciplinas de pesquisa I e II do programa.

Eu faço uma menção especial aos pesquisadores: doutorando Marcos Fábio Faria Souza, doutorando João Victor Freitas Barros Correia, doutorando Wandson dos Santos de Almeida, doutorando Michel Douglas Santos Monteiro, doutorando Hericles Campos dos Santos, doutoranda Luana Caliandra Freitas de Carvalho, graduando David Lucas Lima Barroso e a graduanda Beatriz Alvarenga dos Reis pelas contribuições que somaram a esta pesquisa.

Eu agradeço a todos!

RESUMO

Relata-se a síntese de hidróxidos duplos lamelares Mg-Al por rotas mecanoquímicas. A moagem manual e a moagem com auxílio de moinho de bolas horizontal foram empregadas usando como precursores hidróxido de alumínio e óxido de magnésio. Os parâmetros de tempo de moagem e adição de água foram analisados. Os produtos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X, FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), termogravimetria (TG/DTG), difração de elétrons (SAED) e além disso foram selecionadas três amostras para serem submetidas a testes preliminares de adsorção de ácido húmico. Promoveu-se uma síntese verde devido a não utilização de água em grandes quantidades. Amostras de moagem manual obtidas a 10 minutos com 2,0 mL de água adicionada desempenharam resultados positivos similarmente a amostras que foram sintetizadas com menor adição de água e com auxílio de etapa de envelhecimento. A formação das fases HDL foi observada também para em amostras obtidas a 80 e 100 horas de moagem com moinho de bolas horizontal, ao passo que a presença de precursor MgO foi reduzida por volta de 40 horas de moagem. Amostras obtidas a 10 minutos de moagem manual a seco, apresentaram fases intermediárias, indicando a importância da adição de água no processo de síntese. A formação do produto HDL obtido por moagem manual, mesmo que em pequenas quantidades, descarta a utilização de métodos tradicionais de síntese que envolvem soluções, como co-precipitação por exemplo. As bandas de FTIR, as microscopias MET e MEV, a difração de elétrons e as curvas TG/DTG complementaram a discussão acerca da difratometria de raios-X, com destaque para o FTIR que apresentou muitas informações sobre grupos (OH) livres - sem participação em ligações de hidrogênio - típicos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o comportamento de amorfização deste reagente utilizado como precursor. Testes de adsorção revelaram que um dos produtos obtidos por moagem manual apresentou ótima propriedade de adsorção de ácido húmico quando comparado a outras amostras, uma obtida por co-precipitação e outra comercial.

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar, mecanoquímica, ácido húmico, moagem, moinho.

ABSTRACT

The synthesis of layered double hydroxides Mg-Al (LDH Mg-Al) via mechanochemical routes is reported. Manual grinding and horizontal ball milling were used as precursors aluminum hydroxide and magnesium oxide. The parameters of grinding time and addition of water were analyzed. The obtained products were characterized by x-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (MET), thermogravimetry (TG/DTG), electron diffraction (SAED) and in addition, three samples were selected to be submitted to tests of adsorption of humic acid by UV-Visible spectroscopy. A green synthesis was promoted due to the non-use of water in large quantities. Manual grinding samples obtained at 10 minutes of grinding with 2.0 mL of water added positive results similarly to samples synthesized with the aid of an aging stage. The formation of HDL phases were also observed in samples obtained in 80 hours and 100 hours of grinding with horizontal ball milling, while the presence of crystalline phases of MgO precursor was reduced by around 40 hours of grinding. Samples obtained at 10 minutes of manual dry grinding showed intermediate phases, indicating the importance of adding water in the synthesis process. The formation of the LDH product obtained manually with the addition of water even if in small quantities discards the use of traditional methods involving solutions, such as co-precipitation for example. FTIR bands, MET and SEM microscopies, electron diffraction and TG/DTG curves complemented the discussion about x-ray diffraction, with emphasis on the FTIR that presented information to some free (OH) groups – no participation in hydrogen bonds – characteristics of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and the amorphization behavior of this reagent used as a precursor. Adsorption tests revealed that one of the products obtained by manual milling showed excellent humic acid adsorption property when compared to other samples, one obtained by co-precipitation and the other commercial.

Keywords: layered double hydroxides, mechanochemical, humic acid, grinding, milling.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVO GERAL.....	18
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	19
3.2.	ESTRUTURA QUÍMICA E COMPOSIÇÃO	20
3.3.	MECANOQUÍMICA	32
3.3.1.	CONTEXTO HISTÓRICO E FUNCIONALIDADE DA MECANOQUÍMICA	32
3.3.2.	METODOLOGIAS MECANOQUÍMICAS PARA SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR	37
3.3.3.	ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	47
4.	METODOLOGIA	49
4.1.	PREPARO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg-Al POR MOAGEM MANUAL.....	49
4.2.	PREPARO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg-Al POR MOAGEM MECANIZADA (MOINHO DE BOLAS HORIZONTAL)	50
4.3.	ETAPA DE ENVELHECIMENTO	51
4.4.	METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO.....	52
4.5.	PREPARO DE AMOSTRAS PARA ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
6.	CONCLUSÕES.....	79
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
	REFERÊNCIAS.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade de octaedros formadores de camadas tipo brucita	21
Figura 2 – Lamela ou camada formada por octaedros	21
Figura 3 – Estrutura HDL	22
Figura 4 – Empilhamento das camadas HDL. A: esquema de empilhamento das lamelas de Mg-Al. B: vista da estrutura tipo brucita na camada ao longo dos eixos cristalográficos a-b	22
Figura 5 – Adjacência entre os cátions divalentes e trivalentes posicionados em camadas com base na regra da evitação citada por Constantino	23
Figura 6 – Modelo de estrutura cristalina hexagonal compactada sendo (a) um modelo de célula unitária com esferas reduzidas e (b) um modelo de esferas com muitos átomos que se tocam	25
Figura 7 – Átomos empacotados hexagonalmente em uma camada tipo brucita	27
Figura 8 – Empilhamento das camadas do tipo P	28
Figura 9 – Empilhamento das camadas do tipo O	28
Figura 10 – Esquema de derivação para todos os politipos de duas camadas	29
Figura 11 – Esquema de derivação de politipos de três camadas apenas com intercamadas do tipo O	30
Figura 12 – Exemplo de ação da moagem em duas etapas	40
Figura 13 – Diferentes tipos de regime da ação das bolas ou esferas no interior do moinho	41
Figura 14 – Esquema de moagem da preparação de hidrotalcita para catalisadores	43
Figuras 15 – (a) Almofariz e pistilo utilizados para moagem a mão; (b) Registro de amostras após a moagem a mão	49

Figura 16 – (a) moinho de bolas horizontal da marca Marconi em funcionamento; (b) Jarro de alumina do moinho de bolas de alumina como amostra	51
Figura 17 – Etapa de envelhecimento	52
Figura 18a – Relação do infravermelho vibracional com outros tipos de radiação....	55
Figura 18b – Processo de Excitação	56
Figura 19 – Solução de 100 mg/L de ácido húmico	58
Figura 20 – Solução de 300 mg/L de ácido húmico	59
Figura 21 – HDL sob agitação em ácido húmico com placa agitadora magnética	59
Figura 22 – As três amostras que foram submetidas a suspensão em agitação filtradas	59
Figura 23 – Difratomogramas das amostras de 100 h, 80 h, 40 h e 16 h de moagem em moinho de bolas, respectivamente	63
Figura 24 – (a) e (b) micrografias referentes ao produto, hidróxido duplo lamelar Mg-Al, com 80 h de moagem a uma escala de 0,5 e 1,0 μm , respectivamente (c) Imagem MET obtida a uma escala de 100 nm para a amostra de 80 h	64
Figura 25 – (a) (b) (c) e (d) micrografias referentes ao produto, hidróxido duplo lamelar Mg-Al, com 100 h de moagem a uma escala de 1,0 e 0,5 μm à 10 kV. (e) Imagem MET da amostra obtida a 100 h em escala de 100 nm.....	65
Figura 26 – Difratomogramas para moagem a mão: (I) 10 min a seco; (II) 20 min a seco; (III) 10 min c/ 0,5 mL de água em t=5 min; (IV) 20 min c/ 0,5 mL de água em t= 13 min; (V) 10 min c/ 1,0 mL de água em t=0; (VI) 20 min c/ 1,0 mL de água em t = 13 min; (VII) 10 min c/ 2,0 mL de água em t = 5 min amostragem sobre o almofariz; (VIII) 10 min c/ 2,0 mL de água em t = 5 min amostragem do pistilo; (IX) 10 min c/ 1,0 mL de água em t = 0 envelhecida; (X) 10 min c/ 1,0 mL em t = 5 min envelhecida	67
Figura 27 – Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) sendo a e b) amostra de referência preparada por co-precipitação c) 100 horas de moagem em moinho de bolas d) moagem manual por 10 minutos a seco e) moagem manual por 10 min com 1,0 mL de água f) moagem manual por 10 min com 1,0 mL de água....	69
Figura 28 – Difratometria de amostra obtida com 10 min de moagem manual	71

Figura 29 – Micrografias da amostra (parâmetro V da figura 24 com aumento de (a) x500 (50 µm) (b) x10.000 (1 µm) (c) x15.000 (1 µm)	73
Figura 30 – Difratoograma da amostra obtida por co-precipitação que apresenta picos característicos da fase HDL, em concordância com trabalhos prévios da literatura. O material obtido aqui apresenta íons carbonato (CO_3^{2-}) na região interlamelar, dado a co-precipitação não ter sido realizada sob atmosfera inerte	74
Figura 31 – Espectros de FTIR obtidos para as seguintes amostras: A,B: 100 h e 80 h de moagem em moinho de bolas; C, D, E moagem manual por 10 min com adição de 0,5 mL, 1,0 mL e 2,0 mL, respectivamente	75
Figura 32 – Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras preparadas com moinho de bolas	77
Figura 33 – Porcentagens de remoção de ácido húmico para as três amostras selecionadas para ensaio de adsorção	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns minerais do tipo hidrotalcita	19
Tabela 2 – Tempos de relaxação dos processos de excitação que ocorrem na ativação mecânica	35
Tabela 3 – Correlações com banco de dados HighSocre Plus para análise dos resultados obtido com 10 min de moagem manual	71

1. INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL's), também conhecidos como hidrotalcitas, são sólidos cristalinos com estrutura lamelar, dentre os quais alguns representantes podem ser encontrados na natureza. A hidrotalcita natural mais comum tem sua composição baseada em magnésio e alumínio, sendo designada usualmente como "Mg-Al HDL". Os HDL's são derivados da estrutura lamelar da $Mg(OH)_2$, na qual parte dos íons Mg^{2+} são substituídos por Al^{3+} , gerando um excesso de cargas positivas nas lamelas bem como a presença obrigatória de ânions intercalados na região interlamelar para estabilização de tal carga. Apesar da ocorrência natural, a mesma pode ser sintetizada em laboratório, tendo originado uma extensa lista de hidrotalcitas sintéticas contendo outros elementos. Na década passada, os HDL's foram investigados amplamente, em catálises, remediação de águas contaminadas e aditivos antichama para polímeros, dentre outras aplicações (TANG et al, 2020).

As metodologias de preparação descritas para os HDL's incluem co-precipitação, troca iônica, reidratação por meio de efeito memória, tratamento hidrotermal, mecanossíntese dentre outros. Neste contexto, as metodologias de mecanossíntese, incluindo o uso de diferentes moinhos e também a moagem manual, têm sido aplicadas com sucesso aos HDL's a partir de diversos tipos de precursores. Os métodos de via úmida, especialmente de co-precipitação, que geralmente são utilizados na síntese desses materiais, resultam na presença de contra-íons residuais que são oriundos desses mecanismos e dependem dos sais precursores, sejam eles: ânions ou cátions, a permanecerem dissolvidos na suspensão, mesmo depois da precipitação. Isso caracteriza uma desvantagem clara na utilização dessas sínteses já consagradas, pois etapas de purificação posteriores, como centrifugação ou ultrafiltração serão necessárias, ocasionando a redução do produto de saída do processo significativamente e aumento no seu custo (CARDOSO et al, 2014).

Vislumbra-se a expandir a mecanossíntese através da utilização de hidróxidos e óxidos, diferentemente da literatura que aborda predominantemente a síntese a partir de sais como precursores. O motivo da utilização de hidróxidos e óxidos como materiais de partida é devido a facilidade na mobilidade de íons proporcionada durante o processo de síntese, quando comparada ao uso de sais precursores. Na

mecanossíntese, o atrito entre os materiais envolvidos no processo de moagem pode fornecer a energia necessária para a formação dos produtos e requer pouco ou nenhum volume de solvente. Apesar de a mecanossíntese ser considerada como uma síntese verde, a depender dos precursores utilizados, pode haver a necessidade de etapas de lavagem a fim de remover resíduos dos precursores, o que aponta a importância da escolha destes. Adicionalmente, o sucesso da formação de uma fase de HDL via procedimentos de moagem em uma única etapa é influenciado diretamente pela escolha dos materiais de partida (BARNARD *et al*, 2020). O interesse na mecanoquímica tem crescido significativamente, de forma que a técnica foi identificada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como uma das 10 tecnologias com maior potencial de preparação de materiais. Embora seja conhecida há milênios, o potencial das reações mecanoquímicas foi relegado a um segundo plano, principalmente no século 20 (FRISCIC *et al*, 2020). Os efeitos químicos da ação mecânica são diferentes da ação do calor e, neste contexto; perceber, explicar e utilizar este fato é um importante fio na história da mecanoquímica (TAKACS, 2013).

Tendo em vista as amplas possibilidades de aplicações práticas, os HDL's devem ser obtidos mediante custo competitivo e características controladas que estejam voltadas a cristalinidade e pureza de fases, além da ausência/minimização de resíduos. A viabilidade da rota mecanoquímica na obtenção de HDL's tem sido comprovada em diversos trabalhos. Neste contexto, Barnard *et al* (2020) evidenciaram que os materiais HDL's podem ser sintetizados por diferentes metodologias mecanoquímicas seja em uma única etapa ou etapas adicionais, seja na presença e na ausência de volumes reduzidos de água, bem como empregando precursores alternativos como óxidos e hidróxidos. A mecanoquímica está baseada em transformações químicas induzidas por meios mecânicos, como compressão, cisalhamento ou fricção. Reações químicas não intencionais acompanham muitas formas de ação mecânica como moagem, deslizamento ou deformação plástica, quando há aplicação deliberada de energia. Normalmente, por meio de moagem de bolas de alta energia se fornece um método para preparar novos materiais úteis e melhorar a eficiência de processos complexos (TAKACS, 2013).

De acordo com Barnard *et al* (2020) materiais HDL foram sintetizados com sucesso por moagem a seco de matérias primas, seguida de agitação do material

obtido em solução contendo o ânion desejado para intercalação. Em tais estudos, foi necessária uma técnica de envelhecimento após as condições de síntese iniciais para a formação dos HDL's, a fim de aumentar a cristalinidade.

Em suma, considerando que:

- a) As hidrotalcitas apresentam elevado potencial de aplicação em diversas áreas;
- b) A obtenção de hidrotalcitas sintéticas é necessária em virtude das quantidades insuficientes na natureza, bem como para gerar novas composições a base de outros elementos químicos;
- c) A síntese de hidrotalcitas a partir de sais, apesar de bem estabelecida, apresenta inconvenientes em termos da presença de impurezas residuais,
- d) A rota mecanoquímica possibilita o uso de precursores na forma de óxidos e hidróxidos, sendo ainda inédita no contexto de qualquer tipo de aplicação, propõe-se a obtenção de hidrotalcitas pelo método mecanoquímico buscando adequar o material obtido para aplicações voltadas para propriedades de adsorção.

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar hidróxidos duplos lamelares Mg-Al através de rotas mecanoquímicas a partir de hidróxido de alumínio e óxido de magnésio.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar as metodologias de moagem manual e em moinho de bolas para a preparação de hidróxidos duplos lamelares Mg-Al;
- Analisar os parâmetros: tempo de moagem e pequenas adições de água, envolvidos no processo de moagem manual;
- Avaliar o efeito do tempo de moagem em moinho de bolas sobre o progresso da formação de hidróxidos duplos lamelares Mg-Al;
- Garantir que processo de formação seja uma síntese verde, não gerando resíduos para o meio ambiente.
- Caracterizar os produtos obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons, difratometria de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), espectroscopia infravermelho por transformada Fourier (FTIR);
- Realizar testes de adsorção por espectroscopia uv-visível visando a aplicação em remoção de ácido húmico.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL'S)

Segundo Constantino *et al* (2013) e conforme a tabela 1 é notável a diversidade de composições dos minerais que ocorrem naturalmente na classe dos HDL's:

Tabela 1 – Alguns minerais do grupo da hidrotalcita.

Mineral	Fórmula				
	Composição da camada			Composição entre camadas	
	M^{II}	M^{III}	(OH)	X	nH_2O
Hidrotalcita	Mg_6	Al_2	(OH) ₁₆	(CO) ₃	$4H_2O$
Desautelsita	Mg_6	Mn_2	(OH) ₁₆	(CO) ₃	$4H_2O$
Piroaurita	Mg_6	Fe_2	(OH) ₁₆	(CO) ₃	$4H_2O$
Takovita	Ni_6	Al_2	(OH) ₁₆	(CO) ₃	$4H_2O$
Meixnerita	Mg_6	Al_2	(OH) ₁₆	(OH) ₂	$4H_2O$

Fonte: adaptada Constantino *et al* (2013).

Os HDL's receberam muita atenção nos últimos anos, em diversos campos da química e da ciência dos materiais (TANG *et al.*, 2020). De acordo com Drits & Bookin (1993) é possível encontrar o grupo mineral do tipo hidrotalcita na literatura desde meados dos anos 70, sendo continuamente reabastecida com novos dados. Como a hidrotalcita mineral (HTI) é uma das variedades mais representativas de seu grupo, os HDL's também foram chamados de compostos semelhantes a hidrotalcita, do inglês *hydrotalcite-like*. Neste grupo, os representantes possuem muitas propriedades físico-químicas que são semelhantes às dos minerais argilosos em geral (NEWMAN, 1987 *apud* CONSTANTINO *et al*, 2013), como a capacidade de intercalação e de troca iônica. No entanto, em contraste com a maioria das argilas a base de silicatos, a troca iônica nos HDL's ocorre na forma de troca aniônica, razão pela qual também são referenciados como argilas aniônicas (DE ROY, 1998 *apud* CONSTANTINO *et al*, 2013).

3.2. ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Na literatura, os hidróxidos duplos lamelares são representados pela fórmula geral [1] (CHAILLOT *et al*, 2019):



Os cátions divalentes M^{II} são parcialmente substituídos por cátions trivalentes M^{III} através de processos de síntese, enquanto A^{m-} refere-se aos ânions intercalares e os valores de x e m são dependentes da taxa de substituição dos cátions.

Inicialmente, os estudos eram realizados a partir de monocristais naturais (ALLMANN, 1967). Em um sólido cristalino, quando o arranjo periódico e repetido dos átomos é perfeito ou se estende por toda a amostra, sem interrupções, tem-se um monocristal. Já quando os sólidos cristalinos apresentam um conjunto de vários cristais pequenos ou grãos, que é o caso da maioria, há referência aos materiais chamados de policristalinos (CALLISTER & RETHWISCH, 2016).

Devido as características únicas das argilas aniônicas, os HDL's possuem estruturas moleculares únicas que apresentam muitas propriedades físico-químicas relevantes. Como exemplo, merecem destaque a alta área de superfície, capacidade catalítica, capacidade de troca aniônica, estabilidade térmica, tunabilidade e flexibilidade de ligações na sua estrutura (TANG *et al*, 2020).

Para complementar o que foi exposto por Tang *et al* (2020), temos que os materiais hidróxidos duplos lamelares têm três características estruturais, e com base em modificações destas características, as propriedades de um determinado HDL podem ser melhoradas (TANG *et al*, 2020):

- a) Íons metálicos e grupos OH em suas camadas;
- b) Ânions, moléculas de água e íons carbonato nas camadas intermediárias e;
- c) Estruturas esfoliadas.

A estrutura HDL é baseada na estrutura da brucita $[Mg(OH)_2]$, na qual unidades octaédricas (Figura 1) compartilham arestas para se alinharem formando lamelas (Figura 2), que após serem empilhadas paralelamente, geram a estrutura cristalina lamelar típica da brucita (DE ROY, 1998).

Figura 1 – Unidade de octaedro formadores de camadas tipo brucita.



Fonte: acervo do autor.

Figura 2 – Lamela ou camada formada por octaedros unidos pelas arestas.



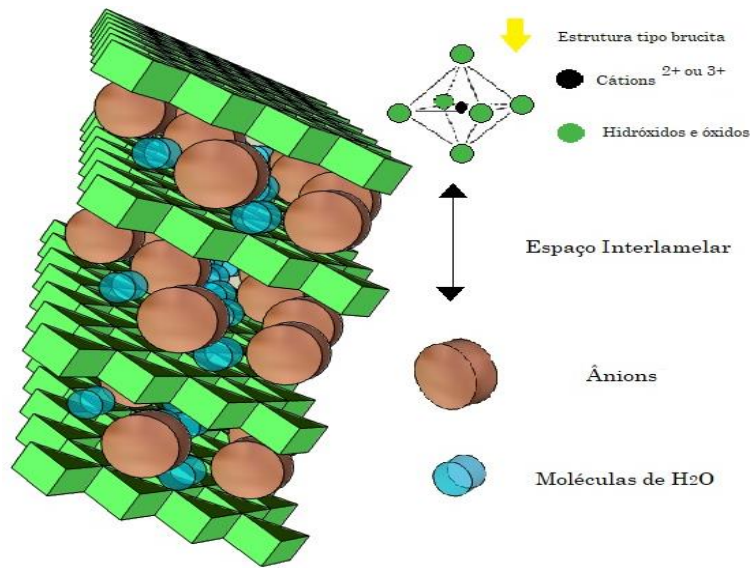
Fonte: acervo do autor.

A distância entre as camadas demonstra uma certa correlação com a composição das mesmas, indicando que o tamanho do ânion e a hidratação influenciam grandemente este parâmetro. Segundo De Roy (1998), enquanto as unidades octaédricas podem conter tanto os cátions metálicos divalentes quanto os trivalentes, sendo as principais camadas carregadas positivamente, ao passo que os ânions intercalares juntamente a moléculas de água e íons de carbonato trabalham compensando o excesso de cargas positivas através de grupos de hidroxila. Temos que a densidade de carga é proporcional a razão do metal trivalente definido pela equação [2] (DE ROY, 1998):

$$x = M^{III} / (M^{II} + M^{III}) \quad [2]$$

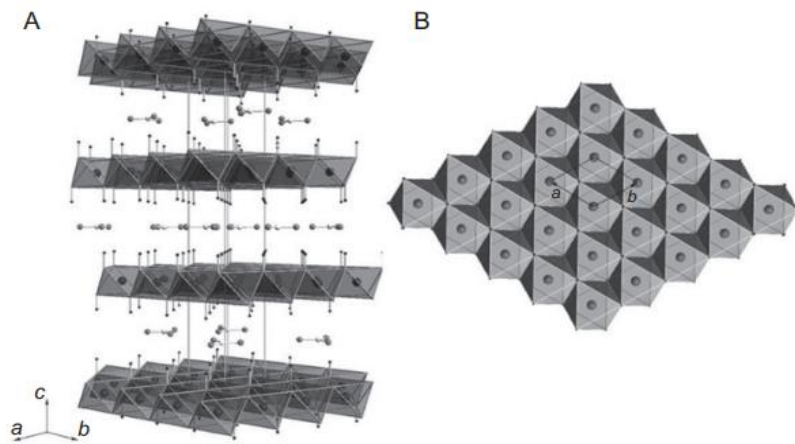
Nessa estrutura, os cátions estão centralizados nos octaedros e cercados por grupos de hidroxila (OH^-), como representado na figura 3. As unidades de octaedros formam camadas infinitas por arestas compartilhadas, e essas camadas são empilhadas uma no topo da outra (Figura 4) gerando uma estrutura 3D (CONSTANTINO *et al*, 2013).

Figura 3 – Estrutura HDL.



Fonte: acervo do autor, 2022.

Figura 4 – Empilhamento das camadas HDL. A: esquema de empilhamento das lamelas de Mg-Al. B: Vista da estrutura tipo brucita na camada ao longo dos eixos cristalográficos a-b.



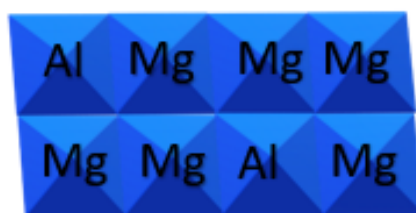
Fonte: Constantino, 2013.

Segundo Constantino *et al* (2013), a intercalação mencionada anteriormente, pode ser feita com espécies de ânions e ocorre, geralmente, por troca aniônica. Os ânions por sua vez, devem ser fracamente presos à matriz de HDL devido as interações com as hidroxilas. Além disso, por causa das ligações relativamente fracas, incluindo efeitos eletroestáticos, ligações de hidrogênio e atração de Van der Waals

entre os ânions intercalares e as camadas tipo brucita, os ânions podem ser trocáveis. A composição química da hidrotalcita mineral mais comum é $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}4\text{H}_2\text{O}$, sendo composta por cátions de magnésio e alumínio, moléculas de água e ânions carbonato.

Um grande número de HDL's com uma faixa de combinações da razão M^{2+}/M^{3+} tem sido sintetizados, particularmente com cátions metálicos trivalentes, com isso cátions de Al^{3+} , Fe^{3+} , dentre outros, podem ser combinados de forma que ocasione a substituição dos cátions divalentes. É importante se atentar a uma regra denominada de a regra da evitação segundo a qual a repulsão $\pm M^{3+}$, impede a presença de cátions M^{3+} em octaedros adjacentes, sugerindo que a distribuição dos substituintes tende a ocorrer evitando acúmulos locais e que a fração de substituição apresenta um limite. A distribuição dos cátions dentro das camadas de HDL é muitas vezes considerada desordenada. Assim, o valor da constante de rede é equivalente à distância média entre centros de cátions adjacentes e pode ser correlacionada com o raio médio entre cátions (CONSTANTINO *et al*, 2013). Ou seja, há uma tendência de posição dos cátions após a substituição conforme ilustrado simplificadaamente na figura 5.

Figura 5 – Adjacência entre os cátions divalentes e trivalentes posicionados em camada com base na regra da evitação citada por Constantino.



Fonte: acervo do autor, 2022.

Além disso, é necessário ter conhecimento sobre as famílias de ânions que podem ser intercaladas entre as camadas de HDL (CONSTANTINO *et al*, 2013):

- a) Haletos;
- b) Oxoânions não metálicos;

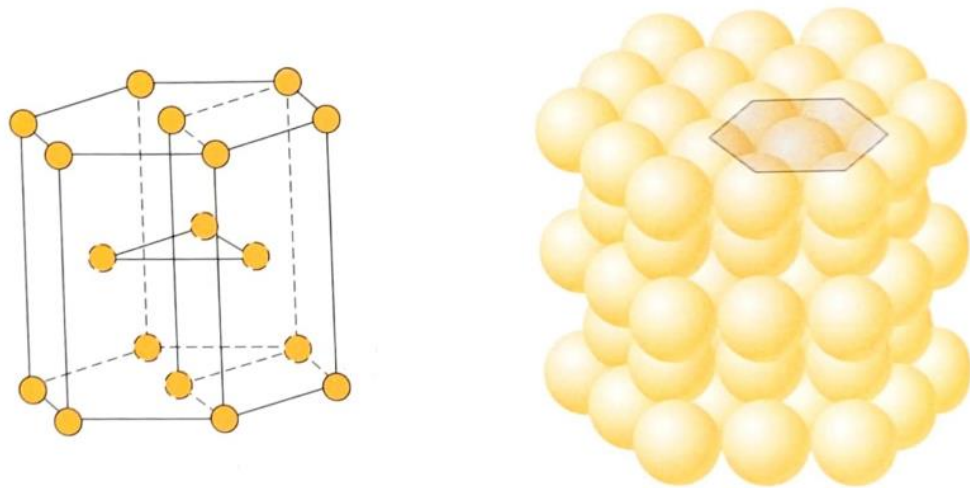
- c) Ânions oxometalatos;
- d) Complexos aniônicos de metais de transição (elementos d e f da tabela periódica), porfirinas de metal aniônico;
- e) Ânions orgânicos;
- f) Biomoléculas aniônicas: aminoácidos, enzimas, proteínas, DNA, TPA;
- g) Polímeros aniônicos: poli (estireno sulfonato), poli (metil metacrilato).

Devido a uma grande variedade de composições os HDL's atraíram considerável atenção nos últimos anos, particularmente visando a adaptação de nanoestruturas de hidretos (CONSTANTINO *et al*, 2013). Além disso, os HDL's apresentam uma variedade de politipos estruturais.

Na descrição da estrutura cristalina, os íons ou átomos são considerados como esferas sólidas com diâmetros bem definidos. Isto é conhecido como modelo de empacotamento compacto de esferas rígidas, no qual as esferas que representam os átomos vizinhos mais próximos e se tocam umas nas outras (CALLISTER & RETHWISCH, 2016).

A figura 6 demonstra uma estrutura cristalina hexagonal compacta, auxiliando na compreensão do contexto.

Figura 6 – Modelo de estrutura cristalina hexagonal compacta, sendo (a) um modelo de célula unitária com esferas reduzidas e (b) um modelo de esferas com muitos átomos e que se tocam.



Fonte: adaptada Callister & Rethwisch (2016).

Geralmente, o modelo atômico de esfera rígida é utilizado em alguns metais elementares, porém pode ser aplicado similarmente para entendimento da morfologia dos hidróxidos duplos lamelares Mg-Al. Todo o modelo é analisado em função das células unitárias, que para os HDL's são as unidades octaédricas. O ordenamento dos átomos nos sólidos cristalinos indica que pequenos grupos de átomos formam um padrão repetitivo, sendo conveniente subdividir a estrutura em pequenas entidades que se repetem, denominadas de células unitárias (CALLISTER & RETHWISCH, 2016).

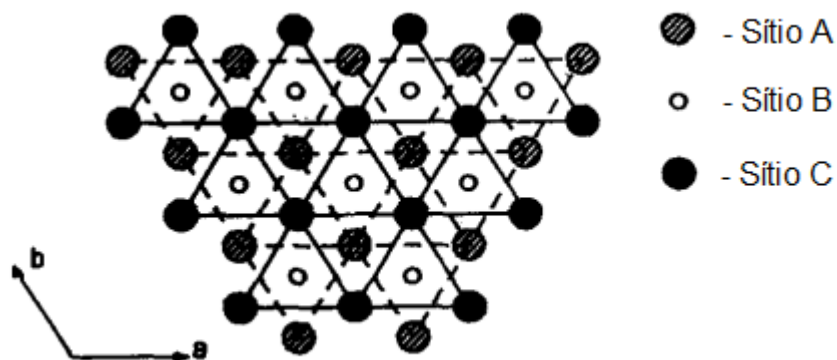
Nos HDL's, pequenos grupos de átomos representados por octaedros são repetidos formando um padrão que permite a estruturação de cada camada. Logo, é através do empilhamento das camadas tipo brucita que as estruturas desses materiais podem ser descritas. Nas representações das células unitárias, as estruturas cristalinas podem ser descritas em termos de planos compactos de átomos, podendo serem geradas pelo empilhamento desses planos compactos, uns sobre os outros. A diferença no ordenamento da estrutura pode ser avaliada devido a sequência de empilhamento observada (CALLISTER & RETHWISCH, 2016).

Como os ânions intercalados podem carregar cargas diferentes, as cargas elétricas podem não ser compensadas em todos os sítios (CONSTANTINO *et al*, 1999). Em termos de ordem local dos cátions, de acordo com as regras de Pauling, cátions trivalentes não devem ocupar sítios adjacentes. Consequentemente, o limite de razão molar M^{2+}/M^{3+} possível é 2 e, portanto, quando isto ocorre, existe uma ordem de longo alcance com uma super rede envolvendo uma matriz ordenada, na qual cada cátion trivalente possui seis vizinhos adjacentes mais próximos divalentes e cada cátion divalente possui três divalentes e três trivalentes mais próximos (CONSTANTINO *et al*, 2013).

A estrutura básica dos HDL's descrita anteriormente está sujeita à existência de variantes resultantes de possibilidades diversas de empacotamento, dando origem a cristais de diferentes polítipos. Por exemplo, um mineral Mg-Al com CO_3^{2-} nas camadas intermediárias pode ser descrito como manasseita de duas camadas (polítipo 2H) ou ainda hidrotalcita de três camadas (polítipo 3R), como será descrito a seguir. Assim, polítipos de uma e seis camadas de diferentes composições químicas podem ocorrer (DRITS *et al*, 1987 *apud* BOOKIN & DRITS, 1993). A combinação dessas muitas propriedades variáveis provavelmente explica a abundância as variedades dentro de grupo de minerais (BOOKIN & DRITS, 1993).

Para a descrição dos possíveis politipos, uma simulação teórica de polítipos idealizados foi realizada considerando-se uma primeira camada compacta de grupos OH (representados por esferas) (BOOKIN & DRITS, 1993). A simulação considerou a geração de politipos após o empilhamento de 2 até 6 camadas. Na figura 7, apresenta-se a primeira camada do tipo brucita, na qual as hidroxilas ocupam os sítios A e C, enquanto os cátions ocupam o sítio B, de modo que tal camada é denominada de ABC. Nota-se que cada camada possui hidroxilas inferiores e superiores (chamadas de piso e teto da camada). A existência de politipos se dá no posicionamento das camadas subsequentes a serem empilhadas. Para isso, assume-se que as hidroxilas posicionadas no piso da próxima camada semelhante a brucita pode ocupar, no empilhamento, qualquer um dos sítios, denominados de A, B ou C (BOOKIN & DRITS, 1993).

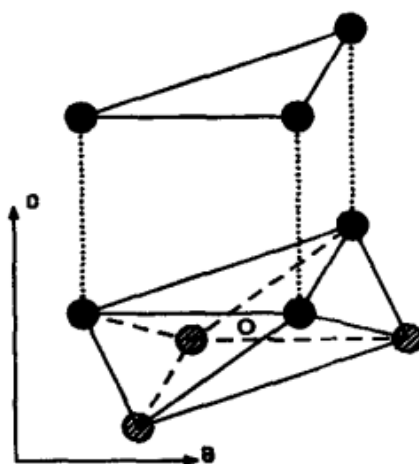
Figura 7 - Átomos empacotados hexagonalmente em uma camada semelhante à brucita.



Fonte: adaptada Bookin & Drits (1993).

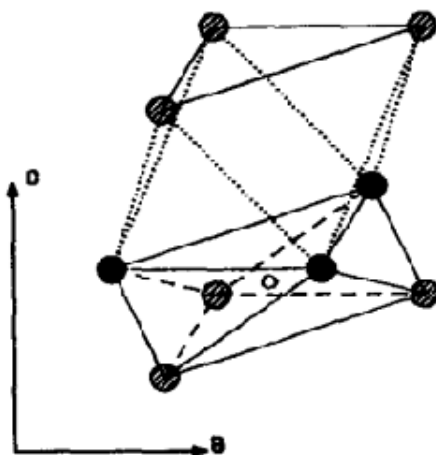
Cada camada subsequente será idêntica à primeira, considerando-se os politipos derivados da sobreposição do piso da segunda camada aos sítios A, B ou C. Caso os átomos sejam sobrepostos aos sítios C, os tetos triangulares dos octaedros ocupados formam configurações prismáticas na região interlamelar (Figura 8). Este tipo de camada é referido doravante a intercamada do tipo P e denotada com um sinal de igual (=).

Figura 8 – Empilhamento de camadas do tipo P.



Fonte: Bookin & Drits (1993).

Figura 9 – Empilhamento de camadas do tipo O.



Fonte: Bookin & Drits (1993).

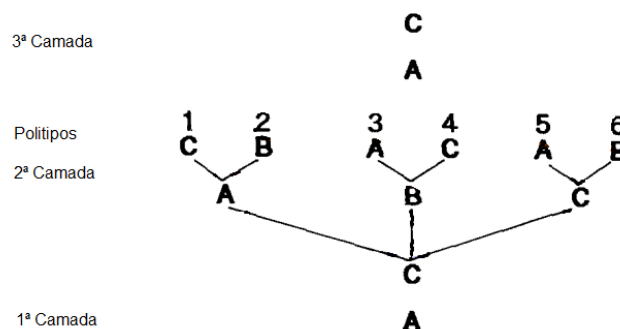
Ainda de acordo com Bookin & Drits (1993), se as hidroxilas dos pisos da segunda camada forem posicionadas nos sítios A ou B (Figura 9), a orientação relativa entre os tetos da camada inferior e o piso da camada superior gera arranjos octaédricos (BOOKIN & DRITS, 1993). Tal situação pode-se descrever um polítipo de uma camada com intercamada do tipo O como [3]:

... AC – AC ... (1H)

[3]

Todos os polítipos de duas camadas podem ser derivados do esquema exposto na figura 10.

Figura 10 – Esquema de derivação para todos os polítipos de duas camadas.



Fonte: adaptada Bookin & Drits (1993).

Das seis estruturas ilustradas, uma descreve o polítipo de uma camada, enquanto os pares (2 e 4; 3 e 6), são simetricamente equivalentes. Assim existem três tipos diferentes de polítipos hexagonais de duas camadas [4], [5] e [6]:

$$\dots AC = CA = AC \dots (2H_1) \quad [4]$$

$$\dots AC - AB - AC \dots (2H_2) \quad [5]$$

$$\dots AC - BA = AC \dots (2H_3) \quad [6]$$

Vale ressaltar, que um dígito indica o número de camadas, sendo uma letra referenciando a simetria e um número subscrito diferenciando o polítipo particular. No polítipo [4] todas as intercamadas são do tipo P e os cátions ocupam somente sítios b em polítipos 1 H. Já no polítipo [5], apresentam-se todas as intercamadas de tipo O e cátions das camadas tipo brucita alternados em sítios b e c. E o último polítipo [6], tem intercalares de ambos os tipos (BOOKIN & DRITS, 1993).

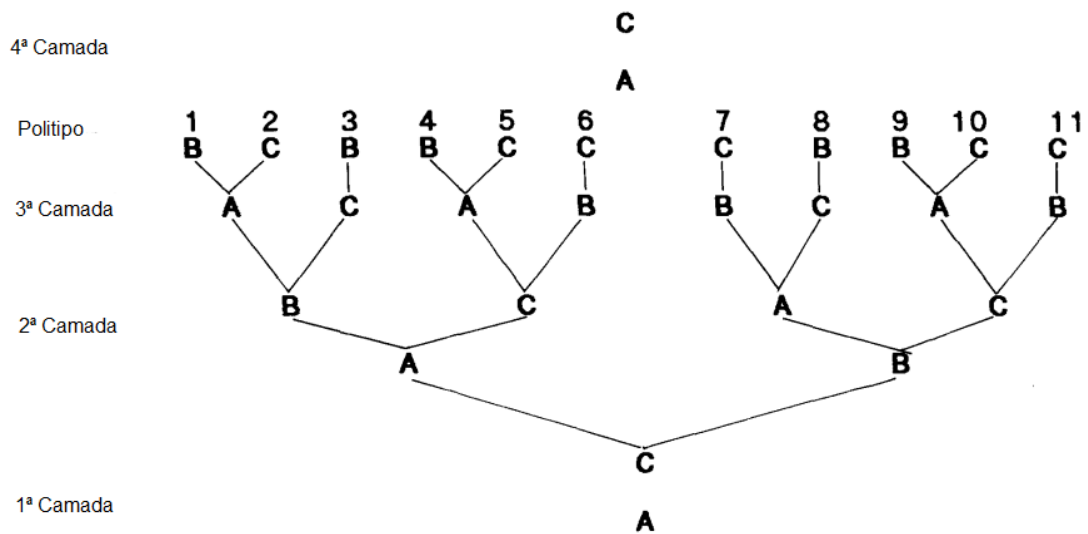
Um esquema similar também pode ser empregado para a derivação de todos os polítipos de três camadas semelhantemente a figura 10. Neste caso, a figura 11 (todos os polítipos de três camadas com camadas intermediárias do tipo O podem ser derivados do esquema da figura 11) retrata os possíveis polítipos para três camadas em que a camada do tipo P é expressa pela equação [7]. Este polítipo tem simetria

romboédrica (3R) e a distribuição de cátions sobre possíveis sítios é a mais homogênea.

:

$$\dots AB = CB = BA = AC \dots (3R_1) \quad [7]$$

Figura 11 – Esquema para derivação de polítipos de três camadas.



Fonte: adaptada de Bookin & Drits (1993).

O polítipo [3] é o cristal de uma camada, e os outros representam simetricamente independentes polítipos de três camadas. Nos polítipos $3R_2$ e $3H_2$, os cátions são distribuídos homogeneamente pelos possíveis sítios como no $3R_1$ politipo. O grupo de polítipos simetricamente independentes com intercalares de ambos os tipos é representado por cinco estruturas possíveis, todas hexagonais, conforme as expressões [8], [9] e [10]:

$$\dots AB - BA - CB = AC \dots (3R_2) \quad [8]$$

$$\dots AC - AB - AB - AC \dots (3H_1) \quad [9]$$

$$\dots AC - AB - CB - AC \dots (3H_2) \quad [10]$$

A primeira estrutura do grupo possui simetria romboédrica enquanto as outras duas têm simetria hexagonal, conforme as demonstrações [11], [12], [13], [14] e [15] a seguir:

$$\dots AC - AB = BA = AC \dots (3H_3) \quad [11]$$

$$\dots AC - AC = CA = AC \dots (3H_4) \quad [12]$$

$$\dots AC - AB = BC - AC \dots (3H_5) \quad [13]$$

$$\dots AC - AB - CA = AC \dots (3H_6) \quad [14]$$

$$\dots AC - AC - BA = AC \dots (3H_7) \quad [15]$$

Os únicos polítipos de seis camadas possíveis são aqueles que possuem simetria romboédrica porque são aqueles que são descritos na literatura [16], [17], [18], [19], [20]:

$$\dots AC - AC - BA - BA - CB - CB - AC \dots (6R_1) \quad [16]$$

$$\dots AC - AC = CB - CB = BA - BA = AC \dots (6R_2) \quad [17]$$

$$\dots AC = CA - BA = AB - CB = BC - AC \dots (6R_3) \quad [18]$$

$$\dots AC = CA - CB = BC - BA = AB - AC \dots (6R_4) \quad [19]$$

$$\dots AC - AB - CB - CA - BA - BC - AC \dots (6R_5) \quad [20]$$

Entre eles não existe uma estrutura única com todos os intercalares do tipo P. Duas estruturas contêm apenas camadas intermediárias do tipo O, e três estruturas contêm intercalares P e O alternados (BOOKIN & DRITS, 1993).

HDL's com carbonatos como ânions nas intercamadas cristalizam idealmente em qualquer uma das duas modificações politípicas: hidrotalcita, um politipo romboédrico de três camadas ($3R_1$) e manasseita, um politipo hexagonal de duas camadas ($2H_1$), seguindo a nomenclatura de Bookin & Drits. Na prática, o empilhamento das camadas HDL é frequentemente mais aleatório e defeituoso do que prescrito pelas estruturas idealizadas. Hidróxidos duplos lamelares podem se abrir para a formação dos polítipos em que sua seletividade depende de fatores como: o método de síntese; a extensão da hidratação da galeria; a simetria e o modo de coordenação do ânion intercalado; a carga e; o tamanho das espécies intercaladas

que alteram as distâncias entre as camadas e as forças de interação das mesmas (SLAWINSKI *et al*, 2016).

Isto pode resultar nas falhas de empilhamento e falta de ordem de longo alcance no empilhamento devido as interações mais fracas, tendo em vista que as camadas HDL podem ser empilhadas de diferentes maneiras levando a diferentes estruturas politípicas (CONSTANTINO *et al*, 2013).

3.3. MECANOQUÍMICA

3.3.1 CONTEXTO HISTÓRICO E FUNCIONALIDADE DA MECANOQUÍMICA

De acordo com Takacs (2013), a moagem pode ser considerada como a primeira tecnologia da engenharia e seu instrumento tradicional, o almofariz, é utilizado desde a idade da pedra. Devido ao fato de algumas dessas operações serem acompanhadas de mudanças químicas não intencionais (exemplo: proporcionar fogo através da fricção entre rochas), há razões para afirmar que a mecanoquímica é praticada há muito tempo. A primeira aplicação da moagem foi para o preparo de alimentos e posteriormente foi estendida para outros tipos de materiais, como minerais, tintas e medicamentos. Não há informações históricas ou arqueológicas sobre como e quando as primeiras reações mecanoquímicas foram iniciadas, podendo-se apenas inferir que o uso de fricção e moagem com outros intuitos pode ter resultado em transformações químicas e chamado a atenção para tal possibilidade. Fazer fogo por fricção ou golpear o ferro com a uma pederneira são processos comuns que incluem etapas mecanoquímicas.

Teofrasto de Ereso (371-286 AC), estudante e sucessor de Aristóteles de Lyceum em Atenas, escreveu em seu livro *De Lapidibus* (Em pedras) que “cinábrio nativo foi esfregado com vinagre em um almofariz de cobre com um pilão também de cobre produzindo um metal líquido”. Permanece um mistério por que a preparação mecanoquímica de mercúrio a partir de sulfeto foi esquecida durante a idade média (TAKACS, 2000 *apud* TKÁCOVÁ & BOLDYREV, 2000).

Enquanto os primórdios da mecanoquímica desapareceram ainda na pré-história, os primeiros estudos sistemáticos de reações mecanoquímicas foram realizados apenas no final do século XIX, sendo o rápido avanço adiado até a década de 1960. Os princípios unificadores, limites e metodologia da mecanoquímica ainda não estão totalmente estabelecidos. Uma das razões para o desenvolvimento tardio e lento é a grande variedade de áreas, na qual questões mecanoquímicas surgem em contextos muito diferentes (TAKACS, 2013). Em 1920, é quando a mecanoquímica de macromoléculas orgânicas foi elucidada pela primeira vez (TKÁCOVÁ & BOLDYREV, 2000). As experiências no início da década de 1940 por Clark e Roven, desempenharam um papel importante na mecanoquímica de sólidos inorgânicos. Seus trabalhos discutindo a transformação de fase mecanicamente estimada em minerais durante a moagem na década de 1950, que foram seguidas pela pesquisa sistemática de reações mecanoquímicas realizada por Peters e Cremer (TKÁCOVÁ & BOLDYREV, 2000).

Hutig defendeu que a mecanoquímica inclui apenas a liberação de algumas ligações de rede sem qualquer formação de novas substâncias, uma espécie de abordagem física. Enquanto, Peters assumiu que podem ocorrer transformações devido ao estresse mecânico do material que é acompanhado por reação química. Butyagin unificou as ideias, considerando o comportamento dos sólidos expostos ao efeito da energia mecânica do ponto de vista de três aspectos principais, que em condições reais, esses fatores afetam simultaneamente a reatividade dos sólidos (BALÁZ *et al*, 2013):

- a) Desordenamento estrutural;
- b) Relaxamento da estrutura e;
- c) Mobilidade estrutural.

Afirma-se de acordo com Peters (1934) *apud* Tkáčová & Boldyrev (2000), que todos os tipos de reações no estado sólido podem ser observados durante a moagem, começando com reações de decomposição simples e terminando com sínteses complicadas de sistema multicompartimental.

De acordo com Friscic *et al* (2020), as reações mecanoquímicas podem ser realizadas com o uso de diversos tipos de equipamentos: moinhos planetários, moinhos de atrito, sejam em lote ou de modo contínuo. Adicionalmente, a depender

do sistema, a moagem manual usando almofarizes também pode induzir reações mecanoquímicas. A ação mecânica em um sólido é geralmente uma combinação de pressão e cisalhamento. As mudanças químicas mais minuciosamente investigadas para este tipo são aquelas que ocorrem sob pressão hidrostática, ou carregamento de três eixos e o efeito da pressão nas reações químicas que ocorrem sob ação mecânica (TKÁCOVÁ & BOLDYREV, 2000).

O desenvolvimento de métodos experimentais e o início de investigações sobre as mudanças de propriedades físico-químicas sob pressão emprestaram, até certo ponto, noções para estudos análogos de reações em solução. Uma base para esta analogia é a ideia de que sob a ação da pressão, o papel do solvente é desempenhado pela vizinhança mais próxima de uma molécula submetida à ação da pressão (TKÁCOVÁ & BOLDYREV, 2000).

Os estudos mecanísticos até o momento ainda não permitiram desvendar completamente todos os aspectos das reações mecanoquímicas, sendo que a situação é complicada pela diversidade de tipos de reações e compostos que vão desde metais e óxidos até cristais moleculares. Desta forma, cada modelo mecanístico tem uma área limitada de aplicabilidade. Dentre as teorias propostas, tem-se a teoria *hot spot* (ponto quente), a teoria magma plasma e modelos específicos para cristais moleculares.

A teoria *hot spot* considera os processos friccionais entre duas superfícies que deslizam entre si, em que pequenas protuberâncias causam deformações plásticas associadas com aumentos locais de temperatura bastante pronunciados (acima de 1000 °C por mm² durante períodos de 10⁻³-10⁻⁴ s). Há evidências experimentais destes pontos locais de alta temperatura na forma de produtos de decomposição gasosos. A teoria magma-plasma, por sua vez, surgiu a partir de estudos de impactos diretos e propõe que temperaturas locais maiores que 10⁴ °C podem ser geradas nos pontos de impacto associadas com plasmas transitórios e com a ejeção de espécies energéticas incluindo elétrons livres. Em geral os processos envolvem a fragmentação das partículas de modo a aumentar a área superficial de contato e liberação de camadas superficiais de produto já formado, mistura íntima de reagentes, introdução de defeitos e amorfização de reagentes cristalinos e aquecimento tanto local quanto em escala maior.

O modelo hierárquico é uma complementação dos outros dois modelos apresentados, sendo que se elaborou uma hierarquia de estados energéticos nos quais diversos processos de excitação podem ocorrer devido a ativação mecânica. Tais processos são caracterizados por diferentes tempos de relaxação, apresentados na tabela 2:

Tabela 2 - Tempos de relaxação dos processos de excitação que ocorrem na ativação mecânica.

Processo de excitação	Tempo de relaxação (s)
Processo de impacto	$>10^{-6}$
Triboplasma	$>10^{-7}$
Descarga gasosa	$\sim 10^{-7}$
Pontos quentes	10^{-3} - 10^{-4}
Emissão de exoeletrons	10^{-6} - 10^{-5}
Triboluminescência	10^{-7} - 10^3
Defeitos de rede	10^{-7} - 10^6
Movimento de discordâncias	10^5 cm/s
Vibrações de rede	10^{-9} - 10^{-10}
Formação de fraturas	10 - 10^3 cm/s

Fonte: acervo do autor (2022).

Durante o processo de moagem, o atrito entre as partículas causa liberação de calor, criando assim condições para a chamada fusão de contato. A formação do líquido fundido entre as partículas de reagentes em vez da camada de produto sólido simplifica a transferência de massa e, assim, acelera a reação. No decorrer da reação mecanoquímica, a fase líquida pode ser formada não apenas como resultado da fusão, mas também por outras vias. Se um dos componentes for um hidrato de cristal, a água liberada durante a reação pode entrar no sistema de reação e mudar a rota da reação; o mesmo pode ocorrer como resultado da neutralização se um dos componentes for ácido e outro for base. O mecanismo pelo qual a água liberada afeta o processo pode ser representado levando em conta a ativação mecânica da mistura. A água pode ser aquecida a várias centenas de graus pelo calor liberado no processo e, ao mesmo tempo, a pressão pode atingir altas magnitudes. Assumindo que podem ser criadas condições na mistura dos reagentes em estado sólido com água, semelhantes às existentes em autoclave, podendo-se considerar a possibilidade de contribuição de um processo paralelo de síntese hidrotérmica.

Os problemas a serem resolvidos nos estudos de reações mecanoquímicas entre sólidos sob ação mecânica sobre sua mistura são os mesmos que existem nas investigações de interações em fase sólida, em geral. São eles (TKÁCOVÁ & BOLDYREV, 2000):

- a) Fornecimento de contatos a nível molecular que sejam suficientes para interações químicas entre os componentes, pois é muito difícil conseguir os contatos suficientes para que a reação ocorra a uma taxa notável por simples moagem. O limite de cominuição (ato ou efeito de fragmentação, despedaçamento) é alcançado muito mais rapidamente do que a redução do tamanho de partícula até os valores em que a área de contato se torna comparável com a área de superfície total das partículas. Existem outros métodos para fornecer contatos entre reagentes sólidos em nível molecular, um deles é o método dos precursores, no qual os próprios componentes não são tomados como substâncias iniciais, mas alguns sistemas são preparados inicialmente por procedimentos físicos (exemplo: co-precipitação) ou químicos (sol-gel, compostos complexos) são utilizados para o preparo dos componentes, bem como com auxílio da decomposição térmica;
- b) Depois que o contato entre as partículas é estabelecido devem ser impostas condições para que os átomos, moléculas ou íons se misturem no nível molecular. Isso significa que o transporte na fase sólida deve ser intensificado. Na síntese mecanoquímica, além da difusão que proporciona gradiente de concentração nos processos usuais de fase sólida, ocorre o movimento dos átomos estimulados pelo campo de deformação (difusão balística). Este processo permite a realização de mistura molecular em temperaturas muito mais baixas, em comparação com a síntese usual em fase sólida;
- c) Após a mistura ser alcançada, semelhante ao caso da síntese usual em fase sólida, um composto intermediário é formado;
- d) A formação de um produto final pela decomposição da solução sólida ou pela transformação do produto intermediário no produto sólido final.

3.3.2 METODOLOGIAS MECANOQUÍMICAS PARA SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

As características únicas dos HDL's despertam os diversos estudos na área científica, consequentemente, diversas revisões tratam desta abordagem. No entanto, é possível observar que em sua grande maioria, discute-se sobre sínteses que envolvam soluções aquosas. De acordo com Q. Zhang *et al* (2015) embora os métodos convencionais tenham sido amplamente estudados, vários problemas permanecem sem solução, como a questão dos tratamentos dos resíduos que são oriundos dessas metodologias e com isso, recentes avanços na preparação e intercalação de hidróxidos duplos lamelares por abordagem mecanoquímica devem ser analisadas. Alguns estudos realizados trazem aplicações como compósitos elastômeros, adsorção de ânions e intercalação de drogas, ao passo que a mecanoquímica demonstra potencial para a superação de questões relacionadas à operação da solução, a diferentes taxas de precipitação com regulação de PH dos métodos tradicionais. A característica essencial dos métodos tradicionais é semelhante por envolver precipitações de diferentes íons metálicos.

Inicialmente a mecanoquímica era utilizada como um método adicional para modificação dentro da ciência dos materiais, visando a obtenção de partículas altamente dispersas e de alta área de superfície. No trabalho de Salmones *et al* (2008) uma fração de uma amostra preparada por co-precipitação foi submetida a moagem por 44 h em meio aquoso, com auxílio de um moinho de atrito a uma velocidade de rotação de 350 rpm usando bolas de aço de 3,8 mm de diâmetro. Bugatti *et al* (2013) utilizaram a metodologia já empregada por Bugatti *et al* (2010) e Constantino *et al* (2009) para moer pós de HDL modificados com θ -hidroxibenzoato (ZnAl-O-BzOH) secos por 24 h à temperatura ambiente em um moinho de bolas centrífugo Retsch (Haan, Alemanha - modelo S100), os pós foram moídos em um jarra cilíndrica de aço em 50,00 cm³ com cinco esferas de aço de 10 mm de diâmetro e a velocidade de rotação utilizada foi de 580 rpm, a um tempo de moagem de 1, 2 e 5 minutos. Bugatti *et al* (2011) incorporou nanohíbridos de HDL através do método *High Energy Ball Milling* (HEBM) e além disso as amostras foram moídas com o mesmo moinho de bolas centrífugo Retsch, bem como no trabalho publicado no anterior em 2010 em

outra finalidade. Wang *et al* (2013) trataram mecanicamente em laboratório com moinho de vibração seguido por agitação e esmerilhamento para analisar a evolução nanocristalina estrutural e textural de HDL Mg-Al durante o tratamento mecânico, já Wang *et al* (2015) fizeram uso da moagem manual como importante fator para acelerar as reações visando intercalação de metotrexato em hidróxidos duplos lamelares para explorar bioensaios.

A ideia de que a mecanoquímica tratava-se apenas de um método adicional não capaz de influenciar positivamente na formação das fases cristalinas foi defendida por Gaffet *et al* (1999) que afirmou que a mecanoquímica tratava-se de um tratamento mecanoquímico, uma técnica eficiente para alterar propriedades físico-químicas de sólidos e sintetizar vários compostos inorgânicos nanométricos e que durante a moagem, o pó está sujeito a deformação severa, fraturas múltiplas e solda fria que resultam na redução do tamanho de partícula apenas, na diminuição do grau de ordem estrutural, aumento da área de superfície e formação de fases amorfa. Em paralelo é possível observar autores defendendo o uso da mecanoquímica como uma alternativa para síntese e intercalação de HDL's. Khusnutdinov & Isupov (2007) realizaram a ativação mecanoquímica com auxílio de um moinho do tipo planetário AGO-2 com aceleração de 40 g em cilindros de aço para diferentes tempos de moagem, utilizando esferas de aço de 6 mm de diâmetro como corpos de fresagem (aproximadamente 200 g de massa) e a remoção de compostos solúveis em água, os produtos de ativação foram lavados com água destilada em um filtro de papel e, em seguida, secos ao ar por 24 h e reforçaram com base no trabalho de Tongamp *et al* (2006) que é possível obter a formação de HDL Mg-Al-OH como resultado da ativação de Mg (OH)₂ e Al (OH)₃ (com uma razão de 1:3) por 3 h de moagem com moinho planetário na presença de água.

De acordo com Q. Zhang *et al* (2015) três processos mecanoquímicos foram explorados para sintetizar HDL:

- 1) Moagem em uma única etapa;
- 2) Mecano-hidrotermal;
- 3) Moagem em dois passos: moagem a seco e a úmido.

E a intercalação mecanoquímica de HDL pode ser produzida por três maneiras a seguir (Q. Zhang *et al*, 2015):

- 1) Moagem assistida por líquido de HDL com composto de intercalação;
- 2) Moagem da matéria prima com composto de intercalação e depois com tratamento hidrotermal com fase líquida;
- 3) Moagem de matérias-primas amorfas com composto de intercalação e água na segunda etapa do processo de moagem em duas etapas.

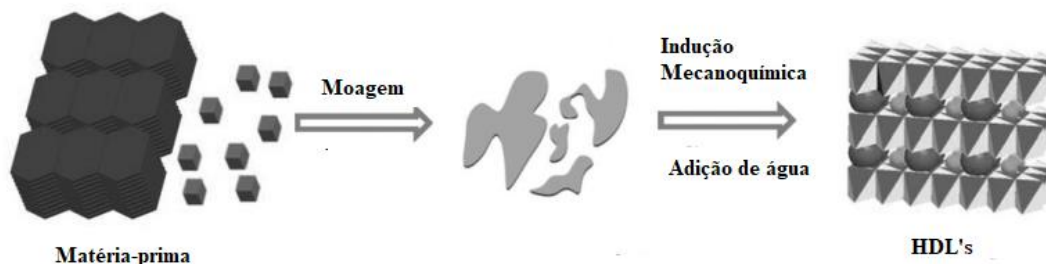
Quanto as intercalações de HDL, foi recebida com muita atenção pela comunidade científica, principalmente na intercalação e liberação de fármacos (Q. Zhang *et al*, 2015). Podem ser citados como exemplos: o trabalho de Rives & Ulibarri (1999) que relata a intercalação de hidróxido duplos lamelares com compostos metálicos de coordenação e oxometalatos; Rives *et al* (2013) abordando uma revisão sobre hidróxidos duplos lamelares como carreadores de drogas e para liberação controlada de anti-inflamatórios não esteroidais; e outra revisão de Rives *et al* (2014) que corrobora com a intercalação de drogas em hidróxidos duplos lamelares e sua liberação controlada de uma maneira geral.

Contudo, a mecanoquímica tem sido abordada para síntese e intercalação de HDL's recentemente. Foram relatados quatro processos que permitem a intercalação de HDL por mecanoquímica (Q. Zhang *et al*, 2015):

- 1) Moagem assistida por líquido de HDL e compostos de intercalação;
- 2) Moagem manual de matérias-primas com compostos de intercalação e depois tratamento hidrotérmico em água;
- 3) Moagem de bolas de matérias-primas para produzir mistura amorfa e depois hidrotérmica em solução de compostos de intercalação;
- 4) Processo de moagem em duas etapas.

Esses processos podem ser concisamente divididos em dois grupos, intercalação sem solvente e intercalação envolvida com solvente (ver figura 12).

Figura 12 – Exemplo da ação da moagem em duas etapas.



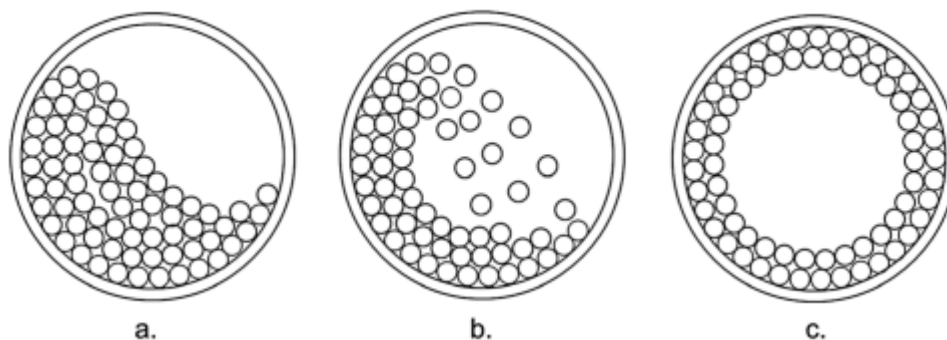
Fonte:

adaptada Q. Zhang et al (2015).

Burmeister & Kwade (2013) afirmaram que os moinhos de bolas planetários são bem conhecidos e usados para redução de tamanho de partículas em escalas de laboratório por décadas. Esta informação pode ser confirmada pelos relatos anteriores. Porém, também comentam que nos últimos anos a aplicação de moinho de bolas planetários estendeu a abordagens mecanoquímicas, envolvendo processos complexos e dependem dos materiais processados e a síntese. Os autores sugerem que devem ser analisadas as propriedades das bolas da moagem, a carga durante o uso dos equipamentos e ou a velocidade de rotação; e ilustraram diretrizes gerais a serem seguidas para processos de modelagem através de simulações numéricas baseadas em um método de elemento discreto para descrever a energia transferida durante o experimento. Além disso, imagens de padrões de movimento dentro de um moinho é demonstrado.

A figura 13 apresenta imagens representam os diferentes tipos de regime citados por Burmeister & Kwade (2013). a) Regime em cascata: em que as esferas são tomadas ao longo da parede do jarro e desenrolam umas sobre a outras a partir do volume do topo à sua base; b) Regime catarata: as bolas se desprendem da parede e impactam com alta intensidade o volume ou a parede oposto; c) esferas rolantes ou centrífugas: alinham-se a rotação da parede com quase nenhuma velocidade relativa.

Figura 13 – Diferentes tipos de regime da ação das bolas ou esferas no interior de um moinho.



Fonte: Burmeister & Kwade (2013).

Existem diversas variáveis que influenciam a fresagem do processo, por exemplo: o tipo do moinho, material do meio de moagem, relação esfera-pó, extensão de enchimento da câmara de moagem, atmosfera da moagem, velocidade da moagem, tempo de moagem, entre outros (Baláz *et al*, 2013).

Baláz *et al* (2013) defendeu até mesmo a aplicação em escala industrial, relatando que em escala laboratorial um moinho de vibração de disco pode permitir ensaios e em escala industrial, moinhos de ação contínua, caracterizados pela produtividade de 3-5 toneladas por hora, podem ser utilizados e estão disponíveis comercialmente. Neste trabalho de Baláz *et al* (2013), pode-se obter informações cruciais sobre o funcionamento do mecanismo de moagem.

Foi ao início da segunda década dos anos 2000 que a mecanoquímica passou a ser vista como um novo tipo de síntese e também mais limpa. No trabalho de James *et al* (2012) relatou-se através de uma revisão crítica com 314 referências fornecendo uma visão ampla dos processos mecanoquímicos com nenhum ou mínimo de solvente e defenderam também que iria passar a mudar a motivação do uso da moagem de um método secundário para um método que pode ser prático, vantajoso e que oferece desenvolvimento de métodos sustentáveis. Neste artigo, abordou-se aspectos industriais, materiais, inorgânicos, sínteses orgânicas, cocristalização, aspectos farmacêuticos, complexos metálicos (estruturas metal-orgânicas), aspectos supramoleculares e métodos de caracterização. Friscic (2010) por sua vez, já previa

o potencial de aplicação da mecanoquímica e relatou informações em seu artigo sobre áreas interessantes de aplicação para métodos mecanoquímicos. Com base em Friscic (2020) confirma-se que as reações mecanoquímicas livres de solventes por moagem ou outra ação mecânica surgiram como alternativa para soluções químicas, oferecendo não só a eliminação da necessidade de usar solventes a granel e reduzir a geração dos resíduos, mas abre porta para um ambiente de reação diferente em que estratégias sintéticas, reações e moléculas anteriormente não acessível, pode ser alcançada.

Com um novo olhar sobre a mecanoquímica, é possível encontrar na literatura referências que consolidam essa abordagem mais recentemente. Ferencz *et al* (2015) aplicou-se a moagem manual e a moagem com moinho visando o preparo de HDL Ca-Al. Para a moagem manual utilizou-se almofariz e pistilo e alguma quantidade de água adicionada ou solução de NaOH. Empregou-se a moagem em duas etapas: primeiramente a seco e posteriormente com alguma presença de água. Eles transformaram os precursores quase completamente em HDL Ca-Al, e a otimização dos parâmetros pode levar a um produto com pureza de fase. Os precursores foram triturados e moídos manualmente por 5 minutos e posteriormente adicionada uma certa quantidade de uma solução de NaOH ou água, por fim a mistura foi moída por 1 hora, a proporção molar de Ca-Al foi de 2:1. Meng *et al* (2018) desenvolveram um método rápido de moagem de bolas sem solvente para preparar uma hidrotalcita hidrofóbica suportada por um catalisador de óxido misto de Cu-Mn. O catalisador preparado mecanoquimicamente exibiu alta atividade catalítica e reciclabilidade para síntese aeróbica de 2-acilbenzotiazóis e quinoxalinas em etanol médio verde comparado a hidrotalcitas sintetizadas por moagem e impregnação úmida. Além disso, foi utilizado com sucesso na esterificação oxidativa verde e no acoplamento. Para compreender melhor o método empregado por Meng *et al* (2018) observe o esquema da figura:

Figura 14 – Esquema de moagem da preparação de hidrotalcita para catalisadores.



Fonte: adaptada Meng et al (2018).

Barnard & Labuschagné (2020) sintetizaram hidróxidos duplos lamelares (HDL's) de Mg-Al, Ca-Al, Zn-Al e Cu-Al por uma rota mecanoquímica úmida de uma etapa. Eles ampliaram a síntese mecanoquímica de HDL com o uso de um moinho projeto para aplicações de moagem úmida. Utilizou-se uma carga de sólido de 10% em um moinho horizontal de esferas Netzch LME1, submetendo os precursores a 1 hora de moagem a 2000 rpm de velocidade de rotação. Os materiais de partida foram óxidos, hidróxidos e carbonatos. As amostras obtidas foram divididas: metade foi filtrada e seca a 60° C por 12 horas e a outra metade submetida a envelhecimento a 80° C por 24 horas. O envelhecimento das amostras neste trabalho, resultou em um aumento na conversão da matéria prima em produto HDL. Já no trabalho de Barnard & Labuschagné (2021) a síntese seguiu também uma rota mecanoquímica úmida com mesmo moinho. As matérias primas selecionadas foram uma mistura de óxidos/hidróxidos metálicos que promovem a síntese verde. O trabalho deles neste artigo foi de expandir a compreensão da síntese mecanoquímica úmida de HDL Mg-Al variando a moagem e a síntese. Foram parâmetros utilizados: velocidade de rotação, tempo de retenção, carga de sólidos, tamanho do cordão e temperatura de entrada da água da camisa. As amostras foram coletadas, filtradas e secas da mesma maneira. A síntese, neste caso, ocorreu com sucesso com temperaturas elevadas da camisa de 50° C e tempos de retenção elevados. Foi proposto que amorfização e a ativação mecanoquímica do hidróxido de alumínio contribuíram para a dissolução fornecendo íons relevantes e necessários para a substituição isomorfa da matriz de brucita. O aumento da temperatura do sistema promoveu a hidratação do MgO, com

ausência de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como uma espécie de fase intermediária, anterior a formação de HDL.

Dando continuidade aos recentes avanços da mecanoquímica aplicada na produção de hidróxidos duplos lamelares, temos que Madhusha *et al* (2020) aplicaram a mecanoquímica para sintetizar revestimentos de preservação de alimentos comestíveis à base de hidróxido duplo lamelar de alginato ácido ascórbico bionanohíbrido. No método de moagem de Madhusha *et al* (2020) *pellets* de NaOH foram adicionados a uma mistura em pó de magnésio e nitratos de alumínio (razão molar Mg-Al de 2:1) e também moídas manualmente por 1 hora em recinto fechado para minimizar contaminação por oxigênio e dióxido de carbono. A pasta resultante foi lavada três vezes com água destilada e centrifugada a seco em um forno à vácuo a 90° C. Caso misturadas com NaOH as amostras ainda foram submetidas a mais 1,5 hora de moagem e passou pelo mesmo tratamento ao final, porém as amostras foram secas em estufa a vácuo a 40° C durante 24 horas.

Através dos trabalhos de Jun Qu *et al* (2016) é possível notar o contínuo incentivo ao uso da mecanoquímica como rota livre de solvente, para síntese de hidróxido duplo lamelar de Li-Al neste caso. Os autores utilizaram a moagem em duas etapas de LiOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$, na qual, primeiro foi moída a mistura em pó com razão 1:2 de Li-Al e seca por 2 h e posteriormente moída por mais 1 h com adição de água sem qualquer operação de aquecimento. Os produtos obtidos apresentaram fase altamente cristalina de HDL Li-Al sem impurezas evidentes, destacando-se como um método de preparação fácil e eficaz com uso da abordagem mecanoquímica. Além disso, no trabalho de Jun Qu *et al* (2017) os autores propuseram a síntese mecanoquímica visando a síntese para intercalação do ânion dodecil sulfato (DS^-) em um hidróxido duplo lamelar Cu-Al e discutiram em outro trabalho no mesmo ano a síntese mecanoquímica de Cu-Al e laranja de metila intercalados em hidróxido duplo lamelar.

No trabalho de N. Ay *et al* (2009) prepararam com sucesso hidróxido duplo lamelar Mg/Al- NO_3 do tipo hidrotalcita em uma argamassa por moagem manual de sais hidratados de magnésio e nitrato de alumínio com hidróxido de sódio. O HDL preparado na argamassa apresentou todas as características de uma estrutura estratificada, porém com baixa cristalinidade. Vale ressaltar que a rota de argamassa

não requer tratamento de aquecimento/refluxo, atmosfera livre de CO₂ e solvente como nos métodos tradicionais e permite a produção de HDL em curto tempo. A moagem ocorre até obtenção de uma espécie de pasta, houve a necessidade neste trabalho de lavar a pasta quatro vezes com água deionizada (20 mL) e de secá-la sob vácuo a 40° C para pulverização e análise.

Foi possível sintetizar hidróxido duplo lamelar de Ag/Zn-Al com excelente atividade fotocatalítica por mecanoquímica em uma única etapa na pesquisa de Zhao Li *et al* (2018). Neste trabalho investigou-se a atividade fotocatalítica com a degradação de laranja de metila através da síntese de diversos HDL Ag/Zn-Al. Em nano escala, os compósitos mostraram excelente desempenho e permitiram a degradação de mais de 95% de laranja de metila sob irradiação da luz visível em 180 minutos. O sucesso dessa eficiência foi atribuído ao efeito de ressonância plasmônica de superfície das nanopartículas de Ag e a barreira Skottky entre Ag e o HDL, que demonstrou adsorção eficiente de fótons ressonantes nos compósitos e a subsequente transferência de elétrons para a banda de condução promovendo a eficiência de separação de elétrons e sítios. Esta metodologia permitiu o uso direto do metal Ag em vez de sais solúveis muito caros para preparação das amostras, tratando-se de um método verde e não térmico para preparar a combinação de um metal semiconductor por co-moagem de elemento metálico com matérias primas semicondutoras.

Song *et al* (2019) iniciaram abordagens da mecanoquímica visando a produção de catalisadores eficientes para a evolução de reação de oxigênio por moagem de bolas e sinterização. Comparado aos métodos tradicionais o novo método apresenta vantagens, evidenciou-se a produção de um eletrodo que é livre de substrato, exibe resistência mecânica robusta e rentável para produção em massa. Trata-se de um caminho promissor para sintetizar eletrocatalisadores altamente eficientes e robustos para a oxidação de água. Os pós precursores de níquel, ferro, vanádio, manganês e injeções de selênio foram utilizados conforme razão estequiométrica pré-estabelecida e levados a uma jarra de aço inoxidável (SPEX samplePrep 8007) para uma moagem de alta energia de 2 horas e o produto obtido foi levado ao forno para sinterização a 700° C por 8 h.

Foi possível melhorar um método mecanoquímico assistido por ultrassom para aumento no rendimento de alta qualidade de HDL ZnAl_2 com ânions intercalares de carbonato no trabalho de Szabados *et al* (2019). Na formação de HDL, a temperatura, a potência e o pulso de irradiação de ultrassom foram investigados para determinar os parâmetros ideais da síntese. Foi a primeira vez que a formação de um espinélio ZnAl_2O_4 foi induzida mecanoquimicamente. De acordo com os autores a formação foi feita através de um moinho misturador em que os potes de moagem apresentavam oscilações radiais ao longo do eixo. As bolas colidiram com as extremidades arredondadas dos potes, causando deformações características nos materiais, diferentemente dos resultados alcançados através do movimento circular do moinho de bolas planetário que já é amplamente estudado em outros trabalhos. Para o moinho misturador utilizou-se 2 horas de moagem, com frequência de moagem variada entre 3 e 24 Hz e posteriormente a síntese, as amostras foram armazenadas a seco.

De acordo com Stepanova *et al* (2021) HDL's de cátions com suas diferentes proporções foram criados por cientistas de diferentes países desde as primeiras publicações. Como o trabalho Cavani *et al* (1991) que já explanava a respeito da preparação, das propriedades e possíveis aplicações até contribuições mais recentes como o trabalho de Hengqi Liu *et al* (2021) que traz a atenção para o uso de hidróxidos duplos lamelares como eletrocatalisadores e eletrodo supercapacitores.

No trabalho de Stepanova *et al* (2021) encontra-se informações acerca da síntese de hidróxido duplo lamelar Mg-Al por mecanoquímica com razão molar de 3:1 e seus parâmetros estruturais. Eles estudaram e estabeleceram as condições para o preparo de HDL monofásico e demonstraram a possibilidade de regulação das propriedades texturais através de óxidos mistos por alteração dos parâmetros de síntese.

Estes artigos encontrados na literatura demonstram uma ampla variedade de aplicações que podem ser considerados através da mecanoquímica, com diferentes tipos de moinhos, moagem manual, adição de água ou soluções pré-estabelecidas. Leva-se em consideração quais precursores serão utilizados, como irá ocorrer a abordagem mecanoquímica e se haverá ou não adição de água ou soluções preparadas previamente. A escolha desses parâmetros irá refletir nos parâmetros de tempo de síntese, carga de sólidos no caso de moinho de bolas, esferas ou similares

e até mesmo na necessidade de tratamentos adicionais. Consolida-se como um método promissor que já vem sendo explorado na literatura com diversas possibilidades de aplicações e que atendem as demandas moderadas. Vale destacar, a escolha dos materiais de partida que envolvem os cátions e os ânions intercalares influencia diretamente na propriedade do produto a ser alcançada e isto, reflete na aplicação que se deseja. Reforça-se, portanto, que hidróxidos duplos lamelares sintetizados por mecanoquímica merecem a devida atenção dentro da ciência e engenharia de materiais.

3.4. ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Um estudo que pode ser realizada de forma a analisar a propriedade de adsorção dos HDL's são testes de adsorção do hidróxido duplo lamelar Mg-Al produzido por mecanossíntese. O ácido húmico compreende um percentual de 70% a 80% da matéria orgânica em solos, porção esta maior que a presença de ácido fúlvico. (Schnitzer *et al* 1986 apud Santosa *et al* 2008). Os grupos funcionais que englobam esses compostos são: carboxil, álcool, fenol, carbonil, fosfato, sulfato, amida e sulfeto, com grupos carboxílicos e fenólicos. Esses compostos orgânicos, naturalmente, são solúveis em água, porém a presença de água, caso tratada com agente de cloro em tratamentos para tornar a água potável, leva a formação de trihalometanos cancerígenos. Geralmente, o composto $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ é utilizado como coagulante, entretanto, deve haver um controle da emissão de quantidades residuais em alumínio tóxico que podem ser geradas. Altas concentrações de alumínio tóxico podem induzir ao Alzheimer, apresentam forte carcinogenicidade e efeito tóxico a indivíduos com disfunção renal. Portanto estima-se a redução desses impactos no saneamento básico do tratamento de águas e na saúde pública através da efetividade de adsorção de ácido húmico com HDL Mg-Al sintetizados mecanoquimicamente Santosa *et al* (2008).

Como já citado anteriormente, Ju Qu *et al* (2017) produziram HDL Cu-Al e trabalharam a adsorção de laranja de metila. Yu Qiao *et al* (2018), entretanto, estudaram as propriedades de adsorção de azul de metila e atividades bacteriostáticas de HDL Mg-Al. Essas aplicações e outras mais surgiram devido ao

fato dos HDL's apresentarem forte capacidade de adsorção através de várias abordagens como uma classe de adsorvente promissor explicam Tang *et al* (2019) em seu trabalho. Contudo, para a adsorção de ácido húmico não é diferente. Santos *et al* (2008) sintetizaram e utilizaram HDL Mg-Al para remoção de ácido húmico. Com isso surge um teste com enorme potencial de aplicação para hidróxido duplo lamelar Mg-Al produzido mecanoquimicamente.

Jun Qu *et al* (2019) relataram em um artigo de revisão aplicações de hidróxidos duplos lamelares preparados mecanoquimicamente como adsorventes e catalisadores. O excelente desempenho de adsorção rápida do precursor de HDL produzido por moagem a seco é evidenciado. É previsível pela utilização racional de processos mecanoquímicos e propriedades químicas dos HDL's que haja um aumento de aplicações com este material. Destacando a importância em aplicações de adsorção com uso de HDL Mg-Al produzido por mecanossíntese.

4. METODOLOGIA

4.1. PREPARO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg-Al POR MOAGEM MANUAL

A moagem realizada feita a mão é um procedimento relativamente simples, sendo realizada com auxílio de almofariz e pistilo (Figuras 15a e 15b). Utilizou-se a proporção molar de 2:1 aproximada visando o teste de parâmetros. Os precursores utilizados na síntese foram hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ e óxido de magnésio MgO , estes foram adicionados simultaneamente no almofariz para realização do ensaio de moagem.

Figura 15 – (a) Almofariz e pistilo utilizados para moagem a mão; e (b) Registro da amostra pós moagem a mão.



Fonte: acervo do autor (2022).

A ideia consistiu em proceder com a moagem em diferentes tempos, com adição de água ou não; tendo como objetivo levantar parâmetros iniciais para estudos posteriores. Realizou-se a moagem manual nas seguintes condições: (a) 10 minutos de moagem a mão sem nenhuma adição de água; (b) 10 minutos de moagem a mão com 1 mL de adição de água; (c) 10 minutos de moagem a mão com 0,5 mL de adição de água; (d) 10 min de moagem a mão com 2 mL de adição de água; (e) 20 min de

moagem a mão sem nenhuma adição de água; (f) 20 min de moagem a mão com 0,5 mL de adição de água e (g) 20 min de moagem a mão com 1 mL de adição de água.

A adição de água na síntese pode contribuir para o processo de formação dos HDL's através do fornecimento de suas moléculas que atuam compensando os excessos de cargas proporcionadas pelas lamelas de cátions parcialmente substituídos e com isso, estabilizam a estrutura através de suas ligações químicas alojando-se nos espaços interlamelares. O aspecto visual da amostra quando submetida a adição de água, permite associar ao fato de que quanto mais próximo de uma aparência pastosa melhor será para a síntese, com base nos resultados alcançados.

O processo de moagem manual foi realizado continuamente, somente ocorreram pausas quando houve a necessidade de adição de água.

4.2. PREPARO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR Mg-Al POR MOAGEM MECANIZADA (MOINHO DE BOLAS HORIZONTAL)

A moagem com uso do moinho de bolas horizontal consiste na aplicação da moagem automatizada. Utilizou-se um moinho de bolas horizontal da marca Marconi (Figura 16a e 16b) disponível no Complexo Laboratorial Galpão dos Laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM) da Universidade Federal de Sergipe. Para esta moagem utilizou-se a proporção molar 4:1, sendo 200 g de óxido de magnésio MgO e 100 g de hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ (precursores em partículas de pó). Além disso, empregou-se uma carga de bolas de alumina (Al_2O_3), aproximadamente 1 kg em massa. A moagem mecanizada foi estudada a uma velocidade de rotação de 350 rpm não variável, não sendo possível a utilização de água.

De acordo com a figura 13, pode-se observar que a movimentação das bolas de alumina pode estar ocorrendo em regime do tipo catarata.

Figura 16 – (a) Moinho de bolas horizontal da marca Marconi em funcionamento; (b) Jarro de alumina do moinho de bolas com bolas de alumina com amostra pós moagem.



Fonte: acervo do autor (2022).

Nesta etapa da metodologia, implementou-se a moagem descrita em tempos sucessivos sendo realizada a amostragem em tempos gradativos: $t_1 = 16$ horas de moagem; $t_2 = 40$ horas de moagem; $t_3 = 80$ horas de moagem e $t_4 = 100$ horas de moagem. Vale ressaltar que para o uso do moinho, foi necessário empregar bolas de alumina (Al_2O_3) na síntese e que o moinho é revestido internamente por este material também.

4.3. ETAPA DE ENVELHECIMENTO

Essa etapa refere-se a um processo de envelhecimento de amostras que pode ser desencadeado em determinadas condições. Basicamente, estas são submetidas a agitação em água com auxílio de placa agitadora magnética (ver figura 17). Algumas amostras foram selecionadas e expostas a agitação por um período de 8 horas consecutivas a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ e a uma velocidade de rotação de 700 rpm. As considerações acerca dos parâmetros foram tomadas com base na etapa de envelhecimento apresentada no trabalho de Barnard *et al* (2020). Vale ressaltar que papel filme pode ser utilizado para evitar perda de H_2O para atmosfera.

Figura 17 – Etapa de envelhecimento.



Fonte: acervo do autor (2022).

4.4. METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

A análise do comportamento dos diferentes tipos de materiais, de natureza orgânica ou inorgânica, diante de efeitos físico-químicos inerentes aos processos de transformação da matéria, é prevista pela área da caracterização de materiais. Trata-se de um ramo da ciência de materiais que se apropria de técnicas microscópicas, espectroscópicas, análises térmicas, tomografias, ensaios mecânicos, entre outras.

De acordo com Callister & Rethwisch (2016) o difratômetro é um aparelho utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração de raios X tendo em vista que a Lei de Bragg deve ser obedecida. A medida que o contador do aparelho se move a uma determinada velocidade angular, um registrador é responsável por plota automaticamente a intensidade do feixe difratado em função de 2θ . Um dos principais usos da difratometria de raios X (DRX) é na determinação da estrutura cristalina.

Sobre a microscopia, por sua vez, Callister & Rethwisch (2016) mencionam que os microscópios eletrônicos são utilizados frequentemente, auxiliando nas investigações das características microestruturais de todos os tipos de materiais. Nestas técnicas, os microscópios são responsáveis por captar imagens que são

denominadas de micrografias ou fotomicrografias. Tendo em vista que o microscópio óptico possui limite baixo de ampliação, o microscópio eletrônico pode ser empregado para ampliações muito maiores. A imagem vista por microscópio eletrônico de transmissão (MET) é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra, tornando as características microestruturais internas acessíveis a visualização, em que os contrastes são produzidos por diferenças de dispersão ou difração do feixe produzidas por vários elementos microestruturais ou ainda defeitos. Na técnica MET o feixe incidente é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico. Já na microscopia eletrônica de varredura (MEV) rastreia a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons e com isso, um feixe de elétrons reflete sendo coletado e mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem da microscopia MEV que pode ser capturada representa características superficiais das amostras. Portanto, o exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e na caracterização de materiais.

Com base em Williams & Carter (2009), na difração de elétrons, contrastes de difração podem ser observados nas imagens. O contraste de difração surge porque a intensidade dos feixes difratados é diferente em diferentes regiões da amostra. As variações surgem devido a mudanças nas condições de difração ou a espessura da amostra. Com auxílio de microscópios de transmissão (MET) é possível observar pequenos pontos fracos ou até mesmo discos grandes que gravam informações sobre a estrutura, por exemplo. Essas imagens fornecem informações cristalográficas diretas sobre pequenas áreas da amostra, sendo a capacidade uma das características mais importantes da MET. Para cientistas cristais perfeitos podem ser complicados de serem estudadas, porém as técnicas empregadas são intimamente consagradas. O MET é um instrumento que facilita o estudo de espécimes imperfeitas, principalmente quando a característica de interesse é o que torna o material imperfeito ou paradoxalmente útil. A técnica SAED é um experimento cristalográfico com uso da MET, através desta seleciona-se uma área da amostra e podem ser utilizada para determinar a orientação cristalina, indexação dos índices de miller e até mesmo examinar defeitos, corrobora diretamente com a técnica de difratometria de raios-X. Algumas questões que podem ser abordadas utilizando difração de elétrons na MET (WILLIAMS & CARTER, 2009):

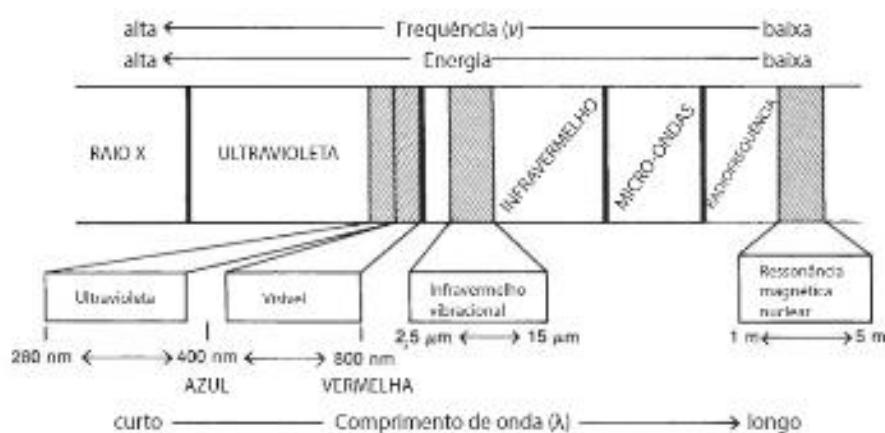
- a) A amostra é cristalina? Pois materiais cristalinos e amorfos têm propriedades muito diferentes;
- b) Se for cristalino, quais são as características cristalográficas da amostra obtida analisada (parâmetro de rede e simetria por exemplo);
- c) A amostra não é nanocristalina? Então, qual é a morfologia dos grãos? Qual o tamanho? E qual é a distribuição granulométrica? Entre outras questões que podem ser levantadas.

Pavia et al (2016) informam que quase todos os compostos que tenham ligações covalentes, sejam orgânicos ou inorgânicos, absorvem diversas frequências de radiação eletromagnética na região infravermelho do espectro eletromagnético. Essa região envolve comprimentos de onda maiores do que aqueles associados à luz visível (entre aproximadamente 400 nm a 800 nm), mas menores do que aqueles associados a micro-ondas (1 mm), observe a figura 18a. Quando as moléculas absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado maior de energia, trata-se de um processo de absorção quantizado, podendo ocorrer a uma ordem de 8 a 40 kJ/mol. Nesta faixa de energia, há uma correspondência equivalente as frequências de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas covalentes, no entanto, são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências naturais da molécula submetida a absorção, e a energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações moleculares. Os padrões de absorção no infravermelho em duas moléculas de estruturas diferentes nunca serão exatamente idênticos devido ao fato de que cada tipo ligação possui a sua própria frequência natural de vibração e também dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes compostos estão em dois ambientes levemente diferentes. Apesar das frequências poderem ser iguais, jamais os espectros infravermelhos de duas moléculas diferentes serão idênticos. Se os espectros coincidirem absorção a absorção, na maioria das vezes, as duas substâncias em questão serão idênticas.

De acordo com Pavia et al (2016) Vale ressaltar que o instrumento que obtém o espectro de absorção no infravermelho é denominado de espectrômetro ou espectrofotômetro, e os espectrofotômetros de infravermelho por transformada de Fourier (FT) produzem o espectro muito mais rapidamente do que espectrofotômetros dispersivos, por exemplo. No FTIR, utiliza-se a ferramenta matemática conhecida

como transformada de Fourier (FT) que pode separar as frequências das absorções individuais contidas, produzindo um espectro visualmente idêntico a aquele obtido por equipamentos tradicionais, sua vantagem é a rapidez experimental.

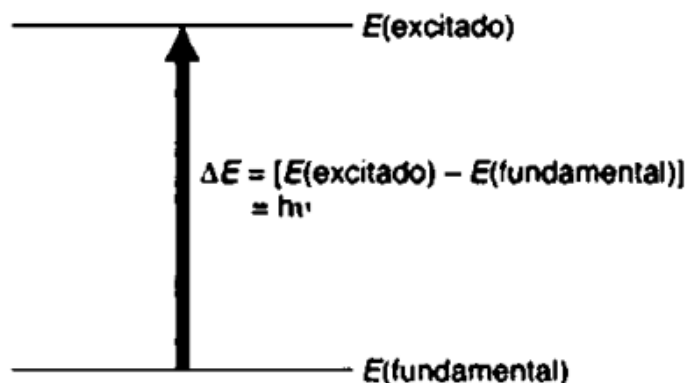
Figura 18a – Relação do infravermelho vibracional com os outros tipos de radiação.



Fonte: Pavia et al (2016).

Ainda de acordo com Paiva et al (2016) a maioria das moléculas orgânicas e grupos funcionais são transparentes nas regiões do espectro eletromagnético que são denominados de ultravioleta (UV) e visível (VIS) – regiões onde os comprimentos de onda vão de 190 nm a 800 nm. Neste caso, as transições que resultam na absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem em níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Como resultado da absorção de energia, átomos, íons ou moléculas passam de um estado de energia mais baixa (inicial ou fundamental) para um estado de energia maior (excitado), ver figura 18b. A radiação eletromagnética absorvida tem energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitados e fundamental.

Figura 18b – Processo de excitação.



Fonte: Pavia et al (2016).

Com base em Ionashiro M. (2004) a termogravimetria (TG) trata das alterações na massa das amostras provocadas pelo aquecimento, a fim de se estabelecer correlações com base na faixa de temperatura, na qual se inicia a decomposição, acompanhar a evolução de desidratação, oxidação decomposição, entre outras situações. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem continua de uma amostra em função da temperatura, a medida que a mesma é aquecida. As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição residual. São fatores que podem influenciar as curvas (TG) os fatores instrumentais: razão de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e; características da amostra: tamanho de partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados pela amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica, além dos próprios fatores experimentais.

A caracterização de materiais foi realizada com base na difratometria de raios-X (DRX) para obter a identificação das fases cristalinas características dos hidróxidos duplos lamelares e analisar prováveis alterações, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualizar os aspecto visual da microestrutura das amostras obtidas mecanoquimicamente, microscopia eletrônica de transmissão (MET) para observar a

nanoestrutura dos produtos e averiguar a morfologia das amostras, difração de elétrons pois corrobora com as informações das difratometrias na identificação dos índices de miller e sendo possível também a correlação de planos cristalográficos a partir da técnica SAED, termogravimetria (TG/DTG) para analisar o comportamento de perda de massa sob o efeito do aumento da temperatura e a espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) para complementar as características de carácter estrutural, tendo em vista que o FTIR permite colher informações das ligações químicas e seus respectivos grupos químicos, garantindo até mesmo discussões sobre fases amorfas. Além disso, foram conduzidos ensaios de adsorção, com auxílio da espectroscopia UV-VIS, visando compreender a capacidade de adsorver do produto obtido.

Os padrões de difratometria dos produtos obtidos foram obtidos com auxílio do difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a uma voltagem de 30,0 kV, corrente de tubo de 30,0 mA, passo de $0,02^\circ$ em modo de contínuo de varredura considerando uma faixa angular de entre 5° e 60° . Os difratogramas foram comparados com a literatura e com banco de dados do Software HighScore Plus conforme as referências citadas em resultados e discussões desta dissertação.

As micrografias referentes a morfologia dos hidróxidos duplos lamelares Mg-Al foram capturadas através de um microscópio do modelo JSM-5700 da JEOL operando com voltagem de 5 kV, 10 kV e 15 kV e com diferentes magnificações. Preparou-se as amostras através da sonicação por 15 minutos com uso de ultrassom e álcool isopropílico, no entanto as amostras foram depositadas em fita de carbono dupla face sobre um suporte que pode ser acoplado à porta amostra do equipamento.

Com a finalidade de analisar a morfologia características dos HDL's de acordo com a literatura, utilizou-se o microscópio TEM 120 kV JEM 1400 plus da JEOL as amostras foram preparadas de maneira similar aos ensaios MEV, porém as amostras foram depositadas em fitas adequadas à porta amostra para MET após o banho ultrassônico com álcool isopropílico. Para a análise de difração de elétrons seguiu-se a mesma metodologia e utilizou-se o mesmo equipamento.

Os espectros de FTIR foram medidos para identificar as bandas de adsorção dos grupos funcionais dos hidróxidos duplos lamelares Mg-Al produzidos. Um

espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da PerkinElmer. As amostras foram preparadas por meio do método com pastilha KBr e analisadas no número de onda de 4200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

A análise de termogravimetria (TG) foi analisada com uso de um equipamento do modelo TGA-50 da Shimadzu para termogravimetria (TG/DTG). As amostras foram submetidas a uma temperatura de 28° a 1000° C com uma taxa de 10° C/min em atmosfera de nitrogênio.

E com auxílio de um espectrofotômetro-UV/VIS modelo UV-1800 da fabricante Shimadzu e cubetas de quartzo realizou-se as medidas na faixa de comprimento de onda entre 700 nm e 400 nm para as análises de adsorção de ácido húmico.

4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO

Primeiramente selecionou-se três amostras de hidróxido duplo lamelar. Amostra 1 – 20 minutos de moagem manual com adição 2,0 mL de água no instante de 13 minutos (proporção molar 2:1 Mg:Al); Amostra 2 – HDL comercial de composição $\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}$; Amostra 3 – HDL sintetizado por co-precipitação citado no trabalho de Bento *et al* (2022).

Preparou-se uma solução estoque de ácido húmico de 500 mg/L de concentração em um balão volumétrico de 1 L e a partir da solução estoque providenciou-se 50 mL de soluções derivadas de 100 mg/L e 300 mg/L (figuras 19 e 20 para observar o aspecto visual das soluções de ácido húmico) de concentração.

Figura 19 – Solução de 100 mg/L de ácido húmico.



Fonte: acervo do autor (2022)

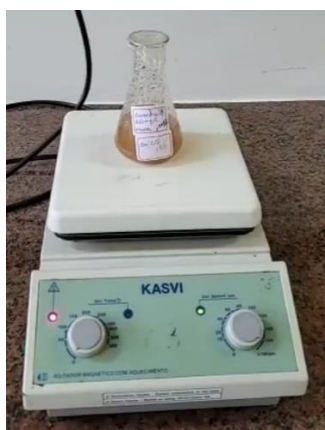
Figura 20 – Solução de 300 mg/L de ácido húmico.



Fonte: acervo do autor (2022).

As três amostras em suspensão com as soluções de ácido húmico foram submetidas a agitação em placas agitadores magnéticas por 8 h (figura 21) e posteriormente filtradas com papel filtro (figura 22).

Figura 21 – HDL sob agitação em ácido húmico com placa agitadora magnética.



Fonte: acervo do autor (2022).

Figura 22 – As três amostras que foram submetidas a suspensão em agitação filtradas.



Fonte: acervo do autor (2022).

Por fim, as soluções que passaram pelo filtro foram levadas a espectroscopia UV-VIS e tiveram a absorbância medida a 400 nm, de acordo com o trabalho de Santos *et al* (2008). Esta etapa do trabalho se encontra em fase preliminar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os produtos obtidos a partir das metodologias discutidas anteriormente, foram caracterizados quanto as fases formadas por difratometria de raios X. A figura 23 apresenta os difratogramas das amostras preparadas por mecanossíntese em moinho de bolas, obtidas através de diferentes tempos de moagem (16 h, 40 h, 80 h e 100 h). Observa-se a presença de dois picos referentes ao MgO precursor em torno de $2\theta = 43^\circ$ e 62° para os tempos de moagem de 16 h e 40 h, enquanto que para as amostras obtidas em 80 h e 100 h de moagem somente os picos da fase HDL foram observados em $2\theta = 23,3^\circ$, $34,6^\circ$ e $39,5^\circ$. No antecedente mais correlato (Barnard *et al*, 2021) ao presente trabalho, a literatura relata o uso de um moinho com capacidade de rotação de 2000 rpm, além da possibilidade de adição de água. No referido antecedente, tempos inferiores a 12 h levaram a formação parcial do HDL e necessidade de uma etapa adicional de envelhecimento mediante agitação do produto em água a 80°C por 24 h. No presente caso, observa-se que com a moagem a seco em rotações significativamente inferiores, são necessários tempos maiores, porém com obtenção da fase desejada.

Pelo aspecto dos difratogramas, particularmente o caráter ruidoso e as larguras dos picos, bem como considerações dos modelos teóricos existentes, pode-se traçar algumas hipóteses acerca do processo de moagem. Os picos do precursor $\text{Al}(\text{OH})_3$ não são observados desde os tempos mais curtos cujas amostras foram caracterizadas, sugerindo que este precursor tem sua estrutura amorfizada no decorrer do processo. Por outro lado, os picos do MgO permaneceram visíveis até 40 h de moagem, desaparecendo e sendo substituídos pelos picos do HDL nos difratogramas das amostras tratadas por 80 e 100 h. No trabalho de Barnard *et al* (2021), os autores estudaram a otimização dos parâmetros de moagem em moinho planetário na presença de volumes de água em torno de 2 mL, usando os mesmos precursores empregados aqui (MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$). Um detalhe crucial no trabalho de Barnard *et al* (2021) foi um tratamento térmico prévio do MgO a 800°C a fim de eliminar carbonatos e hidróxidos. Assim como no presente trabalho, os autores observaram também que os picos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ tiveram sua intensidade reduzida antes

do MgO. Adicionalmente, o processo foi facilitado pela solubilização de $\text{Al}(\text{OH})_3$ nos volumes de água adicionados.

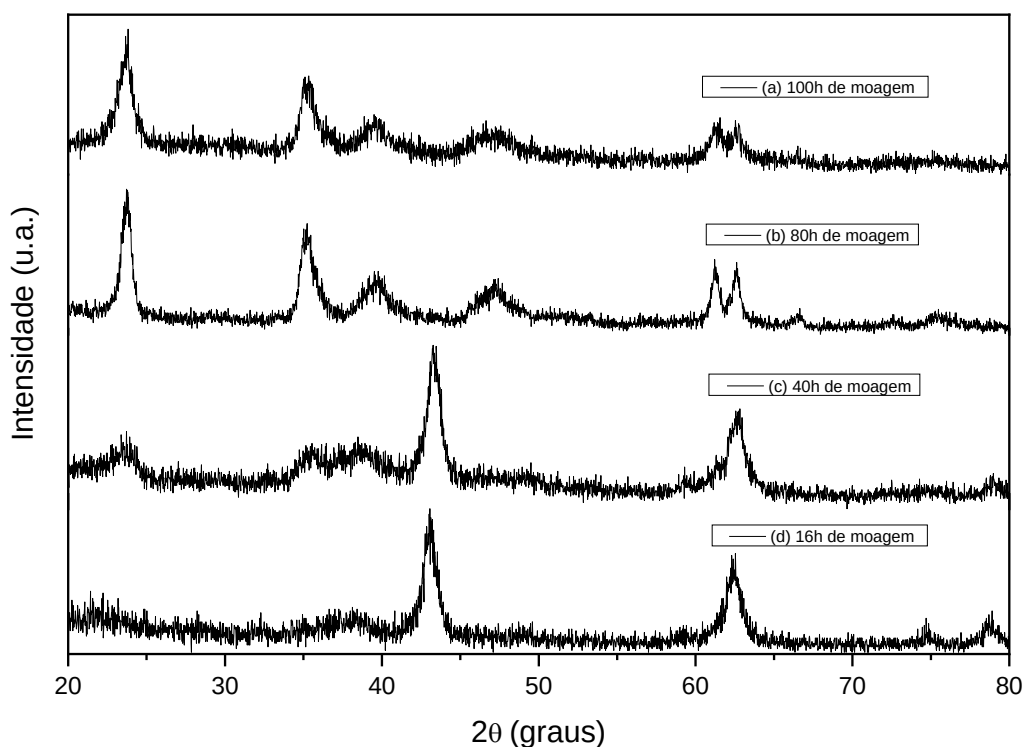
No presente caso, não se adicionou água devido a impossibilidade inerente ao tipo de moinho usado, fato que justifica os tempos longos de moagem que foram necessários. Sabe-se que a presença tanto de água e do ânion a ser intercalado é necessária à formação da fase HDL a fim de compensar o excesso de carga positiva nas lamelas. Em virtude disso, e tiveram como fonte prováveis tanto a atmosfera ambiente quanto moléculas de H_2O e CO_2 já adsorvidas sobre o MgO. Adicionalmente, moléculas de água provavelmente também absorvidas do ambiente, bem como CO_2 a fim de gerar ânions carbonato.

Algumas reações podem ser propostas como possíveis etapas da formação de HDL no presente trabalho:

- a) $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$;
- b) $(1-x)\text{Mg}(\text{OH})_2 + x\text{Al}^{3+} + m\text{CO}_3^{2-} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x(\text{OH})_{2x} \cdot [\text{mCO}_3^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$;
- c) $x\text{Mg}(\text{OH})_2 + y\text{Al}(\text{OH})_3 + m\text{CO}_3^{2-} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2(x+y)} \cdot [\text{mCO}_3^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.

No entanto, estas sugestões podem não estar completas, pois o trabalho de Saito *et al* (2008). evidenciou que o uso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como precursor na moagem é desfavorável pois esta fase é estável frente a moagem e, caso seja formado em quantidades substanciais, tende a permanecer junto com o HDL produzido na reação (TONGAMP *et al*, 2007). Portanto, é possível que a formação da estrutura básica tipo brucita se dê concomitante com a substituição de parte dos sítios por Al^{3+} .

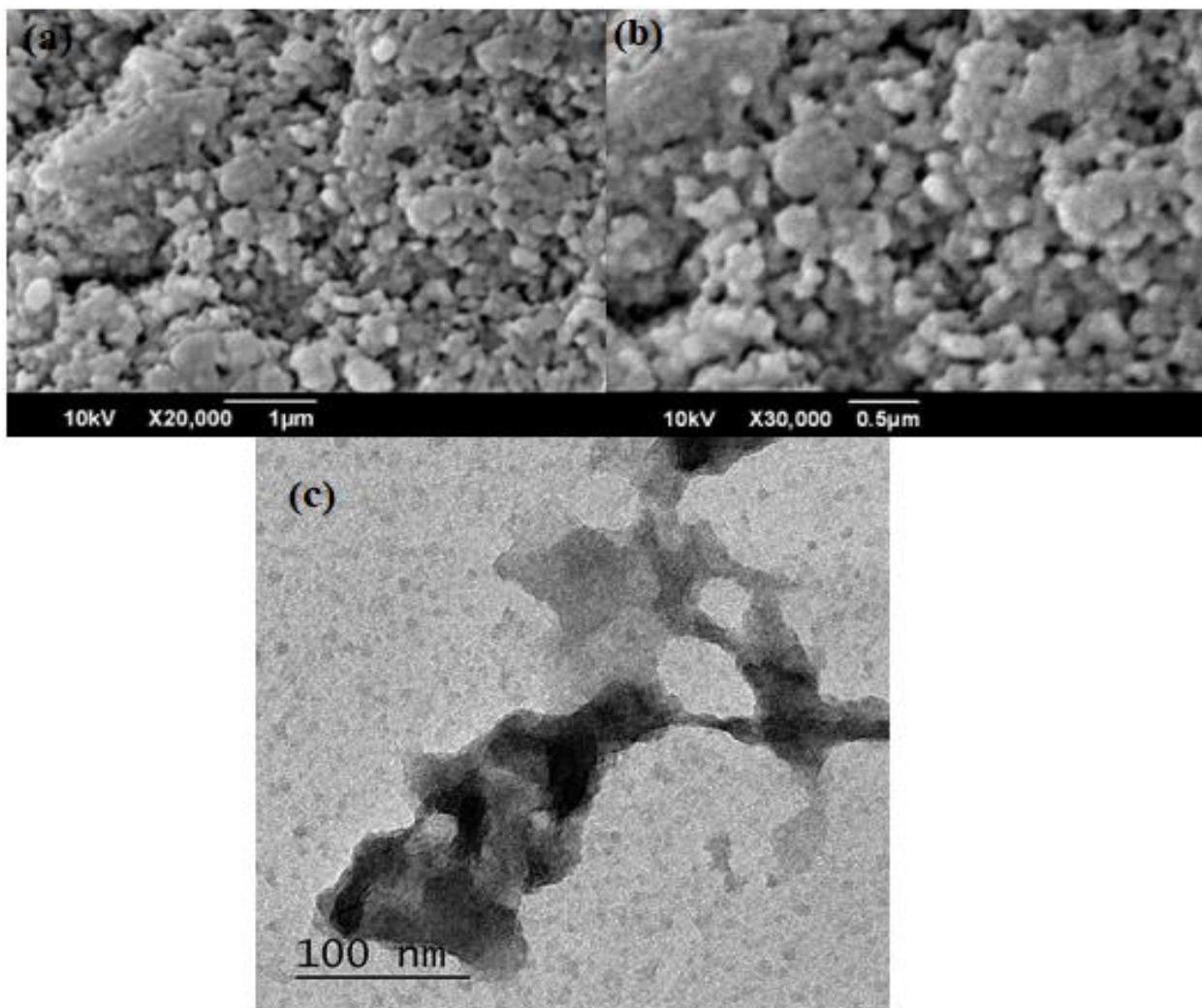
Figura 23 – Difratomogramas das amostras de 100 h, 80 h, 40 h e 16 h de moagem com moinho de bolas, respectivamente.



Fonte: acervo do autor (2022).

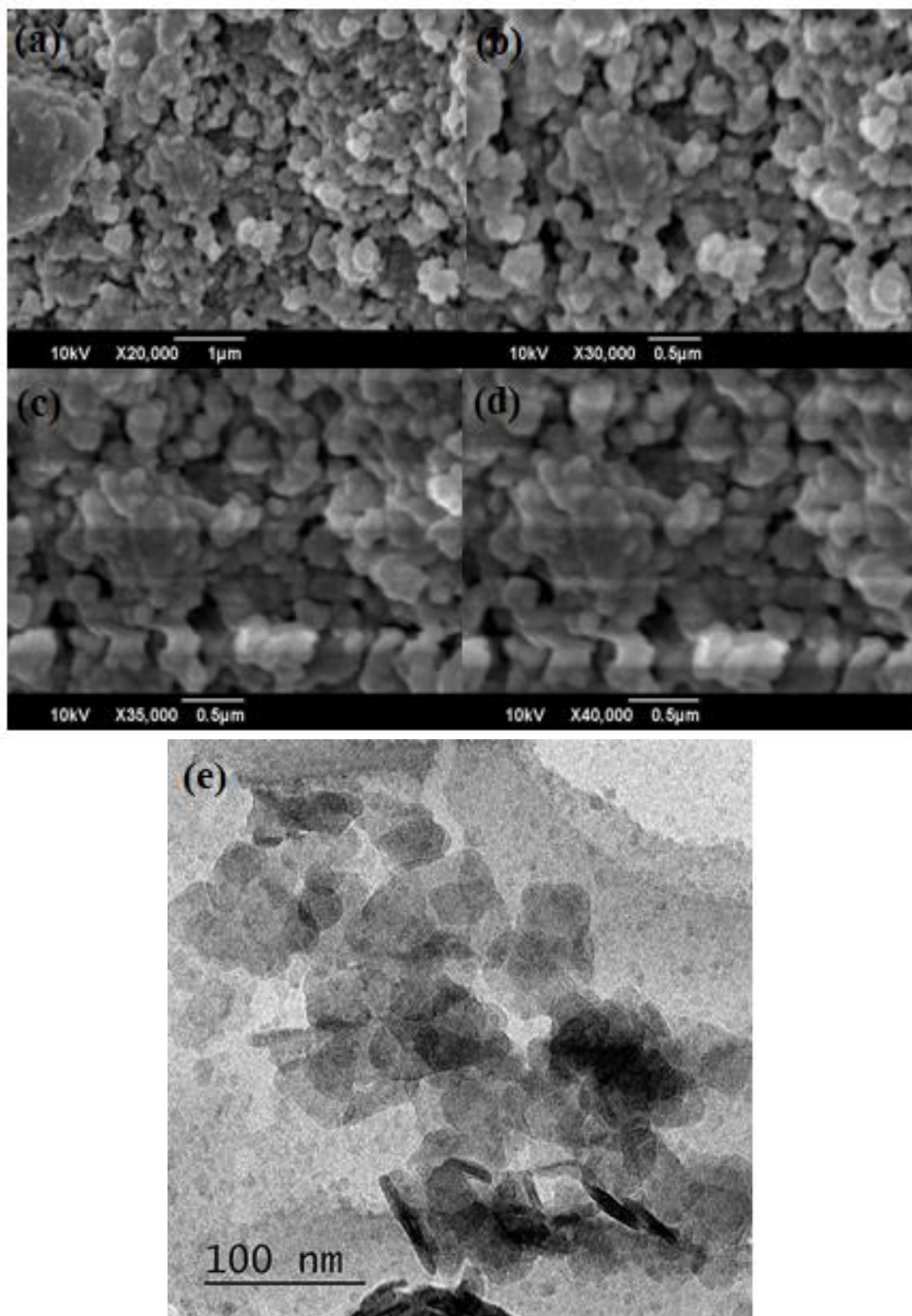
As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. As micrografias das figuras 24 e 25 ilustram a presença de agregados irregulares de partículas menores, presentes como um caráter microcristalino e tendência a uma morfologia de placas, típica dos hidróxidos duplos lamelares. Com isso, é possível corroborar com as informações expressas pelos difratogramas apresentados anteriormente. Com o aumento do tempo de moagem, observa-se que a morfologia se torna mais regular e com maior predominância da presença de placas hexagonais, especialmente quando observadas na microscopia de transmissão (Figura 25e).

Figura 24 – (a) e (b) micrografias referentes ao produto, hidróxido duplo lamelar Mg-Al, com 80 h de moagem a uma escala de 1,0 e 0,5 μm respectivamente. (c) Imagem MET obtida a uma escala de 100 nm para a mostra de 80 h.



Fonte: acervo do autor (2022).

Figura 25 – (a), (b), (c) e (d) micrografias referentes ao produto, hidróxido duplo lamelar Mg-Al, com 100 h de moagem a uma escala de 1,0 e 0,5 μm à 10 kV. (e) Imagem MET da amostra obtida a 100 h a uma escala de 100 nm.



Fonte: acervo do autor (2022).

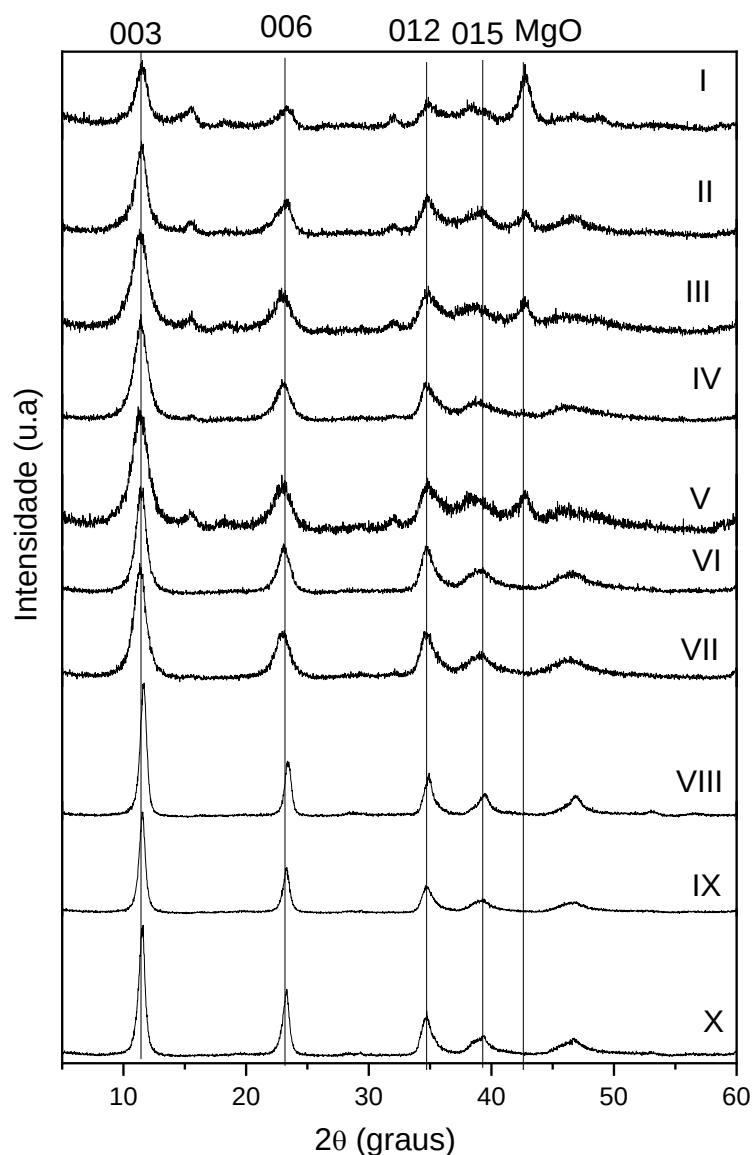
Neste trabalho, os resultados do estudo usando o moinho de bolas foram comparados com a metodologia mecanoquímica de moagem manual, que possibilitou a avaliação da adição de água, bem como da realização de uma etapa de envelhecimento, sob agitação das amostras em água a temperatura ambiente. As amostras resultantes foram analisadas também por difratometria de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As difratometrias de raios X da figura 26 mostraram que a extensão da formação de HDL, nos tempos curtos típicos da moagem manual, depende da adição de água e do tempo de moagem, pois os difratogramas I e II foram obtidos para amostras sem adição de água em 10 e 20 minutos, respectivamente. Comparando-se I e II, nota-se que a principal diferença entre eles foi a diminuição da intensidade do pico referente ao MgO com 20 minutos de moagem. Os difratogramas III e IV se referem às moagens por 10 e 20 minutos com adição de 0,5 mL de água, enquanto que os padrões V e VI são de amostras análogas nas quais se adicionou 1 mL. Comparando-se os pares III/IV e V/VI entre si e com o par I/II, pode-se sugerir que tanto o tempo quanto a presença de água são relevantes, enquanto que o volume de água não exerceu efeito significativo.

Após as moagens, observou-se que placas residuais ficavam aderidas tanto ao fundo do almofariz quanto na ponta do pistilo. Tais placas foram removidas e caracterizadas (difratogramas VII e VIII), revelando padrões menos ruidosos, sugestivos de maior cristalinidade. Isto provavelmente está associado à pressão maior sofrida nestas regiões. Por fim, os difratogramas IX e X mostram o efeito dos tratamentos de envelhecimento, conforme a metodologia apresentada, que de fato levaram ao aumento na cristalinidade dos produtos, segundo perfis menos ruidosos e com picos mais estreitos. Na etapa de envelhecimento, ocorrem processos de dissolução reprecipitação próximos a superfície, conhecidos como ripening de Ostwald, que envolvem crescimento de partículas através de precipitados que são formados similar ao que ocorre no trabalho de Frederick *et al* (2016) e Panda *et al* (2011). Tal processo tem como base o fato de que a solubilidade de um sólido formado é mais elevada ao redor da superfície de partículas de tamanho reduzido, fazendo com que, ao longo do tempo, as partículas menores se dissolvam e o material resultante se reprecipite sobre as partículas maiores. Com isso, tanto os tamanhos de partícula de um precipitado tendem a assumir uma distribuição mais estreita quanto a

cristalinidade do material tende a aumentar. É um processo bem descrito e comum na formação de precipitados.

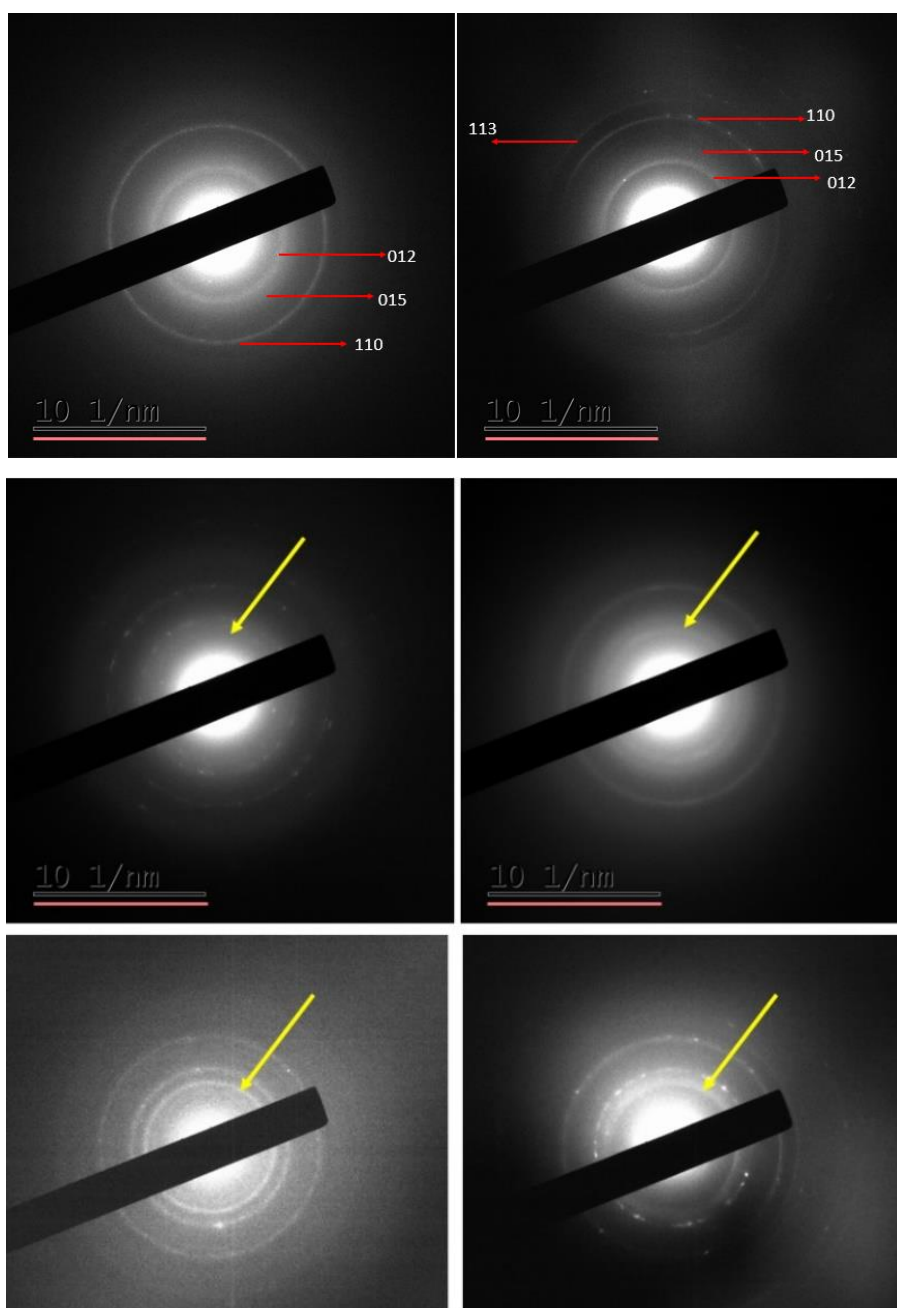
Figura 26 – Difratomogramas para moagem manual: (I) 10 min a seco; (II) 20 min a seco; (III) 10 min c/ 0,5 mL de água em $t = 5$ min; (IV) 20 min c/ 0,5 mL de água em $t = 5$ min; (V) 10 min c/ 1 mL de água em $t = 0$; (VI) 20 min c/ 1 mL de água em $t = 13$ min; (VII) 10 min c/ 2,0 mL de água em $t = 5$ min amostragem sobra do almofariz; (VIII) 10 min c/ 2,0 mL de água em $t = 5$ min amostragem do pistilo; (IX) 10 min c/ 1 mL de água em $t = 0$ envelhecida e 10 min c/ 1 mL de água em $t = 5$ envelhecida.



Fonte: acervo do autor (2022).

Padrões de difração de elétrons também foram obtidos durante as medidas de microscopia eletrônica de transmissão e estão apresentados na Figura 26, mostrando anéis característicos de amostras policristalinas. Observa-se nas figuras 26a e 26b as indexações dos anéis observados, confirmando a presença de HDL. Nas figuras 27c-27f padrões de difração obtidos para regiões obtidas nas amostras com 100 horas de moagem em moinho de bolas (27c), moagem por 10 minutos a seco (27d), com 0,5 mL de água (27e), 1 mL de água (27f). No entanto, como a difração de elétrons é medida sobre áreas muito pequenas das amostras, não se pode tomar como representativa da amostra como um todo, pois em uma mesma amostra o padrão de difração difere dramaticamente entre diferentes regiões.

Figura 27 – Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED), sendo a e b) amostra de referência preparada por co-precipitação; c) 100 horas de moagem em moinho de bolas, d) moagem por 10 minutos a seco e e) moagem manual por 10 minutos com 0,5 mL de água f) moagem manual por 10 minutos com 1 mL de água



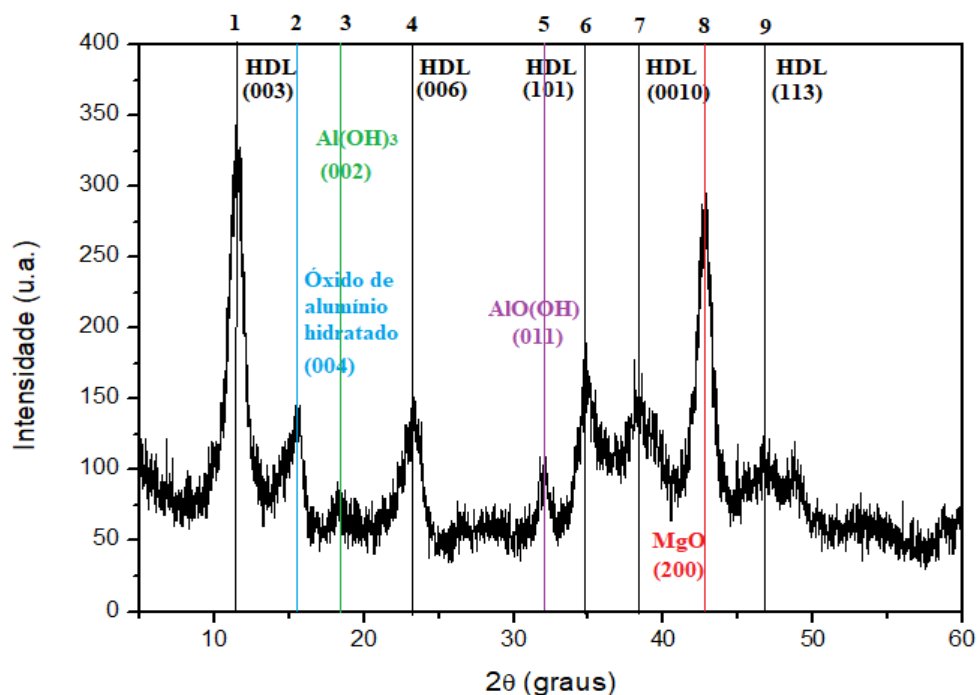
Fonte: acervo do autor (2022).

Pode-se considerar que a moagem manual levou a resultados satisfatórios neste trabalho. Vale destacar que, apesar de a literatura trazer relatos da formação

de HDL's por moagem manual, tal observação é considerada mais comum quando se usa sais como precursores, em contraste com o presente trabalho em que foram usados óxidos e hidróxidos. Por outro lado, Barnard *et al* (2021) descreveram o uso dos mesmos precursores em moinho de bolas na presença de água, tendo observado resíduos dos precursores em conjunto com o produto desejado, ou seja, a formação de HDL foi incompleta. O resultado aqui descrito é bastante relevante se comparado com a literatura, dado trazer condições de obtenção de HDL sem resquícios cristalinos dos precursores em condições brandas, baixo custo e rapidez no caso da moagem manual.

Por fim, observa-se nos difratogramas das amostras I a V a presença de picos adicionais que não podem ser indexados aos precursores MgO e Al(OH)₃ nem ao produto desejado (nenhum dos politipos de HDL). Tentativas de identificação foram realizadas a fim de se lançar luz ao processo de obtenção do produto, dada a possibilidade de se tratarem de compostos intermediários. Foram encontrados nove picos no difratograma da figura 28 (amostra I), sendo numerados e usados como referência, pois todos os difratogramas citados apresentaram os mesmos picos. Verificou-se a possibilidade de correspondência de uma fase de boehmita de composição AlO(OH) e ainda outro pico que pode corresponder a um óxido de alumínio hidratado de composição (Al₂O₃)₁₁(H₂O)_{1.79}, picos 5 e 2 respectivamente. Apesar das fases precursoras e intermediárias demonstradas em alguns picos do difratograma é possível observar que os picos 1, 4, 6, 7 e 9 corroboram com um hidróxido duplo lamelar que também consta no banco de dados do HighScore Plus. Verificar a tabela 3:

Figura 28 – Difratoograma da amostra obtida com 10 min de moagem manual.



Fonte: acervo do autor (2022).

Tabela 3 – Correlações com banco de dados do software HighScore Plus para análise dos resultados da amostra obtida em 10 minutos de moagem manual.

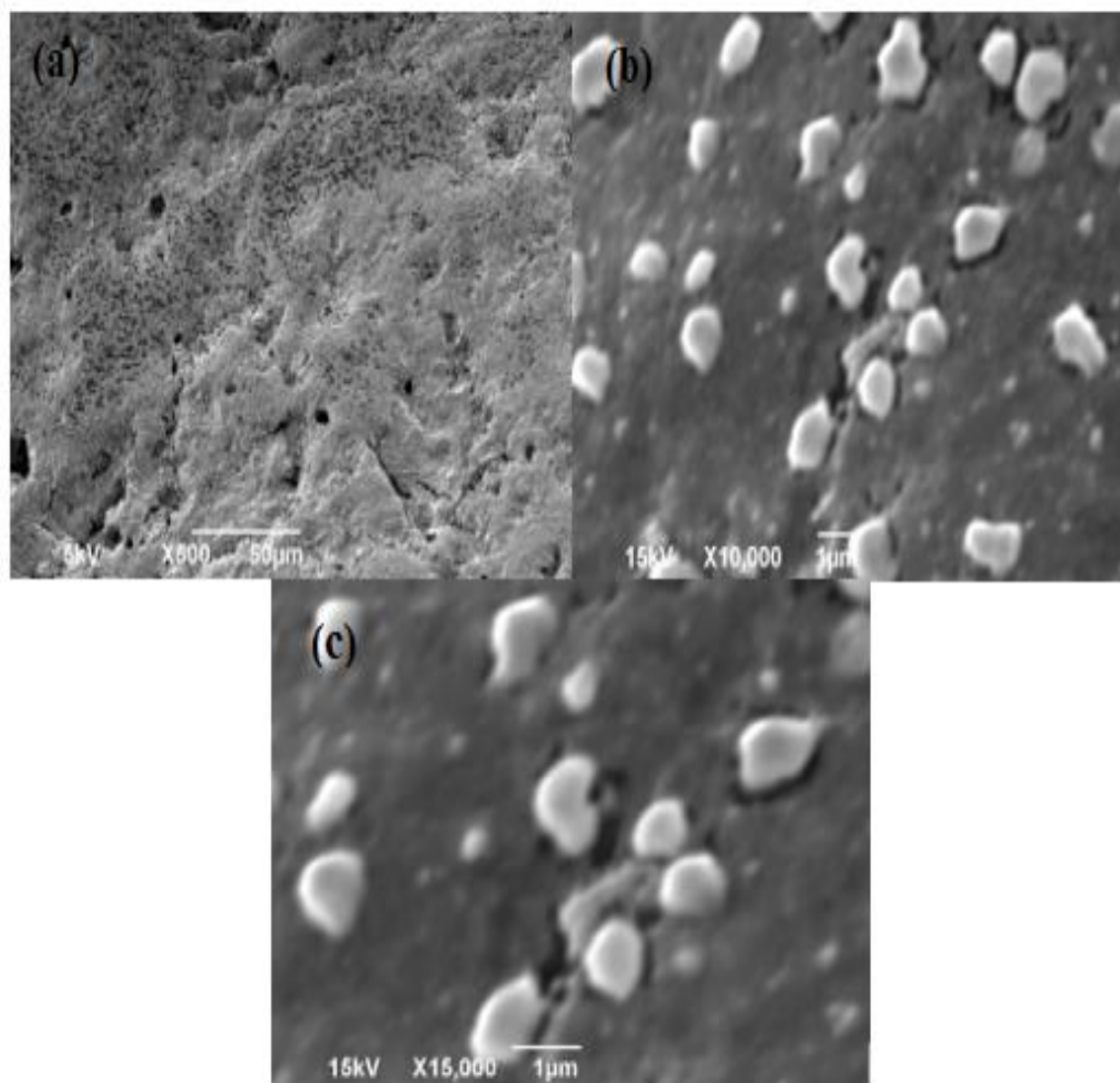
Picos	Composto	Referência	Índices	2θ banco dados	2θ encontrado
1	HDL	00-048-0601	(003)	11,394°	11,514°
2	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.79}$	01-070-0384	(004)	15,601°	15,592°
3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	00.007-0324	(002)	18,277°	18,320°
4	HDL	00-048-0601	(006)	23,022°	23,490°
5	$\text{AlO}(\text{OH})$	01-076-1871	(011)	32,031°	32,105°
6	HDL	00-048-0601	(101)	34,882°	34,795°
7	HDL	00-048-0601	(0010)	38,784°	38,309°
8	MgO	00-045-0946	(200)	42,917°	42,787°
9	HDL	00-048-0601	(113)	46,035°	46,889°

Fonte: acervo do autor (2022).

Outra possibilidade foi encontrada no trabalho de Se-Bum Choi *et al* (2013), no qual foi descrita a formação de um composto de $4\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ através da síntese de MgCO_3 e MgO com auxílio de uma autoclave em aço inoxidável, neste trabalho, o difratograma característico do composto demonstrou os picos de aproximadamente de $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 32^\circ$. Os picos demonstrados pelo difratograma de Se-Bum Choi *et al* (2013) também podem ser correlacionados aos picos 2 e 5 desta pesquisa. Na realidade, mesmo avaliando-se tais possibilidades, seria especulativo realizar proposições mais detalhadas acerca do processo, sem a obtenção de evidências adicionais. Vale ressaltar que as possibilidades de referência do hidróxido duplo lamelar Mg-Al produzido por mecanoquímica a partir de hidróxido de alumínio e óxido de magnésio foi a do HDL de referência 00-048-0601 do HighScore Plus, concomitante ao que foi mencionado por Se-Bum Choi *et al* (2013).

A caracterização complementar por microscopia eletrônica de varredura utilizado permitiu empregar um aumento de 15.000 vezes (escala de 50 a 1 μm) para os produtos obtidos manualmente. A partir das imagens obtidas, percebe-se que a moagem, em si, reduz drasticamente o tamanho das partículas e a formação de agregados que demonstram formato lamelar em suas partículas microestruturais. Nas imagens obtidas (ver figura 29), observou-se na microestrutura um hábito nas micropartículas que pode ser reflexo das lamelas características dos hidróxidos duplos lamelares (HDL's).

Figura 29 – Micrografias da amostra (parâmetro V da figura 24) com aproximações de (a) x500 (50 μ m), (b) x10.000 (1 μ m) e (c) x15.000 (1 μ m).

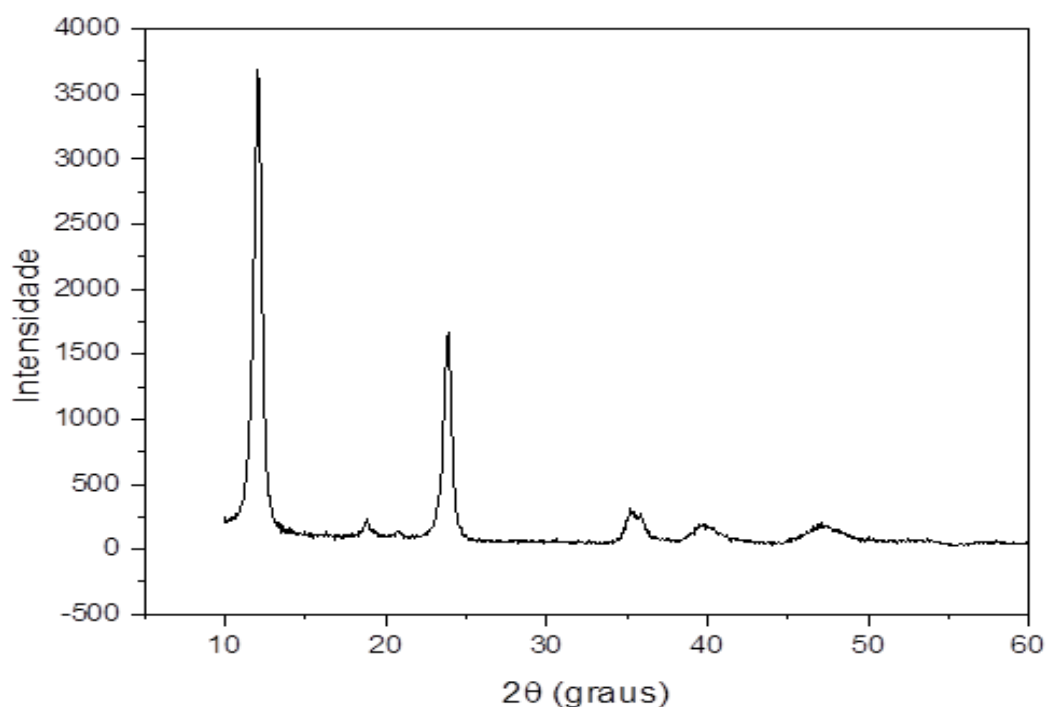


Fonte: acervo do autor (2022).

Para uma avaliação mais detalhada, a morfologia e os dados de difratometria de raios x das amostras obtidas por mecanossíntese foram comparados com uma amostra preparada por co-precipitação, que é uma rota de preparação mais bem estabelecida. A morfologia da amostra preparada por co-precipitação apresenta um aspecto muito similar as amostras de condição de síntese (III) deste trabalho, reforçando indícios de ser característica intrínseca ao material de tipo hidrotalcita Mg-Al. Vale destacar que a preparação via co-precipitação é um processo drasticamente

diferente da rota mecanoquímica, e além disso, possui materiais de partida diferentes, apesar de ambos serem formados a partir da substituição parcial entre Mg-Al, não obstante morfologias semelhantes estão presentes. O difratograma da amostra co-precipitada pode ser observado na figura 30, apresentando picos em posições semelhantes às obtidas por moagem, porém mais estreitos e intensos indicando elevada cristalinidade.

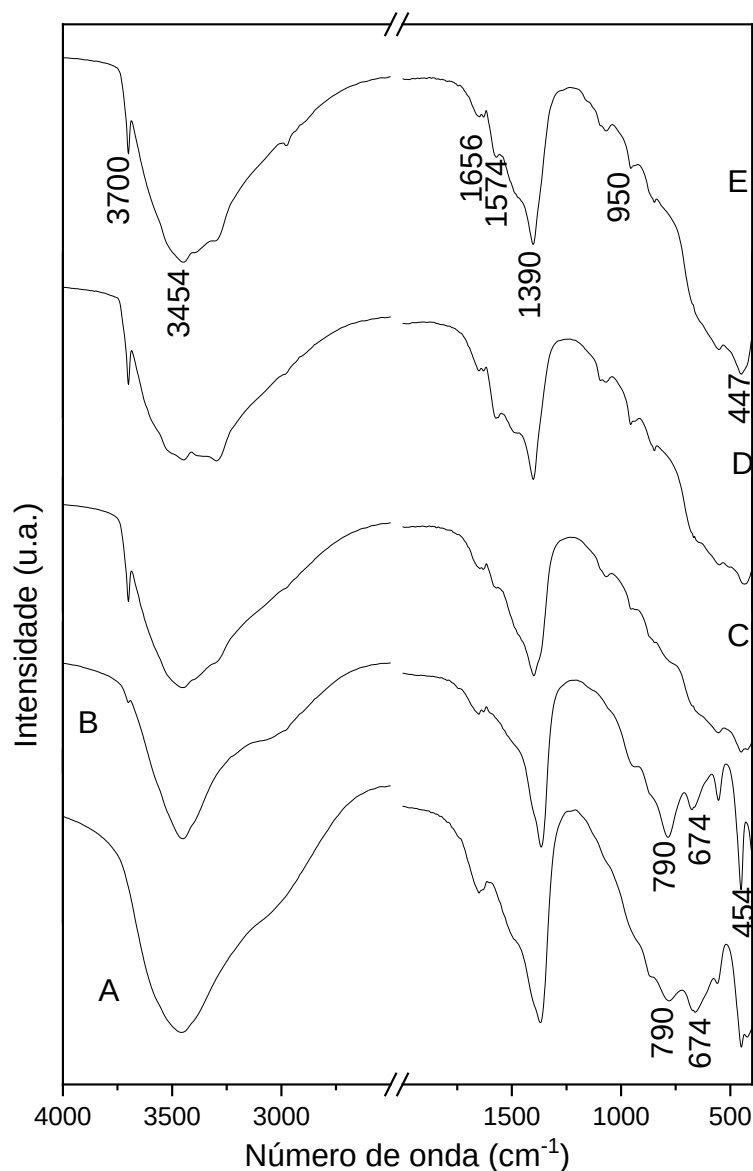
Figura 30 – Difratograma da amostra obtida por co-precipitação, que apresenta os picos característicos da fase HDL, em concordância com trabalhos prévios da literatura. O material obtido aqui apresenta íons carbonato (CO_3^{2-}) na região interlamelar, dado a co-precipitação não ter sido realizada sob atmosfera inerte.



Fonte: Bento *et al* (2022).

A figura 31 apresenta os espectros de FTIR obtidos para amostras representativas dos efeitos estudados. Note-se que as bandas não foram marcadas em todos os espectros, mas estão presentes em todos. As bandas acima de 3000 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos OH tanto de grupos presentes nas lamelas quanto de moléculas de água e no precursor $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Elhalil *et al*, 2016).

Figura 31 – Espectros de FTIR obtidos para as seguintes amostras: A, B: 100 h e 80 h de moagem em moinho de bolas, respectivamente; C, D, E: moagem manual por 10 minutos com adição de 0,5 mL, 1 mL e 2 mL de água, respectivamente.



Fonte: acervo do autor (2022).

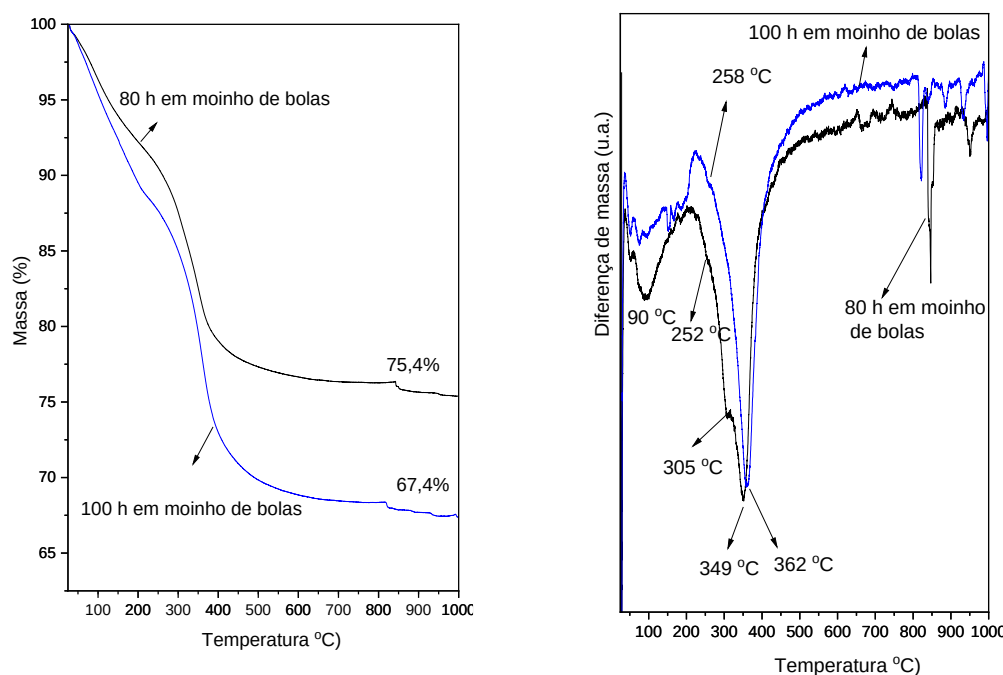
Particularmente, nos espectros C, D e E observa-se uma banda fina em 3700 cm^{-1} que é indicativa de grupos OH livres, ou seja, que não estão participando de ligações de hidrogênio e são característicos do precursor $\text{Al}(\text{OH})_3$. Isto indica que nestas amostras, apesar deste material ter sido amorfizado e não ser detectado na difratometria de raios X, resíduos dele ainda estão presentes. A banda larga centrada em torno de 3450 cm^{-1} é resultante de grupos OH que estão participando de ligações

de hidrogênio e contribuem para esta banda tanto grupos OH das lamelas de HDL quanto de moléculas de água. A banda em 1656 cm^{-1} é atribuída a vibração de deformação angular de moléculas de água e está presente em todas as amostras, indicando que todas possuem moléculas de água interlamelar. A banda estreita e intensa em 1390 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico de íons carbonato, sendo que as bandas em 1574 e 790 cm^{-1} também são atribuídas a modos vibracionais deste íon, indicando que o mesmo está presente em todas as amostras. A banda em torno de 670 cm^{-1} é atribuída a estiramentos Mg-O e Al-O, enquanto que a banda em torno de 450 cm^{-1} é atribuída a um modo vibracional Al-O.

Em termos gerais, o perfil dos espectros permite complementar informações obtidas por difratometria de raios-X. As amostras preparadas por moagem em moinho de bolas apresentaram um avanço de reação mais significativo, com base na ausência de estiramentos OH livres que indicam a presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$, quanto pela banda de deformação das moléculas de água na região interlamelar e bandas mais estreitas dos íons carbonato. Tal fato pode estar relacionado ao maior tempo de reação quanto ao próprio efeito mecânico mais intenso.

A figura 32 mostra as curvas de análise térmica das amostras preparadas em moinho de bolas, sendo que as medidas para as demais amostras estão em andamento. As curvas de termogravimetria (TG) e derivadas das mesmas (DTG) são características de HDL's (Elhalil *et al*, 2016), mostrando perdas de massa abaixo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ referentes a moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície das amostras. Em torno de $250\text{-}260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a remoção de moléculas de água presentes na região interlamelar e, por fim, no intervalo entre $350\text{-}460$ ocorrem simultaneamente a desidroxilação das lamelas e a decomposição dos íons carbonato. Na amostra obtida com 80 h de moagem, foi possível distinguir entre estes dois processos, sendo a $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ a desidroxilação e a $362\text{ }^{\circ}\text{C}$ a decomposição dos íons carbonato.

Figura 32 – Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras preparadas com moinho de bolas.

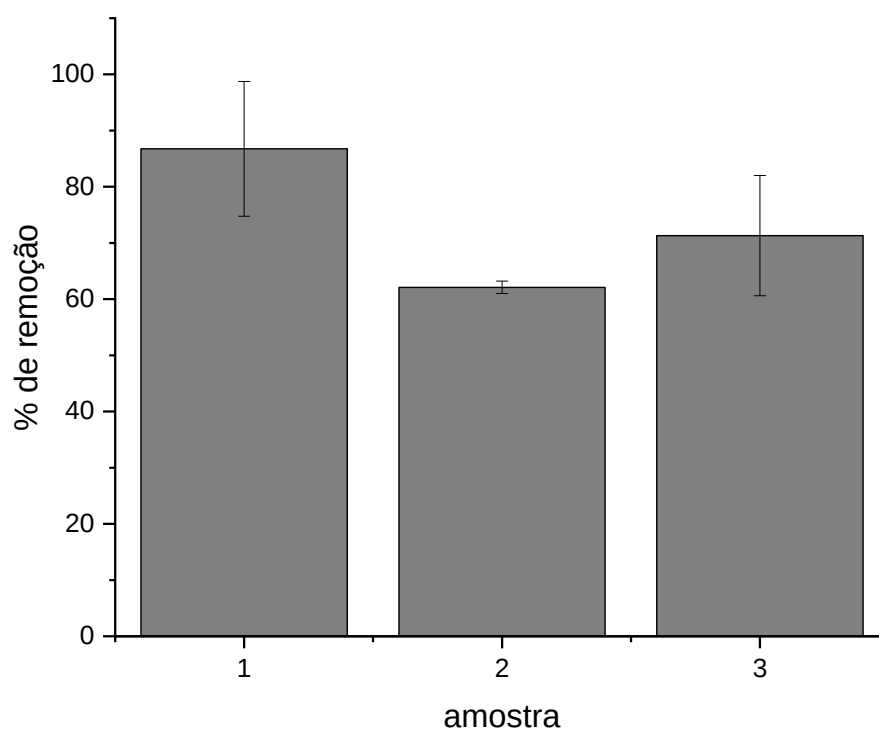


Fonte: acervo do autor (2022).

Em termos de uma avaliação preliminar do potencial de aplicação dos materiais aqui obtidos, uma das propriedades que pode ser analisada de forma a realizar testes de adsorção do hidróxido duplo lamelar Mg-Al produzido por mecanossíntese neste trabalho. Uma das opções é a realização de testes de adsorção com ácido húmico. Com auxílio de medidas de espectroscopia UV-Visível foi possível realizar testes preliminares de adsorção de ácido húmico para diferentes amostras de HDL. As amostras utilizadas para os testes experimentais foram obtidas da seguinte maneira: Amostra 1 – 20 minutos de moagem manual com adição 2,0 mL de água no instante de 13 minutos (proporção molar 2:1 Mg:Al); Amostra 2 – HDL comercial de composição $\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}$; Amostra 3 – HDL sintetizado por co-precipitação citado no trabalho de Bento *et al* (2022). Valores de porcentagem de remoção de ácido húmico são apresentados na Figura 33. Comparando-se as amostras sintéticas com o HDL comercial, as porcentagens de remoção de ácido húmico foram ligeiramente superiores, sendo a porcentagem da amostra obtida por mecanossíntese mais elevada. No entanto, os desvios foram maiores para as amostras sintéticas, sugerindo que são mais heterogêneas do que a amostra comercial. Adicionalmente, a

possibilidade de resíduo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na amostra 1 sugere que este pode ter contribuído para a adsorção, dado ter propriedades conhecidas como adsorvente .

Figura 33 – Porcentagens de remoção de ácido húmico para as três amostras selecionadas para o ensaio de adsorção.



Fonte: acervo do autor (2022).

6. CONCLUSÕES

- Há possibilidade de produzir hidróxidos duplos lamelares (HDL's) Mg-Al, até mesmo por moagem manual. A influência da adição de água, mesmo que em pequenos volumes, é de alta importância para incentivar o processo de formação das hidrotalcitas sintéticas a partir de óxido de magnésio e hidróxido de alumínio;
- Amostras obtidas a 16 h e 40 h de moagem com moinho de bolas apresentaram fases precursoras, enquanto amostras obtidas a 80 h e 100 h de moagem não mostraram;
- O moinho de bolas horizontal não proporciona homogeneidade ao produto em sua totalidade e o mesmo não é o mais indicado para este tipo de síntese. Outros moinhos garantirão a formação deste produto em muito menos tempo, visto que a velocidade de rotação do moinho de bolas horizontal utilizado é relativamente baixa;
- Na literatura mais antiga encontram-se relatos de que moinhos eram utilizados a uma velocidade de rotação aproximada a do moinho em questão apenas para tratamentos mecânicos que complementavam a rota de síntese principal. Em contraste é possível observar o aparecimento de fases HDL para os tempos de moagem de 80 h e 100h;
- Com relação a moagem manual, a etapa de envelhecimento garante uma tendência de melhoria na cristalinidade do produto formado, confirmando a possibilidade do preparo de hidróxidos duplos lamelares Mg-Al e garantindo suas vantagens tradicionais, a etapa de envelhecimento contribui para a melhoria na performance de formação dos HDL's. Comparando-se as duas metodologias estudadas, dados de difratometria de raios-X não detectaram a presença das fases precursoras nas amostras obtidas por ambas as metodologias, porém a espectroscopia infravermelho indicou a presença de $\text{Al}(\text{OH})_3$ residual nas amostras preparadas manualmente;

- As micrografias MEV obtidas a uma escala de 50 μm a 1 μm demonstram pontos de aspecto arredondado através da microscopia eletrônica varredura, essa evidencia pode ser verificada em outro trabalho, na síntese por co-precipitação. Já as lamelas microestruturas, similares a literatura, somente foram observadas a uma escala de até 0,5 μm . Essas micrografias são evidências do aspecto microestrutural característico dos hidróxidos duplos lamelares;
- As imagens MET obtidas por microscópio de transmissão confirmaram a formação através da formação de placas hexágonas a uma escala de 100 nm, pois essas placas características também são relatadas na literatura da formação desse material;
- Já as difrações de elétrons demonstram através da técnica SAED que os anéis obtidos são característicos dos planos cristalográficos pertinentes aos hidróxidos duplos lamelares, sendo uma técnica complementar a difratometria de raios-X. Vale ressaltar, que a formação de HDL Mg-Al é evidenciada tanto na moagem a mão quanto moagem por moinho de bolas horizontal;
- Observou-se de acordo com os FTIR's estiramentos dos grupos OH de grupos presentes nas lamelas, nas moléculas de água e no precursor $\text{Al}(\text{OH})_3$. Na moagem manual percebe-se a presença de grupos OH livres característicos do hidróxido de alumínio precursor (banda fina 3700 cm^{-1}), isso demonstra que o material sofreu amorfização e por isso não foi identificado na difratometria de raios-X, porém conclui-se que resíduos dele ainda estão presentes. A técnica de FTIR complementa a técnica de difratometria de raios-X;
- No FTIR, a banda em 3450 cm^{-1} é resultante de grupos OH das lamelas e das moléculas de água, a banda em 1656 cm^{-1} foi atribuída a vibração em deformação angular das moléculas de água em todas as amostras, ou seja, todas amostras de FTIR possuem moléculas de água interlamelar. Também foi possível atribuir a ocorrência de estiramento

assimétrico de íons carbonato através da banda estreita em 1390 cm^{-1} sendo que as bandas 1574 e 790 cm^{-1} também foram atribuídas a modos vibracionais. A banda 670 cm^{-1} foi atribuída a estiramentos Mg-O e Al-O e a banda 450 cm^{-1} ao modo vibracional Al-O. Estes fatos podem ser correlacionados ao tempo maior de reação e ao fato de o efeito mecânico ser mais intenso em moagens mecanizadas;

- Nas curvas termogravimétricas caracterizou-se para as amostras obtidas a 80 e 100 h de moagem com moinho de bolas todo o processo de evolução da perda de massa das amostras que foram submetidas ao aumento da temperatura. Inicialmente ocorre a remoção de moléculas de água que foram adsorvidas fisicamente durante o processo na região superficial das amostras, evoluindo para a remoção das moléculas de água existentes na região interlamelar e por fim, ocorrendo simultaneamente desidroxilação das lamelas e a decomposição dos íons carbonato entre $350\text{-}460\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra obtida a 100 h de moagem com moinho de bolas. No caso da amostra de 80 h é possível distinguir, ocorre desidroxilação a $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a decomposição dos íons carbonato a $362\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- O hidróxido duplo lamelar Mg-Al produzido com 20 minutos de moagem manual e adição de 2,0 mL de água demonstrou uma porcentagem de remoção de ácido húmico de aproximadamente 84%, porcentagem essa que foi superior até mesmo a porcentagem de remoção HDL comercial que foi submetido ao mesmo tipo de ensaio, alcançando 73% de remoção de ácido húmico aproximadamente. Este resultado indica o potencial da utilização de hidróxido duplo lamelar Mg-Al produzido por mecanossíntese em aplicações na área de remoção de contaminantes;
- Verificou-se o sucesso da formação de hidróxidos duplos lamelares Mg-Al por moagem manual e mecanizada, demonstrando o potencial dessa síntese em aplicações voltadas para adsorção de ácido húmico, evidenciando produção de HDL's como uma linha de pesquisa muito promissora e que deve ser aprofundada;

- A moagem manual se destaca como um ótimo recurso para ensaios laboratoriais e conceder parâmetros para aplicações com uso de moinho e a moagem mecanizada permite a otimização de parâmetros para implementação da produção em larga escala;
- O método da mecanoquímica, possui elevado potencial de estudo, devido as suas vantagens como: aplicação na química verde e simplicidade de síntese;
- Os métodos via rota úmida são muito utilizados para formação desse composto, porém ao aumentar a escala de produção para escala industrial, há necessidade do uso de água em grandes quantidades e reagentes caros além de gerar preocupação acerca do tratamento residual e por isso, a mecanossíntese é uma rota atrativa e mais adaptável a larga escala.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As caracterizações devem ser finalizadas, com obtenção de espectros infravermelhos e curvas termogravimétricas para as amostras que ainda não puderam ser caracterizadas. Bem como a caracterização das partículas para analisar o possível crescimento. O ácido húmico também pode ser caracterizado com base na área superficial e a carga efetiva, sendo importante a realização de testes com amostras envelhecidas. Indica-se a realização da MEV no CMNANO pode garantir melhores imagens. Averiguar a incorporação de íons na estrutura visando a melhoria da cristalinidade também permite novos estudos. Outra ideia é a utilização do MEV para caracterizar os precursores utilizados na síntese, visando um comparativo do tamanho das partículas dos produtos.

Sugere-se que a moagem a mão seja estudada com maior atenção, visto que há a necessidade de verificar os materiais também podem ser formados, através do esforço proporcionado por diferentes pessoas. Neste caso, estamos considerando a possibilidade da formação da hidrotalcita Mg-Al ter ocorrido devido ao esforço proporcionado, especificamente, através do pesquisador que realizou os ensaios. A ideia dessa sugestão consiste em observar se haverá a formação desses materiais, através da execução do procedimento sendo realizada por outras pessoas.

Também se sugere a variação das proporções, sendo analisadas as proporções de 1:1 e 3:1 pois também são utilizadas na literatura. E até mesmo a realização de moagem algum tipo de moagem mecanizada que simule a movimentação e o esforço que são proporcionados pela moagem manual. Contudo, verificada a consistência através dessas variáveis é importante iniciar as análises a respeito de possíveis ânions intercalares que possam ser acomodados entre as lamelas desse tipo de estrutura, bem como evoluir esses estudos para as diversas aplicações que são possíveis.

Pelo fato do moinho de bolas utilizado para a mecanoquímica não alcançar a homogeneidade absoluta através de seu próprio funcionamento, amostragens em diferentes regiões de coleta do produto obtido no moinho, podem ou não indicar as fases características dos hidróxidos duplos lamelares Mg-Al, bem como as micrografias com hábito das observado similar a lamelas; outra indicação é a

utilização de um moinho de bolas que possua rotações maiores. Sugere-se então, a utilização de uma carga de sólidos em bola de alumina maior em comparação a que foi utilizada nesta dissertação, tendo que em vista etapas de homogeneização estabelecidas durante a moagem mecanizada não influenciam positivamente no processo. Estudos complementares com a variação das proporções e outros tipos de moinho para validações complementares também são indicados.

Para melhor conduzir os experimentos temos que o melhor a ser implementado é a criação de um jarro próprio adaptado para funcionar no mesmo processo de moagem para o moinho já utilizado, de forma que seja possível até mesmo a utilização de água. Devido a implementação de um jarro adaptado, tempos menores podem e devem ser testados.

Análises sobre tamanho de partículas podem fomentar discussões a respeito da diferença percentual de adsorção alcançada em diferentes amostras que foram submetidas ao teste.

A utilização de um precursor orgânico, como por exemplo a Goma Xantana, como teste de intercalação de biopolímeros orgânicos, com a finalidade de produzir um hidróxido duplo lamelar de característica orgânica e inorgânica, é compatível com o estudo até então realizado e merece atenção no que diz respeito a um complemento importante para essa pesquisa.

REFERÊNCIAS

AY, AN; ZUMREOGLU-KARAN, B; MAFRA, L. A Simple Mechanochemical Route to Layered Double Hydroxides: Synthesis of Hydrotalcite-Like Mg-Al-NO₃-LDH by Manual Grinding in a Mortar. **Journal of Inorganic and General Chemistry (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ZAAC)** 635, 1470-1475, 2009.

ALLMANN, B. R. The Crystal structure of pyroaurite. **Acta Crystals**, v. B24, p. 972, 1968,

BALÁZ. P.; ACHIMOVICOVA, M.; BALÁZ, M.; BILIK, P.; CHERKEZOVA-ZHELEVA, Z.; CRIADO, J. M.; DELOGU, F.; DUTKOVÁ E.; GAFFET, E.; GOTOR, F.J.; KUMAR R.; MITOV, I.; ROJAC T.; SENNA M.; STRELETSKII A.; WIECZOREK-CIUROWA, K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. **The Royal Society of Chemistry**, v. 42, p. 7571-7637, 2013.

BARNARD, B. A.; JACOBUS LABUSCHAGNÉ, F. J. W. Exploring the wet mechanochemical synthesis of Mg-Al, Ca-Al, Zn-Al and Cu-Al layered double hydroxides from oxides, hydroxides and basic carbonates. **Crystals**, v. 10, n. 10, p. 1–16, 1 out. 2020.

BARNARD, B. A.; LABUSCHAGNÉ, F. J. W. J. Exploring the influence of milling parameters on the wet mechanochemical synthesis of Mg-Al layered double hydroxides. **Crystals**, v. 11, n. 3, 1 mar. 2021.

BENTO, G.S.; BARROSO, D.L.L.; CORREIA, J.V.F.B.; DE CARVALHO, L.C.F.; SOUZA, M.F.F.; GIMENEZ I.F.; Study of the effect of hydrotalcite preparation methodology, layered double hydroxides Mg-Al: mechanochemical and co-precipitation. **65º-66º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, junho 2022.

BENTO, G.S.; DE CARVALHO, L.C.F.; SOUZA, M.F.F.; GIMENEZ I.F.; Layered double hydroxide synthesis by mechanochemical and aging step. **65º-66º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, junho 2022.

BOOKIN A. S.; DRITS V. A. Politype Diversity of the Hydrotalcite-like Minerals I. Possible Politypes and Their Diffraction Features. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, n. 5, p. 551-557, 1993.

BUGATTI V.; CONSTANTINO U.; GORRASI G.; NOCCHETTI M.; TAMMARO L.; VITTORIA V. Nano-hybrids incorporation into poly(ϵ -caprolactone) for multifunctional applications: Mechanical and barrier properties. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 418-427, 2010.

BUGATTI V.; ESPOSITO L.; FRANZETTI L.; TAMMARO L.; VITTORIA V. Influence of the powder dimensions on the antimicrobial properties of modified layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 75-76, p. 46-51, 2013.

BUGATTI V.; GORRASI G.; MONTANARI F.; NOCCHETTI M.; TAMMARO L.; VITTORIA V. Modified layered double hydroxides in polycaprolactone as a tunable delivery system: in vitro release of antimicrobial benzoate derivatives, **Applied Clay Science**, v. 52, p. 34-40, 2011.

BUKHTIYAROVA M.V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494-506, 2019.

BURMEISTER C. F.; KWADDE A. Process engineering with planetary ball mills, **The Royal Society of Chemistry: Chem. Soc. Rev.**, v.42, p. 7660-7667, 2013.

CALLISTER; RETHWISCH. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. LTC, 2016.

CARDOSO, ¹P H L et al. PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES DE HIDROTALCITA (Mg₆ Al₂ (OH)₁₆ (CO₃)₄·H₂O) EM SISTEMAS REFRATÁRIOS. **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Bento Gonçalves-RS, 2014.

CAVANI F.; TRIFIÒ F.; VACCARI A. Hidrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CHAILLOT, D.; BENNICI, S.; BRENDLÉ, J. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p. 24375–24405, 1 maio 2021.

CHEN C. C.; FAN H. J.; JAN J. L. Degradation pathways efficiencies of acid blue 1 by photocatalytic reaction with ZnO nanopowder. **American Chemical Society: J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 11962-11972, 2008.

CONSTANTINO, U.; FORANO, C.; PRÉVOT, V., GUEHO, T. C. **Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science – Chapter 14.1: Layered double hydroxides**, v. 5A, p. 745-782, 2013.

CONSTANTINO, U.; COLETTI, N.; NOCCHETTI M.; Anion Exchange of Methyl Orange into Zn-Al Synthetic Hydrotalcite and Photophysical Characterization of the Intercalates Obtained. **American Chemical Society**, v. 15, p. 4454-4460, 1999.

CHOY J.H.; JUNG J.S.; OH J.M.; PARK M.; JEONG J.; KANG Y.K.; HAN O.J. Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives. **Biomaterials**, v. 25, p. 3059-3064, 2004.

Da SILVA V. J.; TAVEIRA S. K. A.; SILVA K. R.; NEVES G. A.; LIRA H. L. SANTANA L. N. L. Refractory Ceramics of Clay and Alumina Waste, **Materials Research**, v. 24, 2020.

DARDER M.; BLANCO M. L.; ARANDA P.; LEROUX F.; RUIZ-HITZKY E. Bio-Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides. **Chemical Materials - American Chemical Society**, v. 17, p. 1969-1977.

DE ROY, A. Lamellar double hydroxides. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 311-1, 173-193, 1998.

Dos SANTOS Jr. T.; PINOLA, F.G.; LUZ, A.P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V.C. Al₂O₃-MgO refractory castables with enhanced explosion resistance due to in situ formation of phases with lamellar structure. **Ceramics International**, v. 44, p. 8048-8056, 2018.

ELHALIL A.; QOURZAL S.; MAHJOUBI F.Z.; ELMOUBARKI R.; FARNANE M.; TOUNSADI H.; SADIQ M.; ABDENNOURI M.; BARKA N. Defluorination of groundwater by calcined Mg/Al layered double hydroxide. **Emerging Contaminants**, v. 2, p. 42-48, 2016.

FERENCZ, Z.; KUKOVECZ, Á.; KÓNYA, Z.; SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. Optimisation of the synthesis parameters of mechanochemically prepared CaAl-layered double hydroxide. **Applied Clay Science** 112-113, 94-99, 2015.

FREDERICK L.; THEISS, G.A.; AYOKO A.; RAY L. F.; Synthesis of Layered Double Hydroxides Containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ Layer Cations by Co-precipitation Methods – a Review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200-213, 2016.

FRISCIC T. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 7599-7605, 2010.

FRISCIC T.; MOTTILLO, C.; TITI H. M. Mechanochemistry for synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v.59, p.1018-1029, 2020.

GAFFET E.; BERNARD F.; NIEPCE J. C.; CHARLOT F.; GRAS C.; CAER G. L.; GUICHARD J. L.; DELCROIX P.; MOCELLIN A.; TILLEMENT O. Some recente developments in mechanical activation and mechanosynthesis, v. 9, p. 305-314, 1999.

GANESH K. C.; MONGOLLA P.; BASHA A.; JOSEPH J.; SARMA V. U. M.; KAMAL A. Decolorization and biotransformation of triphenylmethane dye, methyl violet, by aspergillus sp. Isolated from Lakadth, India. **Journal of microbiology and biotechnology**, v. 21(3), p. 267-273, 2011.

GHANBARI K.; SHAR J. H.; LEE W. E. Hydration of refractory oxides in castable bond systems-I: alumina, magnesia, and alumina-magnesia mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 495-503, 2002.

HUANG P. P; CAO C. Y.; WEI F.; SUN Y.B.; SONG W. G.; MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 10412-10417, 2015.

IONASHIRO M.; **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giolito – GIZ Editorial, 2004.

JAMES S. L.; ADAMS C. J.; BOLM C.; BRAGA D.; COLLIER P.; FRISCIC T.; GREPIONI F.; HARRIS KENETH D. M.; HYETT G.; JONES W.; KREBS A.; MACK J.; MAINI L.; ORPEN G.; PARKIN IVAN P.; SHEAROUSE WILLIAN C.; STEED JONATHAN W.; WADDELL DANIEL C. Mechachemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. **The Royal of Society of Chemistry: Chem. Soc. Rev**, v. 41, p. 413-447, 2012

KHUSKNUTDINOV V. R.; ISUPOV V.P. Mechanochemical Synthesis of Layered Double Mg-Al Hydroxides. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 15, p. 367-372, 2007.

LI Z.; ZHANG Q.; LIU X.; WU L.; HU H.; ZHAO Y. One-step Mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn-Al LDH with excelente photocatalytic activity. **Chemical routes to materials: Journal Materials Science**, v. 53, p. 12795-12806, 2018.

LIMA DO PATROCINIO, K. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS “SÍNTESE DE ACIL FOSFODIÉSTERES POR MECANOQUÍMICA: uma metodologia de química verde”. 2019].

LIU H.; ZHAO D.; LIU Y.; TONG Y.; WU X.; SHEN G. NiMoCo layered double hydroxides for electrocatalyst and supercapacitor electrode. **Science China Press and Springer-Verlag GmbH Germany, Springer Nature**, v. 64(3), p. 581-591, 2021.

MADHUSHA C.; MUNAWEERA I.; KARUNARATNE V.; KOTTEGODA N. Facile Mechanochemical approach to synthesizing edible food preservation coatings based on alginate/ascorbic acid-layered double hydroxide bio-nanohybrids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 68, p. 8962-8975, 2020.

MARAPPA S.; KAMATH P. V. Water Molecules in Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides: Interplay between the Hydration of the Anions and the Metal Hydroxide Layer. **Journal of Inorganic and General Chemistry (ZAAC)**, v. 641, p. 927-934, 2015.

MENG X.; BI X.; YU C.; CHEN G.; CHEN B.; JING Z.; ZHAO P. Ball-milling synthesized hydrotalcite supported Cu-Mn oxide under solvent-free conditions: na active catalyst for aerobic oxidative synthesis of 2-acylbenzothiazoles and quinoxalines. **Green Chemistry – The Royal Society of Chemistry**, v.20, p. 4638-4644, 2018.

PANDA H.; SRIVASTAVA R.; BAHADUR D. Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides, **Bulletin of Materials Science**, v 34, p. 1599-1604, 2011.

PAVIA D. L; LAMPMAN G. M.; KRIZ G. S.; VYVYAN J. R.; **Introdução à espectroscopia (tradução da quinta edição norte-americana)**. Cengage Learning, 2016.

QIAO Y.; LI Q.; CHI H.; LI M.; LV Y.; FENG S.; ZHU R.; LI K. Methyl blue adsorption properties and bacteriostatic activities of Mg-Al layer oxides via a facile preparation method. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 119-128.

QU J.; HE X.; CHEN M.; HU H.; ZHANG Q.; LIU X. Mechanochemical synthesis of Cu-Al and methyl orange intercalated Cu-Al layered double hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 191, p. 173-180, 2017.

QU, J.; HE X.; LEI Z.; ZHANG Q.; LIU X. Mechanochemical synthesis of dodecyl sulfate anion (DS-) intercalated Cu-Al layered double hydroxide. **Solid State Sciences**, v. 74, p. 125–130, 1 dez. 2017.

QU, J.; HE X.; WANG B.; ZHONG L.; WAN L.; LI X.; SONG S.; ZHANG Q. Synthesis of Li-Al layered double hydroxides via a Mechanochemical route. **Applied Clay Science**, v. 120, p. 24-27, 2016.

QU J.; SHA L.; WU C.; ZHANG Q. Applications of Mechanochemically Prepared Layered Double Hydroxides as Adsorbents and Catalysts: A Mini-Review. **Nanomaterials**, v. 9, p. 80, 2019.

QU J.; ZHANG Q.; LI X.; HE X.; SONG S. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 185-192, 2016.

RIVES V.; del ARCO M.; MARTÍN C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v. 88-89, p. 239-269, 2014.

RIVES V.; ULIBARRI M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 181, p. 61-120, 1999.

RIVES V.; del ARCO M.; MARTÍN C. Layered double hydroxides as drugs carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. **Journal of Controlled Release**, 2013.

RODRIGUES J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Pós-Graduação em Química, Porto Alegre – RS, 2007.

SALMONES J.; ZEIFERT B.; GARDUÑO M. H.; CONTRERAS-LARIOS J.; ACOSTA D. R.; SERRANO A. R.; GARCIA L. A. Synthesis and characterization of hydrotalcites by mechanical milling and conventional method. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 886-890, 2008.

SALOMÃO, R.; BÔAS, M. O. C. V.; PANDOLFELLI, V. C. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1393–1399, maio 2011.

SANTOSA S. J.; KUNARTI E. S.; KARMANTO. Synthesis and utilization of Mg/Al hydrotalcite for removing dissolved humic acid. **Applied Surface Science** v. 254, p. 7612-7617, 2008.

SE-BUM CHOI; KIM N. W.; LEE D. K.; YU H. Growth mechanism of cubic MgO granule via common ion effect. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v.13, p. 7577-7580, 2013.

SLAWINSKI W. A.; SJASTAD A. O.; FJELLVAG H. Stacking Faults and Polytypes for Layered Double Hydroxides: What Can We Learn from Simulated and Experimental X-ray Powder Diffraction Data? **American Chemical Society: Inorganic Chemistry**, v. 55, p. 12881-12889, 2016.

SONG S.; YU L.; HADJEV V. G.; ZHANG W.; WANG D.; XIAO X; CHEN S; ZHANG Q.; REN Z. New Way to Synthesize Robust and Porous $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ Layered Double Hydroxide for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. **American Chemical Society: ACS Appl. Mat. Interfaces**, v. 11, p. 32909-32916, 2019.

STEPNOVA L. N.; KOBZAR E. O. LEONT'EVA N. N. GULYAEVA T.I.; VASILEVICH A.V.; BABENKO A.V. SERKOVA A.N.; SALANOV A.N.; BELSKAYA O.B. Study of the chemical and phase transformations in the Mechanochemical synthesis of the MgAl-layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 890, 2021.

SZABADOS M.; KÓNYA Z.; KUKOVECZ Á.; SIPOS P.; PÁLINKÓ I. Ultrasonically-assisted Mechanochemical synthesis of zinc aluminate spinel from aluminium-rich layered double hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 272, p. 227-233, 2019.

TANG, S. et al. Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta* **Elsevier B.V.**, 22 mar. 2020.

TAKACS, L. The historical development of mechanochemistry. **The Royal Society of Chemistry: Chemical Society Reviews** , v. 42, 7649-7659, 2013.

TKÁCOVÁ, K.; BOLDYREV, V.V. Mechanochemistry of Solids: Past, Present and Prospects. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 8, p. 121 - 132, 2000.

TONGAMP W.; ZHANG Q.; SAITO F. Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide. **Powder Technology**, v. 185, p. 43 – 48, 2008.

WANG X. F.; LIU S.Q.; LI S. P. Metrotrexatum intercalated layered double hydroxides: Statistical design, mechanism explore and bioassay study. **Materials Science and Engineering C**, v. 49, p. 330-337, 2015.

WANG H.; LIU W. WANG Y.; TAO N.; CAI H.; LIU J.; LV J. Mg-Al Mixed Oxide Derived from Hydrotalcites Prepared Using the Solvent-Free Method: A Stable Acid-Base Bifunctional Catalyst for Continuous-Flow Transesterification of Dimethyl Carbonate and Ethanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, p. 5591-5600, 2020.

WANG Y.; LUO S.; WANG Z.; FU Y. Structural and textural Evolution of nanocrystalline Mg-Al layered double hydroxides during mechanical treatment. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 334-339, 2013.

WILLIAMS D. B.; CARTER C. B.; **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science** – Second Edition. Springer, 2009.