



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 608

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES DE Mg/Fe COM ESFERAS DE CARBONO
MAGNÉTICAS**

Dissertação apresentada por:

VICTOR COUTINHO GONÇALVES SILVA

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

**BELÉM-PARÁ
2021**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

- S586s Silva, Victor Coutinho Gonçalves.
Síntese e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares de
Mg/Fe com Esferas de Carbono Magnética / Victor Coutinho
Gonçalves Silva. — 2021.
xiii, 53 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia
e Geoquímica, Belém, 2021.
1. Hidróxidos Duplos Lamelares. 2. Esferas de Carbono. I.
Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Mg/Fe COM ESFERAS DE CARBONO MAGNÉTICAS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

VICTOR COUTINHO GONÇALVES SILVA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA e GEOQUÍMICA, Linha de Pesquisa Geoquímica e Mineralogia.**

Data de Aprovação: 26 / 10 / 2021

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA

Prof. Dra. Ana Áurea Barreto Maia
Membro – UFPA

Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
Membro - UFOPA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família, principalmente aos meus pais, Antônio Gonçalves da Silva Filho e Ana Marta Coutinho Costa Silva, por me ensinarem o verdadeiro valor das conquistas e pelo apoio incondicional a minhas escolhas. Agradeço também as minhas irmãs Ingrid e Lorena.

A minha namorada Ádria Kanome, pela paciência, companhia e tempo dedicados a mim, corrigindo meus textos e dando sugestões de como seguir no desenvolvimento do meu trabalho.

Aos meus amigos da graduação que seguiram na Pós graduação: Argel Sodré, Dominique Ferreira, Marcela Pompeu, Jhoseph Ricardo e Murilo Henrique.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação pelos conhecimentos e momentos compartilhados ao longo desses dois anos.

Agradeço ao Professor José Augusto Martins Corrêa pela oportunidade e ensinamentos dados ao longo do mestrado e na orientação dessa dissertação.

Um agradecimento especial aos funcionários e técnicos que compõem a equipe técnica dos laboratórios do PPGG e UFPa pela prestação de serviço e agilidade na entrega de dados.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

“Educar verdadeiramente não é ensinar fatos novos ou enumerar fórmulas prontas, mas sim preparar a mente para pensar.”

Albert Einstein

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo sintetizar de forma estável o compósito Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) do sistema Mg/Fe-CO₃ com Esferas de Carbono Magnéticas (ECM) e avaliar as propriedades do compósito. Os HDL são argilas aniônicas sintéticas ou naturais que possuem estruturas formadas pelo empilhamento de lamelas octaédricas positivamente carregadas contendo cátions di- e trivalentes em seu interior e hidroxilas nos vértices, com água e ânions ocupando o domínio interlamelar. Produtos de carbono de formato esférico são conhecidos há bastante tempo e a utilização de nanomateriais, de carbono é vantajosa devido sua vasta aplicação em diversas áreas. O processo de formação desse material é do tipo hidrotermal, que resulta em grandes cadeias interconectadas de Esferas de Carbono (EC) que se atraem devido a força de Van der Waals. Foram utilizados reagentes químicos de pureza analítica para a realização das sínteses. Os HDL de Mg/Fe-CO₃ foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável e as Esferas de Carbono pelo método hidrotermal. A caracterização do HDL, EC, ECM e compósito HDL + ECM foram feitos por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (DTA-TGA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV) e Método Brunauer-Emmett-Teller (BET). A difratometria de raio X permitiu determinar a ocorrência da estrutura da Piroaurita nos HDL e da Magnetita nas ECM. Os valores médios da célula unitária da Piroaurita referentes ao $d_{003} = 7,792 \text{ \AA}$; os valores dos parâmetros $a = b$ de $3,107 \text{ \AA}$; $c = 23,375 \text{ \AA}$; e espaçamento interlamelar $= 2,992 \text{ \AA}$. As microfotografias foram realizadas somente nas amostras de Esferas de Carbono e Esferas de Carbono Magnéticas, nas quais observou a ocorrência de grandes aglomerados e cadeias destes materiais, além da variação de tamanho entre amostras e sínteses diferentes. A decomposição térmica do HDL e do compósito ocorrem de forma semelhante, sendo separadas em 5 etapas: na primeira e na segunda etapa (31-72 °C e 175-177 °C) ocorre à perda da água adsorvida e a eliminação da água de intercalação, respectivamente. Posteriormente, há a descarbonatação seguida pela desidroxilação, ocorrem na faixa entre 284 °C e 395 °C. Por fim, temos um evento na faixa de 746 -786 °C que atribuída a destruição da estrutura dos HDL. O ânion intercalado na estrutura dos HDL foi determinado por EIV e corresponde ao ânion carbonato (1365 cm^{-1}), que juntamente com água preenche a região interlamelar dos HDL e HDL+ECM. Tanto os Hidróxido Duplo Lamelar quanto o compósito HDL + ECM apresentaram isotermas do IV e histereses do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC. A área superficial teve aumento de 15 - 31%, enquanto o tamanho e volume dos poros apresentaram um decréscimo de 44 - 49% e 26 - 42%, respectivamente.

Palavras-chave: hidróxido duplo lamelar; esferas de carbono.

ABSTRACT

This research aimed to synthesize a stable magnesium/iron carbonate (Mg//Fe-CO₃) lamellar double-hydroxide (LDH) compound with magnetic carbon spheres (MCS) in order to evaluate composite's characteristics. LDHs are synthetic or natural anionic clays which structures are constituted of positively charged octahedral lamellas with intercalated di- and trivalent cations, and hydroxyls in the vertices. Water and anions are also in the inter-layered space. Spheric carbon products are known for a long time and the application of carbon nanomaterials is possible in many areas. The formation process of this material is hydrothermal, which does not result in singular products. Its results are big interconnected chains of carbon spheres (CS) attracted by Van der Waals forces. Chemical reagents of analytical purity were utilized in the synthesis. Mg/Fe-CO₃ LDHs were synthesized by co-precipitation method with variable pH. And the hydrothermal method was applied to prepare the carbon spheres. The characterization of LDH, CS, MCS and LDH + MCS composite included analysis by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), infrared vibrational spectroscopy and Brunauer-Emmet-Teller method (BET) for specific surface area and pore size measurement. XRD analysis identified pyroaurite's structure in the HDL samples and magnetite's structure in the MCSs. The average values of pyroaurite's unit cell, a = b parameters, interplanar distance (c) and interlamellar spacing thickness were 7,792 Å, 3,107 Å, 23,375 Å and 2,992 Å, respectively. Photomicrography was performed only in CS and MCS samples. It was possible to observe big agglomerates and chains of these materials, and the size variation between different samples and synthesis as well. Thermic decomposition of synthetic pyroaurite and the composite occurs in a similar way, which can be divided in five stages. Loss of adsorbed water and intercalated water elimination happen in the first (31-72 °C) and second (175-177 °C) stages, respectively. Then, between 284 °C and 395 °C, there is decarbonization and desidroxilation. Finally, the destruction of LDH's structure happens at 746 – 786 °C. Intercalated anion in LDH's structure was determined as a carbonate anion (1365 cm⁻²) by infrared vibrational spectroscopy. Carbonate anion and water fill the inter-layered spaces of LDH and LDH + MCS composite. Both LDH and LDH + MCS composite show infrared isotherms and type H3 hysteresis, according to IUPAC's classification. Superficial area increased by 15-31%, while the size and volume of pores decreased by 44-49% and 26-42%, respectively.

Keywords: layered double hydroxides; carbon spheres.