

Eduardo Luis Crepaldi e João Barros Valim

Departamento de Química - Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Av. Bandeirantes, 3900 - 14040-901 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 31/3/97; aceito em 8/10/97

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: STRUCTURE, SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS. The layered double hydroxides, known as anionic clays and represented by the general formula $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, are a group of materials which are of much interest currently. They present a variety of potential applications as adsorbents, catalysts and catalyst support, ion-exchangers, antacids and as a polymer stabilizer. It is possible to obtain a broad variety of layered double hydroxides (LDHs), depending on the identity and ratio of the cations M^{2+} and M^{3+} , as well as the interlamellar anion. The aim of this review is to give out some information about this class of materials, concerning to the synthesis, characterization, properties and applications.

Keywords: layered double hydroxides; anionic clays; hydrotalcite.

INTRODUÇÃO

Minerais da família das argilas aniônicas são reportados por mineralogistas desde o início deste século (Kurnakov e Chernykh 1926; Aminoff e Broomé 1930; Read e Dixon 1933; Frondel 1941)¹. Argilas aniônicas minerais são relativamente raras e são associadas a formações metamórficas. Estes minerais também ocorrem em depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação.

A síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início, segundo Reichle², em 1930 com Feitknecht³, que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com base. Após a Segunda Guerra Mundial um número considerável de pesquisadores estudaram aspectos estruturais, de síntese e propriedades destes compostos; entre estes pesquisadores podem ser destacados Brindley, Miyata, Taylor, M. A. Drezdson, Reichle, Allmann, Bish, Pinnavaia e Jones.

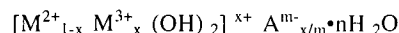
Alguns hidróxidos duplos lamelares são parte ou precursores de uma família mais geral de compostos, designados como estruturas lamelares pilarizadas, PLS (do inglês: "pillared layered structures"). PLS apresentam nanoestruturas¹ constituídas pela ligação química de moléculas ou colóides em um "hospedeiro" lamelar. Estes materiais exibem uma notável gama de propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, iônicas, ópticas e magnéticas. Os PLS podem ser utilizados como pó, em forma granulada, suportados em filmes, usados diretamente como filmes e ainda serem dispersos em uma matriz sólida ou líquida.

O termo "argilas aniônicas" é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. Esta designação é devido a um paralelo com o termo "argilas catiônicas", usado para materiais que são constituídos de camadas negativamente carregadas de aluminossilicatos, por exemplo $SiO_2-Al(OH)_3$ (com cátions alumínio ocupando o sítio do silício ou cátions divalentes como o Mg^{2+} ou o Ca^{2+} ocupando o sítio do alumínio), as quais possuem cátions interlamelares neutralizando as cargas.

O termo "Hidróxido Duplo Lamelar" (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos⁴ e se refere a características estruturais. Este termo destaca a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Encontra-se na literatura outro termo bastante utilizado para designar estes materiais: "compostos do tipo hidrotalcita" (do inglês: "hydrotalcite-like compounds"). Lembrando que a hidrotalcita é uma argila aniônica

natural, que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio.

Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente
 M^{3+} represente um cátion metálico trivalente
 A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- .

1. ESTRUTURA DAS ARGILAS ANIÔNICAS

Os compostos do tipo da hidrotalcita possuem camadas com estrutura do tipo da brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura como a mostrada na figura 1. Com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica a da lamela da brucita. Estas lamelas para serem estabilizadas necessitam da presença de ânions interlamelares.

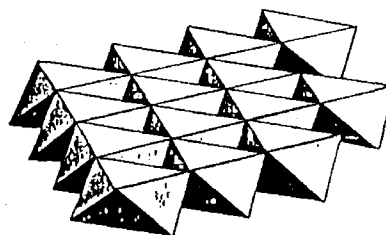


Figura 1. Estrutura esquemática da Brucita ($Mg(OH)_2$). Os cátions Mg^{2+} ocupam os centros dos octaedros, que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxila.

O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares se constitui essencialmente de moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar este domínio.

A estrutura, formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando o domínio interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares. Uma visão esquemática desta estrutura é mostrada na figura 2.

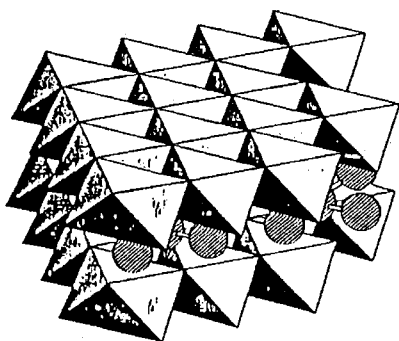


Figura 2. Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas. Os centros dos octaedros são ocupados pelos cátions di e trivalentes, os vértices são ocupados por ânions hidroxila. Entre as camadas de octaedros são mostrados os ânions interlamelares. As moléculas de água não são mostradas.

Estudos de difração de raios-X em monocristal e no pó, RMN ¹H e EXAFS¹, mostram que o domínio interlamelar apresenta uma natureza desordenada. As características físicas dos HDLs, como propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas confirmam este estado desordenado. Estas propriedades levam alguns autores a considerar o domínio interlamelar como um estado quase líquido⁵.

Existem poucos estudos cristalográficos tratando dos HDLs pela técnica de difração de raios-X em monocristal. O trabalho mais importante sobre este assunto foi realizado por Allmann⁶, que determinou a estrutura da piroaurita (Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O), que é uma argila natural muito similar à hidrotalcita. Neste trabalho o autor descreve uma célula unitária hexagonal com "a" = 3,109Å e "c" = 23,41Å. Este valor de c, corresponde a três vezes a distância entre duas camadas adjacentes. Este composto foi classificado como pertencente ao sistema cristalino romboédrico e ao grupo espacial R $\bar{3}m$. O fator anisotrópico bastante elevado encontrado para esta argila (B₁₁ ≈ 31Å) confirma a forte característica desordenada do domínio interlamelar. A estrutura idealizada para este HDL é mostrada na figura 3.

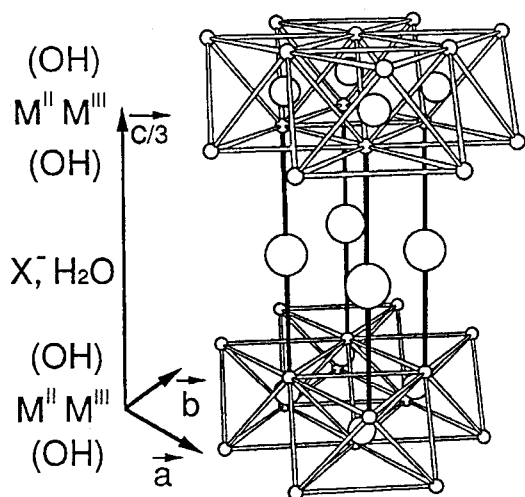


Figura 3. Estrutura idealizada para a piroaurita; grupo espacial R $\bar{3}m$. O parâmetro de rede da célula unitária "c", dividido por 3, é igual ao espaçamento basal (d).⁶

Encontram-se na literatura HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro "c" da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial R $\bar{3}m$ ^{1,6,7,8}, e um sistema hexagonal, com "c" igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial P6₃mmc^{1,6,7}. Por analogia com o CdI₂^{1,6} utiliza-se a notação 3R e 2H, respectivamente para estes dois tipos. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura⁷, pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados, contendo sulfato (d ≈ 11Å). O esquema apresentado na figura 4 ilustra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H. Na tabela 1 estão listadas várias argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral com cada tipo de simetria encontrada.

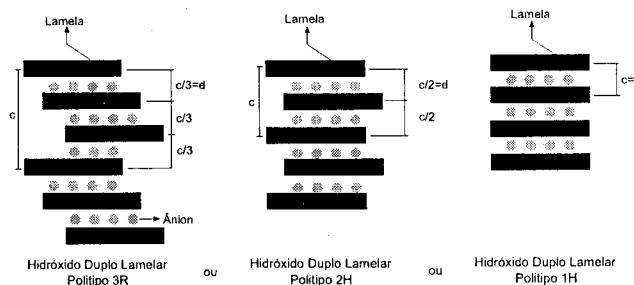


Figura 4. Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares.

Tabela 1. Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados.

Composição			Nome do Mineral	
M ^{II}	M ^{III}	A ^{m-}	Romboédrico (3R), R $\bar{3}m$	Hexagonal (2H), P6 ₃ mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH ⁻	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovita
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesita	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessita	-

A existência dos tipos 1H e 2H está intimamente ligada ao estado de hidratação dos HDLs. Foi confirmado por Allmann⁶ a existência de uma argila aniônica natural, com composição idêntica à da piroaurita, porém com maior grau de hidratação, que apresentou o politipo 2H ("c" = 15,61Å, d = c/2 = 7,81Å), confirmando que o estado de hidratação tem influência determinante na simetria do cristal (ver Tabela 3). Outros pesquisadores⁸ prepararam argilas, com alto grau de hidratação, contendo os ânions cromato e dicromato intercalados, que se apresentaram na forma do politipo 2H. Entretanto, quando estes compostos foram totalmente secos, se apresentaram na forma do politipo 3R.

Como pode-se notar, quando se trabalha com HDLs em condições de umidade relativa muito baixa, deve-se obter um material onde a sequência de empilhamento das camadas resulta no politipo 3R. Para um HDL com este politipo, o espaçamento basal deve ser igual a soma da espessura da camada mais o tamanho do ânion interlamelar. Por outro lado, quando se tem

um politipo 1H ou 2H, o espaçamento basal obtido é maior que o resultado da soma da espessura da lamela com o tamanho do ânion interlamelar. Alguns pesquisadores¹ afirmam que este fato se deve a existência de moléculas de água entre o ânion e a lamela.

1.1. Distribuição dos Cátions na Lamela e sua Relação com a Célula Unitária dos HDLs

Encontram-se na literatura muitos HDLs com a proporção entre os cátions bem definida, caso comum nas argilas aniônicas naturais. Algumas destas proporções são favoráveis ao aparecimento de superestruturas, resultantes da distribuição bem ordenada dos cátions na camada¹. A tabela 2 mostra valores particulares de "x" (valor que tem relação direta com a razão entre os cátions) e sua relação com a simetria da célula unitária^{1,9}.

Tabela 2. Algumas superestruturas relacionadas com razões específicas entre os cátions nas argilas aniônicas.

M ^{II} /M ^{III}	x	Simetria da célula unitária	superestrutura*
1/1	1/2	ortorrômbica	$a = a_0$ $b = a_0\sqrt{3}$
2/1	1/3	hexagonal	$a = a_0\sqrt{3}$
3/1	1/4	hexagonal	$a = 2a_0$
6/1	1/7	hexagonal	$a = a_0\sqrt{7}$
8/1	1/9	hexagonal	$a = 3a_0$

* a_0 é a distância entre dois átomos adjacentes.

Tabela 3. Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDLs.

divalente	Cátions trivalente								
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	x	x	x				x		
Ni	x	x	x	x		x			
Zn	x		x						
Cu	x		x						
Co	x			x					x
Mn	x				x			x	
Fe	x	x							
Ca	x								
Li**	x								

* tetravalente, **monovalente.

Examinando-se a tabela 2, pode-se observar que uma célula unitária diferente da hexagonal, ocorre apenas para proporções entre os cátions muito baixas.

O aparecimento de superestruturas é pouco comum, principalmente em argilas aniônicas sintéticas em que o uso da fórmula estequiométrica é apenas formal, sendo que a maioria dos compostos estudados são não-estequiométricos. Entretanto, a existência de superestruturas em certos materiais ajuda a compreender porque a proporção entre os cátions afeta a ordem dentro da lamela de um HDL. A figura 5 mostra um esquema de algumas superestruturas relacionadas na tabela 2.

Como pode-se notar, no caso onde os cátions di e trivalente estão distribuídos ao acaso na lamela (ver figura 5, "desordenado") tem-se uma célula unitária hexagonal, com $a = a_0$, para as argilas sintéticas.

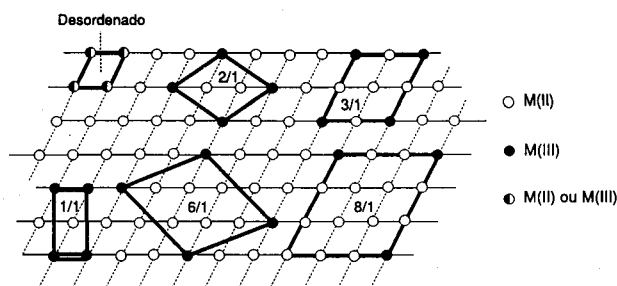


Figura 5. Algumas superestruturas obtidas pela distribuição ordenada dos cátions em camadas do tipo da brucita¹.

1.2. Natureza dos Cátions Metálicos

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes podem ser de: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os cátions trivalentes podem ser de: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga.

Reichle², Kuma e colaboradores¹⁰, Taylor¹¹, Miyata e Kumura¹² e Carrado e Kostapapas¹³ utilizaram várias combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDLs, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizados.

Outros cátions, além dos citados, podem fazer parte da composição de um HDL. Nos últimos anos vários trabalhos^{14,15,16} tem mostrado a síntese de HDLs contendo lítio(I) combinado ao alumínio(III). Além do lítio(I) foram mostradas na literatura sínteses de HDLs contendo Silício(IV) e Titânio(IV) combinados com cobalto(II)¹¹.

Para um composto ser um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Como exemplos, Indira e colaboradores¹⁷ sintetizaram um HDL contendo: como cátion divalente uma mistura de magnésio e zinco e como cátion trivalente o alumínio; Morpurgo e colaboradores¹⁸ sintetizaram vários HDLs formados pelos cátions divalentes de cobre, zinco e cobalto, combinados com o alumínio trivalente. Muitas argilas aniônicas naturais contêm misturas de cátions, tanto di como trivalentes em suas estruturas, geralmente com um deles em quantidade predominante e os outros em pequena proporção ou como traços¹.

Através da fórmula geral, pode-se prever infinitas combinações de cátions que poderiam originar HDLs, mas a natureza impõe restrições, que serão discutidas mais adiante. A Tabela III mostra várias combinações de cátions, que já foram estudadas e produziram argilas aniônicas.

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{II}/M^{III}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de $0,5 > x > 0,14$ ¹. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material¹⁹; o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica: uma redução nesta razão, ou aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca e o contrário diminui a capacidade total de troca^{19,20}.

1.3. Natureza dos Ânions

Na literatura encontra-se a intercalação de inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais podem ser mencionadas:

- haletos (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)
- oxo-ânions (CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻...)
- ânions complexos ([Fe(CN)₆]⁴⁻, [NiCl₄]²⁻...)

- polioxo-metalatos (V₁₀ O⁶⁻₂₈, Mo₇ O⁶⁻₂₄...)
- ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...)

Raros são os exemplos de HDLs contendo mais de um ânion em seu domínio interlamelar. Uma fase contendo dois ânions intercalados, distribuídos ao acaso, deve se apresentar como uma única fase no padrão de raios-X no pó¹. Assim não é possível se provar a existência de dois ânions interlamelares por este método. Outras técnicas que podem ser utilizadas são a análise química e a espectroscopia no infravermelho.

Na preparação de HDLs um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará. Outro fator importante, relacionado a natureza do ânion intersticial, é a labilidade do ânion para troca iônica. Estes fatores, intimamente ligados a síntese de HDLs, serão mais detalhados nas seções 2.2.2.

1.4. Estado de Hidratação dos HDLs

Para se entender o estado de hidratação de um HDL, primeiramente deve-se especificar onde existem moléculas de água no composto. As moléculas de água estão na intercamada juntamente com os ânions (água de hidratação) e também entre os cristallitos (água adsorvida do ambiente). No primeiro caso as moléculas de água fazem parte da estrutura cristalina do HDL e no segundo sua quantidade depende da umidade relativa da atmosfera com a qual o HDL está em contato¹. Apesar de não existirem na literatura estudos específicos, pode-se esperar que a granulometria terá influência na quantidade de água absorvida e adsorvida. A figura 6 é uma esquematização dos domínios de água em um HDL.

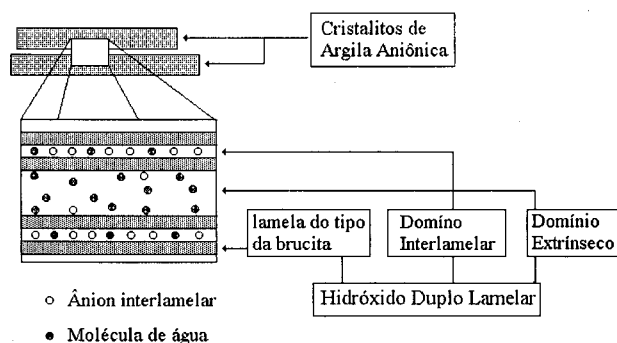


Figura 6. Visão esquemática dos domínios de água nos HDLs, intrínseco e extrínseco¹.

Um estudo higrométrico foi realizado por El Malki, Roy e Besse⁷ para dois HDLs (sistemas [Cu-Cr-SO₄] e [Zn-Al-SO₄]) onde estes foram analisados por difratometria de raios-X (método do pó) em função da umidade relativa da atmosfera. Os resultados mostraram variações na estrutura cristalina, como mudanças no empilhamento das lamelas, variação da simetria do cristal e ainda mudanças no espaçamento interlamelar. Normalmente os HDLs são estudados em condições de umidade relativa muito baixa.

Muitos autores consideram que as moléculas de água da estrutura do HDL estão hidratando o ânion intersticial, contribuindo assim para a característica quase líquida do domínio interlamelar.

1.5. Outras Espécies Interlamelares

As argilas aniónicas não apresentam facilidade para intercalar uma grande variedade de espécies neutras, diferentemente de argilas catiónicas (como, por exemplo, a esmectita) que podem intercalar uma grande quantidade de moléculas de água

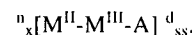
e/ou outras moléculas polares. Esta diferença é atribuída à interação eletrostática mais forte entre as camadas e o íon interlamelar nas argilas aniónicas¹. Entretanto, é possível a inserção de moléculas polares juntamente com o ânion interlamelar, especialmente quando este é volumoso. Como exemplo, o composto Zn₂Cr(OH)₆(C₁₂H₂₅SO₄).12H₂O, com espaçamento basal de 26,15 Å, apresenta uma expansão neste espaçamento para 44,9 Å em presença de n-C₁₆H₃₃OH²¹. Um outro exemplo da intercalação de moléculas neutras foi mostrado por Ulibarri e colaboradores²² que fizeram uma regeneração de um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃], previamente calcinado, em uma solução de tereftalato de sódio na presença e na ausência de glicerol. Os resultados mostraram um maior espaçamento basal para o material regenerado na presença de glicerol, o que levou a conclusão que este foi intercalado.

A presença de sais neutros na intercamada exemplifica um outro caso de substâncias neutras intercaladas. Em trabalho de Roy e colaboradores¹ foi feita uma revisão sobre o assunto, onde foram citados trabalhos, que confirmam a presença de sais como MgSO₄, NiSO₄ e Na₂SO₄, em argilas aniónicas naturais.

A presença de sais neutros ou básicos no domínio interlamelar é utilizada para explicar a existência de α-hidróxidos metálicos simples³. Uma estrutura com camadas neutras do tipo da brucita pode constituir o caso extremo de um HDL sem cátions trivalentes (x = 0); a estrutura aparentemente pode ser estabilizada por espécies interlamelares neutras, ou seja, pelo próprio hidróxido do cátion metálico. Na verdade não se encontra uma estrutura de HDL propriamente dita, em α-hidróxidos; este é apenas um raciocínio de continuidade para o valor de x¹.

1.6. Propostas para Nomenclatura Existentes na Literatura

Foi mostrado até então que um HDL pode ser definido pela sua composição de acordo com a fórmula geral, e por dois importantes fatores estruturais, o espaçamento basal e a sequência de empilhamento das lamelas. Formas abreviadas são utilizadas para representar estes materiais, como: [M^{II}-M^{III}-A]. Contudo esta representação é bastante incompleta. Uma forma similar e mais completa de se representar estes compostos, incluindo informações adicionais sobre a composição e estrutura, foi proposta por Roy e colaboradores¹:



onde n é o número de moléculas de água de hidratação na fórmula molecular, x é a razão entre os cátions, "ss" é o tipo de simetria (3R, 2H ou 1H) e "d" é o espaçamento basal em Å.

O uso de nomes como os utilizados para as argilas naturais (hidrotalcita, piroaurita...) não é eficaz no caso de argilas sintéticas, pois estas últimas não apresentam composição bem definida como as naturais.

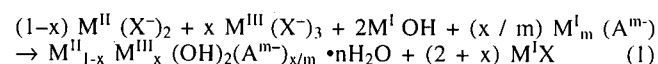
2. SÍNTESE DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

2.1. Métodos de Síntese

2.1.1. Coprecipitação ou Método do Sal-base

Este é sem dúvida o método mais utilizado para preparação de HDLs. Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos empregando este método de duas formas diferentes: coprecipitação em pH constante e coprecipitação em pH variável¹.

A reação química que ocorre, quando se utiliza este método, pode ser representada por:



onde M^I é um cátion monovalente (Na⁺ ou K⁺) e X⁻ é um ânion (NO₃⁻, ClO₄⁻, Cl⁻).

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado². Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht³, que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 mol.L⁻¹) para preparar um HDL do sistema [Mg-Cr-CO₃]. Melhorias neste método foram introduzidas por outros pesquisadores, com destaque para Reichle², que utilizou soluções concentradas (0,1 a 3,5 mol.L⁻¹), obtendo melhores resultados.

Além da concentração das soluções, para uma síntese por coprecipitação, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente realizada à temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35 °C)². Esta precipitação a temperaturas relativamente baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. Assim, normalmente se opta por uma precipitação a baixa temperatura seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material, como será visto com mais detalhes na seção 2.2.4.

Para a síntese por coprecipitação a pH constante utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina¹. Em relação a coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais oneroso a ser utilizado (ver figura 7), e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições.

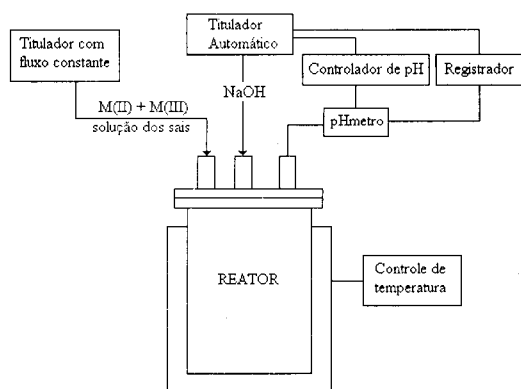


Figura 7. Esquema de aparato experimental para uma preparação por coprecipitação a pH constante.

Esta facilidade no controle das condições foi utilizada por alguns pesquisadores¹ para preparação de HDLs em vários valores de pH, obtendo-se faixas de valores onde ocorre a formação de HDLs, e onde estes se apresentam bem ordenados para uma determinada composição. Estes experimentos servem de referência para várias preparações.

Alguns pesquisadores²³ realizaram a síntese de HDLs do sistema [Cu-Cr-Cl], pelo método de coprecipitação à pH constante, sem a utilização do aparato citado acima. As soluções foram adicionadas ao mesmo tempo, mas sem um controle rígido do pH, obtendo-se HDLs com menor cristalinidade e pureza que os preparados com a utilização do mesmo aparato¹.

Normalmente a adição é realizada, sob forte agitação, à temperatura ambiente. Encontra-se na literatura alguns trabalhos onde esta adição foi realizada a temperaturas mais elevadas^{1,2,13}, observando-se resultados inferiores, principalmente quanto à cristalinidade e pureza.

A coprecipitação em pH variável foi utilizada recentemente por Kooli e Jones²⁴ para intercalação de ânions polioxometalatos (V₁₀O₂₈⁶⁻ e Mo₇O₂₄⁶⁻) em HDLs contendo zinco(II)

e cromo(III). O detalhe mais importante neste caso é que estes ânions são estáveis apenas em meio ácido (pH ~ 4,5). Isto demonstra que a preparação de HDLs por coprecipitação não necessita obrigatoriamente de uma solução alcalina como meio precipitante.

2.1.2. Método do Sal-óxido

Um outro método de síntese foi desenvolvido por Boehm e colaboradores²¹ para a síntese de um HDL do sistema [Zn-Cr-Cl] e adaptado por Roy e colaboradores¹ para preparação de HDLs de outros sistemas, como [Zn-Cr-NO₃], [Zn-Al-Cl] e [Zn-Al-NO₃].

Este método de síntese, denominado método do sal-óxido, consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante.

Ótimos resultados são obtidos para a preparação dos HDLs dos sistemas citados. As limitações deste método estão em dois fatos principais: (i) primeiramente deve ser possível obter o óxido do metal divalente, e este deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com água; (ii) o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado. Por exemplo, seria impossível preparar por este método um HDL do sistema [Zn-Al-CO₃] ou [Zn-Cr-CO₃]. Isto porque não se consegue a formação de um carbonato de alumínio ou de cromo, pois estes cátions precipitariam como hidróxido ou hidroxicarbonato na presença de carbonato.

2.1.3. Síntese Hidrotérmica

Neste método se utiliza os dois cátions na forma de óxido. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar². Em alguns casos, no lugar da solução do ácido se utiliza o anidrido do mesmo (CO₂, NO₂). Esta reação é realizada sempre a altas pressões e temperaturas.

Apesar de ser eficiente em certos casos, este procedimento é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples que produzem resultados semelhantes².

2.1.4. Outros Métodos de Síntese Direta

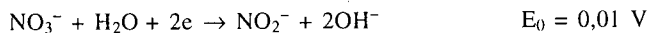
Os métodos que serão apresentados aqui são pouco utilizados. Entretanto, serão brevemente apresentados a título de ilustração.

Um método para preparação de HDLs chamado de hidrólise induzida foi apresentado por Taylor¹¹. Este método consiste na reação entre o hidróxido do cátion trivalente e uma solução do sal formado pelo cátion divalente e o ânion a ser intercalado. Este autor preparou vários HDLs através deste método, em geral obtendo materiais menos cristalinos que materiais similares preparados por outros métodos. Este método tem como vantagem a redução do tempo necessário para ser executado. Utilizando este método, complementando-o com um tratamento hidrotérmico, Kuma e colaboradores¹⁰, prepararam HDLs de várias composições, obtendo bons resultados.

Através de uma sequência de reações de hidrólise e redução, Demourgues-Guerlou e colaboradores²⁵ apresentaram um método para a preparação de um HDL do sistema [Ni-Fe-CO₃], a partir de um precursor do tipo NaNi_{1-x}Fe_xO₂. Este método, apesar de inovador, ainda está restrito a este sistema.

Índira e colaboradores²⁶, sintetizaram HDLs do sistema [Ni-M^{III}-A^m], onde M^{III} pode ser Cr, Al ou Fe, por via eletroquímica. Neste método um eletrodo de níquel metálico é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e o nitrato do metal

trivalente. Reduz-se o nitrato a nitrito com formação de hidroxila, segundo a reação,



que provoca a precipitação do hidróxido duplo lamelar na superfície deste eletrodo. Os resultados mostraram que não se obteve HDLs de boa qualidade, principalmente quanto a cristalinidade. Contudo, este método tem grande importância devido a aplicação posterior do eletrodo formado, que será melhor detalhada nas seções III e IV. Utilizando este mesmo método, mas empregando eletrodos de platina²⁷, foram sintetizados HDLs dos sistemas [Mg-Al-A^m], [Mg-Cr-A^m], [Ni-Al-A^m] e [Ni-Mn-A^m], produzindo resultados inferiores aos obtidos por outros métodos, para os respectivos sistemas, exceto para [Ni-Mn-A^m]. A síntese de um HDL deste último sistema é complicada, devido as reações de oxi-redução que o Mn(III) pode sofrer, e a síntese eletroquímica parece ser um bom caminho para se contornar este problema.

Recentemente, Lopez e colaboradores²⁸ realizaram a síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-A^m pelo método sol-gel. O método consiste na reação entre uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvido em uma pequena porção de ácido clorídrico, com uma solução alcoólica de tri-sec-butóxido de alumínio (também foi testado o acetilacetato de alumínio). A mistura foi então aquecida ao refluxo e agitada durante a formação do gel. Os resultados mostraram que foram produzidos compostos do tipo da hidrotalcita com uma cristalinidade relativamente alta e com uma razão Mg:Al igual a 13:1. Como foi comentado anteriormente, o aumento da razão M^{II}/M^{III} tende a causar uma diminuição na cristalinidade de um HDL de um determinado sistema. Desta forma, os resultados obtidos pelo método do sol-gel são muito relevantes na síntese de argilas aniônicas.

2.1.5. Substituição do Ânion Interlamelar

A estrutura lamelar dos HDLs, baseada no empilhamento de camadas positivas, aprisionando espécies aniônicas no domínio interlamelar por atração eletrostática, torna altamente favorável a difusão destes ânions. Esta propriedade é largamente utilizada na preparação de novos HDLs, por troca iônica do ânion interlamelar, a partir de um precursor previamente preparado^{1, 29}. Esta é a forma mais simples de se trocar o ânion interlamelar, mas não a única. O esquema mostrado na figura 8 relaciona os vários métodos utilizados para esta substituição.

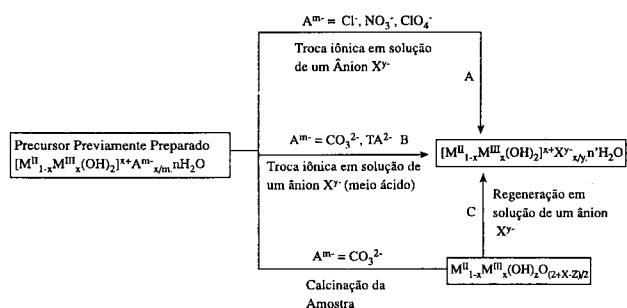
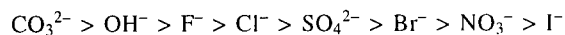


Figura 8. Métodos empregados para substituição do ânion interlamelar: (A) troca iônica em solução; (B) troca iônica com protonação do ânion interlamelar do precursor; (C) regeneração do precursor calcinado.

Para qualquer método de substituição é de extrema importância conhecer a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar (este assunto será tratado de maneira mais ampla na seção II.2.2). Miyata³⁰ classificou alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar:



Deve-se chamar a atenção para o fato desta série ser efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Para a cinética de substituição, ou uma série de labilidade dos ânions, é necessário uma análise individual para cada caso. Em termos de cinética, a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado.

No método de troca iônica (A) geralmente se utiliza uma solução concentrada (da ordem de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) do ânion a ser intercalado. O intermediário mais utilizado é um HDL contendo cloreto, pois este é mais facilmente preparado que os intermediários contendo nitrato ou perclorato. Por troca iônica em solução, de um precursor contendo cloreto, Lal e Howe²⁹ mostraram a preparação de uma série de HDLs do sistema [Zn-Cr-A^m], onde $A^m = F^-, Br^-, I^-, CO_3^{2-}$ e NO_3^- . Para o mesmo sistema, Mousty e colaboradores³¹ mostraram a substituição do ânion cloreto, por ânions orgânicos eletroativos, como m-nitrobenzeno sulfonato e 2,6-antraquinona disulfonato. Ainda utilizando um precursor contendo cloreto, Depège e colaboradores⁸ intercalaram os ânions cromato e dicromato em um HDL contendo Cu^{2+} e Cr^{3+} . Para um HDL contendo Mg^{2+} e Al^{3+} , Ookubo e colaboradores²⁰ mostraram um estudo (cinético e termodinâmico) sobre a substituição do cloreto por fosfato. Em todos os casos apresentados, a eficiência de troca nunca superou 96%. Ainda por este método, Depège e colaboradores³² intercalaram silicatos entre lamelas de HDLs do sistema Zn-M^{III}-A^m, onde $M^{III} = Al^{3+}$ e Cr^{3+} , utilizando um intermediário contendo cloreto no domínio interlamelar. Os resultados mostraram a efetiva intercalação do silicato, que sob moderado tratamento térmico foi polimerizado no interior das lamelas.

Schöllhorn e Otto³³ mostraram uma comparação do uso de intermediários contendo cloreto ou nitrato, na substituição por perclorato ou acetato, em HDLs contendo Zn^{2+} e Cr^{3+} . Neste trabalho foi mostrado que o uso do intermediário contendo cloreto apresenta uma eficiência de troca maior quando o ânion a ser intercalado foi o acetato (nitrato = 77%, cloreto = 88%), enquanto um resultado inverso foi obtido na troca pelo ânion perclorato (nitrato = 41%, cloreto = 20%). Estes resultados demonstram como a cinética de substituição pode variar conforme as substâncias utilizadas, pois neste trabalho a reação foi realizada em um tempo razoavelmente curto (cerca de 1 hora). Utilizando um HDL do sistema [Mg-Al- NO_3], Lopez-Salinas e colaboradores³⁴ intercalaram um ânion complexo: $[NiCl_4]^{2-}$.

Este método de substituição do ânion interlamelar tem como principal limitação a eficiência de troca. Apesar de em alguns casos a troca chegar a 96%, o que sobra do ânion do precursor se caracteriza como uma impureza. Para muitas aplicações, uma contaminação com outros ânions pode ser altamente prejudicial, como no caso de se utilizar o material preparado como catalisador. Uma outra limitação é a necessidade de se utilizar soluções concentradas do ânion a ser intercalado (chegando a 4 mol.L^{-1}), para deslocar o equilíbrio de troca, aumentando a possibilidade de ocorrer concomitantemente a adsorção.

Para o método de substituição em meio ácido (B) empregase precursores contendo carbonato ou tereftalato, que são ânions protonáveis em valores de pH que não são suficientes para destruir a lamela hidroxilada.

No caso do carbonato, como o ânion a ser substituído é eliminado do meio reacional na forma de dióxido de carbono, pode-se utilizar soluções razoavelmente diluídas ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) do ânion a ser intercalado.

Este método foi primeiramente mostrado por Bish³⁵, que utilizou argilas aniônicas naturais dos sistemas [Ni-Al- CO_3] e [Mg-Al- CO_3], trocando o carbonato pelos ânions dos ácidos: HCl, HNO_3 e H_2SO_4 , em solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dos mesmos. Esta reação geralmente é realizada em condições brandas de temperatura e em intervalo de tempo reduzido. Os resultados

mostraram uma eficiência de troca próxima a 100%. Uma desvantagem deste método reside no fato de haver uma destruição parcial da lamela, em muitos casos desprezível. Uma outra limitação deste método reside no fato da necessidade de se preparar um precursor contendo carbonato, que nem sempre é viável, devido a possibilidade de precipitação de carbonatos dos cátions divalentes.

Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, contanto que sejam estáveis em meio ácido. Por exemplo, Carlino e Hudson³⁶ mostraram a intercalação do ácido sebácico por este método, utilizando uma suspensão deste ácido, na qual foi adicionado um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃]. O espaçamento basal obtido para o material preparado foi de 19,3 Å, confirmando a intercalação do ânion deste ácido. Estes resultados mostram que não é absolutamente necessário que o ânion esteja em solução para que ocorra a substituição.

Chisem e Jones¹⁵ mostraram a intercalação de decavanadato (V₁₀O₂₈⁶⁻), por este método, em um HDL do sistema [Li-Al-CO₃]. Neste trabalho foram mostrados outros métodos para esta mesma intercalação, como a troca do íon cloreto. Os resultados mostraram que o melhor método foi realmente a substituição do carbonato em meio ácido. Kooli e colaboradores³⁷ utilizaram este método para intercalar ânions polioxo-metalatos em HDLs dos sistemas Ni-Cr-CO₃ e Mg-Cr-CO₃. Neste caso também o método mostrou bons resultados, com a intercalação dos respectivos ânions.

No método de substituição em meio ácido, utilizando um precursor contendo tereftalato (TA²⁻), apesar do ânion substituído não ser eliminado do meio (como o carbonato), este precipita na forma protonada. Assim pode-se utilizar, também neste caso, soluções diluídas do ânion a ser intercalado. Utilizando este método, Drezdzon³⁸ preparou HDLs do sistema [Mg-Al-A^{m-}], onde A^{m-} = V₁₀O₂₈⁶⁻ ou Mo₇O₂₄⁶⁻ e Ulibarri e colaboradores²² mostraram através da utilização de vários métodos para a intercalação do decavanadato, que o melhor é o que utiliza um HDL contendo tereftalato, com protonação do mesmo em meio ácido. Existem vários outros trabalhos na literatura^{39, 40} sobre este tema, todos com conclusão idêntica à anterior. Este método tem particular importância na intercalação de ânions "grandes", pois o intermediário contendo tereftalato apresenta um espaçamento basal elevado, quando comparado com composto similar contendo carbonato (cerca de 14,1 Å para o tereftalato contra cerca de 7,7 Å para o carbonato)²². Nenhum dos trabalhos acima citados mostra o destino do ácido tereftálico formado na substituição, limitando-se a mostrar os padrões de raios-X no pó que indicam não haver outras fases.

Ainda utilizando o método de substituição do tereftalato em meio ácido, Shouldice e colaboradores⁴¹ mostraram a intercalação, entre camadas da hidrotalcita, de oligômeros de poliestireno carregados. Esta intercalação provocou uma expansão da distância interlamelar de 18,3 Å, confirmando o que foi colocado no parágrafo anterior sobre a importância da utilização de um precursor contendo tereftalato, na intercalação de ânions grandes.

A intercalação pela regeneração do precursor calcinado em presença do ânion a ser intercalado (C) depende da preparação do precursor contendo carbonato e da calcinação do mesmo a uma temperatura adequada. O uso do carbonato se justifica pelo fato deste ser decomposto em temperaturas inferiores a de outros ânions, como o cloreto ou o nitrato²⁹; além disto, o gás resultante da decomposição deste ânion não é oxidante, como o Cl₂ ou o NO₂, ou ácido como o HX. A calcinação deve ser realizada a uma temperatura que seja suficiente para decompor o ânion interlamelar, mas que decomponha apenas parcialmente as hidroxilas da lamela, formando um oxi-hidróxido duplo, que pode regenerar a estrutura lamelar em solução aquosa. O melhor método para se determinar esta temperatura é a análise termogravimétrica, mas nem sempre é possível distinguir claramente as faixas de decomposição destas espécies².

Utilizando este método Dimotakis e Pinnavaia⁴² mostraram

a intercalação de vários ânions, orgânicos e inorgânicos; Jones e Valim^{43, 44, 45} e Kagunya e colaboradores⁴⁶, prepararam uma grande variedade de compostos orgânicos intercalados entre lamelas de HDLs dos sistemas [Mg-Al-A^{m-}] e [Ni-Al-A^{m-}]; Giannelis e colaboradores⁴⁷ mostraram a preparação de um HDL do sistema [Mg-Al-A^{m-}] contendo um complexo de rutênio intercalado.

A principal limitação deste método está no fato do pH se elevar bastante durante o processo de regeneração, podendo ocorrer a intercalação exclusiva ou conjunta do ânion hidroxila. Há ainda a necessidade de se evitar o contato da mistura reacional com o ar, o que levaria à regeneração da argila contendo carbonato devido a presença de CO₂. A principal vantagem está na completa eliminação do ânion intersticial do precursor.

2.2. ASPECTOS IMPORTANTES PARA A SÍNTESE

Serão comentados nesta seção aspectos que influenciam a formação de um HDL de um determinado par de cátions, assim como algumas análises teóricas que servem como base para a preparação dos mesmos, com boa qualidade quanto a cristalinidade e pureza de fase.

2.2.1. Fatores Relacionados com os Cátions

A preparação de uma argila aniônica tem como base uma substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em um certo estado de oxidação, por um outro (ou o mesmo) em um estado de oxidação diferente. Assim as regras do isomorfismo e isodimorfismo são válidas. Desta forma, alguns aspectos⁴⁸ são importantes para prever se um dado par de cátions pode formar um hidróxido duplo lamelar. Dentre estes aspectos há de se destacar: (1) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (2) número de coordenação; (3) tamanho da esfera de coordenação; (4) energia de retículo.

Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim os respectivos hidróxidos simples. Para formar o hidróxido duplo, o número de coordenação dos cátions em seus hidróxidos deve ser o mesmo. Entretanto, não é suficiente que os cátions tenham o mesmo número de coordenação, também é importante que os tamanhos dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Além disto, as energias reticulares para os hidróxidos dos dois cátions devem ser próximas.

A maioria dos HDLs conhecidos, possuem cátions com raio iônico entre 0,5 e 0,74 Å¹. Para cátions "grandes" (Ca²⁺, Pb²⁺, La³⁺), o arranjo octaédrico torna-se instável, causando uma distorção para o interior do domínio interlamelar, com uma coordenação 6+1, com o cátion deslocado em relação ao plano central da camada.

Ainda deve-se considerar as possíveis reações entre os cátions. Existe a possibilidade de reações de oxi-redução, tanto em meio ácido (na solução dos cátions), quanto em meio básico (após a mistura dos dois cátions com a base). Alguns autores² afirmam que para certos sistemas, dependendo da composição, a formação de HDLs não é possível. Alguns destes sistemas são: [Cu-Cr-CO₃] e [Mn-Cr-A^{m-}]. Estas reações de oxi-redução podem ainda ocorrer durante o tratamento hidrotérmico, que é realizado para formar HDLs de melhor qualidade.

2.2.2. Estabilização da Estrutura Lamelar pelo Ânion Intersticial

Na seção 1.1.5 mostrou-se uma série de ânions colocados em ordem decrescente de capacidade de estabilização da estrutura lamelar. Esta capacidade de estabilização tem grande importância, principalmente nas preparações por coprecipitação. Examinando a referida série, pode-se notar que a preparação de um HDL com um ânion de menor capacidade de estabilização que a hidroxila,

em valores elevados de pH produzirá compostos que contêm também a hidroxila como ânion interlamelar. Confiando este fato, encontra-se na literatura um trabalho¹ onde se fez a síntese de um HDL do sistema [Cu-Cr-Cl], pelo método de coprecipitação a pH constante (pH 4,5 e em pH 10). Os resultados mostraram que em pH = 4,5 observa-se picos finos, resultantes de um espaçamento basal bem definido, provavelmente por este material conter apenas cloreto no domínio interlamelar, enquanto que em pH = 10 observou-se picos largos, provavelmente pela intercalação concomitante de íons hidroxila (ver fig. 9).

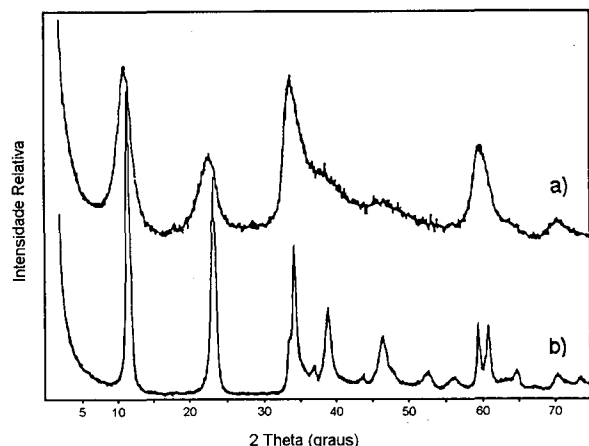


Figura 9. Padrões de raios-X no pó¹ para HDLs do sistema [Cu-Cr-Cl]: (a) preparado a pH 10; (b) preparado a pH 4,5.

2.2.3. Velocidade de Adição

Tanto no método de síntese do sal-óxido como por coprecipitação, a velocidade de adição é um fator que deve ser controlado para se obter HDLs com alta cristalinidade. Apesar de não haver estudos específicos sobre este fator, observa-se que são obtidos melhores resultados quando se faz esta adição lentamente e acompanhada de forte agitação. Como exemplo, Roy e colaboradores¹ prepararam um HDL por coprecipitação, onde a adição foi realizada a uma velocidade de 1 mL.h⁻¹ (tempo total de 48 horas), obtendo-se um HDL de cristalinidade razoável, sem a necessidade de qualquer tratamento posterior. Entretanto, em geral utiliza-se velocidades de adição muito superiores à indicada, em torno de 1 mL.min⁻¹.²

2.2.4. Aspectos Relacionados à Cristalização

Na maioria dos casos, a otimização do valor de pH e da velocidade de adição não é suficiente para produzir HDLs com alta cristalinidade. Nestes casos, um tratamento hidrotérmico, após a adição, muitas vezes acompanhado de um aumento na pressão, produz materiais mais cristalinos.

Num estudo sobre o efeito do tratamento hidrotérmico na cristalinidade de um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃], Reichle² mostrou que há um aumento na cristalinidade deste HDL conforme a temperatura do tratamento aumenta até 200 °C, sendo que acima desta obteve-se subprodutos em grande proporção.

Schutz e Biloen⁴⁹ mostraram a síntese de um HDL do sistema [Mg-Al-NO₃], pelo método de coprecipitação a pH variável, obtendo-se um material cristalino pelo tratamento hidrotérmico da suspensão obtida a 210 °C por 18 horas.

Os hidróxidos duplos lamelares contendo níquel(II) são particularmente difíceis de serem obtidos². Bish e Brindley⁵⁰ mostraram a síntese de um HDL do sistema [Ni-Al-CO₃] com alta cristalinidade, utilizando um tratamento hidrotérmico da

suspensão obtida por coprecipitação, à 200 °C sob 1500 bar por 10 dias. El Malki⁵¹ mostrou a preparação de um HDL do sistema [Ni-Cr-A^{m-}], onde A^{m-} = Cl⁻, CO₃²⁻ e SO₄²⁻, obtendo produtos de alta cristalinidade, quando foi realizado um tratamento hidrotérmico à 300 °C sob 1500 bar por 18 horas. Recentemente, Kooli e colaboradores³⁷ sintetizaram HDLs dos sistemas Mg-Cr-CO₃ e Ni-Cr-CO₃, com alta cristalinidade, utilizando-se condições muito mais brandas no tratamento hidrotérmico: 120 °C, por 48 horas, sem aplicação de pressão.

O tratamento hidrotérmico é também largamente empregado para se obter uma maior eficiência na substituição do ânion intersticial pela regeneração de um precursor calcinado. Este tratamento facilita a expansão do espaçamento basal^{43, 44, 45}.

3. PROPRIEDADES DAS ARGILAS ANIÔNICAS

3.1. Estabilidade Térmica

A hidrotalcita e seus similares sintéticos (sistema [Mg-Al-CO₃]) são os HDLs mais estudados quanto a sua estabilidade térmica^{52, 53}. Observa-se, tanto para o mineral natural quanto para materiais sintéticos, que existem faixas de temperatura onde certas espécies são decompostas. Estas faixas variam pouco de um material para outro. Em atmosfera inerte, tem-se a perda de água de hidratação em uma faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C. De 200 °C até cerca de 450 °C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um oxi-hidróxido duplo. De 450 °C até cerca de 600 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar.

Recentemente, Hibino e colaboradores⁵⁴ mostraram que esta sequência pode sofrer variações, conforme a razão entre os cátions. Para razões de M^{II}/M^{III} iguais ou superiores a 3 observa-se uma sequência idêntica a descrita anteriormente. Entretanto, para razões menores que 3, observou-se que quando um HDL sintético deste sistema foi tratado a 500 °C por 2 horas, a amostra conservou cerca de 20 a 30% do carbonato, que se decompõe em duas faixas distintas, uma delas com temperatura média (ou máximo de perda de CO₂) a 600 °C e outra a cerca de 900 °C.

Tsuji e colaboradores⁵⁵ mostraram a decomposição de uma série de HDLs do sistema [M^{II}-Al-CO₃], onde M^{II} = Mg, Ni, Zn, Cu e Co. Foi observado que a sequência de decomposição para estes sistemas é muito parecida com a observada para o sistema [Mg-Al-CO₃], com diferenças apenas nas faixas de temperatura. Entretanto, em alguns casos (principalmente onde M^{II} = Cu), pode-se diferenciar uma faixa distinta para a decomposição da primeira parte das hidroxilas.

Lal e Howe²⁹ estudaram a decomposição térmica de uma série de HDLs do sistema [Zn-Cr-A^{m-}]. Estes HDLs apresentaram uma sequência de decomposição muito similar à descrita para o sistema [Mg-Al-CO₃]. Os resultados mostraram que, para o caso dos ânions carbonato e nitrato interlamelares, a decomposição ocorreu em quatro faixas distintas, com o ânion interlamelar se decompondo em temperatura próxima a 300 °C. Para os HDLs contendo haletos, foi observado que a decomposição ocorre em três faixas distintas, com os ânions se decompondo em faixa de temperatura mais elevada que a anteriormente citada, coincidindo com a segunda região de decomposição das hidroxilas.

A decomposição térmica de um HDL do sistema [Mg-Al-(Fe(CN)₆)⁴⁻] foi estudada por Miyata e Hirose⁵⁶. Este ânion foi decomposto a 300 °C.

A decomposição térmica de HDLs contendo ânions polioxometalatos (V₁₀O₂₈⁶⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻)^{38, 39}, mostra que estes são estáveis em temperaturas até 500 °C. A grande estabilidade térmica destes ânions intercalados torna estes materiais de grande interesse, especialmente como catalisadores.

Através dos trabalhos existentes na literatura, conclui-se que a estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela (tipo de cátions). Entretanto, é observado que a densidade de carga da mesma lamela pode influenciar esta decomposição^{49, 52}. Este fato é atribuído ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion.

Para se determinar a estabilidade térmica dos HDLs, utiliza-se a análise termogravimétrica. Em estudo realizado por Reichle⁵³ sobre decomposição térmica de um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃], foram verificadas as seguintes variações nas propriedades do material com o aquecimento (ver fig. 10): (i) o HDL mantém sua estrutura cristalina até cerca de 270 °C, passando a coexistir com o óxido de magnésio a partir desta temperatura até 400 °C, onde é completamente decomposto (perda do carbonato); (ii) a quantidade de carbono na amostra (proveniente do carbonato) cai rapidamente a partir de 300 °C até 500 °C, mostrando a faixa onde ocorre a decomposição do carbonato; (iii) observa-se um grande aumento na área superficial e no volume de poros.

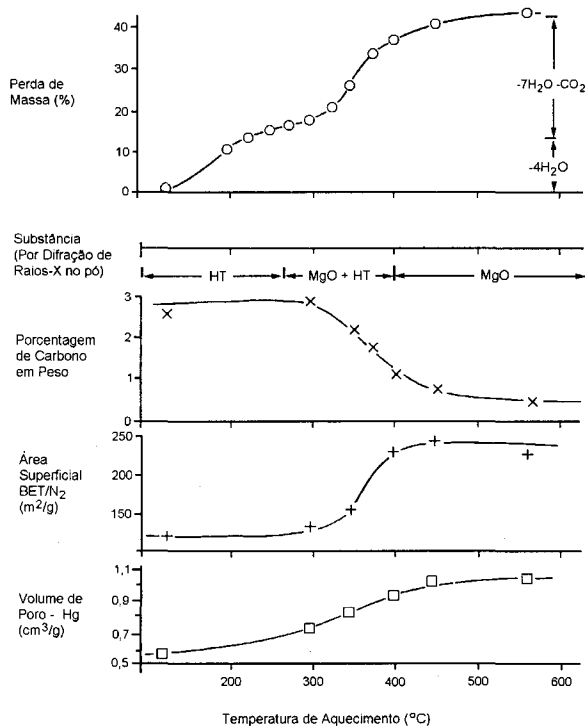


Figura 10. Variação nas propriedades com a decomposição térmica de um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃], preparado por coprecipitação e cristalizado a 65 °C por 18 horas⁵³.

Fuda e colaboradores⁵⁸ determinaram a decomposição térmica de um HDL do sistema [Zn-Cr-CO₃], tratando o material sólido em ar. Este estudo mostra a formação de cromo(VI) durante a decomposição nestas condições. Os resultados mostraram que a máxima quantidade de cromo(VI) ocorre na amostra quando esta é aquecida a 600 °C. Em temperaturas superiores (até 1000 °C) esta quantidade diminui. Este trabalho mostra que a decomposição térmica de HDLs, com o intuito de uma posterior regeneração para intercalação, deve ser feita em condições de atmosfera inerte, para evitar reações de oxidação, nos casos em que estas tenham possibilidade de ocorrer.

3.2. Capacidade de Troca Iônica

Apesar das argilas aniônicas se constituírem em uma das

principais classes de trocadores de ânions, são raros os trabalhos específicos sobre a quantificação da capacidade de troca iônica destes materiais. Esta capacidade é utilizada, quase que exclusivamente, para se realizar troca de ânions interlamelares com a intenção de preparar novos materiais.

Utilizando um HDL contendo Mg e Al, com nitrato intercalado, Tsuji e colaboradores⁵⁹ realizaram experimentos, onde se determinou a capacidade de troca do HDL através de um tratamento termodinâmico dos dados. A capacidade de troca deste nitrato com o carbonato foi determinada como sendo 3,09 meq/g.

3.3. Porosidade e Área Superficial

A porosidade e a área superficial dos HDLs, propriedades que estão intimamente ligadas, são de grande importância para a aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores.

Os valores de área superficial específica, encontrados na literatura para os HDLs normalmente estão em uma faixa de 50 a 80 m²/g. Raramente se encontram valores superiores a 80 m²/g. Entretanto, Reichle² preparou HDLs do sistema [Mg-Al-CO₃] com tratamento hidrotérmico em várias temperaturas diferentes (entre 65 °C e 300 °C), obtendo uma área superficial específica de 200 m²/g para a amostra que foi tratada hidrotérmicamente na menor temperatura utilizada; nas outras temperaturas foram obtidos HDLs com área superficial inferior, sendo que à 200 °C a área superficial específica foi de apenas 12 m²/g. Em trabalhos mais recentes^{28, 37} foram mostradas preparações de HDLs com área superficial específica pouco acima de 200 m²/g.

Como pode-se notar, o tratamento hidrotérmico é um dos fatores que afeta a área superficial dos HDLs. Outros fatores que têm influência na área superficial são o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na coprecipitação e no método do sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto.

Reichle e colaboradores⁵³ estudaram a porosidade de um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃], como preparado e calcinado a 450 °C. Para o material que não foi aquecido observou-se a existência de poros com diâmetros entre 75 e 300 Å. Com o aquecimento observou-se a formação de um grande número de poros entre 20 e 40 Å (ver fig. 11). No caso do material aquecido estes poros de pequeno raio correspondem a 60% da área superficial do material, o que mostra que o aquecimento do material até a formação do oxi-hidróxido duplo causa um expressivo aumento em sua área superficial.

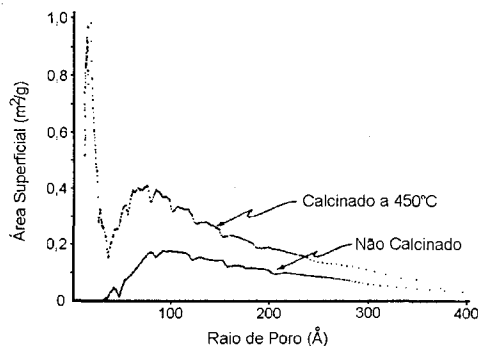


Figura 11. Área superficial (m²/g) vs. raio de poro (Å). Material cristalizado a 65 °C por 18 horas⁵³.

3.4. Propriedades Eletroquímicas

Lal e Howe⁶⁰ prepararam pastilhas prensadas de vários HDLs, com composição [Zn₂Cr(OH)₆]X.nH₂O, onde X = F⁻,

Cl⁻, Br⁻, I⁻, 1/2CO₃²⁻ e NO₃⁻. Estas pastilhas foram testadas quanto a condutividade iônica, em função da composição e da umidade relativa. A condutividade máxima observada foi para a amostra contendo cloreto, 10⁻³ S.cm⁻¹, a 17 °C. Para as demais amostras a condutividade ficou entre 10⁻³ e 10⁻⁴ S.cm⁻¹. Esta condutividade foi atribuída pelos autores a mobilidade dos ânions no interior da lamela. A amostra que mostrou a menor condutividade foi a que continha carbonato.

Indira e colaboradores²⁶, utilizando o eletrodo preparado conforme descrito na seção 2.1.4, em estudo por voltametria cíclica, observaram que no caso da adição de alumínio houve um aumento no potencial de pico em cerca de 50 mV (ou cerca de 10%), em relação ao obtido com o eletrodo de níquel/hidróxido de níquel. Este aumento no potencial foi atribuído a formação de um HDL na superfície do eletrodo. O mesmo efeito não foi observado para a adição de cromo(III) e ferro(III), pois nestes casos não houve a formação de um HDL. Este aumento é atribuído à estabilização, através do HDL, de uma estrutura similar à da forma α do hidróxido de níquel, que apresenta propriedades eletroquímicas melhores que a forma β , apesar desta última ser a mais estável.

4. UTILIZAÇÃO DAS ARGILAS ANIÔNICAS

4.1. Utilização como Catalisadores, Precursores ou Suporte para os Mesmos

As argilas aniônicas, tanto naturais como sintéticas, têm sido utilizadas como catalisadores heterogêneos, devido a grande superfície básica que apresentam. Estes materiais podem servir ainda como suporte para catalisadores, de duas formas diferentes: (i) o catalisador, na forma aniônica, pode ser adsorvido na superfície do material ou (ii) pode ser intercalado entre as lamelas do hidróxido duplo. Podem ainda servir de precursores para catalisadores, sendo que a forma mais comum de se preparar um catalisador a partir de um HDL, é através da calcinação deste, formando um oxi-hidróxido ou um óxido duplo, que normalmente apresenta uma superfície com área elevada e um grande número de sítios básicos.

Kruissink e colaboradores⁶¹ mostraram o uso de HDLs do sistema [Ni-Al-CO₃] como catalisadores para craqueamento da nafta na produção de metano. Martin e Pinnavaia⁴ realizaram um estudo sobre a reação de brometos de alquila com iodeto. O uso do iodeto intercalado entre lamelas de hidróxido duplo de zinco(II) e cromo(III) mostrou ótimos resultados na reação de troca do haleto, com a rápida transformação do brometo no iodeto de alquila correspondente, tanto em fase gasosa como em fase condensada (tolueno).

O uso de HDLs, ou compostos preparados a partir dos mesmos, como suporte para catalisadores foi destacado por Schaper e colaboradores⁶². Neste trabalho os autores testaram várias formas de se suportar catalisadores em argilas aniônicas, destacando a grande área superficial e estabilidade térmica que as mesmas podem apresentar, especialmente depois de calcinados. Os autores ainda concluíram que o HDL do sistema [Mg-Al-CO₃], quando calcinado a 450°C, produz um eficiente catalisador para a isomerização do 1-penteno.

Giannelis e colaboradores⁴⁷ intercalaram um complexo de rutênio ([Ru(BPS)₃]⁴⁺, onde BPS = 4,7-difenil-1,10-fenantrolinadissulfonato) entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Reações fotoquímicas foram realizadas com este complexo em solução e intercalado, rendendo resultados mais seletivos com o material intercalado.

Recentemente foi reportada a utilização de ftalocianinas de cobalto(II), intercaladas em HDLs, na oxidação catalítica do 2-mercaptoetanol produzindo dissulfetos⁶³. Apesar deste tipo de catalisador ser bastante interessante a nível acadêmico, os resultados mostraram que a utilização destas ftalocianinas em meio homogêneo foi mais eficiente que com a mesma intercalada.

Pinnavaia e colaboradores⁶⁴ suportaram um complexo de rutênio (Ru₃(CO)₁₂) em um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃]. Este material suportado foi utilizado como catalisador na reação de hidrogenação do monóxido de carbono. A reação tornou-se mais seletiva, rendendo como produto preferencial o metanol, com a utilização deste catalisador.

Ainda sobre a utilização de HDLs como suporte para catalisadores, dois trabalhos foram recentemente reportados sobre a utilização destes como suporte de óxidos de vanádio. No primeiro trabalho⁶⁵ foi realizada uma completa caracterização dos catalisadores (usando a hidrotalcita calcinada e esta mesma com várias porcentagens diferentes de óxido de vanádio suportado), e o estudo de sua atividade na reação de desidrogenação oxidativa do n-butano, com estudos detalhados sobre a especificidade do catalisador e o rendimento dos produtos desejados (1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno e butadieno) e dos subprodutos (CO e CO₂). A taxa de conversão do n-butano foi de 14,4 a 50,1%, de acordo com o catalisador utilizado e a seletividade (em relação à produção de alcenos), de 10 a 61%. No segundo trabalho⁶⁶, foram feitos estudos similares ao anterior, utilizando o mesmo tipo de catalisador suportado em diversas matrizes, entre elas os HDLs, para a mesma reação. Neste caso a hidrotalcita calcinada se mostrou como o pior suporte para o catalisador, pois este último quando suportado nas outras matrizes apresentou atividade catalítica superior.

Reichle e colaboradores^{53, 67} estudaram o efeito catalítico de HDLs de vários sistemas, após o aquecimento destes a 450 °C por 18 horas. Estes materiais foram usados como catalisadores na oligomerização da acetona, deuteriação da acetona e do tolueno, com grande eficiência, em sistema de reação contínua. Estes materiais foram ainda testados na catálise de reações como isomerização de olefinas e aromatização do 1,4-ciclohexadieno e limoneno, apresentando menor eficiência que nas reações anteriores. Estes trabalhos tiveram grande importância no estudo do emprego de HDLs como catalisadores, tendo sido citados na grande maioria dos trabalhos posteriores que tratam deste e de outros temas.

Corma e Martín-Aranda⁶⁸ utilizaram um HDL do sistema [Mg-Al-CO₃], calcinado a 450 °C, como catalisador na reação de condensação aldólica entre cetonas e malononitrilo. Utilizaram também, para estas mesmas reações, outros catalisadores (argilas catiônicas), obtendo resultados melhores com o HDL calcinado. Um material similar foi utilizado por Velu e Swamy⁶⁹ para catalisar a reação de alquilação do fenol com metanol.

Nos últimos dois anos, testes catalíticos envolvendo hidróxidos duplos lamelares, calcinados ou não, foram reportados para várias reações, podendo-se citar: formação seletiva de 2-hidroxi-3,3-bis(hidroxi-metil)-g-butirolactona a partir do formaldeído⁷⁰; isomerização do 1-buteno, que comparado com os resultados obtidos com outros catalisadores (zeólitas, óxidos metálicos), apresentou a melhor atividade catalítica entre os testados⁷¹; condensação de Claisen-Schmidt para produção de calconas e flavononas de interesse farmacêutico⁷²; cianossililação de compostos carbonílicos e abertura nucleofílica de anéis de oxiranos usando TMSCN⁺, com rendimentos na cianossililação maiores que 90%, em tempos de reação de 5 a 300 min, dependendo do substrato, e na abertura de anéis de oxiranos, rendimentos de 70 a 95%, em tempos de 0,5 a 3 horas⁷³; oxidação catalítica de alquil- e benzil-piridinas, com rendimentos entre 15 e 87%, dependendo do substrato⁷⁴; alquilação da 2,4-pentanodiona, mostrando elevados rendimentos acompanhados de alta especificidade nos produtos obtidos (chegando a 87% no produto desejado)⁷⁵; acoplamento do feniletileno a 1,4-difenilbuta-1,3-dieno em presença de hidróxido de sódio e oxigênio, com rendimento maior que 80%⁷⁶; decomposição do N₂O em processo contínuo, mostrando rendimentos muito altos (aproximando-se de 100%) quando a reação foi realizada em temperaturas elevadas (400 a 450 °C)⁷⁷.

Apesar destes testes terem sido realizados em sistemas e condições diferentes, e da análise dos dados ter sido realizada

de formas diferentes, pode-se constatar que a eficiência dos HDLs na catálise heterogênea é bastante elevada, sendo aplicável a uma grande variedade de reações.

4.2. Utilização como Adsorventes

A grande área superficial apresentada pelos HDLs torna-os adsorventes potenciais. Entretanto trabalhos específicos sobre adsorção em HDLs são raros, sendo que a maioria se resume a adsorção de gases.

Tsuji e colaboradores⁵⁵ mostraram a adsorção de CO₂ em HDLs de vários sistemas, obtendo resultados variados, conforme a composição. Miyata e Hirose⁵⁶ mostraram a adsorção de N₂, O₂, CO₂ e H₂ em um HDL do sistema [Mg-Al-(Fe(CN)₆)⁴⁻]. A adsorção preferencial de alguns dos gases foi observada, o que pode resultar no uso de HDLs para separação de gases, como na destilação do ar liquefeito.

Sobre a adsorção de substâncias em solução, dois trabalhos recentes são de grande importância. Um destes⁷⁸ trata da adsorção dos ânions (não protonado e mono-protonado) do diácido orgânico 5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxibenzenosulfônico, não se importando apenas com as isotermas de adsorção, mas utilizando a microscopia de força atômica "in situ" para analisar a estrutura do sistema adsorvente-adsorbato através da geração de imagens em nanoescala. Os resultados são apresentados na forma de um modelo para a adsorção deste ânion em compostos do tipo da hidrotalcita, revelando uma estrutura ordenada em relação aos átomos de magnésio e alumínio. O outro trabalho⁷⁹ trata da capacidade da hidrotalcita, sem calcinar e calcinada, em adsorver o 2,4,6-trinitrofenol, formulando um mecanismo para esta adsorção, tendo como base as isotermas obtidas, a análise por XRD e por FT-IR. Os autores sugerem ainda que o material calcinado pode ser usado em filtros para o adsorbato em questão, com fácil regenerabilidade.

Ainda utilizando técnicas que envolvem adsorção, Putyera e colaboradores⁸⁰ obtiveram dados relevantes sobre a heterogeneidade química da superfície dos HDLs, utilizando técnicas como a cromatografia reversa (utilizando n-alcenos e 2,2-dimetilalcenos como sondas moleculares) e a titulação potenciométrica dos sítios básicos.

4.3. Utilização como Aditivos para Polímeros

Nos últimos anos a aplicação de HDLs, em particular do sistema [Mg-Al-CO₃], como aditivos para polímeros tem recebido grande atenção. Contudo quase a totalidade dos trabalhos sobre este assunto estão na forma de patentes, dificultando ou inviabilizando o acesso aos dados.

A adição de HDLs a polímeros como PVC, polipropileno e ABS traz benefícios como maior estabilidade térmica, maior resistência a chama e maior estabilidade frente a radiação ultravioleta. Por enquanto o uso desta "carga mineral" nos polímeros, de forma comercial, se resume ao PVC.

4.4. Outras Utilidades

No campo medicinal, HDLs sintéticos do sistema [Mg-Al-CO₃], são potencialmente aplicáveis como antiácido estomacal.

Até o momento as propriedades eletroquímicas dos HDLs foram pouco exploradas. Contudo, na seção III.4 comentou-se a preparação de um eletrodo de níquel metálico, contendo em sua superfície um HDL. O eletrodo contendo apenas hidróxido de níquel em sua superfície é utilizado comercialmente em baterias de níquel-cádmio. Como o eletrodo preparado apresentou um potencial maior que seu similar contendo apenas hidróxido de níquel, este pode ser futuramente utilizado para confecção deste tipo de bateria.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares, baseada no empilhamento de camadas positivamente carregadas contendo no domínio interlamelar ânions e moléculas de água, confere a estes materiais características singulares. As camadas, do tipo da brucita, tem estrutura muito similar à dos α -hidróxidos metálicos. Desta forma estes compostos têm sido utilizados como uma forma de estabilizar este tipo de estrutura.

A mobilidade dos ânions no domínio interlamelar propicia a substituição destes por troca iônica em solução. Além disto, esta mesma propriedade confere condutividade elétrica a estes materiais no estado sólido.

Os elevados valores de área superficial específica e a boa estabilidade térmica apresentadas por estes materiais, desperta o interesse para aplicações dos mesmos como adsorventes e catalisadores. No campo da catálise existe mais um fator a ser acrescentado: as argilas aniônicas, especialmente quando calcinadas a uma temperatura adequada, apresentam uma superfície com sítios básicos de força moderada. Esta propriedade possibilita que reações, que são normalmente catalisadas por base em meio homogêneo, se tornem muito mais específicas quando catalisadas por HDLs em meio heterogêneo.

Com a intensificação dos estudos sobre estes materiais a partir de meados da década de 1980, estão sendo descobertas novas propriedades e aplicações dos mesmos, como por exemplo no campo da eletroquímica. É bastante comum encontrar trabalhos atuais na literatura, tratando da síntese e caracterização de HDLs, com atenção especial para a obtenção de materiais com alta cristalinidade, pureza de fase e altos valores de área superficial específica.

O grande número de trabalhos apresentados sobre a utilização de HDLs como catalisadores e suporte para catalisadores pode demonstrar o grande interesse atual da aplicação destes materiais neste campo.

Além dos trabalhos aqui citados, existe uma grande quantidade de trabalhos na forma de patentes, cujo acesso é mais difícil. A grande maioria destes trabalhos, trata da aplicação dos hidróxidos duplos lamelares como catalisadores, adsorventes e aditivos para polímeros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro e pela bolsa de mestrado concedida a E. L. C.

REFERÊNCIAS

1. Roy, A. de; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. P.; *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*; Ocelli, M. L. and Robson, H. E.; *Synthesis of Microporous Materials*, 1. ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, vol. 2, cap. 7, pp. 108-169
2. Reichle, W. T.; *Solid State Ionics* **1986**, 22, 135.
3. Feitknecht, W.; *Helv. Chim. Acta* **1938**, 21, 766.
4. Martin, K. J.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 541.
5. Lal, M.; Howe, A. T.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 15, 737.
6. Allmann, R.; *Acta Cryst.* **1968**, B24, 972.
7. El Malki, K.; Roy, A. de; Besse, J. P.; *Nanostruct. Mater.* **1993**, 2, 167.
8. Depège, C.; Forano, C.; Roy, A. de; Besse, J. P.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **1994**, 244, 161.
9. Brindley, G. W.; Kikawa, S.; *Am. Miner.* **1979**, 64, 836.
10. Kuma, K.; Paplawsky, W.; Gedulin, B.; Arrhenius, G.; *Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals; 9th International Conference on Origins of Life*, Praga, 1989.

11. Taylor, R. M.; *Clay Minerals* **1984**, *19*, 591.
12. Miyata, S.; Kumura, T.; *Chem. Lett.* **1973**, 843.
13. Carrado, K. A.; Kostapapas, A.; *Solid State Ionics* **1988**, *26*, 77.
14. Serna, C. J.; Rendon, J. L.; Iglesias, J. E.; *Clays Clay Miner.* **1982**, *30*, 180.
15. Chisem I. C.; Jones, W.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1737.
16. Twu, J.; Dutta, P. K.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7863.
17. Kooli, F.; Kosuge, K.; Hibino, T.; Tsunashima, A.; *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 2769.
18. Morpurgo, S.; Jacono, M. L.; Porta, P.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 197.
19. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 50.
20. Ookubo, A.; Ooi, K.; Hayashi, H.; *Langmuir* **1993**, *9*, 1418.
21. Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 265.
22. Ulibarri, M.; Labajos, F. M.; Rives, V.; Trujillano, R.; Kagunya, W.; Jones, W.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*(12), 2592.
23. Grosso, R. P.; Suib, S. L.; Weber, R. S.; Schubert, P. F.; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 922.
24. Kooli, F.; Jones, W.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6237.
25. Demourgues-Guerlou, L.; Braconnier, J. J.; Delmas, C.; *J. Solid State Chem.* **1993**, *104*, 359.
26. Indira, L.; Dixit, M.; Kamath, P. V.; *J. Power Sources* **1994**, *52*, 93.
27. Indira, L.; Kamath, P. V.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1487.
28. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F.; *Langmuir* **1996**, *12*, 189.
29. Lal, M.; Howe, A. T.; *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 368.
30. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
31. Mousty, C.; Therias, S.; Forano, C.; Besse, J. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *374*, 63.
32. Depège, C.; El Metoui, F. Z.; Forano, C.; Roy, A. de; Dupuis, J.; Besse, J. P.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 952.
33. Schöllhorn, R.; Otto, B.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1222.
34. Lopez-Salinas, E.; Tomita, N.; Matsui, T.; Suzuki, E.; Ono, Y.; *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 397.
35. Bish, D. L.; *Bull. Minéral.*, **1980**, *103*, 170.
36. Carlino, S.; Hudson, M. J.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 99.
37. Kooli, K.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5122.
38. Drezdzon, M. A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.
39. Twu, J.; Dutta, P. K.; *J. Catalysis* **1990**, *124*, 503.
40. Ulibarri, M.; Labajos, F. M.; Rives, V.; Kagunya, W.; Jones, W.; Trujillano, R.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *244*, 167.
41. Shouldice, G. T. D.; Choi, P. Y.; Koene, B. E.; Nazar, L. F.; Rudin, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1409.
42. Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2393.
43. Chibwe, K.; Valim, J. B.; Jones, W.; The synthesis and catalytic applications of layered double hydroxides; *Symposium on New Catalytic Materials and Techniques*, American Chemical Society, Miami Beach Meeting, 1989, 507.
44. Valim, J. B.; Kariuki, B. M.; King, J.; Jones, W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *211*, 271.
45. Barloy, L.; Lallier, J. P.; Battioni, P.; Mansuy, D.; Piffard, Y.; Tournoux, M.; Valim, J. B.; Jones, W.; *New J. Chem.* **1992**, *16*, 71.
46. Kagunya, W.; Chibwe, M.; Jones, W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *244*, 155.
47. Giannelis, E. P.; Nocera, D. G.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 203.
48. Valim, J. B.; *Tese de Doutorado*, IQ-UNICAMP, 1988.
49. Schutz, A.; Biloen, P.; *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 360.
50. Bish, D. L.; Brindley, G. W.; *Am. Miner.* **1977**, *62*, 458.
51. El Malki, K.; Synthèse et caractérisation de nouveaux hydroxydes doubles lamellaires. Etude des échanges anioniques et de la réticulation. Etude des propriétés életriques et magnétiques; 1991, Université Blaise Pascal, *Thèse d'Université*.
52. Valcheva-Traykova, M. L.; Davidova, N. P.; Weiss, A. H.; *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 2157.
53. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S.; *J. Catalysis* **1986**, *101*, 352.
54. Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A.; *Clays Clay Miner.* **1995**, *43*, 427.
55. Tsuji, M.; Mao, G.; Yoshida, T.; Tamaura, Y.; *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1137.
56. Miyata, S.; Hirose, T.; *Clays Clay Miner.* **1978**, *26*, 441.
57. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1975**, *23*, 369.
58. Fuda, K.; Suda, K.; Matsunaga, T.; *Chem. Lett.* **1993**, 1479.
59. Tsuji, M.; Mao, G.; Tamaura, Y.; *Clays Clay Miner.* **1992**, *40*, 742.
60. Lal, M.; Howe, A. T.; *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 377.
61. Kruissink, E. C.; van Reijnen, L. L.; Ross, J. R. H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, *77*, 649.
62. Schaper, H.; Berg-Slot, J. J.; Stork, W. H. J.; *Appl. Catal.* **1989**, *54*, 79.
63. Iliev, V. I.; Ileva, A. I.; Dimitrov, L.D.; *Appl. Catal.* **1995**, *126A*, 333.
64. Pinnavaia, T. J.; Rameswaran, M.; Dimotakis, E. D.; Giannelis, E. P.; Rightor, E. G.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, *87*, 227.
65. Nieto, J. M. L.; Dejoz, A.; Vazquez, M. I.; *Appl. Catal.* **1995**, *132A*, 41.
66. Blasco, T.; Nieto, J. M. L.; Dejoz, A.; Vázquez, M. I.; *J. Catalysis* **1995**, *157*, 271.
67. Reichle, W. T.; *J. Catalysis* **1985**, *94*, 547.
68. Corma, A.; Martín-Aranda, R. M.; *Appl. Catal.* **1993**, *105*, 271.
69. Velu, S.; Swamy, C. S.; *Appl. Catal.* **1994**, *119*, 241.
70. Mizutani, T.; Miki, Y.; Nakashima, R.; Fujita, H.; Ogoshi, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 425.
71. Berés, A.; Hannus, I.; Kiricsi, I.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *56*, 55.
72. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Primo, J.; *J. Catalysis* **1995**, *151*, 60.
73. Choudary, B. M.; Narender, N.; Bhuma, V.; *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 2829.
74. Choudary, B. M.; Narender, N.; Bhuma, V.; *Ind. J. Chem.* **1996**, *35B*, 281.
75. Cativiela, C.; Figueras, F.; García, J. I.; Mayoral, J. A.; Zurbano, M. M.; *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1745.
76. Auer, S. M.; Schneider, M.; Baiker, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *20*, 2057.
77. Armor, J. N.; Braymer, T. A.; Farris, T. S.; Li, Y.; Petrocelli, F. P.; Weist, E. L.; Kannan, S.; Swamy, C. S.; *Appl. Catal. B* **1996**, *7*, 397.
78. Cai, H.; Hillier, A. C.; Franklin, K. R.; Nunn, C. C.; Ward, M. D.; *Science* **1994**, *266*, 1551.
79. Hermosín, M. C.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Cornejo, J.; *Water Res.* **1994**, *30*, 171.
80. Putyera, K.; Jagiello, J.; Badosz, T. J.; Schwarz, J. A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1243.