



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

CAROLINE SILVA DE MATOS

**Hidróxidos duplos lamelares como precursores de nanopartículas
metálicas e nanoestruturas de carbono**

VERSÃO CORRIGIDA DA TESE CONFORME RESOLUÇÃO CoPGr 5890

O ORIGINAL SE ENCONTRA DISPONÍVEL NA SECRETARIA DE PÓS-GRADUAÇÃO DO IQ-USP

SÃO PAULO
DATA DO DEPÓSITO NA SPG:
19/02/2020

CAROLINE SILVA DE MATOS

**Hidróxidos duplos lamelares como precursores de nanopartículas
metálicas e nanoestruturas de carbono**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutora em Química*

Orientadora: *Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino*

Co-orientador: *Prof. Dr. Koiti Araki*

**SÃO PAULO
2020**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

d425h de Matos, Caroline Silva
Hidróxidos duplos lamelares como precursores de nanopartículas metálicas e nanoestruturas de carbono / Caroline Silva de Matos. - São Paulo, 2020.
175 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Constantino, Vera Regina Leopoldo
Coorientador: Araki, Koiti

1. hidróxidos duplos lamelares. 2. compostos de intercalação. 3. pirólise. 4. nanoestruturas de carbono. 5. nanopartícula. I. T. II. Constantino, Vera Regina Leopoldo, orientador. III. Araki, Koiti, coorientador.

Dedico este trabalho a Vanessa Yumi Sakai. Não por ter você ter partido, *amiga*, mas por ter sempre vindo a mim com a sua amizade inigualável.

Agradecimentos

Mãe e pai, foi com trabalho árduo que vocês me ajudaram a construir e realizar o sonho de um dia estudar em uma universidade pública. Eu quero agradecer pelo exemplo de resiliência, honestidade e amor que vocês sempre foram. Pelo apoio em todas as minhas decisões e incentivo constante. À Karine, que não sei em que momento deixou de ser a *Coisa Chata* para se tornar uma companheira, um ser humano incrível com ideias tão claras, palavras certas e criatividade incomparável. Você é fonte de inspiração! Ao Mike, por ter sido o cachorro mais dócil e bobão que existiu, ajudando a aliviar qualquer preocupação.

Ao Felipe, que divide comigo uma relação definida pela parceria e amor. Muito obrigada pelo seu apoio, pela sua sensibilidade e compreensão. Se hoje eu consigo me comunicar melhor com as pessoas e confiar um pouco mais em mim, isso, sem dúvidas, se deve a você. Obrigada por ser uma pessoa tão divertida, pelas reflexões, por nossos códigos secretos (tsi tsi). À Zizi e à Dona Ermelinda, que me acolheram com tanto carinho na sua família.

À professora Vera Constantino, por todo o aprendizado ao longo desses anos, por ter aceitado ser minha mãe científica e pela paciência que teve que exercitar algumas vezes. Ao professor Koiti Araki por me receber em seu laboratório e por todas as oportunidades de aprendizado.

Aos colegas de laboratório que ao longo desses anos fizeram parte dessa jornada e com os quais aprendi (e me diverti) muito: Alfredo, Amanda (Amido), Ana Carolina, Ana Mangoni, Bruna, Danilo, Felipe Nunes (Alemão), Fernandô, Gustavo Perotti, Jéssica Bortotti, Lister, Lucas (Soxhlet), Mayara, Paulo Augusto, Thiago Monteiro e Vaeudo.

À Dra. Camélia Matei Ghimbeu por ter me recebido em seu grupo de pesquisa no *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse* e por ter contribuído com seus questionamentos perspicazes e discussões proveitosas. À Profa. Jocelyne Brendlé por ter catalisado a oportunidade de realizar o estágio sanduíche. Aos colegas que foram apoio nos momentos mais difíceis longe de casa: Bénédicte, Adrian e Kawthar. À Sirine, por dividir comigo o desafio de tentar entender eletroquímica e pelas tentativas frustradas e divertidas de me ensinar árabe. À Alessandra pelas jogatinas, lágrimas e doces compartilhados.

A todos os meus amigos. Àqueles que eu não vejo faz um tempo, mas que sempre carrego com muito carinho: Andréia Xisto, Daniela, Leonardo e Tarso. Àqueles que me acolheram com carinho maternal e foram suporte em momentos essenciais: Dessie e Matilte. Aos meus amigos que me acompanham desde a graduação, compartilhando listas de cálculo, pentelhices na IC e incontáveis risadas: Laura e Paulo. À Karina, por ser um exemplo de foco, racionalidade, e ao mesmo tempo, cuidado e carinho. À Débora pela sua alegria, pelo valor que dá às relações humanas, pelo desejo de compartilhar sorrisos e lágrimas, e por ter nos dado o Emanuel.

À Michele, por todo o carinho que sempre demonstrou desde os primeiros ensinamentos na iniciação científica. Obrigada por ter me ensinado tanto, por sempre ter me incentivado, pelas conversas e conselhos francos. Saiba que você sempre foi e será uma das minhas referências. Ao Rafael, por ter compartilhado comigo essa incrível jornada no mundo dos HDLs e do carbono. Obrigada pelas críticas valiosíssimas, pelas inúmeras vezes que você me orientou, e pela amizade fortemente construída. Aqui, um agradecimento especialíssimo para você que adora superlativos.

Aos meus amigos que me deram toda a força que eu precisava durante a realização deste trabalho. À Denzinha, por ser uma companheira para todas as horas, pelo seu carinho e preocupação. Ao Vagner, pelo inspirador desejo de sempre fazer melhor, pelas risadas incontáveis e refeições que você fingiu preparar. Obrigada Querido! Ao meu irmão de coração, Victor. Obrigada Migo, por se tão necessário... Desde seus conselhos certos até as piadas mais ácidas. Sou grata pela amizade (extremamente) sincera da qual compartilhamos. À Mariana, que é uma das pessoas mais incríveis que existe. Obrigada pelo apoio nos momentos mais difíceis, por me dar a mãozinha e me acolher de maneira tão carinhosa. Por compartilharmos momentos de superação, amor e cuidado.

À *Little* Vanessa por tudo. Por ter tocado a minha vida de maneira tão especial e ter me ensinado tanto. Você sempre ressaltou como não era boa em expressar sentimentos, mas você estava enganada. Cada gesto altruísta, cada conselho, cada vez que você estava disposta a ouvir e apoiar, demonstrava seu carinho. Você vai estar pra sempre em uma lágrima de saudade ou na alegria de uma lembrança. Obrigada!

Aos Nerds mais Problemáticos que poderiam existir: Andy, Best, Leonardo, Carine, Luna, Robson, Tomaz, Shito, Vinicio, Nahanna, Pam e Vitinho.

Aos meus amigos espalhados pelo IQ, por tantos momentos de descontração: Aninha, Cléia, Pai, Jake, Luidgi e Miguel, Raphael Bacil, Laís e Ronaldo, Lucas (muito obrigada por todas as formas diferentes de apoio: abraços fofinhos, café maravilhoso, refeições pro corpo e pra alma); e Fábio (sim Fábio, estou te julgando!).

A todas as professoras e a todos os professores que compartilharam um pedacinho de conhecimento comigo. Obrigada pelo carinho que ensinam e pelo incentivo! Em especial, às professoras Cláudia Dutra e Dasy Miyatake e ao professor

Wilson Plens; a você Marcinho, por tornar as aulas de eletrônica tão interessantes e por ser um grande amigo, mesmo ao me trancar em salas de aula; à Cátia, por ser a primeira a me apresentar a nanociência.

Aos professores da graduação, que sempre foram uma inspiração e exemplos: Gianluca Azzellini, Mauro Bertotti, Thiago Paixão e Zara Abud.

Aos professores Jivaldo do Rosário Matos, Paola Corio e Lucas Carvalho Veloso Rodrigues pelas sugestões na banca de qualificação.

Às professoras Márcia Temperini, Ana Maria da Costa Ferreira e Sílvia Agostinho pela colaboração. Aos professores Marcia Fantini e Antonio Domingues dos Santos por disponibilizarem a infraestrutura de seus laboratórios para a realização deste trabalho.

Aos técnicos que auxiliaram de maneira ímpar: Alceu, Armando, Efigênia, Sérgio Romero e Tarsis. Em especial à Cida e ao Ricardo pelo convívio agradável e amizade.

A todos os funcionários do IQ por todo o suporte.

Às agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes PROEX 0487/1328746), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2011/50318-1, 2014/04816-8 e 2018/15201-5) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 305446/2017-7) pelo apoio financeiro.

“Sonhar o sonho impossível
Combater o inimigo imbatível
Suportar com dor insuportável
Correr onde os corajosos não ousam ir

Corrigir a injustiça iníqua
Ser melhor do que você é agora
Tentar quando seus braços estão muito cansados
Alcançar a estrela inalcançável

Esta é a minha missão, seguir aquela estrela
Não importa quão sem esperança, não importa quão longe
Estar disposta a dar quando não há mais nada a ser dado
Estar disposta a morrer para que a honra e a justiça possam viver
E eu sei que se eu for fiel a esta missão gloriosa
Que o meu coração vai ficar tranquilo e calmo quando eu descansar

E o mundo será melhor por isto
Aquela mulher, desprezada e coberta de cicatrizes,
Ainda lutava com a sua última gota de coragem
Para alcançar a estrela inacessível”

Joe Darion e Mitchell Leigh

Tradução adaptada de The Impossible Dream (The Quest)

RESUMO

de Matos, C.S. **Hidróxidos duplos lamelares como precursores de nanopartículas metálicas e nanoestruturas de carbono**. 2020. 175p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais cuja versatilidade química em termos da composição das lamelas e das espécies que podem ser intercaladas, permite modular suas propriedades para atingir uma ampla gama de aplicações. Neste contexto, os HDLs contendo metais de transição nas lamelas se destacam devido a sua atividade catalítica e eletroquímica, além de, quando intercalados com espécies orgânicas, catalisarem o crescimento de nanoestruturas de carbono a partir da sua decomposição térmica.

No presente trabalho, foram avaliadas as sínteses de HDLs com razão molar Ni/Al (R) variando de 2 a 4, intercalados com ânions derivados dos ácidos tereftálico (TA) e 2-aminotereftálico (ATA), e com o polímero carboximetilcelulose (CMC). Estudou-se a decomposição térmica dos materiais e seu potencial como precursores na síntese de compósitos contendo estruturas carbonáceas, óxidos e/ou partículas metálicas.

A variação de R para os sistemas HDL-TA e HDL-ATA afeta principalmente sua composição química e a estrutura, uma vez que a diminuição na densidade de carga das lamelas (carga nm^{-2}) com o aumento de R favorece a mudança na disposição dos ânions, de perpendiculares a paralelos, com relação às lamelas. Apesar disso, não foram observadas mudanças significativas nos espectros vibracionais (infravermelho e Raman) e no comportamento térmico dos materiais. A pirólise de HDL-TA ou HDL-ATA com R igual a 2 em temperaturas acima de 600 °C resultou no consumo dos ânions orgânicos a partir das reações de (i) decomposição térmica, que levam à formação de óxidos de carbono (CO e CO₂) e compostos aromáticos voláteis; (ii) redução do níquel, onde as espécies carbonáceas atuam como agentes redutores.

Por sua vez, a caracterização dos sistemas HDL-CMC indicou o confinamento das cadeias poliméricas nas matrizes lamelares, embora uma fração não intercalada de polímero envolva as partículas de HDL. Observa-se ainda que a diminuição na densidade de carga ocasiona uma segregação mais evidente de uma fase intercalada com íons cloreto. A pirólise do HDL com R igual a 2 em temperaturas superiores a 600

°C levou a materiais contendo níquel metálico (Ni-NPs) e estruturas carbonáceas. Os resultados revelaram a presença de Ni-NPs esféricas, homogeneamente dispersas em uma matriz carbonácea e recobertas por estruturas grafiticas. No entanto, em temperaturas de pirólise acima de 800 °C, as partículas perdem a sua homogeneidade, devido a sua migração e coalescência. Ademais, com o aumento da temperatura de pirólise, as estruturas heterogêneas de carbono são convertidas em formas grafiticas mais ordenadas, como nanofitas e nano-onions, evidenciando a grafitização catalítica promovida pelas nanopartículas metálicas.

Em suma, a pirólise do HDL-CMC levou à obtenção de nanocompósitos baseados em nanopartículas de níquel e nanoformas grafiticas de carbono. Neste sentido, a temperatura se mostrou um fator fundamental, uma vez que influencia a reação carbotérmica e os processos de grafitização e coalescência. Enquanto as nanopartículas metálicas catalisam a grafitização do carbono, a camada formada ao seu redor protege as nanopartículas de agregação, preservando sua homogeneidade em tamanho, forma e distribuição.

Palavras-chave: hidróxidos duplos lamelares, compostos de intercalação, pirólise, nanoestruturas de carbono, nanopartícula, carboximetilcelulose.

ABSTRACT

de Matos, C.S. **Layered double hydroxides as precursors of metallic nanoparticles and carbon nanostructures**. 2020. 175p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Layered double hydroxides (LDHs) are materials which chemical versatility regarding layer composition and intercalated species allows the control of properties aiming a wide range of applications. In this way, LDHs based in transition metals are highlighted due to their catalytic and electrochemical activities, besides catalyze the growth of carbon nanostructures through thermal decomposition matrices with organic species intercalated.

In this work, it was evaluated the synthesis of LDHs with Ni/Al molar ratio (R) between 2 and 4, intercalated with anions derived from terephthalic (TA) and 2-aminoterephthalic acids (ATA), and carboxymethylcellulose (CMC) polymer. It has been studied the thermal decomposition of these materials and their potential as precursors in the synthesis of composites based in carbonaceous structures, oxides and/or metallic particles.

The changing in R values for LDH-TA and LDH-ATA systems modifies its chemical composition and structure, once the decreasing in layers charge density (charge nm⁻²) with increasing R favors a change in anions arrangement (from perpendicular to parallel) in relation to the layers. Despite this, significative changes were not observed in vibrational spectra (infrared and Raman) and thermal behavior of the materials. The pyrolysis of LDH-TA and LDH-ATA (R equal to 2) in temperature values above 600 °C has resulted in the organic species complete decomposition due to (i) thermal decomposition leading to formation of carbon oxides (CO and CO₂) and volatile aromatic compounds; and (ii) carbonaceous species acting as reducing agents in nickel reduction.

In turn, LDH-CMC systems characterization has indicated the successful entrapment of polymeric chains into layered matrices, although a moiety of non-intercalated polymer involves the LDH particles. It is still observed that layer charge density decrease causes the segregation of LDH phase intercalated with chloride anions. Pyrolysis of LDH-CMC with R equal 2, in temperature values above 600 °C has led to

materials containing metallic nickel nanoparticles (Ni-NPs) and carbonaceous structures. The results reveal the presence of spherical Ni-NPs homogeneously dispersed into a carbonaceous matrix and surrounded by graphitic structures. However, in pyrolysis temperatures above 800 °C, particles homogeneity is lost due to their migration and coalescence processes. Furthermore, under pyrolysis temperature increasing, heterogeneous carbon structures were converted in more ordered graphitic forms, as nanoribbons and nano-onions, evidencing catalytic graphitization promoted by metallic nanoparticles.

Essentially, LDH-CMC pyrolysis has produced nanocomposites based on nickel nanoparticles and graphitic carbon nanoforms. In this regard, the pyrolysis temperature is a pivotal parameter, once it influences carbothermal reaction and graphitization and coalescence processes. While the metallic nanoparticles catalyze carbon graphitization, the shell surrounding the Ni-NPs protects them against aggregation, preserving their homogeneity in size, shape and distribution.

Keywords: layered double hydroxides, intercalation compounds, pyrolysis, carbon nanostructures, nanoparticle, carboxymethylcellulose.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática das estruturas octaédricas formadas pelos cátions metálicos e íons hidroxila e de um HDL intercalado com íons Cl⁻. 26
- Figura 2.** Rotas sintéticas para a preparação de compósitos baseados em HDLs e nanoestruturas de carbono (nanocarbonos). Adaptado da referência 29. 37
- Figura 3.** Representação esquemática do aparato utilizado para a síntese dos hidróxidos duplos lamelares, destacando: o funil com a solução de sais (**A**) com gotejamento da solução controlado manualmente; balão de três bocas contendo o meio reacional (**B**); funil de adição contendo a solução de hidróxido de sódio (**C**); eletrodo de vidro para monitoramento do pH (**D**); titulador automático que recebe a leitura do pH e controla a adição de base (**E**); e fluxo de nitrogênio indicado pelas setas vermelhas (**F**). 44
- Figura 4.** Esquema representativo do posicionamento do cadinho no forno tubular, destacando o fluxo de gás nitrogênio e o confinamento da amostra em atmosfera rica nos gases de decomposição. 50
- Figura 5.** Estrutura do ácido tereftálico. As dimensões da molécula foram estimadas utilizando o software ChemDraw®. 56
- Figura 6.** Estrutura do ácido 2-aminotereftálico. As dimensões da molécula foram estimadas utilizando o software ChemDraw®. 57
- Figura 7.** Difractogramas de raios X dos HDLs intercalados com íons cloreto, tereftalato (a) e 2-aminotereftalato (b). 60
- Figura 8.** Representação esquemática da orientação dos ânions tereftalato em relação à lamela: perpendicular (a), inclinado (b) e paralelo (c). 63
- Figura 9.** Espectros FTIR dos HDLs intercalados com íons cloreto, tereftalato (a) e 2-aminotereftalato (b). 68
- Figura 10.** Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 514 \text{ nm}$) dos HDLs intercalados com íons cloreto (a), tereftalato (b) e 2-aminotereftalato (c). 73
- Figura 11.** Curvas TG, DTG, DSC e MS do Ni₂Al-Cl (a) e do ácido tereftálico (b). 76
- Figura 12.** Curvas TG, DTG-DSC e MS da série de compostos HDL-TA. 78
- Figura 13.** Curvas TG, DTG, DSC e MS do ácido 2-aminotereftálico. 81
- Figura 14.** Curvas TG, DTG-DSC e MS da série de compostos HDL-ATA. 82
- Figura 15.** Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 633 \text{ nm}$) do Ni₂Al-TA (a) e do Ni₂Al-ATA (b) pirolisados em diversas temperaturas. 85
- Figura 16.** Curva MS do fragmento m/z 78 correspondente à saída de C₆H₆ (benzeno) nos ensaios de análise térmica das séries de compostos HDL-TA e HDL-ATA. 87

Figura 17. Difrátogramas de raios X dos produtos de pirólise do Ni ₂ Al-ATA em 600 e 1000 °C.	88
Figura 18. Diagrama de Ellingham contendo as curvas de oxidação de níquel metálico, carbono e monóxido de carbono. Adaptado da referência ⁵⁰ . Os valores indicados de ΔG ⁰ correspondem às possíveis reações de redução do óxido de níquel (Equações 7 a 9).	89
Figura 19. Estrutura da β-D-glicose, com indicação dos grupos hidroxila que reagem para formação da ligação glicosídica (a) e unidade de repetição da celulose, com indicação das hidroxilas que podem reagir em reações de funcionalização.	93
Figura 20. Difrátogramas de raios X dos HDLs com diferentes razões molares Ni/Al intercalados com o polímero CMC. As reflexões indicadas em laranja se referem à fase secundária de HDL-Cl.....	97
Figura 21. Espectros FTIR do sal sódico de CMC e dos HDLs intercalados com o polímero.	100
Figura 22. Espectros Raman do Na-CMC e do Ni ₂ Al-CMC-TT em diferentes comprimentos de onda de excitação (λ _{excitação}).....	102
Figura 23. Curvas TG-DTG e DSC-MS da Na-CMC.	103
Figura 24. Curvas TG, DTG-DSC e MS da série de compostos HDL-CMC.	105
Figura 25. Espectros Raman do Ni ₂ Al-CMC-TT pirolisado em diversas temperaturas, registrados com comprimento de onda de excitação (λ _{excitação}) de 633 (a) ou 532 nm (b).	109
Figura 26. Difrátogramas de raios X do Ni ₂ Al-CMC-TT pirolisado em diversas temperaturas.	114
Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Ni ₂ Al-CMC-TT (a) e dos respectivos materiais pirolisados a 600 (b), 700 (c), 800 (d) e 1000 °C (e). A magnificação está indicada no canto superior direito de cada imagem.....	116
Figura 28. Micrografia do Ni ₂ Al-CMC-TT pirolisado em 1000 °C (a) e respectivos espectros EDS (b).	117
Figura 29. Difrátograma de raios X do HDL-CMC precursor.	120
Figura 30. Curvas TG-DTG e DSC-MS do HDL-CMC.	121
Figura 31. Difrátogramas de raios X do HDL-CMC (a) e do HDL-Cl (b) registrados sob aquecimento (atmosfera de He). Os valores de tamanho de cristalito (τ) foram calculados usando os planos (200) para ambas as fases de Ni e NiO. *sinal referente ao porta amostras	123

Figura 32. Amostras após análise por difratometria de raios X sob aquecimento. HDL-Cl (a) and HDL-CMC (b).....	125
Figura 33. Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$) das séries de materiais pirolisados HDL-CMC-X (a) e Na-CMC-X (b).....	126
Figura 34. Representação da trajetória de amorfização proposta por Ferrari e Robertson, ¹⁵¹ indicando a dependência da posição da banda G e da intensidade relativa I_D/I_G , utilizando comprimento de onda de excitação na região do visível, com o estágio de amorfização.....	128
Figura 35. Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$) dos materiais pirolisados em diversas temperaturas a partir do HDL-Cl.	132
Figura 36. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais pirolisados a partir do HDL-CMC (a) e do Na-CMC (b). Gráfico <i>inset</i> mostra isoterma correspondente ao Na-CMC-1000.....	133
Figura 37. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais da série Na-CMC-X.	136
Figura 38. Difratogramas de raios X da série de materiais Na-CMC-X.	137
Figura 39. Difratogramas de raios X das séries de materiais HDL-CMC-X (a) e HDL-Cl-X (b). <i>Inset</i> mostra região expandida dos difratogramas dos materiais HDL-CMC-X..	140
Figura 40. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a série de materiais pirolisados a partir do HDL-CMC de 500 a 800 °C.	142
Figura 41. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do HDL-CMC-1000.	145
Figura 42. Curvas de magnetização da série de materiais HDL-CMC-X. Os valores de magnetização foram normalizados pela massa total de cada material. <i>Inset</i> mostra região expandida das curvas de magnetização.....	146
Figura 43. Curvas TG da série de materiais HDL-CMC-X, registradas em atmosfera de ar sintético.	151
Figura 44. Difratogramas de raios X dos resíduos dos ensaios de análise térmica em atmosfera oxidativa dos materiais da série HDL-CMC-X. <i>Inset</i> mostra região expandida dos difratogramas.	152
Figura 45. Quantidade estimada dos principais componentes da série de materiais HDL-CMC-X em função da temperatura de pirólise.	153
Figura 46. Esquema representativo da pirólise do HDL-CMC, ilustrando: a estrutura desidratada (a); início da decomposição produzindo Ni-NPs, óxidos mistos e estruturas carbonáceas amorfas (b); crescimento das Ni-NPs e progressão do processo de	

carbonização da CMC (c); e compósito final contendo principalmente partículas maiores de níquel e nanoestruturas de carbono (d)..... 155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Possíveis combinações de cátions metálicos na estrutura do HDL (células coloridas). Células roxas indicam HDLs com atividade catalítica para crescimento de nanoestruturas de carbono. Adaptado da referência 29.....	28
Tabela 2. Reagentes empregados nas sínteses dos hidróxidos duplos lamelares.	43
Tabela 3. Quantidade de reagentes e volumes das soluções empregadas na síntese do sistema HDL-CMC.	48
Tabela 4. Distâncias interplanares dos planos (00 ℓ), ^a valores de espaçamento basal e parâmetro cristalográfico 'c' para as séries de compostos HDL-TA e HDL-ATA.	62
Tabela 5. Razão molar Ni/Al, porcentagem (m/m) de carbono, hidrogênio, nitrogênio, água e fórmula química proposta para os HDLs intercalados com ânions TA ou ATA.	65
Tabela 6. Valores de densidade de carga calculadas e disposição dos ânions em relação às lamelas para os HDLs intercalados com os ânions TA e ATA.....	67
Tabela 7. Atribuição das bandas dos espectros dos HDLs intercalados com íons tereftalato.	70
Tabela 8. Atribuição das bandas dos espectros vibracionais FTIR dos HDLs intercalados com íons 2-aminotereftalato.	72
Tabela 9. Dados de análise térmica dos HDLs-TA referentes às suas etapas de perda de massa.	79
Tabela 10. Dados de análise térmica dos HDLs-ATA referentes às suas etapas de perda de massa.....	83
Tabela 11. Distâncias interplanares dos planos (003) e (110), valores de espaçamento basal, parâmetros cristalográficos c e a, e densidade de carga para as séries de compostos HDL-CMC.	97
Tabela 12. Razão molar Ni/Al, porcentagem (m/m) de carbono, hidrogênio, água e fórmula química proposta para os HDLs intercalados com CMC.....	99
Tabela 13. Atribuição das bandas dos espectros dos sistemas HDL-CMC.....	101
Tabela 14. Dados de temperatura onset, faixa de temperatura, variação de massa e espécies liberadas nas etapas de perda de massa dos HDLs-CMC.....	106
Tabela 15. Posição, largura à meia altura (FWHM) e relação de intensidades (I_D/I_G) das bandas D e G dos espectros dos materiais pirolisados a partir do Ni ₂ Al-CMC-TT; dispersão da banda G.	110
Tabela 16. Dados de análise térmica do HDL-CMC referentes às suas etapas de perda de massa.....	122

Tabela 17. Números de onda e largura a meia altura (FWHM) das bandas G e D, intensidade relativa I_D/I_G e razão FWHM D/FWHM G para as séries de materiais HDL-CMC-X e Na-CMC-X. 127

Tabela 18. Dados de magnetização de saturação (M_s), remanência (M_R), coercividade (H_C) e quantidade de níquel (% m/m) dos materiais da série HDL-CMC-X. 147

Tabela 19. Massa residual após ensaio de análise térmica em atmosfera oxidante e porcentagens (m/m) de níquel e carbono da série de materiais HDL-CMC-X. 153

Sumário

1. Capítulo 1 - Introdução e Objetivos	23
1.1. Introdução	23
1.1.1. Hidróxidos duplos lamelares	26
1.1.2. Nanopartículas derivadas de hidróxidos duplos lamelares	31
1.1.3. Compósitos baseados em hidróxidos duplos lamelares e estruturas carbonáceas	35
1.2. Objetivos	41
2. Capítulo 2 - Parte experimental	43
2.1. Reagentes	43
2.2. Procedimento experimental	43
2.2.1. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons cloreto	45
2.2.2. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tereftalato e 2-aminotereftalato	45
2.2.3. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com carboximetilcelulose	47
2.2.4. Pirólise	49
2.3. Equipamentos	50
2.3.1. Separação e secagem dos hidróxidos duplos lamelares	50
2.3.2. Difractometria de raios X	50
2.3.3. Espectroscopia vibracional	51
2.3.4. Análise térmica	52
2.3.5. Análise elementar	52
2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura	53
2.3.7. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio	53
2.3.8. Microscopia eletrônica de transmissão	53
2.3.9. Caracterização magnética	54
3. Capítulo 3 – Hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tereftalato e 2-aminotereftalato	56
3.1. Intercalação dos íons tereftalato e 2-aminotereftalato	56
3.1.1. Estrutura e composição química	59
3.1.2. Caracterização espectroscópica	67
3.2. Estudo sobre decomposição térmica em atmosfera inerte	74
3.2.1. Análise térmica	75
3.2.2. Caracterização dos produtos de decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio	83

4. Capítulo 4 – Hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero carboximetilcelulose	93
4.1. Intercalação do polímero carboximetilcelulose	93
4.1.1. Estrutura e composição química	96
4.1.2. Caracterização espectroscópica	100
4.2. Estudo sobre decomposição térmica em atmosfera inerte	102
4.2.1. Análise térmica	102
4.2.2. Caracterização dos produtos de decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio...	108
5. Capítulo 5 – Pirólise dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero carboximetilcelulose	119
5.1. Pirólise dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero carboximetilcelulose	119
5.1.1. Decomposição térmica dos HDLs intercalados com íons cloreto e CMC	120
5.1.2. Materiais pirolisados a partir da decomposição térmica de HDL: estruturas carbonáceas	125
5.1.2.1. Análise espectroscópica	125
5.1.2.2. Propriedades texturais	132
5.1.3. Materiais pirolisados a partir da decomposição térmica de HDL: nanopartículas metálicas	139
5.1.3.1. Estrutura	139
5.1.3.2. Propriedades magnéticas	146
5.1.3.3. Composição química	149
6. Capítulo 6 – Conclusão e Perspectivas Futuras	157
6.1. Conclusão	157
6.2. Perspectivas futuras	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
SÚMULA CURRICULAR	176

Capítulo 1

Introdução e Objetivos



1. Capítulo 1 - Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Problemas modernos como o esgotamento de combustíveis fósseis e aumento na produção de resíduos têm imposto muitos desafios para a química de materiais, uma vez que o desenvolvimento de novos dispositivos e racionalização de processos são essenciais na busca por uma sociedade mais sustentável.¹⁻³ Nesse sentido, destacam-se materiais que atuam como alternativas na produção e armazenamento de energia, além daqueles aplicados para remoção de poluentes do ambiente.

No que diz respeito a soluções em energia, os supercapacitores, dispositivos que armazenam energia a partir da interação dos eletrodos com eletrólitos e/ou reações eletroquímicas, têm recebido atenção devido à sua alta capacidade teórica de armazenamento. Adicionalmente, em comparação com as baterias, possuem uma duração superior em termos de ciclos de carga e descarga, e uma alta densidade de potência, o que implica na liberação rápida da energia armazenada.⁴ Contudo, esforços ainda necessitam ser feitos no sentido de aliar todas essas propriedades em um mesmo dispositivo, além de melhorias necessárias em termos da densidade de energia. Ademais, a busca por materiais para eletrodos que atendam requisitos como porosidade, que permita a acessibilidade do eletrólito, e condutividade, leva a estudos envolvendo grafeno e seus derivados, carbetos, nitretos, óxidos e hidróxidos de metais de transição, além de fósforo preto.⁵⁻⁷

Por sua vez, as baterias de íon lítio se estabeleceram como uma das principais fontes de energia para dispositivos eletrônicos e veículos elétricos. Apesar do seu ótimo desempenho em termos de durabilidade e densidade de energia, uma das principais limitações é a alta demanda por lítio e baixa quantidade deste elemento disponível na

crosta terrestre (abundância de 20 ppm, enquanto a de sódio, por exemplo, é de 23600 ppm).^{8,9} Assim, o desenvolvimento de baterias à base de elementos mais abundantes, como é o caso do sódio, tem chamado atenção da comunidade científica.^{8,9} Além de trabalhos focando o desenvolvimento de eletrodos negativos baseados em estruturas carbonáceas, eletrodos positivos constituídos por óxidos de metais de transição têm sido estudados.⁹

Por fim, uma vez que resíduos de diversas naturezas químicas são gerados desde residências até lavouras e indústrias, a alta concentração de poluentes no meio ambiente tem se tornado um problema crescente. Algumas alternativas para tratamento desses poluentes envolve a utilização de materiais que possam adsorver ou intercalar essas espécies, como é o caso dos hidróxidos duplos lamelares e do sulfato de molibdênio.¹⁰⁻¹² Outra estratégia vem da investigação de catalisadores para processos oxidativos avançados, como materiais à base de grafeno, carbetos e nitretos de metais de transição.¹³⁻¹⁶

Algo que se destaca nas pesquisas envolvidas nessas áreas distintas, é a emergência constante de materiais lamelares com desempenho ímpar, apresentando-se como potenciais soluções para diversos problemas. Como exemplo dessa classe de materiais, encontram-se os já citados grafeno, carbetos e nitretos de metais de transição e o fósforo negro.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*,¹⁷ um composto lamelar é definido como um material cristalino, no qual os átomos das lamelas unem-se por meio de ligações químicas, enquanto os átomos das camadas adjacentes interagem por meio de forças físicas. Em um composto lamelar, o

empilhamento das camadas bidimensionalmente estruturadas dá origem ao domínio interlamelar ou galeria.

Quando ocorre a inserção de uma espécie convidada no meio interlamelar, denomina-se o processo de intercalação, e o material obtido é classificado como um *composto de intercalação*, cujas propriedades estão diretamente relacionadas com a sua estrutura e com a natureza das matrizes lamelares e das espécies intercaladas.¹⁷

Nesse contexto, a grande aplicabilidade dos materiais lamelares é devida ao extenso número de matrizes com composições distintas e de espécies que podem ser intercaladas, o que amplia possibilidades de síntese de novos compostos com diferentes funcionalidades.

Nicolosi *et al.*¹⁸ publicaram um artigo resumindo a ampla gama de propriedades químicas, mecânicas, ópticas, eletrônicas e eletroquímicas de diversas famílias de compostos classificados como lamelares. Recentemente, Cai *et al.*¹⁹ revisaram a preparação de dispersões de materiais lamelares, dando destaque para suas aplicações como transistores, dispositivos de memória, fotodetectores, diodos emissores de luz, células solares, eletrocatalisadores, baterias, supercapacitores, membranas para separação de íons ou gases, além de sensores químicos e adsorventes.

Dentre os materiais da classe dos lamelares, os hidróxidos duplos recebem grande destaque principalmente por conta da sua versatilidade química em termos de composição das lamelas e da região interlamelar, o que torna as suas propriedades moduláveis, além de serem precursores para outras estruturas como óxidos, partículas metálicas, híbridos e compósitos.²⁰⁻²²

Nas próximas seções, serão abordadas a estrutura, composição, propriedades e as aplicações dos hidróxidos duplos lamelares, colocando em foco sua potencialidade como precursor de nanopartículas e de compósitos com materiais à base de carbono.

1.1.1. Hidróxidos duplos lamelares

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são materiais compostos, em geral, por cátions di- e trivalentes em sítios octaédricos coordenados por íons hidroxila. A conexão dos octaedros por meio das suas arestas resulta em lamelas catiônicas, cuja carga positiva é contrabalanceada pela intercalação de espécies aniônicas hidratadas, como mostrado na **Figura 1**.²³

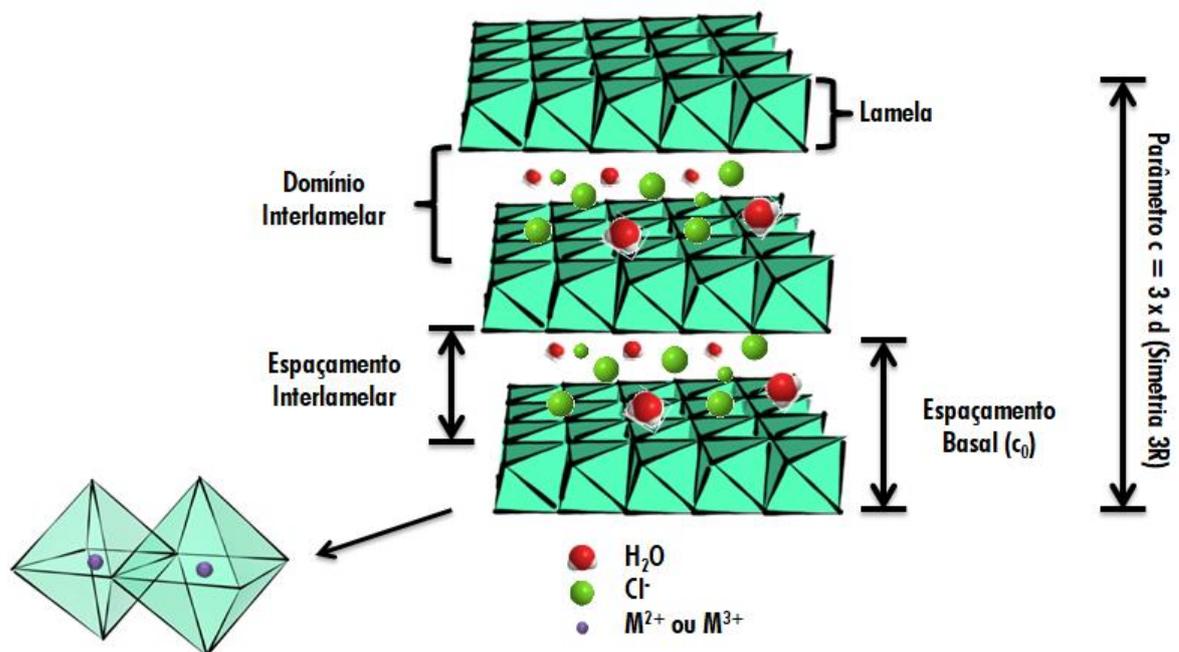


Figura 1. Representação esquemática das estruturas octaédricas formadas pelos cátions metálicos e íons hidroxila e de um HDL intercalado com íons Cl^- .

A fórmula geral dos hidróxidos duplos lamelares pode ser representada por $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, onde M se refere aos cátions metálicos e A^{n-} ao ânion intercalado. As moléculas de água podem se encontrar adsorvidas na superfície ou

confinadas no domínio interlamelar, interagindo com as lamelas através de ligações de hidrogênio.²³

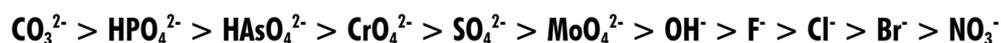
Os HDLs possuem cela unitária hexagonal com duas possibilidades de simetria: hexagonal (H) ou romboédrica (R). O número de lamelas empilhadas pode ser igual a dois, o que resulta em três polítipos com simetria 2H; ou três, com nove polítipos possíveis, dos quais, dois possuem simetria 3R.^{24,25}

Apesar de todas essas possibilidades de empilhamento, a maioria dos HDLs naturais apresentam simetria 3R (grupo espacial $R\bar{3}m$), como a hidrotalcita, ou 2H (grupo espacial P63/mmc), como a manasseíta. Ambos minerais apresentam mesma fórmula química, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, mas empilhamentos diferentes. Os hidróxidos duplos lamelares sintéticos, no entanto, apresentam predominantemente simetria 3R.²⁵

Dependendo da composição química da lamela e do meio interlamelar, diferentes propriedades podem ser observadas. As duas principais propriedades comuns aos HDLs são a sua basicidade e capacidade de troca de ânions. A presença de sítios básicos por conta dos grupos hidroxila na superfície das partículas é conhecida há muito tempo, sendo amplamente explorada para a catálise básica em reações orgânicas de adição, alquilação, acilação e descarboxilação.^{23,26,27}

De maneira similar, sua capacidade de troca aniônica é utilizada para a síntese de novos materiais,^{20,21} especialmente quando a intercalação não pode ser feita por método direto, como, por exemplo, por coprecipitação dos cátions metálicos na presença do intercalante. Para tal, a eficiência da troca iônica depende da prioridade de intercalação dos ânions, relacionada principalmente à sua densidade de carga (referente à carga e ao tamanho do íon) e às interações intermoleculares que

estabelecerão, como formação de ligações de hidrogênio.²⁵ Assim, de maneira simplificada, a ordem de preferência de intercalação dos principais ânions inorgânicos é dada por:²⁵



Com relação à composição das lamelas, a incorporação de cátions distintos é limitada principalmente pelo seu raio iônico, que deve ser próximo de 0,070 nm em coordenação octaédrica.²⁵ Além disso, a substituição de cátions M^{2+} por M^{3+} , que representa a maior parte dos sistemas reportados, é limitada por $0,2 \leq x \leq 0,33$ para obtenção de materiais com pureza de fase.²³ Como discutido por Jayanthi *et al.*²⁸, isto está relacionado à regra de Pauling, na qual um cátion trivalente não pode ocupar a adjacência de um cátion com mesma carga.

Como visto, as possibilidades de combinações de cátions metálicos que podem ser incorporados às lamelas são amplas (**Tabela 1**) e outras propriedades específicas podem ser obtidas de acordo com a composição.

Tabela 1. Possíveis combinações de cátions metálicos na estrutura do HDL (células coloridas). Células roxas indicam HDLs com atividade catalítica para crescimento de nanoestruturas de carbono. Adaptado da referência 29.

	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Li ⁺
Al ³⁺	Orange	Purple	Purple	Purple	Purple	Orange	Orange	Orange	Orange
Fe ³⁺	Purple								
Co ³⁺	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple	Purple			
Ni ³⁺				Purple					
Cr ³⁺			Purple	Purple	Purple	Orange		Orange	
Mn ³⁺	Orange			Purple					
Ga ³⁺	Orange	Purple	Purple	Purple	Purple	Orange	Orange	Purple	Purple
In ³⁺	Orange			Purple			Orange		
Ti ⁴⁺		Purple	Purple	Purple	Purple	Orange			

Por exemplo, a utilização de cátions de metais essenciais, como Zn^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+}/Fe^{3+} leva à obtenção de materiais biocompatíveis,^{30,31} adequadas para utilização como carregadores de espécies bioativas.³²⁻³⁴ Por sua vez, lamelas contendo cátions metálicos capazes de participar de reações de óxido-redução, como é o caso de Co^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , por exemplo, possuem propriedades relacionadas à transferência de carga para aplicação como catalisadores,^{27,35} eletrodos de baterias, supercapacitores e sensores.³⁶⁻³⁸

Assim, a versatilidade química dos HDLs, relacionada à sua ampla variedade de (i) cátions metálicos que podem ser incorporados na folha de octaedros (**Tabela 1**) e (ii) ânions que podem ser intercalados (Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , polioxometalatos (POM), espécies bioativas, polímeros, etc.), permite o planejamento de estruturas para aplicações em áreas como catálise, biomedicina, meio ambiente, agricultura e eletroquímica.^{20,25,29,39}

Nesse sentido, há um destaque em particular para os HDLs contendo cátions de metais de transição em sua estrutura (MT-HDL), pois a presença de sítios eletroativos homogeneamente dispersos, que podem ter uma exposição maior a partir da esfoliação/delaminação do HDL, tem atraído bastante atenção para as áreas de conversão e armazenamento de energia.³⁶ Embora ainda seja um desafio conciliar a performance e estabilidade desses materiais, problemas como a sua baixa condutividade eletrônica têm sido contornados por meio da interação das lamelas catiônicas com intercalantes condutores, como nanoestruturas oxidadas à base de carbono.^{29,36}

Além disso, destaca-se a habilidade dos MT-HDLs em catalisar reações importantes como as semirreações envolvidas na eletrólise da água: evolução de hidrogênio (*hydrogen evolution reaction*, HER) e evolução de oxigênio (*oxygen evolution*

reaction, OER).⁴⁰ Uma das principais prioridades das pesquisas em geração de energia tem sido viabilizar a obtenção de hidrogênio, que possui uma alta densidade de energia, e é obtido à partir da eletrólise da água, uma fonte não poluente e abundante.⁴¹ Considerando isso, um dos maiores desafios tem sido superar as barreiras energéticas envolvidas na semirreação de oxidação a partir do desenvolvimento de catalisadores, uma vez que o processo é lento devido à transferência de quatro elétrons.⁴¹

Vários trabalhos de revisão têm destacado a importância de MT-HDLs contendo cátions dos elementos Ni, Co e Fe no desenvolvimento de catalisadores para a reação de OER.⁴⁰⁻⁴² Isso se deve, sob o ponto de vista econômico, ao baixo custo para sua produção e maior abundância em comparação aos eficientes rutênio, irídio e seus respectivos óxidos.⁴¹ Sob o aspecto químico, as vantagens estão no controle e variabilidade da composição e estrutura, possibilidade de maior exposição de sítios ativos, modulação da orientação da espécie intercalante e formação de compósitos com outras estruturas. Além disso, a incorporação de mais de uma espécie eletroativa na lamela pode gerar um efeito cooperativo que ocasiona mudanças na estrutura eletrônica e melhora no seu desempenho.^{36,41} Nesse contexto, uma das matrizes que tem recebido maior destaque é de Ni/Fe, uma vez que seu desempenho tem superado até mesmo materiais à base de óxidos de metais preciosos (RuO₂ e IrO₂).⁴¹

Além de todas as propriedades aqui reportadas para os HDLs, o interesse nestes materiais recai ainda sobre a obtenção de (i) estruturas derivadas, como óxidos mistos e partículas metálicas; (ii) além da possibilidade de obtenção de compósitos pela interação com outros materiais. Nas próximas seções, esses dois tópicos serão

abordados, com destaque para a obtenção de compósitos derivados de HDLs e nanoestruturas de carbono.

1.1.2. Nanopartículas derivadas de hidróxidos duplos lamelares

A decomposição térmica de hidróxidos duplos lamelares, dependendo dos parâmetros utilizados (como atmosfera, temperatura e composição química do HDL), leva à obtenção de diversas estruturas, desde óxidos mistos a óxido hidróxidos e partículas metálicas.^{43,44} Os processos de decomposição térmica como rota de síntese para óxidos já foram amplamente reportados,^{43,45,46} uma vez que é possível aproveitar a versatilidade química dos HDLs, e a proximidade dos cátions metálicos na matriz lamelar favorece a obtenção de estruturas com composição mista, muitas vezes difíceis de serem sintetizadas por outras rotas.⁴⁷

Além disso, as variações na estrutura do HDL e das condições de síntese podem afetar o crescimento de faces específicas dos cristais e ocasionar defeitos, o que é interessante para áreas como catálise⁴³ e fotocatálise⁴⁵. Ademais, a conversão dos HDLs em estruturas como óxidos e metais, pode levar a compostos com uma maior estabilidade química e condutividade eletrônica, interessantes do ponto de vista eletroquímico.^{38,46}

Por outro lado, a capacidade dos óxidos mistos serem reidratados para obter novamente a fase HDL, a partir do chamado *efeito memória*, abre outras possibilidades na síntese de materiais.^{23,48,49} A possibilidade de reidratação depende da composição química dos óxidos e da temperatura de decomposição térmica, uma vez que acima de 450 °C (para alguns materiais, acima de 600 °C) a formação de estruturas mais estáveis, como as do tipo espinélio, pode impedir a ocorrência do processo.²³

O tratamento térmico de MT-HDLs contendo cátions de níquel, ferro, cobalto, cobre ou zinco na presença de um agente redutor, como hidrogênio, monóxido de carbono ou carbono elementar pode levar à obtenção de suas respectivas fases metálicas.⁵⁰ Alguns trabalhos reportam ainda a calcinação de HDLs com posterior redução como rota para a síntese de partículas metálicas suportadas em uma matriz de óxido, uma vez que a utilização de um único precursor pode levar a uma interação mais forte metal-suporte, aumentando sua atividade catalítica.⁴³

Novamente, a proximidade dos cátions metálicos promovida pela adjacência de seus complexos octaédricos favorece a obtenção de materiais mais homogêneos, com alta dispersão das partículas metálicas. A redução direta dos HDLs ou de seus óxidos correspondentes pode levar à obtenção tanto de partículas monometálicas quanto de ligas e heteroestruturas contendo pelo menos dois metais.⁴³

Fan *et al.*⁵¹ reportam a redução de HDL de Ni/Al-carbonato em atmosfera de hidrogênio para obtenção de catalisador à base de partículas de Ni dispersas em matriz de óxido misto de Ni/Al. Os resultados de caracterização mostram que, dependendo da temperatura de redução, são formadas nanopartículas metálicas dispersas em uma matriz de Ni(Al)O_x (350 – 400 °C) a qual se converte gradativamente em óxido de alumínio (Al₂O₃) com a progressiva redução das espécies de Ni²⁺ (600 – 700 °C). A avaliação dos materiais como catalisadores na reação de hidrogenação do dimetil-tereftalato evidenciou a melhor performance do material obtido em 600 °C, cuja reação apresentou uma conversão em 99,9% e seletividade de 93,3%.

Realizando a calcinação de HDL de Ni/Al-nitrato e posterior redução dos óxidos correspondentes em atmosfera mista de hidrogênio e argônio (10/90 v/v), Zhao *et al.*⁵² obtiveram materiais compostos por nanopartículas de níquel dispersas em matriz de

óxidos mistos, que apresentaram atividade fotocatalítica para a reação de Fischer-Tropsch de hidrogenação do monóxido de carbono. Sob radiação de lâmpada de xenônio (315 – 400 nm) de 300 W, o material obtido em 600 °C mostrou maior grau de conversão (95,8 %) e seletividade de 73,4% para metano.

Adotando rota sintética similar, Cao *et al.*⁵³ calcinaram e depois reduziram o HDL Ni/Mg/Al-carbonato, gerando nanopartículas de metal bem dispersas na matriz de óxidos. O material preparado em 500 °C apresentou atividade catalítica para a redução de benzonitrila em benzilamina, com uma seletividade de 90,6%.

Apesar da obtenção de materiais com alto desempenho, é necessário considerar o gasto energético e o tempo necessário para preparação em duas etapas (calcinação e redução) dos materiais contendo as nanopartículas metálicas, além dos riscos de se trabalhar com gás hidrogênio em altas temperaturas. Nesse sentido, a substituição de ânions inorgânicos como carbonato e nitrato por espécies orgânicas fornece uma fonte de agentes redutores *in situ*, uma vez que sua decomposição térmica, sob atmosfera inerte (pirólise), leva à formação de carbono elementar e seus respectivos óxidos (CO_x).²⁹

Por exemplo, Han *et al.*⁵⁴ reportaram a síntese de nanopartículas hexaedras de níquel à partir da pirólise de HDL de Ni/Al intercalado com ânions tartarato em baixa temperatura (400 °C) e sob atmosfera de nitrogênio. As partículas, com arestas de cerca de 4 – 6 nm, foram avaliadas como catalisadores para a hidrogenação do *p*-nitrofenol e mostraram um desempenho superior em relação aos análogos esféricos obtidos em maiores temperaturas (> 500 °C).

Já Abellán *et al.*⁵⁵, embora tenham focado na caracterização das nanoformas de carbono sintetizadas, mostraram que a pirólise de ânions sebacato confinados em

HDL de Ni/Fe leva à formação de nanopartículas metálicas de FeNi_3 com um diâmetro menor que 15 nm.

É importante ressaltar que as vantagens da pirólise de MT-HDLs intercalados com espécies orgânicas como rota para síntese de materiais vão além da utilização dos intercalantes como fonte de carbono e espécies redutoras. A matriz inorgânica pode atuar como uma espécie de molde para controle da formação de possíveis estruturas carbonáceas, em termos de composição, morfologia e porosidade dos materiais obtidos.²⁹ Adicionalmente, a síntese *in situ* e simultânea de nanopartículas metálicas é vantajosa, no sentido de aproveitar da sua capacidade de catalisar a formação de espécies grafíticas.⁵⁶

A incorporação de espécies de níquel, por exemplo, com finalidade de catalisar a grafitização de estruturas carbonáceas já foi reportada na pirólise de *metal organic frameworks* (MOFs) constituídos do cátion divalente coordenado por ácido tereftálico,⁵⁷ além de espécies de Ni^{2+} adsorvidas a carvão derivado de casca de arroz,⁵⁸ mistura de proteínas,⁵⁹ papel de filtro,⁶⁰ resina à base de poliestireno⁶¹ e aerogel derivado de resorcinol e formaldeído⁶².

Recentemente, Thambiliyagodage *et al.*⁶³ pirolisaram monolitos de polímero na presença de 1% (m/m) de espécies de Ni^{2+} , Co^{2+} ou Fe^{3+} . A análise por espectroscopia Raman revelou que as estruturas de carbono possuíam uma menor densidade de defeitos com relação ao análogo obtido sem adição dos cátions metálicos. Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram camadas de grafeno envolvendo as partículas, evidenciando seu efeito catalítico sobre a matriz carbonácea em sua vizinhança.

Embora não haja um consenso sobre o mecanismo de grafitação catalítica, duas propostas principais são aceitas: (i) a solubilização de estruturas de carbono amorfas ou pouco organizadas na superfície do catalisador, seguida da sua precipitação como camadas de grafeno; (ii) formação de carbetos intermediários pela reação química entre o catalisador e a estrutura de carbono, com posterior decomposição, levando à geração de carbono grafítico.^{56,64} Registrando imagens por MET *in situ* no aquecimento de filmes de estruturas amorfas de carbono contendo nanopartículas de níquel, Anton⁶⁴ não detectou a formação de carbetos intermediários. De maneira similar, utilizando carvão ativo como matriz, Liu *et al.*⁶⁵ propuseram a solubilização das espécies de carbono nas nanopartículas metálicas. No entanto, na síntese de filmes de carbono por deposição química de vapor (*chemical vapour deposition, CVD*) utilizando substratos de ferro e/ou cobalto, Li *et al.*⁶⁶ reportaram a presença de carbetos intermediários, cuja decomposição leva à deposição de estrutura grafítica de carbono.

Em suma, a intercalação de espécies orgânicas em MT-HDLs pode levar a precursores únicos para a síntese de compósitos compostos por óxidos e/ou nanopartículas metálicas e estruturas carbonáceas intimamente ligadas, com propriedades interessantes para aplicações catalíticas e eletroquímicas.²⁹

1.1.3. Compósitos baseados em hidróxidos duplos lamelares e estruturas carbonáceas

A variedade de espécies que podem interagir com as lamelas catiônicas dos HDLs é bem ampla, de modo que a preparação de compósitos com polímeros,^{20,21,67} semicondutores,⁶⁸ e estruturas carbonáceas,^{29,39,69} por exemplo, é facilitada.

A formação de compósitos é interessante, uma vez que a interação com outros materiais pode provocar mudanças na estrutura eletrônica, promovendo melhora na

condutividade, além de contornar problemas como agregação de partículas e baixa exposição de sítios catalíticos e/ou eletroativos.^{29,43}

Em vista disso, muitos trabalhos têm reportado a combinação de hidróxidos duplos lamelares e materiais derivados de grafeno (nanotubos e nanofibras de carbono, nitreto de carbono grafítico, etc) na preparação de nanocompósitos hierárquicos para diversas aplicações, sobretudo com foco para a áreas de armazenamento e conversão de energia.^{29,38,39,69} Não obstante, a preparação de compósitos com estruturas de carbono menos ordenadas, como carvão proveniente da pirólise de biomassa, também já foi reportada, com fins de produzir materiais para adsorção de poluentes.⁷⁰⁻⁷²

Em suma, é possível unir as propriedades de troca iônica e atividade catalítica ou eletroquímica dos HDLs com a condutividade eletrônica, elevada área superficial e propriedades mecânicas das estruturas de carbono, de modo a obter materiais com uma ou mais funções.²⁹ As características dos nanocompósitos resultantes, como morfologia, porosidade e tamanho de partícula, são fortemente dependentes dos precursores e do método de síntese.

Nesse sentido, as três principais estratégias para sintetizar nanocompósitos do tipo HDL/C envolvem (i) remontagem; (ii) síntese do HDL na superfície da estrutura carbonácea; e (iii) síntese do material carbonáceo na superfície ou entre as lamelas do HDL, como sumarizado na **Figura 2**.²⁹

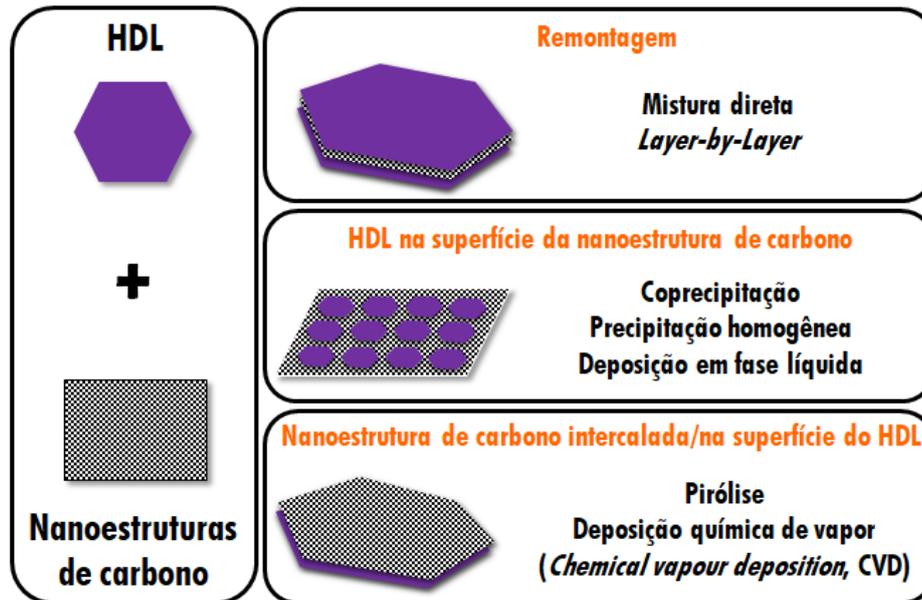


Figura 2. Rotas sintéticas para a preparação de compósitos baseados em HDLs e nanoestruturas de carbono (nanocarbons). Adaptado da referência 29.

Alterando o método de síntese e seus parâmetros relacionados, há a possibilidade de modular a composição, bem como as propriedades estruturais e texturais dos compósitos obtidos.^{29,36,39} Desta forma, cada método possui seus méritos em termos da obtenção de estruturas com morfologias distintas, mas limitações relacionadas com problemas de agregação e diminuição da área superficial (remontagem); necessidade de oxidação na superfície das estruturas carbonáceas para criar grupos oxigenados com os quais o HDL possa interagir, sacrificando seu desempenho em termos de condutividade eletrônica (crescimento do HDL sobre a estrutura carbonácea); perda da estrutura dos HDLs (pirólise) ou alto custo (CVD); ainda precisam ser contornadas.

Contudo, como descrito na seção anterior, a decomposição térmica do HDL durante processo de aquecimento sob atmosfera oxidante ou inerte, não é exatamente uma desvantagem, uma vez que pode gerar partículas de óxidos e/ou metais *in situ* na matriz de carbono. Deste modo, além de os MT-HDLs poderem atuar como moldes,

são precursores de espécies capazes de catalisar o crescimento de nanoestruturas de carbono (**Tabela 1**).

A partir da pirólise de HDLs intercalados com espécies orgânicas, a estrutura e propriedades dos compostos obtidos depende de parâmetros como: (i) atmosfera (inerte, oxidante, redutora, estática, dinâmica); (ii) temperatura e taxas de aquecimento e de resfriamento; (iii) composição do HDL (variabilidade no número de oxidação dos cátions metálicos); e (iv) propriedades da espécie confinada (natureza química, estabilidade térmica).^{55,73,74}

Nesse sentido, poucos estudos sistematizam a variação das condições de tratamento térmico com as estruturas produzidas. Em geral, os trabalhos focam na obtenção (i) das estruturas carbonáceas, onde o HDL e estruturas derivadas atuam apenas como agente porogênico, removido após tratamento ácido; ou (ii) das nanopartículas metálicas, onde o intercalante orgânico é utilizado apenas como fonte de espécies redutoras.

O grupo de Leroux reportou a obtenção de estruturas carbonáceas com altas áreas superficiais, após tratamento ácido dos materiais provenientes da pirólise dos polímeros poliestireno sulfonato⁷⁵ ($2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e polivinil benzeno sulfonato⁷⁶ ($1205 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) intercalados em HDLs de Zn/Al e Mg/Al, respectivamente. Os materiais foram avaliados eletroquimicamente como eletrodos para supercapacitores e apresentaram valores moderados de capacidade de armazenamento de energia.

Por sua vez, Zhang *et al.*⁷⁷ sintetizaram estrutura carbonácea amorfa e mesoporosa (poros com diâmetro entre 2 e 50 nm) dopada com enxofre. Para tal, realizaram a pirólise de dodecilbenzenossulfonato de sódio (SBDS) confinado em HDL de Ni/Al sob atmosfera de nitrogênio. Após, as nanopartículas metálicas e partículas

correspondentes de óxidos e sulfetos foram removidas após tratamento ácido. Embora o estudo não tenha explorado o efeito da temperatura nas estruturas geradas, o material era composto por uma fração de estrutura amorfa contendo tubos distorcidos de carbono grafitico.

No que diz respeito a materiais com maior conteúdo grafitico, Abellán *et al.*⁵⁵ reportaram a síntese de nano-onions (*carbon nano-onions, CNO*) e nanotubos de carbono com múltiplas camadas (*multiwalled nanotubes, MWNT*) pela pirólise do HDL de Ni/Fe intercalado com ânions sebacato, sob atmosfera de nitrogênio e a 400 °C. De acordo com os autores, a formação *in situ* de partículas metálicas da liga metálica FeNi₃ tem um papel importante na decomposição catalítica das espécies orgânicas e sua posterior grafitização.

Similarmente, Yang *et al.*⁷⁸ mostraram que nanotubos de carbono podem ser produzidos através do tratamento térmico de ânions salicilato confinados em HDLs de Co/Al sob atmosfera inerte, exemplificando o efeito catalítico dos MT-HDLs na síntese de nanoestruturas de carbono, como mostrado na **Tabela 1**.

Sun *et al.*⁷⁹ propuseram um mecanismo para a síntese de material carbonáceo a partir da decomposição térmica de HDL de Co²⁺/Al³⁺ intercalado com uma mistura de dodecilsulfonato e metilmetacrilato (MMA) como fontes de carbono, sob atmosfera de argônio. Baseado nos resultados de análise térmica, espectroscopia Raman e microscopias eletrônicas, MMA carboniza em aproximadamente 250 °C e, acima de 500 °C, as estruturas amorfas de carbono dão origem a nanoanéis de carbono (*carbono nanorings, CNR*), em um processo catalisado pelas nanopartículas de cobalto derivadas da redução simultânea do Co²⁺. No entanto, para a síntese dos CNR, a

temperatura se limita a 800 °C, devido à sinterização das nanopartículas, destruindo as estruturas carbonáceas bem definidas.

Notavelmente, o tratamento térmico de espécies orgânicas intercaladas em MT-HDL pode levar a diferentes estruturas, dependendo da fonte de carbono e do metal de transição escolhido. Além do mais, como previamente discutido, a combinação das propriedades texturais e condutoras do carbono com as propriedades magnéticas e de catálise das nanopartículas metálicas pode resultar em novos materiais funcionais para remediação ambiental,⁸⁰ catálise⁸¹ e eletroquímica.⁸²

Considerando a atividade catalítica dos íons Ni^{2+} na síntese de nanoestruturas de carbono (**Tabela 1**), o hidróxido duplo lamelar de Ni/Al foi escolhido como objeto de estudo na presente tese. Além das propriedades de seus hidróxidos e óxidos amplamente aplicados em eletroquímica,^{83,84} com destaque para a utilização do α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em eletrodos de baterias,⁸⁵ as propriedades catalíticas e magnéticas das nanopartículas de níquel metálico se sobressaem.^{51-54,86}

Os HDLs foram intercalados com ânions derivados dos ácidos tereftalato e 2-aminotereftalato (Capítulo 3), além do polímero carboximetilcelulose (Capítulos 4 e 5), e os materiais híbridos resultantes foram avaliados como precursores para a obtenção de compósitos baseados em estruturas carbonáceas e partículas de óxidos/metálicas.

Neste contexto, este trabalho visa contribuir com o estudo da decomposição térmica dos HDLs precursores, bem como ampliar a discussão em termos da fonte de carbono utilizada além de sistematizar o efeito da temperatura sobre a estrutura e composição dos materiais obtidos.

1.2. Objetivos

O objetivo principal é investigar rotas sintéticas para obtenção de hidróxidos duplos lamelares de Ni/Al intercalados com espécies orgânicas, seu processo de decomposição térmica sob atmosfera inerte e potencial como precursores de nanocompósitos baseados em estruturas carbonáceas.

Em específico:

- (a) Investigar as condições experimentais, *i.e.* razão molar M^{2+}/M^{3+} e efeito de tratamento pós-síntese, para obtenção de materiais híbridos de hidróxidos duplos lamelares de Ni/Al intercalados com os ânions provenientes dos ácidos tereftálico, 2-aminotereftálico ou do polímero carboximetilcelulose, com alta cristalinidade e pureza de fase;
- (b) Estudar a decomposição térmica dos materiais híbridos sob atmosfera inerte, de modo a estabelecer a viabilidade dos mesmos como precursores para obtenção de compósitos baseados em nanoestruturas de carbono;
- (c) Estabelecer a relação da temperatura de pirólise com a composição química, estrutura e propriedades dos materiais obtidos, a partir da sua caracterização química, estrutural, espectroscópica, textural, térmica e magnética.

Capítulo 2

Parte experimental



2. Capítulo 2 - Parte experimental

2.1. Reagentes

Na realização dos experimentos desenvolvidos foram empregados os reagentes discriminados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Reagentes empregados nas sínteses dos hidróxidos duplos lamelares.

Reagente	Fórmula	Massa molar (g mol ⁻¹)	Procedência
Cloreto de níquel hexahidratado ($\geq 95\%$)	NiCl ₂ ·6H ₂ O	237,69	Sigma Aldrich
Cloreto de alumínio hexahidratado (99%)	AlCl ₃ ·6H ₂ O	241,43	Aldrich
Hidróxido de sódio (> 99%)	NaOH	40,00	Merck
Ácido clorídrico (36,5 – 38% v/v)	HCl	36,46	Synth
Ácido tereftálico (98%)	C ₈ H ₆ O ₄	166,13	Sigma Aldrich
Ácido 2-aminotereftálico (99%)	C ₈ H ₇ O ₄ N	181,15	Sigma Aldrich
Carboximetilcelulose sódica (0,7 unidades de grupos carboximetil por unidade de glicose)	C ₂₈ H ₃₀ Na ₈ O ₂₇	90000	Sigma Aldrich

2.2. Procedimento experimental

Todos os hidróxidos duplos lamelares sintetizados neste trabalho foram preparados por meio do método de coprecipitação a pH constante.^{23,26}

Utilizando aparato experimental semelhante ao representado na **Figura 3**, a solução dos cloretos dos cátions metálicos precursores (**A**), com concentração total de sais de 0,1 mol L⁻¹ e devida proporção molar Ni/Al, foi gotejada em um balão de três bocas (**B**) contendo solução de intercalante com valor de pH previamente ajustado para 7,5. Para a síntese do HDL intercalado com íons cloreto (HDL-Cl), foi utilizada solução básica no mesmo valor de pH.

A adição concomitante de solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (C) foi realizada de modo a manter o pH do meio de síntese constante, monitorado por um eletrodo de vidro (D). Para tal, foi utilizado um titulador automático (E) Quimis Q799-D2 no controle de adição da solução básica.

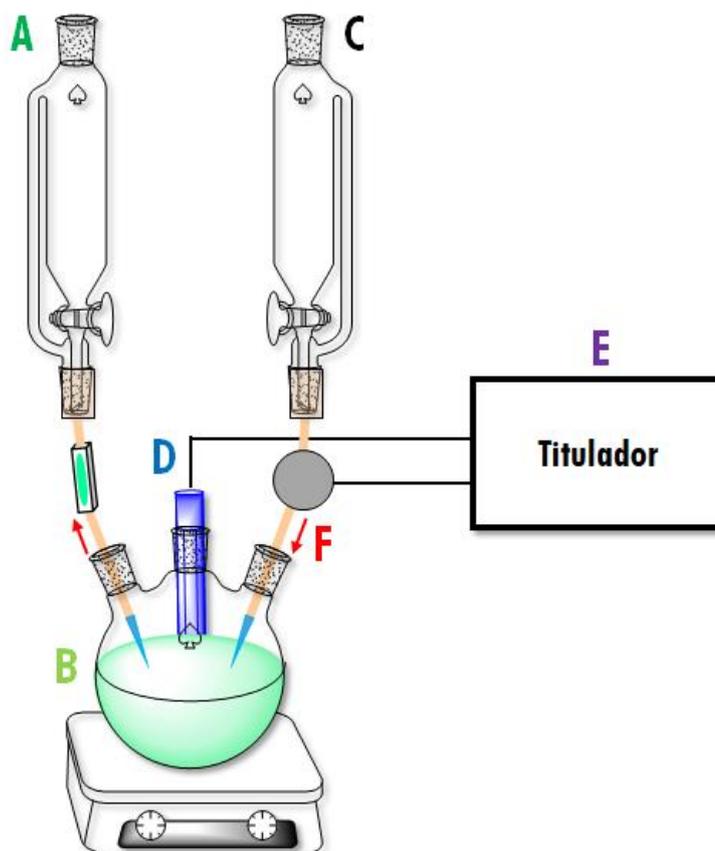


Figura 3. Representação esquemática do aparato utilizado para a síntese dos hidróxidos duplos lamelares, destacando: o funil com a solução de sais (A) com gotejamento da solução controlado manualmente; balão de três bocas contendo o meio reacional (B); funil de adição contendo a solução de hidróxido de sódio (C); eletrodo de vidro para monitoramento do pH (D); titulador automático que recebe a leitura do pH e controla a adição de base (E); e fluxo de nitrogênio indicado pelas setas vermelhas (F).

De modo a evitar a intercalação de íons carbonato provenientes da dissolução do dióxido de carbono (CO_2) no meio reacional, gás nitrogênio foi purgado na solução inicial e na suspensão resultante, durante todo o processo de síntese (F).

Ao final da adição da solução de cátions, as suspensões ficaram sob agitação por uma hora em temperatura ambiente ou por 24 horas sob aquecimento entre $65 -$

80 °C, dependendo do sistema. Posteriormente, os HDLs resultantes foram lavados por centrifugação ou diálise e secos em dessecador, estufa ou liofilizador, como será especificado em cada seção.

2.2.1. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons cloreto

O hidróxido duplo lamelar intercalado com íons cloreto, denominado Ni₂Al-Cl ou HDL-Cl, foi sintetizado como descrito previamente. Em um balão de 3 bocas, um litro de água deionizada foi mantido sob agitação constante durante adição concomitante de 532 mL de soluções salina 0,1 mol L⁻¹ de cloretos de níquel e alumínio (2 Ni²⁺ : 1 Al³⁺) e básica, 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio, de modo a manter o valor do pH constante em 7,5. Durante as 8 h de adição das soluções, gás N₂ foi borbulhado no meio reacional.

O procedimento foi repetido duas vezes e as suspensões resultantes foram misturadas e mantidas sob agitação constante por 24 h a 86 °C. Ao final do tratamento térmico, a suspensão foi mantida em repouso para deposição do sólido e retirada do sobrenadante com o auxílio de uma seringa. Em seguida, a suspensão foi submetida a um procedimento de diálise em uma membrana de celulose (D9402-100FT, Sigma-Aldrich) por 5 dias e, finalmente, congelada e liofilizada para secagem do sólido.

2.2.2. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tereftalato e 2-aminotereftalato

Os ácidos tereftálico (TA) e 2-aminotereftálico (ATA) são pouco solúveis em água (a solubilidade do TA em água é de cerca de 2 mmol L⁻¹ a 25 °C).⁸⁷ Assim, de modo a favorecer a sua dissolução através da desprotonação dos ácidos, as soluções de ambos precursores orgânicos foram preparadas através da sua adição a cerca de 10 mL de

uma solução aquosa de NaOH com concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A solução resultante foi diluída de modo a se obter o volume adequado para síntese e o valor de pH foi ajustado com solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Na preparação dos materiais, foram utilizadas razões molares Ni/Al (R) iguais a 2, 3 ou 4, denominados $\text{Ni}_R\text{Al-A-B}$, onde **A** representa o ânion intercalado (TA ou ATA) e **B** indica o tratamento pós síntese adotado: (i) sem indicação, a suspensão foi mantida sob agitação por 30 minutos e sedimentação por mais 30 minutos ou (ii) TT, referente a agitação da suspensão por 24 h em temperatura entre 70 e 75 °C.

Os materiais com $R = 2$ foram preparados utilizando 200 mL de solução $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de intercalante e 90 mL de solução aquosa (contendo $6,0 \text{ mmol}$ de Ni^{2+} e $3,0 \text{ mmol}$ de Al^{3+}). Por sua vez, os materiais com razões $R = 3$ ou 4, com ou sem aquecimento da suspensão resultante, foram sintetizados a partir da mesma solução mãe, separada em duas frações submetidas a um dos tratamentos pós síntese. A suspensão inicial com $R = 3$ foi obtida a partir de 400 mL de solução $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de intercalante e 188 mL de solução aquosa (contendo 14 mmol de Ni^{2+} e $4,8 \text{ mmol}$ de Al^{3+}). A suspensão inicial com $R = 4$ foi obtida a partir de 400 mL de solução $4,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de intercalante e 200 mL de solução salina (contendo 16 mmol de Ni^{2+} e $3,9 \text{ mmol}$ de Al^{3+}).

Após os tratamentos pós síntese, deposição dos sólidos e remoção do sobrenadante excedente, todos os materiais foram submetidos a um ciclo de separação e oito ciclos de lavagem com água deionizada por centrifugação (15000 rpm , por cinco minutos). Por fim, os sólidos obtidos foram secos em dessecador, sob pressão reduzida, macerados e armazenados em frascos de vidro ou plástico para posterior caracterização.

2.2.3. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com carboximetilcelulose

O sal sódico de carboximetilcelulose (Na-CMC) utilizado no desenvolvimento deste trabalho é solúvel em água e estável na faixa de valores de pH entre 3,5 e 12.⁸⁸ Contudo, a preparação da sua solução aquosa foi realizada de maneira cautelosa e sob agitação vigorosa, uma vez que o sólido pode facilmente formar partículas agregadas que dificultam a sua dissolução.

Os materiais sintetizados, com razão molar CMC/Al³⁺ igual a 0,125 ou 0,375 e valores de R iguais a 2, 3 ou 4, foram preparados de maneira similar aos demais HDLs. Para cálculo do número de mols de CMC, considerou-se a fórmula C₂₈H₃₀Na₈O₂₇, que possui 8 cargas negativas em solução. Assim, seria necessária uma razão molar CMC/Al³⁺ igual a 0,125 para total neutralização das cargas das lamelas. A utilização de CMC em excesso de 3 vezes visou favorecer a intercalação do polímero.

Os materiais sintetizados com razões molares CMC/Al³⁺ iguais a 0,125 ou 0,375 foram denominados, respectivamente, Ni₂Al-CMC1-TT e Ni_RAl-CMC-TT.

Para os materiais com R = 2, foi utilizado volume de 1000 mL de solução aquosa contendo 1,8 (Ni₂Al-CMC1-TT) ou 5,3 g (Ni₂Al-CMC-TT) de Na-CMC e 433 mL de solução aquosa (contendo 28 mmol de Ni²⁺ e 14 mmol de Al³⁺). O material com R = 3 foi preparado a partir de 400 mL de solução contendo 1,7 g de Na-CMC e 182 mL de solução aquosa com 14 mmol de Ni²⁺ e 4,6 mmol de Al³⁺. Por fim, o material com R = 4 foi sintetizado partindo de 1,4 g de Na-CMC solubilizados em 400 mL de água e 189 mL de solução aquosa contendo 15 mmol de Ni²⁺ e 3,8 mmol de Al³⁺.

As suspensões resultantes ficaram por 24 h sob agitação constante em temperatura de 75 °C. Após, foram centrifugados com um ciclo para separação dos sólidos e sete ciclos de lavagem (15000 rpm, 5 minutos). Para separação do sólido, foi

necessário um ciclo adicional de centrifugação de 15000 rpm e 10 minutos. Em seguida, os sólidos foram submetidos a secagem em estufa na temperatura de 80 °C.

Neste contexto, as sínteses levaram à obtenção de cerca de 1 a 5 g de cada material. Contudo, de modo a obter quantidade apreciável de sólido para sua caracterização e posterior pirólise em diversas temperaturas, foi necessário aumentar a escala de material produzido. Considerando a síntese de cerca de 20 g de material ($R = 2$), mantendo-se as devidas proporções molares de sais e intercalante, bem como as concentrações, seria necessário cerca de 1,7 L de solução 0,1 mol L⁻¹ dos cloretos de Ni²⁺ e Al³⁺, 3,5 L de solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e 4,0 L para uma solução com 21 g de Na-CMC.

Devido ao grande volume de soluções e a limitação na capacidade das vidrarias disponíveis, foram realizadas diversas sínteses utilizando a quantidade de reagentes e volumes de solução descritos na **Tabela 3**.

Tabela 3. Quantidade de reagentes e volumes das soluções empregadas na síntese do sistema HDL-CMC.

Síntese	n Ni ²⁺ (mmol)	n Al ³⁺ (mmol)	Volume da solução de sais (mL)	m Na-CMC (g)	Volume da solução de CMC (mL)
1	29	15	433	5,322	1000
2	29	14	433	5,322	1000
3	15	7,5	217	2,660	500
4	29	14	433	5,327	1000
5	14	7,5	217	2,662	500

As suspensões resultantes foram submetidas a agitação constante por 24 horas em temperaturas entre 75 – 85 °C. Após, a agitação e o aquecimento foram desligados e os sistemas permaneceram em repouso para separação do sobrenadante, que foi retirado e descartado. As suspensões foram reunidas em um único béquer e separadas novamente em membranas de celulose para diálise. Os materiais foram então congelados e secos por liofilização.

2.2.4. Pirólise

A pirólise dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com os ânions tereftalato, 2-aminotereftalato e o polímero carboximetilcelulose foi realizada em diversas temperaturas, definidas com base nos resultados de análise térmica. Os compostos Ni₂Al-TA e Ni₂Al-ATA foram pirolisados em 200, 400, 600 e 1000 °C. O material Ni₂Al-CMC-TT, por sua vez, em temperaturas de 200, 350, 600, 700, 800 e 1000 °C.

Para tal, foi utilizada uma termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu, na qual uma massa de cerca de 30 mg de precursor disposta em um cadinho de alumina (Al₂O₃) foi submetida a aquecimento até a temperatura programada, com taxa de 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹). O sistema tem acoplado um ventilador que promove o arrefecimento mais rápido do forno. Após resfriamento, os sólidos foram recuperados e submetidos a caracterização, como será discutido nos Capítulos 3 e 4.

Os materiais obtidos a partir da pirólise do HDL-CMC (sintetizado em maior escala), cuja caracterização será discutida no Capítulo 5, foram preparados empregando um forno tubular Thermo Fisher, modelo Lindberg Blue M. De modo a simular as condições utilizadas na termobalança, cerca de 1,0 g de precursor foi adicionado a um cadinho de alumina cilíndrico e poroso, que foi submetido a aquecimento com uma taxa de 10 °C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹, paralelo ao eixo do cadinho (**Figura 4**). O forno foi ajustado para desligar o aquecimento ao atingir a temperatura programada e utilizou-se sistema adaptado de resfriamento (secador de cabelo) para favorecer uma queda mais rápida de temperatura e a interrupção das reações químicas. O procedimento foi repetido três

vezes e os produtos misturados para obtenção de quantidade apreciável de material (cerca de 1 g). As misturas resultantes foram denominadas HDL-CMC-X, onde X representa a temperatura de pirólise, que varia entre 500 e 1000 °C.

Para comparação, o sal sódico de CMC e o HDL intercalado com íons cloreto foram pirolisados sob mesmas condições, variando-se a massa inicial de precursor: 2,0 g para Na-CMC e 1,5 g para HDL-Cl. De maneira análoga ao HDL-CMC, os materiais obtidos foram denominados, respectivamente, Na-CMC-X e HDL-Cl-X.

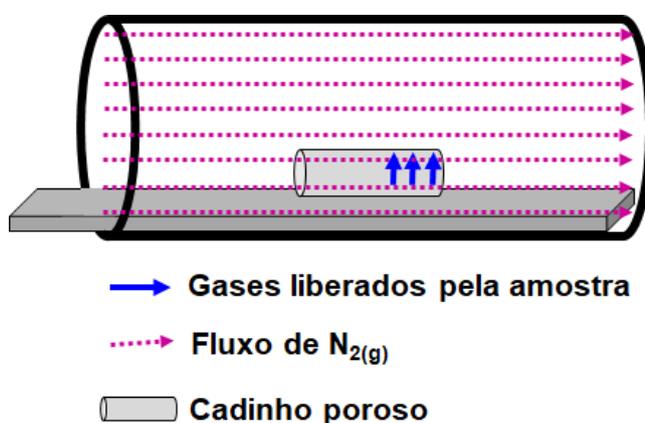


Figura 4. Esquema representativo do posicionamento do cadinho no forno tubular, destacando o fluxo de gás nitrogênio e o confinamento da amostra em atmosfera rica nos gases de decomposição.

2.3. Equipamentos

2.3.1. Separação e secagem dos hidróxidos duplos lamelares

Para separação e secagem dos hidróxidos duplos lamelares sintetizados neste trabalho, foram utilizadas uma centrífuga Hermle Z36HK e um liofilizador Thermo Savant modelo ModulyoD.

2.3.2. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram registrados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, sob responsabilidade da Profa.

Dra. Márcia C. A. Fantini, em um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, com uma fonte $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) em faixas de valores de 2θ entre 2 e 110° , com um passo de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$. As medidas realizadas sob aquecimento (HT-DRX) foram registradas no *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, Mulhouse, França)*, em um termodifratômetro PANalytical, modelo X'Pert pro MPD com uma fonte $\text{CuK}\alpha$ (45 kV, 35 mA), equipado com uma câmara de alta temperatura Anton Paar HTK1200. As amostras foram depositadas em um porta amostras de alumina (Al_2O_3) e submetidas a aquecimento sob atmosfera dinâmica de hélio (5 mL min^{-1}) até alcançar a temperatura programada (200, 340, 500, 600, 700, 800 e 900°C). Ao ser atingida a temperatura, a amostra foi mantida sob isoterma por 60 minutos antes do início da aquisição de dados, de modo que todas as reações químicas se completassem. Todos os difratogramas foram registrados no intervalo de 3 a 80° (2θ), com um passo de $0,005^\circ \text{ s}^{-1}$.

2.3.3. Espectroscopia vibracional

Todos os espectros vibracionais foram registrados no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP. Os espectros na região do infravermelho (FTIR) foram registrados em um espectrofotômetro Bruker Alpha no modo de reflectância total atenuada (ATR) na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} . Os espectros Raman foram registrados em um espectrômetro Renishaw Invia Reflex, com um detector Renishaw CCD (600 x 400 pixels), um microscópio óptico Leica (lente de 50x) e laser de Nd:YAG (532 nm) ou Hélio-Neônio (633 nm) com potência igual ou inferior a 2,5 mW. Os espectros registrados utilizando radiação excitante de 1064 nm foram obtidos em um aparelho Bruker RFS 100 com laser de Nd:YAG (Coherent Compass 1064-500N) e sistema de

detecção de germânio resfriado com nitrogênio líquido. Por fim, os espectros utilizando laser de argônio (514,5 nm) foram registrados em um equipamento Micro-Raman Renishaw System 3000, com uma lente de 50x de magnificação, abertura numérica de 0,75 e potência menor que 3 mW.

2.3.4. Análise térmica

Os ensaios de análise térmica (TG/DTG-DSC-MS) dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons cloreto, TA, ATA e CMC foram feitos em um equipamento da marca Netzsch, modelo TGA-DSC 490 PC Luxx acoplado a um espectrômetro de massas QMS 403C Aelos. As seguintes condições foram empregadas: massa de amostra de cerca de 15 mg em cadinho de alumina, atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e taxa de aquecimento (β) de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para os ensaios de análise térmica realizados sob atmosfera dinâmica de ar sintético, da série de materiais pirolisados HDL-CMC-X, foi utilizado o equipamento da marca Mettler Toledo, modelo TGA/DSC 3+. As seguintes condições experimentais foram empregadas: atmosfera dinâmica de ar (100 mL min^{-1}), cadinho de alumina, β de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, aquecimento da temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Os materiais isolados nas respectivas temperaturas foram coletados e caracterizados por DRX em um difratômetro Bruker D8 Advance A25, com fonte de $\text{CuK}\alpha$, de 10 a 90° (2θ), com um passo de $0,015^\circ \text{ s}^{-1}$, usando uma fenda variável de 15 mm.

2.3.5. Análise elementar

Os ensaios de análise elementar de CHN e metais foi realizada pela Central Analítica do IQ-USP em equipamentos Perkin-Elmer CHN 2400 e em um espectrômetro

de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Spectro Ciros CCD, respectivamente.

2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do Ni₂Al-CMC-TT e dos respectivos materiais pirolisados foram registradas na Central Analítica do IQ-USP, utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM) JEOL modelo JSM-7000F. As imagens de MEV para os materiais pirolisados a partir do sal sódico de CMC (Na-CMC-X) foram registradas no IS2M (Mulhouse, França) em um microscópio Philips modelo XL30, operando a 7 keV. Em ambos equipamentos, os ensaios foram realizadas após deposição das amostras em fita de carbono condutora suportada em porta amostra metálico.

2.3.7. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio

As propriedades texturais dos materiais obtidos após a pirólise do Na-CMC e do HDL-CMC foram avaliadas a partir das medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio realizadas na temperatura de 77 K, usando um equipamento Micromeritics Analyzer modelo ASAP 2020, após processo de degaseificação de cerca de 100 mg de amostra sob pressão reduzida em 150 °C.

2.3.8. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram registradas no IS2M (Mulhouse, França) em um microscópio JEOL ARM200 operando em uma tensão de 200 kV.

2.3.9. Caracterização magnética

As medidas para caracterização magnética dos materiais foram feitas no Laboratório de Materiais Magnéticos do IF-USP, sob responsabilidade do Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos, em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo EC&G Princetown Research acoplado a um eletromagneto Walker Scientific INC. modelo 4500 e uma fonte Lakeshore 668. O campo magnético aplicado estava na faixa entre -20 e 20 kOe.

Capítulo 3

Hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tereftalato e
2-aminotereftalato



3. Capítulo 3 – Hidróxidos duplos lamelares intercalados com íons tereftalato e 2-aminotereftalato

3.1. Intercalação dos íons tereftalato e 2-aminotereftalato

A obtenção de nanocompósitos a partir da pirólise de hidróxidos duplos lamelares intercalados com espécies orgânicas é uma rota sintética simples, mas que requer o controle preciso de vários parâmetros desde a composição química dos precursores até a atmosfera selecionada. Nesse sentido, a escolha dos intercalantes é fundamental, uma vez que atuarão contrabalanceando a carga das lamelas e, na decomposição térmica dos híbridos, serão a fonte para obtenção de estruturas carbonáceas.

A utilização de moléculas precursoras que apresentem carbonos sp^2 em sua composição apresenta vantagens, uma vez que pode favorecer o crescimento de folhas compostas por anéis aromáticos condensados e dar origem a estruturas gráficas, interessantes em relação às suas propriedades mecânicas e elétricas. Por conta disso, os ânions derivados do ácido tereftálico (TA) são potenciais intercalantes. O TA é uma molécula com fórmula molecular $C_8H_6O_4$ (**Figura 5**) composta por um anel benzênico ligado a dois grupos carboxílicos desprotonáveis (valores de pK_a iguais a 3,51 e 4,82)⁸⁹ na faixa de valores de pH de síntese dos HDLs.

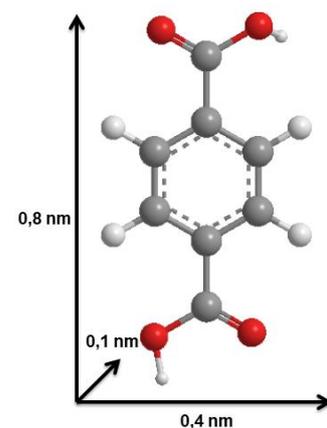


Figura 5. Estrutura do ácido tereftálico. As dimensões da molécula foram estimadas utilizando o software ChemDraw®.

Além da sua importância econômica por sua reação com etilenoglicol na produção do politereftalato de etileno (PET),⁹⁰ o TA tem sido amplamente empregado como ligante de diversos metais na síntese de novos polímeros de coordenação, em

especial, *Metal Organic Frameworks*, MOFs.^{91,92} No que concerne os HDLs, a intercalação de ânions tereftalato (TA) já foi amplamente reportada para matrizes com diversas composições, como Mg/Al,^{93,94} Ni/Al,⁹⁵ Ni/Al/Zr⁹⁶ e Ni/Al/Cu,⁹⁷ uma vez que ele pode atuar na expansão do meio interlamelar para facilitar a intercalação de espécies maiores.

Xu e Zeng⁹⁸ reportaram a síntese de HDLs de Mg/Al contendo diferentes quantidades de íons Co^{2+} em sua composição, intercalados com ânions TA. Os materiais obtidos foram pirolisados sob fluxo de nitrogênio em temperaturas variando de 400 a 550 °C, resultando nos óxidos mistos correspondentes aos cátions das lamelas e uma mistura de diversas nanopartículas de carbono com multicamadas gráficas. Apesar do trabalho descrever bem as etapas de decomposição térmica dos materiais, a discussão não se aprofunda em termos de composição química dos produtos e estrutura dos óxidos metálicos.

A presença de heteroátomos em estruturas carbonáceas pode alterar as suas propriedades.^{99,100} Em particular, átomos de nitrogênio podem atuar como sítios de adsorção para substratos, alterar a molhabilidade do material e propriedades como a condutividade. Assim, expandindo o raciocínio para a escolha dos ânions provenientes do ácido tereftálico, o seu análogo, ácido 2-aminotereftálico (**Figura 6**), apresenta estrutura similar com adição de um grupo amina (valores aproximados de pKa 3,5 e 4,4 para os grupos carboxilato e 5,0 para o grupo amina)¹⁰¹.

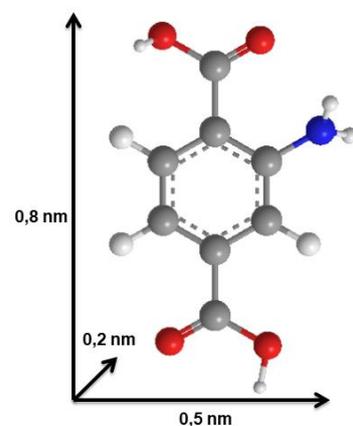


Figura 6. Estrutura do ácido 2-aminotereftálico. As dimensões da molécula foram estimadas utilizando o software ChemDraw®.

Ao contrário do TA, poucos trabalhos abordam a intercalação dos ânions 2-aminotereftalato (ATA) em HDLs. Bhattacharjee¹⁰² reporta o uso de um HDL de Zn/Al intercalado com ânions ATA como catalisador heterogêneo na reação de condensação do 4-nitrobenzaldeído com o etilcianoacetato. Por sua vez, Candu *et al.*¹⁰³ intercalaram, em HDL de Mg/Al, o ânion orgânico resultante da condensação do ATA com uma espécie derivada do ácido levulínico e utilizaram o material para a catálise de reações de epoxidação de ésteres insaturados. E, por fim, em colaboração com o grupo da Profa. Márcia Temperini, reportamos a intercalação do ATA em HDLs de Ni/Al e o efeito protetor da lamela quando o sistema é submetido a altas pressões (até cerca de 16 GPa).¹⁰⁴

Nas próximas seções serão discutidas a intercalação dos ânions TA e ATA em HDLs de Ni/Al, com proporções molares entre os cátions metálicos variando de 2 a 4, bem como sua caracterização espectroscópica e química. Uma vez que esse parâmetro muda a distribuição das cargas na lamela e afeta as interações dos ânions com as mesmas, esse é um fator que pode favorecer a obtenção de diferentes estruturas após pirólise. Os materiais foram denominados Ni_RAl-A, onde 'R' representa a razão molar Ni/Al (2, 3 ou 4); A o ânion intercalante, TA ou ATA; e a presença do sufixo TT indica tratamento térmico pós síntese (aquecimento e agitação da suspensão resultante da síntese).

Por fim, a decomposição dos materiais em atmosfera de nitrogênio será discutida, bem como as estruturas obtidas após pirólise dos precursores em diferentes temperaturas.

3.1.1. Estrutura e composição química

Como apresentado no Capítulo 1 – Introdução e Objetivos, além da sua versatilidade em relação à composição, a cela unitária dos hidróxidos duplos lamelares pode apresentar duas simetrias diferentes: hexagonal (2H) ou romboédrica (3R).^{23,25} No que concerne os HDLs contendo cátions Ni^{2+} e Al^{3+} em sua composição, em geral, os trabalhos publicados na literatura reportam o polítipo 3R.^{23,105,106} Levando isso em consideração, a **Figura 7** apresenta os difratogramas de raios X dos HDLs contendo os ânions tereftalato e 2-aminotereftalato como contra íons, e, para comparação, o difratograma correspondente do HDL intercalado com íons cloreto.

A análise pode ser dividida em três regiões, em termos dos valores de 2θ : I ($2 - 30^\circ$), II ($30 - 60^\circ$) e III ($60 - 70^\circ$), que fornecem informações sobre a região interlamelar, o empilhamento das lamelas e sua estrutura, respectivamente.

A região II compreende os picos relacionados aos planos (01ℓ) ou (10ℓ) para os sistemas com simetria romboédrica ou hexagonal, respectivamente. Para diferenciar os dois sistemas, é possível utilizar os parâmetros de cela unitária 'a' e 'c' e os índices de Miller $(hk\ell)$ dos planos nessa região para estimar a posição dos picos e compará-los aos valores experimentais.²⁴

Contudo, como esses picos ocorrem em valores de 2θ muito próximos, uma análise precisa é dificultada para sistemas pouco cristalinos, como é o caso dos difratogramas da **Figura 7**. Portanto, para todos os materiais aqui reportados, será considerada cela unitária hexagonal com simetria romboédrica.

As demais regiões serão detalhadas a seguir.

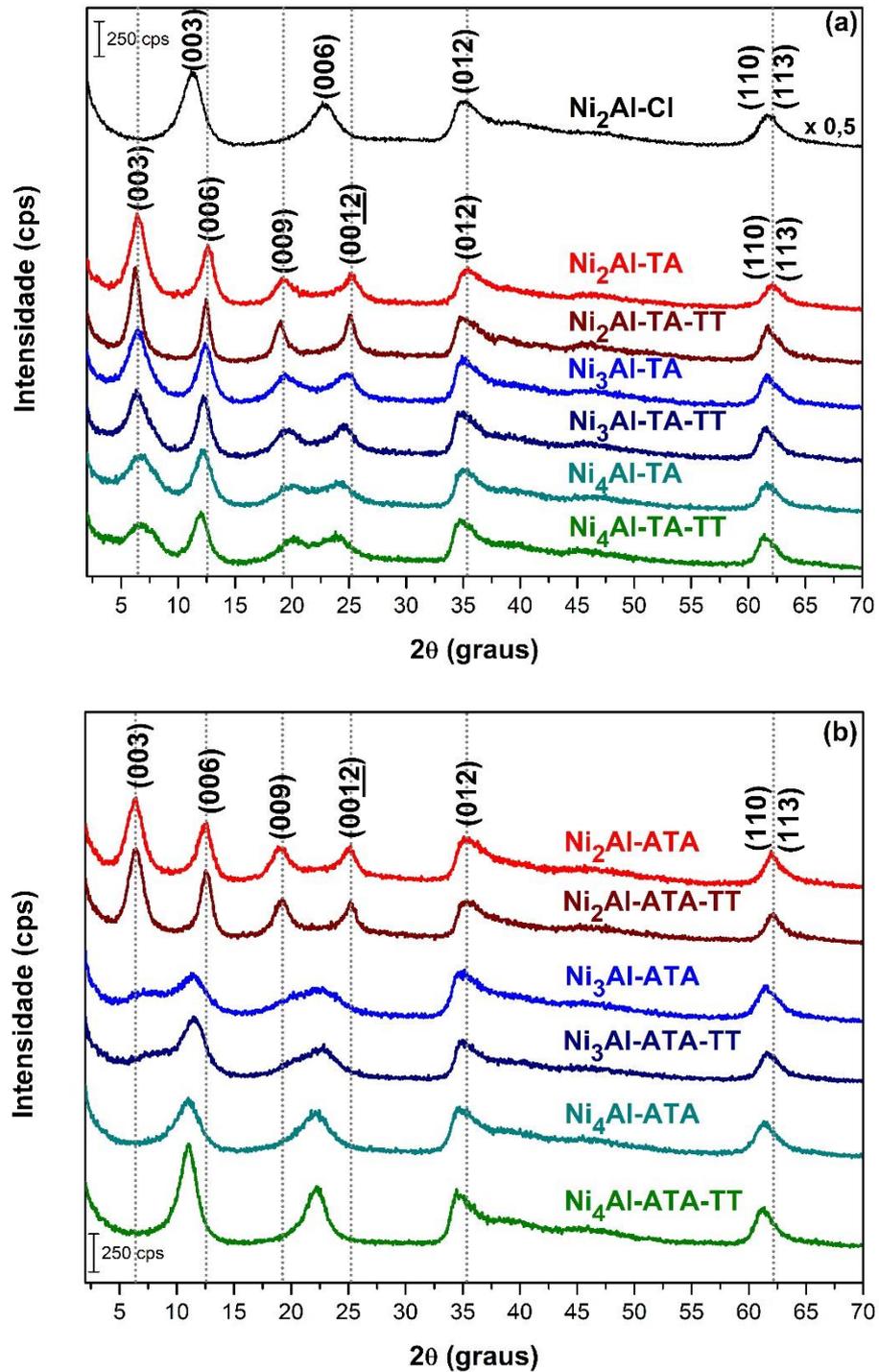


Figura 7. Difratogramas de raios X dos HDLs intercalados com íons cloreto, tereftalato (a) e 2-aminotereftalato (b).

- Região I

A região inicial dos difratogramas apresenta os picos referentes aos planos (00ℓ) , cujas distâncias interplanares $(d(hk\ell))$ estão relacionadas ao espaçamento basal

(c_0) e, conseqüentemente, às dimensões e disposição das espécies intercaladas, bem como grau de hidratação dos materiais.

O HDL intercalado com íons cloreto, Ni_2Al-Cl , apresenta os picos atribuídos às reflexões dos planos (003) e (006) centrados em valores de 2θ próximos a 11 e 22°, respectivamente. Utilizando a Lei de Bragg (**Equação 1**) para a determinação dos valores das distâncias interplanares, $d(hk\ell)$, e utilizando os valores correspondentes para o cálculo de c_0 (**Equação 2**), tem-se que o espaçamento basal de Ni_2Al-Cl é 0,78 nm. Considerando a cela unitária de simetria romboédrica, c_0 relaciona-se ao parâmetro cristalográfico c pela **Equação 3**.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d(hk\ell) \cdot \text{sen } \theta \quad \text{(Equação 1)}$$

Na qual, n é igual a 1; λ é o comprimento de onda incidente, 0,154 nm; e θ é o ângulo de difração.

$$c_0 = \frac{d_{(003)} + 2 \cdot d_{(006)} + \dots + \frac{\ell}{3} \cdot d_{(00\ell)}}{m} \quad \text{(Equação 2)}$$

m corresponde ao número de reflexões referentes aos planos (00 ℓ).

$$c = 3 \cdot c_0 \quad \text{(Equação 3)}$$

Por sua vez, nos difratogramas correspondentes às séries de compostos contendo os ânions orgânicos, nota-se duas principais distinções: (i) o deslocamento dos picos para menores valores de 2θ (**Tabela 4**), sugerindo a intercalação das espécies devido ao aumento no espaçamento basal; (ii) a presença dos harmônicos (009) e (0012) para alguns materiais, indicando que a substituição do cloreto pelos ânions TA e ATA promove um maior grau de organização estrutural no eixo de empilhamento, c .

Tabela 4. Distâncias interplanares dos planos (00 ℓ),^a valores de espaçamento basal e parâmetro cristalográfico 'c' para as séries de compostos HDL-TA e HDL-ATA.

	$d_{(003)}$ (nm)	$d_{(006)}$ (nm)	$d_{(009)}$ (nm)	$d_{(0012)}$ (nm)	c_0 (nm)	c (nm)
Ni₂Al-TA	1,4	0,70	0,46	0,35	1,4	4,2
Ni₂Al-TA-TT	1,4	0,71	0,47	0,36	1,4	4,2
Ni₃Al-TA	1,4 0,71 (//)	0,71 0,36 (//)	0,46	0,36	~1,4	~4,2
Ni₃Al-TA-TT	1,4 0,73 (//)	0,73 0,36 (//)	0,45	0,36	~1,4	~4,2
Ni₄Al-TA	1,3 0,73 (//)	0,73 0,37 (//)	0,44	-	~1,4	~4,2
Ni₄Al-TA-TT	1,3 0,74 (//)	0,74 0,37 (//)	0,44	-	~1,4	~4,2
Ni₂Al-ATA	1,4	0,70	0,46	0,35	1,4	4,2
Ni₂Al-ATA-TT	1,4	0,70	0,46	0,35	1,4	4,2
Ni₃Al-ATA	0,78 (//)	0,40 (//)	-	-	0,79	2,4
Ni₃Al-ATA-TT	0,77 (//)	0,39 (//)	-	-	0,78	2,3
Ni₄Al-ATA	0,80 (//)	0,40 (//)	-	-	0,80	2,4
Ni₄Al-ATA-TT	0,80 (//)	0,40 (//)	-	-	0,80	2,4

^a (//) indica os valores correspondentes aos ânions orientados paralelamente em relação à lamela

Nesse sentido, a mudança no perfil e posição dos picos em ambas séries de HDLs indica que não há alterações significativas nos difratogramas dos materiais que passaram por tratamento térmico. No entanto, o aumento na razão molar Ni²⁺/Al³⁺ é um fator que influencia a estrutura dos materiais.

No que se refere aos HDLs intercalados com os ânions TA, mudanças nas larguras à meia altura (*full width at half maximum, FWHM*) e posições dos picos dos diferentes materiais indica alterações na disposição da espécie orgânica no meio interlamelar.

Para os HDLs com razão molar Ni/Al igual a 2, o espaçamento basal corresponde à molécula orientada perpendicularmente em relação às lamelas, maximizando sua interação dos grupos carboxilato (ângulo entre o ânion e a lamela, $\alpha = 90^\circ$). Quando a razão molar aumenta para 3, o alargamento dos picos sugere que há uma maior distribuição de tamanho no que se refere ao espaçamento basal. Isso sugere que há contribuição de uma fração de HDL contendo ânions dispostos diagonalmente ($\alpha < 90^\circ$) ou paralelamente ($\alpha = 0^\circ$) às lamelas. Essa mudança é ainda mais pronunciada para os HDLs com razão molar igual a 4, uma vez que o deslocamento dos picos é ainda mais evidente, destacando a contribuição de diferentes frações do material. Essas mudanças estão sumarizadas na **Figura 8**.

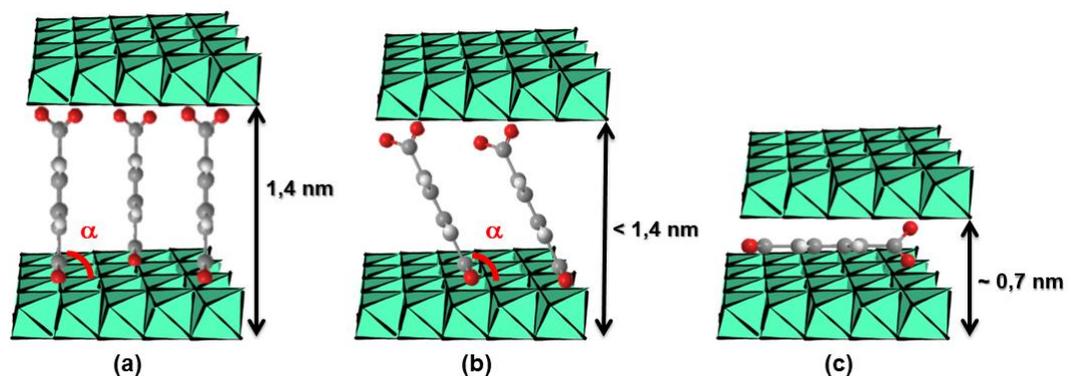


Figura 8. Representação esquemática da orientação dos ânions tereftalato em relação à lamela: perpendicular (a), inclinado (b) e paralelo (c).

Resultado similar foi reportado por Newman *et al.*⁹⁴ em estudo experimental e teórico sobre a hidratação e a disposição interlamelar de ânions tereftalato em HDLs de Mg/Al com razões molares iguais a 2 e 3. Os resultados apontam que dependendo da razão molar entre os metais e o grau de hidratação dos materiais, ocorre a predominância de fases contendo o ânion orgânico perpendicular ($d_{(003)} = 1,4$ nm) ou paralelo ($d_{(003)} = 0,84$ nm) em relação às lamelas, ou ainda a presença de uma terceira fase interestratificada ($d_{(003)} = 2,2$ nm).

De maneira similar, nos difratogramas da série HDL-ATA observa-se uma alteração nos perfis de acordo com a razão molar Ni/Al. Com uma razão igual a 2, as distâncias são similares às encontradas para os correspondentes HDLs-TA, dada sua semelhança estrutural. Contudo, em razões molares maiores, nota-se ausência do pico em aproximadamente 6° e aparecimento do pico em 11° , similar àquele encontrado para a fase cloreto. Admitindo uma orientação paralela do ATA em relação às lamelas, o valor do espaçamento basal seria de 0,58 nm (considerando a espessura da lamela de 0,48 nm)²⁵, que é similar ao valor experimental encontrado de 0,80 nm admitindo efeitos de hidratação.

Considerando que os dados sugerem que o ATA é mais propenso que o TA a admitir uma orientação paralela em HDLs com razões molares maiores, ressalta-se o papel do grupo amino. Nessa disposição, a interação do grupo nitrogenado por ligações de hidrogênio com as lamelas pode favorecer a estabilidade do sistema.

- Região III

Nos difratogramas de raios X dos HDLs, os picos atribuídas aos planos (11ℓ) encontram-se na região de maiores ângulos de 2θ e fornecem informações sobre a estrutura das lamelas, uma vez que depende dos eixos cristalográficos 'a' e 'b'. Para a família de planos paralelas ao eixo c, (110) , o valor da distância interplanar $d_{(110)}$ corresponde à distância entre cátions metálicos adjacentes na lamela, relacionada ao parâmetro cristalográfico 'a' pela **Equação 4**.

$$a = 2 \cdot d_{(110)} \quad \text{(Equação 4)}$$

Para todos os materiais das séries HDL-TA e HDL-ATA, os valores aproximados de $d_{(110)}$ e 'a' são iguais a 0,15 nm e 0,30 nm, respectivamente. Apesar disso, a **Figura 7** evidencia o deslocamento do pico para menores valores de 2θ , em concordância com

o aumento da quantidade de íons Ni^{2+} (raio iônico de 0,069 nm) incorporados à lamela e ao seu maior raio iônico em comparação aos cátions Al^{3+} (raio iônico de 0,0535 nm).¹⁰⁷

A **Tabela 5** sumariza o valor experimental da razão molar entre os cátions metálicos, bem como as porcentagens (m/m) de carbono, hidrogênio, nitrogênio e água presentes em cada amostra. Considerando a semelhança estrutural entre os materiais obtidos com ou sem tratamento térmico após a síntese, estes foram considerados como equivalentes para as demais técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 5. Razão molar Ni/Al, porcentagem (m/m) de carbono, hidrogênio, nitrogênio, água e fórmula química proposta para os HDLs intercalados com ânions TA ou ATA.

	Ni/Al _a	%C	%H	%N	%H ₂ O ^b	Fórmula química
Ni₂Al-TA-TT	1,9 0,34 ^c	11,6 (11,6) ^d	3,96 (3,53)	-	12,7 (12,6)	$\text{Ni}_{1,9}\text{Al}(\text{OH})_{5,8}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,43}\text{Cl}_{0,14}\cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$
Ni₃Al-TA-TT	2,4 0,29	9,96 (9,88)	3,84 (3,48)	-	12,5 (12,3)	$\text{Ni}_{2,4}\text{Al}(\text{OH})_{6,8}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,42}\text{Cl}_{0,16}\cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$
Ni₄Al-TA-TT	2,6 0,28	9,42 (9,45)	3,77 (3,42)	-	11,7 (11,8)	$\text{Ni}_{2,6}\text{Al}(\text{OH})_{7,2}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,42}\text{Cl}_{0,16}\cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$
Ni₂Al-ATA-TT	2,3 0,30	12,3 (12,3)	3,63 (3,38)	1,60 (1,79)	11,4 (11,3)	$\text{Ni}_{2,3}\text{Al}(\text{OH})_{6,6}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_{0,53}\cdot 2,6 \text{H}_2\text{O}$
Ni₃Al-ATA-TT	3,1 0,24	9,39 (9,35)	3,47 (3,08)	1,17 (1,36)	8,20 (8,38)	$\text{Ni}_{3,1}\text{Al}(\text{OH})_{8,2}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_{0,46}\text{Cl}_{0,08}\cdot 2,2 \text{H}_2\text{O}$
Ni₄Al-ATA-TT	3,6 0,22	7,42 (7,44)	3,36 (3,05)	0,92 (1,09)	8,25 (8,37)	$\text{Ni}_{3,6}\text{Al}(\text{OH})_{9,2}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_{0,40}\text{Cl}_{0,20}\cdot 2,4 \text{H}_2\text{O}$

^a Razão molar; ^b determinada utilizando as curvas TG; ^c valor de x, considerando a fórmula

$[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^+$; ^d valores teóricos em relação a fórmula química proposta.

Embora os valores de x estejam dentro do limite proposto da literatura para a formação de HDLs contendo Ni^{2+} e Al^{3+} em sua composição (entre 0,2 e 0,41),²³ observa-se discrepâncias nas razões molares experimentais em comparação com o valor nominal para os sistemas com tereftalato. Uma vez que os resultados estão mais

próximos do esperado para os HDLs-ATA, a presença do grupo amino deve ser o fator predominante para a diferença observada entre os sistemas.

As menores razões molares Ni/Al nos HDLs-TA podem sugerir a formação de complexos solúveis de ânions tereftalato coordenados aos íons Ni^{2+} , diminuindo assim a sua disponibilidade para precipitação na matriz lamelar. Os complexos metálicos utilizando ácido tereftálico e seus ânions derivados como ligantes têm sido amplamente reportados, especialmente no que concerne a síntese de *Metal Organic Frameworks* (MOFs).^{91,92} Embora alguns trabalhos também utilizem o ácido 2-aminotereftálico, destaca-se que a coordenação aos cátions metálicos se dá pelos grupos carboxilato.^{108,109} Nesse sentido, o impedimento estérico promovido pelo grupo $-NH_2$ pode favorecer a intercalação dos ânions ATA nos HDLs prioritariamente à reação de complexação.

É importante salientar que a porcentagem de carbono é relativamente alta para propor apenas um processo de adsorção na superfície externa das partículas, mesmo para os compostos com espaçamento basal próximo ao do Ni_2Al-Cl , suportando a ideia da disposição paralela dos ânions no meio interlamelar. Observa-se ainda que a porcentagem de carbono, bem como o grau de hidratação são menores conforme a diminuição na quantidade de Al^{3+} no material.

Considerando a mudança de disposição dos ânions no meio interlamelar e suas implicações estéricas, além do balanceamento de carga e composição química, a densidade de carga (D_c) dos HDLs aqui reportados foi calculada com base na **Equação 5**; os valores correspondentes encontram-se na **Tabela 6**.

$$D_c = \frac{a^2 \cdot \text{sen } 60}{xe} \quad \text{(Equação 5)}$$

Na qual 'a' é o parâmetro cristalográfico; x é a fração de substituição dos cátions divalentes por trivalentes; e 'e' é a carga da lamela.

Tabela 6. Valores de densidade de carga calculadas e disposição dos ânions em relação às lamelas para os HDLs intercalados com os ânions TA e ATA.

	Dc (nm ² carga ⁻¹)	Disposição dos ânions^a		Dc (nm ² carga ⁻¹)	Disposição dos ânions
Ni₂Al-TA-TT	0,23	⊥	Ni₂Al-ATA-TT	0,26	⊥
Ni₃Al-TA-TT	0,27	⊥, //	Ni₃Al-ATA-TT	0,32	//
Ni₄Al-TA-TT	0,28	⊥, //	Ni₄Al-ATA-TT	0,36	//

^a ⊥, perpendicular; //, paralela.

Nota-se que para menores valores de densidade de carga (em termos de carga nm⁻²), maior a tendência de disposição paralela dos ânions em relação à lamela. Isso se justifica pela mudança na área ocupada pelos ânions divalentes de 0,04 (⊥) para 0,3 nm² (//) nos HDLs-TA e 0,08 (⊥) para 0,4 nm² (//) nos HDLs-ATA, otimizando a distribuição das cargas. Com a maior área ocupada, é necessária uma menor quantidade de ânions para contrabalancear a carga das lamelas, explicando assim a menor porcentagem de carbono quanto maior a razão molar Ni/Al.

3.1.2. Caracterização espectroscópica

As técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR) e Raman são complementares em termos da caracterização de materiais, uma vez que possuem regras de seleção distintas e permitem a caracterização da lamela e das espécies intercalantes. Os espectros IR e Raman dos HDLs intercalados com ânions cloreto e orgânicos, bem como dos ácidos precursores se encontram nas **Figura 9** e **Figura 10**, respectivamente.

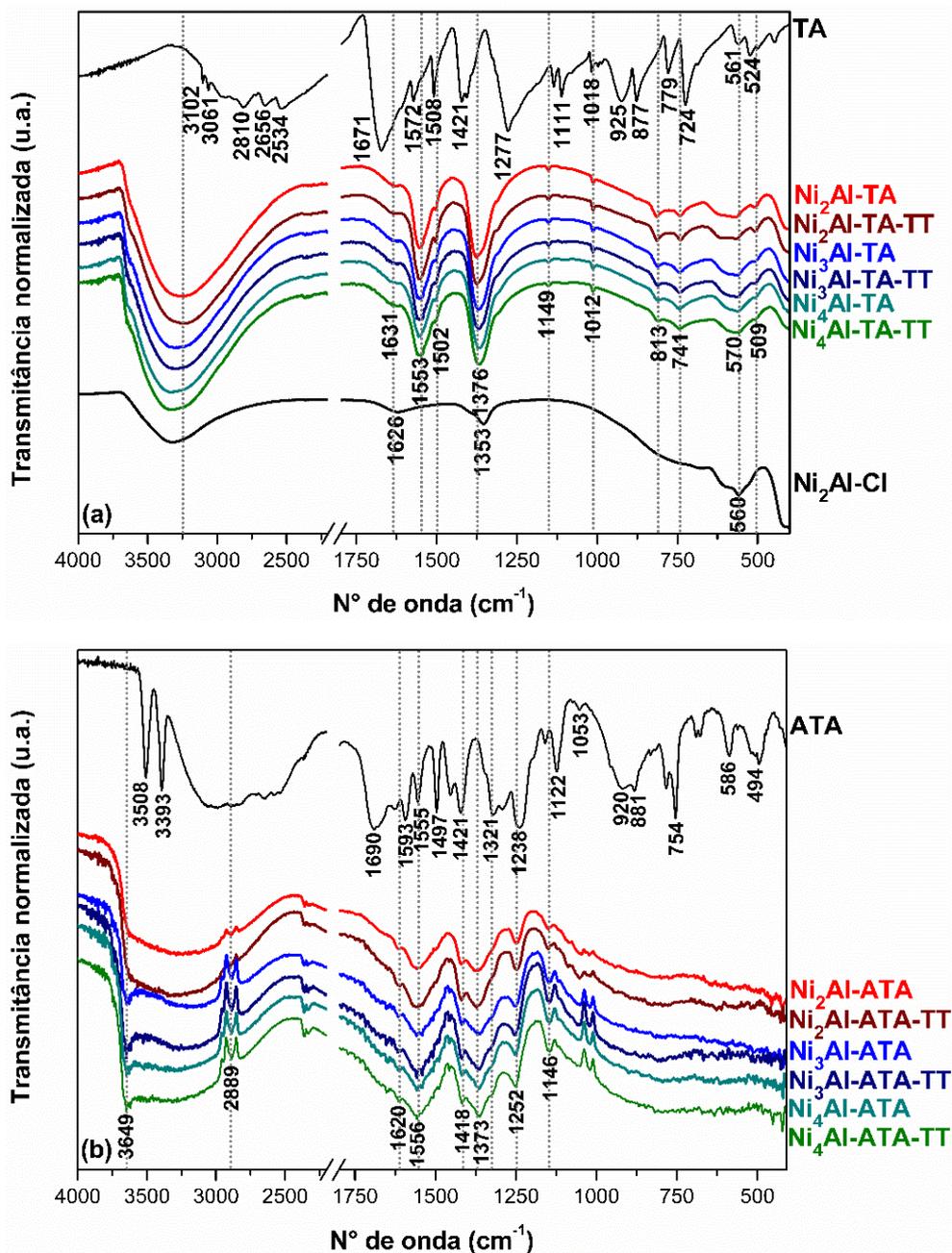


Figura 9. Espectros FTIR dos HDLs intercalados com íons cloreto, tereftalato (a) e 2-aminotereftalato (b).

O espectro FTIR do Ni₂Al-Cl (**Figura 9a**) apresenta as bandas características correspondentes aos modos vibracionais dos componentes da lamela e do espaço interlamelar. Entre 3000 e 3750 cm⁻¹, há uma banda larga relacionada ao estiramento (ν) das ligações O-H presentes nos grupos hidroxila contidos na lamela e nas moléculas de água de hidratação. A banda atribuída à deformação angular (δ) das ligações H-

O-H na água encontra-se em 1626 cm^{-1} . Em 1353 cm^{-1} , está a banda atribuída ao modo de estiramento ν_3 para íons carbonato, indicando sua contaminação advinda da reação do meio reacional ou da superfície do sólido básico com as moléculas de CO_2 presentes no ar atmosférico. Ressalta-se aqui a alta afinidade dos HDLs com íons carbonato, devido ao caráter iônico da sua ligação e interação por ligações de hidrogênio.¹¹⁰ Na região abaixo de 1000 cm^{-1} , estão as bandas das ligações envolvendo os íons metálicos, com destaque para as bandas em 560 cm^{-1} e próxima a 400 cm^{-1} (limite do equipamento) relacionadas aos modos $\nu\text{Al-OH}$ e $\nu\text{Ni-OH}$, respectivamente.¹¹¹

Por sua vez, o ácido tereftálico apresenta um espectro mais complexo, com bandas referentes aos modos vibracionais do anel aromático e dos grupos ácido carboxílico.^{112,113} Na região de 3000 cm^{-1} , encontram-se as bandas atribuídas ao estiramento simétrico (ν_s - 3061 cm^{-1}) e antissimétrico (ν_{as} - 3102 cm^{-1}) das ligações CH. A banda intensa centrada em 1671 cm^{-1} está relacionada ao estiramento das ligações C=O, enquanto as bandas em 1508 e 1421 cm^{-1} possuem contribuição do modo vibracional $\nu\text{C=C}$. Os modos relacionados às deformações angulares no anel aromático apresentam bandas em menores números de onda, como a deformação angular fora do plano (γ) da ligação CCC em 1018 cm^{-1} e o modo *rocking* (ρ) da ligação CCH em 925 cm^{-1} .

Com a desprotonação do ácido e intercalação das espécies aniônicas, ocorrem mudanças significativas nos espectros dos HDLs-TA. A atribuição das bandas encontra-se na **Tabela 7**.

A desprotonação do TA leva ao desaparecimento da banda em 1671 cm^{-1} atribuída ao $\nu\text{C=O}$ da forma ácida, e conseqüente surgimento das bandas atribuídas

aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico do grupo carboxilato em 1376 e 1553 cm^{-1} , respectivamente. As bandas referentes às vibrações do anel aromático estão presentes em 1502, 1149, 1012, 813 e 509 cm^{-1} . Embora ocorra alteração na disposição interlamelar dos ânions conforme a densidade de carga na lamela, como discutido na seção anterior, os espectros para todos os compostos da série são muito similares.

Tabela 7. Atribuição das bandas dos espectros dos HDLs intercalados com íons tereftalato.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição ^{112,113}
1631	$\delta \text{H}_2\text{O}^a$
1553	$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$
1502	$\nu \text{CC} + \beta \text{CCH}$
1376	$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$
1149	δCCH
1012	γCCC
813	γCCH
741	δCOO^-
570	$\nu \text{Al-OH}$
509	ρCOO^-

^a δ – deformação angular; ν_{as} – estiramento antissimétrico; ν – estiramento; β – deformação angular no plano; ν_{s} – estiramento simétrico; γ – deformação angular fora do plano; ρ – *rocking*.

Apesar disso, nota-se um pequeno deslocamento da banda correspondente ao $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ para menores números de onda com o aumento da razão molar Ni/Al (de 1376 cm^{-1} em Ni₂Al-TA para 1366 cm^{-1} em Ni₄Al-TA), o que pode estar relacionado ao favorecimento de ligações de hidrogênio mais fortes dos grupos carboxilato com a lamela de acordo com a disposição dos ânions.¹¹⁴ A maior quantidade de íons Ni²⁺ no sistema ocasiona ainda um pequeno deslocamento da banda na região de 3500 cm^{-1} para maiores números de onda. Como o cátion divalente polariza menos a ligação O-H que o íon Al³⁺,¹¹⁵ as ligações de hidrogênio são enfraquecidas e ocorre um aumento na energia envolvida no estiramento.

Mesmo considerando a semelhança estrutural entre TA e ATA, a presença do grupo amino ocasiona mudanças significativas no espectro, uma vez que a mudança na simetria do sistema ativa outros modos vibracionais, como pode ser observado na **Figura 9b**.

O espectro do ácido 2-aminotereftálico possui bandas intensas em 3393 e 3508 cm^{-1} , relacionadas aos modos ν_s e ν_{as} das ligações NH. O estiramento da ligação C=O ocorre em 1690 cm^{-1} , enquanto as bandas em 1628, 1593, 1555, 1497, 1454, 1421, 1321 e 1238 cm^{-1} recebem contribuição do estiramento da ligação C=C. Os estiramentos das ligações C-NH₂ e C-COOH apresentam bandas em 1238 e 1421 cm^{-1} , respectivamente. Em 754 cm^{-1} está centrada a banda correspondente ao modo de respiração do anel aromático.^{109,113,116}

De maneira similar ao ácido tereftálico, após a desprotonação do ATA, a banda intensa correspondente ao estiramento C=O dá lugar às bandas dos modos vibracionais do grupo carboxilato em 1373 e 1556 cm^{-1} (**Figura 9b, Tabela 8**). A banda referente ao estiramento antissimétrico é mais larga, o que se deve à sobreposição com a banda correspondente a ν_{CC} . Novamente, embora haja semelhança entre os espectros, a mudança de disposição do ânion entre as lamelas ocasiona o deslocamento da banda referente ao estiramento simétrico do grupo carboxilato de 1373 (Ni₂Al-ATA) para 1364 (Ni₄Al-ATA) cm^{-1} .

Tabela 8. Atribuição das bandas dos espectros vibracionais FTIR dos HDLs intercalados com íons 2-aminotereftalato.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição ^{109,113,116}
3649	ν OH ^a
2889	Harmônico/modo de combinação
1620	δ H ₂ O
1556	ν_{as} COO ⁻ + ν CC
1418	ν CC
1373	ν_s COO ⁻
1252	ν CC + ν C-NH ₂ + ν CCH
1146	β CCH

^a δ – deformação angular; ν_{as} – estiramento antissimétrico; ν – estiramento; β – deformação angular no plano; ν_s – estiramento simétrico; γ – deformação angular fora do plano

Em relação aos espectros Raman, o espectro do Ni₂Al-Cl apresenta quatro bandas principais, relacionadas ao modo vibracional ν_2 dos íons carbonato (1061cm⁻¹), o que corrobora com o espectro FTIR; aos modos de estiramento e deformação angular as ligações Al-OH (560 cm⁻¹) e O-Al-O (491 cm⁻¹), respectivamente; e com as vibrações da rede cristalina (156 cm⁻¹).^{117,118}

Por sua vez, o ácido tereftálico apresenta bandas na região de 3100 cm⁻¹, associadas aos estiramentos simétrico (3076 cm⁻¹) e antissimétrico (3087 cm⁻¹) das ligações CH; abaixo de 1500 cm⁻¹, majoritariamente relacionadas aos modos de deformação angular das ligações CCH, CCC e CCO; e duas bandas sobrepostas em aproximadamente 1630 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos das ligações C=O e C=C.^{112,113}

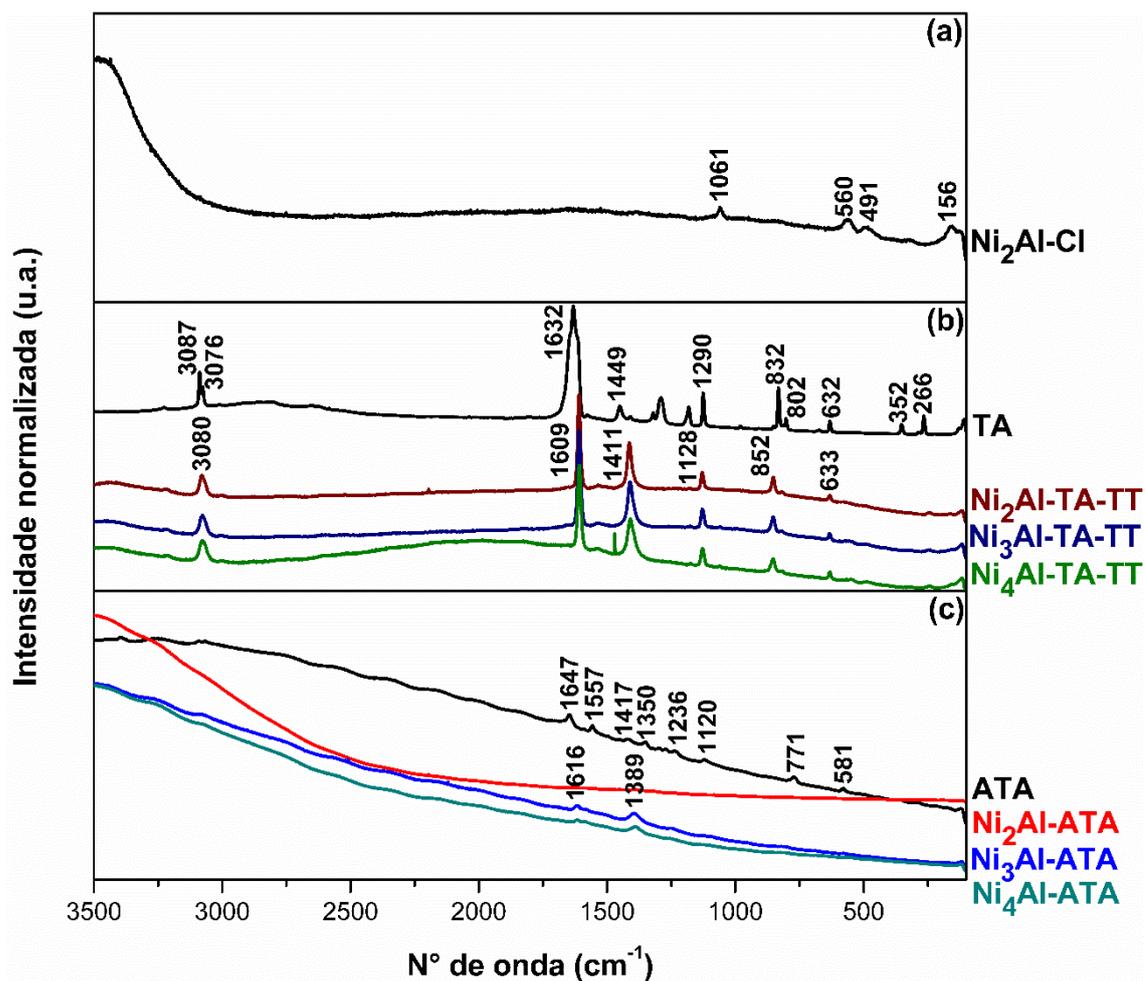


Figura 10. Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}}$ 514 nm) dos HDLs intercalados com íons cloreto (a), tereftalato (b) e 2-aminotereftalato (c).

Com a desprotonação das carboxilas, assim como ocorre nos espectros FTIR, os espectros Raman dos HDLs-TA não possuem a banda C=O, restando a banda C=C centrada em 1609 cm^{-1} . Adicionalmente, ocorre o alargamento e sobreposição das bandas na região de 3100 cm^{-1} . As demais bandas são atribuídas a $\beta\text{CCH} + \nu\text{CH}$ (1411 cm^{-1}); $\beta\text{CCH} + \nu\text{CC}$ (1128 cm^{-1}); ρCCH (852 cm^{-1}) e ωCCCC (633 cm^{-1}).^{109,116} Em contraste com os espectros FTIR, não se observa deslocamento das bandas conforme a mudança de densidade de carga das lamelas. Isso é esperado, uma vez que as principais mudanças em relação às interações intercalante – matriz ocorrem nos

grupos hidroxila das lamelas e carboxilato dos ânions orgânicos, cujas principais bandas vibracionais são ativas no infravermelho.

Com adição do grupo amino à estrutura do ácido tereftálico, ocorre o deslocamento da sua banda de absorção no ultravioleta para o visível, como evidenciado pela diferença de cor do TA (branco) para o ATA (amarelo). Considerando a absorção do ATA em regiões de menor energia, efeitos de luminescência são mais esperados, como observado pelo fundo presente nos espectros de suas formas ácida e desprotonada/intercalada na **Figura 10**.

Assim como o TA, o espectro Raman do ATA possui uma banda associada aos estiramentos das ligações C=O e C=C em 1647 cm^{-1} , cuja primeira componente desaparece, após desprotonação do ácido, nos espectros dos HDLs-ATA. As demais bandas na forma ácida estão associadas principalmente aos modos ν_{CC} ($1120, 1236, 1350, 1417$ e 1557 cm^{-1}) e ρ_{NH_2} (1557 e 1589 cm^{-1}). A banda em 1417 cm^{-1} possui ainda a contribuição do estiramento C-COO.^{109,113,116}

Nos espectros dos HDLs Ni₃Al-ATA e Ni₄Al-ATA, são visíveis duas bandas, em 1389 e 1616 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos $\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{C-COO}}$ e ν_{CC} . O fundo de luminescência mais proeminente no composto com maior densidade de carga encobre as bandas. A diminuição desse fundo para os compostos com maior razão molar Ni/Al pode ser devido a diferente disposição dos ânions no meio interlamelar ou a atenuação promovida pela maior quantidade de Ni²⁺ na matriz lamelar.

3.2. Estudo sobre decomposição térmica em atmosfera inerte

Determinar as transformações físicas e químicas pelas quais um HDL passa quando submetido às condições de pirólise é um parâmetro fundamental para a síntese

de materiais. Em especial, dependendo da temperatura escolhida, diferentes produtos podem ser obtidos.

No desenvolvimento deste trabalho a atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} foram mantidas para todas as sínteses por pirólise. Assim, os ensaios de análise térmica foram realizados sob essas condições para elucidar os processos térmicos envolvidos na decomposição dos HDLs intercalados com íons cloreto, TA e ATA.

3.2.1. Análise térmica

A curva TG do $\text{Ni}_2\text{Al-Cl}$ (**Figura 11a**) apresenta três etapas principais de perda de massa, correspondentes à desidratação (I), desidroxilação (II) e liberação de HCl (III).

Na etapa (I), que ocorre até aproximadamente 250 °C , o processo endotérmico de perda de massa (-13%) está associado à liberação das moléculas de água (curva MS m/z 18) adsorvidas ao sólido e presentes no meio interlamelar (hidratação). Como a força das ligações muda para as moléculas na superfície do HDL ou intercaladas, o processo resultante apresenta um pico alargado na DTG.

A segunda etapa (II), com temperatura *onset* de 300 °C , envolve o colapso das lamelas pelo processo de desidroxilação, onde as hidroxilas se condensam liberando água, e, concomitantemente, ocorre a decomposição dos íons carbonato na forma de dióxido de carbono, CO_2 (m/z 44). Esse processo é endotérmico, envolvendo a quebra das ligações metal-oxigênio. A entalpia padrão de dissociação das ligações Al-O e Ni-O é de 511 ± 3 e $382,0\pm 16,7\text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.¹¹⁹ Após a desidroxilação e descarbotanação, que envolve uma perda de massa de 17% , obtêm-se os óxidos mistos correspondentes, contendo Ni^{2+} e Al^{3+} .¹¹⁸

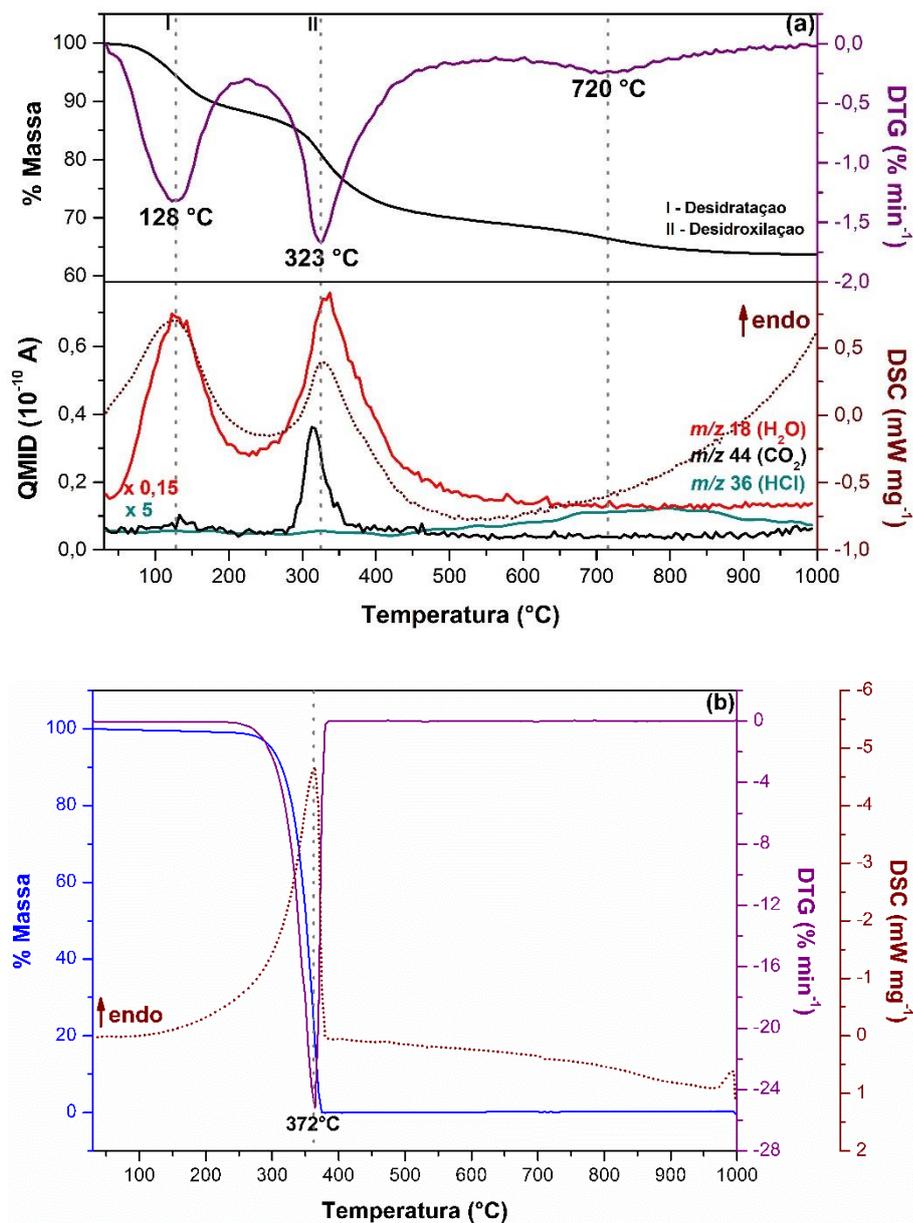
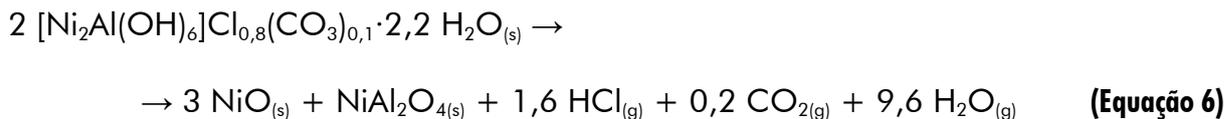


Figura 11. Curvas TG, DTG, DSC e MS do Ni₂Al-Cl (a) e do ácido tereftálico (b).

Finalmente, na etapa (III), acima de 500 °C, ocorre uma etapa de perda de massa de aproximadamente 6%, relacionada à reação dos íons cloreto com grupos hidrogenados residuais e liberação de HCl (m/z 36, para o isótopo ³⁵Cl).

Considerando os resultados de perda de massa na etapa I; os dados de análise de metais, que evidencia a razão molar Ni/Al igual a 2; e a massa residual após a TG, de 63,7%, o processo de decomposição térmica do Ni₂Al-Cl pode ser sumarizado pela **Equação 6** (valor estimado de resíduo igual a 63,4%).



A **Figura 11b** mostra as curvas TG, DTG e DSC para o ácido tereftálico, que apresenta processo único e altamente endotérmico de perda de massa, característico de transição de fase. De fato, a literatura reporta que antes da decomposição térmica ocorre a sublimação do TA em atmosfera inerte, com início em 272 °C e pico na curva DTG em 373 °C.¹²⁰ Por conta disso, não foi possível explorar maiores informações acerca do comportamento térmico do composto em temperaturas mais altas.

Contudo, após desprotonação da forma ácida e intercalação dos ânions tereftato nos HDLs, seu perfil térmico muda, como evidenciado pelas curvas apresentadas na **Figura 12**. Semelhante ao HDL intercalado com íons cloreto, os materiais da série HDL-TA apresentam três etapas de perda de massa. Os valores de temperatura *onset*, faixa de temperatura, perda de massa correspondente e espécies liberadas em cada etapa estão sumarizados na **Tabela 9**.

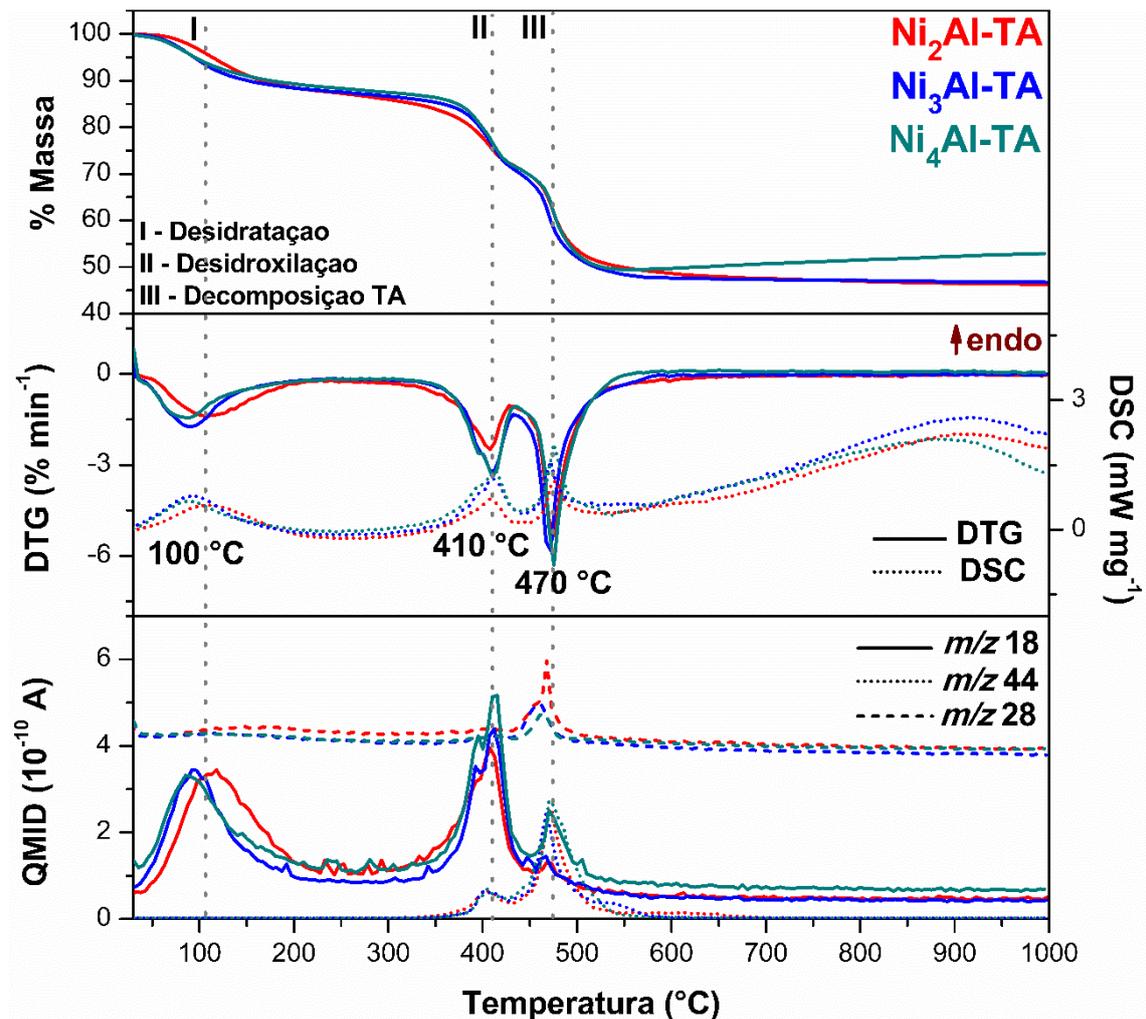


Figura 12. Curvas TG, DTG-DSC e MS da série de compostos HDL-TA.

Embora os perfis das curvas sejam muito semelhantes para os materiais com distintas razões molares Ni/Al, diferenças sutis podem estar relacionadas à mudança na densidade de carga dos materiais.

Evidência disso é que para o $\text{Ni}_2\text{Al-TA}$ a temperatura onset do processo de desidratação é um pouco maior, indicando uma interação mais forte das moléculas de água com a matriz lamelar. Além da maior densidade de carga desse material (carga nm^{-2}), é necessário considerar o maior poder polarizante dos cátions Al^{3+} , de modo que se espera que as ligações de hidrogênio sejam mais fortes em comparação com os demais HDLs-TA.

Tabela 9. Dados de análise térmica dos HDLs-TA referentes às suas etapas de perda de massa.

Etapas	Razão molar Ni/Al	2	3	4
I Desidratação	Tonset (°C)	68	55	55
	Faixa de temperatura (°C)	RT-250	RT-250	RT-250
	Δm (%)	12,7	12,5	11,7
	Espécies liberadas	H ₂ O		
II Desidroxilação e decomposição TA	Tonset (°C)	376	381	381
	Faixa de temperatura (°C)	290-435	315-435	315-435
	Δm (%)	14,7	15,6	15,7
	Espécies liberadas	H ₂ O, CO ₂		
III Decomposição TA	Tonset (°C)	460	463	465
	Faixa de temperatura (°C)	435-650	435-650	435-650
	Δm (%)	23,6	23,2	21,3
	Espécies liberadas	H ₂ O, CO ₂ , CO		

Na segunda etapa, embora a desidroxilação tenha temperatura de início e intervalo similares, nota-se a sobreposição de dois picos, mais pronunciada nas curvas DTG e MS (m/z 18, H₂O) de Ni₃Al-TA e Ni₄Al-TA. Isso corrobora com a existência de mais de uma fase de HDL, considerando as diferentes disposições do ânion orgânico no meio interlamelar.

Em comparação ao Ni₂Al-Cl, cuja Tonset do processo de desidroxilação é de 300 °C, os HDLs-TA possuem um atraso nesse evento de cerca de 80 °C. Ou seja, a forte interação entre os grupos carboxilato do TA com as hidroxilas das lamelas conferem uma maior estabilidade a estas.

Ainda, com o colapso das lamelas, não há mais o efeito protetor do HDL sobre os ânions orgânicos e sua decomposição se inicia. De acordo com Kimyonok e Ulutürk,¹²⁰ a decomposição do ácido tereftálico se inicia com o processo de

descarboxilação, com saída de um dos grupos ácidos na forma de CO_2 . Em concordância com isso, observa-se na curva MS de m/z 44 um pico nessa mesma região.

Na terceira e última etapa, de maior perda de massa, ocorre a decomposição do TA, levando à liberação de CO e CO_2 , e, possivelmente, carbonização de parte da estrutura. Ou seja, espera-se que o resíduo sólido de cerca de 47% seja composto pelos óxidos mistos correspondentes e por estruturas carbonáceas.

Visando avaliar os HDLs-TA como precursores para síntese compósitos contendo óxidos metálicos e materiais carbonáceos, o $\text{Ni}_2\text{Al-TA}$ foi escolhido para estudo mais detalhado sobre o efeito da temperatura de pirólise na composição e estrutura dos materiais obtidos. Assim, avaliou-se as temperaturas próximas ao fim de cada etapa de perda de massa indicada pelos resultados de análise térmica: 200, 400, 600 e 1000 °C. Esses resultados serão discutidos na próxima seção.

A **Figura 13** mostra as curvas TG, DTG, DSC e MS do ácido 2-aminotereftálico, evidenciando o seu perfil distinto em relação ao seu análogo. Sua decomposição ocorre em duas etapas principais: (i) um processo rápido entre 250 e 375 °C, com perda de massa de aproximadamente 74%, liberando principalmente água e CO_2 ; e (ii) uma perda de massa (-13%) lenta entre 375 e 800 °C, liberando H_2O , CO_2 e NO. A massa residual de 11% provavelmente é majoritariamente constituída de carbono proveniente da decomposição incompleta da molécula orgânica.

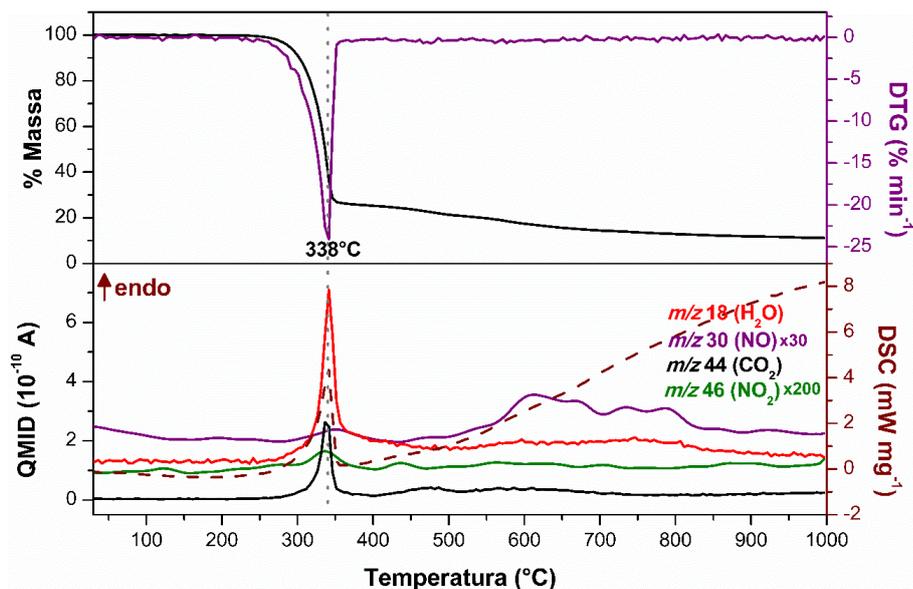


Figura 13. Curvas TG, DTG, DSC e MS do ácido 2-aminotereftálico.

Se os ácidos precursores apresentam perfis térmicos diferentes, os HDLs intercalado com seus correspondentes aniônicos são muito similares, como indicado na **Figura 14**. Os dados correspondentes a cada etapa de perda de massa estão resumidos na **Tabela 10**. Na etapa de desidratação dos HDLs intercalados com ânions 2-aminotereftalato, assim como para a série de HDLs-TA, ocorre o deslocamento do pico DTG para menores temperaturas com o aumento da razão molar Ni/Al, o que poderia ser um efeito das diferentes densidades de carga e efeito polarizante dos cátions que compõem a lamela. Reflexo disso também é o aumento na Tonset da reação de desidroxilação, que aumenta cerca de 60 °C quando a disposição do ânion muda de perpendicular para predominantemente paralela às lamelas.

A análise térmica dos HDLs-TA indicou que a primeira etapa de decomposição dos ânions, após início da desidroxilação, é a saída única dos grupos carboxilato estruturalmente equivalentes na forma de CO₂. Contudo, para os ânions ATA, devido à presença do grupo amino, essa equivalência se perde e observa-se uma separação

em dois picos na curva DTG. Essa hipótese é suportada principalmente pela presença de dois picos na região entre 300 e 400 °C da curva m/z 44.

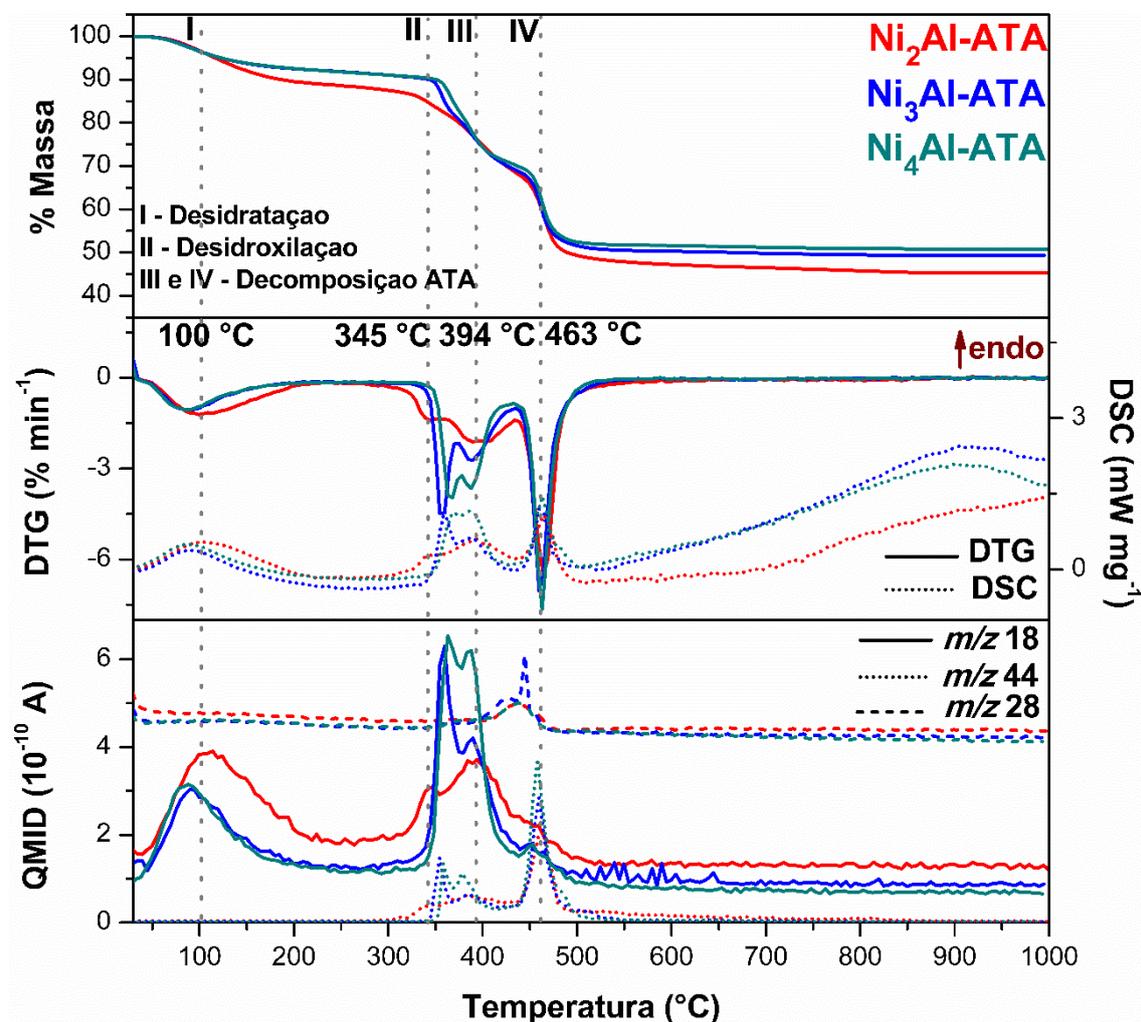


Figura 14. Curvas TG, DTG-DSC e MS da série de compostos HDL-ATA.

Por fim, na última etapa ocorre a decomposição dos ânions 2-aminotereftalato, evidenciada pelos picos nas curvas MS m/z 44 e m/z 28. A pequena diferença na massa residual dos compostos é dada pela diferente quantidade de orgânico, como discutido na análise elementar. Para efeitos de comparação, e considerando as semelhanças entre os HDLs intercalados com TA e ATA, as temperaturas de pirólise selecionadas para avaliar a decomposição térmica de ambos os sistemas foram as mesmas.

Tabela 10. Dados de análise térmica dos HDLs-ATA referentes às suas etapas de perda de massa.

Etapas	Razão molar Ni/Al	2	3	4
I Desidratação	Tonset (°C)	69	63	62
	Faixa de temperatura (°C)	RT-250	RT-250	RT-250
	Δm (%)	11,4	8,20	8,25
	Espécies liberadas	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
II Desidroxilação e decomposição ATA	Tonset (°C)	329	350	355
	Faixa de temperatura (°C)	263-364	320-375	323-378
	Δm (%)	6,65	9,84	8,94
	Espécies liberadas	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O, CO ₂
III e IV Decomposição ATA	Faixa de temperatura (°C)	364-650	375-650	378-650
	Δm (%)	34,9	30,7	30,3
	Espécies liberadas	H ₂ O, CO ₂ , CO	H ₂ O, CO ₂ , CO	H ₂ O, CO ₂ , CO

3.2.2. Caracterização dos produtos de decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio

Como previamente discutido, a decomposição térmica de HDLs intercalados com espécies orgânicas pode ser uma rota sintética viável para a produção de compósitos compostos por partículas metálicas ou de seus respectivos óxidos, e estruturas carbonáceas. Embora a análise térmica forneça informações sobre os

eventos de decomposição, são necessárias técnicas complementares de modo a determinar as transformações químicas que ocorrem.

Assim sendo, os HDLs intercalados com os ânions TA e ATA foram pirolisados em atmosfera de N₂ no forno TGA-50, nas temperaturas próximas ao fim dos principais eventos de perda de massa evidenciados pelas curvas DTG: (i) desidratação do material, em 200 °C; (ii) desidroxilação, em 400 °C; (iii) decomposição dos ânions orgânicos, em 600 °C; e (iv) após todas as transformações químicas e estruturais, em 1000 °C.

A primeira técnica empregada na caracterização dos materiais foi a espectroscopia Raman, dada sua aplicação para materiais carbonáceos, uma vez que o perfil dos espectros é sensível ao tipo de estrutura, hibridização dos átomos de carbono, presença de heteroátomos, tamanho e cristalinidade.¹²¹ Os espectros dos materiais obtidos após pirólise do Ni₂Al-TA e do Ni₂Al-ATA registrados utilizando laser de excitação em 633 nm encontram-se na **Figura 15**.

Em concordância com os dados de análise térmica, ambos os espectros dos materiais obtidos em 200 °C se assemelham àqueles dos materiais precursores (**Figura 10**), uma vez que nessa temperatura ocorre apenas o processo de desidratação.

Quando a temperatura de pirólise aumenta para 400 °C, o aumento no fundo de luminescência evidencia o início da decomposição dos HDLs. Apesar disso, o espectro correspondente, na **Figura 15a**, ainda apresenta as bandas mais intensas do TA, relacionadas principalmente aos modos de estiramento das ligações C=C e C-H. Isso indica que pode ter ocorrido a desidroxilação das lamelas, mas não a decomposição-carbonização completa dos ânions orgânicos.

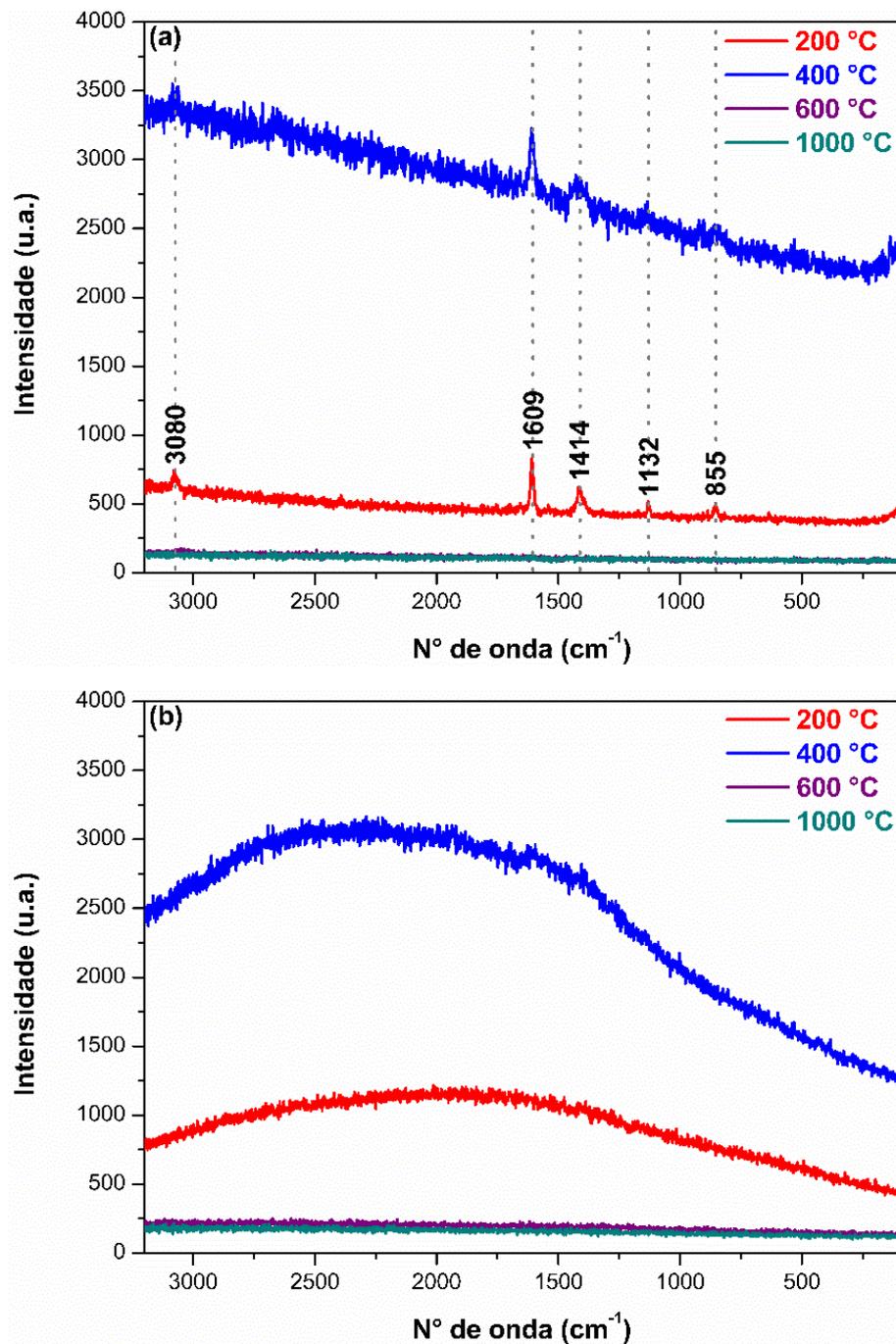


Figura 15. Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}}$ 633 nm) do Ni₂Al-TA (a) e do Ni₂Al-ATA (b) pirolisados em diversas temperaturas.

Todavia, em temperaturas maiores, 600 e 1000 °C, a ausência de bandas nos espectros para ambos os sistemas com TA e ATA sugere que a sua decomposição ocorre de maneira que no processo de rompimento das ligações químicas na molécula, são produzidas apenas espécies gasosas (CO, CO₂ e espécies aromáticas) e/ou as

possíveis estruturas formadas após carbonização do material são consumidas por reações paralelas.

De fato, apesar dos precursores possuírem cerca de 12% de carbono (**Tabela 5**), a análise elementar dos materiais obtidos em 600 °C revela que para o Ni₂Al-TA possui 0,80% (m/m) de carbono e 1,62% de hidrogênio em sua composição, enquanto que para o Ni₂Al-ATA restam 1,25% de carbono, 1,43% de hidrogênio e 0,12% de nitrogênio.

Para entender os processos que levaram ao consumo de carbono, revisitou-se as curvas MS registradas durante os ensaios de análise térmica dos HDLs intercalados com ânions TA e ATA. As curvas do fragmento *m/z* 78 (**Figura 16**), correspondente à liberação de benzeno, possuem um pico máximo na DTG em aproximadamente 450 °C para todos os materiais. Ou seja, além da perda de carbono através da descarboxilação dos materiais, ocorre a formação de outras espécies voláteis, o que contribui para a redução drástica da quantidade de carbono nos materiais pirolisados.

Esse resultado está em concordância com os dados reportados por Kimyonok e Ulutürk,¹²⁰ que utilizando um pirolisador do tipo ponto de Curie analisaram os produtos de decomposição térmica do ácido tereftálico em um cromatógrafo de gás acoplado a um espectrômetro de massas. Eles observaram a produção de diversas espécies aromáticas contendo de um até três anéis aromáticos a partir de 580 °C, sendo majoritariamente liberados benzeno e ácido benzoico.

Ademais, os difratogramas de raios X registrados para o Ni₂Al-ATA pirolisado em 600 e 1000 °C (**Figura 17**) apresentam um perfil correspondente à fase cúbica de faces centradas (cfc) de níquel metálico.¹²² O aumento significativo na intensidade e diminuição da largura a meia altura dos picos sugere que em temperaturas maiores

de pirólise ocorre o crescimento no tamanho dos cristalitos da fase metálica. Observa-se ainda, no difratograma do material obtido a 1000 °C, a presença de dois picos ao redor de 37 e 66° (valores de 2 θ), indicando ainda a presença de uma fase pouco ordenada de óxido de níquel.¹²²

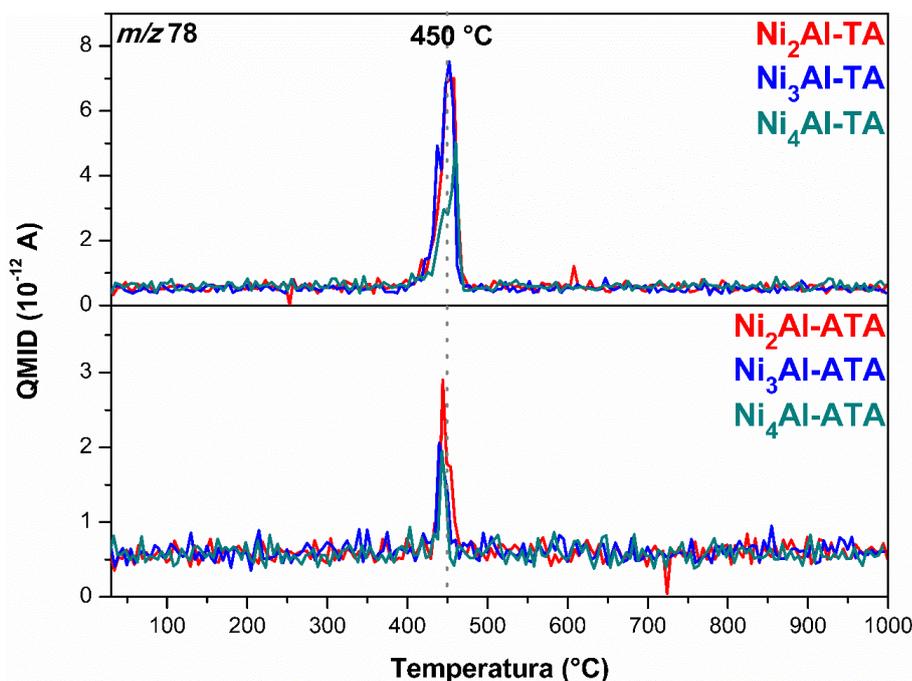


Figura 16. Curva MS do fragmento m/z 78 correspondente à saída de C_6H_6 (benzeno) nos ensaios de análise térmica das séries de compostos HDL-TA e HDL-ATA.

Para que ocorra a redução das espécies de Ni^{2+} , seja a partir da fase HDL ou de seus óxidos, é necessária a presença de um agente redutor. Nesse sentido, a presença da espécie orgânica tem um papel fundamental, uma vez que pode gerar compostos redutores como CO e carbono, além de outros intermediários na sua decomposição. Han *et al.* reportaram⁵⁴ resultados similares pirolisando um sistema de HDL contendo Ni^{2+}/Al^{3+} em sua composição, intercalado com íons tartarato. O ânion orgânico atua como espécie de sacrifício para redução do Ni^{2+} , de modo que um material obtido em 500 °C, possui apenas 1,6% de carbono em sua composição.

Considerando que a decomposição dos ânions TA e ATA ocorre após a desidroxilação do HDL, é plausível simplificar o sistema em termos da redução do óxido de níquel por C ou CO (**Equações 7 a 9**).

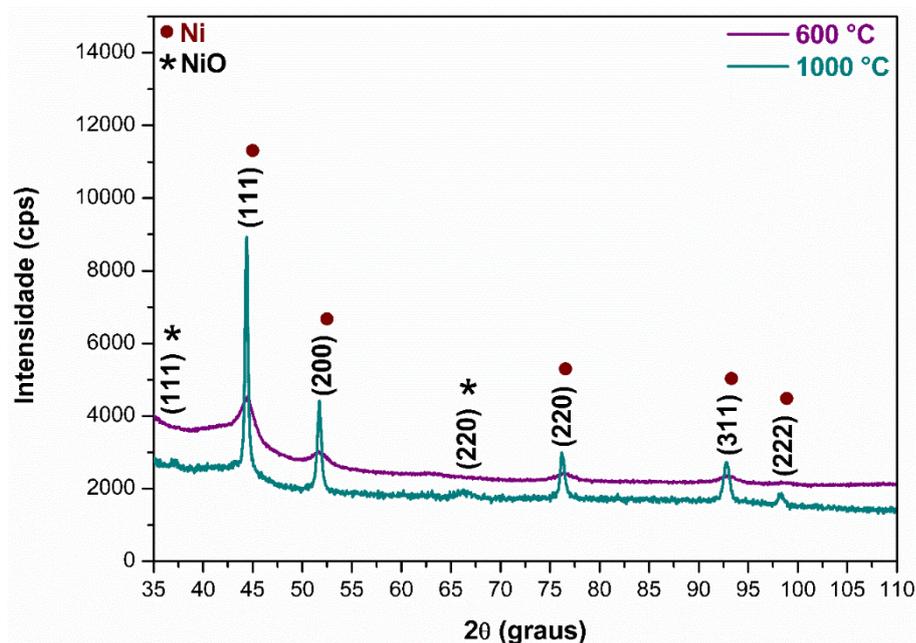
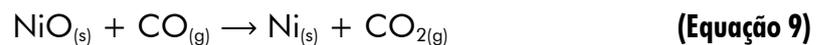
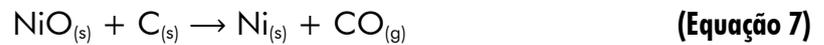


Figura 17. Difratomogramas de raios X dos produtos de pirólise do Ni₂Al-ATA em 600 e 1000 °C.

Embora os materiais obtidos não contenham apenas óxido de níquel e carbono, é possível estimar a espontaneidade das reações utilizando o diagrama de Ellingham (**Figura 18**) para calcular os valores referentes à variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) envolvida nas reações de redução.

Vale salientar que apesar da pirólise ter sido realizada em um sistema com fluxo contínuo de nitrogênio (50 mL min^{-1}), como evidenciado na parte experimental (**Figura 4**), a direção do fluxo favoreceu que a atmosfera envolvendo o material em pirólise

fosse rica em gases de decomposição, como CO, por exemplo, tornando possível a sua reação com as espécies de Ni^{2+} .

Nota-se que em condições padrão, a reação do óxido de níquel com o monóxido de carbono é espontânea para toda a faixa de temperatura de 0 a 2000 K. Ou seja, uma vez que CO seja liberado, seja pela decomposição dos ânions orgânicos ou pela reação do carbono com o óxido metálico, este passa a atuar como reagente redutor.

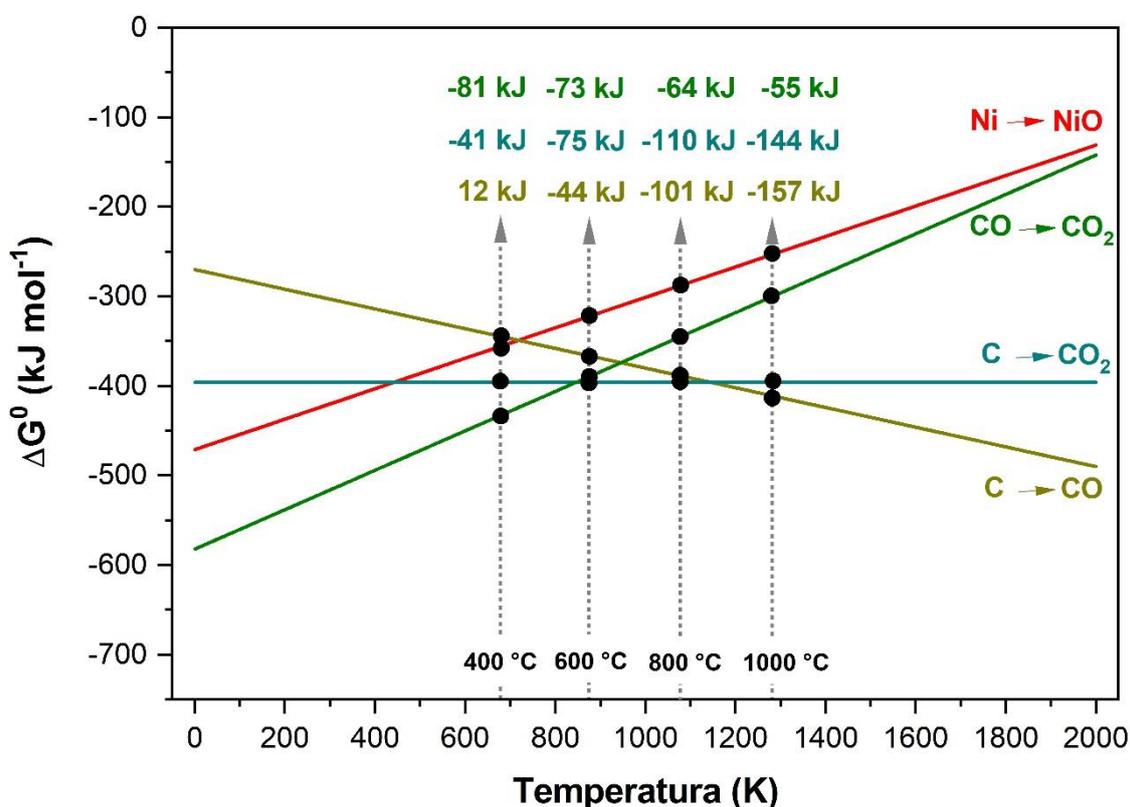


Figura 18. Diagrama de Ellingham contendo as curvas de oxidação de níquel metálico, carbono e monóxido de carbono. Adaptado da referência ⁵⁰. Os valores indicados de ΔG^0 correspondem às possíveis reações de redução do óxido de níquel (**Equações 7 a 9**).

Portanto, considerando os resultados aqui reportados, os ânions tereftalato e 2-aminotereftalato não são bons precursores para a obtenção de estruturas de carbono. Apesar da razão molar carbono/níquel em ambos os precursores, $\text{Ni}_2\text{Al-TA}$ e $\text{Ni}_2\text{Al-ATA}$, ser de aproximadamente 1,8, de modo que o carbono seria suficiente para

redução do níquel e formação de estruturas carbonáceas, a descarboxilação dos ânions e a formação de espécies aromáticas voláteis compromete a sua carbonização.

No entanto, Macedo ¹²³ reporta que a intercalação de ânions 2-aminotereftalato em HDLs de Co/Al resulta na oligomerização dessas espécies através da catálise oxidativa promovida por espécies de Co^{3+} contidas nas lamelas. Assim sendo, a estabilidade do precursor orgânico aumenta frente à pirólise e para o material obtido em 600 °C, a quantidade de carbono é de cerca de 11%, dez vezes maior que para o sistema aqui reportado para a matriz de Ni/Al. Este resultado indica que a utilização de fontes de carbono contendo uma maior massa molar e quantidade de carbono, pode ser uma melhor alternativa para a síntese de nanocompósitos.

De maneira similar, Zhang *et al.* obtiveram material carbonáceo dopado com enxofre (*sulfur-doped mesoporous amorphous carbon, SMAC*) a partir da pirólise de HDL de Ni/Al intercalado com dodecylbenzenosulfonato (66% em massa de carbono).⁷⁷ O processo resultou em um material contendo 31% de SMAC, cuja quantidade de carbono representa cerca de 84% (m/m).

O grupo de Leroux publicou na década passada uma série de trabalhos utilizando diversas composições de HDLs intercalados com polímeros sulfonados para a obtenção de réplicas de carbono.^{75,124-127} Após a pirólise em atmosfera de nitrogênio, os produtos de decomposição das lamelas foram removidos com tratamento ácido resultando em estruturas de carbono com alta área superficial. Nesses trabalhos, há um foco particular nos materiais obtidos para aplicação em supercapacitores, sendo o HDL utilizado apenas como molde e agente porogênico.

Apesar de haver relatos na literatura sobre a pirólise de HDLs intercalados com algumas espécies orgânicas de massa molar similar ao tereftalato e seu amino

derivado, como melamina,¹²⁸ sebacato,⁵⁵ e salicilato,⁷⁸ assim como nos trabalhos de Leroux, não se discute o rendimento em termos de quantidade de carbono.

Desta forma, optou-se pela síntese e avaliação de sistemas contendo como intercalante um precursor orgânico polimérico com maior quantidade de carbono, uma vez que a maior porcentagem do elemento pode resultar em um melhor precursor para a obtenção de compósitos contendo estruturas carbonáceas. Os resultados obtidos serão discutidos no próximo capítulo.

Capítulo 4

Hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero
carboximetilcelulose



4. Capítulo 4 – Hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero carboximetilcelulose

4.1. Intercalação do polímero carboximetilcelulose

A celulose é o polímero natural mais abundante, constituído por cadeias lineares formadas pela ligação de unidades cíclicas de β -D-glicose conectadas por uma ligação glicosídica entre os átomos de carbono nas posições 1 e 4 (**Figura 19**).¹²⁹ Muito antes das aplicações industriais e tecnológicas da celulose, há séculos a humanidade acumula conhecimento empírico através do tingimento de tecidos e queima de madeira para a produção de calor e carvão.^{88,130}

Apesar da sua estrutura ter sido elucidada apenas no século XX, a celulose já era reconhecida como um composto químico cerca de cem anos antes.¹³⁰ Isso permitiu que a sua reatividade química pudesse ser explorada para produção de vários polímeros derivados, uma vez que cada unidade de glicose possui três grupos -OH disponíveis para funcionalização.⁸⁸

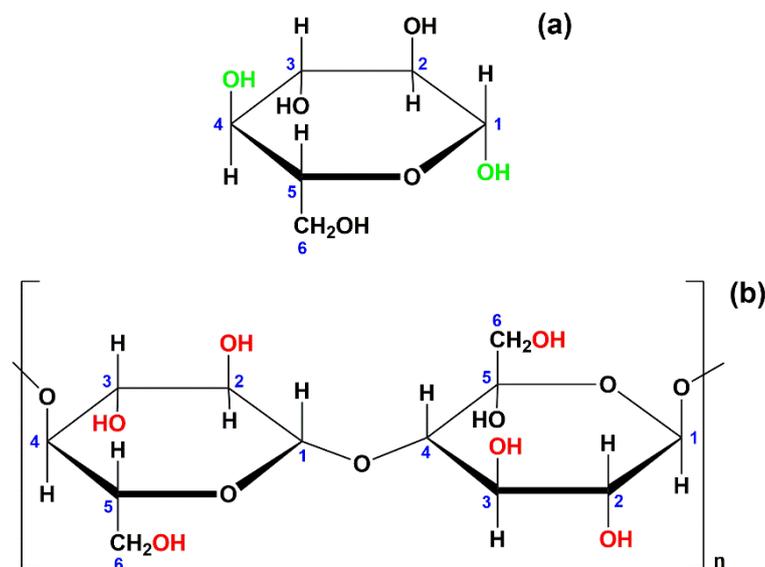


Figura 19. Estrutura da β -D-glicose, com indicação dos grupos hidroxila que reagem para formação da ligação glicosídica (a) e unidade de repetição da celulose, com indicação das hidroxilas que podem reagir em reações de funcionalização.

Nesse sentido, a reação de acetilação da celulose para obtenção da carboximetilcelulose (CMC) só foi desenvolvida após a Primeira Guerra Mundial para

produção de um substituto para a gelatina.^{88,131} Apesar disso, a produção em larga escala só ocorreu a partir de 1935, após superar percalços para o escalonamento da reação, em meio básico, da celulose com o monocloroacetato.¹³¹

A CMC é geralmente comercializada na forma de sal sódico (Na-CMC), com uma fórmula química representada pela unidade de repetição $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COONa)_y]_n$, na qual x se refere à fração de hidroxilas que não foram funcionalizadas, y é o grau de substituição (Ds) dos grupos -OH por grupos acetil e n o grau de polimerização.⁸⁸ Dependendo do valor de Ds, que pode variar entre 0,2 e 1,50, e do grau de protonação do polímero ($pK_a = 4,5$), ocorrem mudanças em propriedades como solubilidade, viscosidade e capacidade de formar géis.⁸⁸

Embora sua importância econômica seja ressaltada desde a década de 40 por seu uso fundamental nas indústrias têxtil, farmacêutica, cosmética, de adesivos, papel e cerâmica,¹³¹ é na indústria alimentícia que a CMC encontra ampla aplicação.⁸⁸ Além das suas propriedades físico-químicas que favorecem seu uso na área de coloides, o fato da CMC de não ser absorvida e nem metabolizada pelo organismo, a torna um excelente aditivo alimentar com função estabilizante.⁸⁸

Considerando o aspecto econômico, por ser amplamente utilizada na indústria, além de ser proveniente de uma fonte abundante, a CMC pode ser uma boa precursora para a obtenção de estruturas carbonáceas. Sob o ponto de vista químico, a produção de materiais porosos baseados em carvão e biocarvão por meio da carbonização da celulose, que contém cerca de 45% (m/m) de carbono em sua composição, e seus derivados, já foi amplamente reportada.^{132,133}

No que se refere à interação com HDL, a estrutura da CMC, rica em grupos hidroxila e carboxila favorece, além da interação eletrostática do poliânion com as

lamelas catiônicas, a formação de múltiplas ligações de hidrogênio. Por conta disso, na literatura são reportados trabalhos que abordam a intercalação da CMC em HDLs de Mg/Al,^{134,135} Zn/Al¹³⁶ e Ni/Al¹³⁵, e também estudos na qual a CMC envolve as partículas da matriz lamelar intercalada com outras espécies.^{67,137-139}

Wu *et al.*¹³⁶ utilizaram a CMC intercalada em HDL de Zn/Al como estabilizante das partículas em filmes compostos por glicerol e amido. Os autores observam que ocorre a incorporação do material híbrido promove melhora nas propriedades mecânicas dos filmes, além de maior estabilidade frente à permeação de vapor de água. Yadollali *et al.*¹³⁸ observam resultados semelhantes em relação às propriedades mecânicas, após a incorporação de HDL de Mg/Al em filmes de CMC com glicerol. Como o preparo dos filmes envolve a mistura dos precursores em uma suspensão que é mantida sob agitação por 24 h a 90 °C, observa-se a presença de uma fase intercalada com o polímero.

Barkhordori *et al.*¹³⁷ exploraram a capacidade do polímero de gerar esferas através de ligações cruzadas promovidas pela complexação de cátions trivalentes. As esferas foram produzidas na presença de HDL de Mg/Al intercalado com ânions provenientes do ibuprofeno, visando sua aplicação para liberação controlada e sustentada do fármaco. Rebitski *et al.*⁶⁷ fizeram um estudo muito semelhante utilizando amoxicilina como intercalante e a combinação da CMC com proteína extraída do milho para formação das esferas.

Neste capítulo será abordada a intercalação do polímero CMC, com massa molar de aproximadamente 90000 e Ds de 0,7, em HDLs de Ni/Al. Avaliou-se o efeito das razões molares de CMC/Al³⁺ (1 e 3) e Ni/Al (2, 3 e 4) na sua composição química, estrutura, propriedades espectroscópicas e térmicas dos HDLs. Para cálculo da razão

molar CMC/Al³⁺ foi considerada a fórmula mínima fornecida pelo fabricante, C₂₈H₃₀Na₈O₂₇, e o balanceamento de carga do sistema, uma vez que a carga das lamelas é diretamente proporcional à quantidade de íons Al³⁺. Assim, 1 e 3 representam, respectivamente, uma razão de 0,125 ou 0,375 mol de CMC para 1 mol de Al³⁺.

A nomenclatura utilizada foi Ni_RAl-CMC_a-TT, onde R se refere à razão molar Ni/Al; 'a' à proporção de CMC, onde apenas a razão 1 será indicada; TT aponta a aplicação de tratamento térmico pós síntese.

Por fim, o potencial de aplicação do HDL-CMC como precursor para nanocompósitos contendo estruturas de carbono será avaliado através da sua pirólise em diversas temperaturas.

4.1.1. Estrutura e composição química

Os difratogramas de raios X dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com o poliânion carboximetilcelulose, HDLs-CMC, são apresentados na **Figura 20**. De maneira similar aos sistemas intercalados com ânions TA e ATA (**Figura 7**), o deslocamento dos picos relacionados aos planos (00 ℓ) com o aumento do espaçamento basal, indica a intercalação da espécie orgânica (**Tabela 4**).

Contudo, levando em consideração que a CMC apresenta longas cadeias de anéis glicosídicos ligados, é esperado que parte das cadeias não esteja confinada entre as lamelas. De acordo com Park *et al.*,¹⁴⁰ a intercalação de polímeros em HDLs pode levar à diferentes compósitos contendo a espécie orgânica intercalada e/ou envolvendo a matriz inorgânica.

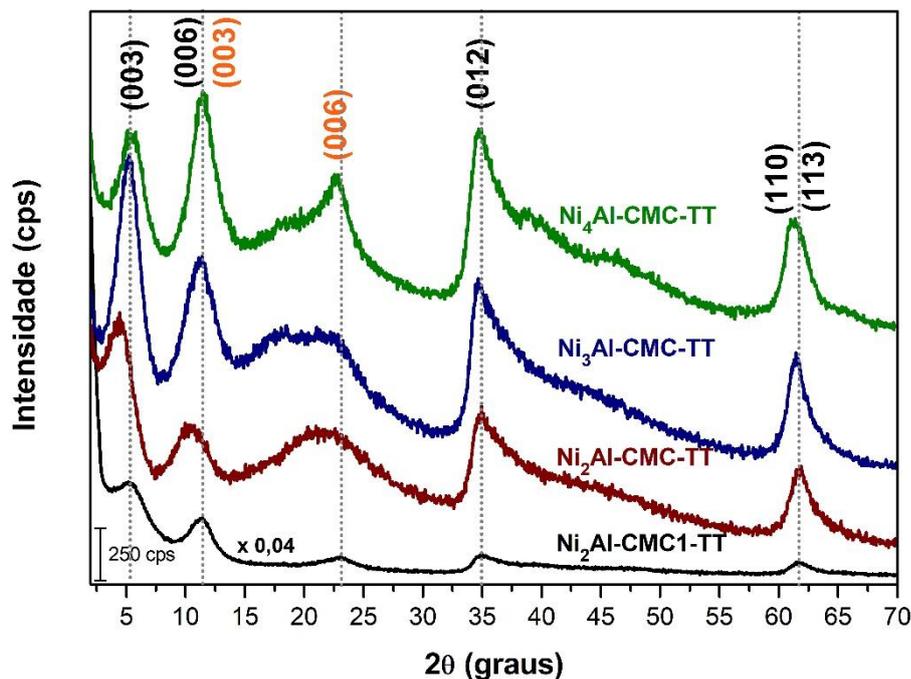


Figura 20. Difratogramas de raios X dos HDLs com diferentes razões molares Ni/Al intercalados com o polímero CMC. As reflexões indicadas em laranja se referem à fase secundária de HDL-Cl.

De fato, nos difratogramas dos HDLs contendo razão CMC/Al³⁺ igual a 3 (Ni_RAl-CMC-TT), nota-se a ocorrência de um halo amorfo na faixa entre 15 e 30°, correspondente à fração não intercalada de polímero. Adicionalmente, o aumento na intensidade relativa do pico em aproximadamente 11° e aparecimento de um pico em 23° para os materiais com maiores razões molares Ni/Al, evidencia a presença da fase secundária de HDL-Cl. Por conta disso, os valores de espaçamento basal (c_0) reportados na **Tabela 11**, foram determinados com base nas distâncias $d_{(003)}$.

Tabela 11. Distâncias interplanares dos planos (003) e (110), valores de espaçamento basal, parâmetros cristalográficos c e a , e densidade de carga para as séries de compostos HDL-CMC.

	$d_{(003)}$ (nm)	c_0 (nm)	c (nm)	$d_{(110)}$ (nm)	a_0 (nm)	Dc^a ($\text{nm}^2 \text{ carga}^{-1}$)
Ni ₂ Al-CMC1-TT	1,68	1,68	5,04	0,15	0,30	0,24
Ni ₂ Al-CMC-TT	1,95	1,95	5,86	0,15	0,30	0,24
Ni ₃ Al-CMC-TT	1,66	1,66	4,97	0,15	0,30	0,33
Ni ₄ Al-CMC-TT	1,62	1,62	4,86	0,15	0,30	0,40

^a Valores calculados com base na **Equação 5**.

Apesar da CMC possuir alta afinidade pela matriz inorgânica por conta das interações por ligação de hidrogênio, a diminuição da densidade de carga na lamela (carga nm^{-2}) (**Tabela 11**) favorece a formação de uma fase de HDL-Cl. Isso está relacionado a dois fatores principais, que afetam as interações entre HDL e intercalante: (i) a capacidade das lamelas catiônicas contrabalancearem as cargas dos grupos carboxilato da CMC; (ii) a relação carga/raio dos íons cloreto, que podem neutralizar as carga das lamelas sem problemas de impedimento estérico, como é o caso da CMC.

Comparando-se os difratogramas de $\text{Ni}_2\text{Al-CMC1-TT}$ e $\text{Ni}_2\text{Al-CMC-TT}$, ressalta-se ainda, que, com o aumento da proporção CMC/HDL ocorre a expansão no espaçamento basal de cerca de 0,3 nm. Resultado semelhante é observado quando ocorre variação da densidade de carga na série $\text{Ni}_R\text{Al-CMC-TT}$, ocasionando também a mudança no espaçamento basal dos materiais. Como o anel glicosídico tem tamanho aproximado de 0,40 nm,¹⁴¹ é improvável a possibilidade da intercalação de um maior número de cadeias. Contudo, a possibilidade de mudança na conformação do polímero é plausível, como resultado das diferentes concentrações das soluções utilizadas na síntese (cerca de 1,8 e 5,3 g L^{-1} para os materiais com razão CMC/Al^{3+} iguais a 1 e 3, respectivamente) e da densidade de carga da matriz lamelar.

No que concerne à razão molar Ni/Al, a **Tabela 12** evidencia que o valor experimental se aproxima do nominal. Adicionalmente, o deslocamento do pico referente aos planos (110), assim como ocorre para os HDLs intercalados com TA e ATA, ressalta a incorporação de maior proporção íons Ni^{2+} nas lamelas. Apesar disso, o valor calculado para o parâmetro 'a' é praticamente invariável para todos os materiais (**Tabela 11**).

Diferente do que ocorre na intercalação de moléculas discretas, polímeros apresentam cadeias com diferentes tamanhos e uma massa molar média, acrescentando dificuldade para a representação de sua fórmula química. Para estimar as fórmulas químicas dos HDLs-CMC, apresentadas na **Tabela 12**, a unidade de repetição do polímero foi dada como $[C_6H_7O_2(OH)_{2,3}(OCH_2COO)_{0,7}]$, considerando a repetição de anéis glicosídicos e o grau de substituição por grupos carboximetil. Por conta das aproximações feitas, apesar de apresentar boa concordância entre os as porcentagens experimentais e estimadas de carbono, hidrogênio e água, as fórmulas propostas desconsideram a fase secundária de HDL-Cl.

Tabela 12. Razão molar Ni/Al, porcentagem (m/m) de carbono, hidrogênio, água e fórmula química proposta para os HDLs intercalados com CMC.

	Ni/Al ^a	%C	%H	%H ₂ O ^b	Fórmula química ^{c,d}
Ni₂Al-CMC1-TT	2,1	11,3 (11,3) ^e	4,08 (3,78)	7,20 (7,19)	Ni _{2,1} Al(OH) _{6,2} (CMC) _{0,53} Cl _{0,63} ·1,66 H ₂ O
Ni₂Al-CMC-TT	2,1	20,8 (20,8)	4,80 (4,61)	7,30 (7,30)	Ni _{2,1} Al(OH) _{6,2} (CMC) _{1,33} Cl _{0,07} ·2,31 H ₂ O
Ni₃Al-CMC-TT	3,2	17,8 (17,8)	4,88 (4,31)	6,82 (6,82)	Ni _{3,2} Al(OH) _{8,4} (CMC) _{1,37} Cl _{0,04} ·2,59 H ₂ O
Ni₄Al-CMC-TT	4,1	16,4 (16,5)	4,70 (4,29)	7,90 (7,90)	Ni _{4,1} Al(OH) _{10,2} (CMC) _{1,50} ·3,55 H ₂ O

^a Razão molar; ^b determinada utilizando as curvas TG; ^c valor de x, considerando a fórmula $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^+$; ^d CMC representa a unidade de repetição; ^e valores calculados em relação a fórmula química proposta.

Apesar disso, nota-se uma maior quantidade de íons cloreto para Ni₂Al-CMC1-TT, que atuam como co-intercalantes necessários para contrabalancear a carga da lamela. Para os demais materiais, mesmo com o aumento da densidade de carga na série, ocorre um aumento da quantidade de CMC por fórmula unitária com o aumento da razão molar Ni/Al. Isso evidencia o papel fundamental das ligações de hidrogênio para esse sistema, que também resultam em um maior grau de hidratação para os materiais contendo maior quantidade de polímero.

4.1.2. Caracterização espectroscópica

A variação dos parâmetros na síntese dos HDLs-CMC, *i.e.* proporção CMC/HDL e razão molar Ni/Al, apesar de ocasionar mudanças em termos de estrutura e composição química, não parece afetar significativamente o perfil dos espectros vibracionais no infravermelho destes materiais (**Figura 21**).

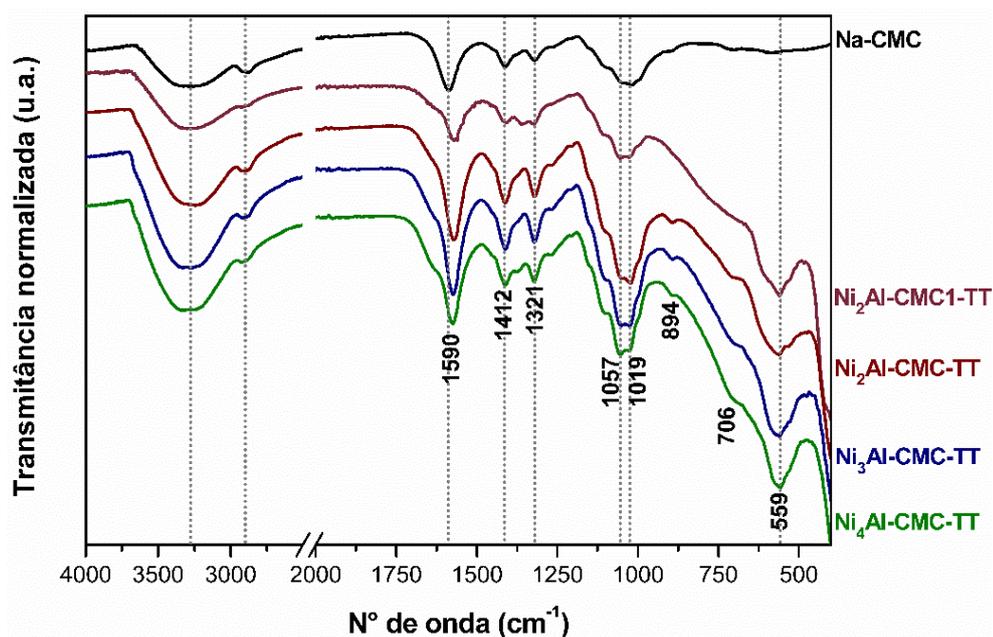


Figura 21. Espectros FTIR do sal sódico de CMC e dos HDLs intercalados com o polímero.

As bandas largas na região entre 3750 e 3000 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento das ligações OH, possuem contribuição, além da matriz lamelar e das moléculas de água, do número abundante de grupos hidroxila presentes no polímero. Por sua vez, as bandas atribuídas aos modos relacionados aos estiramentos simétrico e antissimétrico das ligações CH se sobrepõem, resultando na banda ao redor de 2900 cm^{-1} .

As demais bandas estão relacionadas aos modos vibracionais dos grupos carboxilato, àqueles presentes no anel glicosídico (COH, COC) e às ligações M-O presentes na lamela, como sumarizado na **Tabela 13**.

Tabela 13. Atribuição das bandas dos espectros dos sistemas HDL-CMC.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição ¹⁴²⁻¹⁴⁵
1590	ν_{as} COO ⁻
1412	ν_s COO ⁻
1321	δ COH
1057	δ COC
1019	δ COH
894	ν fora de fase do anel glicosídico + δ CH
706	γ OH
559	ν Al-OH

Em relação à banda em 1590 cm⁻¹ no espectro do Na-CMC, ocorre um deslocamento para menores números de onda de cerca de 20 cm⁻¹ para Ni₂AlCMC1-TT e 15 cm⁻¹ para os demais materiais, indicando a interação mais forte dos grupos carboxilato com a lamela do HDL em comparação aos íons sódio.

Além disso, com o aumento da razão molar Ni/Al, ocorre o aumento na intensidade relativa do ombro ao redor de 1630 cm⁻¹, atribuído ao modo de deformação angular das moléculas de água. Isso é condizente com o aumento do número de moléculas de água por fórmula, como indicado na **Tabela 12**.

No que se refere aos espectros Raman, o fundo de luminescência impede que sejam observadas as bandas da carboximetilcelulose, como evidenciado na **Figura 22**.

Apesar disso, comparando os espectros de Na-CMC e Ni₂Al-CMC-TT, registrados em $\lambda_{excitação}$ de 532 nm, ocorre uma diminuição do efeito da luminescência, sendo possível identificar a banda em 2900 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação CH. Nos espectros registrados em comprimentos de onda de excitação de 633 e 1064 nm, no entanto, observa-se um fundo intenso de luminescência. Ainda, no espectro registrado em 1064 nm nota-se a contribuição do efeito de emissão de corpo negro.¹²³

Isso pode indicar que a baixa absorção do HDL na região do verde no espectro visível (correspondente ao $\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$), promove a atenuação da luminescência proveniente do polímero.

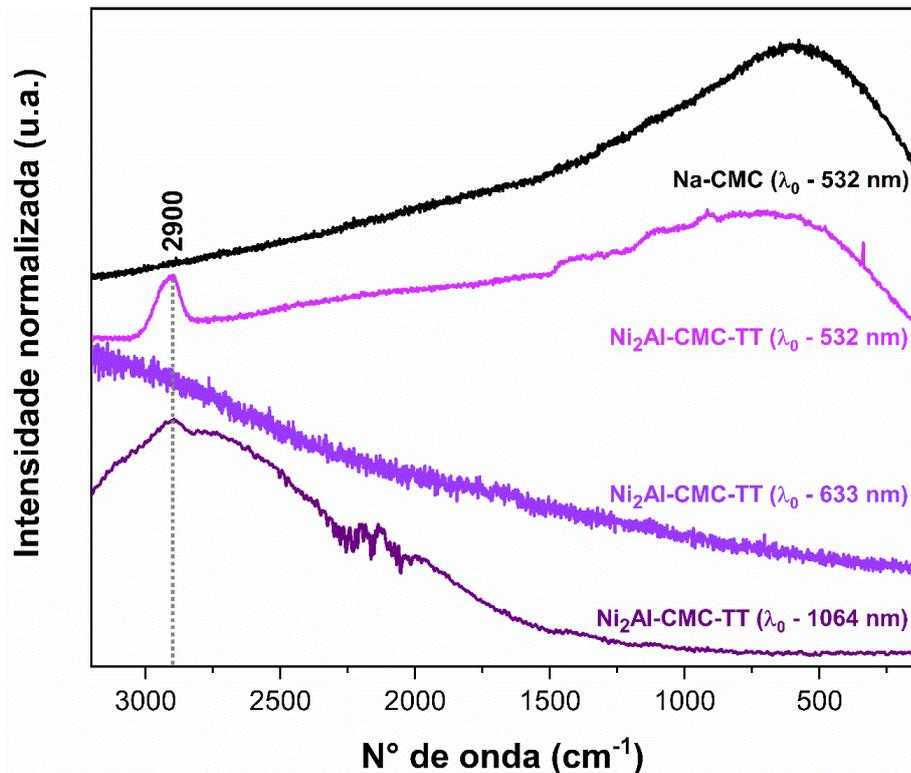


Figura 22. Espectros Raman do Na-CMC e do $\text{Ni}_2\text{Al-CMC-TT}$ em diferentes comprimentos de onda de excitação ($\lambda_{\text{excitação}}$).

4.2. Estudo sobre decomposição térmica em atmosfera inerte

4.2.1. Análise térmica

Os dados de análise térmica da carboximetilcelulose sódica (**Figura 23**) evidenciam quatro etapas principais de perda de massa, relacionadas à sua desidratação (*i*), decomposição (*ii*) e decomposição de subprodutos (*iii*) e (*iv*).

A etapa (*i*) envolve o processo endotérmico de liberação das moléculas de água adsorvidas às cadeias poliméricas hidrofílicas, como evidenciado pela curva MS do fragmento m/z 18. A desidratação se estende da temperatura ambiente até cerca de 200 °C (Tonset = 65 °C), com uma perda de massa de 7,82% (m/m).

Precursora da CMC, a celulose apresenta um processo complexo de decomposição térmica, no qual diversos processos levam à formação vários compostos lineares e cíclicos derivados da glicose, como já reportado na literatura.¹⁴⁶ De acordo com Shen e Gu,¹⁴⁶ a pirólise desse polímero ocorre em uma única etapa de decomposição rápida com início ao redor de 300 °C, onde a desidratação e processos de rearranjo estrutural levam à carbonização e liberação de produtos gasosos. Nesse sentido, os gases liberados são compostos majoritariamente por CO, seguido de CO₂.

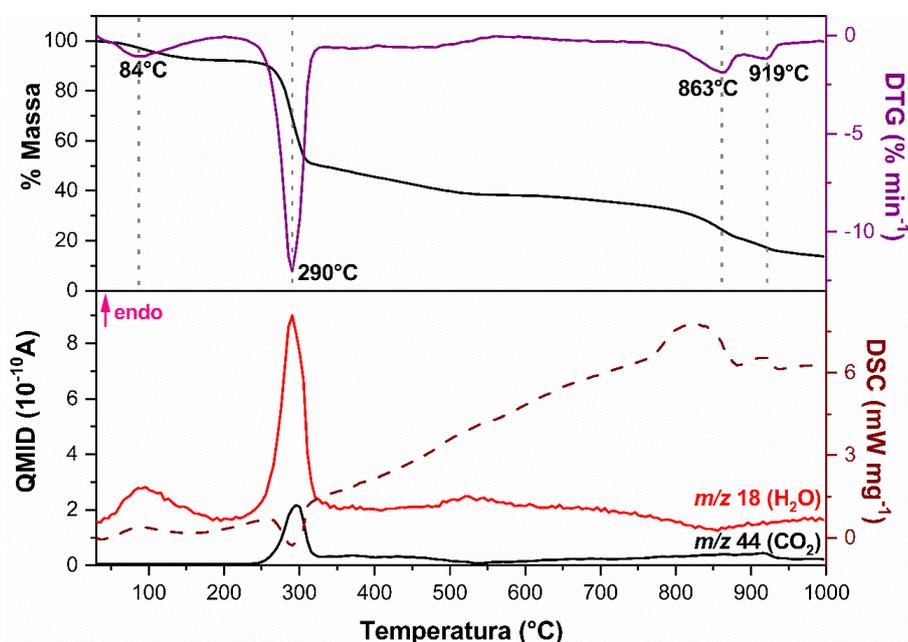


Figura 23. Curvas TG-DTG e DSC-MS da Na-CMC.

De maneira semelhante, a decomposição da Na-CMC ocorre em uma etapa principal (ii) com Tonset em 272 °C, e perda de massa de cerca de 43,4%. O pico máximo na DTG, bem como perda de massa são próximos aos valores reportados por Britto e Assis¹⁴⁷ ($T = 281$ °C, $\Delta m = 45\%$) em estudo da decomposição térmica de sais de CMC com cátions de metais alcalinos e alcalino terrosos. Apesar das curvas MS apresentarem os fragmentos m/z 18 e m/z 44, não se observa variação na curva correspondente a CO (m/z 28) por conta da sua relação massa/carga ser igual ao N₂ presente durante a análise (não mostrado). O pico exotérmico na curva DSC, reflete a

alta quantidade de energia liberada na quebra das ligações C-C ($610 \pm 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$), C-O ($1076,5 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) e C-H ($338,4 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$).¹¹⁹

A perda de massa (16,7%) se estende sutilmente até cerca de 800 °C, até a ocorrência de dois processos (iii e iv) com picos na curva DTG em 863 e 919 °C. A pirólise de precursores orgânicos na presença de cátions de metais alcalinos pode levar à formação dos sais de carbonato correspondentes, que por sua vez se decompõem nos respectivos óxidos sob ação da temperatura.¹⁴⁸ Assim sendo, o resíduo preto de 13,7% é provavelmente composto por uma mistura de estruturas carbonáceas resultantes da decomposição da CMC e sais de sódio.

Como reportado por Britto e Assis,¹⁴⁷ a estabilidade térmica dos sais de CMC dependem da força das interações do polímero com o respectivo cátion e do seu grau de ionização. Considerando a interação mais forte dos grupos carboxilato com as lamelas catiônicas do HDL em comparação ao sódio, evidenciado pelos espectros no infravermelho (**Figura 21**), espera-se alterações no perfil de decomposição térmica do polímero intercalado.

A **Figura 24** apresenta as curvas TG, DTG-DSC e MS para a série de compostos HDL-CMC e a **Tabela 14** sumariza os dados de variação de temperatura e massa em cada evento.

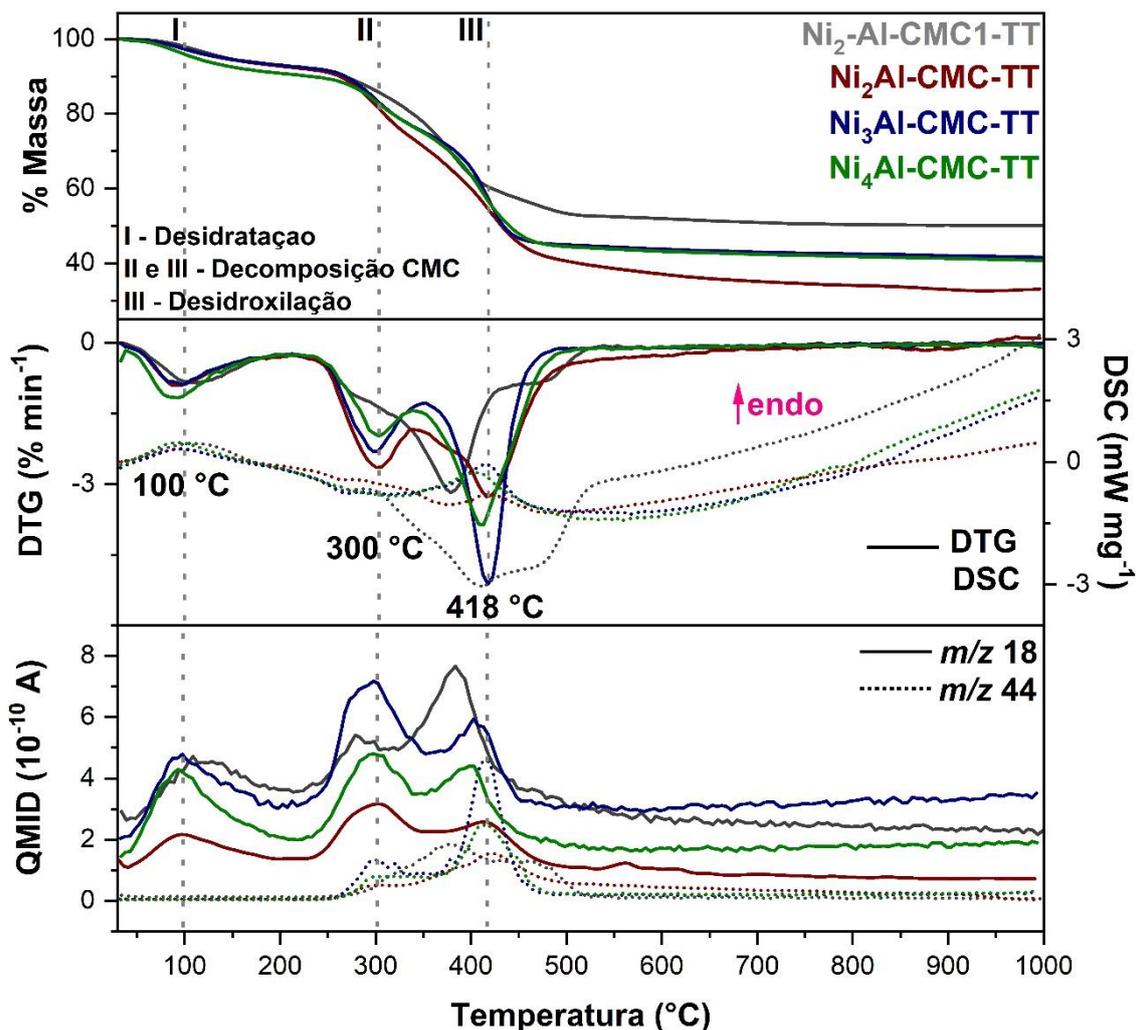


Figura 24. Curvas TG, DTG-DSC e MS da série de compostos HDL-CMC.

De maneira semelhante aos demais materiais, o primeiro evento de perda de massa se deve à desidratação dos materiais. Assim como para os sistemas intercalados com os ânions TA e ATA, apesar da *Tonset* ser similar para todos os materiais, ocorre o deslocamento do pico da DTG para menores temperaturas com o aumento da razão molar Ni/Al. Além do efeito da densidade de carga das lamelas, esse deslocamento também pode estar associado ao aumento na quantidade de polímero não intercalado, que favorece a interação com moléculas de água fracamente adsorvidas no material.

Tabela 14. Dados de temperatura onset, faixa de temperatura, variação de massa e espécies liberadas nas etapas de perda de massa dos HDLs-CMC.

Etapas	Razão molar Ni/Al	2 ^a	2 ^b	3	4
I Desidratação	Tonset (°C)	75	68	71	66
	Faixa de temperatura (°C)	RT-210	RT – 214	RT – 218	RT – 209
	Δm (%)	7,20	7,30	6,82	7,90
	Espécies liberadas	H ₂ O			
II Decomposição CMC	Tonset (°C)	261	269	267	270
	Faixa de temperatura (°C)	210 – 550	214 – 348	218 – 355	209 – 346
	Δm (%)	40,1	20,8	18,1	15,1
	Espécies liberadas	H ₂ O, CO ₂			
III Desidroxilação e Decomposição CMC	Tonset (°C)	330	388	396	384
	Faixa de temperatura (°C)	210 – 550	348 – 1000	355 – 1000	346 – 1000
	Δm (%)	40,1	38,5	33,0	34,8
	Espécies liberadas	H ₂ O, CO ₂			

^a Ni₂Al-CMC1-TT; ^b Ni₂Al-CMC-TT

Como discutido a partir dos difratogramas de raios X desses materiais (**Figura 20**), uma fração de CMC não está intercalada. Assim sendo, sugere-se que o segundo evento de perda de massa, que se inicia por volta de 210 – 220 °C para todos os sistemas, esteja relacionado à decomposição dessa fração de polímero.

Evidência disso é que a perda de massa é mais pronunciada para os materiais contendo maior quantidade de CMC. Adicionalmente, a temperatura do pico na DTG, correspondente à máxima velocidade da reação de decomposição, é muito próxima àquela encontrada para a CMC sódica (**Figura 23**). Nota-se ainda que as curvas MS mostram a liberação de H₂O e CO₂ nessa faixa de temperatura.

Assim sendo, o terceiro evento de perda de massa está relacionado à desidroxilação da matriz lamelar e consequente decomposição da CMC intercalada. É esperado que por conta das interações estabelecidas entre o polímero e as lamelas, ambos sejam mais estáveis termicamente em comparação à Na-CMC e HDL-Cl, respectivamente, uma vez que é necessário fornecer maior quantidade de energia para romper as ligações. De fato, a T_{onset} de desidroxilação dos HDLs-CMC é maior que àquela encontrada para o HDL-Cl (300 °C).

A curva DTG do Ni₂Al-CMC1-TT mostra que os eventos (II) e (III) se sobrepõem, uma vez que a menor quantidade de polímero reduz esse efeito de estabilização observado para os demais sistemas. Ainda assim, na curva MS correspondentes ao fragmento m/z 18, distingue-se dois eventos diferentes pelos picos em aproximadamente 300 e 400 °C. Comparando a intensidade desses dois picos, nota-se uma inversão em relação aos outros materiais contendo maior quantidade de CMC, reforçando que o primeiro está relacionado à fração de polímero não intercalado.

Diferente da CMC sódica, para os materiais HDL-CMC não se observa processo de perda de massa em temperaturas maiores que 800 °C, uma vez que não há fonte de sódio nesse material para promover a formação de espécies como carbonato.

Com base nos resultados aqui apresentados, levando em consideração a pureza de fase do material e a maior quantidade de polímero em comparação aos demais materiais, optou-se por aprofundar o estudo de decomposição térmica do Ni₂Al-CMC-TT. Para tal, as temperaturas de estudo inicialmente escolhidas foram aquelas próximas ao final dos principais eventos de perda de massa: 200, 350, 600, 700, 800 e 1000 °C.

4.2.2. Caracterização dos produtos de decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio

Os resultados discutidos no Capítulo 3, referentes à pirólise dos HDLs intercalados com os ânions provenientes dos ânions TA e ATA, revelaram que para atingir o objetivo de sintetizar nanocompósitos contendo estruturas carbonáceas seria necessário alterar a estratégia de síntese do precursor. Nesse sentido, na busca de uma fonte que pudesse ser intercalada na matriz lamelar e apresentasse uma quantidade apreciável de carbono, a CMC surgiu como potencial candidata.

A pirólise do $\text{Ni}_2\text{Al-CMC-TT}$ no forno Shimadzu TGA-50 levou à obtenção de materiais com coloração verde água (200 °C), marrom (350 °C) ou preta (600 a 1000 °C). De modo a investigar a presença de estruturas de carbono nesses materiais, seus espectros Raman (**Figura 25**) foram registrados utilizando dois comprimentos de onda de excitação distintos em 633 e 532 nm.

O espectro do material obtido em 200 °C apresenta um perfil muito similar ao precursor (**Figura 22**). Isso está de acordo com os dados de análise térmica do material, uma vez que nessa temperatura ocorre apenas a sua desidratação. Para a temperatura de pirólise de 350 °C, no entanto, as mudanças espectrais para o material obtido, *i.e.* desaparecimento da banda referente a ν_{CH} e aumento do fundo de luminescência, corroboram a decomposição das cadeias de polímero não intercaladas.

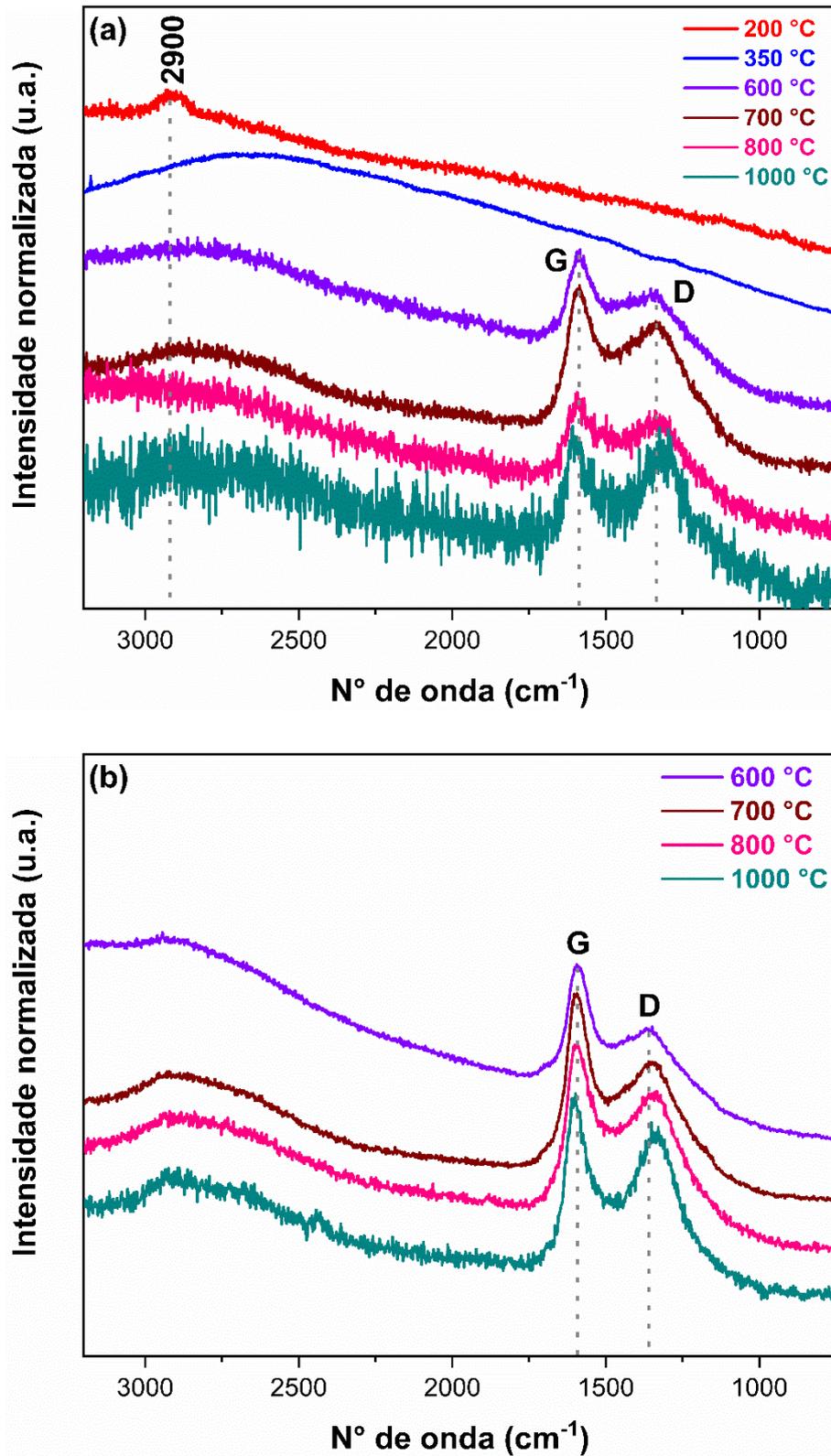


Figura 25. Espectros Raman do Ni₂Al-CMC-TT pirolisado em diversas temperaturas, registrados com comprimento de onda de excitação ($\lambda_{\text{excitação}}$) de 633 (a) ou 532 nm (b).

No entanto, a alteração significativa no perfil dos espectros dos materiais obtidos acima de 600 °C, evidencia a presença de estruturas carbonáceas. Surgem três bandas principais: (i) G, em aproximadamente 1590 cm⁻¹, relacionada ao estiramento antissimétrico dos átomos ligados de carbono com hibridização sp² (νC=C); (ii) D, por volta de 1350 cm⁻¹, atribuída ao modo simétrico de *respiração* de anéis aromáticos e também ativada por efeitos de borda e presença de defeitos na estrutura;¹⁴⁹ e (iii) 2D, na região que se estende de 3000 a 2500 cm⁻¹, correspondente ao harmônico da banda D.¹⁵⁰

De estruturas altamente organizadas, como grafeno e seus derivados, até amorfas, os espectros Raman de materiais à base de carbono apresentam bandas G e D.¹⁴⁹ A análise do formato das bandas, descrito por sua posição, intensidade e largura à meia altura (FWHM) fornece informações acerca da estrutura, como presença de defeitos, heteroátomos, e razão entre carbonos sp²/sp³.¹⁵¹ Embora alguns trabalhos usem a deconvolução de bandas para otimizar a abordagem matemática e tratamento dos dados, a atribuição das bandas em estruturas pouco organizadas ainda é um desafio.

De modo a simplificar a análise dos espectros, as bandas G e D foram tratadas como funções Lorentzianas com o auxílio do software Fityk® 0.9.8, e os resultados de posição, FWHM, relação das intensidades (I_D/I_G) e variação na posição da banda G em função do comprimento de onda de excitação, definido pela dispersão da banda G (**Equação 10**),¹⁵¹ encontram-se na **Tabela 15**.

$$\text{Dispersão da banda G} = \frac{\nu_n - \nu_m}{\lambda_m - \lambda_n} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde λ_m e λ_n são os comprimentos de onda de excitação (m > n) e ν_n e ν_m são os respectivos números de onda.

Tabela 15. Posição, largura à meia altura (FWHM) e relação de intensidades (I_D/I_G) das bandas D e G dos espectros dos materiais pirolisados a partir do Ni₂Al-CMC-TT; dispersão da banda G.

	Temperatura de pirólise (°C)	Banda G		Banda D		I_D/I_G	Dispersão banda G ^a
		ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)		
633 nm	600	1582	82,0	1349	236	0,88	-
	700	1581	90,6	1343	237	0,98	-
	800	1581	107	1338	231	1,12	-
	1000	1593	86,7	1322	198	1,14	-
532 nm	600	1587	77,0	1361	216	0,63	0,050
	700	1589	73,0	1354	213	0,71	0,079
	800	1586	81,6	1352	214	0,86	0,050
	1000	1593	76,4	1343	176	0,89	0,000

^a Calculada utilizando valores de n e m iguais a 532 e 633 nm, respectivamente.

A radiação na região do visível é ressonante com os estados π , de modo que os espectros Raman utilizando $\lambda_{\text{excitação}}$ nessa região são sempre ressonantes com os modos de vibração relacionados às ligações de átomos de carbono sp^2 .¹⁵¹ Ainda assim, para uma determinada estrutura, a mudança no comprimento de onda de excitação ocasiona alterações no aspecto das bandas Raman.¹⁵¹

Isso é evidenciado pela **Figura 25** e pelos dados sumarizados na **Tabela 15**, nos quais os espectros obtidos em 532 nm apresentam, em relação ao $\lambda_{\text{excitação}}$ de 633 nm: (i) maior razão sinal/ruído para os espectros; (ii) diminuição nos valores de FWHM para ambas as bandas; (iii) deslocamento das bandas para região de maior número de onda, conseqüentemente, maior energia; e (iv) diminuição nos valores de I_D/I_G .

Como já reportado por Ferrari e Robertson,¹²¹ a mudança no $\lambda_{\text{excitação}}$ provoca mudanças em termos de posição, largura e intensidade das bandas para vários tipos de estruturas carbonáceas. Nesse sentido, em sistemas desordenados, é esperado que com a diminuição de $\lambda_{\text{excitação}}$ ocorra o deslocamento da banda G para região de maior

energia, bem como diminuição da intensidade da banda D. Essas alterações estão em consonância com os sistemas aqui reportados.

Uma das medidas em termos de estrutura do sistema, é a dispersão da banda G, que aumenta proporcionalmente à desordem.¹⁵¹ Apesar da posição da banda G ser praticamente constante, nota-se que a dispersão é maior para os sistemas obtidos em 600, 700 e 800, indicando o seu menor grau de organização em comparação ao material obtido em 1000 °C.

É necessário considerar que a organização do material é influenciada por dois fatores principais: o primeiro, a progressão da grafitação do material promovida pela temperatura; e o segundo, a perda de grupos funcionais oxigenados e hidrogenados gerando defeitos na estrutura carbonácea. Uma evidência do segundo efeito é a diminuição no fundo de luminescência conforme aumento na temperatura de pirólise, relacionado à contribuição de grupos hidrogenados.¹⁵¹ A questão da temperatura na grafitação da matriz carbonácea será discutida em maior profundidade no próximo capítulo.

Para ambos os $\lambda_{\text{excitação}}$ utilizados, nota-se um aumento na intensidade relativa da banda D, representada pela relação I_D/I_G (**Tabela 15**). Esse valor depende tanto de condições experimentais, *i.e.* comprimento de onda de excitação, quanto fatores como o grau de ordem e fração de carbonos sp^3 .¹⁵¹ Levando em consideração a progressiva conversão de sítios ricos em carbono sp^3 em carbono sp^2 sob efeito da temperatura e decomposição da CMC, e seu efeito na estrutura do material, o aumento no valor de I_D/I_G pode indicar o aumento na organização do material. Em consonância, está a diminuição na largura à meia altura das bandas D e G, em especial quanto a temperatura de pirólise sobe de 800 para 1000 °C.

Em relação às mudanças observadas na banda 2D, nota-se um aumento em sua intensidade e a aparente divisão em duas componentes para o material obtido em 1000 °C (**Figura 25b**). De acordo com o trabalho de Lee,¹⁵² que investigou a pirólise de celulose na presença de precursor de boro, a cristalinidade do material aumenta com a temperatura utilizada no tratamento térmico (entre 600 e 2600 °C). O autor ressalta o aumento no grau de organização correlacionando com aumento na intensidade da banda 2D (entre 3000 e 2600 cm^{-1}) e separação em bandas ao redor de 2950 e 2700 cm^{-1} .

Ou seja, a evolução dos espectros da **Figura 25b**, é compatível com um aumento na cristalinidade do material. O mesmo não é observado na **Figura 25a** uma vez que o formato da banda 2D depende da energia de excitação.¹⁵³

De todo modo, como proposto, a CMC se mostra um melhor precursor para a obtenção de estruturas de carbono em comparação aos ânions de menor massa molar, tereftalato e 2-aminotereftalato. Como os espectros Raman utilizando $\lambda_{\text{excitação}}$ de 532 nm permitiram uma maior definição das bandas, os demais estudos que serão discutidos no próximo capítulo foram conduzidos sob as mesmas condições.

Similar aos demais sistemas, os difratogramas de raios X dos materiais pirolisados a partir do $\text{Ni}_2\text{Al-CMC-TT}$ (**Figura 26**) evidenciam a redução das espécies de Ni^{2+} em níquel metálico. É importante salientar que o aumento na intensidade da linha base para $2\theta < 60^\circ$ é atribuído ao porta amostras de acrílico utilizado para a análise, por conta da quantidade de material, insuficiente para cobrir toda a área do feixe incidente.

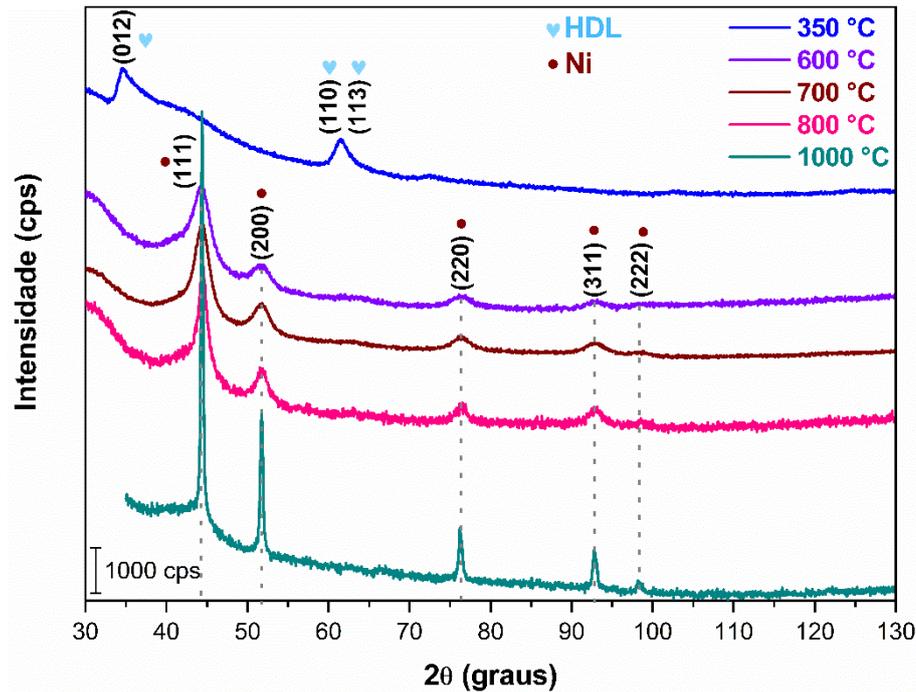


Figura 26. Difratogramas de raios X do $\text{Ni}_2\text{Al-CMC-TT}$ pirolisado em diversas temperaturas.

Como indicado pelos dados de análise térmica do precursor (**Figura 24**), o pico DTG em aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ está relacionado à decomposição das cadeias de polímero não intercaladas. Essa hipótese se confirma, uma vez que o espectro Raman do material obtido em $350\text{ }^\circ\text{C}$ indica o início da decomposição da CMC, mas o respectivo difratograma ainda evidencia picos referentes à fase HDL.

Por sua vez, os materiais obtidos acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam picos em valores de 2θ em, aproximadamente, 44 , 52 , 76 , 93 e 98° , correspondentes às reflexões dos planos da fase cúbica de face centrada de Ni^0 .¹²² O aumento da temperatura de pirólise resulta em picos de maior intensidade e com menor largura à meia altura, sugerindo o aumento no tamanho dos cristalitos da fase metálica.

Para investigar a morfologia dos materiais obtidos, foram registradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do precursor, $\text{Ni}_2\text{Al-CMC-TT}$, e dos respectivos materiais pirolisados entre 600 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 27**).

A micrografia correspondente ao precursor mostra uma superfície compacta, sem separação de partículas primárias. Isso pode indicar um alto nível de agregação no material, resultado do envolvimento das partículas de HDL pelo polímero. Por isso, não são observadas as partículas hexagonais de hábito laminar características para HDL de Ni/Al.¹⁵⁴

Kang *et al.*¹³⁴ reportaram resultado similar no estudo de HDL de Mg/Al esfoliado e empilhado novamente na presença de CMC., bem como Li *et al.*¹⁵⁵ para HDL de Ni/Al sintetizado por método da ureia em meio contendo quitosana.

O material obtido após pirólise em 600 °C não apresenta morfologia distinta. No entanto, a imagem correspondente ao material sintetizado em 700 °C revela, sobre a superfície lisa da matriz, a presença de uma fase não identificada com hábito acicular. Quando a temperatura de pirólise sobe para 800 °C, ocorre uma mudança significativa na morfologia com desaparecimento da fase acicular e surgimento de nanopartículas esféricas, de diâmetro em torno de 30 – 50 nm envolvendo toda a superfície. Em 1000 °C, ocorre um aumento considerável no diâmetro dessas partículas para cerca de 100 – 200 nm.

Fazendo um paralelo com os dados de difratometria de raios X, o crescimento das partículas esféricas observado nas imagens de MEV é consistente com o aumento do tamanho de cristalito referente à fase de níquel metálico. Assim sendo, essas nanopartículas possivelmente correspondem a fase metálica (Ni-NPs).

Os espectros de raios X por dispersão de energia (EDS) registrados em diferentes pontos da amostra obtida a 1000 °C encontra-se na **Figura 28**.

Nota-se que os espectros correspondentes aos pontos 1 e 2, focados na superfície do material, apresentam picos correspondentes à presença dos elementos carbono, oxigênio, níquel e alumínio.

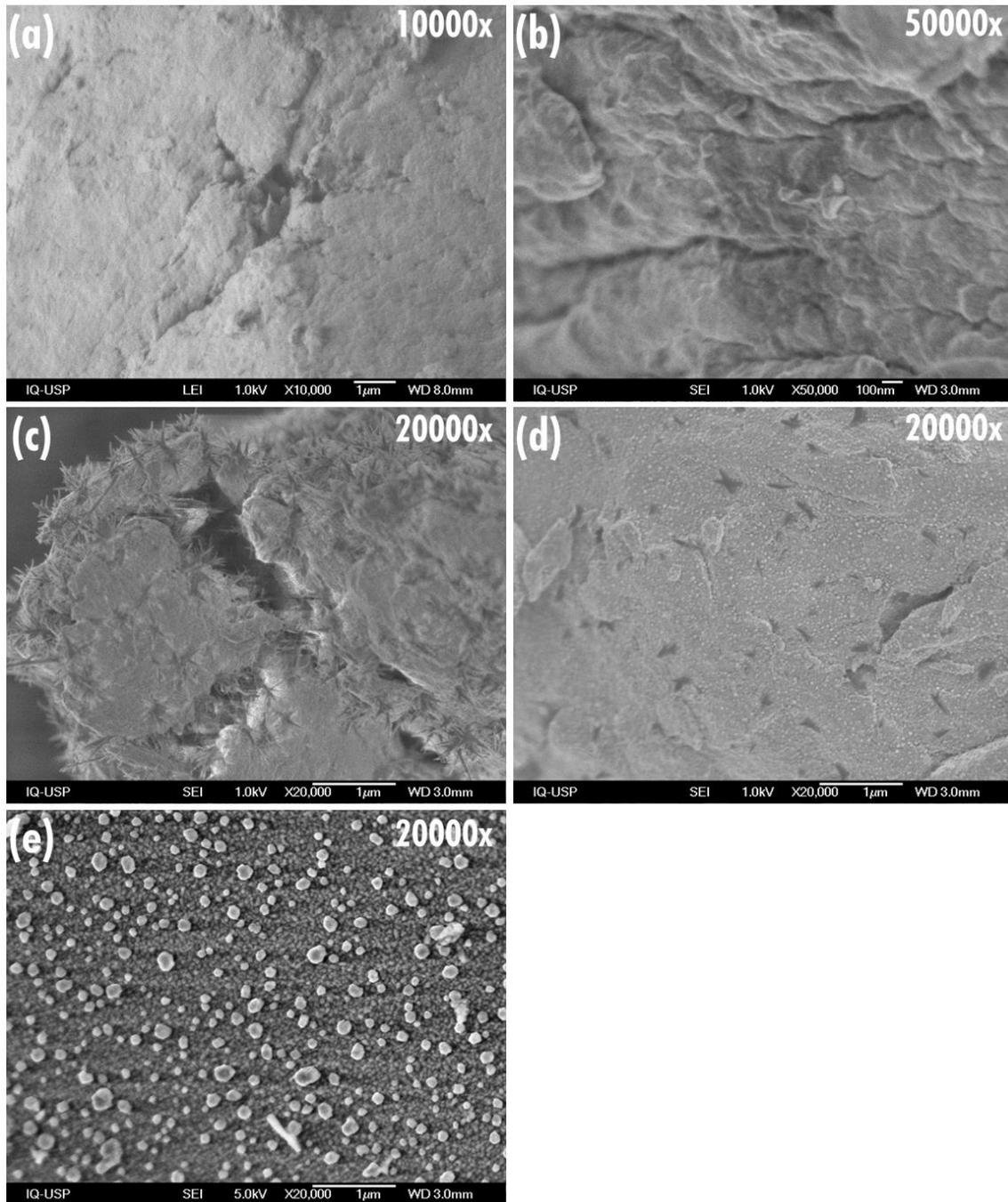


Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Ni₂Al-CMC-TT (a) e dos respectivos materiais pirolisados a 600 (b), 700 (c), 800 (d) e 1000 °C (e). A magnificação está indicada no canto superior direito de cada imagem.

Comparando com os espectros registrados nos pontos 3 e 4, focados nas partículas esféricas, nota-se o aumento da intensidade relativa do pico referente ao níquel. Isso sugere que, de fato, essa fase está atribuída ao níquel metálico. Provavelmente, as partículas não são identificáveis nas imagens dos materiais obtidos abaixo de 800 °C por conta do seu tamanho.

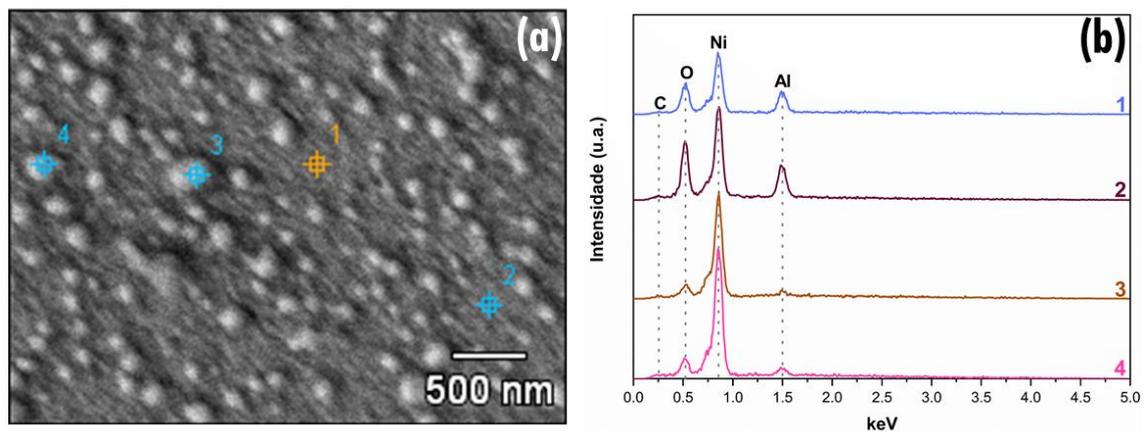


Figura 28. Micrografia do Ni₂Al-CMC-TT pirolisado em 1000 °C (a) e respectivos espectros EDS (b).

Em suma, a pirólise do Ni₂Al-CMC-TT em temperaturas acima de 600 °C leva à obtenção de materiais contendo nanopartículas metálicas de níquel (Ni-NPs) e estruturas carbonáceas. Ou seja, além da CMC atuar como fonte de agentes redutores, *i.e.* C e CO, que reagem com as espécies de Ni²⁺, as estruturas resultantes da sua carbonização não são completamente consumidas no processo.

A temperatura se mostra como um fator importante tanto na questão de organização e grafitação do material carbonáceo quanto do tamanho das Ni-NPs. Por conta disso, no próximo capítulo o processo de decomposição do HDL-CMC será explorado em maior profundidade, bem como a preparação de nanocompósitos por essa via sintética.

Capítulo 5

Pirólise dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero
carboximetilcelulose



5. Capítulo 5 – Pirólise dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero carboximetilcelulose

5.1. Pirólise dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímero carboximetilcelulose

No Capítulo 4, discutiu-se a intercalação do polímero carboximetilcelulose nos HDLs de composição Ni/Al em termos das mudanças na composição química, estrutura e propriedades espectroscópicas e térmicas ocasionadas pelas mudanças nas razões molares entre os metais e CMC/HDL. A pirólise do sistema Ni₂Al-CMC-TT em forno TGA-50 em temperaturas acima de 600 °C levou à obtenção de materiais contendo estruturas gráficas e partículas de níquel metálico, como evidenciado pelos dados de espectroscopia Raman, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

De modo a ampliar a discussão sobre a decomposição térmica dos HDLs-CMC sob atmosfera inerte e compreender o efeito da temperatura nas estruturas obtidas, neste capítulo serão explorados, complementarmente, os resultados de difratometria de raios X do precursor sob aquecimento *in situ* em atmosfera inerte; adsorção/dessorção de nitrogênio para investigar as propriedades texturais; microscopia eletrônica de transmissão; e das medidas de magnetização.

Os materiais obtidos após a pirólise em diversas temperaturas (X), utilizando um forno tubular, foram denominados HDL-CMC-X, onde X = 500, 600, 700, 800 ou 1000. Para comparação, os materiais correspondentes à pirólise do sal sódico de CMC e do HDL intercalado com íons cloreto são identificados por Na-CMC-X e HDL-Cl-X, respectivamente.

Para viabilizar a obtenção de quantidade suficiente de cada material para sua caracterização completa, foram necessários alguns ajustes em termos de síntese, lavagem e separação do HDL-CMC precursor, como especificado na parte experimental (remoção do excesso de íons Na⁺ e Cl⁻ por diálise e, posteriormente, de

água por liofilização). Apesar disso, o difratograma de raios X (**Figura 29**) mostra resultado semelhante ao obtido previamente.

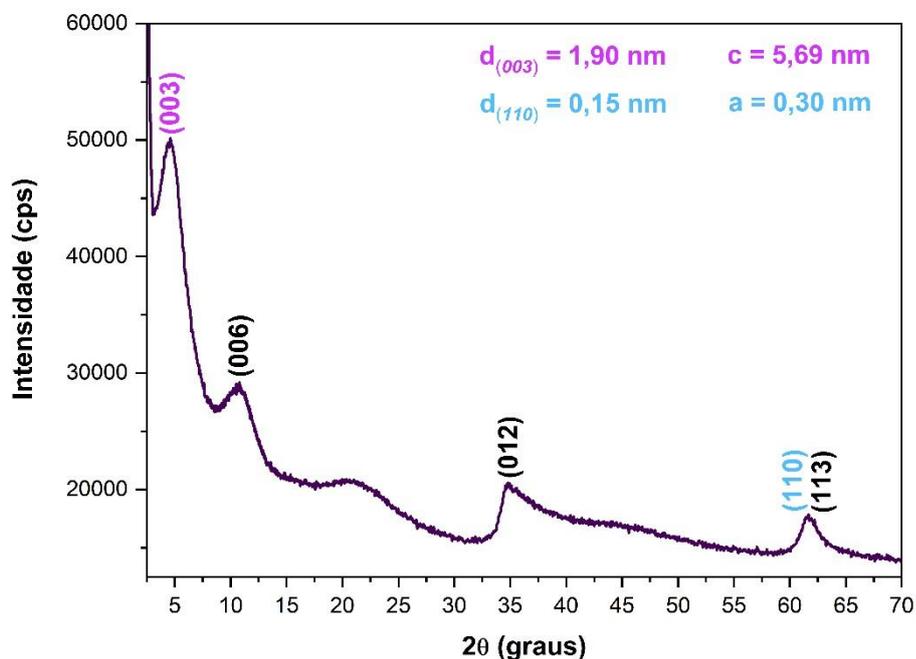


Figura 29. Difratograma de raios X do HDL-CMC precursor.

No que diz respeito a composição química do material, a análise elementar (CHN e metais) indica a obtenção de um material com fórmula $[\text{Ni}_{2,2}\text{Al}(\text{OH})_{6,4}](\text{CMC})_{1,37} \cdot 2,75 \text{ H}_2\text{O}$, o qual apresenta porcentagens de carbono, hidrogênio e água (m/m) experimentais e calculadas (entre parênteses), iguais a 20,5 (20,5); 5,03 (4,68); e 8,3 (8,3), respectivamente.

5.1.1. Decomposição térmica dos HDLs intercalados com íons cloreto e CMC

Como abordado nos Capítulos 3 e 4, a decomposição térmica dos hidróxidos duplos lamelares pode ser dividida em três etapas principais: (i) desidratação, (ii) desidroxilação e (iii) decomposição do intercalante. Embora na decomposição dos sistemas HDL-CMC ocorra uma etapa distinta de decomposição das cadeias poliméricas não intercaladas, para os demais materiais contendo espécies orgânicas

as etapas (ii) e (iii) ocorrem concomitantemente, evidenciando o efeito protetor das lamelas.

Mesmo considerando as mudanças nos procedimentos de síntese, remoção de íons excedentes provenientes dos precursores e secagem do HDL-CMC, a **Figura 30** indica que não ocorrem mudanças significativas no que concerne sua decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio.

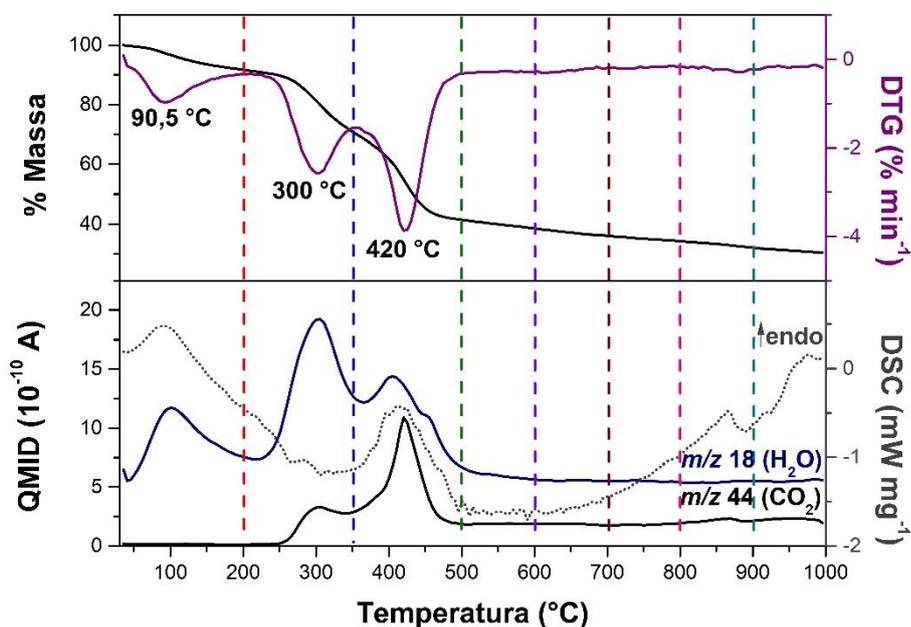


Figura 30. Curvas TG-DTG e DSC-MS do HDL-CMC.

A **Tabela 16** sumariza os dados referentes à temperatura *onset*, faixa de temperatura, variação de massa e espécies liberadas nos três eventos de perda de massa observados. O primeiro, relacionado à desidratação do material, com a liberação das moléculas de água fisissorvidas e presentes no meio interlamelar. O segundo evento, por sua vez, é atribuído a decomposição das cadeias poliméricas que envolvem a superfície das partículas de HDL-CMC. Por fim, o terceiro evento envolve a desidroxilação das lamelas e decomposição do polímero intercalado.

Tabela 16. Dados de análise térmica do HDL-CMC referentes às suas etapas de perda de massa.

	Desidratação	Decomposição CMC	Desidroxilação e decomposição CMC
Tonset (°C)	71	270	400
Faixa de temperatura (°C)	RT-200	200-350	350-1000
Δm (%)	8,33	20,8	40,5
Espécies liberadas	H ₂ O	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O, CO ₂

A terceira etapa ocorre em dois estágios, uma vez que a princípio ocorre uma perda expressiva de massa de cerca de 30% entre 350 e 500 °C seguida por outra atenuada de 10% entre 500 e 1000 °C. Enquanto o primeiro estágio corresponde à decomposição do material precursor, o segundo está relacionado à liberação de grupos oxigenados e hidrogenados residuais, além da liberação de óxidos de carbono através da reação carbotérmica entre os íons Ni²⁺ e a matriz carbonácea resultante da carbonização da CMC.

Em concordância com os dados de análise térmica, os difratogramas de raios X registrados sob aquecimento em atmosfera de hélio (**Figura 31a**) evidenciam sua desidratação seguida pelo início da sua decomposição. Com relação à temperatura ambiente, o difratograma registrado em 200 °C mostra o deslocamento do pico atribuído à reflexão dos planos (006). Assim, a distância interplanar $d_{(006)}$ diminui de 0,81 nm para 0,71 nm, como resultado da liberação das moléculas de água presentes no espaçamento interlamelar.

De maneira semelhante, os difratogramas do HDL-Cl (**Figura 31b**) evidenciam a diminuição dos valores de $d_{(003)}$ e $d_{(006)}$ de 0,77 para 0,73 nm e 0,38 para 0,37 nm, respectivamente.

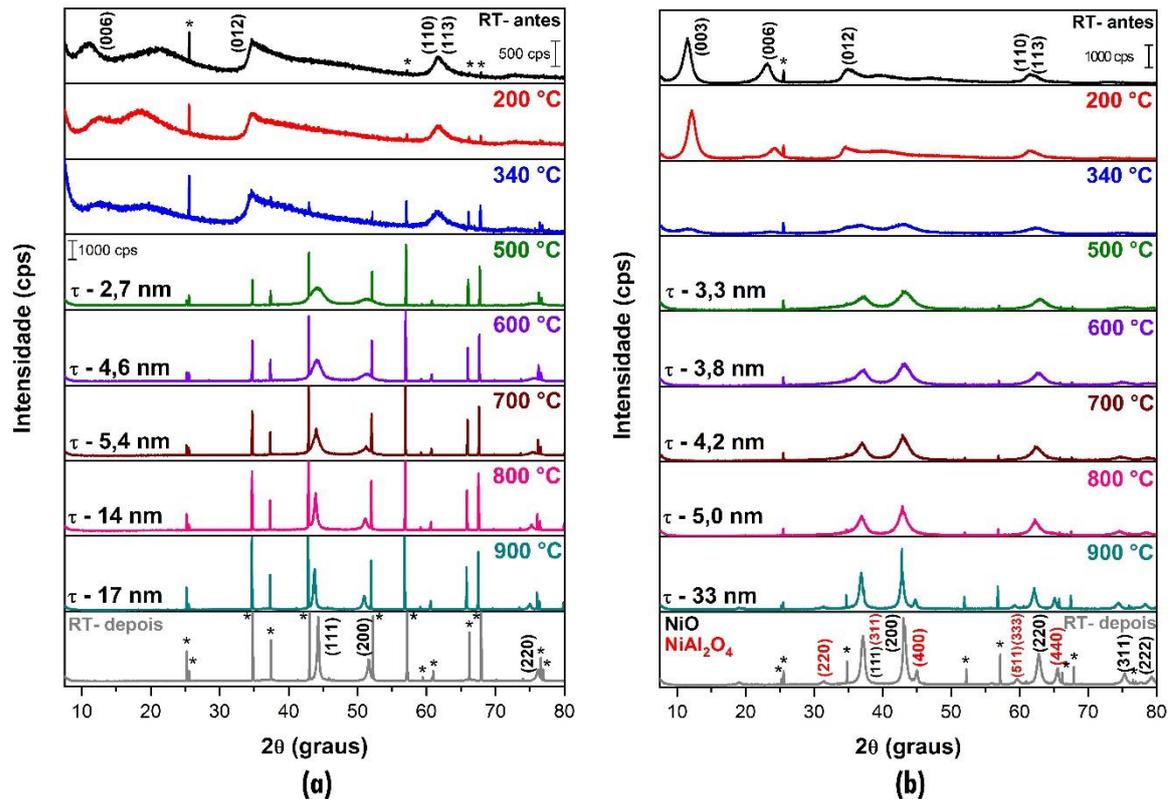


Figura 31. Difratoogramas de raios X do HDL-CMC (a) e do HDL-Cl (b) registrados sob aquecimento (atmosfera de He). Os valores de tamanho de cristalito (τ) foram calculados usando os planos (200) para ambas as fases de Ni e NiO. *sinal referente ao porta amostras

Em 340 °C, enquanto para o HDL-CMC há somente uma diminuição suave na intensidade dos picos de difração, o aparecimento do pico atribuído à reflexão (200) do óxido de níquel¹²² no difratograma do HDL-Cl indica o início da etapa de desidroxilação. Assim sendo, como discutido na seção 4.2 *Estudo sobre a decomposição térmica em atmosfera inerte, no Capítulo 4*, o HDL intercalado com íons cloreto possui uma menor estabilidade térmica em comparação ao HDL-CMC, uma vez que a interação entre a matriz inorgânica e as cadeias poliméricas estabiliza o sistema e atrasa o colapso das lamelas. De maneira similar, o estudo de Britto *et al.*¹⁴⁷ sobre a decomposição térmica de sais de CMC concluiu que a estabilidade do sistema é diretamente relacionada ao contra-íon.

O perfil das curvas muda drasticamente em 500 °C, uma vez que os difratogramas do HDL-CMC mostram reflexões correspondentes aos planos (111), (200) e (220) da fase cúbica de faces centradas do níquel metálico.¹²² Como previamente discutido e observado nos difratogramas *ex-situ* dos materiais pirolisados a partir da CMC (**Figura 26**), as partículas metálicas são produto da reação carbotérmica com as estruturas carbonáceas geradas na decomposição da fração orgânica. Com isso, há formação de óxidos de carbono, como o CO, que também pode atuar como espécie redutora.

Na decomposição térmica do HDL-Cl, após o colapso das lamelas, contudo, a ausência de um agente redutor, leva à formação das fases de NiO e, acima de 800 °C, do espinélio NiAl₂O₄.

Acima de 500 °C, os picos de difração correspondentes ao níquel metálico (HDL-CMC) e ao óxido de níquel (HDL-Cl) ficam mais finos e mais intensos conforme o aumento da temperatura. De acordo com a equação de Debye-Scherrer (**Equação 11**),¹⁵⁶ observa-se o aumento no tamanho dos cristalitos (τ), como indicado na **Figura 31**. Isso está em consonância com dois efeitos principais da temperatura: (i) maior extensão na redução das espécies de Ni²⁺, no caso do HDL-CMC e (ii) a coalescência das partículas.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde τ é o tamanho médio dos cristalitos (nm); K é um fator de forma do cristalito, cujo valor se aproxima de 0,9;¹⁵⁶ λ é o comprimento de onda da fonte de raios X (nm); β é a largura a meia altura do pico de reflexão referente a um plano (hkl) (rad); e $\cos\theta$ corresponde ao cosseno do ângulo de difração.

É importante ressaltar que uma vez que a decomposição da amostra se inicia, a liberação de gases e a mudança no volume causa rachaduras em sua superfície, expondo uma maior área do porta amostras (**Figura 32**). Por conta disso, observa-se os picos correspondentes ao porta amostras de alumina (Al_2O_3) proeminentes em todos os difratogramas.

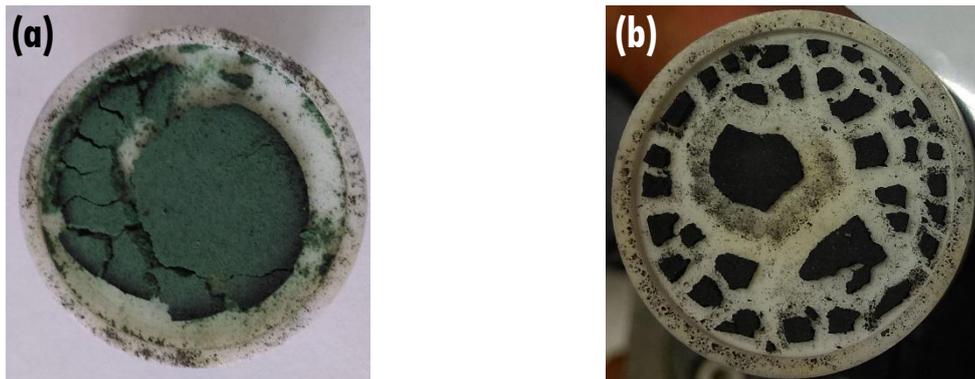


Figura 32. Amostras após análise por difratometria de raios X sob aquecimento. HDL-Cl (a) and HDL-CMC (b).

5.1.2. Materiais pirolisados a partir da decomposição térmica de HDL: estruturas carbonáceas

5.1.2.1. Análise espectroscópica

A **Figura 33** mostra os espectros Raman da Na-CMC e do HDL-CMC pirolisados em valores de temperatura entre 500 e 1000 °C. Todos os espectros apresentam as bandas G e D, com números de onda centrados em aproximadamente 1590 e 1350 cm^{-1} , respectivamente.¹⁴⁹ Além disso, evidencia-se também banda larga em 2750 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional 2D.¹⁵⁰ Como discutido no capítulo anterior, o fundo de luminescência é resultado da contribuição de grupos hidrogenados remanescentes da decomposição da CMC.¹⁵¹

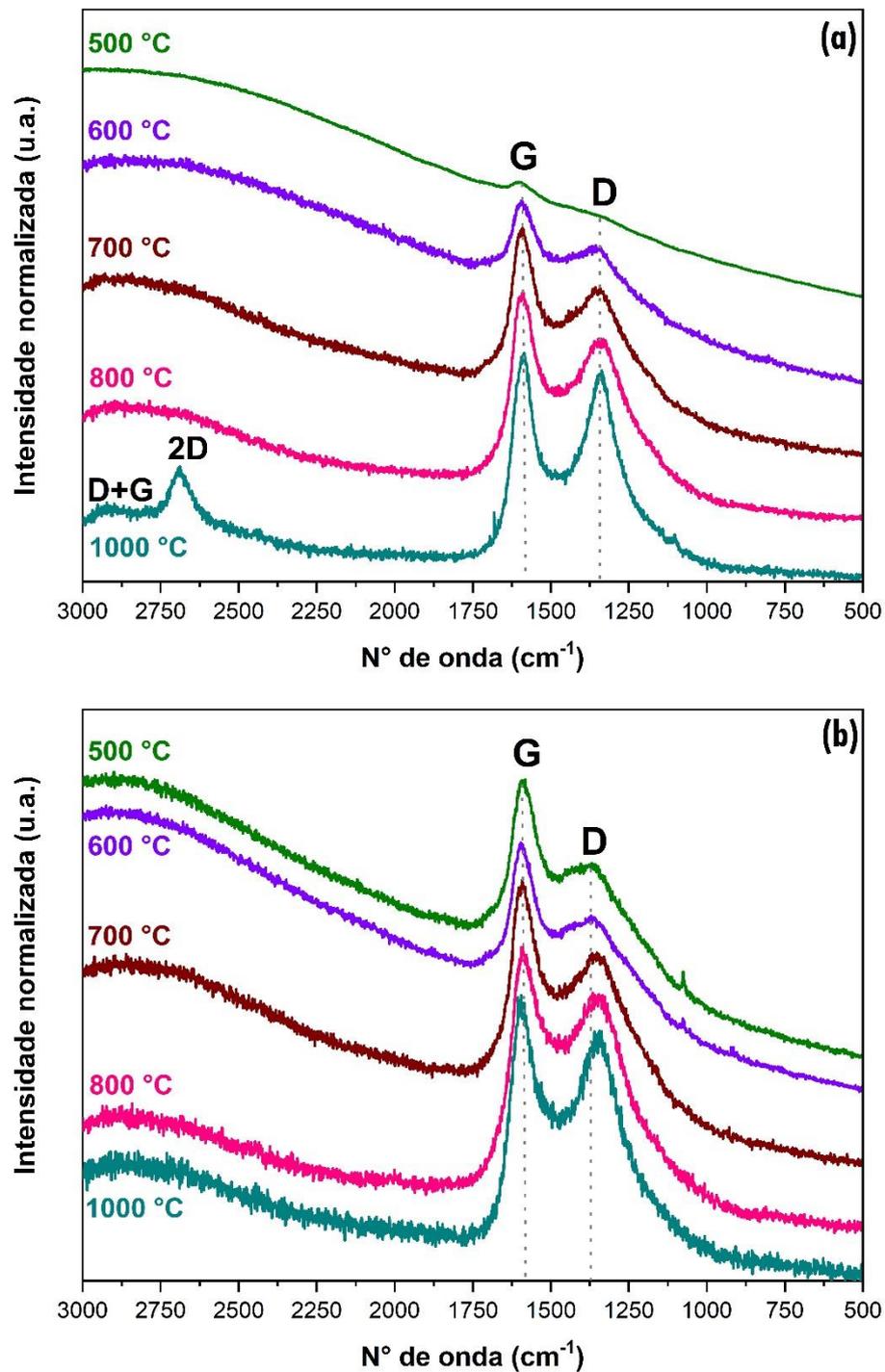


Figura 33. Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532 \text{ nm}$) das séries de materiais pirolisados HDL-CMC-X (a) e Na-CMC-X (b).

De modo similar ao tratamento de dados do Capítulo 4, as bandas G e D foram tratadas como curvas Lorentzianas e seus valores de número de onda; largura à meia

altura (FWHM); e relações de intensidade (I_D/I_G , dada pela razão entre as áreas das bandas D e G) e FWHM, estão apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17. Números de onda e largura a meia altura (FWHM) das bandas G e D, intensidade relativa I_D/I_G e razão FWHM D/FWHM G para as séries de materiais HDL-CMC-X e Na-CMC-X.

	Temperatura de pirólise (°C)	Banda D		Banda G		I_D/I_G	FWHM D/FWHM G
		ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)		
HDL-CMC-X	500	-	-	-	-	-	-
	600	1588	75	1353	242	2,28	3,23
	700	1589	80	1350	262	2,31	3,28
	800	1587	86	1346	255	2,65	2,97
	1000	1587	78	1344	185	2,02	2,37
Na-CMC-X	500	1586	84	1364	312	2,45	3,71
	600	1590	76	1358	299	2,44	3,93
	700	1588	86	1351	281	2,31	3,27
	800	1583	98	1356	277	2,41	2,83
	1000	1588	86	1354	234	2,27	2,72

Ferrari e Robertson publicaram uma série de trabalhos correlacionando as características das bandas G e D, como sua posição, intensidade, largura à meia altura e dispersão com as mudanças na estrutura e composição de compostos à base de carbono.^{121,149,151} Racionalizando as mudanças nos espectros Raman obtidos utilizando radiação de excitação na região do visível, os autores propuseram a ideia de uma trajetória de amorfização entre estruturas gráficas, compostas por átomos de carbono sp^2 , e estruturas amorfas, ricas em átomos de carbono sp^3 . Nesse sentido, eles acompanharam as mudanças na posição da banda G e na intensidade relativa da banda D com o tamanho das partículas gráficas, grau de desordem, a ligação de átomos de carbono sp^2 em cadeias ou anéis e a quantidade de átomos de carbono sp^3 contidos no sistema.

A **Figura 34** sumariza as mudanças na posição da banda G e na intensidade relativa I_D/I_G de acordo com a trajetória de amorfização. No primeiro estágio (1), ocorre uma diminuição do tamanho dos domínios compostos por átomos de carbono sp^2 , causando o aparecimento da banda D e conseqüente aumento na relação I_D/I_G . Isso está de acordo com a relação proposta por Tuinstra e Koenig,¹⁵⁷ na qual I_D/I_G é inversamente proporcional ao diâmetro do *cluster* grafítico (L_a). Nesse estágio, não há dispersão da banda G, mas sua posição é deslocada para maiores números de onda.

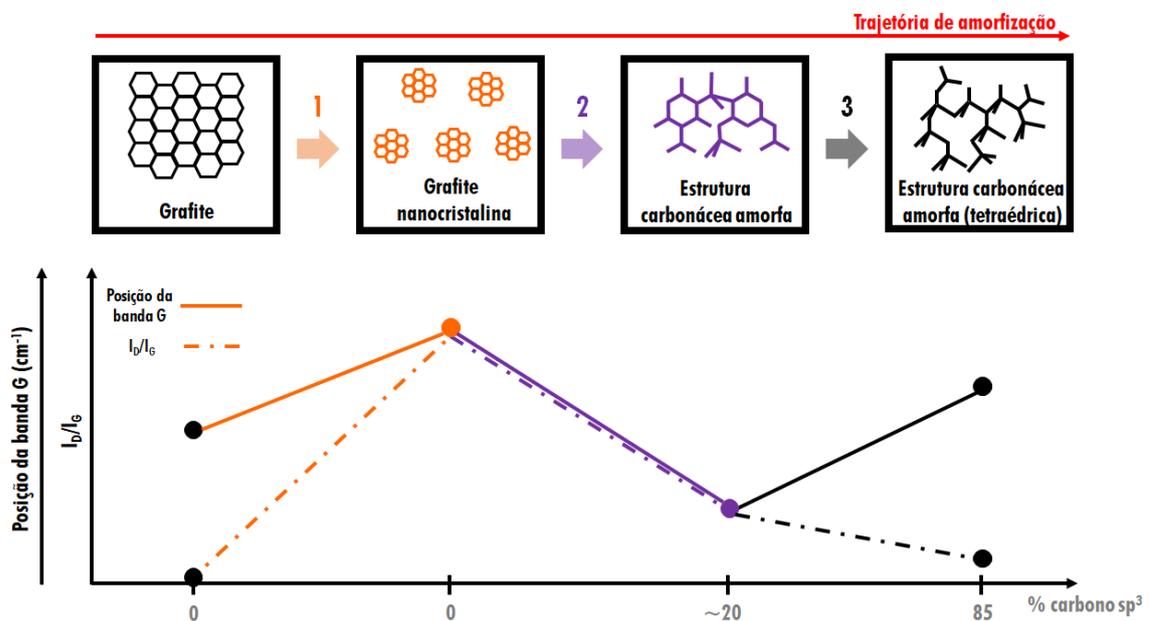


Figura 34. Representação da trajetória de amorfização proposta por Ferrari e Robertson,¹⁵¹ indicando a dependência da posição da banda G e da intensidade relativa I_D/I_G , utilizando comprimento de onda de excitação na região do visível, com o estágio de amorfização.

No segundo estágio (2), ocorre um aumento na proporção de carbonos sp^3 na estrutura, de modo que a relação de Tuinstra e Koenig deixa de ser válida, com a relação I_D/I_G diminuindo e sendo proporcional ao quadrado de L_a . Passa a haver dispersão da banda G e sua posição é deslocada para região de menor energia.

Por sua vez, no último estágio (3), a conversão para estruturas ricas em carbono sp^3 (cerca de 80 a 90% do total de carbono), ocasiona um deslocamento da banda G

para maiores valores de número de onda, um aumento na sua dispersão e uma redução significativa do valor de I_D/I_G .

Apesar da trajetória de amorfização guiar a interpretação de espectros Raman de estruturas carbonáceas, ela não consegue aprofundar a análise de materiais que apresentam a mistura de vários componentes pouco organizados. Nesse sentido, o trabalho de Smith *et al.*¹⁵⁸ combina estudos computacionais e resultados experimentais, na tentativa de compreender a complexidade nos espectros de carvões obtidos a partir da pirólise da celulose. Nessa abordagem, o espectro é tratado em termos dos modos vibracionais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), de modo que as bandas G e D são sensíveis ao número de membros compondo os HAPs, além da presença de defeitos, heteroátomos e ciclopentanos adjacentes aos anéis aromáticos.

Considerando que a pirólise dos sistemas HDL-CMC-X e Na-CMC-X leva à carbonização da parte orgânica e ao aumento progressivo na razão entre átomos de carbono sp^2/sp^3 , espera-se que com o aumento da temperatura ocorra uma trajetória inversa à amorfização descrita por Ferrari e Robertson, equivalente ao aumento no número de membros compondo os HAPs propostos por Smith *et al.*^{121,149,151,158}

Notoriamente, a banda G em todos os espectros de ambas as séries de materiais (**Figura 33**) não apresenta nenhuma mudança significativa em termos de posição ou largura conforme o aumento da temperatura de pirólise. Essa observação está em concordância com o fato das bandas atribuídas ao modo de estiramento simétrico da ligação entre carbonos com hibridização sp^2 ocorrer na mesma região, independentemente do número de anéis aromáticos condensados na composição dos HAPs.¹⁵⁸ A posição da banda em torno de 1590 cm^{-1} é atribuída a materiais que

apresentam uma estrutura próxima à da grafite nanocristalina, como proposto por Ferrari e Robertson.¹⁵¹

Por outro lado, o deslocamento da banda D para região de menor número de onda, conforme o aumento da temperatura de pirólise, sugere a condensação de anéis aromáticos em sistemas maiores. De acordo com Smith *et al.*,¹⁵⁸ a banda D ocorre entre 1400 e 1350 cm^{-1} , como resultado da contribuição de, respectivamente, pequenos (até sete anéis condensados) e maiores espécies aromáticas. Adicionalmente, a diminuição da largura à meia altura dessa banda está em consonância com a possível eliminação de heteroátomos da estrutura através da liberação de grupos oxigenados e hidrogenados residuais.

O aumento do valor da razão I_D/I_G com posterior diminuição, bem como a tendência de diminuição na razão FWHM D/FWHM G (**Tabela 17**), estão em consonância com a transição de uma estrutura carbonácea amorfa, com uma quantidade significativa de carbono sp^3 , para grafite nanocristalina rica em átomos de carbono sp^2 (**Figura 34**, estágio 2). Em outras palavras, como sugerido pelos parâmetros avaliados, *i.e.* posição, largura e intensidade das bandas, quanto maior a temperatura de pirólise, ocorre um aumento no tamanho das partículas grafiticas, com mais anéis aromáticos condensados.

Em concordância com isso, a separação da banda larga em 2750 cm^{-1} , atribuída a materiais pouco organizados, nas bandas D+G e 2D no espectro do HDL-CMC-1000, reforça a hipótese da obtenção de um material grafitico mais ordenado em maiores temperaturas de pirólise, como reportado na literatura^{150,158} e descrito previamente, no Capítulo 4.

Comparando os espectros de ambas as séries de materiais, nota-se que a principal diferença está na banda D. Para os materiais HDL-CMC-X as bandas D possuem menores valores de FWHM e são deslocadas para menores números de onda (1350 cm^{-1}) em comparação à série Na-CMC-X, sugerindo um maior grau de organização das cadeias carbônicas, promovido pela presença do HDL no material precursor.

Com respeito ao espectro do HDL-CMC-500, observa-se bandas menos pronunciadas em comparação ao espectro de Na-CMC-500, o que reforça a ideia que o ocorre um aumento da estabilidade térmica das cadeias poliméricas interagindo com o HDL. Apesar disso, mesmo considerando a decomposição da fração de CMC não intercalada, ocorre o encobrimento dessas bandas pelo fundo de luminescência presente no espectro.

Os espectros Raman dos materiais pirolisados a partir do HDL-Cl (**Figura 35**) mostram que os óxidos mistos derivados da decomposição do HDL também contribuem para o fundo de luminescência. A evolução das bandas na região entre 1750 e 500 cm^{-1} conforme aumento da temperatura de pirólise está em consonância com o aumento no tamanho dos cristalitos e organização do material sugeridos pelos difratogramas da **Figura 31b**.

O perfil dos espectros é semelhante ao reportado por Mironova *et al.*¹⁵⁹ para NiO nanoparticulado utilizando λ excitação igual a 442 nm , com bandas em aproximadamente 1490 , 1090 , 906 , 730 e 570 cm^{-1} . O aparecimento das bandas largas em torno de 750 e 546 cm^{-1} no espectro do HDL-Cl-1000 indica também a presença de espinélio na sistema.¹⁶⁰ Esse resultado é consistente com o estudo do Ghule

et al.,¹⁶¹ onde observou-se a formação da fase de NiAl_2O_4 em temperaturas acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ após a reação em estado sólido entre acetato de níquel e hidróxido de alumínio.

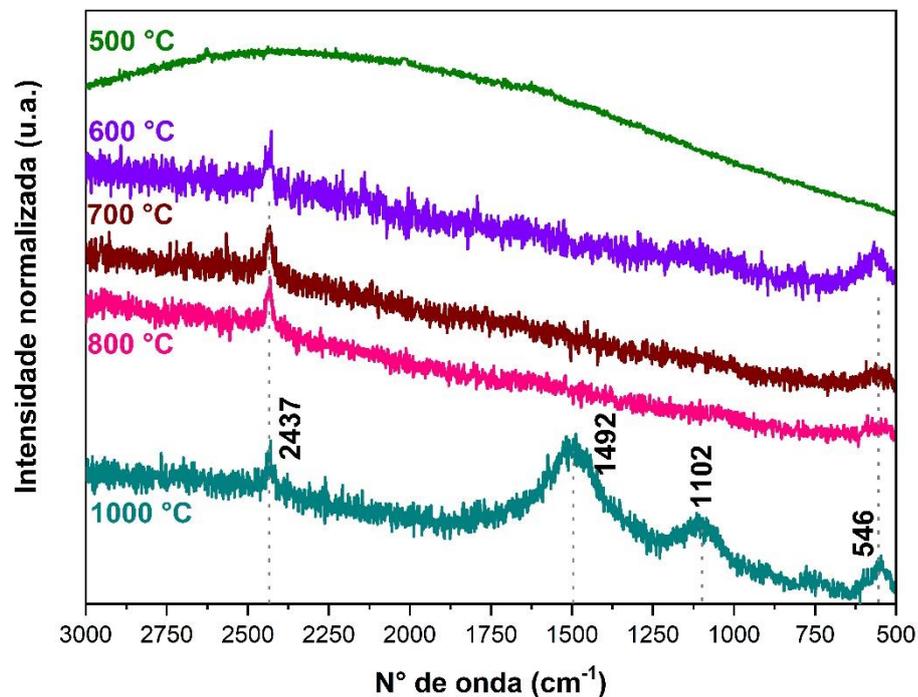


Figura 35. Espectros Raman ($\lambda_{\text{excitação}} = 532\text{ nm}$) dos materiais pirolisados em diversas temperaturas a partir do HDL-Cl.

5.1.2.2. Propriedades texturais

A propriedades texturais das séries de materiais HDL-CMC-X e Na-CMC-X foram avaliadas utilizando adsorção/dessorção de gás nitrogênio e as isotermas associadas (registradas em 77K), apresentadas na **Figura 36**.

De acordo com as orientações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC),¹⁶² as isotermas da série de materiais obtidos a partir da pirólise do HDL-CMC em temperaturas até $800\text{ }^\circ\text{C}$ são classificadas como tipo Ia. Quando a temperatura de pirólise sobe para $1000\text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, a mudança no perfil das curvas de adsorção e dessorção, com a presença da histerese indica uma mistura entre os tipos Ia e IVa.

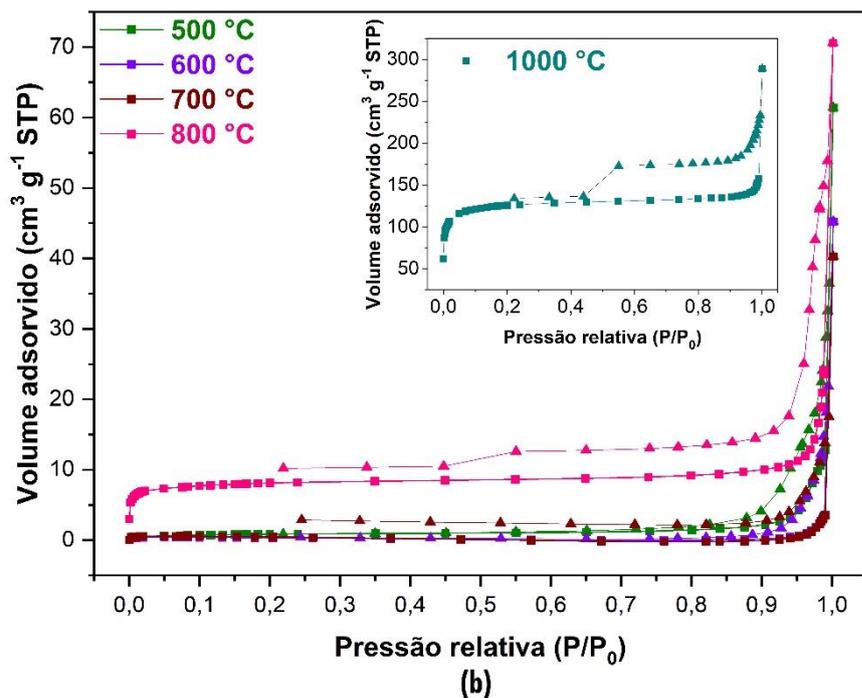
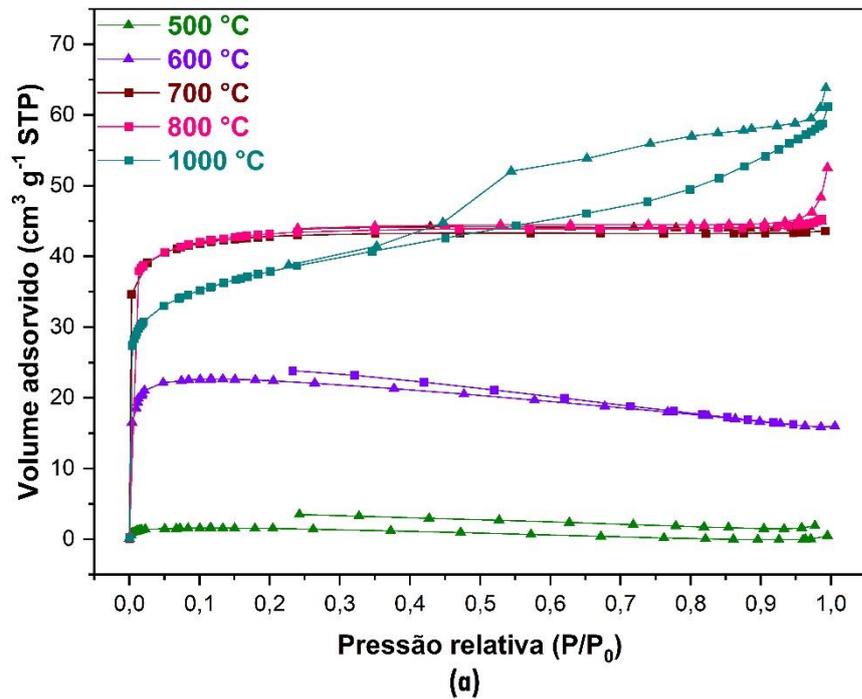


Figura 36. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais pirolisados a partir do HDL-CMC (a) e do Na-CMC (b). Gráfico *inset* mostra isoterma correspondente ao Na-CMC-1000.

Isotermas do tipo Ia são reportadas para materiais microporosos (diâmetro de poro < 2 nm), onde o volume de adsorbato adsorvido se mantém praticamente constante após preenchimento dos poros, que ocorre em baixos valores de pressão

relativa (P/P_0). O tipo IVa, por sua vez, está relacionado a materiais mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm), cujo efeito de condensação capilar e formação de um filme líquido nos mesoporosos ocasiona um aumento na energia necessária para dessorção das moléculas, caracterizado pela histerese. A histerese é classificada como tipo H4, comum em materiais contendo agregados de estruturas carbonáceas contendo uma mistura de micro- e mesoporos.¹⁶²

Zhang *et al.*⁷⁷ reportaram a obtenção de estruturas carbonáceas mesoporosas após tratamento ácido do produto de pirólise de um surfactante sulfonado intercalado em HDL de Ni/Al. Mesmo sem remoção das partículas metálicas, Lan *et al.*¹⁶³ observaram isotermas do tipo IV para estruturas de carbono dopadas com boro, após carbonização de glicose na presença de HDL de Ni/Al e posterior pirólise em atmosfera de nitrogênio. Por sua vez, segundo Stimpfling e Leroux,^{126,127} a decomposição térmica de HDLs de diversas composições (Zn/Al, Co/Fe/Al e Ni/Al) intercalados com polímeros sulfonados e tratados com ácido resulta em réplicas de carbono contendo uma mistura de micro- e mesoporos.

Ou seja, o tipo de poros encontrados nas estruturas carbonáceas obtidas após pirólise de HDLs intercalados com espécies orgânicas depende tanto da fonte de carbono quanto da remoção das partículas inorgânicas. De fato, Stimpfling e Leroux¹²⁷ reportam um aumento na área superficial após tratamento ácido dos materiais, uma vez que o HDL atua como agente porogênico e a remoção das partículas de óxidos e metais provenientes da sua decomposição resulta na formação de microporos.

Similar à isoterma do HDL-CMC-1000, as isotermas dos materiais da série Na-CMC-X apresentam uma mistura dos tipos Ia e IVa. Ou seja, a evidência de mesoporos nos materiais pirolisados a partir de 500 °C indica uma mudança na distribuição dos

poros promovida pela presença da matriz lamelar. Em particular, isso pode estar atribuído à geração de Ni-NPs e de óxidos de níquel e alumínio que podem bloquear a acessibilidade do nitrogênio aos poros.

Ainda, algumas curvas apresentam uma diminuição incomum no volume de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão parcial. Isso pode ser resultado de uma possível compressão do material com o aumento na quantidade de gás no sistema.

Para os materiais Na-CMC-800 e Na-CMC-1000, os valores de S_{BET} encontrados são iguais a 31 e 492 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Ou seja, o aumento na temperatura de pirólise ocasiona um aumento expressivo na área superficial das estruturas carbonáceas obtidas.

De modo a compreender a origem desse aumento, foram registradas as imagens dos materiais pirolisados em 600, 800 e 1000 °C por microscopia eletrônica de varredura (**Figura 37**). Para CMC-600 e CMC-800, as partículas principais são cobertas por partículas menores com hábito acicular ou esférico e alguns macroporos com diâmetro em cerca de 100 nm. No entanto, para CMC-1000, embora alguns macroporos ainda sejam observados, nota-se a ausência das partículas aciculares e ocorrência da diminuição no tamanho dos objetos na superfície das partículas principais.

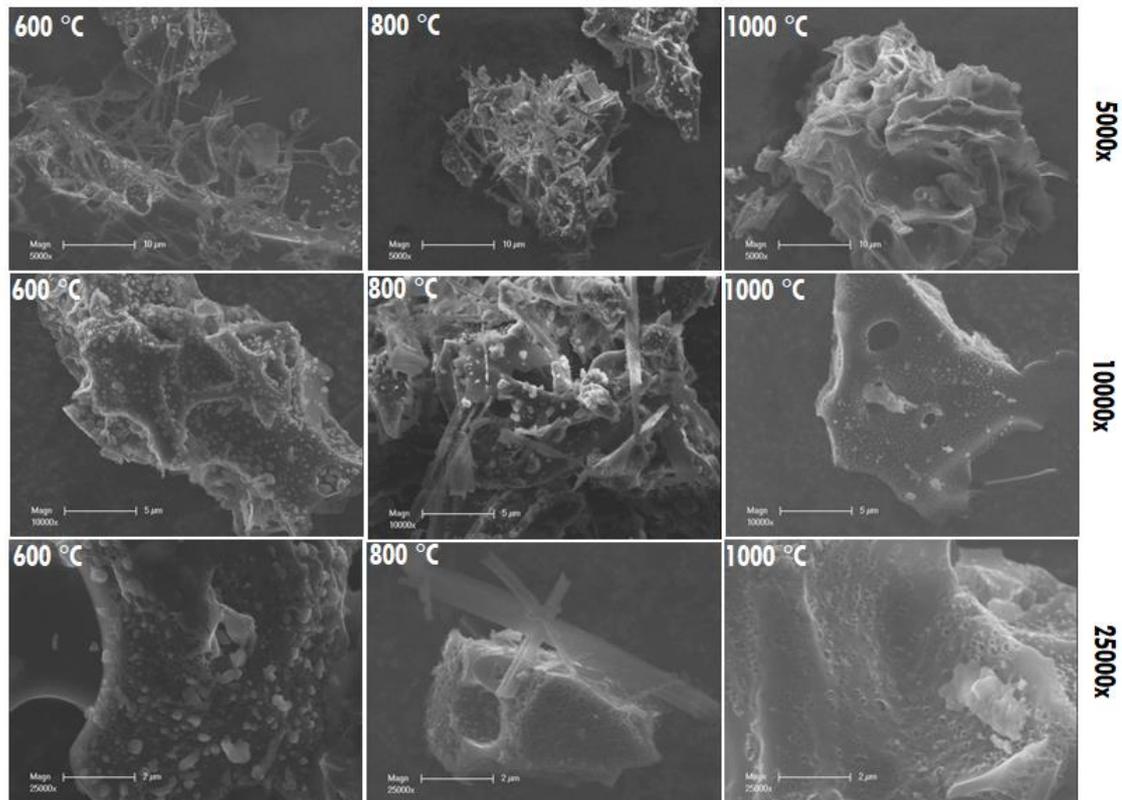


Figura 37. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais da série Na-CMC-X.

Desta forma, o aumento expressivo na área superficial de Na-CMC-1000, em relação aos materiais obtidos em menores temperaturas de pirólise, poderia ser explicado pela decomposição destas partículas em temperaturas maiores que 800 °C. Levando em consideração que a decomposição térmica de compostos orgânicos na presença de espécies de sódio pode levar à ativação das estruturas carbonáceas obtidas,¹⁴⁸ a síntese de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e posterior decomposição poderia explicar os resultados.

Em consonância com isso, os difratogramas de raios X apresentados na **Figura 38** mostram os picos correspondentes à fase cristalina de Na_2CO_3 para os materiais pirolisados a 600, 700 e 800 °C. No difratogramas do Na-CMC-1000, contudo, há características de materiais com baixa cristalinidade, uma vez que a maior parte das

reflexões desaparece e nota-se a presença de dois halos amorfos nas regiões de valores 2θ de $20 - 30^\circ$ e $40 - 50^\circ$.

Ou seja, além do desenvolvimento de porosidade nas estruturas carbonáceas através da liberação de espécies gasosas na decomposição das cadeias poliméricas, o aumento expressivo no valor de S_{BET} para Na-CMC-1000 pode ser justificado pela decomposição da fase cristalina de carbonato de sódio, ativando o carbono e desbloqueando a acessibilidade do nitrogênio aos poros.

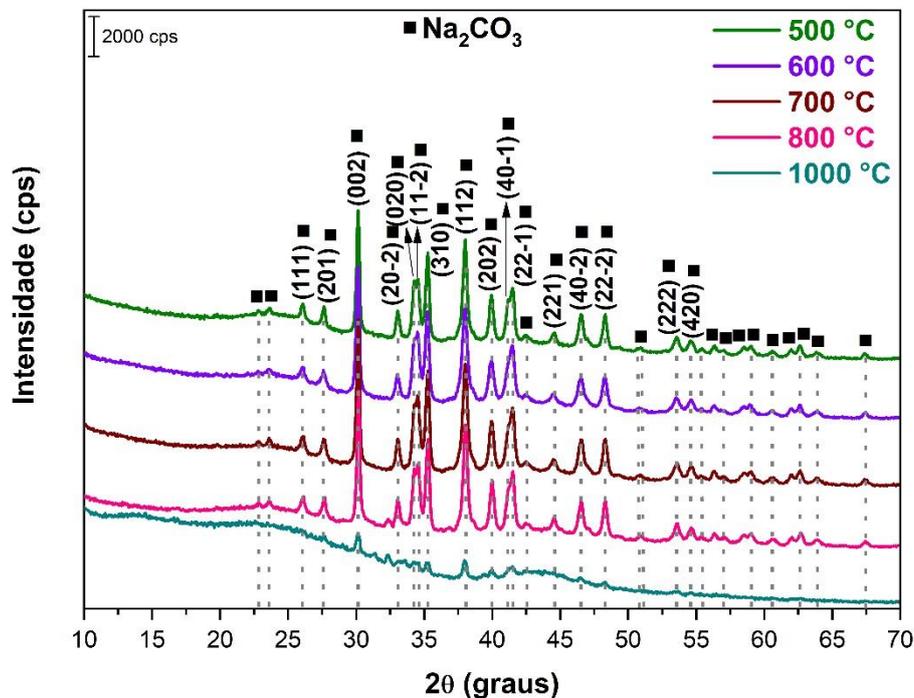


Figura 38. Difratogramas de raios X da série de materiais Na-CMC-X.

O modelo de Brauner-Emmet-Teller (BET) pressupõe formação de uma monocamada de adsorbato no adsorvente para determinação da área superficial específica (S_{BET}). A aplicação da equação de BET (**Equação 12**) na faixa de pressões parciais entre 0,05 e 0,3, aproximadamente, permite determinar a capacidade específica de adsorção em monocamada (n_m) para estimativa de S_{BET} .¹⁶²

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot (P/P_0) \quad \text{(Equação 12)}$$

Na qual n é a quantidade de adsorbato adsorvido em uma determinada pressão parcial e C é o parâmetro relacionado à energia de adsorção da monocamada, que reflete a interação entre adsorvente e adsorbato.

Apesar de ser amplamente empregado, o método BET apresenta algumas limitações, em especial no que diz respeito à caracterização de materiais microporosos. O perfil das isotermas em baixas pressões depende, além do tamanho dos microporos, do seu formato, do volume ocupado pelas moléculas de adsorbato e interações estabelecidas. Nesse sentido, a influência sobre a orientação das moléculas de nitrogênio e a dificuldade de separar o preenchimento dos microporos e formação de mono- ou multicamadas, afeta os valores e validade de S_{BET} . Assim sendo, os valores obtidos representam, em termos práticos, um valor de área superficial aparente.¹⁶²

Considerando as isotermas reportadas na **Figura 36**, a equação BET foi aplicada apenas para os materiais obtidos em temperaturas de pirólise acima de 800 °C, uma vez que a heterogeneidade dos sistemas resulta em valores negativos do parâmetro C , o que invalida a aplicação do modelo BET.¹⁶²

Assim, os valores de S_{BET} para os materiais da série HDL-CMC-X, obtidos em 800 e 1000 °C, são iguais a 168 e 135 m² g⁻¹, respectivamente. Mesmo considerando uma mudança de um material microporoso para micro-/mesoporoso, o impacto em termos de área superficial não é tão significativa, o que pode estar relacionado ao tamanho das partículas de óxido e metal dispersas na matriz carbonácea.

5.1.3. Materiais pirolisados a partir da decomposição térmica de HDL: nanopartículas metálicas

5.1.3.1. Estrutura

Os difratogramas de raios X das séries de materiais pirolisados HDL-CMC-X e HDL-Cl-X (**Figura 39**) estão alinhados com os resultados obtidos para o aquecimento *in situ* (**Figura 31**). Na série HDL-CMC-X, evidenciam-se os picos correspondentes às reflexões da fase cúbica de faces centradas do níquel metálico.¹²² Para o material pirolisado em 500 °C, além dos picos remanescentes da fase HDL em 36 e 63°, o pico largo em torno de 43° pode ser atribuído a uma combinação das reflexões dos planos (200) e (111) de fases pouco cristalinas de óxido de níquel e metal, respectivamente. Conforme o aumento da temperatura de pirólise, os picos correspondentes aos planos da fase metálica se tornam mais finos e intensos, ressaltando a conversão de óxidos de níquel em uma fase metálica contendo cristalitos de maior tamanho.

Além disso, os picos de difração em 37, 44 e 63° confirmam a presença de uma fase cristalina de óxido de níquel no material. Esses picos não são observados nos difratogramas registrados com aquecimento *in situ* (**Figura 31**) devido ao fato do precursor ter sido mantido em uma isoterma de uma hora antes de cada medida, enquanto as amostras HDL-CMC-X foram obtidas com um rápido resfriamento após o forno alcançar a temperatura escolhida. Assim sendo, através do controle cinético promoveu-se a obtenção de materiais contendo partículas maiores de óxido de níquel nos materiais HDL-CMC-X.

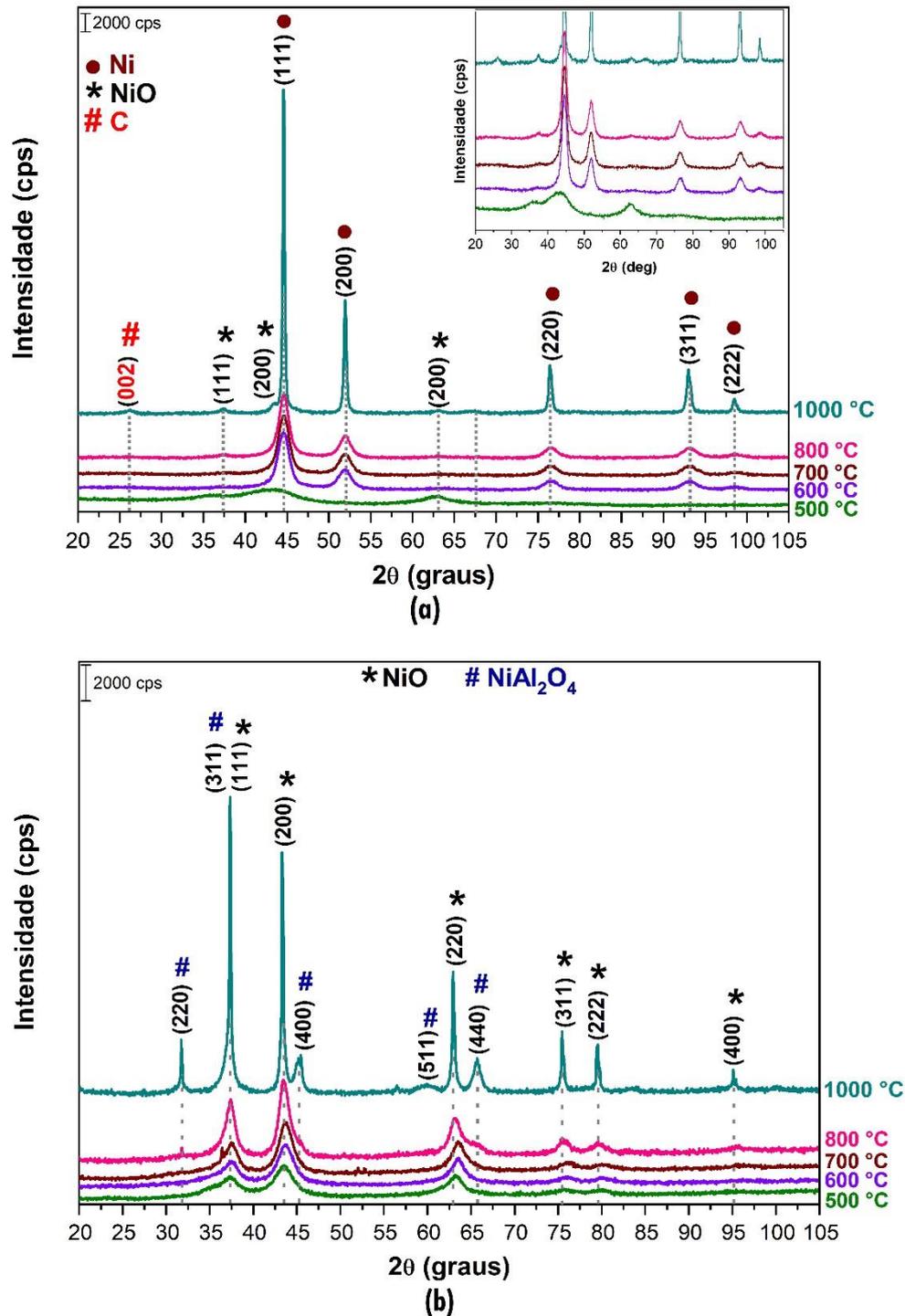


Figura 39. Difratoformas de raios X das séries de materiais HDL-CMC-X (a) e HDL-CI-X (b). *Inset* mostra região expandida dos difratogramas dos materiais HDL-CMC-X.

Com relação ao difratogramas do HDL-CMC-1000, nota-se um pico de baixa intensidade ao redor de 26° , possivelmente atribuído à reflexão dos planos (002) de carbono grafitico ordenado.⁶³ Essa observação está em concordância com os

resultados obtidos por espectroscopia Raman (**Figura 33**), que evidenciam um maior grau de ordenação e maiores domínios grafíticos no material sintetizado em 1000 °C.

De maneira semelhante aos resultados reportados na **Figura 31**, a decomposição do HDL-CI leva à obtenção de óxido de níquel e do espinélio NiAl_2O_4 . Para o material HDL-CI-500, a largura dos picos em torno de 37 e 63° indica ainda parcial desidroxilação e colapso das lamelas do HDL. Em comparação aos difratogramas sob aquecimento, nessa temperatura o perfil atribuído somente ao óxido de níquel indica um grau mais avançado de decomposição térmica do material, como resultado, novamente, da isoterma realizada antes de cada medida.

Picos relacionados à estrutura do tipo espinélio se tornam evidentes para os materiais obtidos em 800 e 1000 °C, o que pode indicar sua formação em temperaturas mais altas ou aumento do tamanho dos cristalitos. Esse resultado está de acordo com os espectros Raman da **Figura 35** e com o trabalho reportado por Ghule et al.¹⁶¹

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (**Figura 40**) mostram a evolução na estrutura dos materiais e dispersão das nanopartículas de acordo com a temperatura de pirólise. Para HDL-CMC-500, algumas partículas esféricas com um diâmetro de aproximadamente 5 nm são identificadas, mas com o aumento da temperatura de pirólise, nota-se um aumento na sua população até a coalescência observada no material sintetizado a 1000 °C (**Figura 41**).

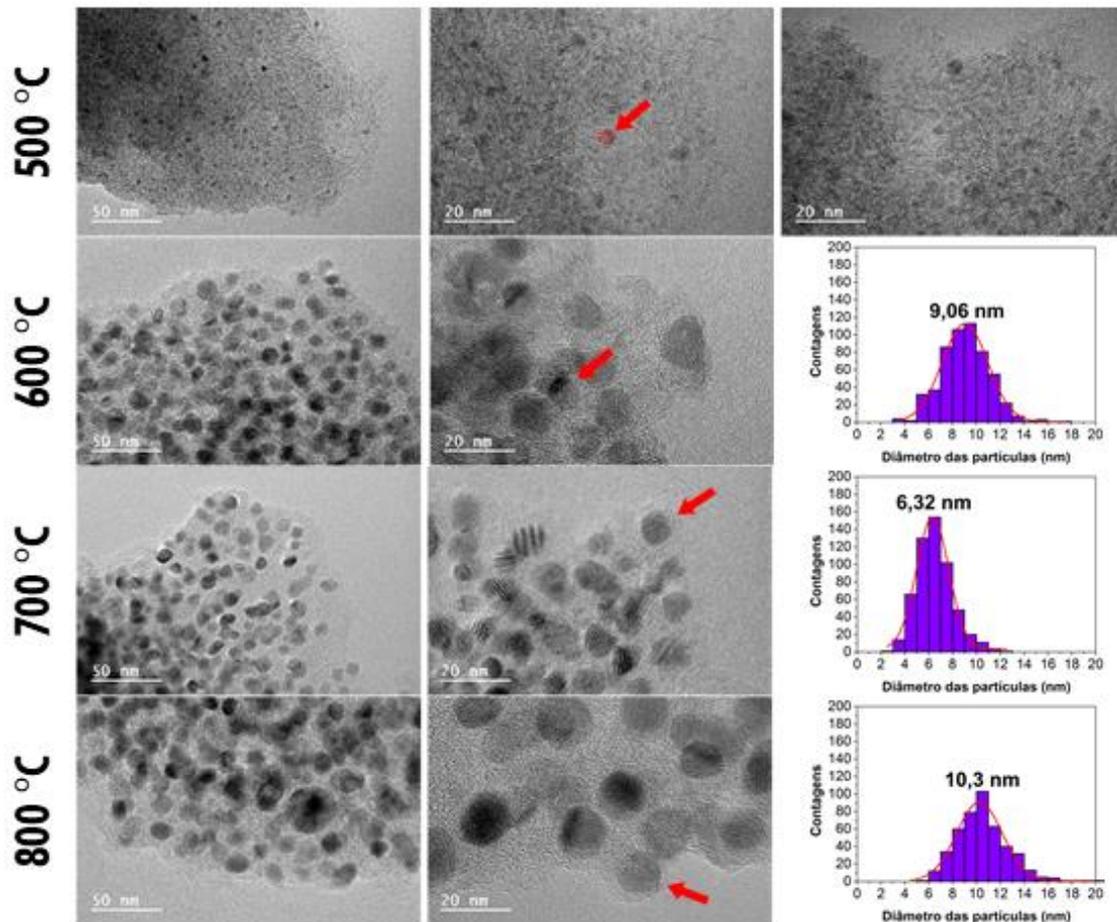


Figura 40. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a série de materiais pirolisados a partir do HDL-CMC de 500 a 800 °C.

Diferente do esperado, o diâmetro médio das partículas diminui de 9,06 para 6,32 nm quanto a temperatura de pirólise aumenta de 600 para 700 °C, embora a distribuição de tamanho das partículas seja mais homogênea para HDL-CMC-700. Após a desidroxilação do HDL e a decomposição da CMC, provavelmente ocorre uma mistura de nanopartículas metálicas e de óxido com densidade e razão volume/diâmetro diferentes. Uma vez que as densidades do NiO e do Ni⁰ (fase cúbica de faces centradas) são 6,67 e 8,90 cm³ g⁻¹,¹⁶⁴ respectivamente, a progressão na redução das partículas de óxido com o aumento da temperatura poderia explicar esse comportamento. O resultado também é suportado pelos experimentos de Medford et

al.,¹⁶⁵ os quais mostraram a diminuição no tamanho de partículas após redução de nanoesferas ocas de NiO em nanopartículas de níquel metálico.

Para HDL-CMC-800, a distribuição do tamanho das partículas fica mais larga e o diâmetro médio aumenta, em correspondência à maior extensão na reação de redução, resultando em Ni-NPs maiores.

Em concordância com os resultados de Raman e isothermas de adsorção/dessorção, além das partículas metálicas, as transformações químicas também provocam alterações nas estruturas carbonáceas obtidas através da decomposição térmica da fração de polímero no material híbrido precursor. Para temperaturas de pirólise variando entre 500 e 800 °C, observa-se algumas camadas de carbono grafitico envolvendo as nanopartículas de níquel (evidenciadas pelas setas vermelhas na **Figura 40**). Este fato é corroborado pelo número extensivo de trabalhos reportando a grafitação catalisada por partículas metálicas, de ligas metálicas ou de compostos inorgânicos na superfície ou envolvidas por substratos carbonáceos.^{56,63,64}

Uma vez que a difusão de nanopartículas metálicas em um substrato é um processo cinético que depende de parâmetros como tamanho de partícula, mobilidade, adesão superfície e temperatura,¹⁶⁶ a coalescência das Ni-NPs é mais pronunciada para a amostra obtida em 1000 °C. Apesar disso, ainda se observa partículas menores, como evidenciado pelo retângulo pontilhado na **Figura 41a**.

Resultado semelhante às fitas gráficas observadas na **Figura 41b**, promovidas pelo caminho percorrido durante a migração das Ni-NPs, foi reportado por Anton⁶⁴ para nanopartículas depositadas em filmes amorfos de carbono sob aquecimento em temperaturas acima de 600 °C.

Assim sendo, para materiais obtidos em temperaturas menores que 1000 °C, a camada grafitica que envolve as Ni-NPs atua no controle do seu tamanho, como uma barreira difusional adicional para a sua coalescência. Resultado semelhante já foi reportado para partículas de níquel,¹⁶⁷ ouro¹⁶⁸ e prata¹⁶⁹. Por outro lado, as nanopartículas metálicas favorecem a grafitação da matriz carbonácea, além da obtenção de estruturas com diferentes morfologias (fitas e esferas), como as *nano-onions* de carbono evidenciadas na **Figura 41c**. A presença dessas nanoestruturas de carbono poderia explicar a mudança no perfil das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de acordo com a temperatura de pirólise, além de mesoporos para o HDL-CMC-1000 (**Figura 36**).

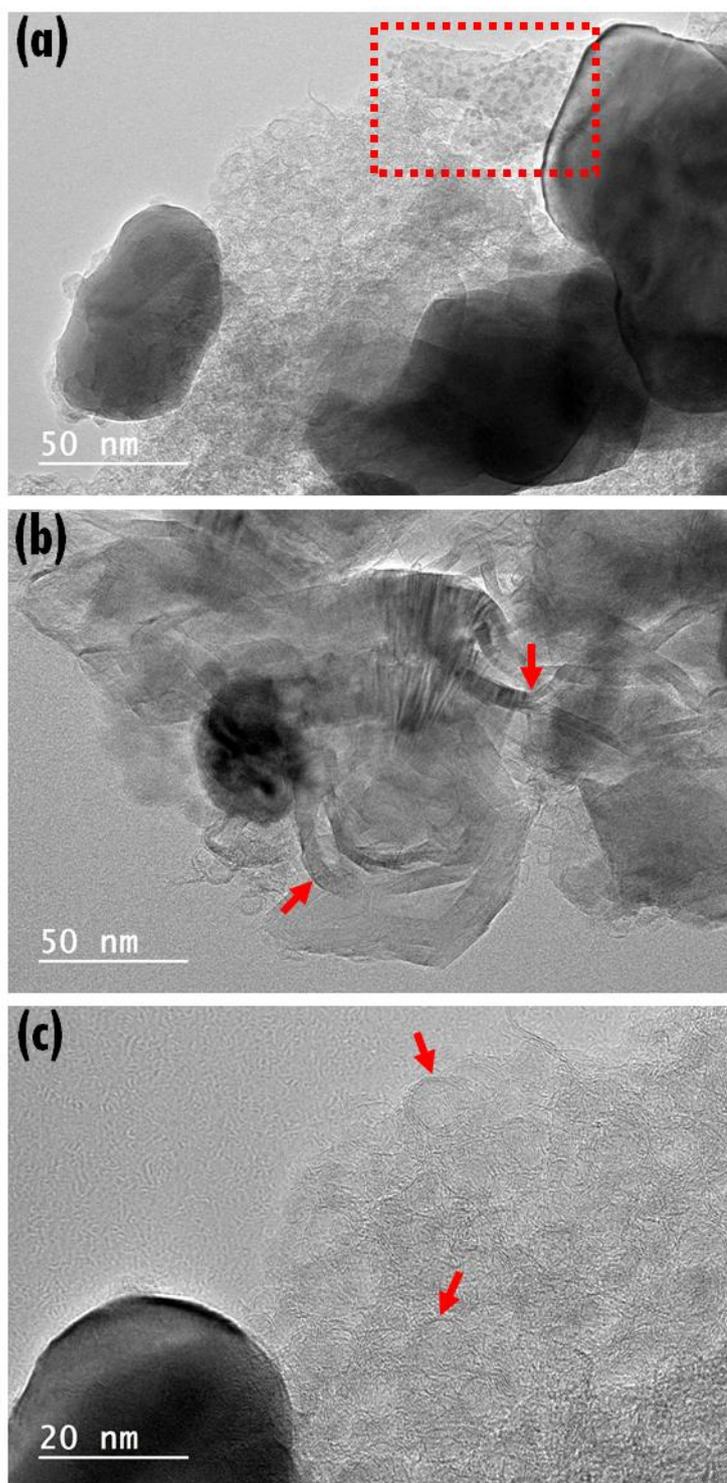


Figura 41. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do HDL-CMC-1000.

5.1.3.2. Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas da série de materiais HDL-CMC-X foram investigadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante, através da medida da magnetização (M) do material em função da força de um campo magnético externo aplicado (H). As curvas de magnetização, registradas em temperatura ambiente, estão reportadas na **Figura 42**.

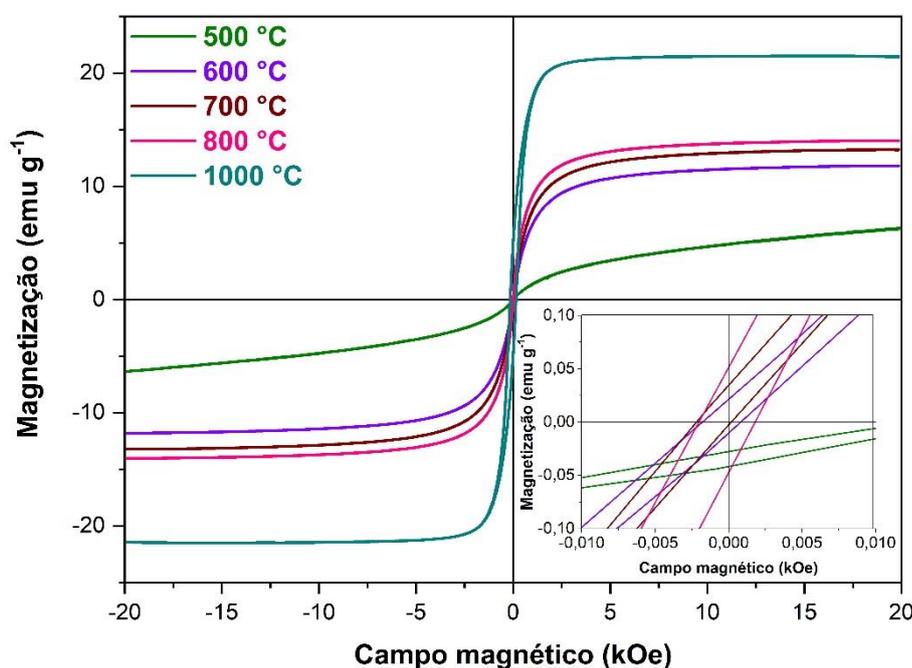


Figura 42. Curvas de magnetização da série de materiais HDL-CMC-X. Os valores de magnetização foram normalizados pela massa total de cada material. *Inset* mostra região expandida das curvas de magnetização.

As curvas de magnetização são caracterizadas por três elementos principais: (i) magnetização de saturação (M_s), (ii) remanência (M_R) e (iii) coercividade (H_c).¹⁷⁰

A *magnetização de saturação* é definida como a magnetização máxima que pode ser alcançada pelo material, pois é atingida quando todos os dipolos magnéticos estão alinhados na direção do campo aplicado. Ela é dependente da magnitude do momento magnético atômico e da quantidade de material, sendo, portanto, relacionada principalmente à composição do material. Após atingir a M_s , a

magnetização remanescente no material após a remoção do campo externo ($H = 0$) define a *remanência* do material. Para reduzir a magnetização de volta a 0, é necessária a aplicação de uma força externa, denominada *coercividade*. Diferente da M_s , coercividade é altamente dependente da estrutura do material, o que faz com que fatores como tamanho e forma, por exemplo, influenciem o seu valor.¹⁷⁰

Os valores de M_s , M_R e H_C determinados para a série de materiais HDL-CMC-X encontram-se na **Tabela 18**.

Tabela 18. Dados de magnetização de saturação (M_s), remanência (M_R), coercividade (H_C) e quantidade de níquel (% m/m) dos materiais da série HDL-CMC-X.

Temperatura de pirólise (°C)	M_s (emu g ⁻¹)	M_R (10 ⁻² emu g ⁻¹)	H_C (Oe)	%Ni
500	-	-	-	-
600	11,8	2,11	1,30	21,5
700	13,2	3,34	1,20	24,1
800	14,0	5,00	1,81	25,5
1000	21,5	501	151	39,0

As curvas de magnetização da **Figura 42** apresentam um perfil característico de materiais ferromagnéticos, considerando os valores de coercividade maiores que zero e, conseqüentemente, presença de histerese.¹⁷⁰ Uma vez que o níquel metálico em sua forma *bulk* e os óxidos de níquel são classificados materiais ferro- e antiferromagnéticos,⁸⁶ respectivamente, era esperado que as curvas de magnetização apresentassem o perfil das Ni-NPs.

Com o aumento da temperatura de pirólise e do diâmetro médio das nanopartículas metálicas, observa-se um aumento nos valores da magnetização de saturação, remanência e coercividade. Uma evidência dessa dependência com o tamanho é o aumento expressivo de todos os valores, comparando os materiais obtidos em temperaturas menores que 800 e HDL-CMC-1000. O baixo valor de coercividade

($H_c < 2$) indica que para as Ni-NPs com diâmetro em torno de 10 nm, a resposta magnética é próxima ao regime superparamagnético.⁸⁶

He *et al.*¹⁷¹ avaliaram as propriedades magnéticas de partículas de níquel com diâmetros variando entre 23 e 114 nm, obtidas pelo tratamento térmico de um complexo de Ni^{2+} com acetilacetato (acac) em meio de ácido oleico e oleilamina. Apesar da diminuição na coercividade, as curvas de magnetização evidenciaram um aumento nos valores de M_s e M_R conforme o aumento das partículas.

De maneira similar, Ishizaki *et al.*⁸⁶ reportaram mesma tendência com relação à magnetização de saturação e valores de coercividade próximos de zero para partículas com diâmetro menor que 20 nm. Assim como observado para os materiais obtidos entre 500 e 800 °C (**Figura 42**), os autores indicam o deslocamento horizontal das curvas de magnetização, mais pronunciado conforme a diminuição no tamanho das partículas. Apesar dos difratogramas de raios X não apresentarem picos referentes a fases de óxido, os autores atribuem a assimetria em torno do eixo y à interação entre partículas de níquel (ferromagnéticas) e uma camada passiva de óxido de níquel (antiferromagnéticas).

Ambos trabalhos reportam valores de magnetização de saturação inferiores ao do níquel metálico na forma *bulk*, 55,1 emu g^{-1} .¹⁷² Uma vez que o valor de M_s depende principalmente da composição do material, foi proposta a diminuição na magnetização pela formação de camadas de óxido de níquel e de grupos residuais das espécies orgânicas utilizadas na síntese. De acordo com He *et al.*,¹⁷¹ a diminuição é dada pela **Equação 13**.

$$M_s = M_{s(bulk)} \left(1 - \frac{6t}{D}\right) \quad \text{(Equação 13)}$$

Onde t é a espessura da camada passiva e D é o diâmetro das partículas metálicas.

Com a diminuição no diâmetro das partículas (D), a razão entre área superficial/volume aumenta e o valor de t se torna mais relevante. Por isso, quanto menores as partículas, maior o desvio da magnetização de saturação.

Por sua vez, Oumellal *et al.*¹⁷³ observaram uma diminuição ainda mais brusca nos valores de M_s para nanopartículas de níquel, com diâmetro aproximado de 5 a 12 nm, dispersas em matriz de carbono. Com base no mecanismo de grafitação catalítica, eles explicam a passivação mais intensa com base na dissolução parcial das estruturas de carbono envolvendo as nanopartículas. Diferente dos demais trabalhos, a quantidade de níquel metálico nesse caso é de cerca de 5 a 8% (m/m), o que pode explicar o efeito mais intenso do tamanho das partículas e confinamento na sua resposta magnética.

Mesmo considerando valores subestimados por conta das limitações das medidas, a magnetização de saturação dos materiais foi utilizada para estimar quantidade da fase metálica (**Tabela 18**) através da **Equação 14**.

$$\%Ni = \frac{M_s}{M_{s(bulk)}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Nota-se uma tendência no aumento da massa de Ni^0 conforme o aumento da temperatura de pirólise, o que está de acordo com os demais dados de caracterização.

5.1.3.3. Composição química

Como previamente discutido, a temperatura de pirólise é um parâmetro fundamental no controle da estrutura e propriedades das partículas de metal/carbono produzidas. Uma evidência dessa influência é a mudança no perfil de decomposição

térmica dos materiais pirolisados quando submetidos à aquecimento em atmosfera oxidante (**Figura 43**).

Os materiais obtidos após pirólise do HDL-CMC são compostos majoritariamente por estruturas carbonáceas, nanopartículas de níquel e óxidos mistos de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$. A calcinação desses nanocompósitos em ar resulta nos processos de oxidação do carbono e do níquel metálico, o que envolve etapas de perda de massa (liberando óxidos de carbono) e ganho de massa (formação do óxido de níquel), respectivamente. Assim, a diminuição nas porcentagens de perda de massa (200 – 900 °C) conforme o aumento na temperatura de pirólise segue a tendência esperada com relação ao aumento da quantidade de Ni-NPs.

Como evidenciado pelo espectro Raman (**Figura 33**) e difratogramas (**Figura 39**) do HDL-CMC-500, o precursor não está completamente decomposto. Assim sendo, a variação na massa envolvida na liberação de H_2O e CO_x devido à decomposição do material se sobrepõe ao ganho de massa correspondente à oxidação das Ni-NPs.

Nas curvas dos materiais obtidos entre 600 e 800 °C, há um aumento de massa na faixa de 200 – 300 °C seguida de uma perda de massa abrupta, indicando que a oxidação das partículas metálicas se inicia antes da decomposição das estruturas carbonáceas. Por outro lado, apesar da ausência de ganho de massa, a curva TG do HDL-CMC-1000 apresenta uma inclinação menos pronunciada, como resultado da maior quantidade de metal.

Adicionalmente, há uma maior sobreposição com o evento de decomposição das estruturas carbonáceas, uma vez que (i) há um aumento notável no diâmetro médio das Ni-NPs (**Figura 41**) que desloca a temperatura de oxidação do metal para maiores valores e diminui seu efeito catalítico na decomposição das estruturas de carbono; e (ii)

a matriz carbonácea está mais organizada e com menos grupos oxigenados, dificultando a sua decomposição.¹⁷³

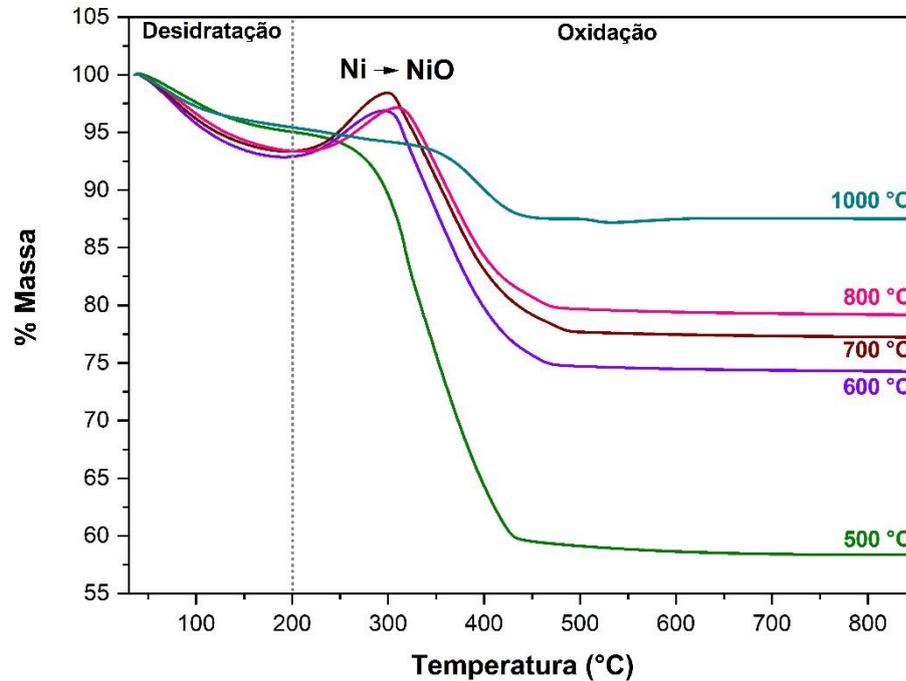


Figura 43. Curvas TG da série de materiais HDL-CMC-X, registradas em atmosfera de ar sintético.

Uma vez que a oxidação das espécies contendo carbono, oxigênio e hidrogênio leva a produtos gasosos, a massa residual (m_{residual}) após o ensaio de análise térmica é composta por NiO e NiAl₂O₄. Isso é evidenciado pelos perfis dos difratogramas dos resíduos resultantes após análise térmica em atmosfera de ar sintético (**Figura 44**).

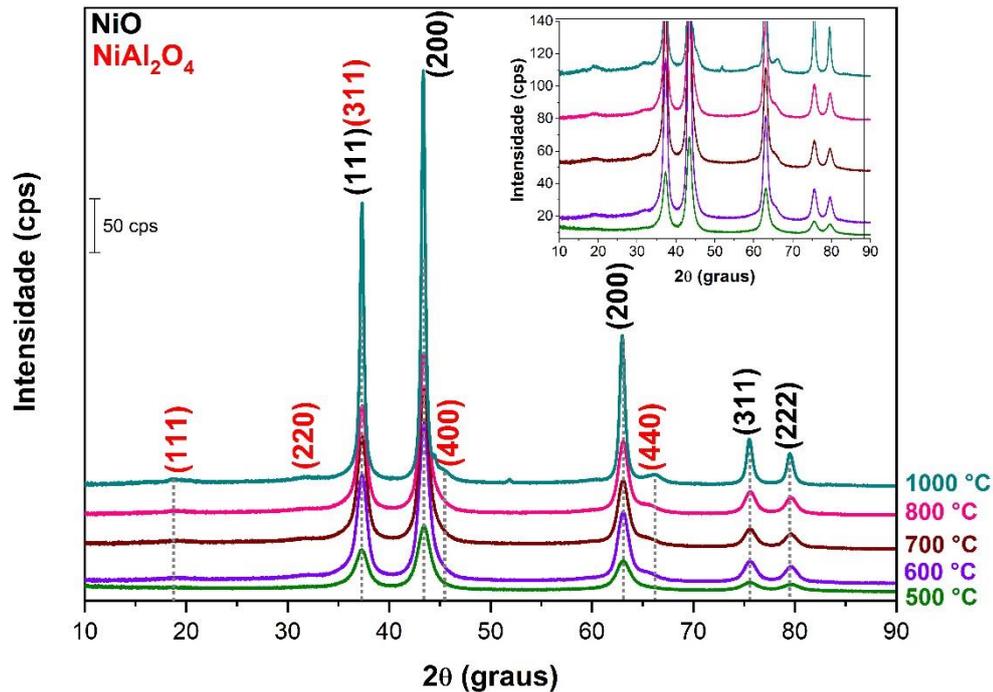


Figura 44. Difratogramas de raios X dos resíduos dos ensaios de análise térmica em atmosfera oxidativa dos materiais da série HDL-CMC-X. *Inset* mostra região expandida dos difratogramas.

Assim, $m_{residual}$ pode ser expressa como uma soma das massas de NiO (derivado da oxidação das Ni-NPs, abreviado como NiO_{Ni}) e óxidos mistos ($m_{óxidos}$) a partir da decomposição do HDL (NiO_{HDL} e Al₂O₃), como mostrado na **Equação 15**. A fórmula química da fase espinélio (NiAl₂O₄) será expressa em termos dos óxidos de níquel e alumínio com objetivo de simplificar o sistema.

$$m_{residual} = n_{NiO_{Ni}} \cdot M_{NiO} + n_{NiO_{HDL}} \cdot M_{NiO} + n_{Al_2O_3} \cdot M_{Al_2O_3} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde n é o número de mols e M a massa molar.

Considerando que a razão molar Ni/Al (R) não mudou após a pirólise do HDL-CMC (**Equação 16**), a massa de Al₂O₃ pode ser calculada a partir da **Equação 17**.

$$\frac{n_{NiO_{HDL}} + n_{NiO_{Ni}}}{2 \cdot n_{Al_2O_3}} = R \quad (\text{Equação 16})$$

$$\frac{m_{residual}}{M_{Al_2O_3} + M_{NiO} \cdot 2R} \cdot M_{Al_2O_3} = m_{Al_2O_3} \quad (\text{Equação 17})$$

Uma vez que a massa total de níquel metálico, e consequentemente NiO_{Ni} , e porcentagem de carbono podem ser experimentalmente determinadas (**Tabela 19**), o conteúdo dos principais componentes químicos na série de materiais HDL-CMC-X, matematicamente estimado, está resumido na **Figura 45**.

Tabela 19. Massa residual após ensaio de análise térmica em atmosfera oxidante e porcentagens (m/m) de níquel e carbono da série de materiais HDL-CMC-X.

Temperatura de pirólise (°C)	$M_{residual}$ (%)	%C
600	81,4	13,7
700	83,9	14,3
800	85,8	13,6
1000	92,1	13,1

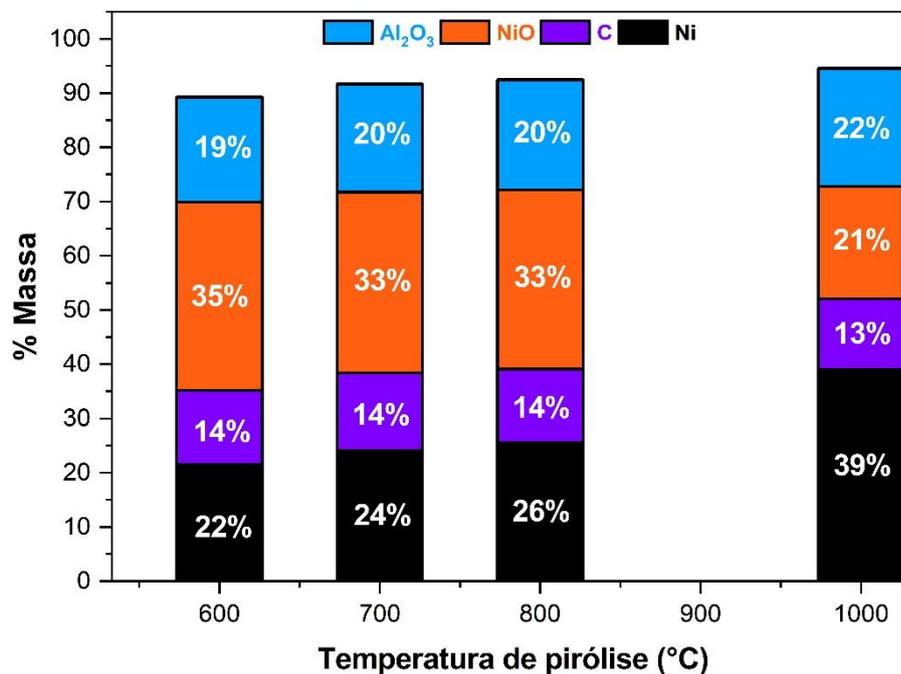


Figura 45. Quantidade estimada dos principais componentes da série de materiais HDL-CMC-X em função da temperatura de pirólise.

Nota-se um aumento progressivo na porcentagem de níquel, resultando em uma diminuição na quantidade de óxido de níquel conforme maior a temperatura de pirólise; em temperaturas menores que 800 °C, a massa de níquel metálico é menor

que a do óxido correspondentes, indicando a presença de uma grande quantidade de óxido pouco cristalino na matriz envolvendo as Ni-NPs.

Entretanto, é necessário ressaltar que a quantificação de Ni⁰ leva em consideração a magnetização de saturação (*M_s*) do níquel metálico na forma *bulk*. Dessa forma, como previamente discutido, a massa total de Ni-NPs é subestimada, uma vez que o valor de *M_s* é influenciado por fatores como tamanho da partícula e efeitos de confinamento.^{171,174}

Embora ocorra a redução progressiva das espécies de Ni²⁺ de acordo com a temperatura, a porcentagem de carbono não muda, evidenciando o papel de outras espécies na reação. Devido às condições experimentais, a posição do cadinho no forno tubular favorece a pirólise em uma atmosfera rica nos gases liberados na decomposição do HDL-CMC, incluindo o agente redutor monóxido de carbono.

De maneira similar, a porcentagem e massa de óxido de alumínio é quase constante, uma vez que as espécies de Al³⁺ não são reduzidas nas condições utilizadas nesse trabalho.⁵⁰ Levando em consideração a massa total de Ni, C, NiO e Al₂O₃, esses componentes representam 89% do HDL-CMC-600, porcentagem que aumenta para 95% no HDL-CMC-1000. Essa mudança pode ser atribuída à remoção de grupos oxigenados e hidrogenados remanescentes da decomposição da CMC, conforme a temperatura de pirólise aumenta.

Sumarizando, o comportamento térmico do HDL-CMC suporta sua potencial aplicação na síntese de novos compósitos, especialmente no que diz respeito à combinação cooperativa das frações inorgânica (HDL) e orgânica (CMC). Com respeito a isso, as espécies de Ni²⁺ podem ser reduzidas em nanopartículas metálicas que agem como catalisadores na grafitação das estruturas carbonáceas, enquanto a CMC leva

à formação de estruturas gráficas que impedem as nanopartículas de coalescerem, permitindo o controle do seu tamanho.

A **Figura 46** ilustra os processos térmicos e compostos envolvidos na decomposição do HDL-CMC de acordo com a temperatura de pirólise.

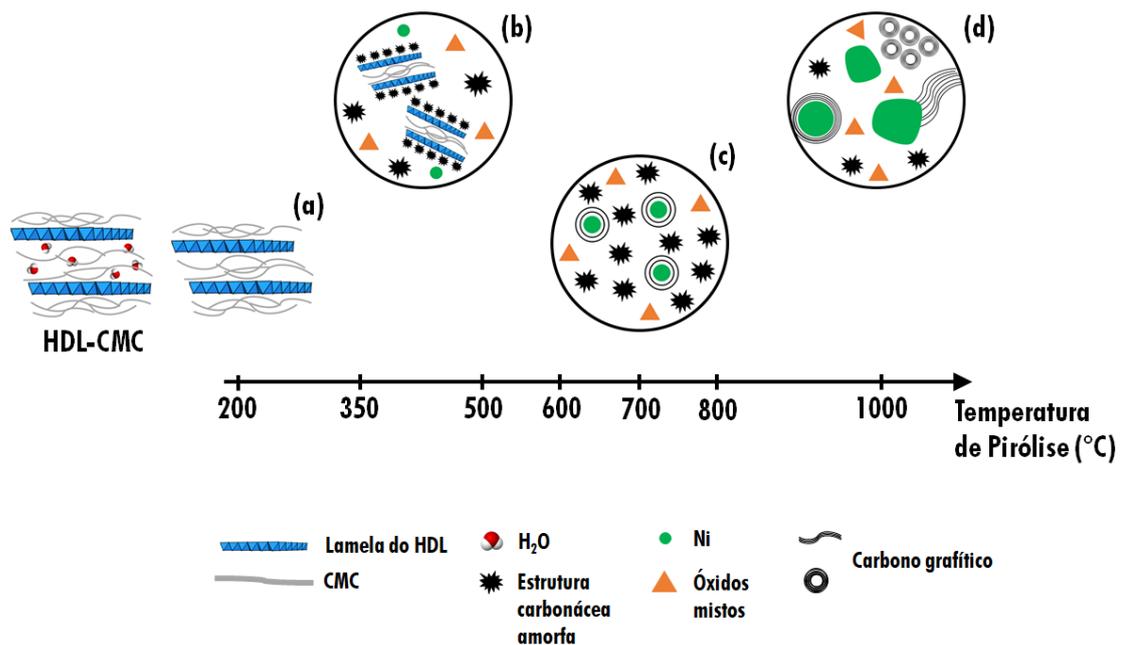


Figura 46. Esquema representativo da pirólise do HDL-CMC, ilustrando: a estrutura desidratada (a); início da decomposição produzindo Ni-NPs, óxidos mistos e estruturas carbonáceas amorfas (b); crescimento das Ni-NPs e progressão do processo de carbonização da CMC (c); e composto final contendo principalmente partículas maiores de níquel e nanoestruturas de carbono (d).

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas futuras



6. Capítulo 6 – Conclusão e Perspectivas Futuras

6.1. Conclusão

O desenvolvimento deste trabalho visou avaliar o potencial dos hidróxidos duplos lamelares de Ni/Al intercalados com os ânions tereftalato (TA), 2-aminotereftalato (ATA) e o polieletrólito carboximetilcelulose (CMC), como precursores para obtenção de nanocompósitos baseados em estruturas carbonáceas através da sua pirólise em atmosfera inerte.

Como discutido no Capítulo 4, a intercalação dos ânions TA e ATA foi bem-sucedida para HDLs com razão molar Ni/Al (R) variando entre 2 e 4. Os resultados de difratometria de raios X revelaram a mudança na disposição dos ânions no meio interlamelar, de perpendiculares a paralelos em relação às lamelas, de acordo com a diminuição da densidade de carga das lamelas (carga nm⁻²). Isso afetou principalmente a quantidade de espécies orgânicas intercaladas, mas não se observou alterações significativas nos espectros vibracionais (infravermelho e Raman) e nos perfis de decomposição térmica dos materiais.

A caracterização dos materiais com R = 2, pirolisados em temperaturas de 200, 400, 600 e 1000 °C revelou que após a etapa de desidratação, ocorre a decomposição das espécies orgânicas, na qual praticamente todo o carbono é consumido. A perda de carbono é resultado de dois fatores principais: (i) a decomposição dos ânions TA e ATA leva à formação de dióxido de carbono através da reação dos grupos carboxilato, e liberação de espécies aromáticas voláteis, como é o caso do benzeno; e (ii) ocorrência da reação carbotérmica, na qual as estruturas carbonáceas obtidas atuam como agentes redutores para as espécies de Ni²⁺.

No capítulo 5, avaliou-se a intercalação do polímero carboximetilcelulose, candidato à fonte de carbono devido a maior quantidade desse elemento em sua composição. A caracterização evidenciou a intercalação do polímero nos HDLs com $R = 2, 3$ ou 4 , embora uma fração esteja externamente envolvendo as partículas de HDL. Além disso, com a diminuição na densidade de carga, ocorre a segregação mais evidente de uma fase de HDL-Cl. A análise térmica desses materiais indica três etapas de perda de massa, as quais envolvem sua desidratação, a decomposição da CMC não intercalada, e, por fim, a desidroxilação das lamelas concomitante a decomposição da fração intercalada de polímero.

A pirólise em termobalança do HDL-CMC com $R = 2$ indicou a obtenção de materiais contendo nanopartículas de níquel metálico (Ni-NPs) e estruturas carbonáceas grafiticas, para temperaturas de síntese acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura se mostrou um fator importante com relação ao grau de organização e grafitação das estruturas de carbono, bem como no tamanho das Ni-NPs.

Nesse sentido, o estudo mais aprofundado do pirólise do HDL-CMC, apresentado no Capítulo 6, indicou que com o aumento da temperatura de pirólise, as estruturas heterogêneas de carbono são convertidas em formas grafiticas mais ordenadas, como nanofitas e *nano-onions*, como evidenciado pelos espectros Raman e imagens obtidas por TEM.

Além disso, a microscopia eletrônica revelou a presença de Ni-NPs esféricas, homogeneamente dispersas em uma matriz carbonácea e envolvidas por estruturas grafiticas contendo algumas lamelas empilhadas. Isso demonstra o papel das partículas metálicas como catalisadoras na grafitação do carbono. No entanto, quanto a temperatura atinge um limite (acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$), as partículas perdem a sua

homogeneidade, pois migram e coalescem, deixando caminhos grafíticos por onde passam.

As medidas de magnetização revelaram que as nanopartículas apresentam caráter ferromagnético, com curvas contendo baixos valores de coercividade para os materiais obtidos até 800 °C, e aumento da magnetização de saturação (M_s) conforme aumento da temperatura de pirólise. Apesar de efeitos de confinamento e tamanho, a variação no valor de M_s é resultado do aumento na porcentagem de níquel metálico (m/m) presente nos materiais.

Combinando esses dados com as análises elementar (CHN) e térmica, enfatiza-se a progressiva redução do óxido de níquel a níquel metálico em função da temperatura, mesmo que os materiais possuam uma porcentagem de carbono constante. Isso é um resultado do aparato experimental utilizado na pirólise, onde o fluxo de nitrogênio paralelo ao cadinho dificulta a dispersão dos gases de decomposição, provendo uma atmosfera redutora, rica em CO.

Em suma, a pirólise do HDL-CMC levou à obtenção de nanocompósitos baseados em Ni-NPs e nanoformas grafíticas de carbono. Nesse sentido, a temperatura se mostrou um fator fundamental, uma vez que influencia a reação carbotérmica, e os processos de grafitização e coalescência. Enquanto as nanopartículas metálicas catalisam a grafitização do carbono, a camada formada ao seu redor protege as nanopartículas de agregação, preservando sua homogeneidade em tamanho, forma e distribuição.

6.2. Perspectivas futuras

No âmbito deste projeto de doutorado, o sistema de hidróxido duplo lamelar intercalado com o polímero carboximetilcelulose se mostrou um precursor interessante para obtenção de nanocompósitos baseados em nanopartículas metálicas e estruturas de carbono.

Nesse sentido, abrem-se perspectivas em termos de explorar: (i) a composição das lamelas, de modo a avaliar a possível obtenção de outras nanopartículas metálicas baseadas em um ou mais metais; (ii) a razão molar entre os cátions di- e trivalentes, de modo a modular a disposição dos ânions orgânicos no meio interlamelar e, conseqüentemente, as estruturas obtidas durante a pirólise; e (iii) outras fontes orgânicas, que possuam uma maior quantidade de carbono (por exemplo, a CMC tem uma porcentagem (m/m) maior de oxigênio em relação ao carbono) e melhorem o rendimento em termos de estruturas carbonáceas.

De qualquer modo, ainda é necessário esclarecer se as estruturas carbonáceas obtidas possuem influência do confinamento do polímero na matriz lamelar ou se apenas a presença de um metal de transição seria suficiente para obter nanocompósitos similares. Além disso, devido às limitações na quantificação por medidas de susceptibilidade magnética, a determinação da razão entre $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) poderia fornecer maiores informações acerca da composição química dos materiais.

Por fim, do ponto de vista de aplicação, as propriedades catalíticas das Ni-NPs, adsorventes e de condução das estruturas de carbono (favorecidas dependendo da temperatura de pirólise) ainda precisam ser exploradas de modo a viabilizar a aplicação dos nanocompósitos aqui reportados em áreas como catálise, remediação

ambiental e eletroquímica. A saber, a exploração eletroquímica do material para uso em eletrodos para supercapacitores está em andamento em colaboração com o laboratório da Dra. Camélia Matei Ghimbeu no *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse*, Mulhouse, França.

Referências bibliográficas



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Yu, X.; Yun, S.; Yeon, J. S.; Bhattacharya, P.; Wang, L.; Lee, S. W.; Hu, X.; Park, H. S. Emergent Pseudocapacitance of 2D Nanomaterials. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (13), 1–33.
- (2) Zhu, Y.; Yang, X.; Liu, T.; Zhang, X. Flexible 1D Batteries: Recent Progress and Prospects. *Adv. Mater.* **2019**, 1901961, 1901961 (1-19).
- (3) Sakthivel, T.; Huang, X.; Wu, Y.; Rtimi, S. Recent progress in black phosphorus nanostructures as environmental photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **2020**, 379, 122297 (1-17).
- (4) Zhang, S.; Pan, N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (6), 1–19.
- (5) Zhang, X.; Zhang, H.; Li, C.; Wang, K.; Sun, X.; Ma, Y. Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications. *RSC Adv.* **2014**, 4 (86), 45862–45884.
- (6) Palaniselvam, T.; Baek, J.-B. Graphene based 2D-materials for supercapacitors. *2D Mater.* **2015**, 2 (3), 1–25.
- (7) Poonam; Sharma, K.; Arora, A.; Tripathi, S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. *J. Energy Storage* **2019**, 21 (October 2018), 801–825.
- (8) Larcher, D.; Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat. Chem.* **2015**, 7 (1), 19–29.
- (9) Kubota, K.; Kumakura, S.; Yoda, Y.; Kuroki, K.; Komaba, S. Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO₂ (Me = 3d Transition Metals). *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (17), 1703415 (1-40).
- (10) He, W.; Ai, K.; Ren, X.; Wang, S.; Lu, L. Inorganic layered ion-exchangers for decontamination of toxic metal ions in aquatic systems. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (37), 19593–19606.
- (11) Zhao, P.; Jian, M.; Zhang, Q.; Xu, R.; Liu, R.; Zhang, X.; Liu, H. A new paradigm of ultrathin 2D nanomaterial adsorbents in aqueous media: graphene and GO, MoS₂, MXenes, and 2D MOFs. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (28), 16598–16621.
- (12) Wang, J.; Zhang, T.; Li, M.; Yang, Y.; Lu, P.; Ning, P.; Wang, Q. Arsenic removal from water/wastewater using layered double hydroxide derived adsorbents, a critical review. *RSC Adv.* **2018**, 8 (40), 22694–22709.
- (13) Low, J.; Cao, S.; Yu, J.; Wageh, S. Two-dimensional layered composite photocatalysts. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (74), 10768.
- (14) Hong Ng, V. M.; Huang, H.; Zhou, K.; Lee, P. S.; Que, W.; Xu, J. Z.; Kong, L. B. Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (7), 3039–3068.
- (15) Nidheesh, P. V. Graphene-based materials supported advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24 (35), 27047–27069.

- (16) Duan, X.; Sun, H.; Wang, S. Metal-Free Carbocatalysis in Advanced Oxidation Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (3), 678–687.
- (17) Schoonheydt, R. A.; Pinnavaia, T. J.; Lagaly, G.; Gangas, N. Pillared Clays and Pillared Layered Solids. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (12), 2367–2371.
- (18) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*. **2013**, *340* (6139), 1226419 (1–18).
- (19) Cai, X.; Luo, Y.; Liu, B.; Cheng, H.-M. Preparation of 2D material dispersions and their applications. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (16), 6224–6266.
- (20) Yu, J.; Wang, Q.; O'Hare, D.; Sun, L. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (19), 5950–5974.
- (21) Taviot-Guého, C.; Prévot, V.; Forano, C.; Renaudin, G.; Mousty, C.; Leroux, F. Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (27), 1703868 (1–33).
- (22) Laipan, M.; Xiang, L.; Yu, J.; Martin, B. R.; Zhu, R.; Zhu, J.; He, H.; Clearfield, A.; Sun, L. Layered intercalation compounds: Mechanisms, new methodologies, and advanced applications. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *109*, 100631 (1–43).
- (23) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* **1991**, *11* (2), 173–301.
- (24) Evans, D. G.; Slade, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In *Layered double hydroxides*; Duan, X., Evans, D. G., Orgs.; Structure and Bonding; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2006; Vol. 119, p 89–120.
- (25) Braterman, P.; Xu, Z.; Yarberr, F. Layered Double Hydroxides (LDHs). In *Handbook of Layered Materials*; Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., Orgs.; CRC Press: Denton, 2004; p 373–474.
- (26) Constantino, V.; Pinnavaia, T. Basic properties of $Mg_{2+} 1-xAl_{3+} x$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. *Inorg. Chem.* **1995**, 883–892.
- (27) Sels, B. F.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catal. Rev.* **2001**, *43* (4), 443–488.
- (28) Jayanthi, K.; Nagendran, S.; Kamath, P. V. Layered Double Hydroxides: Proposal of a One-Layer Cation-Ordered Structure Model of Monoclinic Symmetry. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8388–8395.
- (29) Zhao, M.-Q.; Zhang, Q.; Huang, J.-Q.; Wei, F. Hierarchical Nanocomposites Derived from Nanocarbons and Layered Double Hydroxides - Properties, Synthesis, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (4), 675–694.
- (30) Cunha, V. R. R.; de Souza, R. B.; da Fonseca Martins, A. M. C. R. P.; Koh, I. H. J.; Constantino, V. R. L. Accessing the biocompatibility of layered double hydroxide by intramuscular implantation: histological and microcirculation evaluation. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 30547.
- (31) Figueiredo, M. P.; Cunha, V. R. R.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Nakamae, M.

- N.; Kang, Y. R.; Souza, R. B.; Martins, A. M. C. R. P. F.; Koh, I. H. J.; Constantino, V. R. L. Iron-Based Layered Double Hydroxide Implants: Potential Drug Delivery Carriers with Tissue Biointegration Promotion and Blood Microcirculation Preservation. *ACS Omega* **2018**, *3* (12), 18263–18274.
- (32) Cunha, V. R. R.; Petersen, P. A. D.; Gonçalves, M. B.; Petrilli, H. M.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Temperini, M. L. A.; Constantino, V. R. L. Structural, Spectroscopic (NMR, IR, and Raman), and DFT Investigation of the Self-Assembled Nanostructure of Pravastatin-LDH (Layered Double Hydroxides) Systems. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (8), 1415–1425.
- (33) Cunha, V. R. R.; Guilherme, V. A.; De Paula, E.; De Araujo, D. R.; Silva, R. O.; Medeiros, J. V. R.; Leite, J. R. S. A.; Petersen, P. A. D.; Foldvari, M.; Petrilli, H. M.; et al. Delivery system for mefenamic acid based on the nanocarrier layered double hydroxide: Physicochemical characterization and evaluation of anti-inflammatory and antinociceptive potential. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *58*, 629–638.
- (34) Rocha, M. A.; Petersen, P. A. D.; Teixeira-Neto, E.; Petrilli, H. M.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Constantino, V. R. L. Layered double hydroxide and sulindac coiled and scrolled nanoassemblies for storage and drug release. *RSC Adv.* **2016**, *6* (20), 16419–16436.
- (35) Zhou, L.; Shao, M.; Wei, M.; Duan, X. Advances in efficient electrocatalysts based on layered double hydroxides and their derivatives. *J. Energy Chem.* **2017**, *26* (6), 1094–1106.
- (36) Long, X.; Wang, Z.; Xiao, S.; An, Y.; Yang, S. Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. *Mater. Today* **2016**, *19* (4), 213–226.
- (37) Aziz, A.; Asif, M.; Ashraf, G.; Azeem, M.; Majeed, I.; Ajmal, M.; Wang, J.; Liu, H. Advancements in electrochemical sensing of hydrogen peroxide, glucose and dopamine by using 2D nanoarchitectures of layered double hydroxides or metal dichalcogenides. A review. *Microchim. Acta* **2019**, *186* (10), 671 (1-16).
- (38) Gao, X.; Wang, P.; Pan, Z.; Claverie, J. P.; Wang, J. Recent Progress in Two-Dimensional Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Supercapacitors. *ChemSusChem* **2020**, *13* (6), 1226–1254.
- (39) Varadwaj, G. B. B.; Nyamori, V. O. Layered double hydroxide- and graphene-based hierarchical nanocomposites: Synthetic strategies and promising applications in energy conversion and conservation. *Nano Res.* **2016**, *9* (12), 3598–3621.
- (40) Wang, Y.; Yan, D.; El Hankari, S.; Zou, Y.; Wang, S. Recent Progress on Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Electrocatalytic Water Splitting. *Adv. Sci.* **2018**, *5* (8), 1800064 (1-32).
- (41) Cai, Z.; Bu, X.; Wang, P.; Ho, J. C.; Yang, J.; Wang, X. Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (10), 5069–5089.
- (42) Lv, L.; Yang, Z.; Chen, K.; Wang, C.; Xiong, Y. 2D Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction: From Fundamental Design to Application. *Adv.*

- Energy Mater.* **2019**, 9 (17), 1803358 (1-7).
- (43) Xu, M.; Wei, M. Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28 (47), 1–20.
- (44) Benício, L. P. F.; Silva, R. A.; Lopes, J. A.; Eulálio, D.; dos Santos, R. M. M.; de Aquino, L. A.; Vergutz, L.; Novais, R. F.; da Costa, L. M.; Pinto, F. G.; et al. Layered Double Hydroxides : Nanomaterials for Applications in Agriculture. *Rev. Bras. Cienc. Do Solo* **2015**, 39 (1), 1–13.
- (45) Pan, D.; Ge, S.; Zhao, J.; Shao, Q.; Guo, L.; Zhang, X.; Lin, J.; Xu, G.; Guo, Z. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed-metal oxides derived from NiCoFe ternary layered double hydroxides. *Dalt. Trans.* **2018**, 47 (29), 9765–9778.
- (46) Wang, D.; Wu, J.; Bai, D.; Wang, R.; Yao, F.; Xu, S. Mesoporous spinel ferrite composite derived from a ternary MgZnFe-layered double hydroxide precursor for lithium storage. *J. Alloys Compd.* **2017**, 726, 306–314.
- (47) Li, F.; Liu, J.; Evans, D. G.; Duan, X. Stoichiometric Synthesis of Pure MFe_2O_4 ($M = Mg, Co, \text{ and } Ni$) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (8), 1597–1602.
- (48) Santos, R. M. M.; Tronto, J.; Briois, V.; Santilli, C. V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl–CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (20), 9998–10009.
- (49) Kwon, D.; Kang, J. Y.; An, S.; Yang, I.; Jung, J. C. Tuning the base properties of Mg–Al hydrotalcite catalysts using their memory effect. *J. Energy Chem.* **2020**, 46, 229–236.
- (50) University of Cambridge. The interactive Ellingham diagram http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php (accessed dez 12, 2019).
- (51) Fan, Q.; Li, X.; Yang, Z.; Han, J.; Xu, S.; Zhang, F. Double-Confined Nickel Nanocatalyst Derived from Layered Double Hydroxide Precursor: Atomic Scale Insight into Microstructure Evolution. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (17), 6296–6304.
- (52) Zhao, Y.; Zhao, B.; Liu, J.; Chen, G.; Gao, R.; Yao, S.; Li, M.; Zhang, Q.; Gu, L.; Xie, J.; et al. Oxide-Modified Nickel Photocatalysts for the Production of Hydrocarbons in Visible Light. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55 (13), 4215–4219.
- (53) Cao, Y.; Zhang, H.; Dong, J.; Ma, Y.; Sun, H.; Niu, L.; Lan, X.; Cao, L.; Bai, G. A stable nickel-based catalyst derived from layered double hydroxide for selective hydrogenation of benzonitrile. *Mol. Catal.* **2019**, 475, 110452 (1-8).
- (54) Han, J.; Jia, H.; Yang, Z.; Fan, Q.; Zhang, F. Confined hexahedral nickel nanoparticle catalyst for catalytic hydrogenation reaction. *J. Mater. Sci.* **2018**, 53 (7), 4884–4896.
- (55) Abellán, G.; Coronado, E.; Martí-Gastaldo, C.; Ribera, A.; Sánchez-Royo, J. F. Layered double hydroxide (LDH)–organic hybrids as precursors for low-temperature chemical synthesis of carbon nanoforms. *Chem. Sci.* **2012**, 3 (5),

- 1481–1485.
- (56) Ōya, A.; Marsh, H. Phenomena of catalytic graphitization. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17* (2), 309–322.
- (57) Jiao, Y.; Hong, W.; Li, P.; Wang, L.; Chen, G. Metal-organic framework derived Ni/NiO micro-particles with subtle lattice distortions for high-performance electrocatalyst and supercapacitor. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *244*, 732–739.
- (58) Ding, L.; Wang, Z.; Li, Y.; Du, Y.; Liu, H.; Guo, Y. A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material. *Mater. Lett.* **2012**, *74*, 111–114.
- (59) Wu, M. S.; Hsu, W. H. Nickel nanoparticles embedded in partially graphitic porous carbon fabricated by direct carbonization of nickel-organic framework for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources* **2015**, *274*, 1055–1062.
- (60) Wang, K.; Cao, Y.; Wang, X.; Kharel, P. R.; Gibbons, W.; Luo, B.; Gu, Z.; Fan, Q.; Metzger, L. Nickel catalytic graphitized porous carbon as electrode material for high performance supercapacitors. *Energy* **2016**, *101*, 9–15.
- (61) Xue, C.; Yang, F.; Wang, E.; Feng, L.; Du, X.; Hao, X.; Li, X. Nanosized graphitic carbon with balanced micro/mesoporosity for robust supercapacitor with superior volumetric capacitance and cyclic performance. *Electrochim. Acta* **2018**, *271*, 406–416.
- (62) Abdelwahab, A.; Castelo-Quibén, J.; Pérez-Cadenas, M.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F. Insight of the effect of graphitic cluster in the performance of carbon aerogels doped with nickel as electrodes for supercapacitors. *Carbon* **2018**, *139*, 888–895.
- (63) Thambiliyagodage, C. J.; Ulrich, S.; Araujo, P. T.; Bakker, M. G. Catalytic graphitization in nanocast carbon monoliths by iron, cobalt and nickel nanoparticles. *Carbon* **2018**, *134*, 452–463.
- (64) Anton, R. On the reaction kinetics of Ni with amorphous carbon. *Carbon* **2008**, *46* (4), 656–662.
- (65) Liu, Y.; Liu, Q.; Gu, J.; Kang, D.; Zhou, F.; Zhang, W.; Wu, Y.; Zhang, D. Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization. *Carbon* **2013**, *64*, 132–140.
- (66) Li, X. J.; He, L. L.; Li, Y. S.; Yang, Q. Catalytic graphite mechanism during CVD diamond film on iron and cobalt alloys in CH₄-H₂ atmospheres. *Surf. Coatings Technol.* **2019**, *360* (72), 20–28.
- (67) Rebitski, E. P.; Souza, G. P.; Santana, S. A. A.; Pergher, S. B. C.; Alcântara, A. C. S. Bionanocomposites based on cationic and anionic layered clays as controlled release devices of amoxicillin. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *173* (February), 35–45.
- (68) Prasad, C.; Tang, H.; Liu, Q. Q.; Zulfiqar, S.; Shah, S.; Bahadur, I. An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications. *J. Mol. Liq.* **2019**, *289*, 111114 (1-25).
- (69) Daud, M.; Kamal, M. S.; Shehzad, F.; Al-Harathi, M. A. Graphene/layered double

- hydroxides nanocomposites: A review of recent progress in synthesis and applications. *Carbon* **2016**, *104*, 241–252.
- (70) Tan, X.; Liu, S.; Liu, Y.; Gu, Y.; Zeng, G.; Cai, X.; Yan, Z.; Yang, C.; Hu, X.; Chen, B. One-pot synthesis of carbon supported calcined-Mg/Al layered double hydroxides for antibiotic removal by slow pyrolysis of biomass waste. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 1–12.
- (71) Wang, S.; Gao, B.; Li, Y.; Zimmerman, A. R.; Cao, X. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. *RSC Adv.* **2016**, *6* (22), 17792–17799.
- (72) Yu, J.; Zhu, Z.; Zhang, H.; Qiu, Y.; Yin, D. Mg–Fe layered double hydroxide assembled on biochar derived from rice husk ash: facile synthesis and application in efficient removal of heavy metals. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25* (24), 24293–24304.
- (73) Zhang, X.; Chen, X.; Jin, S.; Peng, Z.; Liang, C. Ni/Al 2O_3 Catalysts Derived from Layered Double Hydroxide and Their Applications in Hydrodeoxygenation of Anisole. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (3), 577–584.
- (74) Edmunds, C. W.; Mukarakate, C.; Xu, M.; Regmi, Y. N.; Hamilton, C.; Schaidle, J. A.; Labbé, N.; Chmely, S. C. Vapor-Phase Stabilization of Biomass Pyrolysis Vapors Using Mixed-Metal Oxide Catalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (7), 7386–7394.
- (75) Leroux, F.; Raymundo-Piñero, E.; Nedelec, J.-M.; Béguin, F. Textural and electrochemical properties of carbon replica obtained from styryl organo-modified layered double hydroxide. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2074–2081.
- (76) Prévot, V.; Gérald, E.; Stimpfling, T.; Ghanbaja, J.; Leroux, F. Hierarchically structured carbon replica of hybrid layered double hydroxide. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 169–177.
- (77) Zhang, S.; Yao, F.; Yang, L.; Zhang, F.; Xu, S. Sulfur-doped mesoporous carbon from surfactant-intercalated layered double hydroxide precursor as high-performance anode nanomaterials for both Li-ion and Na-ion batteries. *Carbon* **2015**, *93*, 143–150.
- (78) Yang, S.; Wang, L.; Yue, S.; Guo, X.; Song, Y.; He, J. One-step solid-state synthesis of carbon nanotubes with surface functionality and their application in water treatment. *RSC Adv.* **2013**, *3* (38), 16990–16993.
- (79) Sun, J.; Liu, H.; Chen, X.; Evans, D. G.; Yang, W.; Duan, X. Carbon Nanorings and Their Enhanced Lithium Storage Properties. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (8), 1125–1130.
- (80) Wu, Q.; Li, W.; Tan, J.; Nan, X.; Liu, S. Hydrothermal synthesis of magnetic mesoporous carbon microspheres from carboxymethylcellulose and nickel acetate. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *332*, 354–361.
- (81) Raj kumar, T.; Gnana kumar, G.; Manthiram, A. Biomass-Derived 3D Carbon Aerogel with Carbon Shell-Confined Binary Metallic Nanoparticles in CNTs as an Efficient Electrocatalyst for Microfluidic Direct Ethylene Glycol Fuel Cells. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (16), 1803238 (1-12).

- (82) Jiang, Y.; Wang, Y.; Zeng, D.; Xiao, Y.; Wang, H.; Zhang, X.; Dai, X. Synthesis of bimetallic CoNi-CoNiO₂ nanoparticles embedded into mesoporous carbon as high-performance catalysts for supercapacitor electrode. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *272*, 222–231.
- (83) Kate, R. S.; Khalate, S. A.; Deokate, R. J. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. *J. Alloys Compd.* **2018**, *734*, 89–111.
- (84) Miao, Y.; Ouyang, L.; Zhou, S.; Xu, L.; Yang, Z.; Xiao, M.; Ouyang, R. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *53*, 428–439.
- (85) Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Bock, C.; MacDougall, B. R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *471* (2174), 20140792 (1-65).
- (86) Ishizaki, T.; Yatsugi, K.; Akedo, K. Effect of Particle Size on the Magnetic Properties of Ni Nanoparticles Synthesized with Trioctylphosphine as the Capping Agent. *Nanomaterials* **2016**, *6* (9), 172 (1-13).
- (87) Apelblat, A.; Manzurola, E.; Abo Balal, N. The solubilities of benzene polycarboxylic acids in water. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38* (5), 565–571.
- (88) Wüstenberg, T. *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*, 1st ed; Wüstenberg, T., Org.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014.
- (89) Park, Y.; Shin, D. S.; Woo, S. H.; Choi, N. S.; Shin, K. H.; Oh, S. M.; Lee, K. T.; Hong, S. Y. Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (26), 3562–3567.
- (90) Dunn, J.; Urquhart, D.; Savage, P. Terephthalic Acid Synthesis in Supercritical Water. *Adv. Synth. Catalysis* **2002**, *344* (3–4), 385–392.
- (91) Mateo, D.; Santiago-Portillo, A.; Albero, J.; Navalón, S.; Alvaro, M.; García, H. Long-Term Photostability in Terephthalate Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chemie* **2019**, *131* (49), 18007–18012.
- (92) Burch, N. C.; Walton, I. M.; Hungerford, J. T.; Morelock, C. R.; Jiao, Y.; Heinen, J.; Chen, Y.; Yakovenko, A. A.; Xu, W.; Dubbeldam, D.; et al. In situ visualization of loading-dependent water effects in a stable metal–organic framework. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (2), 186–192.
- (93) Cui, W.; Jiao, Q.; Zhao, Y.; Li, X.; Zhou, M.; Shen, H. Preparation of Terephthalate-Intercalated Layered Double Hydroxides Using Mixed Hydroxides. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **2012**, *42* (4), 579–582.
- (94) Newman, S. P.; Williams, S. J.; Coveney, P. V.; Jones, W. Interlayer Arrangement of Hydrated MgAl Layered Double Hydroxides Containing Guest Terephthalate Anions: Comparison of Simulation and Measurement. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (35), 6710–6719.
- (95) Arias, S.; Eon, J. G.; San Gil, R. A. S.; Licea, Y. E.; Palacio, L. A.; Faro, A. C. Synthesis and characterization of terephthalate-intercalated NiAl layered double hydroxides with high Al content. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (6), 2084–2093.

- (96) Arias, S.; Sousa, L. V.; Barbosa, C. B. M.; Silva, A. O. S.; Fréty, R.; Pacheco, J. G. A. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *166* (May), 137–145.
- (97) Lopes, D.; Zotin, F.; Palacio, L. A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *237*, 327–338.
- (98) Xu, Z. P.; Zeng, H. C. Decomposition Processes of Organic-Anion-Pillared Clays $\text{Co}_a \text{Mg}_b \text{Al}(\text{OH})_c (\text{TA})_d \cdot n \text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (44), 10206–10214.
- (99) Li, J.-C.; Hou, P.-X.; Liu, C. Heteroatom-Doped Carbon Nanotube and Graphene-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Small* **2017**, *13* (45), 1702002 (1-13).
- (100) Cui, H.; Guo, Y.; Guo, L.; Wang, L.; Zhou, Z.; Peng, Z. Heteroatom-doped carbon materials and their composites as electrocatalysts for CO₂ reduction. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (39), 18782–18793.
- (101) Vilela, S.; Salcedo-Abraira, P.; Colinet, I.; Salles, F.; de Koning, M.; Joosen, M.; Serre, C.; Horcajada, P. Nanometric MIL-125-NH₂ Metal–Organic Framework as a Potential Nerve Agent Antidote Carrier. *Nanomaterials* **2017**, *7* (10), 321 (1-15).
- (102) Bhattacharjee, S. Synthesis and application of layered double hydroxide-hosted 2-aminoterephthalate for the Knoevenagel condensation reaction. *Inorg. Nano-Metal Chem.* **2018**, *48* (7), 340–346.
- (103) Candu, N.; Paul, D.; Marcu, I.-C.; Tudorache, M.; Parvulescu, V. I.; Coman, S. M. New organic-inorganic LDH composites: Synthesis, characterization and catalytic behavior in the green epoxidation of α , β -unsaturated esters. *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *475*, 127–132.
- (104) de Matos, C. S.; Nóbrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Constantino, V. R. L. Hybrid Ni Al layered double hydroxide: Characterization and in situ synchrotron XRD and vibrational spectroscopic studies under high-pressure. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *174*, 152–158.
- (105) Mills, S. J.; Whitfield, P. S.; Kampf, A. R.; Wilson, S. A.; Dipple, G. M.; Raudsepp, M.; Favreau, F. Contribution to the crystallography of hydrotalcites: the crystal structures of woodallite and takovite. *J. Geosci.* **2013**, *57*, 273–279.
- (106) Cherepanova, S.; Leont'eva, N.; Drozdov, V.; Doronin, V. Thermal evolution of Mg – Al and Ni – Al layered double hydroxides : the structure of the dehydrated phase 100 years of the Debye scattering equation. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2016**, *A72*, 651–659.
- (107) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (108) Yang, Y.; Lin, R.; Ge, L.; Hou, L.; Bernhardt, P.; Rufford, T. E.; Wang, S.; Rudolph, V.; Wang, Y.; Zhu, Z. Synthesis and characterization of three amino-functionalized

- metal-organic frameworks based on the 2-aminoterephthalic ligand. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (17), 8190–8197.
- (109) Sienkiewicz-Gromiuk, J.; Mazur, L.; Bartyzel, A.; Rzaczyńska, Z. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Investigations of a Novel 2D Sodium(I) Coordination Polymer Based on 2-Aminoterephthalic Ligand. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2012**, 22 (6), 1325–1331.
- (110) Thomas, G. S.; Kamath, P. V. Line broadening in the PXRD patterns of layered hydroxides: The relative effects of crystallite size and structural disorder. *J. Chem. Sci.* **2006**, 118 (1), 127–133.
- (111) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4^o ed; John Wiley & Sons: Milwaukee, 1986.
- (112) Téllez, S. ID 149 Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compounds. *Spectrochim. Acta* **2001**, 57, 993–1007.
- (113) Varghese, H. T.; Panicker, C. Y.; Philip, D.; Sreevalsan, K.; Anithakumary, V. IR, Raman and SERS spectra of disodium terephthalate. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, 68, 817–822.
- (114) Nangoi, I. M.; Vaiss, V. S.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2015**, 107, 131–137.
- (115) Toma, H. E. *Química de coordenação, organometálica e catálise*, 1^o ed; Blucher: São Paulo, 2013.
- (116) Karabacak, M.; Cinar, M.; Unal, Z.; Kurt, M. FT-IR, UV spectroscopic and DFT quantum chemical study on the molecular conformation, vibrational and electronic transitions of 2-aminoterephthalic acid. *J. Mol. Struct.* **2010**, 982 (1–3), 22–27.
- (117) Frost, R. L.; Martens, W. N.; Erickson, K. L. Thermal decomposition of the hydrotalcite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, 82 (3), 603–608.
- (118) Theo Kloprogge, J.; Frost, R. L. Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 184 (1), 61–71.
- (119) Kerr, J. A. Strengths of Chemical Bonds. In *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*; Lide, D. R., Baysinger, G., Orgs.; CRC Press LLC: Boca Raton, 2005; Vol. 41, p 9–52.
- (120) Elmas Kimyonok, A. B.; Ulutürk, M. Determination of the Thermal Decomposition Products of Terephthalic Acid by Using Curie-Point Pyrolyzer. *J. Energ. Mater.* **2016**, 34 (2), 113–122.
- (121) Ferrari, A.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B* **2001**, 64 (7), 1–13.
- (122) Richardson, J.; Scates, R.; Twigg, M. V. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 246 (1), 137–150.
- (123) Macedo, R. S. Materiais à Base de Hidróxidos Duplos Lamelares de Cobalto e

- Alumínio: Intercalação, Reatividade e Formação de Compósitos por Pirólise, Universidade de São Paulo, 2017.
- (124) Leroux, F.; Besse, J. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3507–3515.
- (125) Leroux, F.; Dubois, M. Origin of the highly enhanced porosity of styryl LDH hybrid-type carbon replicas and study of a subsequent fluorination at low-temperature. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4510–4520.
- (126) Stimpfling, T.; Leroux, F. Supercapacitor-Type Behavior of Carbon Composite and Replica Obtained from Hybrid Layered Double Hydroxide Active Container†. *Chem. Mater.* **2009**, *22* (4), 974–987.
- (127) Stimpfling, T.; Leroux, F. Carbon composites and replicas from intercalated layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50*, 367–375.
- (128) Zhang, S.; Zhang, Y.; Jiang, W.; Liu, X.; Xu, S.; Huo, R.; Zhang, F.; Hu, J.-S. Co@N-CNTs derived from triple-role CoAl-layered double hydroxide as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Carbon* **2016**, *107*, 162–170.
- (129) Wüstenberg, T. *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*, 1st ed; Wüstenberg, T., Org.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014.
- (130) Kamide, K. *Cellulose and Cellulose Derivatives*, 1st ed; Kamide, K., Org.; Elsevier: Nara, Japan, 2005.
- (131) Hollabaugh, C. B.; Burt, L. H.; Walsh, A. P. Carboxymethylcellulose. Uses and Applications. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37* (10), 943–947.
- (132) Yaashikaa, P. R.; Senthil Kumar, P.; Varjani, S. J.; Saravanan, A. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresour. Technol.* **2019**, *292* (July), 122030 (1-11).
- (133) Singh, G.; Lakhi, K. S.; Sil, S.; Bhosale, S. V.; Kim, I.; Albahily, K.; Vinu, A. Biomass derived porous carbon for CO₂ capture. *Carbon* **2019**, *148*, 164–186.
- (134) Kang, H.; Huang, G.; Ma, S.; Bai, Y.; Ma, H.; Li, Y.; Yang, X. Coassembly of Inorganic Macromolecule of Exfoliated LDH Nanosheets with Cellulose. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (21), 9157–9163.
- (135) Yadollahi, M.; Namazi, H. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide nanocomposites. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (4), 1563–1572.
- (136) Wu, D.; Chang, P. R.; Ma, X. Preparation and properties of layered double hydroxide–carboxymethylcellulose sodium/glycerol plasticized starch nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86* (2), 877–882.
- (137) Barkhordari, S.; Yadollahi, M.; Namazi, H. pH sensitive nanocomposite hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide as drug delivery systems. *J. Polym. Res.* **2014**, *21* (6), 454 (1-9).
- (138) Yadollahi, M.; Namazi, H.; Barkhordari, S. Preparation and properties of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide bionanocomposite films.

- Carbohydr. Polym.* **2014**, *108* (1), 83–90.
- (139) Borges, R.; Wypych, F.; Petit, E.; Forano, C.; Prevot, V. Potential Sustainable Slow-Release Fertilizers Obtained by Mechanochemical Activation of MgAl and MgFe Layered Double Hydroxides and K₂HPO₄. *Nanomaterials* **2019**, *9* (2), 183.
- (140) Park, D.-H.; Hwang, S.-J.; Oh, J.-M.; Yang, J.-H.; Choy, J.-H. Polymer–inorganic supramolecular nanohybrids for red, white, green, and blue applications. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (10–11), 1442–1486.
- (141) Meyer, K. H.; Misch, L. Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose. *Helv. Chim. Acta* **1937**, *20* (1), 232–244.
- (142) Ilharco, L. M.; Garcia, A. R.; Lopes da Silva, J.; Vieira Ferreira, L. F. Infrared Approach to the Study of Adsorption on Cellulose: Influence of Cellulose Crystallinity on the Adsorption of Benzophenone. *Langmuir* **1997**, *13* (15), 4126–4132.
- (143) Cuba-Chiem, L. T.; Huynh, L. .; Ralston, J.; Beattie, D. A. In situ particle film ATR FTIR spectroscopy of carboxymethyl cellulose adsorption on talc: Binding mechanism, pH effects, and adsorption kinetics. *Langmuir* **2008**, *24* (5), 8036–8044.
- (144) Yadav, M.; Rhee, K. Y.; Park, S. J. Synthesis and characterization of graphene oxide/carboxymethylcellulose/alginate composite blend films. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *110*, 18–25.
- (145) Mansur, A. A. P.; de Carvalho, F. G.; Mansur, R. L.; Carvalho, S. M.; de Oliveira, L. C.; Mansur, H. S. Carboxymethylcellulose/ZnCdS fluorescent quantum dot nanoconjugates for cancer cell bioimaging. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *96*, 675–686.
- (146) Shen, D. K.; Gu, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (24), 6496–6504.
- (147) de Britto, D.; Assis, O. B. G. Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. *Thermochim. Acta* **2009**, *494* (1–2), 115–122.
- (148) Matei Ghimbeu, C.; Zhang, B.; Martinez de Yuso, A.; Réty, B.; Tarascon, J.-M. Valorizing low cost and renewable lignin as hard carbon for Na-ion batteries: Impact of lignin grade. *Carbon* **2019**, *153*, 634–647.
- (149) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (20), 14095–14107.
- (150) Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143* (1–2), 47–57.
- (151) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362* (1824), 2477–2512.
- (152) Lee, Y.-J. The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity. *J. Nucl. Mater.* **2004**, *325* (2–3), 174–179.
- (153) Frank, O.; Mohr, M.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Riaz, I.; Jalil, R.; Novoselov, K.

- S.; Tsoukleri, G.; Parthenios, J.; Papagelis, K.; et al. Raman 2D-Band Splitting in Graphene: Theory and Experiment. *ACS Nano* **2011**, *5* (3), 2231–2239.
- (154) Li, G.; Zhang, X.; Qiu, D.; Liu, Z.; Yang, C.; Cockreham, C. B.; Wang, B.; Fu, L.; Zhang, J.; Sudduth, B.; et al. Tuning Ni/Al Ratio to Enhance Pseudocapacitive Charge Storage Properties of Nickel–Aluminum Layered Double Hydroxide. *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5* (8), 1900215 (1-10).
- (155) Li, B.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. Morphology and size control of Ni–Al layered double hydroxides using chitosan as template. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67* (5–6), 1067–1070.
- (156) Holzwarth, U.; Gibson, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (9), 534–534.
- (157) Tuinstra, F.; Koenig, L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53* (1970), 1126–1130.
- (158) Smith, M. W.; Dallmeyer, I.; Johnson, T. J.; Brauer, C. S.; McEwen, J.-S.; Espinal, J. F.; Garcia-Perez, M. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. *Carbon* **2016**, *100*, 678–692.
- (159) Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Steins, I.; Grabis, J.; Sildos, I.; Pärs, M. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. *J. Phys. Conf. Ser.* **2007**, *93* (1), 012039 (1-5).
- (160) Laguna-Bercero, M. A.; Sanjuán, M. L.; Merino, R. I. Raman spectroscopic study of cation disorder in poly- and single crystals of the nickel aluminate spinel. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19* (18), 186217.
- (161) Ghule, A. V.; Ghule, K.; Tzing, S.-H.; Punde, T. H.; Chang, H.; Ling, Y. C. Thermo-Raman spectroscopy in situ monitoring study of solid-state synthesis of NiO–Al₂O₃ nanoparticles and its characterization. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (12), 3406–3411.
- (162) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- (163) Lan, M.; Fan, G.; Wang, Y.; Yang, L.; Li, F. Synthesis of highly dispersed boron-promoted nickel nanocatalysts and significantly enhanced catalytic performance in hydrodechlorination of chlorobenzene. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (35), 14682–14689.
- (164) Dean, J. A. *Lange’s Handbook of Chemistry*, 15^o ed; Esposito, R., Org.; McGRAW-HILL, INC., 1999.
- (165) Medford, J. A.; Johnston-Peck, A. C.; Tracy, J. B. Nanostructural transformations during the reduction of hollow and porous nickel oxide nanoparticles. *Nanoscale* **2013**, *5* (1), 155–159.
- (166) José-Yacamán, M.; Gutierrez-Wing, C.; Miki, M.; Yang, D.-Q.; Piyakis, K. N.; Sacher, E. Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (19), 9703–9711.

- (167) Das, S.; Jangam, A.; Du, Y.; Hidajat, K.; Kawi, S. Highly dispersed nickel catalysts via a facile pyrolysis generated protective carbon layer. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (43), 6074–6077.
- (168) Zhan, W.; Shu, Y.; Sheng, Y.; Zhu, H.; Guo, Y.; Wang, L.; Guo, Y.; Zhang, J.; Lu, G.; Dai, S. Surfactant-Assisted Stabilization of Au Colloids on Solids for Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, 56 (16), 4494–4498.
- (169) Asoro, M. A.; Kovar, D.; Ferreira, P. J. Effect of surface carbon coating on sintering of silver nanoparticles: in situ TEM observations. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (37), 4835–4838.
- (170) Jiles, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 1° ed; Springer US: Boston, MA, 1991; Vol. 1.
- (171) He, X.; Zhong, W.; Au, C.-T.; Du, Y. Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, 8 (1), 446 (1-10).
- (172) Crangle, J.; Goodman, G. M. The Magnetization of Pure Iron and Nickel. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1971**, 321 (1547), 477–491.
- (173) Oumellal, Y.; Magnin, Y.; Martínez de Yuso, A.; Aguiar Hualde, J. M.; Amara, H.; Paul-Boncour, V.; Matei Ghimbeu, C.; Malouche, A.; Bichara, C.; Pellenq, R.; et al. Magnetism as indirect tool for carbon content assessment in nickel nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2017**, 122 (21), 213902 (1-8).
- (174) Martínez de Yuso, A.; Le Meins, J.-M.; Oumellal, Y.; Paul-Boncour, V.; Zlotea, C.; Matei Ghimbeu, C. Facile and rapid one-pot microwave-assisted synthesis of Pd-Ni magnetic nanoalloys confined in mesoporous carbons. *J. Nanoparticle Res.* **2016**, 18 (12), 380 (1-14).

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Caroline Silva de Matos

Nascida em São Paulo – SP, em 16 de outubro de 1991.

Email: matos@iq.usp.br

EDUCAÇÃO

1999 – 2006 Ensino Fundamental

Escola Estadual Prof. Quintiliano José Sitrângulo, São Paulo - SP

2007 – 2009 Ensino Médio

Escola Técnica Estadual Martin Luther King, São Paulo – SP

2010 – 2013 Bacharelado em Química

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

2011 – 2014 Licenciatura em Química

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

2014 – 2020 (previsto) Doutorado em Química

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2008 – 2009 Técnico em Automação Industrial

Escola Técnica Estadual Martin Luther King, São Paulo – SP

2012 – 2012 Vidros: Antigos Materiais com um Futuro Brilhante

Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP

2012 – 2012 School of advanced characterization techniques of layered materials

IV Workshop on Layered Materials, Campinas – SP

2013 – 2013 I Escola Paulista de Micro e Nanotecnologia

Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

2013 – 2013 Desvendando os segredos da matéria com luz síncrotron

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP

2014 – 2014 2ª Escola de Verão em Coloides e Superfícies

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP

2015 – 2015 Análise Térmica de Nanomateriais – Netzsch

Universidade Federal do ABC, Santo André – SP

2015 – 2015 Extensão universitária em Vibros III - Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

2018 – 2018 Introdução ao refinamento Rietveld para argilominerais

4ª Reunião Sobre Argilas Aplicadas, Teresina-PI

2019 – 2019 Espectroscopia de ressonância paramagnética na caracterização de argilas e outros materiais

5ª Reunião Sobre Argilas Aplicadas, Franca-SP

OCUPAÇÃO

Bolsista de iniciação científica no período de 06/2012 a 02/2014. **Projeto:** *Síntese e caracterização de materiais híbridos baseados em hidróxidos duplos lamelares e espécies orgânicas bioativas.* **Financiamento:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp).

Bolsista do Programa de Mérito Acadêmico da Universidade de São Paulo no período de 12/2012 a 02/2013. **Projeto:** *Synthesis and characterization of hybrid materials based on layered double hydroxides and bioactive organic species.* **Financiamento:** Universidade de São Paulo.

Bolsista de doutorado no período de 03/2014 a 05/2014. **Projeto:** *Desenvolvimento de estruturas hierárquicas com nanoarquiteturas baseadas em unidades lamelares inorgânicas.* **Financiamento:** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

Bolsista de doutorado no período de 06/2014 a 12/2019. **Projeto:** *Desenvolvimento de estruturas hierárquicas com nanoarquiteturas baseadas em unidades lamelares inorgânicas.* **Financiamento:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp).

Bolsista de doutorado sanduíche no período de 10/2018 a 07/2019. **Projeto:** *Nanocomposites obtained from Ni-based layered double hydroxides pyrolysis: structural characterization and properties investigation.* **Financiamento:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp).

ATIVIDADES DIDÁTICAS

Estagiária do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) da Universidade de São Paulo de 07/2014 a 11/2014. **Disciplina:** QFL 0140 – Química Inorgânica, Instituto de Química. **Carga Horária:** 120 horas. **Supervisora:** Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino.

Estagiária do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) da Universidade de São Paulo de 02/2015 a 06/2015. **Disciplina:** QFL 1231 – Química Inorgânica I: Química dos Elementos, Instituto de Química. **Carga Horária:** 120 horas. **Supervisor:** Prof. Dr. Koiti Araki.

Estagiária do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) da Universidade de São Paulo de 02/2014 a 06/2014. **Disciplina:** QFL 1101 – Química Geral I, Instituto de Química. **Carga Horária:** 120 horas. **Supervisor:** Prof. Dr. Mauro Bertotti.

PRÊMIOS

- 2008 Menção Honrosa na 3ª Olimpíada Brasileira de Matemática das Escolas Públicas. Sociedade Brasileira de Matemática, IMPA, Ministério da Educação, Ministério da Ciência e Tecnologia.
- 2013 Prêmio Lavoisier - Melhor aluna do curso de Bacharelado em Química do Instituto de Química da USP no período de 2010 – 2013. Conselho Regional de Química.
- 2014 Prêmio Lavoisier - Melhor aluna do curso de Licenciatura em Química do Instituto de Química da USP no período de 2011 - 2014, Conselho Regional de Química.
- 2014 Prêmio Bernhard Gross - Melhor trabalho apresentado no simpósio "*Multifunctional materials derived from clay minerals*" no XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.
- 2017 *Student Travel Award, Association Internationale pour l'Etude des Argiles.*
- 2019 Melhor apresentação oral na *Réunion Anuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion, Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion.*

PUBLICAÇÕES

de Matos, C. S.; Santos, A. D.; Araki, K.; Constantino, V. R. L. *Nanostructures from pyrolysis of Ni-based layered double hydroxide*. In: XVI International Clay Conference, 2017, Granada. Scientific Research Abstracts - XVI International Clay Conference from the Oceans to Space. Bari: Digilabs Pub., 2017. v. 7. p. 833.

de Matos, C.S.; Nóbrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Constantino, V.R.L. *Hybrid Ni-Al layered double hydroxide: Characterization and in situ synchrotron XRD and vibrational spectroscopic studies under high-pressure*, APPLIED CLAY SCIENCE (2019), 174, 152-158.

de Matos, C.S.; Ghimbeu, C.M.; Brendlé, J.; Limousy, L.; Constantino, V.R.L. *Synergic effect between metallic nanoparticles and carbonaceous structures synthesized from Ni-based layered double hydroxide thermal decomposition*, submetido ao NEW JOURNAL OF CHEMISTRY (2020).

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

de Matos, C.S.; Rocha, M.A.; Constantino, V.R.L. *Synthesis and Characterization of hybrid materials based on folic acid and layered double hydroxides*. IV Workshop on Layered Materials, Campinas-SP, Brasil, 2012.

de Matos, C.S.; Rocha, M.A.; Constantino, V.R.L. *Derivative of folic acid molecule intercalated into layered double hydroxides*. XV International Clay Conference, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2013.

de Matos, C.S.; Rocha, M.A.; Taviot-Gueho, C.; Constantino, V.R.L. *Encapsulamento de molécula bioativa em carregadores à base de hidróxidos duplos lamelares*. 21° Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil, 2013.

de Matos, C.S.; Rocha, M.A.; Constantino, V.R.L. *Intercalação de corante natural em hidróxidos duplos lamelares*. 36° Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, Brasil, 2013.

de Matos, C.S.; Rocha, M.A.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Constantino, V.R.L. *Layered materials as nanocarriers to bioactive molecules*. XVIII Brazilian Materials Research Society Annual Meeting, João Pessoa-PB, Brasil, 2014.

de Matos, C.S.; Araki, K.; Constantino, V.R.L. *Materials based on Ni/Al layered double hydroxides as precursors for hierarchical structures*. 18th International Symposium on Intercalation Compounds, Strasbourg, France, 2015.

de Matos, C.S.; Araki, K.; Constantino, V.R.L. *Hidróxidos duplos lamelares para obtenção de nanocarbons*. II Simpósio sobre Argilas Aplicadas, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2016.

de Matos, C.S.; Araki, K.; Constantino, V.R.L. *Layered double hydroxide as nanoreactor to obtain carbonaceous structures*, VI Workshop on Layered Materials, Kutná Hora, Czech Republic, 2016.

de Matos, C.S.; Rocha, M. A.; Magri, V. R.; T.-Gueho, C.; Leroux, F.; Araki, K.; Constantino, V.R.L. *Effect of layer composition on pyrolysis of M_2Al -folate (M = Ni, Zn or Mg) layered double hydroxides*, 19th International Symposium on Intercalation Compounds, Assisi, Italy, 2017.

de Matos, C.S.; Araki, K.; Constantino, V.R.L. *Nanocompósitos à partir da pirólise de carboximetilcelulose intercalada em hidróxidos duplos lamelares*, III Reunião Sobre Argilas Aplicadas, São Paulo, Brasil, 2017.

de Matos, C.S.; dos Santos, A. D.; Araki, K.; Constantino, V.R.L. *Nanostructures from pyrolysis of Ni-based layered double hydroxide*, Granada, Spain, 2017.

de Matos, C.S.; Nóbrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Constantino, V.R.L. *Estudo sob pressão: hidróxido duplo lamelar intercalado com ânions 2-aminotereftalato*, IV Reunião Sobre Argilas Aplicadas, Teresina-PI, Brasil, 2018.

de Matos, C.S.; Limousy, L.; Brendlé, J.; Ghimbeu, C.M.; Constantino, V.R.L. *Synthesis of metallic nanoparticles-carbon system from layered double hydroxide thermal decomposition*, Obernai, France, 2019

de Matos, C.S.; Limousy, L.; Brendlé, J.; Ghimbeu, C.M.; Constantino, V.R.L. *Transition metal based layered double hydroxide on the development of metal/carbon composites*, Samatan, France, 2019

de Matos, C.S.; Limousy, L.; Brendlé, J.; Ghimbeu, C.M.; Constantino, V.R.L. *Host-guest synergic interaction on layered dougle hydroxide thermal decomposition*, IV Reunião Sobre Argilas Aplicadas, Franca-SP, Brasil, 2019.

ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

29^a Semana da Química do IQ-USP - *Química em 2012: desmistificando o fim do mundo*. 2012.

III Congresso Institucional do Instituto de Química. 2015.

V Encontro da Pós-Graduação IQ-USP. 2015.

III Reunião sobre Argilas Aplicadas. 2017.