

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DA
MATRIZ 2- CARBOXIETILFOSFONATO DE ESTANHO (IV)
E SUBSTÂNCIAS NITROGENADAS**

Ângela Mari dos Santos Costella

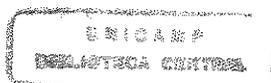
Orientador: Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

Co-orientador: Prof. Oswaldo Luiz Alves

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Campinas- São Paulo
Junho 2001**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**



UNICAMP	
C 824 e	
V.	Ex.
TOMBO BC/	86952
PROC.	16.092101
C	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREC@	R\$ 11,00
DATA	06/11/01
N.º CPD	

CM00161518-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C824e

Costella, Ângela Mari dos Santos.
Estudo de compostos de intercalação da matriz 2-
Carboxietilfosfonato de estanho (IV) e substâncias
nitrogenadas / Ângela Mari dos Santos Costella. --Campinas,
SP: [s.n.], 2001.

Orientadores: Wagner dos Santos Oliveira, Oswaldo Luiz
Alves.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Compostos complexos. 2. Estrutura de camadas (Sólidos).
3. Compostos orgânicos. 4. Química do estado sólido. 5.
Raman, Espectroscopia de. 6. Espectroscopia de
infravermelho. 7. Análise térmica. I. Oliveira, Wagner dos
Santos. II. Alves, Oswaldo Luiz. III. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Ângela Mari dos Santos Costella e aprovada em 26 de Junho de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos



Prof. Dr. Afonso Rodrigues de Aquino

**Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.**

f f f



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

*Aos meus pais Ângelo (em memória) e Mariza
por seu amor e tudo o que me ensinaram.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Wagner dos Santos Oliveira, da faculdade de Engenharia Química da Unicamp, pela orientação e incentivo para a realização deste trabalho.

Ao Professor Oswaldo Luiz Alves, do instituto de Química da Unicamp, pela co-orientação e oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo de pesquisa, o que proporcionou um grande aprendizado e disponibilizou o uso do laboratório, reagentes e equipamentos que possibilitaram a realização deste trabalho.

Aos colegas do LQES (Laboratório de Química do Estado Sólido) Iara, Ítalo, Odair, Ricardo, Carla, Célia, Pedro, Marcela, Ralpho, Ledjane e Alexilda pelo espírito de grupo, colaboração e agradável ambiente de trabalho.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química e da Faculdade de Engenharia Química que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos Adriana, Luciana, Zaida, Vicente, Márcio, Andréa e Vanessa pelo estímulo, companheirismo e momentos de descontração.

Aos amigos e colegas do Departamento de Tecnologia de Polímeros .

Ao Ralpho pela amizade, incentivo e colaboração.

A minha família que soube compreender minha ausência e teve sempre uma presença muito marcante nos momentos mais difíceis.

RESUMO

Dentre as diversas alternativas para a síntese de novos materiais, uma das mais promissoras consiste na inserção reversível de substâncias em materiais com estrutura lamelar. O fenômeno conhecido como Intercalação Química, desperta interesse científico e tecnológico, pois possibilita a modificação das propriedades dos materiais, viabilizando um amplo campo de aplicações. Das principais aplicações dos sólidos com estruturas de camadas, destaca-se o uso como catalisadores, peneiras moleculares, trocadores iônicos e em sistemas para armazenamento de energia.

O objetivo deste trabalho é estudar a formação de compostos de intercalação utilizando-se como matriz hospedeira o derivado orgânico lamelar 2-carboxietilfosfonato de estanho(IV) e intercalantes nitrogenados.

As reações de intercalação ocorrem em fase heterogênea através da dispersão sólido-líquido e são realizadas obedecendo um planejamento prévio, de modo a se estudar a influência de algumas variáveis, consideradas importantes, tais como: tempo de reação, temperatura do meio reacional e concentração dos reagentes.

O material obtido dos ensaios de intercalação é caracterizado através de técnicas de difração de raios-X, espectroscopias de infravermelho e Raman, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e análise química elementar. Os resultados obtidos mostram a efetiva formação de compostos de intercalação.

Os compostos de intercalação sintetizados representam os primeiros estudos sistemáticos de intercalação para a fase hospedeira 2-carboxietilfosfonato de estanho (IV) significando, portanto, um avanço para o entendimento destes sistemas.

Palavras-chave: composto orgânico, estrutura de camadas, análise térmica, espectroscopia de infravermelho

ABSTRACT

One of the more promising routes for the synthesis of new materials is the reversible insertion of substances into solids showing layered structures. This phenomenon, known as intercalation chemistry, leads to new scientific and technological interests since it offers the possibility of modifying these materials achieving a wide range of applications.

As concerning the possible applications for layered materials, we can mention their use as catalysts, molecular sieves, ionic exchangers and as a component in energy storage systems.

Herein, we have studied the formation of intercalation compounds using the layered material tin (IV) 2-carboxyethylphosphonate as host, and nitrogenated basis as guests.

The intercalation process usually occurs as a heterogeneous reaction, performed by the dispersion of the solid and liquid phases. The conditions, such as reaction time interval, temperature and concentration of the reactants, were previously defined in order to achieve an understanding of their influence in the process.

The materials prepared were characterized by different techniques such as X-ray diffraction, Raman and IR spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy and elemental analysis. The results showed by these techniques revealed the formation of intercalation compounds.

The compounds obtained represent the first intercalation results to the host solid tin (IV) 2-carboxyethylphosphonate and alkylamines serie. Thus, this work can be seen as an important progress on the understanding of this material.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de figuras	xv
Lista de tabelas	xvii
Nomenclatura	xviii
Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	5
2- Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 – Materiais Lamelares	5
2.2 – Histórico.....	7
2.3 – Sais Ácidos de Metais Tetravalentes.....	9
2.3.1 – Estrutura dos Sais γ -Lamelares.....	10
2.3.2 – Sais Ácidos Lamelares com Estrutura Tipo α	10
2.4 – Derivados Orgânicos dos Sais Ácidos Lamelares.....	12
2.4.1 – Estrutura do Sólido Hospedeiro 2-Carboxietilfosfonato de Estanho(IV).....	16
2.4.2 – Comportamento Térmico dos Derivados Lamelares.....	17
2.5 – Intercalação Química	19
2.5.1 – Intercalação e Distância Interlamelar	21
2.5.2 – Incorporação de Amônia em Sais Ácidos Lamelares.....	22
2.5.3 – Sistemas de Intercalação de Aminas em Sais Ácidos Lamelares.....	22
2.5.4 – Efeito Par-Ímpar e Efeito de Cristalinidade	28
2.5.5 – Intercalação e Água Interlamelar.....	29
2.5.6 – Condições Necessárias à Reação de Intercalação	31
2.5.7 – Mecanismo de Intercalação.....	33
2.5.8 – Esfoliação e Coloidização da Fase Hospedeira.....	37
2.5.9 – Dificuldades Ligadas ao Processo de Intercalação.....	39
2.5.10 – Fatores que Afetam a Reação de Intercalação.....	42
Capítulo III– Materiais e Métodos	45
3 – Materiais e Métodos.....	45
3.1 – Materiais.....	45
3.1.1 – Sólido Hospedeiro.....	46
3.1.2 – Substâncias Intercaladas.....	47
3.2 – Métodos Experimentais.....	49
3.2.1 – Síntese do Material Hospedeiro.....	50
3.2.2 – Efeito da Agitação Mecânica sobre a Matriz Hospedeira.....	52

3.2.3 – Reações da Matriz com Amônia e Aminas.....	52
3.2.4 – Teste de Solubilidade do Herbicida.....	53
3.2.5 – Sistema da Matriz com Herbicida.....	53
3.2.6 – Sistema Reacional Indireto.....	55
3.2.7 – Efeito da Agitação Mecânica sobre o Sistema Matriz/Herbicida.....	55
3.3 – Métodos Analíticos.....	55
3.3.1 – Difratomia de Raios-X.....	56
3.3.2 – Espectroscopia de Infravermelho.....	56
3.3.3 – Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	57
3.3.4 – Análise Termogravimétrica.....	57
3.3.5 – Análise Elementar.....	57
3.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
Capítulo IV – Resultados e Discussão.....	59
4.1 – Ensaio Preliminares.....	59
4.2 – Formação dos Compostos de Intercalação.....	59
4.3 – Monitoramento do Curso da Reação pela Técnica de Drx.....	60
4.4 – Drx do Produto de Decomposição dos Compostos de Intercalação.....	65
4.5 – Estimativa do Arranjo dos Compostos.....	66
4.6 – Sistema de Intercalação com Benzilamina.....	70
4.7 – Sistema de Intercalação com Amônia.....	72
4.8 – Sistema de Intercalação com Herbicida.....	73
4.9 – Espectroscopias Vibracionais de Infravermelho.....	76
4.10 – Espectroscopias de Espalhamento Raman.....	84
4.11 – Estudo do Comportamento Térmico.....	91
4.12 – Análise Elementar e Estimativa do Volume de Empacotamento.....	97
4.13 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	103
Capítulo V – Conclusões e Trabalhos Futuros.....	113
5.1 – Conclusões.....	113
5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	115
Bibliografia.....	116

LISTA DE FIGURAS

2.1– Representação esquemática para sistemas bidimensionais.....	6
2.2 – Representação estrutural do grafite.....	7
2.3 – Representação estrutural do sólido lamelar α -Zr(HPO ₄) ₂ .H ₂ O.....	11
2.4 – Representação estrutural do sólido lamelar α -SnPC.....	16
2.5– Arranjos de cadeias alquilaminas intercaladas em estruturas hospedeiras bidimensionais.....	26
2.6 – Curvas de titulação potenciométrica do sistema α -ZrP com a intercalação de diferentes aminas.....	35
3.1 – Fluxograma de síntese do sólido hospedeiro.....	51
4.1 - DRX para fase hospedeira (A) e compostos de intercalação com butilamina(B), hexilamina(C), heptilamina(D), decilamina(E), dodecilamina (F).....	61
4.2 – Difratoograma dos compostos de intercalação após o aquecimento.....	66
4.3 – Distâncias interlamelares <i>versus</i> o número de carbonos da cadeia de alquilamina....	67
4.4 – Arranjo proposto para o composto α -SnPC/hexilamina.....	70
4.5 - DRX da matriz (A) e do composto de intercalação matriz/benzilamina(G).....	71
4.6 – DRX da matriz (A) e do composto formado com amônia(H).....	72
4.7 - DRX da matriz (A) e do sistema α - SnPC/heptilamina /herbicida(I).....	74
4.8– Espectroscopias de IR da matriz e dos compostos de intercalação.....	78
4.9 – Espectroscopias de IR da matriz (A) e do composto com benzilamina (G).....	80
4.10 – Espectroscopias IR da matriz (A) e do composto com amônia (H).....	81
4. 11 - Espectroscopias Raman da matriz (A)e dos compostos com alquilaminas.....	85
4. 12 - Espectroscopias Raman da matriz (A) e do composto com benzilamina (G).....	88
4. 13 - Espectroscopias Raman da matriz (A) e do composto com amônia (H).....	89
4.14a- Curvas TG.....	93
4.14b – Curvas DTG	93
4.15- Curvas TG e DTG para a matriz e composto com benzilamina.....	95
4.16 – Fotomicrografias da matriz α - SnPC (750X).....	104
4.17 – Fotomicrografia da matriz α - SnPC (3500X).....	105
4.18 - Fotomicrografias do composto α -SnPC/butilamina (750X).....	106
4.19- Fotomicrografia do composto α -SnPC/butilamina (3500X).....	106

4.20 - Fotomicrografias do composto α - SnPC/ hexilamina (750X).....	107
4.21- Fotomicrografia do composto α - SnPC/ hexilamina (3500X).....	108
4.22 - Fotomicrografia do composto α - SnPC/ heptilamina (750X).....	108
4.23 – Fotomicrografia do composto α - SnPC/ heptilamina (3500X).....	109
4.24a – Fotomicrografia do composto α - SnPC/ decilamina (750X)	109
4.24b - Fotomicrografia do composto α - SnPC/ decilamina (750X)	110
4.25 - Fotomicrografia do composto α - SnPC/ decilamina(3500X)	110
4.26 - Fotomicrografias do composto α - SnPC/dodecilamina (750X).....	111
4.27 - Fotomicrografia do composto α - SnPC/ dodecilamina (3500X).....	111

LISTA DE TABELAS

2.1 – Índices de basicidade.....	32
3.1 – Especificações do sólido hospedeiro.....	46
3.2 - Características físicas das substâncias intercaladas.....	47
3.3- Temperatura de ebulição e entalpia de evaporação da amônia e aminas.....	48
3.4 – Características do herbicida utilizado.....	49
3.5 - Condições das reações de intercalação da matriz α -SnPC com Trifluralin.....	54
4.1 – Distâncias Interlamelares dos compostos de Intercalação.....	64
4.2 – Tamanho de cadeia das aminas intercaladas.....	68
4.3 – Parâmetros da regressão linear.....	68
4.4- Atribuição tentativa das vibrações para a matriz e compostos.....	83
4.5 – Principais atribuições das espectroscopias Raman.....	90
4.6 - Temperaturas de ebulição e decomposição das aminas lineares.....	95
4.7 - Dados analíticos do α -SnPC e derivados.....	97
4.8- Parâmetros de empacotamento para os compostos de intercalação.....	100
4.9 - Parâmetros de empacotamento para os sistemas comparados.....	101
4.10 – Parâmetros do sistema $(RNH_2)HNiPO_4 \cdot H_2O$	102

NOMENCLATURA

- α - Tipo de conformação estrutural de sólidos lamelares
- α - SnPC - 2-carboxietilfosfonato de estanho(IV)
- α - SnP - fosfonato de estanho (IV)
- α - TiP - α -fosfato de titânio
- α - ZrP- fosfonato de zircônio
- β - Tipo de conformação estrutural de sólidos lamelares
- δ - Tipo de conformação estrutural de sólidos lamelares
- Δd - variação da distância interlamelar
- ΔH - variação de entropia
- δ' - deformação
- γ - Tipo de conformação estrutural de sólidos lamelares
- η - densidade superficial dos sítios ativos
- η_i - número de moléculas incorporadas ao sólido hospedeiro
- $\eta_{\text{máx}}$ - número máximo de moléculas incorporadas
- ν - estiramento
- λ - comprimento de onda
- $\mu\text{m} - 10^{-6} \text{ m}$
- θ - ângulo de varredura do DRX
- ρ - densidade do sólido
- ρ' - vibração (*rocking*)
- ω - torção
- a - parâmetro de cela unitária
- $\text{Å} - 10^{-10} \text{ m}$
- A_f - área do sítio ativo
- A_T - área da seção transversal da cadeia de amina
- b - parâmetro de cela unitária
- c - parâmetro de cela unitária
- CHN - Análise elementar
- d - distância interlamelar

DRX - Difratoogramas de raios-X
DSC - calorimetria diferencial de varredura
DTA - análise térmica diferencial
DTG - derivada da curva termogravimétrica
f - banda de fraca intensidade
F - banda de forte intensidade
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
g - grama
kPa - 10^3 Pascal
kV - 10^3 Volts
L - litro
m- banda de média intensidade
M - concentração molar
mA - 10^{-3} Ampère
MEV - microscopia eletrônica de varredura
mg - 10^{-3} g
mL - 10^{-3} litros
mV - 10^{-3} Volts
nC - número de átomos de carbonos da cadeia alquila
pKa - parâmetro de basicidade
R - radical orgânico
Te - temperatura de ebulição
TFA - trifluralin
TG - termogravimétrica
TGA - Análise termogravimétrica
u.a. - unidades arbitrárias
Vc - volume da cadeia alquila
VHP - hidrogeno fosfato hemihidratado de vanadil
Vp - parâmetro de empacotamento
Vt - Volume total do sólido
Xe - parâmetro de extensão da reação

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O avanço das pesquisas no campo da nanotecnologia vem permitindo o desenvolvimento de materiais com estruturas organizadas e a síntese de substâncias em ambientes altamente confinados.

O termo “nano”, que se refere à escala de tamanho, vem sendo utilizado para caracterizar uma ampla variedade de materiais. Os sólidos com dimensões em escala nanométrica englobam estruturas tridimensionais como as zeólitas, bem como sistemas bidimensionais ou lamelares. A estrutura peculiar destes sistemas serve como retículo hospedeiro para encapsular espécies “convidadas”. Do ponto de vista tecnológico, esta característica é interessante por possibilitar o desenvolvimento de compósitos com propriedades especialmente “desenhadas” para aplicações específicas.

Em um contexto geral, pode-se dizer que a nanotecnologia envolve as ciências que manipulam a matéria em escalas de 0,1 a 100 nm para propósitos de engenharia de produtos como por exemplo, sensores miniaturizados para diagnósticos médicos, produtos utilizados em eletrônica, catalisadores, superfícies adsorventes, trocadores iônicos e peneiras moleculares.

Neste sentido, para que a fabricação de materiais de ordem nanométrica seja possível, é necessário o domínio de conhecimento sobre vários temas, tais como: modificação e manipulação de superfícies, elaboração de microestruturas, formação de partículas monodispersas e síntese de cavidades e redes, DAY (1996).

Tais assuntos estão diretamente relacionados à áreas de química e física, sendo necessário uma interconexão entre vários temas para se obter sucesso no desenvolvimento de materiais com aplicações tecnológicas.

SCHÖLLHORN (1996) relata que existem diversas estratégias de síntese para se obter materiais nanoestruturais. Dentre estas, destacam-se a agregação de pequenas partículas para a obtenção de sistemas em nanoescala como *clusters* metálicos e compostos supramoleculares. Outra técnica utilizada, consiste na deposição seqüencial física, química ou eletroquímica de camadas de materiais com espessuras nanométricas.

As nanoestruturas bidimensionais têm capacidade de incorporarem espécies adaptando-se ao tamanho e ao volume das fases convidadas. Os compostos lamelares ou bidimensionais possuem uma ampla diversidade. Estes materiais abrangem desde o grafite, único elemento conhecido que possui estrutura lamelar, até estruturas mais complexas como os compostos calcogenados, os óxidos metálicos, oxalatos e haletos.

Um aspecto interessante destes sólidos é a possibilidade da realização de reações de polimerização no interior dos espaços interlamelares. O ambiente confinado conduz a um elevado grau de ordenamento do polímero obtido melhorando as suas propriedades.

Dentre estes aspectos que envolvem a nanotecnologia, insere-se a possibilidade de transformar-se os materiais bidimensionais em materiais constituídos por poros rígidos. Este fenômeno, conhecido como pilarização, possui interesse tecnológico para o desenvolvimento de sistemas catalíticos com propriedades de seletividade de forma, adsorção e troca iônica, possibilitando o desenvolvimento de estruturas e compósitos funcionais. CLEARFIELD & ROBERTS (1988) relatam a pilarização de fosfatos lamelares de zircônio e titânio através da utilização de íons de alumínio. A atividade catalítica de fosfatos do grupo (IV) após a pilarização com derivados orgânicos também foi tema de estudo de CLEARFIELD (1984) .

No caso de estruturas porosas é interessante notar que existe uma dependência entre as características do meio poroso, tais como tamanho e área superficial dos poros, e as propriedades globais da estrutura. Estudos feitos por DRAKE & KLAFTER (1990) relatam esta dependência em sistemas nanométricos de vidros com estrutura porosa.

Desta forma, tais sistemas envolvem estruturas com propriedades específicas e que permitem um desenho racional com arranjos pré-definidos através do uso da engenharia cristalina.

Inserido neste contexto, encontra-se o estudo de intercalação química, que é, sem dúvida, de grande importância tanto para a obtenção de novos materiais, como para o entendimento das estruturas hospedeiras e das reações que envolvem estas estruturas com as substâncias que à elas podem ser incorporadas.

Os primeiros estudos sobre intercalação datam de 1841 e foram relatadas por SCHAUFFAÜTL (1841). Por um longo período os trabalhos sobre o assunto tiveram enfoque nas características físico-químicas do grafite e somente a partir de 1960, a pesquisa

intensificou-se e outros materiais lamelares, como argilas, fosfatos e fosfonatos de metais tetravalentes, passaram a ser investigados buscando-se explorar as suas propriedades de troca iônica e de intercalação.

Os materiais lamelares abrangem um amplo campo de aplicações. Mostram-se eficientes para serem utilizados em processos de separação, purificação, catálise, troca iônica e como semicondutores. Estas aplicações tornam-se ainda mais abrangentes devido à variabilidade permitida pela formação de sistemas de intercalação.

Dada a seletividade à determinados íons, estes materiais são passíveis de serem utilizados como peneiras moleculares podendo atuar na purificação de efluentes ou na clarificação de óleos e bebidas alcólicas. Fosfatos de zircônio e argilas lamelares podem ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas como, por exemplo, na desidratação de alcoóis, desidrogenação ou polimerização e em processos de craqueamento de óleo bruto. Outros compostos podem ser utilizados como baterias do estado sólido, como é o caso de sistemas que sofrem reações de intercalação reversível de álcalis metálicos. Um exemplo é o sistema TiS_2/Li , que é usado comercialmente como bateria para aparelhos celulares ou marcapassos cardíacos. Como trocadores iônicos, os materiais lamelares possuem vantagens em relação às resinas orgânicas convencionais por apresentarem resitência à altas temperaturas e à soluções fortemente ácidas ou oxidantes. Na área ambiental estes sólidos também encontram aplicações como exemplo, cita-se o fosfato de zircônio que pode ser utilizado para retirar íons césio de soluções radiotivas devido à sua capacidade de incorporação seletiva.

A despeito da abrangência das aplicações, a obtenção de compostos de intercalação, possibilita, em última análise, a investigação mais apurada das complexas interações que ocorrem nestes sistemas.

Neste trabalho, estudou-se a intercalação de compostos nitrogenados na matriz lamelar 2-carboxietilfosfonato de estanho (IV), as características dos compostos formados e o comportamento da matriz frente à estas intercalações.

Algumas hipóteses, baseadas no comportamento de intercalação para sistemas semelhantes ao aqui estudado, foram formuladas para este sistema:

- Existência de etapas de intercalação e, portanto, dependência do tempo para que as reações se completem;

- Aumento da distância entre os planos da lamela da matriz hospedeira para a acomodação das moléculas intercaladas.

Dentre os diversos objetivos específicos que foram definidos quando do início do trabalho de pesquisa consideram-se importantes:

- Reproduzir a síntese da matriz lamelar 2-carboxietilfosfonato de estanho(IV);
- Estudar as condições mais favoráveis para a ocorrência das reações de intercalação;
- Sintetizar compostos de intercalação a partir da matriz e das substâncias nitrogenadas;
- Caracterizar os compostos de intercalação através de técnicas de difratometria de raios-X, análise térmica, espectroscopias de Infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de varredura e análise química elementar;
- Idealizar um modelo estrutural para os compostos de intercalação;
- Fazer uma estimativa para o arranjo estrutural e volume de empacotamento dos compostos de intercalação.

O conjunto de dados apresentados neste trabalho representa os primeiros estudos sistemáticos de intercalação neste sistema e tem como objetivo geral a elucidação do comportamento intercalativo da matriz, suas interações com as moléculas intercaladas e os principais fatores que afetam estas reações.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 – Revisão Bibliográfica

Nesta revisão bibliográfica abordaremos aspectos relacionados às características dos materiais lamelares e aos processos de intercalação. Discutiremos a influência de fatores que podem afetar os sistemas de intercalação, bem como as condições necessárias para a ocorrência das reações e as perspectivas de aplicações para estes materiais e seus compostos.

2.1 – Materiais Lamelares

Os sólidos lamelares, também conhecidos como materiais bidimensionais, apresentam uma formação estrutural peculiar, na qual os átomos que os constituem estão arranados formando camadas ou lamelas empilhadas numa determinada direção do cristal. Tais materiais possuem espaços entre as lamelas que são passíveis de sofrer aumentos para acomodar espécies em seu interior.

Na figura 2.1, pode-se observar uma representação esquemática para os sistemas lamelares bidimensionais. Os espaços entre as camadas de átomos ou lamelas, são conhecidos como espaços ou distâncias interlamelares.

Normalmente representada por d , a distância interlamelar é definida como a distância característica entre os dois baricentros de duas lamelas adjacentes.

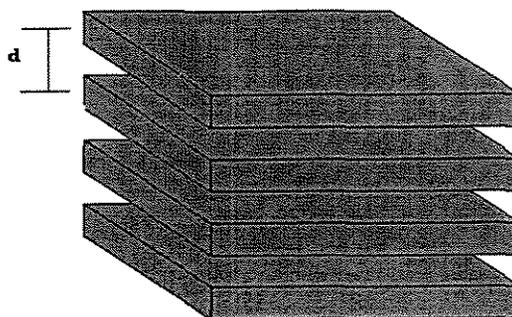


Figura 2.1 – Representação esquemática para sistemas bidimensionais

Uma característica marcante destes sólidos é o modo como os átomos que os formam estão interligados. ALBERTI & COSTANTINO (1996) descrevem que, do ponto de vista cristalográfico, redes de átomos planos estão presentes em todo sólido cristalino. No entanto, assume-se que os sólidos exibem uma estrutura lamelar somente quando as ligações entre os átomos do mesmo plano são muito mais fortes do que as interações entre os átomos dos planos adjacentes.

Neste sentido, os materiais lamelares possuem forças intralamelares, provenientes de ligações iônicas ou covalentes, muito mais intensas que as interlamelares advindas das interações por pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals.

Este arranjo de forças, característico para os materiais lamelares, atribui ao sólido um alto grau de anisotropia, promovendo a capacidade de troca iônica e a possibilidade de realização de reações de intercalação.

Diferentemente das estruturas zeolíticas, tais materiais não possuem estrutura rígida. Em razão disso, se uma quantidade suficiente de energia for fornecida, pode ocorrer uma distensão das lamelas tendo-se em vista que a distância interlamelar é um parâmetro que pode ser alterado pela natureza da espécie intercalada.

Dentre os materiais lamelares, o exemplo mais clássico é o grafite, cuja representação estrutural está mostrada na figura 2.2. A formação de compostos de intercalação, utilizando-se grafite como fase hospedeira, foi exaustivamente estudada. DRESSELLHAUS (1986) reúne vários estudos onde o grafite é usado em sistemas de intercalação.

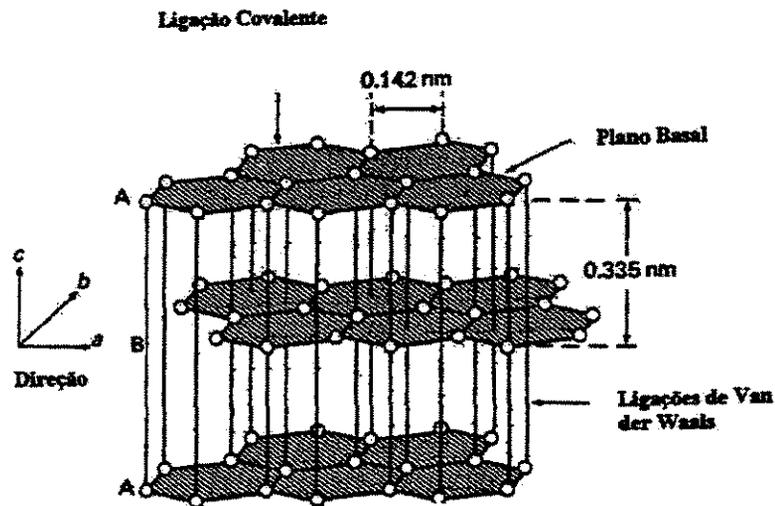


Figura 2.2 – Representação estrutural do grafite. Adaptada de AGUILA (1999)

Na classe de sólidos lamelares, incluem-se ainda as argilas, as β -aluminas, os dicalcogenetos, os óxidos e calcoletos de metais, os sais ácidos de metais tetravalentes e os seus derivados.

Nas seções seguintes, discutiremos o surgimento e algumas particularidades dos sais ácidos de metais tetravalentes tendo em vista que o sólido lamelar utilizado como fase hospedeira no presente trabalho é um derivado orgânico desta classe de materiais.

2.2- Histórico

A pesquisa de materiais alternativos foi incentivada pela necessidade da busca de trocadores iônicos com maior estabilidade às soluções fortemente ácidas e que, substituíssem, apropriadamente, os géis aluminosilicatos amorfos comercialmente disponíveis nas primeiras décadas do século XX.

Tal empenho conduziu à síntese de resinas orgânicas de troca iônica cujas características, possibilitaram o uso destes materiais até o advento da II Guerra Mundial.

CLEARFIELD(1988) relata que a introdução da tecnologia nuclear exigiu novamente, a adequação das propriedades dos materiais trocadores às altas temperaturas e radiações. Estas novas exigências, incentivaram os esforços de pesquisa que conduziram à

descoberta dos fosfatos para o uso como trocadores iônicos. Porém, a natureza amorfa dos materiais obtidos e sua grande facilidade de hidrólise em meio alcalino, dificultaram a adequação destes sólidos às necessidades requeridas e impediram sua ampla utilização .

O início dos estudos, de forma mais sistemática, voltados à química de fosfatos lamelares inorgânicos desenvolveu-se a partir de 1964 quando o primeiro membro deste grupo α -Zr(HPO₄)₂ foi obtido na forma cristalina por CLEARFIELD & STYNES (1964).

Os derivados orgânicos dos ácidos organofosfônicos foram sintetizados pela primeira vez na segunda metade da década de setenta. As primeiras sínteses destes materiais foram realizadas pelo método de precipitação direta e foram relatadas por YAMANAKA (1976) e YAMANAKA, TSUJIMOTO e TANAKA (1979).

As primeiras investigações sobre as propriedades de intercalação dos sais ácidos α -lamelares foram feitas por MICHEL & WEISS (1965-1967) durante a segunda metade da década de sessenta. Entretanto, neste período, os esforços de pesquisa estavam voltados essencialmente para a síntese de novos materiais e para o estudo de troca iônica . Em razão disso, outros estudos sobre intercalação destes sais não apareceram até meados da década seguinte.

Nos últimos anos, o interesse na química de intercalação destes sais tem aumentado, fato este devido ao melhor entendimento da estrutura e das propriedades destes compostos. Em vista disso, muitos trabalhos sobre as propriedades intercalativas destes materiais estão disponíveis na literatura. Cite-se, como exemplo, a pesquisa feita por GÕNI et al (1996) que relata a síntese, propriedades magnéticas e intercalativas de fosfatos lamelares, e os estudos realizados por ALONZO et al (1998) que verificaram o comportamento de intercalação de fosfatos lamelares de antimônio em sistemas possuindo aminas e amônia como espécies *convidadas*.

2.3 - Sais Ácidos de Metais Tetravalentes

Com a finalidade de introduzirmos as características de seus derivados orgânicos, faremos uma breve apresentação dos sais inorgânicos precursores.

Os sais ácidos podem ser obtidos em várias formas cristalinas, tendo estrutura fibrosa, lamelar ou tridimensional. Os sais ácidos com estrutura lamelar podem ser sintetizados de duas diferentes formas, usualmente conhecidas com α e γ . As formas β e δ também são conhecidas, embora os estudos sobre estes materiais sejam mais raros na literatura especializada.

Pertencentes ao extenso grupo de materiais lamelares, estes compostos possuem fórmula geral descrita por $M^{IV}(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$; onde M^{IV} , representa o metal tetravalente e X, representa P(fósforo) ou As(astato). ALBERTI & COSTANTINO (1982)

Os relatos sobre estudos destes materiais e de seus compostos de intercalação têm sido freqüentes. Recentemente, BORTUN et al (1999) estudaram e caracterizaram um novo sólido δ -lamelar com propriedades de troca iônica. FERRAGINA et al (1998,1999) relataram estudos com γ -lamelares. Outros estudos feitos por KIJAMA & SAKOH (1997) tratam da intercalação de n-alquilaminas em material γ -fosfato-fosfonato possuindo grupos orgânicos carboxietil.

Os sais ácidos lamelares são muito interessantes para utilização como trocadores iônicos para usos específicos, especialmente quando resinas orgânicas não podem ser empregadas dada à alta degradabilidade em certos sistemas reacionais. O uso destes sais como trocadores iônicos deve-se às propriedades peculiares destes materiais, tais como: seletividade por determinados cátions, alta solubilidade em soluções fortemente ácidas ou oxidantes, alta estabilidade térmica e resistência à radiação

Deste modo, o crescente interesse nestes sólidos e na formação de seus compostos de intercalação tem propiciado a constante síntese de novos sólidos lamelares e novas rotas de síntese para sistemas já conhecidos.

2.3.1 – Estrutura dos Sais γ Lamelares

Nos sólidos que apresentam estrutura do tipo γ , as densidades das cargas fixas são consideravelmente maiores do que para os α lamelares de idêntica composição. O efeito de bloqueamento dos sítios ativos num composto γ lamelar é, pelo menos, três vezes maior do que no correspondente α . Assim, a utilização de todos os sítios ativos é mais difícil do que nos sais α -lamelares e espera-se uma ocorrência de compostos com menor estequiometria.

No entanto, o impedimento estérico para difusão de moléculas polares dentro da estrutura γ é menor, e o processo de intercalação é usualmente mais rápido, especialmente no caso de moléculas de maior área de secção transversal.

Outra diferença marcante entre os materiais possuindo estruturas γ e α é que os primeiros apresentam distâncias interlamelares maiores e maior rigidez da lamela.

A estrutura dos materiais γ -lamelares foi elucidada somente em 1990 através da técnica de difração de raios-X do pó policristalino, em um estudo baseado no γ -TiP, enquanto que, a estrutura do correspondente α -lamelar já havia sido determinada por CLEARFIELD et al (1968).

2.3.2. - Sais Ácidos Lamelares com Estrutura Tipo α

Para se entender melhor a intercalação química dos α -lamelares, é preciso conhecer sua estrutura cristalina. Dos sais ácidos α -lamelares, o mais extensivamente investigado é o hidrogenofosfato de zircônio, usualmente obtido na forma monohidratada α -Zr(HPO₄)₂.H₂O. Este composto cristaliza segundo um sistema monoclinico e seus parâmetros de cela unitária são: $a=9,06 \text{ \AA}$, $b= 5,297 \text{ \AA}$, $c= 15,41 \text{ \AA}$ e $\beta= 101,71^\circ$.

A estrutura deste sal é composta por camadas de átomos de zircônio dispostos num plano e ligados através de grupos fosfonatos. Três átomos de oxigênio de cada fosfonato tetraédrico estão ligados à três átomos de zircônio de forma que cada átomo de Zr é octaédricamente coordenado por seis átomos de oxigênio de seis diferentes grupos fosfonatos. O quarto oxigênio de cada grupo fosfonato sustenta um próton que pode ser trocado por outro cátion sem qualquer alteração na estrutura da lamela.

Nesta estrutura, cada lamela pode ser considerada um macroânion planar $[\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_{2n}]^{2n-}$ cujas cargas negativa são balanceadas por uma quantidade equivalente de prótons ou outros cátions.

Uma vez que cada plano de átomos de zircônio está entre duas camadas de grupos fosfatos, cada macroânion possui duas superfícies de cargas fixas.

Devido às características estruturais, estes materiais são eficientes trocadores iônicos, além de permitirem a inserção de moléculas entre suas camadas, uma vez que, as forças entre elas são suficientemente fracas para permitirem expansões.

A conformação estrutural do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está representada na figura 2.3.

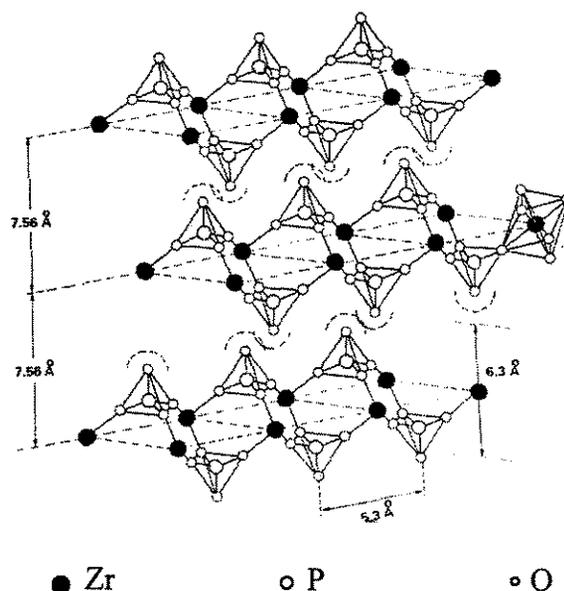


Figura 2.3 – Representação estrutural do sólido lamelar $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

As forças que cercam as camadas são essencialmente forças de Van der Waals. Entretanto, quando os prótons são trocados por outros contra-íons, as forças predominantes são provavelmente de ligações iônicas de macroânions adjacentes com contra-íons interpostos. A distância interlamelar depende do tamanho e hidratação do contra-íon. Este conjunto cria pequenas cavidades do tipo zeolíticas, interconectadas entre si.

2.4 – Derivados Orgânicos dos Sais Ácidos Lamelares

Os derivados orgânicos dos sais ácidos lamelares representam uma vasta diversidade de materiais. Estes derivados, cujas propriedades são semelhantes às dos sais inorgânicos lamelares, podem ser vistos como materiais inorgânicos com grupos funcionais orgânicos R ligados à superfície.

JUDENSTEIN & SANCHES (1996) destacaram que a formação de híbridos orgânicos-inorgânicos é uma alternativa criativa para obtenção de materiais com características não usuais e, devido à alta versatilidade dos processos sintéticos e à multiplicidade de combinações possíveis, os compósitos orgânicos-inorgânicos representam um amplo espectro de materiais avançados com aplicações em vários campos da ciência e tecnologia. ALBERTI (1996) destaca que é possível preparar um grande número de derivados orgânicos através da substituição dos grupos presentes nas superfícies dos cristais.

De acordo com a natureza do radical orgânico R , diferentes aplicações podem ser esperadas no campo da fotoquímica, catálise, separação cromatográfica, células combustíveis e reações *in situ*.

ALVES et al (1999) prepararam um nanocompósito orgânico-inorgânico através da polimerização *in situ* de anilina no interior do sólido hospedeiro lamelar α -Sn(HPO₄)₂ H₂O. O nanocompósito obtido apresentou a cadeia polimérica altamente linear. Uma grande vantagem de realizar-se reações de polimerização em ambientes confinados, é a obtenção de materiais com tamanho e ramificações de cadeia controladas permitindo um melhor domínio sobre as propriedades do polímero obtido. Neste sentido, MAIA et al (1999) também investigam as propriedades fotoeletroquímicas da polianilina sintetizada no interior do sólido lamelar α -SnPC.

MAIA et al (2000) discutem as vantagens de polímeros condutores obtidos pelo método *template* ou seja, reações do tipo hospedeiro-convidado onde o convidado é sintetizado no interior do sólido hospedeiro. Os autores ressaltam que pode-se obter um melhor desempenho destes materiais através de tais procedimentos de síntese, que permitem uma maior homogeneidade e estabilidade, além de propiciarem baixo índice de defeitos e maior organização das cadeias poliméricas. No estudo realizado, o compósito

SnPc/Fe/Polianilina foi obtido através da polimerização de anilina no interior do espaço interlamelar do hospedeiro α -SnPC. O híbrido obtido apresentou uma boa resposta fotoeletroquímica mostrando-se interessante para o uso como conversor de energia.

Acrescido à estas possíveis aplicações, a estrutura lamelar dos derivados orgânicos dos sais ácidos, permite o seu uso como agentes de intercalação. Deve-se observar no entanto que, para os compostos atuarem como materiais hospedeiros, é necessário que o radical orgânico R seja polar, caso contrário, a intercalação torna-se muito difícil ou mesmo impossível uma vez que a interação entre os grupos R e os hospedeiros potenciais seria muito fraca para suprir a energia requerida para a distensão entre as lamelas. Neste contexto, a presença de terminais polares ou ionogênicos como $N(CH_3)Cl$, OH $COOH$ ou SO_3H permite a intercalação de uma variedade de moléculas polares, ampliando a diversidade de materiais desta família de derivados .

DINES & DIGIACOMO(1981) sintetizaram uma série de derivados orgânicos lamelares através da reação de precipitação direta de derivados de fosfatos ou fosfonatos com soluções de metais tetravalentes e obtiveram compostos isoestruturais com área de sítio ativo comum a todos de aproximadamente 23 \AA^2 . Os compostos apresentaram grupos orgânicos pendentes com orientações aproximadamente perpendiculares dentro do espaço interlamelar e, mostraram-se hábeis para promoverem reações de intercalação.

Os derivados orgânicos dos sais ácidos lamelares apresentam-se, então, com a mesma estrutura bidimensional dos sais ácidos lamelares e têm recebido especial atenção nas últimas décadas, devido ao crescente interesse em suas aplicações. Tais materiais apresentam grandes vantagens quando comparados à sílica funcionalizada. Vantagens estas, decorrentes principalmente do elevado ordenamento apresentado, da densidade dos sítios ativos, da elevada superfície interna, da alta seletividade para alguns tipos de reações importantes e, principalmente, da alta estabilidade à temperaturas e à agentes oxidantes.

As características destes sólidos faz com que se tornem interessantes para o uso em diversas aplicações, tais como:

- Catalisadores, onde a estrutura altamente funcional destes compostos permite um bom desempenho da reação catalítica;
- Trocadores iônicos, visto que estes materiais possuem grande facilidade de trocar íons sem sofrer alterações em suas características estruturais. Esta propriedade está relacionada

com a presença de grupos ionogênicos terminais tais como SO_3H , COOH ou $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Devido à propriedade de troca iônica várias aplicações tornam-se possíveis nas áreas de purificação de óleos, de efluentes industriais contendo corantes, e, de soluções radioativas;

- Adsorventes, dada a elevada superfície interna que estes materiais apresentam, possuem eficiência como adsorventes e, devido à propriedade de seletividade de forma, estas estruturas são passíveis de serem utilizadas como peneiras moleculares;
- Formadores de compostos de intercalação. Neste caso, uma grande vantagem é que as características dos sistemas intercalados podem ser moduladas para aplicações específicas;
- Promotores de reações de polimerização *in situ* : o ambiente altamente organizado no interior dos espaços interlamelares, torna possível a obtenção de cadeias poliméricas mais organizadas e com tamanho e ramificações controlados. A possibilidade de controle destes parâmetros pode ser muito interessante no caso de polímeros condutores, nos quais a condutividade depende das ramificações da cadeia.

Deve-se observar que as características funcionais apresentadas por estes materiais estão relacionadas às suas estruturas bidimensionais e dependem dos grupos orgânicos presentes.

Os derivados orgânicos dos sais ácidos lamelares são materiais do tipo $\text{M}(\text{RPO}_3)_2$ e $\text{M}(\text{ROPO}_3)_2$, onde M, representa o metal e R, o grupo orgânico.

Diferentes rotas de preparação estão descritas na literatura. ALBERTI et al (1978) utilizaram um método de síntese no qual derivados orgânicos α lamelares são obtidos através da lenta decomposição de fluoro-complexos do metal IV na presença de ácidos fosfônicos ou ésteres fosfóricos adequados.

Os derivados orgânicos também podem ser obtidos pela reação direta de um sal do metal IV com ésteres alquilfosfóricos.

YAMANAKA et al (1976,1979) prepararam derivados orgânicos através da reação de óxidos de etileno e óxidos de propileno com γ -fosfato de zircônio. Os autores também relatam a obtenção destes materiais através da substituição dos grupos fosfonatos do γ -fosfato de zircônio por grupos ésteres fosfóricos.

SEGAWA & OZAWA (1999) obtiveram derivados orgânicos de fosfatos de zircônio reagindo uma solução aquosa do sal de Zr(IV) com ácidos organofosfóricos e, ao

estudarem a estrutura bidimensional dos compostos de fosfonatos de zircônio obtidos, relatam que, devido à estrutura lamelar, estes derivados podem ser utilizados como uma série de superfícies modificáveis, através da incorporação de grupos funcionais orgânicos.

A estrutura de fosfonatos orgânicos α -lamelares, sua síntese e caracterização foi estudada por MEDEIROS & ALVES (1992). Os autores publicaram a preparação de compostos lamelares do tipo $\text{Sn}(\text{RPO}_3)_x$, onde R = fenil, 2-carboxietil e $\text{Sn}(\text{ROPO}_3)_x$, onde R=dodecil. As reações de síntese destes compostos envolvem soluções ácidas de tetracloreto de estanho(SnCl_4) com os respectivos ácidos fosfônicos e ésteres fosfóricos. As distâncias interlamelares obtidas foram 13,87, 14,70 e 32,70 Å para os derivados com grupos orgânicos carboxietil, fenil e dodecil, respectivamente.

O composto com grupo carboxietil é o que apresenta maior densidade absoluta ($2,20\text{g/cm}^3$) dos compostos sintetizados.

Na seção seguinte, apresentaremos algumas características estruturais do derivado orgânico 2-carboxietilfosfonato de estanho (IV) baseado nos estudos feitos por MEDEIROS & ALVES (1991).

2.4.1 - Estrutura do Sólido Hospedeiro 2-carboxietilfosfonato de Estanho(IV)

A fase hospedeira, utilizada para a obtenção dos compostos de intercalação apresentados nesta dissertação, consiste no derivado orgânico α -lamelar conhecido como 2-carboxietilfosfonato de estanho (IV) simbolizado por α -SnPC.

A figura a seguir representa, de maneira idealizada, a estrutura cristalina do hospedeiro lamelar α -SnPC.

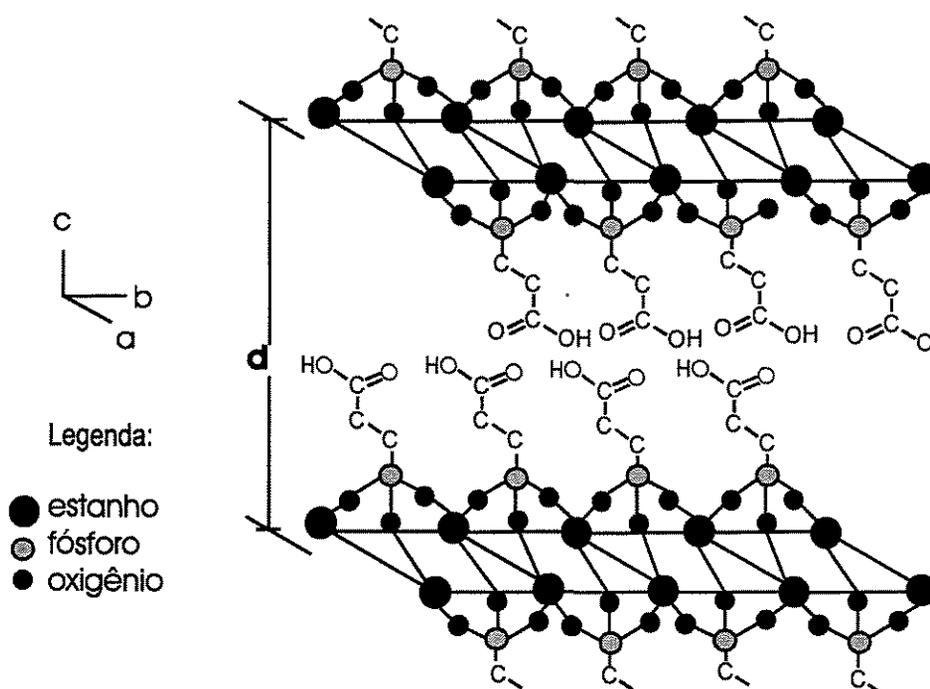


Figura 2.4 – Representação estrutural do sólido lamelar α -SnPC (Adaptado de MEDEIROS (1992)).

As camadas ou lamelas estão arranjadas paralelamente ao longo do eixo c. Os átomos de estanho, dispostos no plano, estão ligados através de grupos fosfatos. Três átomos de oxigênio de cada grupo fosfato estão ligados a três átomos de estanho. Deste modo, cada átomo de estanho é octaédricamente coordenado pelos átomos de oxigênio de três grupos fosfatos diferentes. A quarta posição do grupo fosfato está ligada ao grupo carboxílico voltado para o interior da lamela. Os prótons do grupo carboxílico podem ser trocados por outros cátions de maneira a permitir as reações de troca iônica ou intercalação.

As lamelas, empilhadas na direção c do cristal, possuem uma distância interlamelar que varia entre 13-15 Å.

A determinação experimental da distância interlamelar através da técnica de DRX aliada ao modelo proposto por KÖRNEY & SZIRTES (1984), utilizado para o cálculo do comprimento dos grupos funcionais pendentes entre as lamelas de derivados orgânicos, sustenta a estrutura idealizada proposta para o α -SnPC. No modelo proposto, fica definido que o espaço interlamelar disponível é suficiente para a acomodação dos grupos carboxílicos da parte orgânica do sólido sem que ocorra interposição entre os mesmos.

MEDEIROS & ALVES (1991) determinaram o valor de $23,1 \text{ \AA}^2$ para a área livre associada ao sítio ativo do sólido lamelar α -SnPC

Dada a importância do conhecimento estrutural dos sistemas lamelares, para o entendimento do comportamento e propriedades destes materiais, muitos estudos ocuparam-se com a investigação da estrutura destes sólidos. Pode-se citar, como exemplo, a pesquisa de ALBERTI, COSTANTINO & PEREGO (1986) que descreve sistemas de fosfitos e fosfatos-fosfitos de α -ZrP e os estudos feitos por DRUMEL et al (1996) que, utilizaram técnicas de XANES-EXAFS para investigar a estrutura de sistemas formados por fosfonatos de zinco e aminas intercaladas.

2.4.2 – Comportamento Térmico dos Derivados Lamelares

O estudo do comportamento térmico, além de prever a estabilidade destes compostos frente à temperatura, pode ser de grande utilidade para elucidar os aspectos relacionados à composição e à quantidade de água do composto.

MEDEIROS & ALVES (1994) estudaram o comportamento do sal ácido lamelar 2- carboxietilfosfonato de estanho IV, através de técnicas de análise termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) sob atmosferas de oxigênio e nitrogênio, e verificaram que o composto é termicamente estável até temperaturas próximas a 300°C . A decomposição do fosfonato inicia próxima aos 340°C e continua até 600°C . O conteúdo total de água presente no sal, determinado através da técnica de TGA, acusou a

quantidade de 2,4 moles de água por fórmula de composto. Para complementar os estudos térmicos, amostras do material foram tratadas na faixa de temperatura de 100 até 900⁰C e os produtos da decomposição foram identificados como sendo hidrogenofosfato de estanho $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$ na fase intermediária e, pirofosfato cúbico de estanho (SnP_2O_7), como produto final da decomposição.

No caso de compostos de intercalação, as técnicas de análises térmicas podem ser utilizadas para fornecer informações sobre a estequiometria destes materiais desde que, os eventos apresentem-se bem definidos de modo a permitir a exploração de dados quantitativos. Alguns estudos mostram a utilização de técnicas de análises térmicas para determinação de composição de intercalados. ALLONZO et al (1998), num estudo sobre intercalação de fosfato lamelar de antimônio com amônia e aminas, verificaram, através de dados de TG-DTA, efeitos endotérmicos relacionadas à perda de água e intercalantes do compostos e fizeram estimativas percentuais sobre a composição. As curvas TG-DTA também permitiram definir as temperaturas em que o composto libera os materiais intercalados, além de efeitos exotérmicos observados nas análises que foram relacionados à recristalização da fase hospedeira e eliminação de resíduos orgânicos .

A estabilidade térmica dos sólidos hospedeiros pode ser bastante afetada pela formação de compostos de intercalação. FERRAGINA et al (1998), ao estudarem o comportamento térmico do material resultante da cointercalação de γ -fosfatos de zircônio com diaminas e íons ródio, verificaram que quando o composto de intercalação é formado na presença de íons ródio, ocorre um decréscimo na temperatura de liberação das substâncias intercalantes. Dessa forma, a exemplo da presença de íons ródio no composto de intercalação, algumas substâncias podem funcionar como catalisadores da decomposição térmica do composto.

Com base nestas considerações, pode-se afirmar que a importância do estudo do comportamento térmico dos sais lamelares e seus compostos de intercalação reside na obtenção de informações sobre a composição, estequiometria e estabilidade térmica destas estruturas.

2.5 - Intercalação Química

Conforme descrito por WHITTINGHAM (1982), o termo intercalação química descreve a inserção reversível ou não, de espécies convidadas, no interior de estruturas lamelares hospedeiras, as quais mantêm suas características estruturais.

A característica essencial das reações de intercalação que torna o seu estudo interessante é que, as substâncias envolvidas nestas reações sofrem perturbações em suas propriedades geométricas, químicas, eletrônicas e ópticas. Assim, torna-se muito proveitoso a manipulação destas propriedades com o objetivo de se obter desses materiais um comportamento desejado, tornando-os apropriados para aplicações específicas.

As reações de intercalação ocorrem em fase heterogênea e sua reversibilidade irá depender da estabilidade relativa entre os compostos formados e a matriz precursora.

A ligação hospedeiro-convidado poderá ser do tipo Van der Waals, iônica e em alguns casos, metálica. As espécies convidadas podem ser trocadas por outras, sendo a troca iônica um fenômeno bastante comum em muitas destas estruturas.

Os fenômenos de intercalação e troca iônica estão intimamente relacionados. Em alguns sistemas, a capacidade de intercalação pode ser utilizada como rota para viabilizar fenômenos de troca iônica em sistemas onde estes encontram condições pouco favoráveis. CLEAFIELD & TINDWA (1979) estudaram a troca iônica de cátions possuindo diâmetros grandes devido à esfera de hidratação em hospedeiros α -ZrP e verificaram que a troca iônica é facilitada quando cadeias de alquilaminas são previamente intercaladas nestes materiais. A incorporação destas aminas promove a abertura das lamelas do trocador facilitando a posterior difusão dos íons, que teriam acesso dificultado aos sítios ativos devido ao confinamento do espaço interlamelar.

A formação de compostos de intercalação depende de condições favoráveis, relacionadas com a cinética e a termodinâmica. DOS REIS (1993) relata que o estudo da termodinâmica de intercalação é um aspecto que desperta interesse, uma vez que alguns dos compostos intercalados podem ser usados como dispositivos de armazenamento de energia, e exemplifica usando o caso do TiS_2 que tem sido empregado como cátodo em baterias de lítio.

Alguns aspectos energéticos, ligados às reações de intercalação, devem também ser considerados. A expansão das lamelas do material hospedeiro impõe um determinado consumo de energia. Esta energia pode ser minimizada pelo fenômeno de estágios que descreve a situação em que, no interior da estrutura do material lamelar, existem certas regiões totalmente preenchidas enquanto outras estão totalmente vagas. Assim, as moléculas convidadas podem se acomodar de forma mais estável e em estado de menor energia. Este modelo baseado na formação de estágios foi descrito por DAUMAS & HÉROLD (1969).

Assim, as intercalações podem ser vistas como resultado da competição entre a energia necessária para a abertura das lamelas e o ganho proveniente da formação do composto de intercalação.

AIROLDI & PRANDINI (1999) realizaram estudos das energias de intercalação envolvidas em sistemas de sulfatos ácidos férricos e uma série de alquilaminas. As energias de intercalação foram quantificadas através de técnicas calorimétricas.

Os compostos de intercalação têm suas propriedades dependentes dos efeitos sinérgicos que envolvem as interações entre a matriz hospedeira e a espécie convidada. Deste modo, constituem sistemas complexos cujas propriedades são fortemente dependentes das características anisotrópicas das matrizes hospedeiras. Estas características são causadas, principalmente, pela variação do tipo de ligação que ocorre ao longo do eixo do cristal em decorrência de existirem ligações covalentes no interior das lamelas e, ligações de natureza fraca, primordialmente do tipo Van der Waals entre as lamelas.

Assim, o efeito anisotrópico causado pela variação das forças ao longo do cristal origina fortes perturbações nas propriedades óticas, magnéticas e eletrônicas do sólido hospedeiro. O estudo dos compostos de intercalação preparados a partir a partir dessas matrizes hospedeiras, oferece uma única possibilidade de se estudar as modificações e perturbações de tais propriedades, que são induzidas pela introdução de diferentes espécies convidadas entre as camadas do sólido hospedeiro.

2.5.1 – Intercalação e Distância Interlamelar

É interessante examinar que a distância interlamelar aumenta com o aumento do tamanho dos contra-íons ou das substâncias interpostas entre as camadas dos sólidos hospedeiros. Vários estudos apontam neste sentido e, pode-se ter um melhor entendimento sobre a estrutura e propriedades destes sólidos lamelares analisando-se a variação da distância entre os planos lamelares frente à incorporação de moléculas convidadas.

A distensão do espaço interlamelar é afetada pelas características de flexibilidade do sólido *hospedeiro*. Sólidos com maior rigidez das lamelas necessitam sofrer uma distensão em toda a extensão da lamela para poderem acomodar moléculas convidadas. Neste caso, uma quantidade maior de energia de ativação é requerida para a reação de intercalação proceder. No caso dos sólidos com maior flexibilidade, o processo intercalativo pode ocorrer através de pequenas distensões do espaço interlamelar. Estas distensões iniciam-se nas extremidades da lamela e deslocam-se para as partes mais internas conforme procede a intercalação. Existem, entretanto, poucos estudos feitos com o objetivo de estimar a flexibilidade das lamelas. VOTINSKY & BENES(1991) fizeram estimativas sobre a flexibilidade de sólidos lamelares baseados na determinação cristalográfica. De acordo com os cálculos dos autores, as lamelas dos compostos de metais tetravalentes, apresentam-se razoavelmente flexíveis.

De forma geral, nota-se que ocorre um aumento do espaço interlamelar conforme aumenta o volume ou tamanho da cadeia da substância intercalada. Em alguns sistemas, porém, pode ocorrer uma diminuição da distância interlamelar. POOJARY & CLEARFIELD (1995) ao estudarem processos de intercalação coordenativa de alquilaminas em fenilfosfonatos lamelares de zinco, observaram que, a distância interlamelar do sólido diminui após a intercalação com propilamina. Os autores determinaram as estruturas dos intercalados através da técnica de DRX e o refinamento da solução foi feito através do método computacional de Rietveld. A diminuição do espaço interlamelar para o composto de propilamina foi atribuída ao reordenamento da estrutura da cela unitária. As estruturas dos intercalados e a coordenação do átomo de zinco são diferentes daquelas presentes no hospedeiro precursor embora, seja mantida a conformação bidimensional.

Sendo assim, a intercalação em alguns sistemas pode causar uma desestabilização da estrutura lamelar e, neste caso, o composto tende a sofrer uma desintercalação espontânea.

Considerando-se estes aspectos, as variações das distâncias interlamelares são de primordial importância para ter-se um melhor entendimento da estabilidade relativa dos sistemas, bem como das características de flexibilidade das lamelas dos sólidos hospedeiros e dos aspectos energéticos envolvidos. Conforme veremos, na seção 2.5.3, o estudo das distensões interlamelares fornece-nos ainda, esclarecimentos sobre os arranjos assumidos pelo composto intercalado.

2.5.2 - Incorporação de Amônia em Sais Ácidos Lamelares

Devido à presença de grupos ácidos $\equiv\text{P}-\text{OH}$ no interior do espaço interlamelar, os sais ácidos lamelares mostram alta tendência à incorporação de amônia. Estudos feitos para o α -fosfato de zircônio mostraram que a incorporação da amônia pelo $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ocorre via protonação da molécula de NH_3 .

Acredita-se que este mecanismo, via protonação, possa ser estendido para a formação de outros compostos a partir de sais lamelares ou seus derivados orgânicos com a intercalação de aminas e outras substâncias nitrogenadas.

2.5.3 – Sistemas de Intercalação de Aminas em Materiais Lamelares

Aminas, sendo bases de Brønsted, têm forte tendência a interagir de modo intenso com grupos ácidos $\equiv\text{P}-\text{OH}$. Deste modo, a intercalação de aminas em sais ácidos lamelares, tem sido exaustivamente estudada nos últimos anos.

Um dos aspectos esclarecidos por meio da formação de sistemas de intercalação de aminas em materiais lamelares é a importância da área livre vizinha a cada sítio ativo.

Sabe-se que compostos estequiométricos podem ser obtidos somente quando a área transversal da molécula a ser intercalada é menor que a área livre do sítio ativo.

Quando a secção transversal da molécula convidada excede a área livre, uma molécula ligada a um sítio ativo cobre parcialmente ou, completamente outros sítios ativos, de sorte que os sítios adjacentes não estarão disponíveis para receber outras moléculas. O fenômeno é usualmente conhecido como “efeito de cobertura”

Em sais ácidos lamelares, a área livre associada a cada sítio ativo, pode ser facilmente calculada assumindo-se que os sítios ativos em cada plano do macroânion estão arranjados no mesmo arranjo hexagonal das cargas fixas. Neste caso, a área livre é igual a $(a*b)/2$ onde, a e b referem-se às dimensões da cela unitária.

Para alquilaminas intercaladas no sólido α -Zr(HPO₄)₂.H₂O, por exemplo, a área da secção transversal da cadeia alquil é menor que a área livre dos sítios ativos na superfície dos macroânions, então, todos os grupos estão \equiv P–OH disponíveis para ligarem-se com aminas e a estequiometria do composto Zr(HPO₄)₂.A₂ formado é bem definida. CLEARFIELD & TINDWA(1979).

Outro aspecto interessante a ser investigado nos sistemas de intercalação é o arranjo assumido pelas substâncias intercaladas no interior do sólido hospedeiro. Estudos sistemáticos realizados utilizando-se cadeias de aminas com diferentes comprimentos permitem estabelecer o arranjo dos compostos de intercalação, tomando-se como parâmetro as variações das distâncias interlamelares. Basicamente, estimativas a respeito do número de camadas intercaladas no espaço interlamelar e definições das configurações assumidas pelas cadeias de aminas no interior do sólido lamelar, são feitas a partir de um gráfico que relaciona a distância interlamelar e o número de átomos de carbono presentes nas cadeias das n-alquilaminas.

O aumento máximo da distância interlamelar esperado para a formação de uma monocamada da cadeia n-alquil com configuração *trans* é 1,27 Å para cada átomo de carbono acrescido à cadeia da amina. Desta forma, um aumento maior está relacionado à formação de bicamadas de moléculas intercaladas entre as lamelas do sólido.

Estudos sistemáticos de compostos intercalados com aminas mostram que, normalmente, as cadeias das aminas estão inclinadas em relação ao plano da lamela e, na maioria dos casos, estão colocadas como bicamadas. A seguir, com o objetivo de focar o assunto de forma abrangente e evolutiva, apresentaremos uma série de estudos que levaram em consideração os arranjos estruturais dos híbridos formados.

ALBERTI et al (1989) estudaram o sistema de intercalação do fosfato-fosfito de zircônio em aminas e verificaram que a intercalação ocorre em estágios. Neste sistema, as aminas posicionam-se paralelamente às camadas do sólido hospedeiro num primeiro estágio e, posteriormente, inclinadas 37° em relação ao plano da lamela. No estudo, o sistema foi comparado com o comportamento de intercalação do sólido de fosfato de zircônio e aminas. Neste caso, o empacotamento também ocorre em bicamadas, porém, as aminas posicionam-se em ângulos de 55° em relação ao plano da lamela.

MENENDEZ et al (1990) fizeram estudos sobre compostos de intercalação de n-alquilaminas ($n_c = 1-9$) em α -fosfato de titânio. Nestes compostos, as moléculas intercaladas formam bicamadas entre as lamelas do hospedeiro e posicionam-se com as cadeias carbônicas inclinadas de 59° em relação ao plano da lamela.

Entre os vários estudos que modelaram as conformações de sistemas de intercalação, temos o estudo feito por ZHANG et al (1993) no qual os autores realizaram a intercalação sistemática de alquilaminas em fosfonatos de cobre lamelar e obtiveram diferentes graus de incorporação para o composto de metilfosfonato de cobre e fenilfosfonato. Os autores mostraram que as cadeias das aminas estão empacotadas como duplas camadas com um ângulo de 53° em relação ao plano da lamela.

GULIANTS, BENZIGER & SUNDARESAN (1994) estudaram a formação de compostos de aminas alifáticas utilizando a estrutura lamelar hidrogenofosfato de vanadil como fase hospedeira. Os compostos obtidos formaram bicamadas de intercalantes com inclinações de aproximadamente 60° em relação aos planos da lamela.

ZHANG, SCOTT & CLEARFIELD (1995), em seus estudos de compostos onde aminas primárias ($n_c = 3-8$) são intercaladas em hospedeiros de fenilfosfonatos de zinco desidratado e monohidratado, mostram que as distâncias interlamelares frente ao número de átomos de carbono da cadeia das aminas resulta numa linha com inclinação de $1,24 \text{ \AA}$. Como a inclinação da reta é menor que $1,27 \text{ \AA}$ por grupo CH_2 , as cadeias das aminas, neste sistema, estão empacotadas como monocamadas com inclinação de 78° em relação ao plano da lamela. Poderia ser admitido também, a possibilidade de configurações de duplas camadas de aminas com um ângulo de 29° , entretanto, empacotamentos com ângulos pequenos são pouco prováveis nestes sistemas.

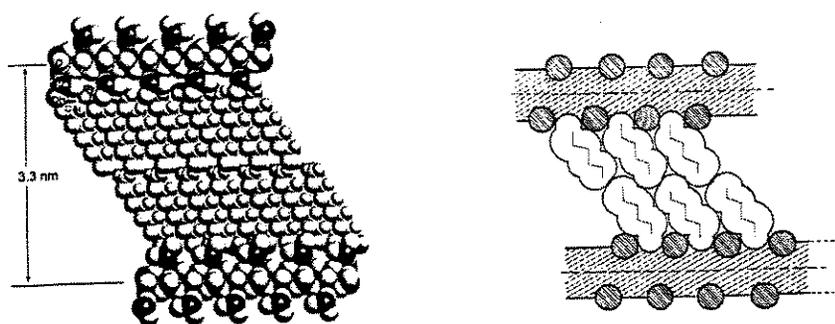
TAKENAKA et al (1996) estudaram a intercalação de alquilaminas com ($n_c = 1-16$) em α -bis hidrogenofosfato de estanho. As soluções de aminas foram dissolvidas em água ou benzeno e colocadas em contato com a fase hospedeira. Neste sistema, a distância interlamelar dos intercalados aumenta com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alquil da amina. O ângulo de inclinação da reta obtida, ao traçar-se o gráfico da distância interlamelar frente ao número de átomos de carbono da cadeia alquil, indica que as moléculas de amina formam uma dupla camada entre as lamelas do composto e estão inclinadas de aproximadamente 67° em relação ao plano da lamela.

GÖNI et al (1996) também verificaram a formação de bicamadas de alquilaminas com inclinações de 53° em relação ao plano da lamela do sólido $\text{HNiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Estudos feitos por RAMACHANDRAM et al (1996) trataram de sistemas de intercalação de dióxidos lamelares de níquel e cobalto com organocátions. A distância basal dos intercalados híbridos sugere a formação de bicamadas de ânions alquil e monocamadas de anilina entre as galerias do sólido hospedeiro. Os óxidos de níquel e cobalto apresentam importância tecnológica dada sua capacidade de armazenamento de energia e são utilizados como baterias com base na propriedade de oxidação reversível e liberação dos íons lítio.

KIJIMA et al (1997) estudaram a incorporação de alquilaminas ($n_c = 2-10$) por derivados de zircônio à temperatura ambiente e verificaram que alquilaminas com $n_c = 4$ formam uma fase intercalada na qual as moléculas de aminas estão arranjadas em bicamadas com eixos perpendiculares às lamelas. Enquanto que, as aminas de cadeias menores não puderam estabelecer-se no espaço interlamelar. A incorporação da amina, aumenta com o aumento do número de átomos de carbono para $n_c \geq 6$ até atingir o valor constante de 0,32 por fórmula peso de amina.

A figura 2.5 mostra sistemas onde as cadeias de alquilaminas estão colocadas como bicamadas entre as lamelas da fase hospedeira e inclinadas em relação ao plano da lamela. Este tipo de conformação estrutural representa a maioria dos sistemas intercalados envolvendo aminas e sais ácidos lamelares.



Figuras 2.5 – Arranjos de cadeias alquilaminas intercaladas em estruturas hospedeiras bidimensionais.

KIJIMA et al (1997) estudaram o comportamento de diaminas intercaladas na fase hospedeira 2-carboxietilfosfonato fosfato de titânio. O estudo mostrou que moléculas de aminas estão arranjadas como monocamadas e seus eixos formam ângulos de 54° ou 67° em relação à camada inorgânica.

NAKAMURA et al (1998) prepararam compostos de intercalação com n-alquilaminas e n-alquildiaminas utilizando γ -fenilfosfonato fosfato de zircônio. Em seu estudo, os autores observaram que o espaço interlamelar sofre um incremento linear para cada carbono presente na cadeia da n-alquilamina até $n_c = 12$ e, para aquildiaminas apenas duas das aminas utilizadas causaram aumento na distância interlamelar após intercalação. Em ambos os casos, o aumento da distância interlamelar indica a formação de monocamadas entre as lamelas.

FERRAGINA et al (1999), em seus estudos de intercalação com γ -fosfatos de zircônio e diaminas aromáticas, mostraram que todas as diaminas foram intercaladas como camadas monomoleculares inclinadas. Suas conclusões foram baseadas na pequena distensão das lamelas, da ordem de 2Å que, sugere que as aminas não estejam intercaladas em ângulos retos em relação às lamelas da fase hospedeira.

ESPINA et al (1998b) estudaram a intercalação de aminas não lineares em γ -fosfato de titânio através da exposição da fase hospedeira ao vapor de aminas. Os compostos de intercalação obtidos apresentam mono ou bicamadas de intercalante em relação à fase hospedeira dependendo da natureza do intercalante utilizado para a formação do composto.

AIROLDI & NUNES (1999) estudaram a intercalação de aminas aromáticas heterocíclicas em α -hidrogenofosfato de titânio e, verificaram que três das bases utilizadas formaram monocamadas nos espaços interlamelares e orientaram-se numa posição perpendicular em relação às camadas inorgânicas da matriz e, duas outras bases posicionam-se inclinadas ao plano da lamela.

BISWAS, HABIB & ALI (2000) estudaram intercalação de aminas primárias ($n_c=3-16$) em composto lamelar derivado do γ -fosfato de zircônio. As distâncias interlamelares dos híbridos anidros crescem linearmente com o número de átomos de carbono das aminas primárias e um efeito *par/ímpar* foi observado. ALBERTI et al (2000) estudaram o processo intercalativo de alquilaminas no mesmo sistema de γ -fosfato de zircônio e também observaram o aumento linear da distância interlamelar com o comprimento na cadeia alquil. Os estudos não estabeleceram o arranjo estrutural específico das aminas no espaço interlamelar porque o modelo proposto admite mais de uma possibilidade.

Semelhante ao comportamento geral apresentado pelos sistemas intercalativos formados entre fosfatos e fosfonatos lamelares e aminas, o sistema de intercalação de alquenodíols ($n_c = 3-16$) em fosfatos de vanadil e nióbio, estudado por MELANOVA, BENES & ZIMA (2000) mostrou a formação de bicamadas dos intercalantes com cadeias alifáticas formando um ângulo de 70° em relação ao plano da lamela.

Os arranjos preferencias assumidos pelos sistemas de intercalação estão diretamente ligados à fatores como: forças intermoleculares, distâncias interlamelares da fase hospedeira, tamanho da molécula intercalante, área livre associada à cada sítio ativo da fase hospedeira, flexibilidade da cadeia da molécula hospedeira e energia necessária à distensão das camadas do sólido para cada sistema.

Desta forma, com base nos parâmetros de aumento dos espaços interlamelares para diferentes comprimentos de cadeia de amina intercalada, é possível estabelecer o arranjo estrutural assumido por estes sistemas após os processos de intercalação.

2.5.4 - Efeito Par-ímpar e Efeito de Cristalinidade

Alguns autores observaram uma forte dependência entre a conformação assumida pelas cadeias de aminas no interior de sólidos lamelares e o número, par ou ímpar, de átomos de carbono presentes na cadeia da amina. Os dados obtidos para estes sistemas revelaram, adicionalmente, um melhor ordenamento para compostos específicos.

KIJIMA et al (1998) observaram este efeito *par/ímpar* ao estudarem o sistema de diaminas ($n_c = 2-10$) na formação de compostos de intercalação utilizando-se o sólido 2-carboxietilfosfonato fosfato de titânio como fase hospedeira. O estudo de KIJIMA et al (1998) mostrou que as moléculas de aminas estão arranjadas como monocamadas e seus eixos formam ângulos de 54° ou 67° em relação à camada inorgânica do sólido hospedeiro. Neste sistema, diaminas possuindo $n_c \geq 7$, mostram tendência à assumirem inclinações de 67° , no caso de n_c par e, inclinações de 54° , no caso de n_c ímpar. Enquanto que, para diaminas com cadeias menores, o ângulo de 54° ocorre para cadeias com $n_c = 3, 4$ e 5 e o ângulo de 67° ocorre para a diamina com $n_c = 2$. Para o sistema intercalado com diamina possuindo 6 átomos de carbono, ambas as conformações foram observadas.

Além da conformação, particularidades também foram verificadas em relação ao ordenamento de alguns dos compostos formados. Neste contexto, observou-se picos de difração de raios-X muito estreitos que sugerem a formação de intercalados mais ordenados no caso de compostos com octano ($n_c = 8$) e decano ($n_c = 10$) diaminas intercaladas. Enquanto que, as outras diaminas resultaram em compostos possuindo baixo ordenamento e apresentando mais de uma fase intercalada.

Os resultados obtidos para o sistema do sólido lamelar de titânio, foram comparados com os estudos feitos para o sistema no qual se utilizou o sólido lamelar 2-carboxietilfosfonato fosfato de zircônio e diaminas. No sistema ulterior, foi observado, um maior ordenamento para os compostos formados com cadeias carbônicas possuindo $n_c = 9$ e $n_c = 10$. Adicionalmente, foram observadas diferentes inclinações da cadeia alquil.

A exemplo do sistema do sal de titânio, o sistema do zircônio também apresentou dois grupos com conformações distintas para os híbridos intercalados, que também mostram-se afetados pelo efeito *par/ímpar*.

Salvo as similaridades entre os dois sistemas, as inclinações assumidas para as cadeias alquil e os efeitos de maior ordenamento diferem para cada sistema. KIJAMA et al (1998), assumem que estas diferenças estão relacionadas ao caráter estrutural e à compacidade de cada sólido hospedeiro. Deve-se notar que o sólido de titânio apresenta uma estrutura 10% mais compacta e têm área livre de 21,6 Å enquanto que, no sólido de zircônio, a área livre por sítio ativo é de 24 Å².

Para o sistema de organofosfatos de vanadil com alquilaminas GENDRAUD, DE ROY & BESSE (1996) também verificaram uma dependência da conformação das aminas intercaladas com o número par ou ímpar da cadeia alquil.

Com base nestes aspectos, é possível visualizar a complexidade destes sistemas e o vasto número de variáveis, resultantes da sinergia das interações entre fase hospedeira e espécie convidada, responsáveis pelas características do composto formado.

2.5.5 – Intercalação e Água Interlamelar

A água, presente entre as lamelas dos sólidos bidimensionais, desempenha um papel fundamental nas reações de intercalação. A perda de água do sólido hospedeiro pode representar uma maior facilidade à intercalação ou, até mesmo, uma desestabilização do composto.

Dependendo do volume de hidratação do composto, por exemplo, existe uma maior ou menor tendência de expansão das lamelas do sólido hospedeiro nos processos intercalativos.

Os sais ácidos lamelares apresentam uma forte tendência à hidratação. Em vista disso, a água pode ser considerada como a mais comum molécula polar presente no espaço interlamelar.

Uma forma de observarmos o papel da água nos sólidos lamelares é através da hidratação dos compostos possuindo, entre as lamelas, contra-íons de diferentes diâmetros.

Estudos realizados utilizando-se fosfatos de zircônio α -Zr(HPO₄)₂, contendo contra-íons metálicos com diferentes diâmetros, como fase hospedeira para a intercalação

de moléculas de água mostraram que o aumento da distância interlamelar depende de certos fatores, tais como:

- **O íon trocado:** no caso de uma molécula de $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com lítio intercalado em todos os sítios ativos, quando um mol de água é incorporado, ocorre um ligeiro aumento (Δd) na distância interlamelar. Se o íon intercalado tiver um diâmetro maior, por exemplo no caso do Rb, o valor Δd é praticamente zero. Disto decorre que o rubídio, ao ser intercalado no sólido, aumenta o espaço interlamelar de modo que as moléculas de água podem ser incorporadas sem qualquer alteração dos parâmetros estruturais do composto. Por outro lado, a incorporação dos íons lítio não distende as lamelas suficientemente para receber outras moléculas sem aumentar a distância interlamelar.
- **A disponibilidade de sítios ativos:** se a troca iônica for parcial, ou seja, no caso em que nem todos os sítios ativos do composto lamelar estão preenchidos com os átomos do metal, existe uma maior tendência de aumento da distância interlamelar com a hidratação.

Quando a intercalação do metal é completa, a manutenção da distância interlamelar com a incorporação de água ocorre provavelmente porque a expansão sofrida na distância interlamelar já é suficiente para acomodar as moléculas de água. Por outro lado, quando a intercalação é parcial, a distância interlamelar aumenta ao hidratar-se o sal.

Desta forma, a manutenção das distâncias interlamelares, não pode ser considerada uma evidência de que não houve intercalação e sim de que a mesma pode ter ocorrido sem a respectiva distensão das lamelas, significando que já existia espaço suficiente na estrutura para que as moléculas convidadas fossem acomodadas.

No caso de aminas volumosas, a difusão através do material intercalado pode ser muito lenta e, nestes casos, a perda da água de intercalação da fase hospedeira pode facilitar a intercalação, uma vez que cria sítios vazios que podem ser ocupados por moléculas convidadas. ZHANG, SCOTT & CLEARFIELD (1995) observaram que distância interlamelar pode também diminuir pela desidratação do composto; como exemplos, tem-se o caso dos sólidos metil fosfonatos divalentes de magnésio, cobalto e zinco que, sofrem uma redução de aproximadamente 1,8 Å do espaço interlamelar após a perda da água de intercalação. Neste caso, o decréscimo da distância interlamelar é resultante da acomodação do grupo metil no espaço livre deixado pela perda de água. Já para os sólidos de fenilfosfonatos de cobalto, magnésio e zinco, não é observada redução do espaço

interlamelar pela desidratação da fase hospedeira. Este fato é atribuído ao volume do grupo fenil que não pode reacomodar-se após a perda de água. Contudo, este espaço vazio é facilmente acessado por outras moléculas.

Em alguns sistemas, a perda de água de intercalação causa uma reestruturação que pode resultar num decréscimo em uma das dimensões da cela unitária, aumentando o espaço interlamelar após a desidratação.

BIDEAU et al (1993) observaram a ocorrência de um rearranjo estrutural após a desidratação e remoção da água interlamelar para o sólido $\text{Cu}(\text{O}_3\text{PR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde R é um grupo fenil ou um derivado orgânico de cadeia linear.

Estudos feitos por DRUMEL et al (1996) relatam que no composto de fosfonato de zinco $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, a perda de água de coordenação pode conduzir à uma distorção na estrutura do sítio ocupado pelo átomo de zinco. Tal fenômeno pode causar a desestabilização da estrutura.

Da discussão acima, fica estabelecido a influência das moléculas de água presentes nos sólidos lamelares nos processos intercalativos destes materiais.

2.5.6 – Condições Necessárias à Reação de Intercalação

A formação de compostos de intercalação a partir de sais ácidos lamelares, depende do estabelecimento de algumas condições favoráveis como, por exemplo, a acessibilidade aos sítios ativos da molécula hospedeira.

O tamanho da molécula intercalada e a rigidez da estrutura cristalina do sólido hospedeiro, também devem ser levados em conta para que uma reação de intercalação seja levada a efeito. No caso de intercalações com intercalados que são bases de Lewis, o parâmetro pK_a , que representa o logaritmo negativo da constante de dissociação ácida (K_a), deve ser considerado.

Alguns estudos relatam que as espécies para serem intercaladas devem ter um $pK_a > 2,8$. Outros estudos afirmam que este valor deve ser pelo menos igual a cinco. Todavia não é uma regra e, existem outros fatores que podem ser determinantes.

Na tabela 2.1 estão dispostos os valores de pK_a para amônia e aminas, mostrando que estas substâncias são bastante favoráveis às reações de intercalações com sais ácidos lamelares. Os parâmetros de pka apresentados na tabela foram estabelecidos para a temperatura de 25°C. A referência utilizada foi Handbook of Chemistry and Physics, AMBROSE et al (1995).

Tabela 2.1 – Índices de basicidade

Substância	pKa	Substância	pKa	Substância	pKa	Substância	pKa
Amônia	9,25	Butilamina	10,77	Heptilamina	10,67	Dodecilamina	10,63
Benzilamina	9,33	Hexilamina	10,56	Decilamina	10,64	-----	-----

A coordenação do metal também é um fator relevante. Para os fosfonatos de zircônio, em cujo sistema o átomo do metal é coordenado por seis átomos de oxigênio, a intercalação de bases de Lewis não é possível caso a porção orgânica não esteja propriamente funcionalizada.

Para os derivados dos fosfatos de zircônio, sem qualquer tipo de grupo hidroxil, a incorporação não é possível e a distância interlamelar da fase hospedeira permanece inalterada.

No caso do sólido organofosfonato de zircônio e derivados de fosfatos de zircônio contendo dois grupos funcionais diferentes, moléculas orgânicas são incorporadas através de um comportamento elétron-par-doador se, pelo menos, algum dos grupos funcionais da matriz do fosfato de zircônio for o grupo hidroxil.

Com base nestas observações, são extraídas duas condições preliminares para a incorporação de moléculas nestes sistemas ser possível:

- 1 - A fase *hospedeira* deve conter um grupo hidroxil, no qual a ligação O-H possa ser polarizada;
- 2 - As moléculas convidadas devem possuir um próton receptor ou par elétron doador.

Das condições acima fica evidenciado que, nestes sistemas, a reação de intercalação pode ser considerada como uma reação do tipo ácido-base de Brønsted.

Para que o próton do grupo funcional do hospedeiro seja transferido para ionizar a molécula a ser intercalada, é necessário que sejam rompidas as pontes de hidrogênio entre as camadas da fase hospedeira.

Para os sistemas que apresentam dificuldades nas reações de intercalação, podem ser utilizados alguns procedimentos estratégicos para se obter materiais intercalados. Como exemplo, tem-se a intercalação de azul de metileno em fosfatos lamelares, estudada por DANJO et al (1997). Segundo os autores, a reação de intercalação do azul de metileno, não foi possível de ser realizada diretamente em fosfatos lamelares mas, quando o material é intercalado com o auxílio de butilamina, o processo de intercalação com azul de metileno tornou-se viável.

2.5.7 – Mecanismo de Intercalação

Os primeiros estudos propondo modelos de mecanismo para reações de intercalação foram realizados para sistemas utilizando-se grafite como fase hospedeira.

O modelo de Hoolley demonstrou que a intercalação é determinada pela adsorção das moléculas *convidadas* no plano basal do sólido *hospedeiro* e, admitiu a existência de estágios ou etapas de intercalação.

Estudos propostos por Daumas e Hèrold também definem um modelo possuindo estágios de intercalação. Este modelo foi sustentado através de dados experimentais de intercalações do sistema FeCl_3 /grafite. BARTLETT E MCQUILLAN (1982).

Este conjunto de modelos propostos descreve a intercalação para sistemas de grafite admitindo que o mecanismo envolve basicamente a adsorção de moléculas *convidadas* sobre o plano basal e a transferência de elétrons entre “*hóspede-hospedeiro*” e, admite a existência de etapas no processo de intercalação.

Para sistemas de intercalação envolvendo fosfatos e derivados, o caso mais estudado é o do sólido α -ZrP.

ALBERTI, COSTANTINO & MARMOTTINI (1989) estudaram o mecanismo para sistema de fosfato-fosfito de zircônio. A força dirigente, reação ácido-base, para a

intercalação de aminas em hospedeiros lamelares é mostrada na equação [2.1] onde R representa a parte orgânica da cadeia alquil. Então:



O processo de intercalação ocorre em etapas semelhantes às observadas nos processos de troca iônica. Desta forma, o arranjo final das moléculas convidadas no interior do espaço interlamelar é alcançado em estágios nos quais as camadas da fase hospedeira progressivamente expandem-se para acomodar uma crescente quantidade de aminas que vão sendo incorporadas ao material sólido.

As aminas primeiramente expandem as camadas do sólido aumentando o espaço interlamelar o suficiente para acomodarem-se paralelamente às camadas da fase hospedeira. Conforme aumenta a quantidade de amina incorporada, as camadas do sólido são forçadas à maiores distensões para acomodar outras cadeias de aminas. Estas, por sua vez, posicionam-se inclinadas em relação ao plano da lamela conforme diminui o volume interno disponível entre as camadas.

Segundo descrito pela equação 2.1, a intercalação de aminas nos sais lamelares ocorre através da protonação das aminas pelos átomos de hidrogênio dos grupos fosfatos, sendo a reação dirigida pela interação ácido-base entre o grupo amino e o grupo terminal do fosfato.

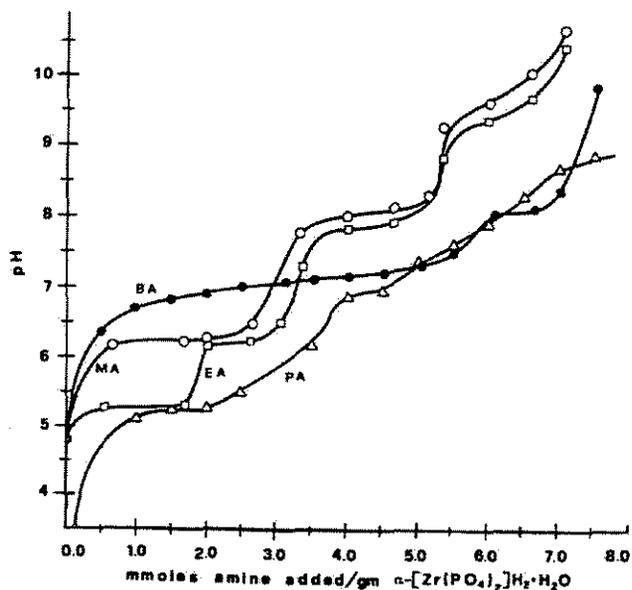
A energia requerida para expansão das lamelas é suprida pela formação de novas ligações, fazendo com que a protonação da amina intercalada usualmente ocorra como uma reação exotérmica.

Vários outros estudos foram feitos buscando esclarecer o mecanismo de intercalação química de aminas em fosfatos e fosfonatos lamelares. KÖRNYEI & SZIRTES (1984) discutem as razões químicas para o mecanismo de intercalação para fosfatos de zircônio e aminas e também assumem o processo de intercalação como uma reação ácido base em fase heterogênea. ALBERTI & COSTANTINO (1984) fizeram estudos relacionados aos aspectos envolvidos nos mecanismos de intercalação para fosfatos lamelares e derivados.

Comumente, os monitoramentos de reações de intercalação de aminas em hospedeiros lamelares são feitos através de curvas de titulação potenciométrica. Nos

sistemas utilizados, soluções aquosas das substâncias intercaladas foram tituladas sobre o sal lamelar e monitoradas durante todo o processo de intercalação.

Na figura 2.6 observa-se o comportamento de sistemas de intercalação de diferentes aminas frente à titulação potenciométrica.



● Butilamina ○ Metilamina □ Etilamina △ Propilamina

Figura 2.6 – Curvas de titulação potenciométrica do sistema α -ZrP com a intercalação de diferentes aminas. Adaptada de WHITTINGHAM (1982).

A obtenção da curva de titulação potenciométrica é útil para deduzir a capacidade de saturação da matriz e estudar o mecanismo de intercalação e, aliada aos dados da difratometria de raios-X permite esclarecer os diferentes arranjos assumidos pelas cadeias ao longo do processo.

Pode-se concluir da figura 2.6, que existem patamares bem definidos onde mantêm-se estável o pH da solução reagente, mesmo com a adição de alíquotas da solução de alquilamina. Os estágios, ou patamares, estão relacionados com as diferentes quantidades de energia requeridas para as diversas aminas preencherem a região interlamelar. Assim, antes do composto assumir a composição final, com todos os sítios ativos sendo ocupados pelas moléculas convidadas, muitas fases estáveis são formadas e as

quantidades de amins que compõem estas fases, dependem de características como pK_a e tamanho de cadeia da alquilamina.

Os resultados de DRX confirmaram que os patamares na curva de titulação correspondem à diferentes graus de incorporação de amins ou fases de transição entre os níveis de intercalação e, com base nestes dados, ficou estabelecido que o processo de intercalação ocorre em etapas. Cada etapa conduz à formação de um composto de intercalação que difere dos outros no conteúdo de amina intercalada e na orientação das cadeias das amins no interior do espaço interlamelar.

ALBERTI & COSTANTINO (1984), em estudo de revisão sobre intercalação de fosfatos de α -ZrP e derivados orgânicos, explicam o mecanismo de reação de intercalação empregando o modelo do limite ou fronteira móvel. Os autores consideram que, ao adicionar-se gradualmente uma solução aquosa de etilamina sobre uma suspensão do sólido α -ZrP, a atividade do próton na região interlamelar é, inicialmente, muito maior do que na solução aquosa e existe uma forte tendência da amina difundir-se na região interlamelar onde será protonada. Entretanto, para permitir a entrada de amins de longas cadeias, uma porção da região precisa ser expandida. Então, para manter um aumento mínimo da distância interlamelar, o arranjo inicial das cadeias é paralelo às camadas do sólido. Assim, o aumento da distância interlamelar é, inicialmente, quase independente do tamanho da cadeia de amina.

Os autores demonstraram que, numa segunda etapa, torna-se necessário uma distensão maior das lamelas para permitir a entrada de novas cadeias de amina. Este processo requer uma quantidade definida de energia de ativação. Sendo assim, a taxa inicial de incorporação de amins seria baixa, uma vez que a energia do sistema estaria sendo empregada na abertura das lamelas do sólido hospedeiro. Entretanto, após um tempo de indução, um considerável aumento na taxa de incorporação é observado sugerindo que o processo é autocatalisado pela incorporação inicial de amina. Este comportamento pode ser explicado pela geração de uma fronteira móvel sobre o sólido intercalado e, este modelo, explica de forma satisfatória os comportamentos de intercalação observados experimentalmente.

O mesmo conceito de fronteira móvel já havia sido empregado para explicar o processo de troca iônica nos sólidos lamelares.

CLEARFIELD & TINDWA (1979) no estudo do sistema do α -fosfato de zircônio com butil e propilamina também observaram que a intercalação da amina ocorre primeiramente com a acomodação das mesmas paralelamente às camadas de hospedeiro devido à ausência de impedimento estérico na fase inicial. Porém, no decorrer da reação, o aumento no “carregamento” da amina acarreta uma variação em sua posição no sólido, até ser atingido o “carregamento” máximo quando então, as aminas posicionam-se em duplas camadas.

O fenômeno de aumento de volume do material hospedeiro é também observado pelos pesquisadores durante a titulação de n-propilamina sobre o hospedeiro e foi verificado que ocorre quando a quantidade de amina adicionada é igual a quantidade necessária para causar a saturação da metade dos grupos de fosfatos do trocador. Sob estas condições, e neste estágio de intercalação, o difratograma de raios-X revela um material amorfo, entretanto, continuando-se a adição da amina, a análise do DRX mostra novamente o perfil de um material cristalino.

O estudo constatou ainda, que a adição de n-propilamina causa primeiramente uma esfoliação macroscópica dos cristais que então assumem o aspecto de um gel. Muito provavelmente, este fenômeno é devido ao efeito cooperativo do caráter hidrofílico do grupo $\equiv\text{P-O}^-$ e NH_3^+ e do caráter hidrofóbico da cadeia alquil. Na seção seguinte, são feitas algumas considerações à respeito do fenômeno de esfoliação.

2.5.8 – Esfoliação e Coloidização da Fase Hospedeira

Durante o processo de intercalação de aminas em estruturas lamelares ocorre, em alguns sistemas, uma certa delaminação da fase hospedeira formando camadas individuais e cineticamente independentes.

ALBERTI, CASCIOLA & COSTANTINO (1985) observaram este fenômeno para algumas famílias de materiais lamelares, tais como argilas com baixas densidades de carga como no caso das montmorilonitas, quando colocadas em presença de água ou outros solventes. A esfoliação ocorre, mediante a difusão do solvente entre as lamelas que causa a desintegração dos cristais lamelares, ocasionando a formação de camadas individuais. A

subseqüente remoção do solvente produz a reagregação das lamelas formando filmes finos ou membranas.

Sabe-se que fosfatos e fosfonatos lamelares de metais tetravalentes não sofrem um aumento espontâneo de volume quando submetidos à presença de água ou solventes. Isto ocorre, muito provavelmente, devido à alta densidade de cargas fixas e às fortes interações camada-camada. No entanto, foi observado a formação de dispersões coloidais e a esfoliação das camadas em sistemas com alquilaminas em soluções aquosas utilizando-se o α -fosfato de zircônio e alguns outros sais lamelares como fase hospedeira.

A razão para este fenômeno não é totalmente conhecida. Mas é interpretada, considerando que a intercalação causa um aumento na distância interlamelar e, então, as interações entre as camadas do sólido são reduzidas fazendo com que o efeito hidrofóbico seja superado. Isto permite que a água difunda-se entre as moléculas e dissolva os grupos terminais ionizados do composto formado. O volume de água que penetra entre as camadas causa, desta forma, a delaminação dos microcristais formando uma solução coloidal.

Este fenômeno tem sido utilizado com um fator favorável à reação em alguns sistemas difíceis de serem intercalados uma vez que, o material ao sofrer esfoliação expande suas lamelas e facilita o acesso da fase convidada aos sítios ativos disponíveis.

JACOBSON (1996) relata que as dispersões coloidais podem ser usadas para formar novos compostos de intercalação, para sintetizar materiais com área superficial elevada e, também, para obter filmes a partir de materiais lamelares.

A propriedade de esfoliação dos sólidos lamelares foi usada por ABE et al (1999) na preparação de filmes finos com capacidade de troca iônica. Em seus estudos, os autores usaram uma solução de etilamina para causar esfoliação nas camadas de titanato lamelar.

ALBERTI, CASCIOLA & COSTANTINO (1985) em sistemática pesquisa sobre a intercalação de alquilaminas em sais lamelares de α -fosfato cristalino de zircônio, também detectaram sistemas favoráveis à esfoliação como resultado da dispersão coloidal das partículas de zircônio nas soluções de aminas.

XU et al (1997), utilizaram a coloidização em soluções de aminas que ocorre para os sólidos α -ZrP, α -SnP e α -TiP para preparar materiais com elevada área superficial e com certo grau de porosidade. Após a reação e secagem dos compostos obtidos, as camadas

esfoliadas do material foram reordenadas e as moléculas de aminas orientaram-se como mono ou bicamadas dependendo da natureza e quantidade de aminas intercaladas.

As aplicações potenciais para este tipo de filmes estão essencialmente voltadas para troca iônica, catálise heterogênea, suporte cromatográfico e condutores protônicos. Podem ainda, ser utilizados para recobrir superfícies de vidros, metais ou cerâmica. Assim, a propriedade de esfoliação abre novas perspectivas para o uso de materiais lamelares.

2.5.9 - Dificuldades Ligadas ao Processo de Intercalação

As dificuldades que ocorrem nos processos de intercalação de determinados sistemas, podem estar relacionadas à diversos fatores. Alguns dos quais são listados a seguir:

- estrutura da fase hospedeira;
- impedimento estérico da molécula a ser intercalada;
- dificuldades de protonação dos grupos funcionais;
- problemas ligados à difusão do intercalante no espaço interlamelar;
- energia necessária para a expansão da lamela;
- fracas forças eletrostáticas.

Conforme já mencionado, a estrutura do sólido hospedeiro ou das substâncias a serem intercaladas podem impossibilitar a intercalação em determinados sistemas, mesmo que estes possuam afinidades de interação química.

No caso do sólido hospedeiro possuir grupos pendentes volumosos entre as lamelas, a estrutura da fase hospedeira pode dificultar o acesso aos sítios ativos. Este é o caso para os sistemas onde se utiliza fenilfosfonato como agente de intercalação.

ZHANG et al (1995) estudaram a alta seletividade do fenilfosfonato de zinco comprovando que, neste sistema, o volume do grupo fenil dificulta a incorporação de moléculas maiores. Neste caso, apenas aminas primárias foram complexadas à matriz, sendo que as aminas secundárias foram excluídas. Entretanto, aminas primárias contendo

um grupo etil na posição α como, por exemplo, 1-etilpropilamina reagiram parcialmente após um período de três semanas.

Alguns recursos têm sido utilizados para promover reações de intercalação em sistemas mais difíceis. Um dos recursos utilizados, fundamenta-se na propriedade de esfoliação dos materiais lamelares quando colocados em contato com soluções aquosas de algumas aminas. KANZAKI & ABE (1991) estudaram a intercalação de enzimas com altos pesos moleculares através do uso de uma solução aquosa de propilamina para promover o processo de intercalação. O mecanismo do processo descrito é baseado no fenômeno de delaminação dos fosfonatos com as soluções aquosas de propilamina resultando uma solução coloidal de fosfato que facilita a incorporação das enzimas.

Alguns sistemas de difícil intercalação podem ser previamente intercalados com butilamina. Esta alquilamina, embora não forme soluções coloidais quando colocada em contato com fosfatos lamelares, contribui para a intercalação de moléculas que não podem ser facilmente intercaladas por não possuírem energia suficiente para a distensão das lamelas. DANJO & TSUHAKO (1997) estudaram a intercalação indireta, já que a intercalação direta não foi possível, de azul de metileno em fosfatos lamelares na presença de butilamina. Para efetivar a intercalação indireta de azul de metileno no sistema, foram utilizados dois procedimentos distintos. Em um dos procedimentos a butilamina utilizada foi previamente intercalada nos fosfatos enquanto que em outro, a intercalação do azul de metileno deu-se na presença da solução de butilamina em diferentes concentrações.

Foi verificado que, a intercalação do azul de metileno é fortemente influenciada pela concentração da solução de butilamina utilizada. Sendo acelerada pelo uso da butilamina mas, inibida pela presença de grande quantidade de butilamina.

Constatou-se ainda que os mecanismos de intercalação do azul de metileno são diferentes, sendo que, quando a fase hospedeira possui uma monocamada de amina intercalada, a intercalação do azul de metileno dentro do espaço interlamelar é conseguida pela remoção da butilamina intercalada. Ao passo que, quando a fase hospedeira utilizada possui uma bicamada de amina intercalada, a intercalação do azul de metileno no material hospedeiro depende da orientação da butilamina no interior do espaço interlamelar. Isto ocorre porque o espaço disponível é diferente conforme a orientação da butilamina.

Desta forma, a intercalação indireta com auxílio da butilamina pode ser usada para formar compostos que não podem ser diretamente intercalados em fosfatos lamelares.

LAMBERT et al (1989) esclarecem que as reações de intercalação no óxido lamelar KTiNbO_5 podem ser promovidas através da utilização de cadeias de alquilaminas que causam considerável abertura entre as camadas do óxido, facilitando a difusão de outras espécies convidadas de interesse.

O mecanismo destas reações ainda não foi totalmente esclarecido, embora tenha sido considerado que a promoção destas intercalações indiretas ocorre através das expansões das distâncias interlamelares da fase hospedeira pela alquilamina.

ALBERTI et al (2000) verificaram, através de seus estudos de intercalação de aminas com cadeias lineares e fosfato de zircônio, que a reação com aminas de cadeias curtas depende principalmente da capacidade de protonação dos grupos terminais NH_2 , esta característica está diretamente ligado ao pH da solução reagente. Seus estudos concluíram que, conforme aumenta o tamanho da cadeia da amina intercalada, a reação torna-se mais dependente das forças hidrofóbicas e ocorre independentemente dos valores do pH da solução externa. No referido estudo, foi também constatado que existe uma variação reversível do espaço interlamelar com a variação da temperatura. O fenômeno, atribuído à mudança na conformação da cadeia alquil na região interlamelar, foi observado principalmente para longas cadeias de aminas.

Outros fatores importantes, são os de natureza energética. A formação de um composto comumente envolve um decréscimo de entropia de forma que a interação entre a fase hospedeira e as moléculas intercalantes necessita de disponibilidade de energia para a formação de um composto estável.

Para distender as lamelas da fase hospedeira, é necessário vencer a energia de ligação entre as mesmas. Apenas para citar um exemplo, aponta-se o caso do grafite, que foi descrito por BARTLETT & MCQUILAN (1982) onde a energia de ligação entre as camadas de carbono é de 1,5 Kcal /mol. Deste modo, a separação dessas camadas durante a intercalação envolve trabalho. No caso das reações envolvendo fosfatos, fosfonatos ou seus derivados orgânicos e aminas, a energia é fornecida pela interação ácido-base que é a força motriz da reação.

Em muitos compostos, a energia reacional provém da interação de Coulomb através da oxidação ou redução do hospedeiro pelas moléculas intercalantes.

Finalizando, é possível concluir que vários são os fatores que podem dificultar as reações de intercalação nos diferentes sistemas utilizados. Porém, estas dificuldades podem ser superadas pelo uso de rotas alternativas de intercalação como a intercalação promovida indiretamente em sistemas mais favorecidos, utilizando-se propriedades como a delaminação ou esfoliação da fase hospedeira quando submetidas à soluções aquosas, e a capacidade de substituição de substâncias já intercaladas. Estas propriedades estão, de certa forma, ligadas aos fatores energéticos do sistema e, devido à complexidade das interações que ocorrem, é necessário considerarmos os efeitos sinérgicos que envolvem a formação dos híbridos lamelares.

2.5.10 - Fatores que Afetam a Reação de Intercalação

A formação de compostos de intercalação pode ser afetada por vários fatores que norteiam as condições das reações, tais como:

- Tempo de reação;
- Temperatura da reação;
- Estado físico dos reagentes;
- Composição da solução;
- Raio de contato entre a fase hospedeira e o material a ser intercalado;
- Comprimento da cadeia do intercalante.

Em alguns sistemas, para que a reação de intercalação seja completa, são necessárias várias semanas de contato entre as fases. Em outros, algumas horas são suficientes para ter-se uma total intercalação. ESPINA et al (1998a) estudaram a intercalação simultânea de duas alquilaminas no sólido lamelar α -fosfato de titânio e observaram que a intercalação de aminas com cadeias maiores torna-se mais rápida na presença de aminas de cadeias mais curtas que aceleram a reação produzindo um material híbrido contendo duas diferentes aminas.

Os autores também verificaram que a formação de compostos de intercalação, através do contato da fase hospedeira com vapor contendo aminas com diferentes comprimentos de cadeia, foi efetivada e o composto formado apresenta-se suscetível à variações na composição dependendo do tempo de contato das fases hospedeira e intercalante. E ainda, que a morfologia e cristalinidade dos materiais preparados são fortemente influenciados pela rota de preparação.

ZHANG et al (1995) monitoraram o progresso da reação de intercalação de aminas em fenilfosfonatos de zinco desidratado e mostram que a taxa de intercalação depende do tamanho da amina intercalada. As alquilaminas de cadeias maiores necessitam tempos maiores para a formação dos compostos de intercalação. Este fato está em concordância com o mecanismo da reação de intercalação baseado no modelo proposto para o grafite, citado na seção 2.5.7 e, que parte da premissa que tais reações se processam por mecanismo de difusão .

DANJO et al (1997) verificaram que as diferentes concentrações das soluções de butilamina utilizadas nos processos de intercalação conduzem à formação de compostos de intercalação com diferentes fases e determinam se os compostos formados possuirão mono ou bicamadas de intercalante.

Estudos de sistemas de intercalação de diaminas aromáticas em γ -fosfatos de zircônio conduzidos por FERRAGINA et al (1998) utilizando vários raios de solução etanol-água na composição da solução intercalante, mostraram que o conteúdo de molécula intercalada na fase hospedeira depende da temperatura da reação, do raio de contato entre material intercalado e a fase hospedeira, da proporção etanol: água da solução utilizada e, da posição do nitrogênio isomérico nas diaminas. A intercalação das aminas variou de 0,04 até 0,33 e mostrou-se dependente do raio etanol: água e da posição dos átomos de nitrogênio isoméricos. Os autores explicaram este comportamento com base na consideração de que a incorporação da amina na fase hospedeira está associada com a formação de pontes de hidrogênio e com a protonação de um dos átomos de nitrogênio possuindo grupos OH ligados com aos átomos de fósforo. Os pesquisadores enfatizaram que existe uma competição para a intercalação entre o etanol e diamina e, por esta razão, a intercalação dos ligantes geralmente decresce conforme aumenta a quantidade de etanol na solução. Concluíram ainda, que as temperaturas mais altas são melhores para aumentar a

quantidade de diamina intercalada, mostrando que a distância interlamelar obtida depende claramente da diamina intercalada e do raio etanol:água da solução.

O estado físico dos reagentes pode ser um fator determinante para o sucesso da formação de determinados compostos.

BORTUN et al (1999) estudaram a intercalação de aminas em um δ -fosfato de estanho (IV) sintetizado com a seguinte fórmula: $\text{Sn}(\text{NH}_4\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este sólido, em condições hidrotérmicas e na presença de uréia foi intercalado com aminas. Os compostos de intercalação foram obtidos através da exposição do sólido em atmosferas saturadas com vapor de aminas por 10-30 dias à temperatura ambiente. Procedimentos através de reações em fase líquida, não foram utilizados devido ao caráter hidrolítico dos grupos fosfonatos. Os autores mostraram que a fase hospedeira é hábil para reagir facilmente com n-alquilaminas na forma de vapor resultando compostos de aminas com distâncias interlamelares maiores do que aquelas observadas no material puro.

Desta forma, os estudos realizados, evidenciam que a formação de compostos de intercalação está na dependência de vários fatores correlacionados.

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo, apresentaremos as especificações dos materiais utilizados para a obtenção dos compostos de intercalação e os métodos para realização dos experimentos.

Também serão apresentados os equipamentos e as técnicas de análise dos sólidos obtidos.

3.1 – Materiais

Os materiais utilizados para a formação dos compostos de intercalação são o sólido hospedeiro α -SnPC e as espécies *convidadas* ou substâncias intercaladas.

As espécies *convidadas* escolhidas foram amônia e aminas primárias. A escolha destas substâncias deve-se ao fato, de as mesmas terem facilidade de serem protonadas pelos grupos ácidos presentes na parte orgânica da matriz lamelar.

Também foi utilizado, para os ensaios de intercalação, o herbicida trifluralin, do grupo dinitroanilínico.

A seguir, apresentaremos algumas características destes materiais.

3.1.1 – Sólido Hospedeiro

Utilizou-se como fase hospedeira para formação dos compostos de intercalação, o derivado orgânico lamelar 2-carboxietilfosfonato de estanho(IV). O material foi sintetizado através do método de precipitação direta do ácido carboxietilfosfônico em solução de estanho, utilizando-se tratamento hidrotérmico. O método de síntese utilizado está descrito na seção 3.2 .

O material hospedeiro α -SnPC, apresenta-se na forma de sólido finamente particulado possuindo coloração branca. As características do material sólido hospedeiro estão dispostas na tabela 3.1 .

Tabela 3.1 – Características do sólido hospedeiro

Sólido hospedeiro (α - SnPC)	
distância interlamelar	13-15 Å
densidade absoluta	2,20 g/cm ³
fórmula mínima	Sn(C ₃ H ₅ O ₂ PO ₃) ₂ .2,4H ₂ O
Peso molecular	465 g /mol
estrutura	monoclínica
área do sítio ativo	23,1 Å ²

3.1.2 – Substâncias Intercaladas

As substâncias utilizadas como *fases convidadas* são os compostos nitrogenados de amônia e as aminas primárias: n-butilamina, hexilamina, heptilamina, decilamina, dodecilamina e benzilamina. O herbicida do grupo dinitroanilínico, conhecido comercialmente como trifluralin ou trifluralina, também foi utilizado com fase *convidada*.

As substâncias utilizadas tiveram as seguintes procedências e concentrações: hidróxido de amônio (Merck 99%), benzilamina (Riedel 99%), butilamina (Riedel 99%), hexilamina (Aldrich 99%), heptilamina (Aldrich 99%), decilamina (Aldrich 95%) e dodecilamina (Aldrich 98%). Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação .

As especificações da amônia e aminas e intercaladas estão dispostas nas tabelas 3.2 e 3.3 e foram extraídas do Handbook of Chemistry and Physics 76th edition. AMBROSE et al (1995).

Tabela 3.2 - Características físicas das substâncias intercaladas

Reagente/Temperatura	Fórmula Molecular	Temperatura (°C) /Pressão de vapor em KPa					
		-25°C	0°C	25°C	50°C	75°C	100°C
butilamina	C ₄ H ₁₁ N	-----	3,17	12,20	36,80	92,10	200
benzilamina	C ₇ H ₉ N	-----	-----	0,09	0,49	1,90	5,97
hexilamina	C ₆ H ₁₅ N	-----	-----	1,17	4,54	13,90	35,80
heptilamina	C ₇ H ₁₇ N	-----	-----	-----	1,70	5,82	16,30
decilamina	C ₁₀ H ₂₃ N	-----	-----	-----	-----	-----	-----
dodecilamina	C ₁₂ H ₂₇ N	-----	-----	-----	-----	-----	-----
amônia	NH ₃	152	429	1003	2033	3709	6253

Tabela 3.3- Temperatura de ebulição e entalpia de evaporação da amônia e aminas

Reagente	Fórmula molecular:	Temperatura de ebulição Te (°C)	ΔH_{EVAP} (KJ/MOL) Te	ΔH_{EVAP} (KJ/MOL) 25°C
amônia	NH ₃	-33,00	23,33	19,86
butilamina	C ₄ H ₁₁ N	77,00	31,81	35,72
benzilamina	C ₄ H ₉ N	185,00	-----	60,16
hexilamina	C ₆ H ₁₅ N	132,80	36,54	45,10
heptilamina	C ₇ H ₁₇ N	156,00	-----	49,96
decilamina	C ₁₀ H ₂₃ N	217,00	-----	-----
dodecilamina	C ₁₂ H ₂₇ N	249,00	-----	-----

O herbicida, escolhido para os testes de intercalação, é conhecido comercialmente como trifluralin. Encontra-se comercialmente disponível em concentrados emulsionáveis e é largamente utilizado nas culturas de algodão, alho, amendoim, soja e café. ALMEIDA(1988).

Para a realização das reações foi utilizado o material na forma sólida concentrada que se apresenta em cristais de cor laranja. O herbicida é fabricado pela Nortox, Hoescht e Defesa S.A. Na tabela 3.4, encontram-se algumas características relacionadas ao herbicida.

Tabela 3.4 – Características do herbicida utilizado

Nome comercial	trifluralin ou trifluralina
grupo químico	dinitroanilinas
fórmula molecular	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$
peso molecular	335,3 g/mol
solubilidade em água	0,3 ppm a 20°C
densidade	1,079 g/cm ³
pressão de vapor	$1,1 \cdot 10^{-4}$ mmHg a 25 °C
ponto de fusão	48,5-49° C

A larga utilização do herbicida e o grupo químico ao qual pertence foram fatores decisivos para a sua escolha como espécie *convidada* nas reações de intercalação. A possibilidade do encapsulamento do sólido na matriz lamelar, traria a vantagem de ter-se uma maior resistência às radiações solares e, portanto, uma maior persistência no solo, reduzindo a necessidade de reaplicações do produto, o que seria economicamente vantajoso. Além das vantagens econômicas, os prejuízos ambientais seriam diminuídos com a redução das quantidades aplicadas.

3.2 – Métodos Experimentais

Serão descritos neste item, os métodos utilizados para a realização dos experimentos.

As atividades experimentais desta pesquisa podem ser divididas em:

- Síntese do material a ser utilizado como hospedeiro;
- Estudo do efeito da agitação mecânica sobre a matriz hospedeira;

- Reações de intercalação da matriz com amônia e aminas;
- Testes de solubilidade do herbicida em diversos solventes;
- Reações de intercalação da matriz com o herbicida;
- Testes do efeito da agitação mecânica sobre o sistema *matriz/herbicida*;
- Caracterização da matriz e dos compostos obtidos;

3.2.1 -Síntese do Material Hospedeiro

O material utilizado como fase hospedeira, 2-carboxietilfosfonato de estanho(IV), foi sintetizado conforme já descrito anteriormente por MEDEIROS &ALVES(1991).

A seguir, tem-se o fluxograma do processo de síntese deste material. O tempo de tratamento hidrotérmico utilizado foi de 24 h. Este tempo foi determinado baseado na constatação de que os tratamentos hidrotérmicos mais prolongados não aumentam significativamente o ordenamento do material obtido.

As etapas de síntese do sólido lamelar hospedeiro estão mostradas na figura 3.1.

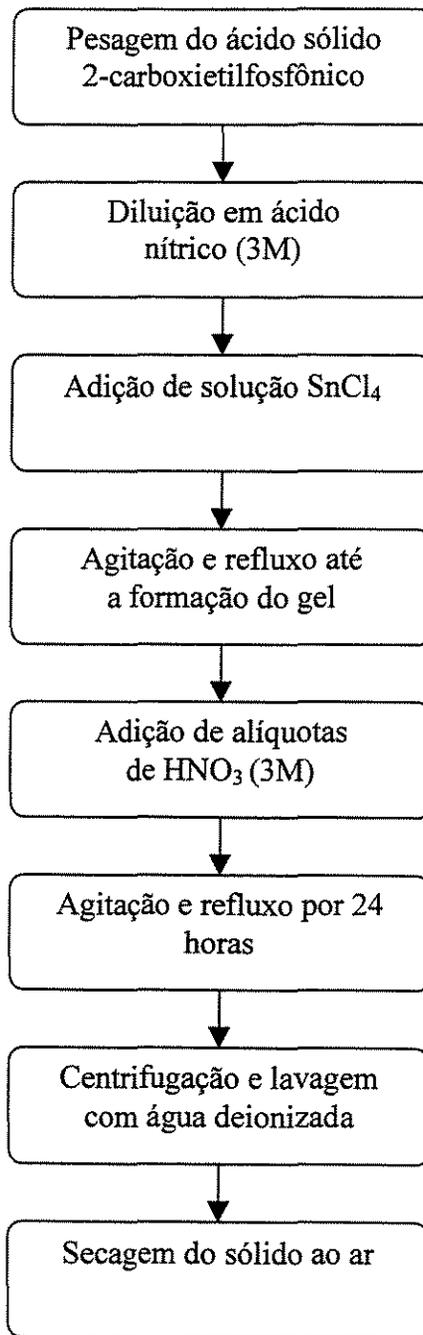


Figura 3.1 – Fluxograma de síntese do sólido hospedeiro

3.2.2 - Efeito da Agitação Mecânica sobre a Matriz Hospedeira

Com o intuito de verificar se ocorre alguma alteração na estrutura lamelar do sólido sob agitação, foi feito um teste submetendo-se uma amostra da matriz 2-carboxietilfosfonato de estanho(IV) à agitação por meio de um agitador mecânico que trabalha através de deslocamento horizontal. A amostra foi acondicionada em um balão de vidro de fundo redondo contendo bolinhas de vidro para auxiliar a agitação.

3.2.3 - Reações da Matriz com Amônia e Aminas

As reações de intercalação da matriz sólida com amônia e aminas foram feitas através de dispersões da matriz em soluções etílicas contendo os intercalantes em concentrações de 1M.

As dispersões foram mantidas sob agitação por períodos de 3 à 5 dias a temperatura ambiente. Posteriormente, o material sólido obtido foi separado da solução por centrifugação, lavado por várias vezes em etanol, e mantido sob vácuo por 4 horas a fim de eliminar-se qualquer resíduo que tenha ficado adsorvido .

Para verificar possíveis alterações na estrutura da matriz lamelar durante os testes de intercalação, fez-se um branco da dispersão da matriz SnP em etanol. O sistema, contendo o sólido α -SnPC disperso, foi mantido sob agitação à temperatura ambiente durante 7 dias.

Após este período, a dispersão foi centrifugada e o sólido obtido foi seco ao ar.

3.2.4 – Testes de Solubilidade do Herbicida

Testou-se a solubilidade do herbicida trifluralin em solventes com diferentes polaridades. Os dados de solubilidade obtidos foram comparados e estão em concordância com os dados disponíveis na literatura.

Os testes foram feitos da seguinte maneira: foi pesada uma quantidade de amostra do herbicida variando de 100 a 110 mg . A amostra pesada foi colocada em um béquer e alíquotas de solventes foram sendo adicionadas até a completa dissolução do herbicida em pó. A solução foi mantida sob agitação para ter-se uma perfeita homogeneização.

Os dados deste teste, mostraram a ordem decrescente de solubilidade do herbicida nos seguintes solventes:

acetona>acetonitrila>diclorometano>clorofórmio>metanol>etanol

3.2.5 - Sistema da Matriz com Herbicida

Neste grupo de ensaios de intercalação, foram feitas dissoluções do herbicida em diversos solventes. As soluções foram colocadas em contato com o sólido hospedeiro, formando dispersões que permaneceram em contato sob constante agitação. As proporções entre o sólido hospedeiro e o herbicida, bem como as condições de temperatura e tempo reacional à que foram submetidas as reações encontram-se listadas na tabela 3.5

As reações foram devidamente protegidas da luz para evitar-se a fotodegradação do herbicida.

Após a reação, o material foi separado por filtração ou centrifugação e lavado com o próprio solvente. O sólido obtido foi seco ao ar.

Tabela 3.5 - Condições das reações de intercalação matriz α -SnPC com Trifluralin

Solvente utilizado	Concentração da solução	Temperatura da reação	Proporção Molar Tfa:SnP	Tempo de reação
acetona	0,50 molar	ambiente	5:1	48 horas
metanol	0,15 molar	ambiente	1:1	48 horas
etanol	0,05 molar	ambiente	1:1	48 horas
clorofórmio	0,15 molar	ambiente	1:1	48 horas
acetonitrila	0,30 molar	ambiente	2:1	48 horas
diclorometano	0,40 molar	ambiente	2:1	48 horas
clorofórmio	0,30 molar	52°C	2,5:1	120 horas
etanol	0,06 molar	(78°C)-refluxo	3,5:1	48 horas
etanol/ HCl	0,05 molar	(78°C)-refluxo	3,5:1	48 horas
etanol/ HCl	0,10 molar	ambiente	3,5:1	48 horas
etanol/HCl	0,05 molar	ambiente	3,5:1	48 horas
diclorometano	0,50 molar	(40°C)-refluxo	6:1	7 dias
diclorometano	1 molar	ambiente	3:1	5 dias
diclorometano	0,30 molar	(40°C)-refluxo	6:1	7 dias
toluol	0,3 molar	refluxo	6:1	7 dias

3.2.6 – Sistema Reacional Indireto

Com a finalidade de testar-se um método de intercalação indireta do herbicida, foram utilizadas soluções 1M de hexilamina e heptilamina. Em cada uma das soluções, foram diluídas uma quantidade de herbicida e a solução resultante foi colocada em contato com o sólido hospedeiro formando uma dispersão com proporção 1:1M entre o sólido hospedeiro e o herbicida. O sistema reacional resultou em uma dispersão coloidal que permaneceu em contato à temperatura ambiente e sob agitação por 5 dias.

Os sólidos obtidos foram lavados com água deionizada, isolados por centrifugação e secos em linha de vácuo.

3.2.7- Efeito da Agitação Mecânica sobre o Sistema Matriz/Herbicida

Com o objetivo de verificar a possível ocorrência de algum tipo de interação *matriz/herbicida* pelo simples contato entre as fases e, sob agitação mecânica, foi realizado um teste da seguinte maneira:

Em um balão, contendo bolinhas de vidro, foram colocados 233 mg da matriz lamelar e 167 mg do herbicida trifluralin para se ter uma proporção 1:1 molar de *matriz/herbicida*. O balão foi protegido da luz para evitar a exposição do herbicida à fotodegradação e colocado no agitador mecânico.

Após o teste, o material foi analisado através de técnicas de DRX e FTIR.

3.3 – Métodos Analíticos

A caracterização do sólido hospedeiro e de seus compostos de intercalação foi feita utilizando-se diferentes técnicas que são listadas a seguir:

- Difractometria de Raios-X (DRX);

- Espectroscopia vibracional no Infravermelho (FTIR);
- Espectroscopia por espalhamento Raman;
- Análises Termogravimétricas (TGA);
- Análise elementar (CHN);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.1 - Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X, em modo varredura, foram obtidos em um difratômetro da marca Carl Zeiss URD-6, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) possuindo filtro de níquel. Utilizou-se a voltagem de 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de $0,1^\circ/3$ segundos em 2θ . Também foi utilizado o difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando em modo varredura com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com as seguintes condições de trabalho: voltagem 40KV, corrente 30mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,3 mm, velocidade de varredura de 1 e $0,2^\circ/\text{min}$. em 2θ .

O ângulo de varredura abrangeu a faixa de $2\theta = 1,4$ até $2\theta = 50$.

O passo (“step size”) utilizado foi de 0,1 com tempo de acumulação para leitura a cada 3 segundos.

3.3.2 – Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos no aparelho Bomem MB-Series com velocidade de 20 scans/min. A faixa espectral abrangida pelas medidas foi de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos utilizando-se o método de janelas de KBr com 32 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.3 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000 (acoplado a um microscópio óptico), com resolução espacial de 1,5 μm , tendo como fonte de excitação um laser He-Ne emitindo em 632,8 nm.

Os espectros foram obtidos na potência máxima de 8mW. A amostragem foi feita depositando-se as amostras em pó sobre uma lâmina de vidro apropriada. A faixa espectral analisada foi de 100 a 2000 cm^{-1} , com número de acumulações variando entre 2 e 10.

3.3.4 – Análise Termogravimétrica

As curvas TG-DTG foram obtidas utilizando-se uma termobalança, modelo TGA-50 da Shimadzu. As amostras foram acondicionadas em porta-amostras de platina e mantidas sob fluxo de argônio a 20 mL/min. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 5 e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a faixa de temperatura abrangida foi de 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$.

3.3.5 – Análise Elementar

As medidas de análise elementar (CHN) foram obtidas utilizando-se o analisador da marca Perkin Elmer, modelo 2400. O equipamento é composto pelo analisador com uma torre de combustão, torre de redução e uma microbalança .

3.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

O equipamento utilizado para a obtenção das fotomicrografias foi o microscópio eletrônico da marca Jeol, modelo JMS-T300.

As amostras foram metalizadas através do recobrimento com uma camada de ouro, pelo método de deposição à vácuo.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentaremos os resultados das análises do sólido hospedeiro e de seus compostos de intercalação.

Discutiremos, em primeiro lugar, a formação dos compostos de intercalação e os aspectos relacionados às reações envolvidas. Passaremos então, à discussão das propriedades térmicas da matriz e dos compostos de intercalação. Mais adiante, serão apresentadas as composições de cada sólido obtido e as implicações morfológicas decorrentes das reações. Faremos também, estimativas sobre o volume de empacotamento do sólido intercalado com aminas através de cálculos teóricos baseados em modelos já utilizados para sistemas semelhantes. Para realização destes cálculos utilizaremos os dados obtidos pela análise de CHN, bem como alguns parâmetros relacionados à estrutura da matriz e ao volume das substâncias intercaladas. Os dados obtidos serão comparados com dados de outros sistemas de intercalação de aminas.

4.1 – Ensaios Preliminares

Os ensaios preliminares, realizados para verificar a ocorrência de possíveis alterações no sólido lamelar através da agitação mecânica ou contato com solventes, não acusaram efeitos sobre a estrutura do sólido hospedeiro.

O ensaio de agitação mecânica entre a matriz e o herbicida também não mostrou qualquer tipo de interação entre as fases.

4.2 – Formação dos Compostos de Intercalação

O sólido utilizado como composto hospedeiro foi estudado e sintetizado pela primeira vez por MEDEIROS E ALVES(1991). A presença do grupo terminal ionogênico COOH na extremidade do grupo pendente orgânico, faz com que o mesmo seja capaz de protonar substâncias de caráter básico, tornando possível as reações de intercalação. A estrutura e características do material já foram descritas nas seções 2.4.1 e 3.1.1

respectivamente. O sólido possui estrutura monoclinica semelhante ao α -ZrP, cujas propriedades já foram bastante estudadas e discutidas na literatura.

Conforme, já mencionado na seção 2.5.6, é necessário o estabelecimento de algumas condições para que a reação de intercalação seja viabilizada. Para o caso de compostos de intercalação formados com aminas, os elevados valores de basicidade destas substâncias, têm sido apontados como um destes fatores. No caso do sistema em estudo, as aminas utilizadas para a formação dos compostos de intercalação possuem valores de basicidade (pKa) maiores que 9,33. Os valores de basicidade para as aminas estão dispostos na tabela 2.1 da seção 2.5.6 e fornecem indícios de que as reações de intercalação estão favorecidas pela alta reatividade destas substâncias.

A seguir, apresentaremos os resultados das análises de difração de raios-X, obtidos para o sólido hospedeiro sintetizado e para os compostos de intercalação.

4.3 – Monitoramento do Curso das Reações pela Técnica de DRX

Através dos dados de difração de raios-X, pode-se obter informações sobre ordenamento à longa e média distância do material em estudo.

Também, através desta técnica, é possível estabelecer as distâncias de separação entre as camadas que compõem os materiais lamelares.

Em química de intercalação é de suma importância o conhecimento da distância interlamelar, característica para cada sólido, e uma vez conhecido o DRX do material é possível calcular os valores das distâncias interlamelares através do emprego da lei de Bragg, que relaciona o ângulo de varredura e o comprimento de onda da radiação X utilizada com a distância interlamelar dos sólidos em estudo.

É conhecido que as reações de intercalação ocorrem através da incorporação do material convidado entre as lamelas do sólido hospedeiro ocasionando um aumento da separação entre as mesmas. Este fenômeno é perceptível nos difratogramas de raios-X pelo deslocamento do pico de reflexão associado à distância interlamelar. Neste sentido, a técnica de difração de raios-X, é bastante útil para acompanhar o curso destas reações.

A figura 4.1 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para o sólido hospedeiro e para os híbridos resultantes das reações de intercalação com aminas.

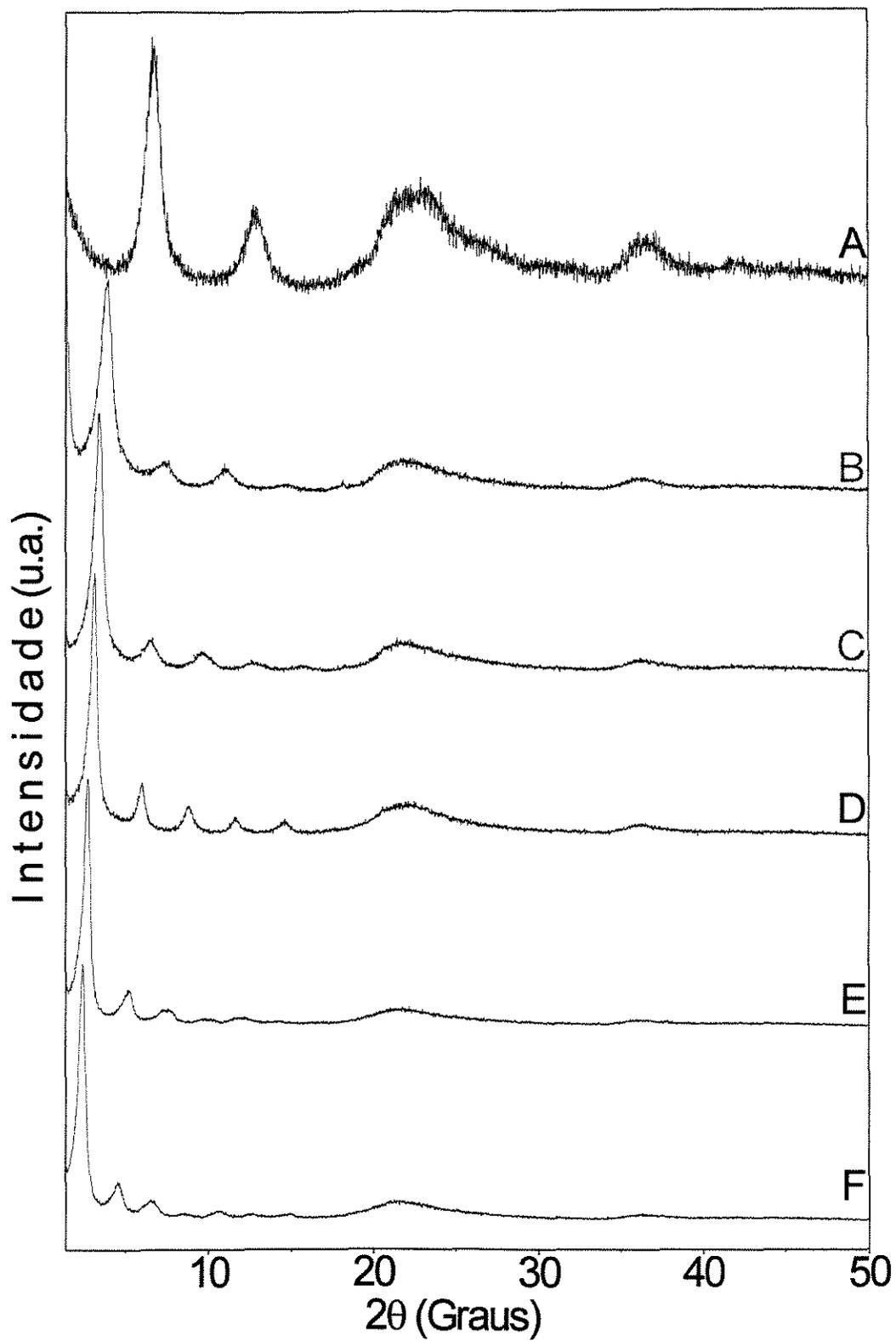


Figura 4.1 – DRX para fase hospedeira (A) e compostos de intercalação com butilamina (B), hexilamina (C), heptilamina (D), decilamina (E), dodecilamina (F)

No difratograma obtido para o sólido hospedeiro observa-se o primeiro pico de reflexão, relacionado à família de planos 002, que define a distância interlamelar entre as camadas do sólido. Este parâmetro pode ser calculado diretamente pela aplicação da lei de Bragg, mostrada na equação 4.1:

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad [4.1]$$

Na equação 4.1, o parâmetro λ , corresponde ao comprimento de onda de radiação emitida pela fonte, d representa a distância interlamelar e θ define o ângulo de varredura da amostra.

O primeiro pico de reflexão que aparece no difratograma da matriz, localiza-se em 2θ igual a $6,5^\circ$. O valor calculado a partir da equação 4.1 é correspondente a $13,6 \text{ \AA}$.

Observando-se o difratograma para o composto formado com butilamina, verifica-se uma significativa melhora na definição dos picos de reflexão e o aumento em suas intensidades em relação aos resultados apresentados pelo sólido hospedeiro.

O primeiro pico que aparece no difratograma do composto da butilamina, está relacionado à distância interlamelar para o sólido intercalado resultante e o valor calculado a partir da equação 4.1 é igual a $22,4 \text{ \AA}$. Este valor significa um aumento de $8,8 \text{ \AA}$ da distância interlamelar do composto em relação à fase hospedeira.

Esta distensão entre os planos lamelares é um forte indício da presença de substâncias intercaladas entre as camadas do material e nos permite afirmar que a reação de intercalação foi efetivada.

Ainda do difratograma do composto formado com butilamina, observa-se o aparecimento de novos picos em $2\theta = 7,3^\circ$ e $10,9^\circ$. O aparecimento de novos picos de reflexão pode estar associado ao melhor ordenamento da estrutura do composto após a intercalação.

O DRX apresentado para o composto de intercalação formado com solução de hexilamina mostrado na figura 4.1(C), também denota um melhor ordenamento do material, a longa e média distância, indicado pela melhor definição e estreitamento da largura à meia altura dos picos de reflexão.

A distância interlamelar calculada para este composto é de $25,6 \text{ \AA}$. Este valor corresponde a um aumento de 12 \AA em relação à fase hospedeira. Desta forma, podemos verificar que o aumento no tamanho da cadeia da amina intercalada, ocasionou uma maior distensão entre as lamelas do sólido hospedeiro. Esta constatação é coerente com o maior

volume necessário para acomodação desta substância no interior do sólido lamelar. Os estudos sistemáticos de incorporação de aminas, com diversos tamanhos de cadeia em sais ácidos lamelares, discutidos na seção 2.5.3, mostraram um comportamento semelhante.

O difratograma obtido para o composto de intercalação formado com heptilamina, mostra-se bastante semelhante ao do composto obtido da intercalação com hexilamina sugerindo, da mesma forma, um melhor ordenamento deste material em relação à fase hospedeira. O aumento da distância interlamelar neste caso, é de 13,6 Å, sendo que a reflexão associada a este parâmetro aparece em 2θ igual a $3,2^\circ$ definindo a distância de 27,2 Å para este composto.

Nota-se o aparecimento de um novo pico de reflexão em 2θ igual a $6,1^\circ$ que provavelmente está associado a uma fase de intercalação diferenciada.

O difratograma obtido para o composto de intercalação com decilamina, mostrado na figura 4.1(E), também denota um melhor ordenamento do material intercalado em relação à fase precursora. O pico de reflexão que define o valor da distância interlamelar, aparece em 2θ igual a $2,7^\circ$ indicando que as lamelas do composto estão afastadas por 32,4 Å, ou seja, a inserção das moléculas de decilamina entre as camadas da fase hospedeira, ocasionou uma expansão da lamela de 18,8 Å.

A reflexão que aparece em 2θ igual a $5,1^\circ$ sugere, a exemplo do que ocorre com o composto formado com heptilamina, a formação de uma fase de intercalação diferenciada.

O DRX para o composto formado com dodecilamina na figura 4.1(E) mostra que os picos de reflexão tornam-se ainda mais intensos e bem definidos. A distância interlamelar do composto é de 36,8 Å. Aparece uma nova reflexão em 2θ igual a $4,5^\circ$ indicando a presença de uma outra fase de intercalação.

Observando-se o conjunto de difratogramas de raios-X apresentados, nota-se uma melhor definição e maior intensidade das reflexões apresentadas pelos compostos quando comparados com o difratograma para a matriz lamelar.

A tabela 4.1, apresenta os dados das variações das distâncias interlamelares obtidos a partir dos DRX.

Tabela 4.1 – Distâncias Interlamelares dos compostos de Intercalação

Composto	Distância Interlamelar d(Å)	Distensão da lamela $\Delta d(\text{Å})$
α -SnPC	13,6	-----
α -SnPC/butilamina	22,4	8,8
α -SnPC/benzilamina	23,7	10,1
α -SnPC/hexilamina	25,6	12,1
α -SnPC/heptilamina	27,2	13,6
α -SnPC/decilamina	32,4	18,8
α -SnPC/dodecilamina	36,8	23,2
α -SnPC/amônia	15,5	1,5*

*A variação da distância interlamelar está relacionada à distância inicial de 14 Å para o sólido hospedeiro utilizado nesta reação .

As distâncias interlamelares associadas à cada composto dependem do tamanho da substância intercalada. Alguns estudos descritos na seção 2.3.5 mostram claramente esta dependência.

Alguns autores, em estudos de sistemas semelhantes ao aqui estudado, apontam a presença de fases de intercalação onde são observadas variações nas distâncias interlamelares para cada uma destas fases. Conforme aumenta o tempo de reação e a reação se completa, ocorre a variação nas distâncias interlamelares devido à maior incorporação dos intercalantes que ocasiona uma acomodação dos mesmos entre as camadas da fase hospedeira.

No sistema em estudo, observou-se algumas reflexões que podem estar associadas à formação de fases de intercalação em menor grau do que a fase principal e dada pela presença do pico mais intenso em 2θ . Nestas fases, as aminas devem estar arranjadas de modo diverso da fase dominante.

A formação destas possíveis fases de intercalação foram observadas para aminas de cadeias maiores principalmente para a decilamina e dodecilamina onde aparecem reflexões em 5,1 Å e 4,5 Å respectivamente.

A facilidade de incorporação das substâncias no interior da fase hospedeira depende de vários fatores, tais como facilidade de difusão, à geometria da molécula intercalante e, no caso de aminas, da constante de dissociação ácida associada à amina.

Sabe-se que as reações de intercalação entre sais ácidos lamelares e seus derivados com aminas ocorre através de reações de ácido-base de Brønsted, onde a amina é protonada pelos grupos terminais ionogênicos do sólido lamelar. Conforme foi discutido na seção 2.5.7.

As aminas, por serem bases fortes, apresentam grande facilidade de incorporarem-se entre as camadas dos sais ácidos lamelares distendendo suas lamelas. Além disso, as reações de intercalação entre aminas e o sal lamelar promovem esfoliação entre as camadas do sal expandindo-as e facilitando a difusão das substâncias entre as camadas.

Dos resultados aqui apresentados, fica claro a efetiva ocorrência das reações de intercalação. Este resultado é coerente com a facilidade de incorporação esperada para este sistema.

4.4- DRX do Produto de Decomposição dos Compostos de Intercalação

A figura 4.2 mostra o difratograma típico para os compostos de intercalação após serem submetidos à aquecimento constante até a temperatura de 800°C.

As reflexões características aparecem em 2θ igual a 19,4; 22,4; 25,0; 27,5; 31,8; e 37,5. A formação de pirofosfato cúbico ocorre aproximadamente em torno de 1000°C portanto, o difratograma observado na figura 4.2 deve-se provavelmente à formação de produto intermediário da decomposição que é o pirofosfato lamelar.

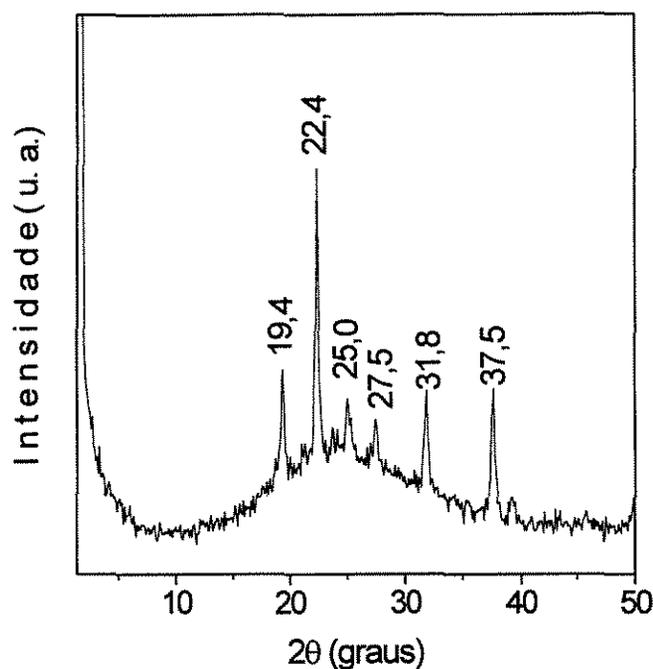


Figura 4.2 –Difratograma dos compostos de intercalação após o aquecimento (800°C).

4.5 - Estimativa do Arranjo dos Compostos

Para obtermos estimativas sobre a posição que as substâncias intercaladas ocupam dentro do espaço interlamelar, é útil traçarmos um gráfico mostrando as distâncias interlamelares *versus* o número de átomos de carbono que constituem a cadeia alquil da amina intercalada. Estudos feitos para os fosfatos e fosfonatos de zircônio têm mostrado que a variação da distância interlamelar para cada átomo de carbono acrescentado à cadeia de amina, com conformação *trans-trans*, não pode ser superior à 1,27 Å para que se possa ter a formação de monocamada de amina intercalada. Se o número ultrapassar o valor estabelecido, estima-se que as cadeias de aminas estejam posicionadas como bicamadas no interior do sólido lamelar.

Na seção 2.5.3 foram apresentados vários sistemas, onde estimou-se os arranjos das cadeias de aminas através da utilização da variação da distância interlamelar decorrente da formação do composto intercalado.

A figura 4.3 apresenta o gráfico traçado a partir dos valores das distâncias interlamelares dos compostos e do número de átomos de carbono presentes nas cadeias de aminas.

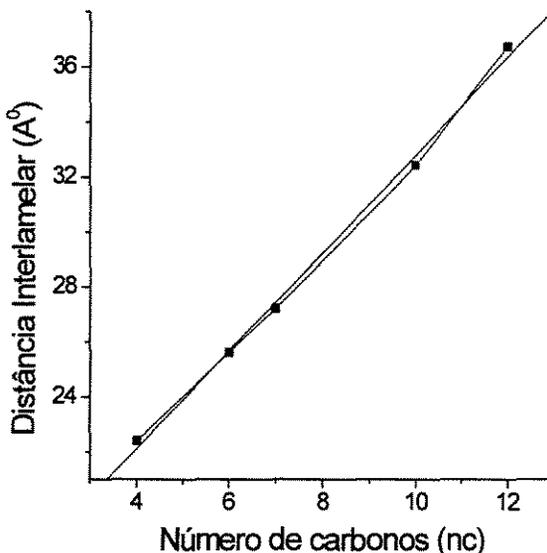


Figura 4.3 – Distâncias interlamelares *versus* número de átomos de carbono da cadeia de alquilamina.

O valor aproximado do comprimento da cadeia da amina também auxilia na proposição de um modelo estrutural para os compostos de intercalação. Uma vez que, de posse dos dados das distâncias interlamelares e do tamanho das cadeias das aminas, é possível estimar o ângulo de inclinação que estas cadeias encontram-se em relação ao plano da lamela do composto.

Na tabela 4.2, estão dispostos os tamanhos de cadeias para as aminas intercaladas. Os dados apresentados na tabela são valores estimados a partir do programa Molden. SHAFTENAAR & NOORDIK (2000).

Tabela.4.2 – Tamanho de cadeia das aminas intercaladas

Amina	Tamanho da cadeia (Å)
n-butilamina	6,4
hexilamina	8,8
heptilamina	9,2
decilamina	12,8
dodecilamina	15,9

Os valores dispostos na tabela 4.2 apresentam um incremento médio de 1,6 Å na variação da distância interlamelar para cada carbono acrescido à cadeia da alquilamina. Estes valores mostram que o incremento excede o aumento máximo de 1,27 Å permitido para que a configuração assumida seja de monocamada. Este fato, sugere que as moléculas intercaladas estejam colocadas como bicamadas no interior do espaço interlamelar.

Porém, uma estimativa mais precisa é feita a partir do gráfico apresentado na figura 4.3.

Na tabela 4.3 estão dispostos os parâmetros da regressão linear para a reta $Y = A + B * X$ extrapolada a partir da curva que descreve o comportamento do aumento da distância interlamelar para o sistema em estudo.

Tabela 4.3 – Parâmetros da regressão linear

Parâmetro	Valor	Erro
<i>A</i>	15,00735	0,48916
<i>B</i>	1,77598	0,05889
<i>R</i>	0,99835	<0,0001
<i>SD</i>	0,37615	-----
<i>N</i>	5	-----

Onde, tem-se:

Y- distância interlamelar(*d*) em ângströms;

X - número de átomos de carbono da cadeia alquil(nC);
 A - coeficiente linear da reta;
 B - coeficiente angular da reta;
 R - fator de correlação entre as curvas;
 SD - desvio padrão;
 N - número de pontos.

Então, extrapolando os dados para a equação da reta tem-se a equação 4.2 que define a variação da distância interlamelar para o sistema:

$$d = 15 + 1,77 X \quad [4.2]$$

De posse destes parâmetros, é possível estimar que as aminas estejam posicionadas inclinadas em relação ao plano da lamela em ângulos de 44° e, colocadas como bicamadas.

Uma proposta de modelo estrutural para este sistema é mostrada na figura 4.4 onde utilizou-se o exemplo da hexilamina intercalada entre as lamelas do sólido hospedeiro. Neste sistema, cada cadeia de amina está ligada a um sítio ativo presente na lamela. As cadeias estão inclinadas de 44° em relação ao plano da lamela e a distensão sofrida pelas camadas do sólido é de 12,1 Å. Deste modo, a distância interlamelar total do sólido intercalado é de 25,6 Å.

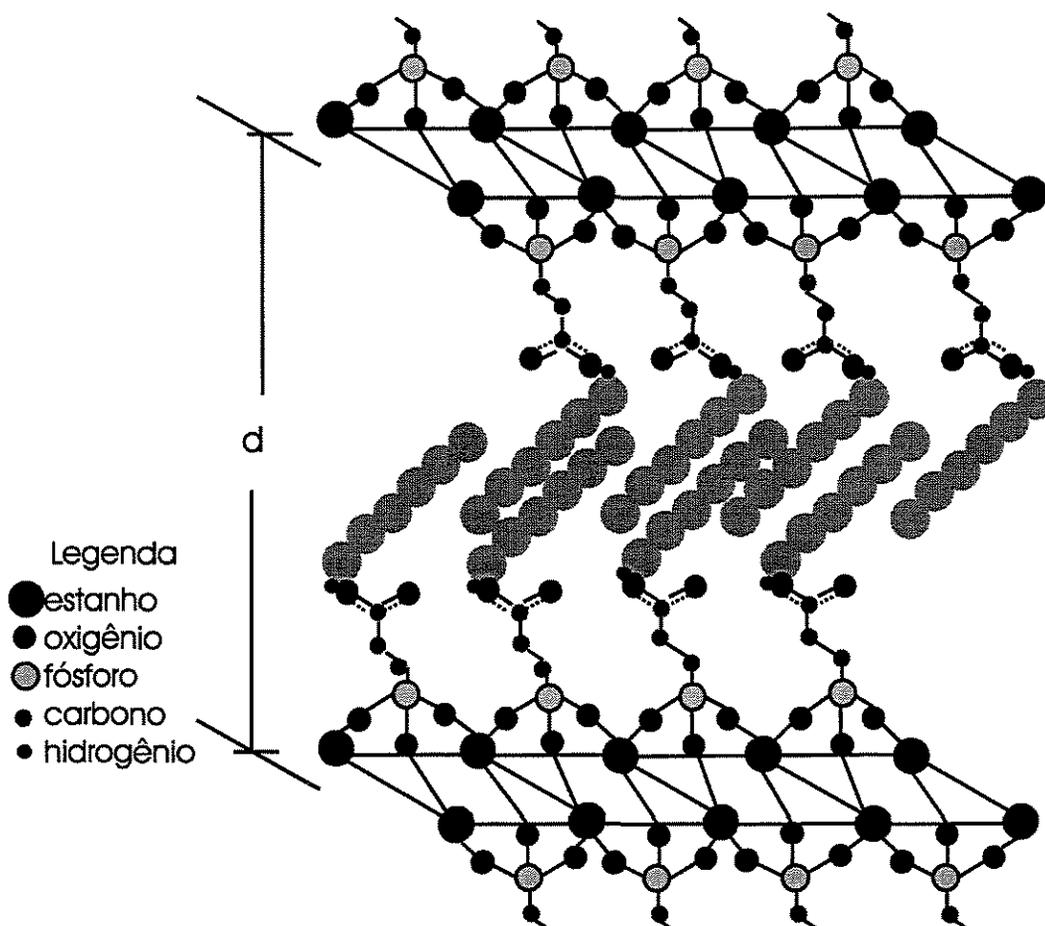


Figura 4.4 – Arranjo proposto para o composto α -SnPC/hexilamina

4.6 – Sistema de Intercalação com Benzilamina

O sistema de intercalação utilizando-se benzilamina foi acompanhado através da técnica de DRX. Por ser a benzilamina uma amina aromática, discutiremos isoladamente os dados obtidos para este composto.

O difratograma obtido do composto de intercalação é apresentado na figura 4.5. As significativas diferenças apresentadas por este difratograma, quando comparado com o difratograma da matriz pura, permite-nos concluir a efetivação da reação de intercalação.

Nota-se o deslocamento do primeiro pico e um grande incremento na intensidade da reflexão. O composto intercalado mostra expansão de 10,1 Å da distância interlamelar em relação à fase hospedeira.

Associado à estas alterações no difratograma, acrescenta-se o aparecimento de novos picos com menores intensidades localizados para baixos ângulos em 2θ .

O comprimento de *ponta a ponta* da cadeia da molécula de benzilamina é de 6,22 Å. Confrontando-se este valor com a expansão sofrida pela inserção das moléculas de benzilamina, pode-se inferir que as moléculas *convidadas* estejam formando bicamadas entre os planos do material *hospedeiro* e, posicionando-se em ângulos menores que 90° C em relação ao plano da lamela.

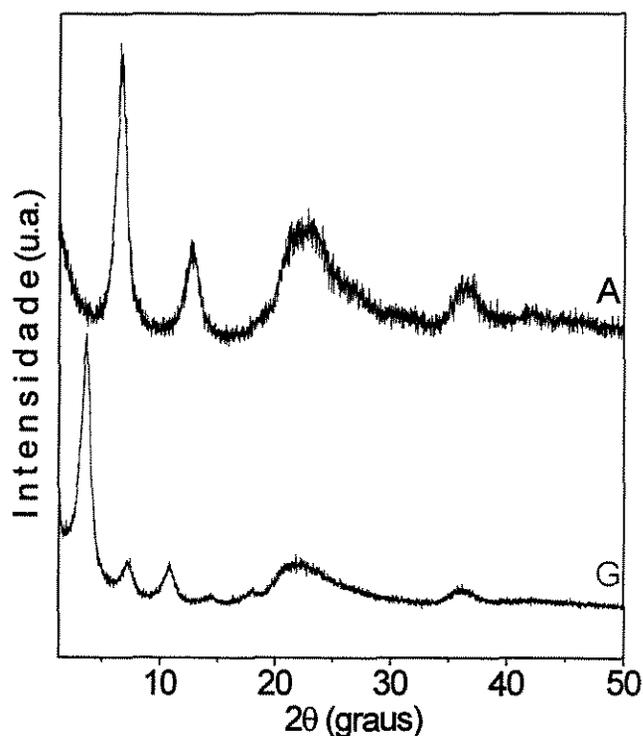


Figura 4.5 - DRX da matriz (A) e do composto matriz/benzilamina (G)

Neste caso, a presença do volumoso anel benzênico da amina não impediu a formação do composto intercalado. A força dirigente da intercalação é a reação ácido base e, a amina intercalada apresenta-se como uma base forte com valor de basicidade pka equivalente a 9,33.

4.7 – Sistema de Intercalação com Amônia

A reação de intercalação com amônia também foi acompanhada através da técnica de DRX.

O difratograma da figura 4.6 mostra um deslocamento do primeiro pico de reflexão para um menor valor em 2θ . A distensão da lamela calculada a partir da equação 4.1, é de 1,5 Å. Este valor é coerente com o tamanho reduzido da molécula de amônia que não exige uma grande abertura das lamelas do sólido para acomodar-se entre as mesmas. O difratograma mostra um empobrecimento na definição dos picos, mostrando ter ocorrido um desordenamento da estrutura do composto intercalado.

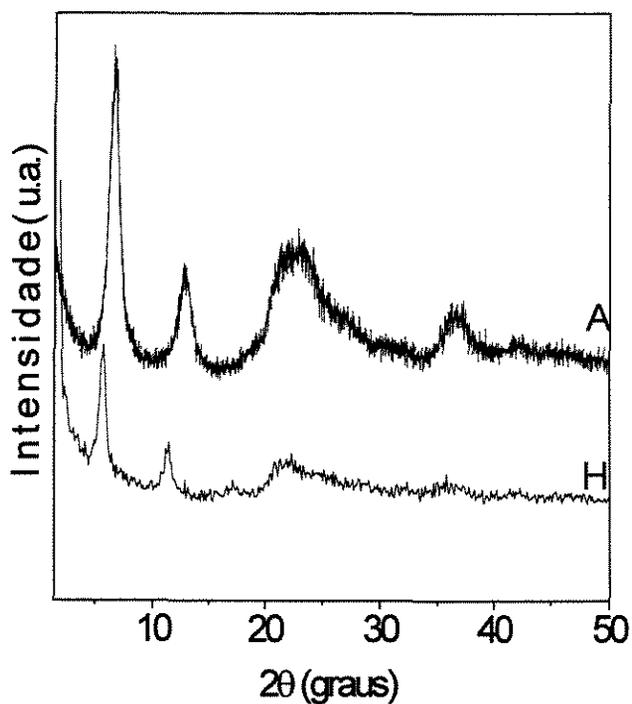


Figura 4.6 – DRX da matriz (A) e do composto formado com amônia (H)

4.8 – Sistema de Intercalação com Herbicida

Os difratogramas de raios-X, obtidos para acompanhar as reações dos vários ensaios realizados utilizando-se o herbicida trifluralin como substância intercalante, não apresentaram qualquer modificação em relação ao difratograma apresentado pelo sólido hospedeiro. Este resultado, nos leva a concluir que a reação de intercalação neste sistema não foi possível apesar de terem sido feitas tentativas sob condições drásticas como temperaturas elevadas e sob refluxo do solvente utilizado. As condições em que as reações foram feitas estão descritas na seção 3.2.5.

Algumas hipóteses, tomando como base as condições necessárias para intercalação, foram feitas para explicar a não intercalação neste sistema.

Conforme foi discutido na seção 2.5.6, a formação de compostos de intercalação depende de algumas condições favoráveis, como, por exemplo a acessibilidade aos sítios ativos da molécula.

No caso da molécula do herbicida em questão, o acesso aos sítios ativos do sólido hospedeiro, pode estar sendo bloqueado pelo impedimento estérico imposto pelos grupos pendentes propil que cercam o átomo de nitrogênio protonável na molécula do herbicida.

Acrescido a esta dificuldade de acessibilidade, tem-se a compensação de carga do anel aromático que desativa o nitrogênio protonável, tornando-o pouco reativo.

Dado as dimensões da molécula do herbicida, seria pouco provável que a intercalação estivesse ocorrendo sem o aumento do espaço interlamelar. Então, de fato, neste sistema a intercalação não foi possível.

A tentativa de formação de um composto de intercalação com o herbicida pelo auxílio de aminas que distendessem as lamelas e facilitassem a acessibilidade do herbicida aos sítios ativos, foi feita através do sistema onde o herbicida é dissolvido em soluções de aminas e o sólido hospedeiro é disperso nesta solução. Desta forma, foram usadas soluções de aminas com longos comprimentos de cadeias e que causam esfoliação das lamelas durante a reação com o sólido para tentar se promover a interação com o herbicida.

Este recurso foi utilizado tendo-se como base estudo feitos para sistemas que não demonstraram-se favoráveis às reações de intercalação, e que foram viabilizados pela utilização de aminas que causaram esfoliação do sólido lamelar. Cite-se, como exemplo, o sistema de intercalação de azul de metileno em fosfatos lamelares estudado por DANJO et

al (1997), descrito na seção 2.5.9. No estudo em questão, a intercalação indireta através do uso de butilamina tornou a reação possível.

No sistema do herbicida com o sólido hospedeiro, foram utilizadas soluções de heptilamina e hexilamina com concentrações de 1M para promover a reação de intercalação. Foi constatado, através de nossas observações experimentais, que estas aminas formam soluções coloidais quando colocadas em contato com o sólido hospedeiro.

O resultado da análise de DRX do sólido resultante da reação do sistema α -SnPC com soluções contendo hexilamina e herbicida está mostrado na figura 4.7.

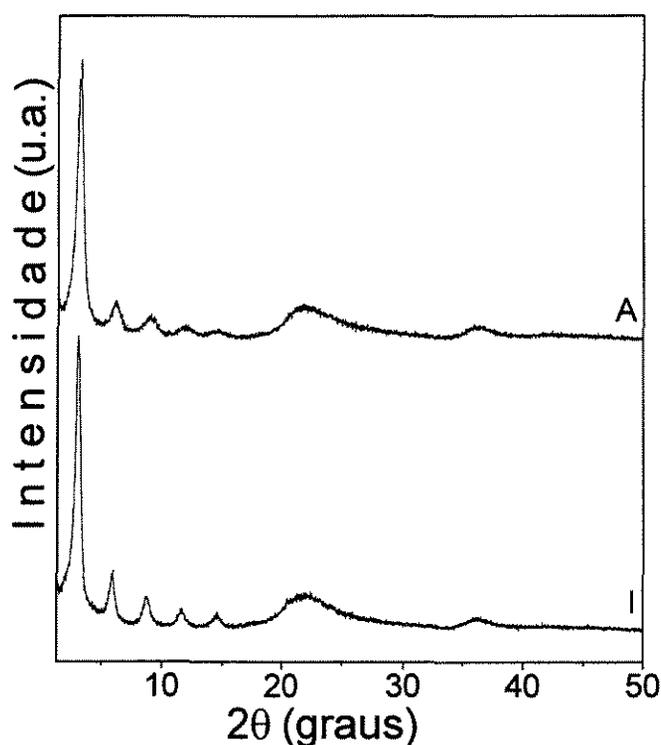


Figura 4.7 - DRX da matriz (A) e do sistema α -SnPC/heptilamina /herbicida (I)

Conforme anteriormente mencionado, as aminas, por serem bases fortes, apresentam grande facilidade de incorporarem-se entre as camadas dos sais ácidos lamelares distendendo suas lamelas.

As reações de intercalação entre aminas e o sólido hospedeiro lamelar promovem esfoliação entre as camadas expandindo-as e, facilitando a difusão das substâncias entre as mesmas.

O resultado da análise de difração de raios-X do sólido obtido, não apresentou modificações significativas em relação ao composto formado entre heptilamina e o sólido lamelar, o que nos leva a concluir que, independente da presença do herbicida na solução contendo amina, ocorre a intercalação apenas entre a amina e o sólido hospedeiro formando um composto estável enquanto que o herbicida permanece na solução sem sofrer intercalação. Os resultados obtidos para o composto formado com hexilamina também não apresentam modificações em relação ao sistema utilizando o herbicida e a respectiva amina.

Desta forma, embora a reação com amina cause a esfoliação das camadas do sólido e aumente o espaço interlamelar favorecendo a difusão das moléculas do herbicida, a reação não ocorreu para as condições aqui estudadas.

Assim, sugere-se que a dificuldade de acesso aos sítios ativos não é apenas devida ao volume total da molécula do herbicida mas, principalmente, à estrutura da molécula e à sua dificuldade de protonação.

4.9 - Espectroscopias Vibracionais de Infravermelho

A investigação das perturbações vibracionais sofridas pelas moléculas quando estas interagem com outras espécies químicas é de grande interesse para o entendimento do mecanismo dos sistemas complexos. A técnica de espectroscopia infravermelho é uma ferramenta eficaz na determinação da presença de sítios ácidos na superfície dos sólidos.

MORIMOTO, IMAI & NAGAO (1974) investigaram a origem dos sítios ácidos na superfície de sólidos de sílica-alumina com butilamina adsorvida para estudar o potencial ácido e sua capacidade de adsorver moléculas. Estudos feitos por RAMIS & BUSCA(1989) também investigaram os sítios ácidos na superfície de sólidos de sílica, magnésia e titânia através de técnicas de FTIR aplicadas aos compostos com butilamina adsorvida.

Os espectros vibracionais para os compostos de intercalação fornecem informações sobre as interações entre os sítios ácidos da fase hospedeira e as espécies intercaladas. Desta forma, a técnica é muito utilizada para complementar os dados fornecidos pela difração de raios-X nos estudos de intercalação.

É possível, através dos dados espectroscópicos, confirmar a formação dos compostos pela presença das bandas características das interações entre as fases, e também pelo aparecimento das vibrações peculiares aos grupos CH, NH₃⁺, CN, CH₂ e CH₃ das aminas intercaladas.

Na figura 4.8, são apresentados os espectros correspondentes ao sólido hospedeiro e aos compostos de intercalação com alquilaminas. Os espectros foram obtidos à 25° C na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

No espectro relativo ao sólido hospedeiro, figura 4.8 (A), nota-se a existência de uma larga banda centrada em 3444 cm⁻¹. Esta região do espectro, é caracterizada pela presença de vibrações relacionados aos estiramentos dos grupos hidroxil OH. No caso do composto α-SnPC, estes grupos pertencem à água de hidratação, água da estrutura cristalina e grupos terminais carboxílicos. A larga banda, caracteriza a desordenação dos sítios de água do composto e indica que estes grupos estão fortemente perturbados por pontes de hidrogênio. NAKAMOTO (1970).

A formação de pontes de hidrogênio, causa profunda influência nos modos de vibração das moléculas doadoras e *ceptoras*. Estas modificações podem ser observadas

nos espectros pela diminuição da frequência de vibração dos grupos ligados aos átomos de hidrogênio e, pelo aumento da largura da banda. GREEN (1974).

As classes mais importantes de pontes de hidrogênio são aquelas envolvendo os grupos OH e NH. O hidrogênio ligado à outros átomos pode também resultar na formação de pontes, porém, via de regra, mais fracas e raramente observadas. COLTHUP(1975)

LAMBERT(1976) relata que a formação de pontes de hidrogênio não afeta apenas as bandas dos grupos diretamente ligados aos átomos de hidrogênio mas também, mudam o número de onda do grupo com o qual a ponte de hidrogênio é formada.

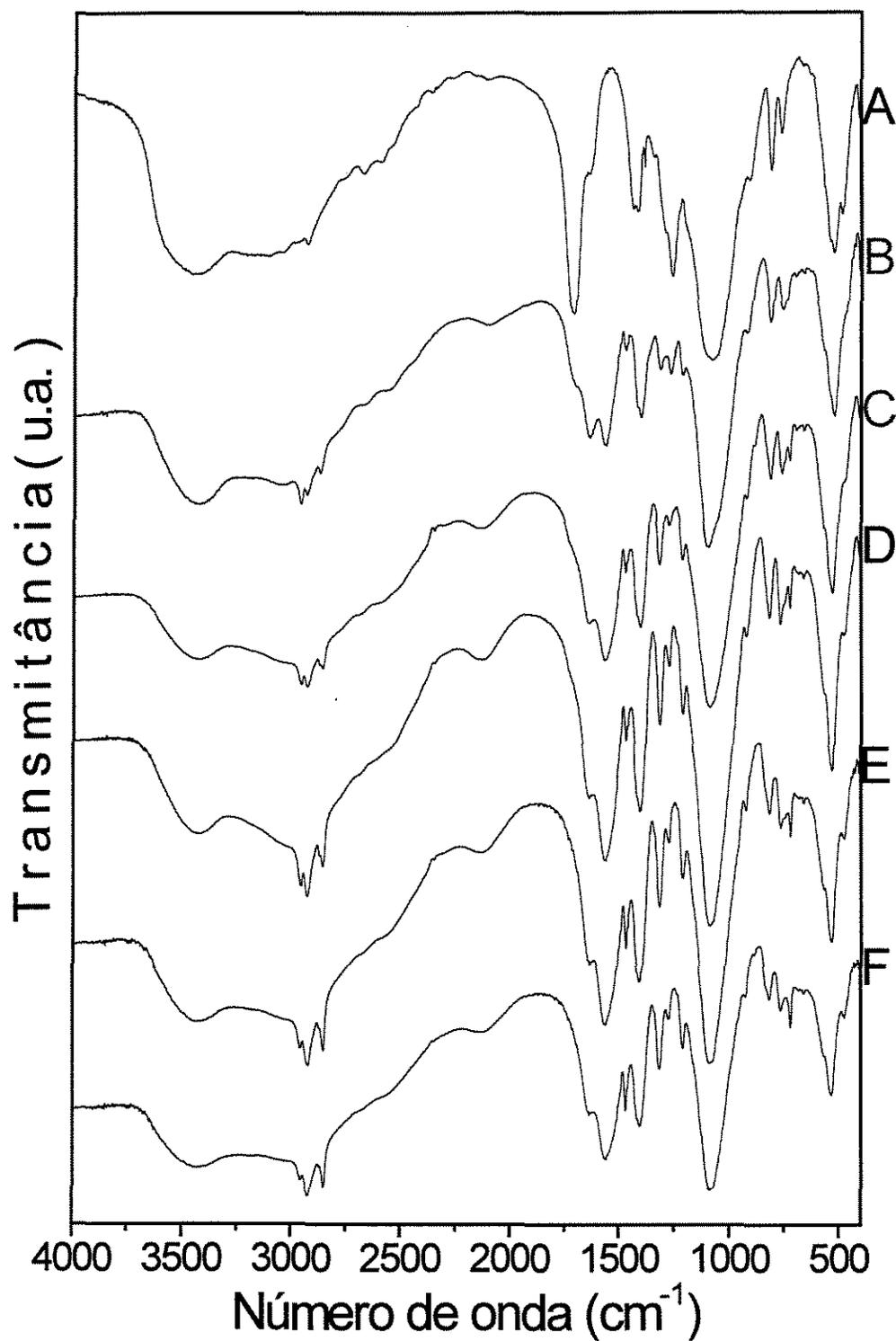


Figura 4.8– Espectroscopias de IR da matriz e dos compostos de intercalação

Na figura 4.8, a matriz hospedeira está representada pelo espectro (A) e os compostos de intercalação por (B) para butilamina, (C) para hexilamina, (D) para heptilamina, (E) para decilamina e (F) para dodecilamina.

Na figura 4.8(A) a banda de baixa intensidade, que aparece no espectro em 2934 cm^{-1} , é atribuída ao modo de estiramento assimétrico do grupo CH_2 cujas absorções características aparecem entre 2940 e 2915 cm^{-1} .

A banda estreita que aparece em 1710 cm^{-1} é atribuída às vibrações do grupo C=O do terminal carboxílico da fase hospedeira. As deformações do grupo P-CH_2 aparecem com desdobramentos em 1412 e 1435 cm^{-1} .

Os espectros obtidos para os compostos de intercalação com alquilaminas, figura 4.8(B)-4.8(F), mostram claramente as interações que estão ocorrendo entre a fase hospedeira e as espécies intercaladas. Uma das principais características dos espectros dos compostos é o desaparecimento da banda em 1710 cm^{-1} . O desaparecimento desta banda é atribuído à interação entre o grupo terminal carboxílico da fase hospedeira e o grupo NH_3^+ da amina intercalada. A ocorrência deste dado é significativa para a comprovação da efetivação da reação uma vez que, a intercalação ocorre justamente através da protonação do nitrogênio da amina pelo próton do grupo carboxílico do sólido lamelar.

Observa-se o aparecimento de bandas centradas em 2962 , 2935 e 2875 cm^{-1} que estão relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos metilenos das aminas intercaladas. A absorção que aparece em 2935 cm^{-1} já havia sido observada no espectro da matriz porém, nos compostos de intercalação aparece com maior intensidade.

O aumento no número de grupos metilenos, presentes nos compostos devido aos grupos CH_2 da amina, provoca um aumento na intensidade destas bandas. Desta forma, é possível observar a crescente intensidade das bandas nesta região, conforme aumenta o tamanho da cadeia alquil da amina intercalada.

Os espectros vibracionais para os compostos, também mostram o aparecimento de bandas com desdobramentos em 1560 e 1639 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas às interações COONH entre as fases *hospedeira* e *convidada*.

Surgem ainda, bandas de baixas intensidades centradas em 1311 , 1265 e 1211 cm^{-1} que foram relacionadas às vibrações do grupo C-N . Estas bandas são vibrações características para os compostos após a reação de intercalação.

A análise dos resultados da espectroscopia de infravermelho está em concordância com os dados de DRX mostrando que houve interação entre fase hospedeira e aminas alifáticas.

O espectro vibracional do composto intercalado com benzilamina, figura 4.9(G), mostra diferenças significativas em relação aos espectros dos outros compostos. As

diferenças são basicamente devidas à presença do grupo aromático, cujas vibrações características são extremamente complexas.

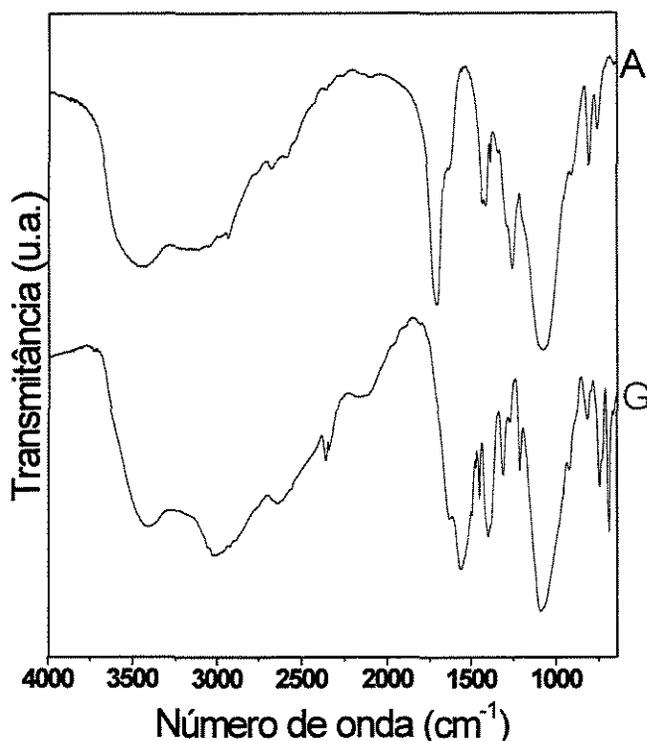


Figura 4.9 - Espectroscopias de IR da matriz (A) e do composto com benzilamina(G).

A banda centrada em 3012 cm^{-1} é característica para as vibrações dos anéis aromáticos e aparece no espectro vibracional do composto.

A presença das bandas centradas em 1637 e 1566 cm^{-1} está relacionada ao estiramento antisimétrico O-C-O.

Outras modificações observadas são a presença de um pico bastante estreito em 696 cm^{-1} e a diminuição da intensidade da banda em 814 cm^{-1} . A região de 690 cm^{-1} é característica para as vibrações do anel aromático.

As bandas de baixa intensidade que aparecem entre 1498 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações C-C, características para compostos aromáticos. Neste espectro, também nota-se o aparecimento de uma banda estreita, de média intensidade centrada em valores próximos à 1400 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída à estiramentos simétricos do grupo O-C-O para os grupos aminoácidos resultantes das interações entre a fase hospedeira e as aminas intercaladas.

A figura 4.10(H) apresenta os dados da espectroscopia vibracional obtidos para o composto formado com amônia. O espectro relacionado ao sólido hospedeiro também aparece na figura 4.10(A) para fins comparativos.

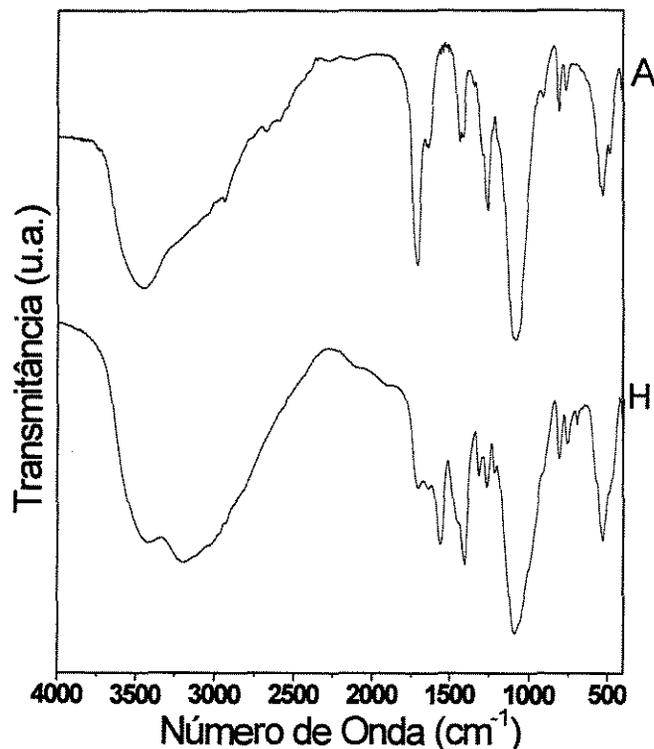


Figura 4.10 - Espectroscopias de IR da matriz (A) e do composto com amônia (H)

Observa-se uma modificação na banda larga que, para a matriz aparece próxima a 3400 cm^{-1} . No caso do composto com amônia, esta banda apresenta desdobramentos em 3417 e 3198 cm^{-1} . Nesta região do espectro ocorrem também as deformações do grupo NH_2 que podem estar ocasionando estas alterações no espectro. Também deve-se considerar as perturbações nas interações causadas pela presença das pontes de hidrogênio.

A interação hospedeiro-convidado acarreta a modificação da intensa banda em 1710 cm^{-1} que está *envelopada* por um conjunto de bandas das regiões próximas que aparecem em 1560 cm^{-1} e são resultantes das interações do grupo aminoácido $\text{COO}^-\text{NH}_3^+$.

Desta forma, fica também evidenciado a efetiva formação deste composto de intercalação, em concordância com os dados do DRX que mostraram as distensões interlamelares características para estas reações.

A análise dos dados de espectroscopia exige um certo cuidado na atribuição das absorções das bandas características uma vez que, os grupos podem sofrer alteração nas frequências de absorção devido à influência dos grupos das vizinhanças, bem como de acoplamentos vibracionais.

O grupo terminal carboxílico COOH do sólido hospedeiro mostra sofrer influência das ligações na vizinhança após a intercalação com as fases convidadas em todos os compostos formados.

O estudo de DEACOM & PHILLIPS (1980) mostrou a dependência entre as frequências de estiramento dos complexos contendo grupos carboxílicos com o tipo de coordenação mostrando que, as absorções características para estes grupos estão na dependência dos átomos vizinhos ligados.

A seguir, um resumo das atribuições tentativas para as bandas que aparecem no espectro vibracional para a matriz lamelar e compostos de intercalação é apresentado na tabela 4.4.

Tabela 4.4- Atribuição tentativa das vibrações para a matriz e compostos

Composto	Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
SnPC	3451	ν OH (H ₂ O e COOH)
	2935 m	ν CH ₂
	1710 F	ν C=O
	1642 m	δ' OH ₂ (H ₂ O)
	1435 m/ 1417 m	δ' (P-CH ₂)
	1258 mf	δ' (P-C)/ ϕ C-O acoplada com δ' OH
	1084 F	ν PO ₃
	817 f / 763 f	ν (P-C)
	528 m/ 487 m	δ' (PO ₃)
SnPC/alquilaminas e amônia	3444	ν OH (H ₂ O e COOH)
	2962 / 2935 / 2875	ν CH ₂
	1560 / 1639	ν C-O-O (COO ⁻ NH ₃ ⁺)
	1311 / 1265 / 1211	CONH
	1093	ν PO ₃
	812 m / 756m	ν (P-C)
	1465 f	δ' (CH ₂)
	1400	ν C-N (C-CO-NH ₂)
	1417 ombro	δ' (P-CH ₂)
	725	ρ' (CH ₂)—exceto para amônia
SnPC/benzilamina	3411	ν OH (H ₂ O e COOH)
	3012 / 746 / 696	vibração/anel aromático
	1637 / 1566	ν C-O-O (COO ⁻ NH ₃ ⁺)
	1498 / 1458	δ' C-C (do anel aromático)
	1400	ν C-N (C-CO-NH ₂)
	1311 / 1265 / 1211	CONH
	1090	ν PO ₃

 ν - estiramento δ' - deformação f- fraca

F - forte

m- média

 ρ - vibração

4. 10 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman foi utilizada como técnica espectroscópica complementar. Com o uso desta técnica, é possível analisar as interações entre a fase hospedeira e as espécies convidadas nos compostos de intercalação.

Os dados obtidos pelas técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho são complementares uma vez que, alguns modos de vibração que aparecem no Raman podem estar omitidos nos espectros de infravermelho ou aparecerem com intensidades diferentes. Isto ocorre porque, ocasionalmente, a frequência de um grupo pode não ser observada em um espectro Raman ou IR caso a vibração não apresente polarizabilidade ou momento de dipolo, respectivamente. Desta forma, alguns modos de vibração “permitidos” em uma técnica podem ser “proibidos” em outra.

Uma diferença básica entre as técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho, é a forma como a amostra interage com a luz. No infravermelho, as moléculas absorvem fótons da radiação eletromagnética, ficando em estado de maior energia. No Raman, ocorrem colisões inelásticas dos fótons com a matéria, podendo esta tanto transferir ou absorver energia do fóton.

Na figura 4.11, observa-se os resultados da espectroscopia por espalhamento Raman para a matriz lamelar e compostos de intercalação com aminas de cadeia linear. O espectro (A) corresponde ao espectro obtido para a matriz pura enquanto que para os compostos de intercalação tem-se (B) para butilamina, (C) para hexilamina, (D) para heptilamina, (E) para decilamina e (F) para dodecilamina.

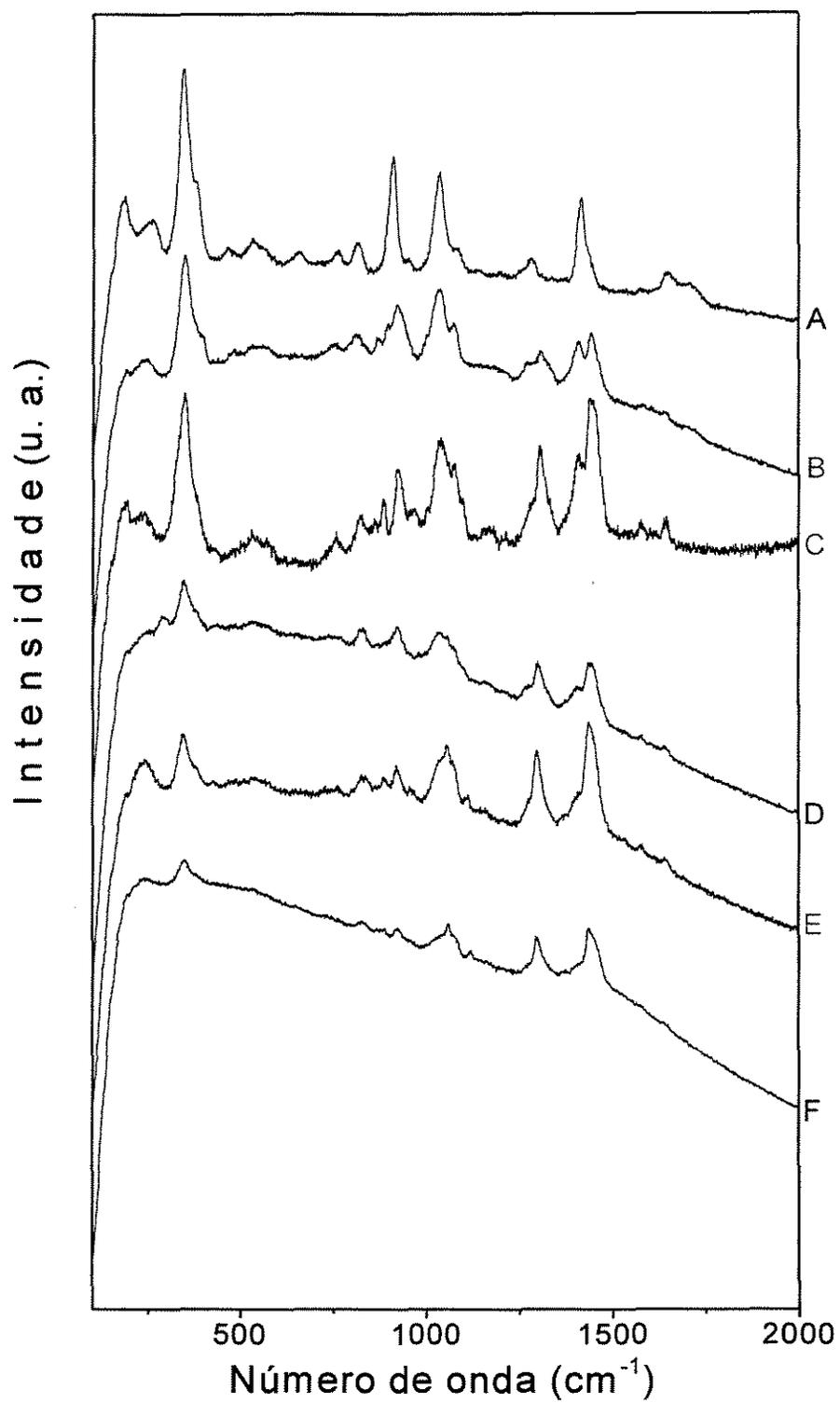


Figura 4. 11 - Espectroscopias Raman da matriz(A) e dos compostos com alquilaminas

Da figura 4.11, pode-se observar significativas modificações para os espectros dos compostos de intercalação em relação ao espectro característico para a matriz.

A banda de baixa intensidade que aparece no espectro característico para a matriz hospedeira em 1710 cm^{-1} está relacionada à vibração C=O e não é observada nos espectros relacionados aos compostos. Este comportamento também foi constatado nos dados de espectroscopia de infravermelho e, em ambos os casos, evidenciam que a dupla ligação CO nos compostos de intercalação está sob o efeito de ressonância entre os átomos de oxigênio do terminal carboxílico. Em consequência disso, as absorções deslocam-se para regiões de menor energia, manifestando-se em 1575 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} . Tais absorções estão relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo CO_2^- formado pela reação de intercalação com a cadeia de amina intercalada.

A intercalação de aminas em derivados ácidos lamelares ocorre, conforme já discutido no capítulo II, através da transferência de prótons do grupo terminal carboxílico para o nitrogênio da cadeia da amina. A interação entre as duas fases, produz uma interface aminoácida. Sendo assim, a observação de absorções típicas para grupos aminoácidos constitui uma forte evidência da formação destes compostos.

Esta modificação dos compostos de intercalação com grupos aminoácidos, também foi observada para outros sistemas. KIJIMA (1997) relata o apreciável decréscimo da intensidade da banda na região de 1700 cm^{-1} e o aparecimento de uma nova banda em 1680 cm^{-1} relacionada à interação do grupo aminoácido $\text{COO}^- \text{NH}_3^+$ formado na reação de intercalação para o sistema 2-carboxietilfosfonato-fosfato de Zr com aminas de cadeia alquil.

No sistema em estudo, a região próxima a 1400 cm^{-1} mostra uma outra modificação nos espectros dos compostos. Nesta região, uma linha bem definida possuindo média intensidade aparece centrada em 1417 cm^{-1} para o Raman da matriz. Nos compostos de intercalação, esta linha apresenta desdobramentos em 1412 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} . As bandas que aparecem em 1417 cm^{-1} para a matriz e, 1412 cm^{-1} para os compostos de intercalação, estão relacionadas aos estiramentos do grupo P-CH₂.

No caso dos espectros obtidos para os compostos, a banda que aparece em 1440 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N da amina intercalada que ocorre nesta mesma região do espectro.

Uma forte absorção relacionada estiramento do grupo P-O manifesta-se no infravermelho nas proximidades de 1080 cm^{-1} . Na espectroscopia Raman, observa-se a

formação de um ombro nesta faixa espectral que pode também ser observado nos espectros obtidos para os compostos de intercalação.

As fortes absorções que ocorrem na região de 1035 cm^{-1} e 910 cm^{-1} estão relacionadas às deformações simétricas e assimétricas do grupo PO_3 . Para os compostos de intercalação, estas bandas mostram-se mais largas e com menor intensidade.

As linhas de baixa intensidade que aparecem entre 466 e 762 cm^{-1} podem também ser atribuídas as vibrações do grupo PO_3 . TSUBOI (1957) estudou o espectro vibracional para ânions fosfitos e as frequências características para os ânions PO_3^{2-} . O estudo mostrou a ocorrência de vibrações destes ânions nesta região.

As vibrações da rede, geralmente ocorrem entre 20 e 200 cm^{-1} . No presente sistema, observam-se linhas de baixa intensidade próximas a 185 cm^{-1} nos espectros da matriz e compostos de intercalação. Estas manifestações foram atribuídas aos modos externos de vibração.

GARRIDO(1989), ao estudar os resultados de espectroscopias para compostos lamelares de zircônio, observou vibrações nas proximidades de 75 cm^{-1} e as atribuiu às vibrações da rede.

DOS REIS(1993) observou, nos espectros de infravermelho para o sistema de intercalação de FeOCl e aminas, que as vibrações que ocorrem entre 150 e 180 cm^{-1} deslocam-se para valores de menor energia devido à diminuição das forças interlamelares, que ocorre graças à maior separação entre as lamelas após a intercalação.

A figura 4.12 mostra o resultado da espectroscopia Raman para o composto formado com benzilamina. Para melhor comparação, a espectroscopia para a matriz pura também é mostrada na figura.

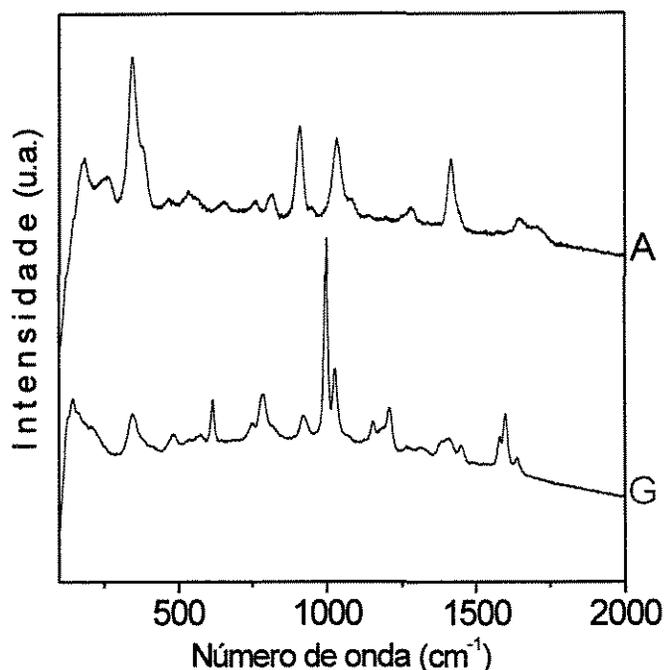


Figura 4.12 – Espectroscopia Raman da matriz (A) e do composto com benzilamina (G)

O resultado do espectro Raman para o composto formado com benzilamina, apresenta modificações significativas em relação ao espectro obtido para a matriz pura.

Nota-se o aparecimento de bandas bem definidas nas proximidades de 1581 e 1641 cm^{-1} . Nesta região, ocorrem absorções resultantes da interação dos grupos aminoácidos.

A intensa banda observada em 1600 cm^{-1} está relacionada às deformações C-H no plano para grupos aromáticos. LONG (1977).

A banda, que aparece no espectro da matriz hospedeira α -SnPC, correspondente à vibração C=O não é observada no espectro do composto de intercalação devido à ressonância da dupla ligação entre os átomos de oxigênio do terminal carboxílico, conforme já observado para os compostos com alquilaminas.

As bandas com forte intensidade que aparecem em 1002 e 1033 cm^{-1} e as linhas de média intensidade que ocorrem em 622, 794, 757, 1158, 1216 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações do anel aromático monosubstituído.

Deste modo, as modificações que ocorrem no espectro, permitem-nos constatar a efetiva formação do composto de intercalação com benzilamina.

A figura 4.13(H) mostra os dados obtidos pela espectroscopia Raman para o composto formado com amônia. Com o objetivo de facilitar a visualização das principais modificações que ocorrem após a intercalação, o espectro da matriz também é mostrado na figura.

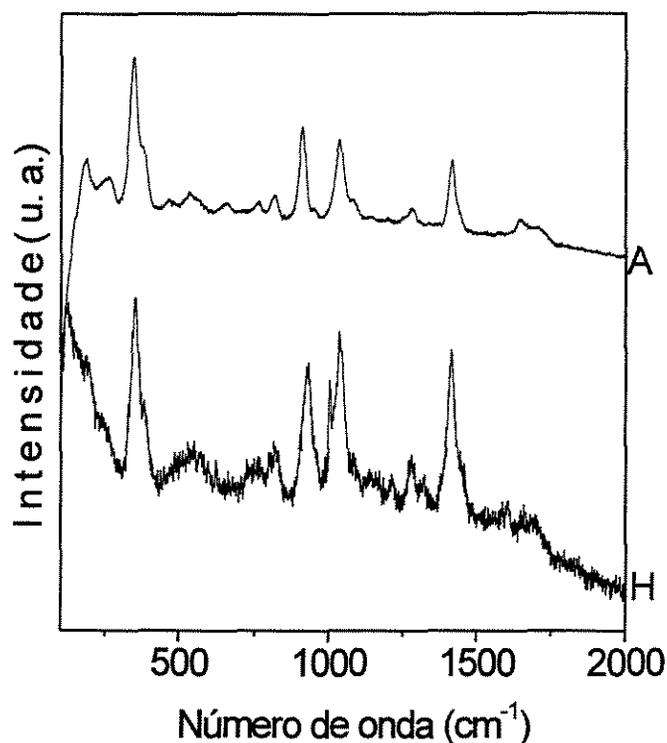


Figura 4.13 – Espectroscopias Raman da matriz (A) e do composto com amônia (H)

O resultado da espectroscopia Raman para o composto formado com amônia mostra uma banda próxima a 1606 cm^{-1} que está relacionada à deformação do grupo NH_3^+ protonado pelo terminal carboxílico do sólido orgânico lamelar.

Nota-se o aparecimento de uma banda de baixa intensidade nas proximidades de 1680 cm^{-1} que, pode estar relacionado à interação do grupo aminoácido formado entre o sólido lamelar e as moléculas de amônia hospedeira.

A tabela 4.5 apresenta as principais bandas que ocorrem para a matriz e compostos de intercalação juntamente com suas atribuições tentativas.

Tabela 4.5 –Principais atribuições das Espectroscopias Raman

Composto	Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
SnPC	185 f	rede/vibração interlamelar
	259 f/346 F/379 ombro	δ' C-C
	465-816 f	ν PO ₃
	909 m	ν PO ₃
	1036 m / 1080 ombro	ν PO ₃
	1417 m	δ' P-CH ₂
	1710 ombro	C=O
SnPC/alquilaminas e amônia	187-189	rede/vibração interlamelar
	240-280	δ' C-C
	345-348 f-m	δ' C-C
	430-880 f	ν PO ₃
	920 m - 1060 m/ 1080 ombro	ν PO ₃
	1295-1306/ f-m	-CONHR vibração/ δ' CH ₂ δ' CH ₃ / ω CH ₂
	1417 ombro	δ' P-CH ₂
	1437-1444 f	ν C-N/ C-C-O-NH ₂
	1576/1640-1645	ν C-O-O (COO ⁻ NH ₃ ⁺)
SnPC/benzilamina	147 m	rede/vibração interlamelar
	346 m	δ' C-C (P-CH ₂ -CH ₂)
	618 m	vibração anel aromático
	923 m / 1080 ombro	ν PO ₃
	1002 F/1029 m/1155 m/ 1210 m	vibração anel aromático
	1420f	δ' P-CH ₂
	1600 m	δ'(C-H) aromático
	1581 m/1641m	ν C-O-O (COO ⁻ NH ₃ ⁺)

ν- estiramento ω- torção δ'- deformação F - forte f- fraca m- média

4.11 – Estudo do Comportamento Térmico

O estudo do comportamento térmico através da análise termogravimétrica tem como base a variação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. O equipamento de TGA é composto por uma balança de registro contínuo, colocada dentro de um forno com aquecimento programado e controlado. A atmosfera pode ser estática ou dinâmica. LOURENÇO (1990).

No presente estudo, utilizou-se o método da análise termogravimétrica dinâmica. Neste método, a amostra é aquecida em um ambiente em que a temperatura sofre variação de modo pré-determinado e, neste caso, a uma taxa linear.

A curva resultante $\Delta m \times T$ fornece informações sobre a estabilidade térmica, composição, produtos de decomposição e produtos intermediários. WENDLANT (1986).

Os resultados obtidos nas análises termogravimétricas da matriz e compostos de intercalação com aminas lineares são mostrados na figura 4.14.

Na curva 4.14 (curva A), referente ao comportamento térmico da matriz, observa-se um primeiro evento, que ocorre entre 30 e 126° C. Este evento está relacionado à perda de água de hidratação e, representa uma quantidade percentual de aproximadamente 3% da massa total do composto.

A decomposição térmica do sólido hospedeiro manifesta-se em duas etapas distintas. A primeira etapa é mais lenta e começa em temperaturas próximas a 280°C estendendo-se até temperaturas próximas a 429°C. A partir desta temperatura começa ocorrer uma perda mais abrupta que se estende até 465° C.

A perda de massa resultante da decomposição totaliza um quantidade percentual de 25%. Sendo 15% decorrente da primeira etapa de decomposição e, 10% da segunda etapa. Este percentual de massa está relacionado à perdas da parte orgânica do material.

É observado um ligeiro ganho de massa (1%) entre as temperaturas de 500°C e 625°C relacionado à formação de óxidos devido à contaminação na linha de gás. Após este ganho de massa sucede-se uma perda contínua até 870°C. Nesta temperatura, ocorre um patamar de estabilidade. A quantidade final de massa remanescente representa 60% da massa inicial.

Na curva de DTG para a fase hospedeira, observa-se a existência de um pico à temperatura de 53°C. Este dado mostra que a maior velocidade de perda de água ocorre à

esta temperatura. Na curva DTG, o evento relacionado à fase da decomposição com menor velocidade, apresenta um pico em 359°C. Esta é, então, a temperatura onde ocorre a maior perda de massa relacionada ao evento mais lento. Ainda na curva DTG, para a faixa de temperatura entre 429°C e 470°C tem-se dois picos bem definidos que representam as temperaturas onde manifestam-se as maiores taxas de perda de massa nas etapas de decomposição térmica. A natureza estreita destes picos revela a formação de um produto de decomposição bem definido.

MEDEIROS & ALVES (1994) estudaram o comportamento térmico da matriz lamelar α -SnPC através de técnicas de TGA e DSC sob atmosferas de nitrogênio e oxigênio e verificaram que a estabilidade térmica do composto é mantida até temperaturas próximas a 300° C. As amostras da matriz foram tratadas termicamente de 100 até 900°C e o comportamento foi monitorado por técnicas de DRX e FTIR. No estudo foi verificado, que os estágios que compõe a decomposição térmica constituem-se de quebra de ligações P-C, seguida pela decomposição do produto orgânico em dióxido de carbono e água. O estudo mostrou que a decomposição da matriz resulta na formação de hidrogenofosfato de estanho $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$ em temperaturas próximas a 400° C. Em temperaturas superiores, o composto começa a desidratar-se e inicia-se a cristalização do pirofosfato em torno de 450° C. Os dados da DRX mostraram a cristalização completa do produto final pirofosfato cúbico de estanho em 900° C.

Segundo os nossos dados de análise termogravimétrica, a variação de massa observada entre 400° e 450° C é de aproximadamente 12%. A primeira temperatura refere-se a observação do produto de decomposição $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$, e a segunda à temperatura em que, através da DRX, foi observado o início da cristalização do SnP_2O_7 . Deve-se salientar, que o valor de 12%, representa uma cálculo aproximado e está sujeito à variações conforme a precisão das técnicas utilizadas.

O difratograma de raios-X feito para o sólido após aquecimento, apresentado na figura 4.2 da seção 4.4, confirma a formação de pirofosfato de estanho como produto da decomposição térmica.

Nas curvas TG (figura 4.14 a) e DTG (4.14 b) para os compostos de intercalação, observa-se que os eventos de perda de água e perda de amina estão sobrepostos tornando difícil a definição das quantidades de cada fase presente no composto.

Desta forma, os dados extraídos das curva TG não foram utilizados para cálculos quantitativos.

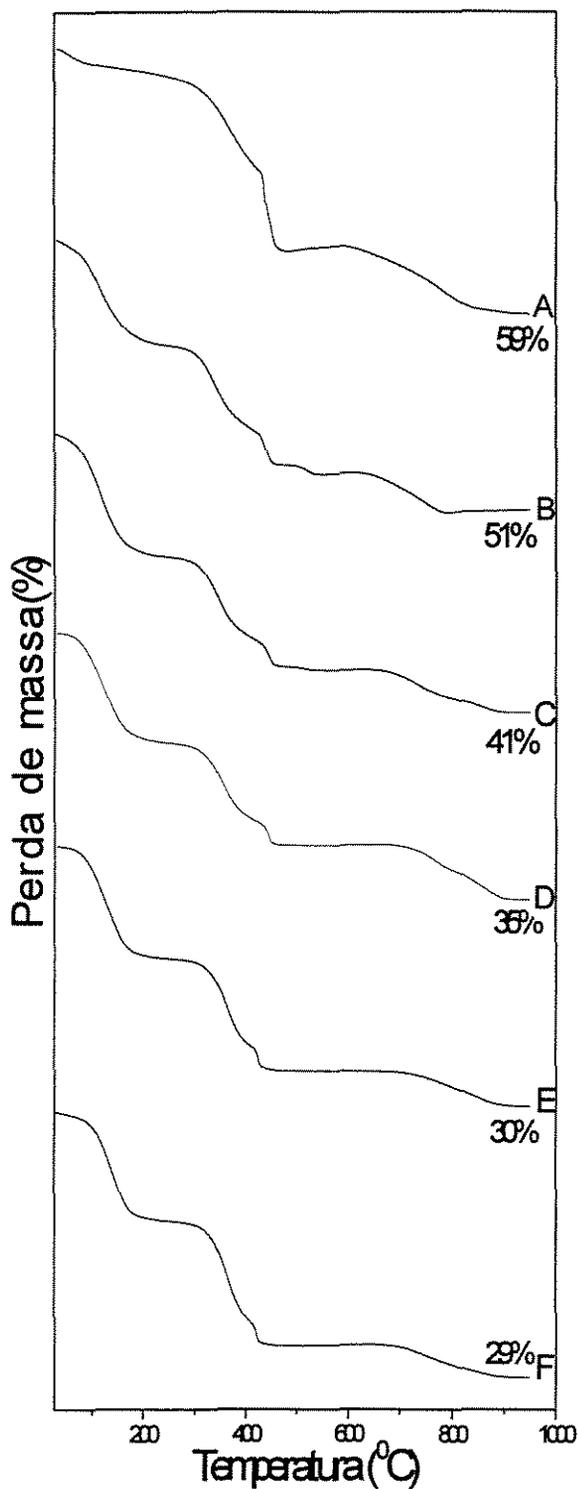


Figura 4.14 a- Curvas TG

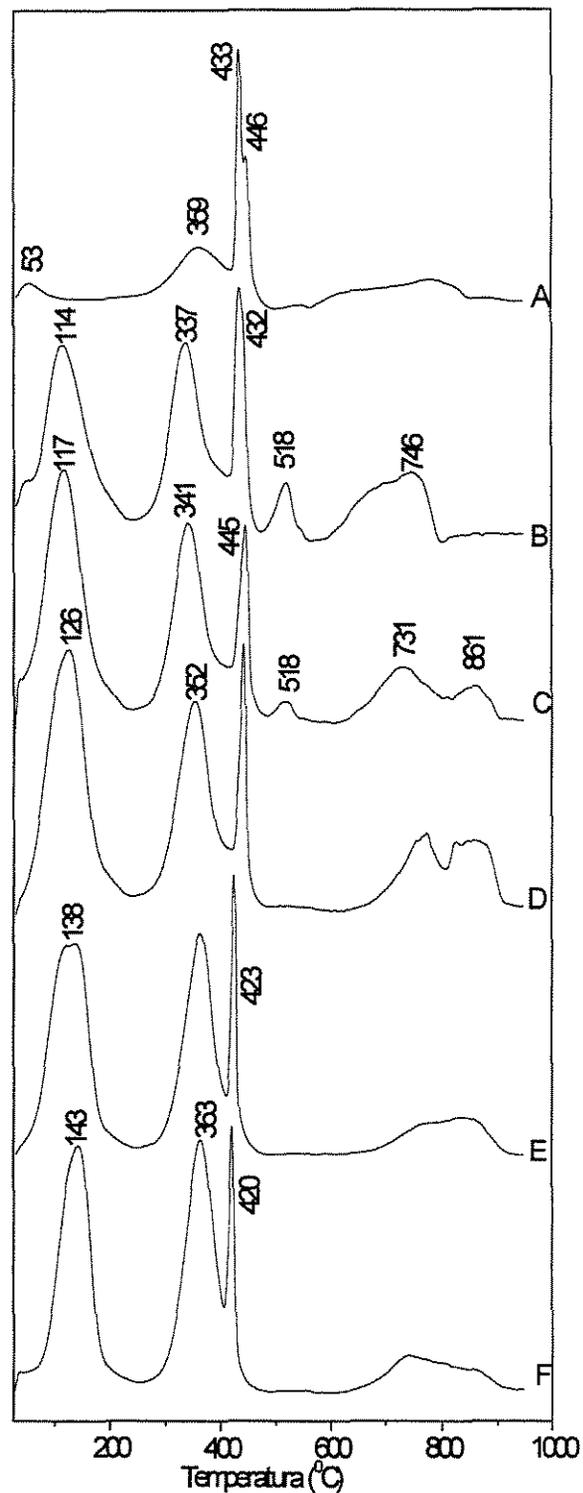


Figura 4.14 b – Curvas DTG

Nas figuras tem-se a curva (A) representando o comportamento da matriz. Para os compostos de intercalação, temos (B) para butilamina, (C) para hexilamina, (D) para heptilamina, (E) para decilamina e (F) para dodecilamina.

As curvas TG/DTG mostram eventos semelhantes para os compostos de intercalação. Ocorrendo, no entanto, variações nas faixas de temperaturas onde estes eventos manifestam-se. Basicamente, os eventos térmicos para os compostos de intercalação são:

1. Perda de água do composto e perda da amina de intercalação entre 30-143°C dependendo da amina intercalada no sólido hospedeiro.
2. Patamar de estabilidade .
3. Decomposição térmica. Esta etapa, apresenta dois eventos distintos que diferem entre si pela taxa de perda de massa. A faixa de temperatura onde estes eventos ocorrem é variável e, depende da amina intercalada no composto.
4. Patamar de estabilidade .
5. Perda contínua de massa que persiste até aproximadamente 900°C.

As curvas de DTG mostram um pico relacionado ao primeiro evento de perda de massa que, desloca-se para temperaturas mais altas à medida que aumenta o tamanho da cadeia de amina intercalada. Esta variação ocorre entre 113 e 143 °C.

Para os compostos de intercalação pode-se observar, através da curva TG derivativa, a presença de dois picos distintos na faixa de temperatura onde ocorre a decomposição térmica. Estes picos estão relacionados às diferentes taxas de perda de massa do composto, ou seja, às diferentes velocidades de decomposição que estão ocorrendo no processo. Baseados nos dados obtidos para o sólido hospedeiro, acredita-se que o segundo evento de decomposição ocorra com maior velocidade porque o composto já apresenta as ligações P-C rompidas, tendo, portanto uma estrutura mais instável e de fácil decomposição.

Observa-se que as temperaturas onde ocorrem as maiores taxas de perda de aminas, aumentam com o tamanho da cadeia da amina. Sugerindo que os compostos com cadeias maiores apresentam maior estabilidade térmica.

Pode-se observar que a quantidade de massa remanescente dos compostos diminui conforme o tamanho da cadeia de amina intercalada. Este dado é coerente com a predominância da porção orgânica nos compostos com maiores cadeias de amina.

A seguir, na tabela 4.6 são apresentados valores das temperaturas de ebulição das alquilaminas isoladas. Estes dados são comparados com os valores de temperatura onde ocorre a maior velocidade de perda de amina do composto de intercalação. Os dados foram compilados do Handbook of Chemistry and Physics, edição 76. AMBROSE et al (1995).

Tabela 4.6 - Temperaturas de ebulição e decomposição das aminas lineares

Reagente	Fórmula molecular:	Temperatura de ebulição T_e ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de maior velocidade de decomposição da amina no composto
Butilamina	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	77,0	113,9
Hexilamina	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	132,8	116,6
Heptilamina	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$	156,0	126,2
Decilamina	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}$	220,5	120-140
Dodecilamina	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$	249,0	143,3

Correlacionando-se os dados apresentados na tabela, nota-se que nos compostos formados com aminas de cadeias maiores, a temperatura em que ocorre a maior taxa de decomposição da amina no composto desloca-se para valores mais elevados.

O comportamento térmico para o composto formado com benzilamina é mostrado na figura 4.15. Os eventos são similares aos que ocorrem para as aminas lineares. A perda de amina ocorre em evento concomitante com a perda de água atingindo uma velocidade máxima de perda na temperatura de 104°C . A degradação do composto também mostra a existência de duas etapas distintas.

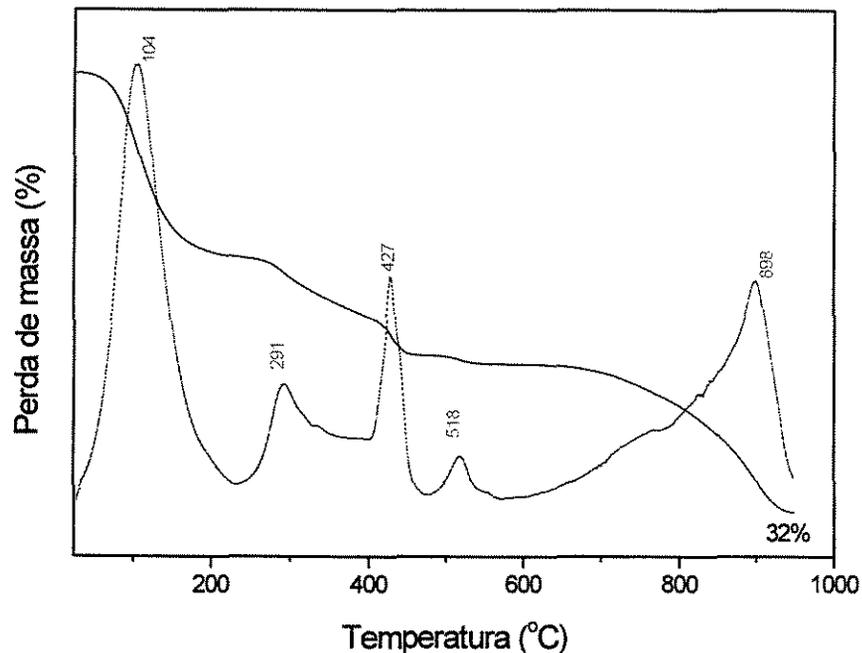


Figura 4.15- Curvas Tg (___) e DTG (---) para composto com benzilamina

De modo geral, pode-se observar que a formação dos compostos de intercalação não causa grandes perturbações nos eventos térmicos em relação à matriz hospedeira.

Os perfis das curvas para os compostos de intercalação são semelhantes e os eventos observados apresentam apenas alterações em suas faixas de temperatura de ocorrência .

4.12 – Análise Elementar e Estimativa do Volume de Empacotamento

A análise elementar para os compostos de intercalação revelou as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os materiais obtidos e permitiu o cálculo da extensão da reação de intercalação.

O equipamento utilizado executa a técnica clássica de análise elementar (combustão através de oxigênio puro) convertendo os elementos da amostra em gases simples (CO₂, H₂O e N₂). Desta forma, a amostra é primeiramente oxidada em ambiente de oxigênio puro, resultando nos gases que são controlados para condições exatas de pressão, temperatura e volume. Os gases resultantes são separados e suas quantidades são medidas em função da condutividade térmica.

Os resultados obtidos estão sumariados na tabela 4.7

Tabela 4.7 - Dados analíticos do α -SnPC e derivados

Composto	Análise Elementar			Relação estequiométrica obtida a partir da análise elementar	Parâmetro de extensão da reação (X _e)
	C(%)	H(%)	N(%)		
α -SnPC	14,6	3,3	0,0	SnPC. 2,4H ₂ O	-----
α -SnPC/butilamina	27,3	6,2	4,5	SnPC.2,4H ₂ O. 2C ₄ H ₁₁ N	1
α -SnPC/hexilamina	33,4	6,3	4,3	SnPC.2,4H ₂ O. 2C ₆ H ₁₅ N	1
α -SnPC/heptilamina	35,7	7,4	4,4	SnPC.2,4H ₂ O. 2C ₇ H ₁₇ N	1
α -SnPC/decilamina	43,8	8,8	4,1	SnPC.2,4H ₂ O. 2C ₁₀ H ₂₃ N	1
α -SnPC/dodecilamina	46,7	9,0	3,8	SnPC.2,4H ₂ O. 2C ₁₂ H ₂₇ N	1
α -SnPC/benzilamina	37,7	5,2	4,4	SnPC.2,4H ₂ O. 2C ₇ H ₉ N	1

A extensão da reação indica se os sítios disponíveis nas superfícies das lamelas estão ou não sendo completamente ocupados por cadeias de aminas. No caso do sólido bidimensional α -SnPC, tem-se que a capacidade máxima de incorporação é de 2 moléculas da substância convidada por fórmula mínima da fase hospedeira tendo o sólido resultante a seguinte fórmula: $Sn(C_3H_5O_2PO_3)_2 \cdot 2,4H_2O \cdot 2C_nH_{2n+2}N$. Desta forma, a completa incorporação de aminas no composto resulta na proporção de 2 moles de amina por fórmula

peso do sólido hospedeiro. O parâmetro de extensão da reação (X_e) de intercalação é dado por:

$$X_e = n_i / n_{máx} \quad [4.3]$$

Onde n_i corresponde ao número de moléculas incorporadas e $n_{máx}$ corresponde ao número máximo de moléculas possíveis de serem incorporadas por fórmula mínima da fase hospedeira.

A densidade de empacotamento do material intercalado no hospedeiro lamelar, pode ser estimada a partir do parâmetro de empacotamento (V_p), que relaciona o volume ocupado pela cadeia alquil da amina intercalada (V_c) e o volume total disponível no espaço interlamelar (V_t), segundo a expressão:

$$V_p = V_c / V_t \quad [4.4]$$

Este parâmetro foi utilizado anteriormente por CASCIOLA et al (1988).

Estimativas sobre a densidade de empacotamento de outros sistemas a partir da relação da equação [4.4] foram feitas através da intercalação sistemática de alquilaminas em compostos lamelares. GÕNI et al (1996) estudaram o sistema do $\text{HNiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e GULIANTS (1994) realizou estudos em sistemas de Hidrogeno fosfato de Vanadil ($\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). Os dados obtidos para estes sistemas serão apresentados no decorrer do texto para fins comparativos.

O volume total disponível no espaço interlamelar, calculado para cada cm^2 de área do trocador, é dado pela relação:

$$V_t = d_{002} - d^0 \quad [4.5]$$

Na expressão [4.5], d_{002} representa a distância interlamelar resultante para o composto após a intercalação da alquilamina, d^0 é o valor extrapolado do pico de reflexão do plano basal d_{002} para nC igual a zero na curva $nC \times d$. A fixação deste parâmetro d^0 , nestes termos, corresponde a admitir que as distâncias combinadas das alturas das camadas dos grupos fosfatos e grupos pendentes orgânicos com os grupos NH_3^+ são independentes do número de átomos de carbono das cadeias alquil ou ainda que, a penetração dos grupos NH_3^+ de diferentes aminas dentro do espaço interlamelar é independente do número de átomos de carbono da cadeia alquil. A assunção destes parâmetros está coerente com os dados de distensão do espaço interlamelar obtido no composto de intercalação com amônia uma vez que a distância obtida para este composto foi de 15,5 Å enquanto que os dados obtidos para d^0 , através da regressão linear, mostram que o espaçamento interlamelar na

ausência de cadeias carbônicas é de 15 Å. Os dados de regressão linear obtido para o sistema estudado estão representados pela equação da reta:

$$d_{002} = 15 + 1,77 nC \quad [4.6]$$

O gráfico nC versus d_{002} para o sistema, está mostrado na figura 4.3 da seção 4.5 e, os parâmetros calculados para a regressão linear estão dispostos na tabela 4.3 na mesma seção.

A comparação entre os parâmetros, experimental e o já modelado para outros sistemas, permite-nos concluir que o modelo descrito pode também ser utilizado adequadamente para o presente sistema mesmo considerando a presença de grupos pendentes orgânicos.

Para o cálculo do volume ocupado pela cadeia alquil no interior da lamela (V_c) são feitas considerações acerca do grau de intercalação, comprimento da cadeia alquil, área da secção transversal da amina e densidade de sítios ativos. De forma que podemos representar o parâmetro V_c através da expressão:

$$V_c = nC * A * A_T * \eta * X_e \quad [4.7]$$

Onde:

nC = número de átomos de carbono da cadeia da alquilamina intercalada;

$A = 1,27 \cdot 10^{-8}$ incremento máximo admitido para o aumento da distância interlamelar para cada carbono acrescido a cadeia alquil com conformação *trans-trans*.

A_T = área da secção transversal da cadeia da amina;

η = densidade superficial de sítios ativos;

X_e = parâmetro de extensão da reação.

O comprimento da cadeia alquil corresponde ao produto $nC * A$ e leva em consideração a conformação *trans-trans* das cadeias de aminas.

Para a área da secção transversal das cadeias alquil com transformação *trans-trans* é determinado o valor de $18,6 \text{ \AA}^2$.

A densidade superficial dos sítios ativos é dada pelo número de sítios ativos disponíveis por cm^2 de lamela do composto.

Deste modo, considerando que a cada cm^2 corresponde 10^{16} \AA^2 , então:

$$\eta = (1 * 10^{16} \text{ \AA}^2) / A_f \quad [4.8]$$

onde A_f = área livre associada a cada sítio ativo.

Segundo os parâmetros estruturais calculados para o material hospedeiro α -SnPC, a área livre associada por sítio ativo corresponde a $23,1 \text{ \AA}^2$ e é dada pela expressão:

$$A_f = (a * b)/2 \quad [4.9]$$

Onde a e b são os parâmetros de cela unitária do material.

A expressão [4.9] é obtida assumindo que os derivados orgânicos lamelares possuam valores para a área livre associada com cada sítio ativo bastante próximos aos encontrados para os sais ácidos lamelares. Assim sendo, a área livre de cada sítio ativo pode ser facilmente calculada assumindo que os sítios ativos de cada plano do macroânion estão arranjados no mesmo arranjo hexagonal das cargas fixas.

Substituindo o valor calculado pela expressão [4.9] na expressão [4.8], temos: $\eta = 4,33 * 10^{14}$.

O parâmetro de empacotamento para cada cadeia de alquilamina intercalada é apresentado na tabela 4.8.

Tabela 4.8- Parâmetros de empacotamento para os compostos de intercalação:

Composto	$d_{002}(\text{Å})$	$V_c(\text{cm}^3)$	$V_t(\text{cm}^3)$	V_p
α -SnPC/butilamina	22,4	$4,08 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	0,6
α -SnPC/hexilamina	25,6	$6,12 \cdot 10^{-8}$	$10,6 \cdot 10^{-8}$	0,6
α -SnPC/heptilamina	27,2	$7,14 \cdot 10^{-8}$	$12,2 \cdot 10^{-8}$	0,6
α -SnPC/decilamina	32,4	$10,2 \cdot 10^{-8}$	$17,4 \cdot 10^{-8}$	0,6
α -SnPC/dodecilamina	36,7	$12,2 \cdot 10^{-8}$	$21,7 \cdot 10^{-8}$	0,6

Os dados expostos na tabela 4.8 mostram que o volume de empacotamento das cadeias alquil no interior do espaço interlamelar se mantém constante independente do tamanho da cadeia alquil. Isto significa que a fração volumétrica ocupada pelas cadeias de amina é independente do comprimento da mesma. O que corresponde a dizer que o volume ocupado pela cadeia alquil e a expansão do volume total disponível no espaço interlamelar aumentam na mesma proporção. Nestes termos, o volume de empacotamento do sistema não depende diretamente do tamanho da cadeia alquil e nos leva a inferir que o mesmo esteja na dependência das forças de interação e repulsão entre os íons e contra-íons do

material hospedeiro e convidado que impedem um maior empacotamento mesmo para aminas de cadeias menores.

Comparando-se o parâmetro de empacotamento obtido para o sistema α -SnPC e alquilaminas e os valores de empacotamento obtidos para sistemas formados entre e α -SnP, α -ZrP, α -TiP e VHP observa-se que a densidade de empacotamento para o sistema do carboxietil é menor do que o valor obtido para os fosfatos de estanho, zircônio e titânio. Este fato está provavelmente associado à presença dos grupos pendentes orgânicos carboxietil no sólido α -SnPC que diminui o espaço disponível para a penetração das cadeias de alquilamina.

A tabela 4.9, mostra os valores encontrados para os parâmetros de empacotamento para os sistemas comparados. Os parâmetros de empacotamento encontrados na tabela foram obtidos para sistemas de estruturas lamelares de hidrogenofosfatos. A tabela foi compilada de GULIANTS (1994).

Tabela 4.9 – Parâmetros de empacotamento para os sistemas comparados

Amina Intercalada	VHP	α -ZrP	α -TiP	α -SnP
propilamina	0,99	0,92	0,96	—
butilamina	1,02	1,02	1,01	0,99
pentilamina	0,90	0,96	0,99	0,97
hexilamina	0,97	0,95	1,01	1,00
octilamina	1,09	0,92	0,99	0,98

Os parâmetros de empacotamento para os sistemas dos fosfatos Sn, Ti e Zr e VHP giram em torno de 0,9 e 1,0. Isto significa que a totalidade ou quase a totalidade do espaço disponível é ocupada pelas cadeias da amina. No caso do sistema α -SnPC, o parâmetro fica em torno de 0,6. O espaço disponível restante que não é utilizado pelas cadeias de amina provavelmente está associado ao espaço ocupado pelos grupos pendentes do terminal orgânico carboxietil.

Comparando-se os ângulos de inclinação das cadeias de amina em relação ao plano da lamela, temos que:

- Para o sistema α -SnPC, o ângulo obtido a partir dos dados de regressão linear corresponde a 44° ;
- Nos outros sistemas dos fosfatos de Zr, Sn, Ti e VHP os ângulos calculados são $54,2^\circ$; 66° ; $58,7^\circ$ e $59,6^\circ$, respectivamente.

Estas observações levam-nos a inferir que o menor empacotamento do sistema α -SnPC é devido à presença dos grupos orgânicos pendentes presentes na fase hospedeira. Além disso, observa-se uma maior inclinação da cadeia alquil em relação ao plano da lamela.

Nos estudos feitos por GONI et al (1996), os parâmetros de empacotamento obtidos para as diferentes cadeias amina mostraram valores próximos aos encontrados para o sistema do α -SnPC. Neste sistema porém, a extensão da reação foi menor indicando que a intercalação não foi completa.

A tabela 4.10 mostrada a seguir, contém os parâmetros obtidos para este sistema.

Tabela 4.10 – Parâmetros do sistema $(RNH_2) HNiPO_4 \cdot H_2O$

Amina intercalada	d_{001}	V_c	V_t	V_p	X_e
propilamina	17,5	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	0,61	0,74
butilamina	19,0	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	0,47	0,53
pentilamina	21,2	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$10,0 \cdot 10^{-8}$	0,65	0,74
hexilamina	23,7	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$12,6 \cdot 10^{-8}$	0,63	0,75
heptilamina	25,2	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$14,0 \cdot 10^{-8}$	0,66	0,76

O sistema $HNiPO_4$ também é monoclinico e possui estrutura semelhante ao α -SnPC, porém não apresenta grupos orgânicos pendentes. Todavia, conforme pode ser observado pelo parâmetro X_e na tabela, a intercalação neste sistema variou de 53 a 76 %.

Já no caso do sistema do α -SnPC, o parâmetro de extensão encontrado corresponde a 100% e a intercalação é completa.

4.13 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações qualitativas através da imagem de contraste topográfico gerada pelo microscópio. Podendo também, fornecer informações quantitativas através do método de microanálise de raios-X.

O microscópio eletrônico de varredura, consiste, basicamente de um canhão de elétrons, o qual possui um filamento de tungstênio (*W*) ou *LaBi*, um conjunto de lentes magnéticas, detectores de sinais e um sistema de processamento de imagens.

Os elétrons são acelerados pelo canhão e focalizados pelo conjunto de lentes magnéticas com o intuito de formar um fino feixe que varre a amostra ponto a ponto. A interação da amostra com o feixe de elétrons resulta em uma variedade de sinais que são coletados por detectores. Conforme a exigência da análise, os detectores podem ser usados separadamente ou de forma combinada.

A partir dos sinais gerados, as imagens são processadas em um monitor de vídeo. Adicionalmente, há um sistema de vácuo acoplado ao equipamento para garantir a limpeza e manutenção do filamento e evitar interferências no feixe de elétrons. REINER (1985)

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da matriz hospedeira lamelar e seus compostos de intercalação, foram realizadas com o intuito de verificar se as reações de intercalação provocam alterações morfológicas detectáveis dos compostos em relação à fase hospedeira.

As análises foram realizadas utilizando-se aumentos de 750 vezes e 3500 vezes para cada amostra. Nas microscopias obtidas utilizando-se aumento de 750 vezes, procurou-se focar um maior número de partículas propiciando, desta forma, uma visão mais abrangente do conjunto. Enquanto que, nas análises realizadas valendo-se do aumento de 3500 vezes procurou-se ter um enfoque mais detalhado das partículas.

A seguir, são apresentados os principais resultados obtidos pela técnica.

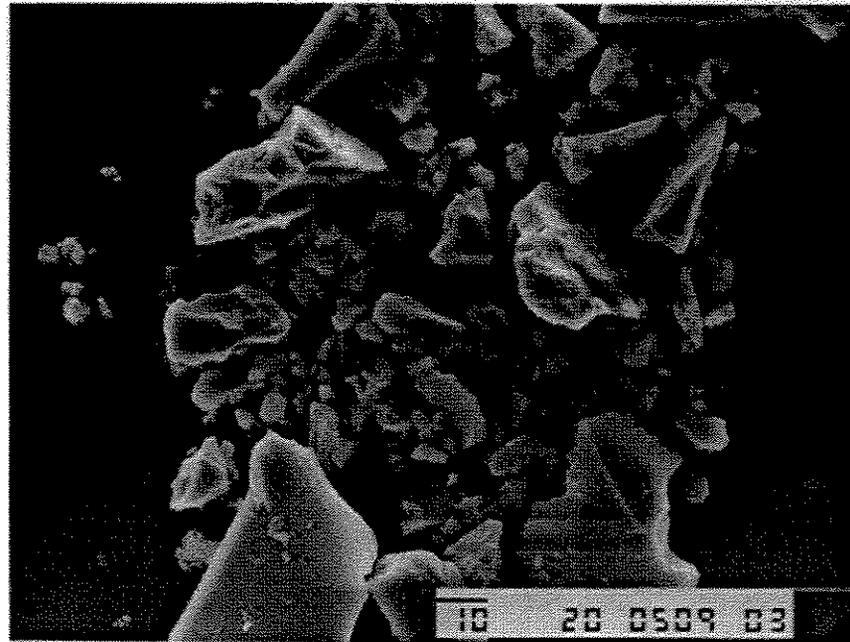


Figura 4.16 - Fotomicrografias da matriz α -SnPC (750X)

Na figura 4.16, observa-se uma grande dispersão no tamanho dos aglomerados. Os mesmos apresentam-se na forma de blocos com contornos regulares e bem definidos. De modo geral, os blocos possuem agregados sobre a superfície que parecem ser resultado da quebra de partículas maiores.

O tamanho de aglomerados, caracterizado por esta amostragem, situa-se entre 10 e 50 μm .

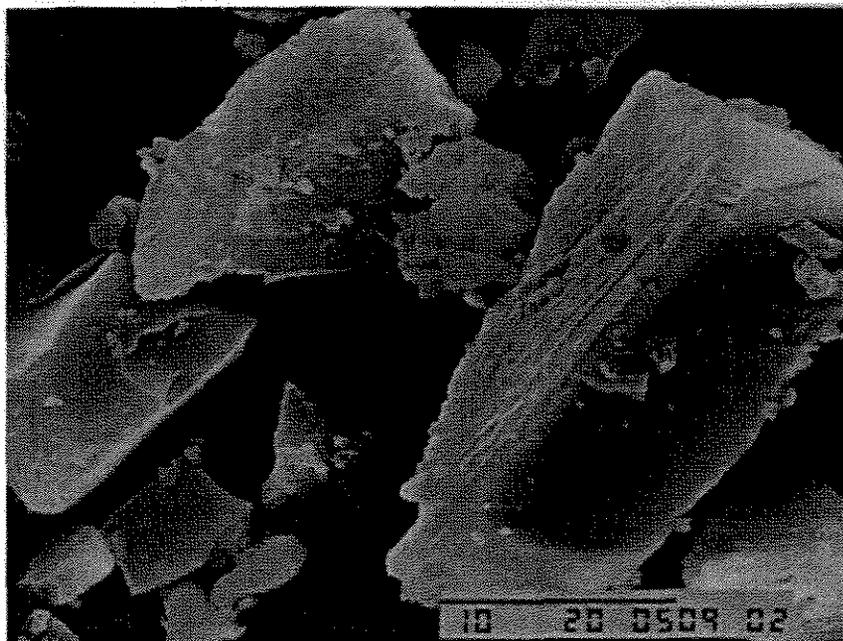


Figura 4.17 – Fotomicrografia da matriz α -SnPC (3500X)

Analisando-se o resultado da microscopia apresentado na figura 4.17, constata-se a anisotropia do material dada pela observação da diferença de morfologia apresentada pelas superfícies que compõem uma mesma partícula. Pode-se observar que as partículas possuem faces lisas e outras compostas por estrias dispostas paralelamente entre si.

Nos resultados de microscopia obtidos para o composto formado entre a fase hospedeira e butilamina nas figuras 4.18 e 4.19, também percebe-se a presença de diferentes morfologias numa mesma partícula. Observa-se, porém, que a disposição das estrias presentes sofre uma modificação ocorrendo uma ligeira curvatura das mesmas conforme pode-se observar na figura 4.19. Estas observações são coerentes com as distensões das distâncias interlamelares para materiais intercalados em sólidos hospedeiros com lamelas flexíveis.

Levando-se em consideração que, nestes sistemas, as intercalações ocorrem em etapas iniciando-se pelos sítios mais próximos às extremidades, é coerente imaginar que o sólido hospedeiro sofra um maior afastamento das lamelas em regiões mais próximas às extremidades de modo a facilitar a entrada das cadeias de aminas e possibilitar a continuidade das reações.

Em relação ao tamanho de aglomerados, para o sólido obtido, observou-se uma faixa de abrangência de tamanho entre 50 e 110 μm .

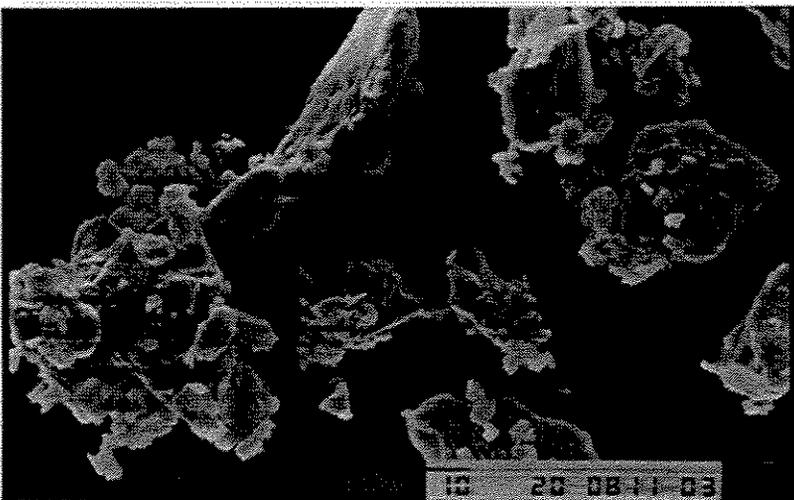
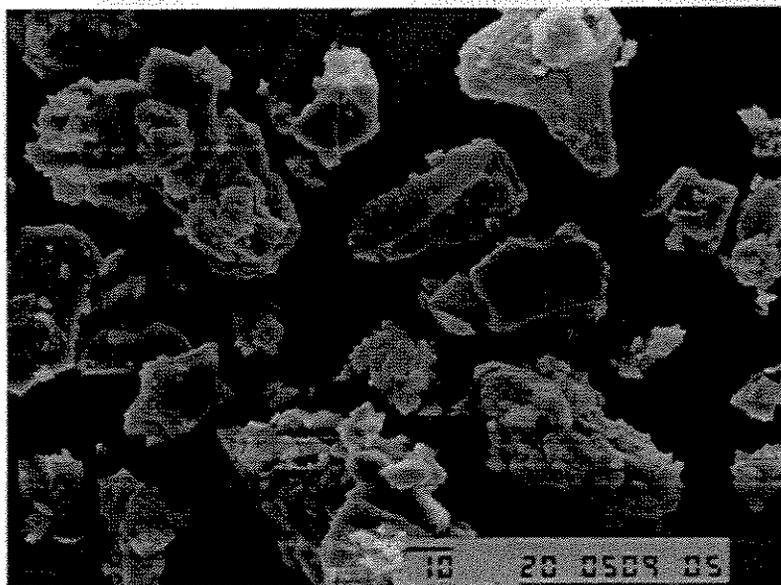


Figura 4.18 - Fotomicrografias do composto α -SnPC/butilamina (750X)

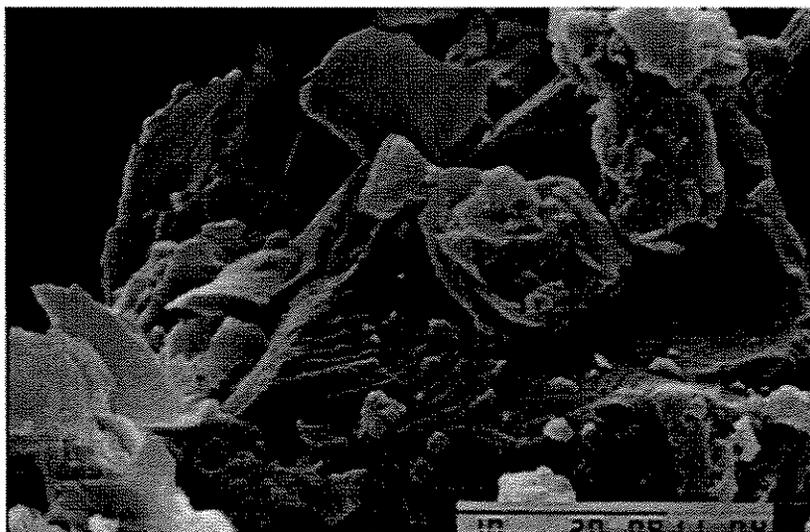


Figura 4.19 - Fotomicrografia do composto α -SnPC/butilamina (3500X)

No composto de intercalação formado entre a fase hospedeira e hexilamina, evidencia-se uma maior rugosidade da superfície. Embora, neste sistema, existam aglomerados que apresentam superfície lisas, estes estão representadas por um número reduzido. O tamanho dos aglomerados varia entre 10 e 120 μm .

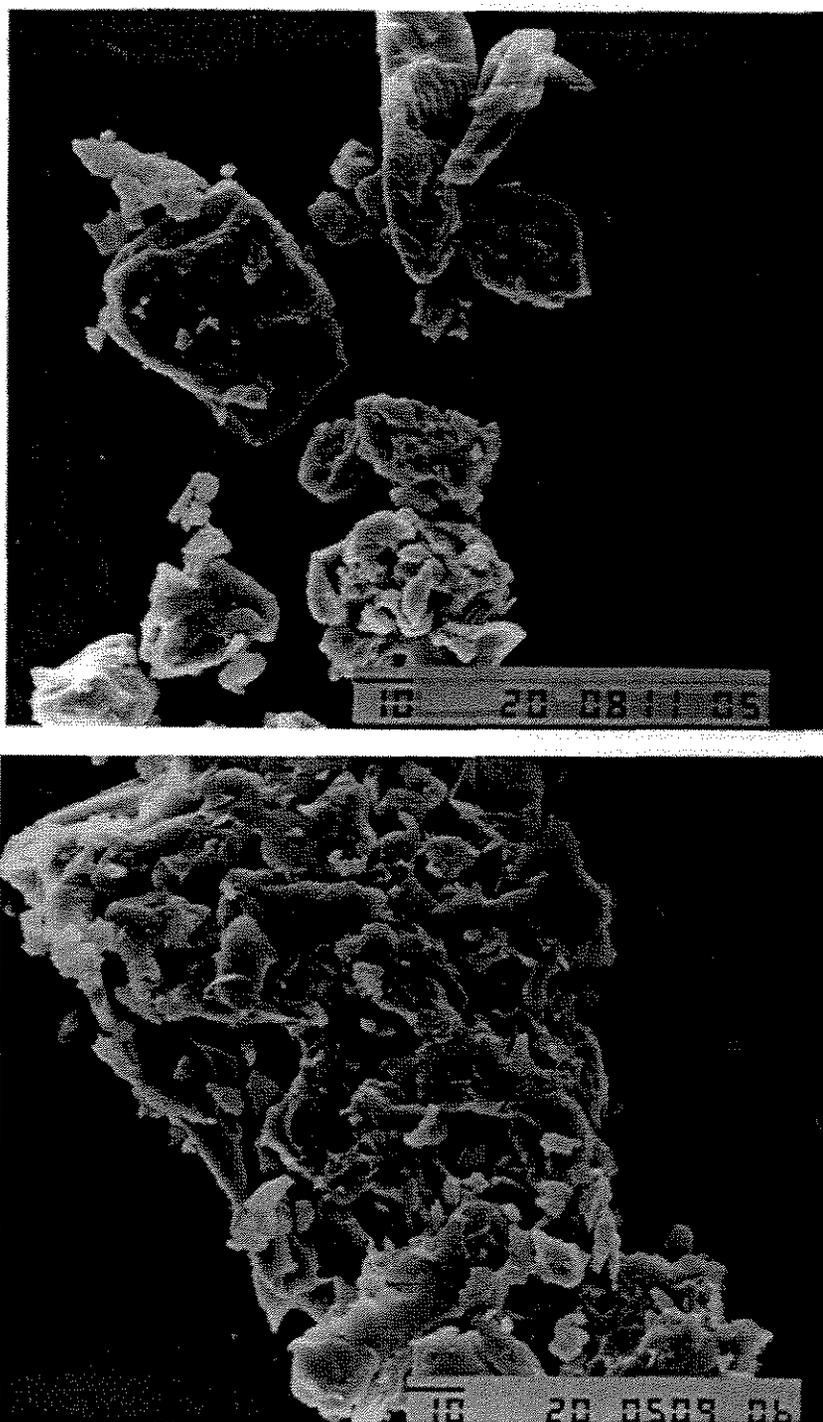


Figura 4. 20- Fotomicrografias do composto α -SnPC/hexilamina (750X)

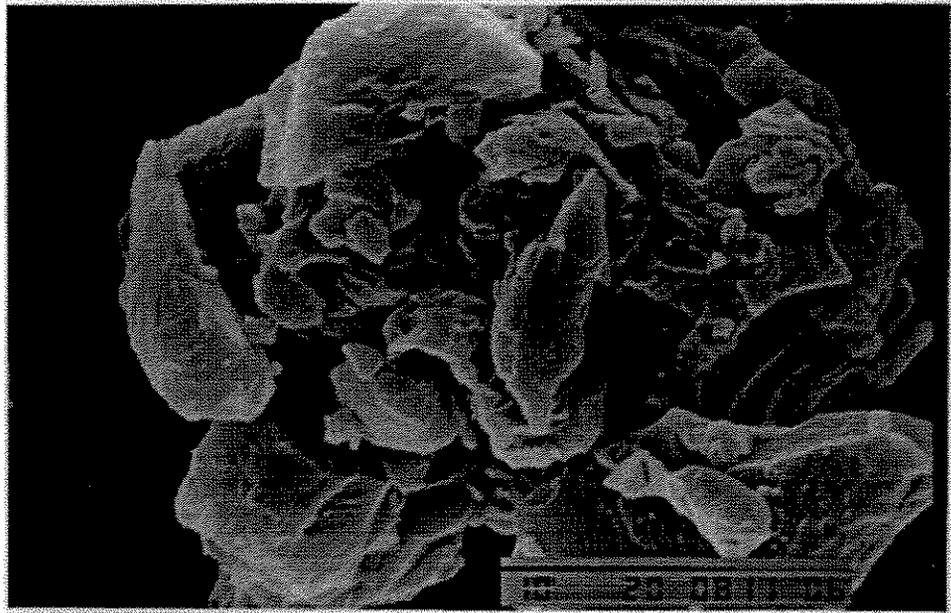


Figura 4.21- Fotomicrografia do composto α - SnPC/hexilamina (3500X)

As fotomicrografias referentes ao composto formado com heptilamina, figuras 4.22 e 4.23, revelam uma menor dispersão de tamanho de aglomerados (entre 35 e 60 μm). Observa-se a presença de estrias em uma das faces das partículas e superfícies lisas em outras.

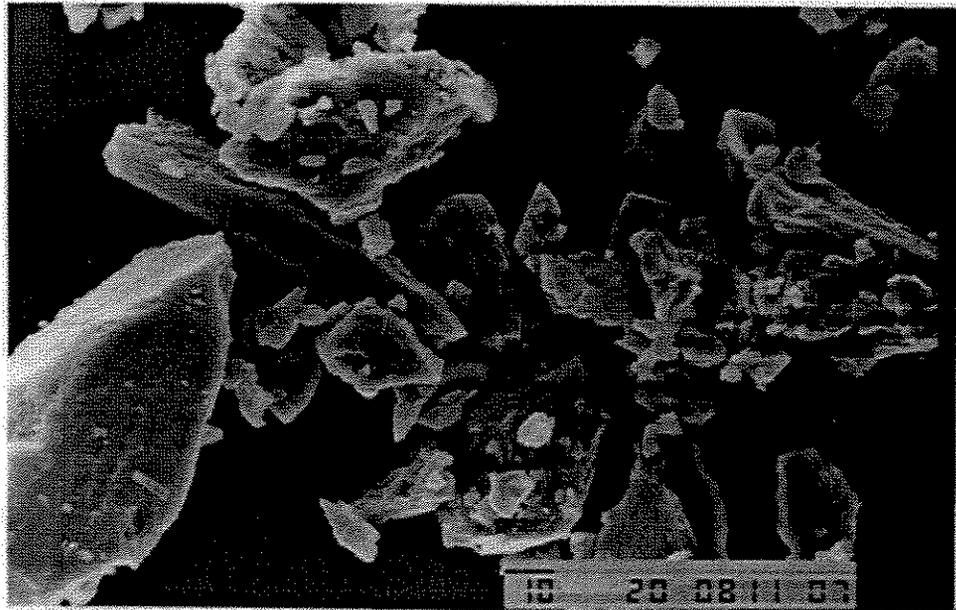


Figura 4.22 – Fotomicrografia do composto α - SnPC/heptilamina (750X)

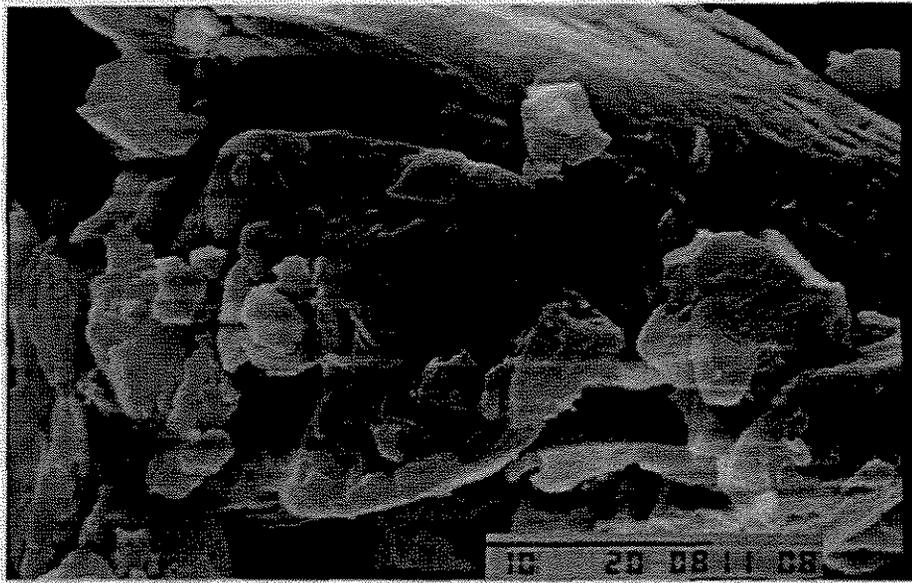


Figura 4.23 - Fotomicrografia do composto α -SnPC/heptilamina (3500X)

Observando-se os resultados de microscopia obtidos para o composto formado com decilamina, nota-se a presença de blocos com bordas irregulares e a ausência de aglomerados de partículas menores sobre a superfície das partículas com maior tamanho.

Uma grande modificação observada, em relação aos outros compostos de intercalação, é o aparecimento de orifícios distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do material, sugerindo uma certa porosidade. Predominam aglomerados com tamanhos entre 35 e 110 μm . A presença de estrias também é observada.

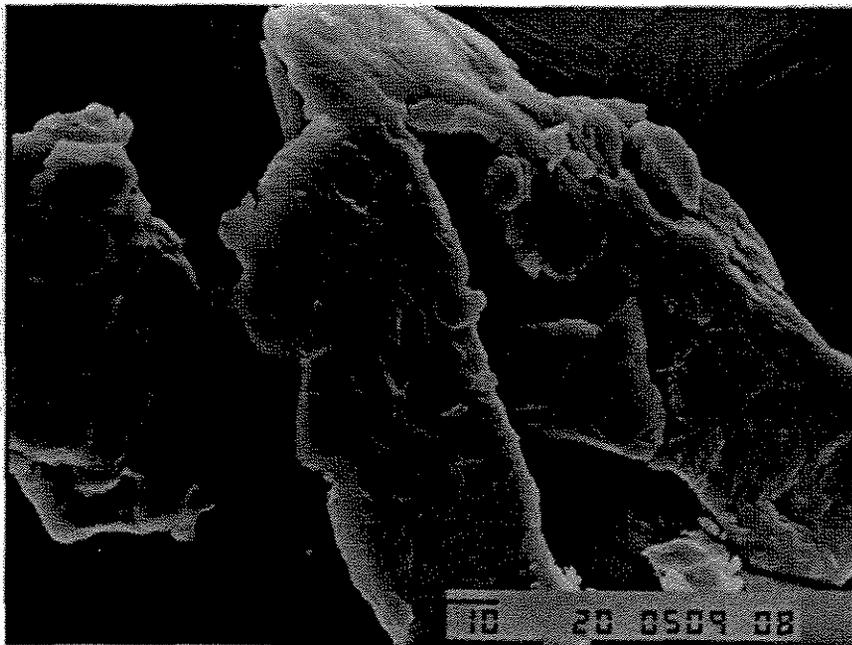


Figura 4.24a - Fotomicrografia do composto α -SnPC/decilamina (750X)



Figura 4.24b - Fotomicrografia do composto α -SnPC/decilamina (750X)

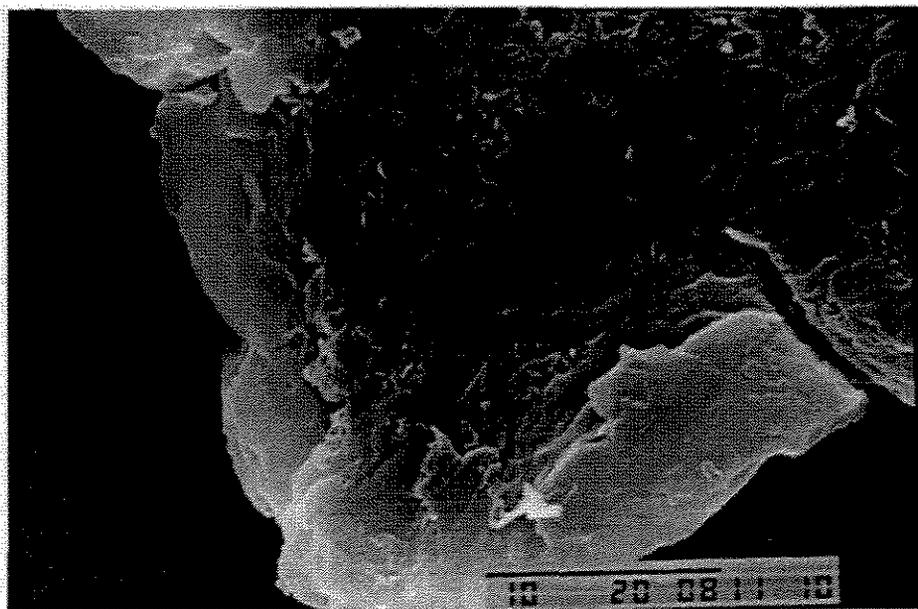


Figura 4.25- Fotomicrografia do composto α - SnPC/decilamina(3500X)

A morfologia do composto formado entre fase hospedeira e dodecilamina, figuras 4.26 e 4.27, revela a ausência de agregados de pequenas partículas. Observa-se a presença de estrias, as bordas apresentam-se irregulares e a superfície não mostra sinais de porosidade.

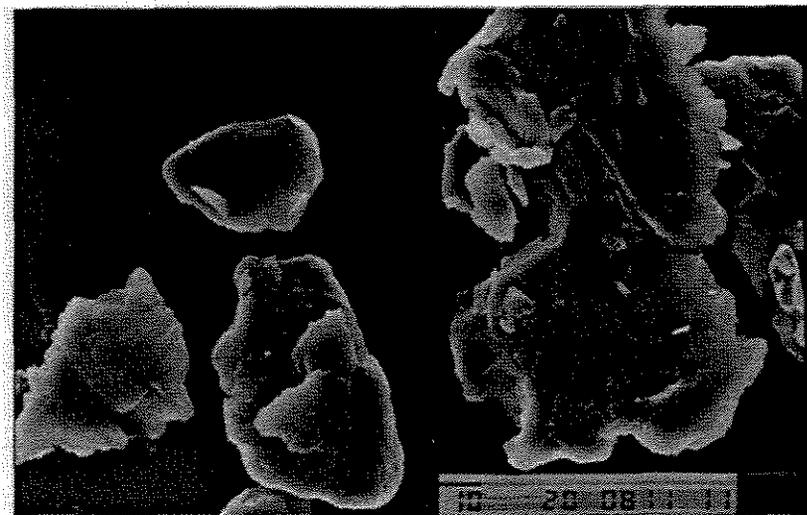
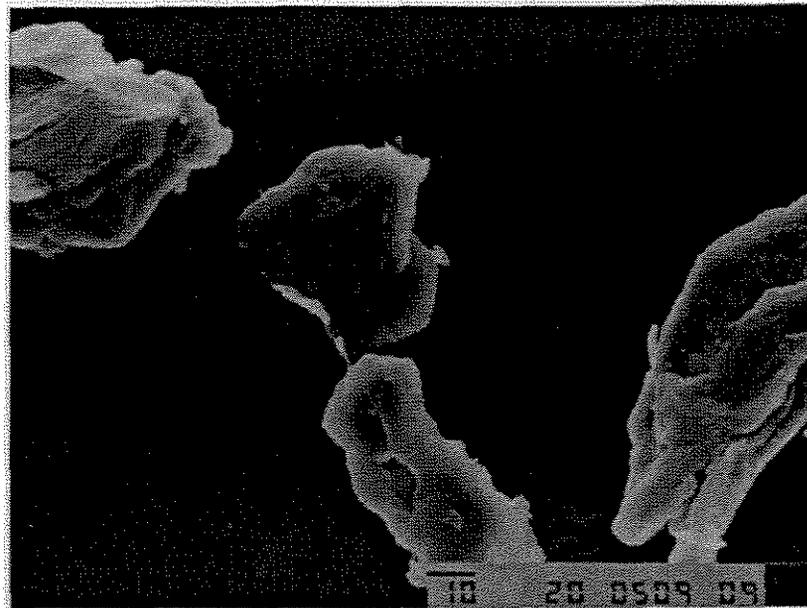


Figura 4.26 – Fotomicrografias do composto α -SnPC/dodecilamina (750X)

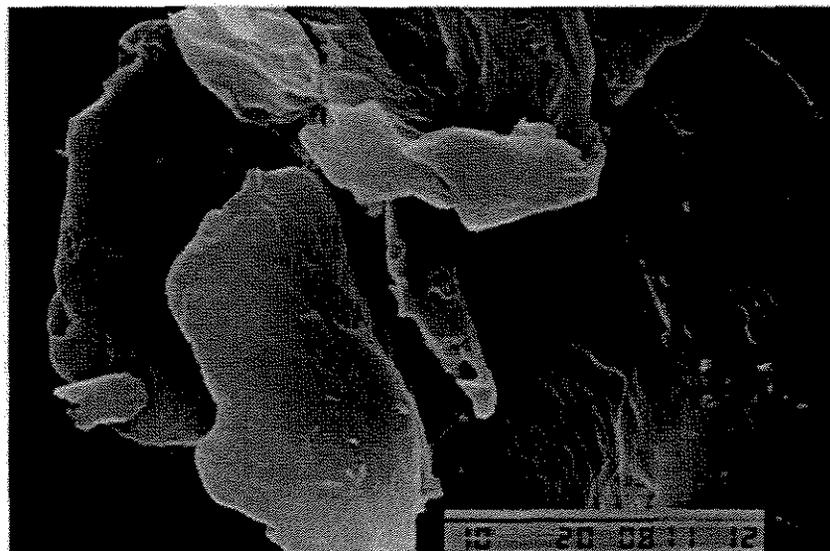


Figura 4.27 - Fotomicrografia do composto α -SnPC/dodecilamina (3500X)

De forma geral, as observações das análises de microscopia também sugerem a anisotropia do material conferida pela estrutura lamelar. Tal estrutura, evidenciada pelos resultados de difração de raios-X, é mantida para todos os compostos de intercalação. Nos resultados de microscopia, observa-se, tanto para a matriz como para os compostos de intercalação, a existência de superfícies diferenciadas para uma mesma partícula do material. Deve-se salientar que as estrias observadas nas microscopias, parecem sofrer uma certa curvatura principalmente, no composto formado com butilamina.

O tamanho médio dos aglomerados de partículas para cada composto sofre variações e, alguns compostos apresentam maior número de partículas agregadas como é o caso do composto formado com hexilamina. Já nos compostos formados com decilamina e dodecilamina, não observa-se a presença de grandes aglomerados, predominando a ocorrência de blocos contínuos. Este fato pode estar relacionado com a tendência de formação de suspensões coloidais, apresentada por estes sistemas.

Uma notável modificação ocorre para o composto formado com decilamina, no qual observa-se o aparecimento de pequenos poros superficiais.

Este conjunto de dados permite-nos afirmar que as reações de intercalação perturbam a morfologia do material hospedeiro e estão na dependência do tamanho da cadeia da alquilamina intercalada, sendo que os sistemas que mostram uma maior tendência à formação de dispersões coloidais apresentam também um aumento significativo no tamanho médio de partículas.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 - CONCLUSÕES

Os dados obtidos mostram a efetiva formação de compostos de intercalação da matriz α -SnPC com amônia, aminas de cadeia alquil e benzilamina.

Quanto à formação dos compostos de intercalação com aminas, observou-se a existência de fases de intercalação. Estas fases são mais evidentes no caso dos compostos formados com decilamina e dodecilamina. Nestes compostos observa-se, através da análise de DRX, a presença de picos de reflexão associados à fases de intercalação distintas da fase predominante, representada no DRX pelo pico mais intenso em ângulos de 2θ menores que $6,5^\circ$.

Os dados experimentais obtidos, juntamente com os cálculos baseados em sistemas semelhantes ao aqui estudado, permitiram concluir que as aminas posicionam-se em bicamadas e em ângulos de 44° no interior do espaço interlamelar.

O confronto entre os dados das expansões das camadas do sólido e o comprimento das cadeias das aminas intercaladas torna evidente que a distensão da distância interlamelar do sólido hospedeiro acompanha linearmente o aumento de tamanho da cadeia da alquilamina.

A análise dos difratogramas de raios-X mostra que os híbridos intercalados apresentam um maior ordenamento à média e longa distância em relação ao sólido hospedeiro. Os DRX deste compósitos apresentam picos de reflexão com maior intensidade relativa e com diminuição da largura à meia altura.

Os dados gerados pelas espectroscopias por espalhamento Raman e de infravermelho, mostraram as interações entre o terminal carboxílico e o terminal NH_3^+ da amina protonada, evidenciando que as intercalações neste sistema ocorrem por meio da reação ácido-base através da protonação do grupo terminal da amina pelo hidrogênio ácido do sólido lamelar hospedeiro.

As reações de intercalação neste sistema provocam a diminuição da estabilidade térmica do composto em relação ao sólido hospedeiro. O produto da decomposição, conforme a análise de DRX após aquecimento a temperatura constante até 800°C , é o pirofosfato de estanho SnP_2O_7 .

Os resultados das análises de CHN permitiram, juntamente com cálculos teóricos, verificar que o volume de empacotamento do α -SnPC é menor do que o calculado para sistemas onde não existem grupos pendentes entre as lamelas do composto como no caso do SnP, ZrP, TiP e VOP.

As reações de intercalação provocam perturbações na morfologia dos compostos formados. Estas perturbações são mais perceptíveis no caso do composto formado com decilamina, em cuja microscopia, nota-se a presença de *poros* na superfície.

As intercalações entre o sólido hospedeiro e a molécula do herbicida não foram possíveis. Este fato indica que a formação de compostos de intercalação está na dependência do estabelecimento de condições favoráveis. O impedimento estérico da molécula do herbicida e a dificuldade de acesso aos sítios ativos do sólido hospedeiro foram atribuídas a não intercalação neste sistema.

5.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o mecanismo das reações de intercalação com aminas através do acompanhamento das reações por titulação potenciométrica com o objetivo de determinar as fases de intercalação.

Estudar a termodinâmica envolvida nas intercalações com a finalidade de esclarecer os aspectos energéticos envolvidos.

BIBLIOGRAFIA

- ABE, R., IKEDA, S., KONDO, J.N., HARA, M., DORMEN, K. Novel Methods for preparation of ion-exchangeable thin films. **Thin Solid Films**, v.343-344, p.156-159, ap. 1999.
- ALVES, O.L., ZARBIN, A.J., MAIA, D.J., DE PAOLI, M.A. Polyaniline intercalation in α -SnP(HPO₄)₂. H₂O. **Synthetic Metals**, v.102, p.1277-1278, 1999.
- AGUILA, Z.J. **Formulação de compósitos reforçados com fibras de PANOX e polpa de aramida utilizados em materiais de fricção**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1999. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. p. 23.
- AIROLDI, C. NUNES, L.M. Intercalation Behavior of some aromatic heterocyclic amines into α -titanium hydrogen phosphate. **Materials Research Bulletin**, v.34, n. 14-15 p. 2121-2130, Dec.1999.
- AIROLDI, C., PRANDINI, D.S. Crystalline lamellar ferric acid sulphate intercalation of n-alkylmonoamines and thermochemistry. **Thermochemica Acta**, v. 328, n. 1-2, p. 25-32, mar.1999.
- ALBERTI, G., COSTANTINO, U. Layered solids and their intercalation chemistry. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E., McNICOL, D.D., VOGTLE, F. **Comprehensive Supramolecular Chemistry**. Oxford University Press: Oxford, 1996, v.7., p. 1-23.
- ALBERTI, G. Layered metal phosphonate and covalently pillared diphosphonates. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E., McNICOL, D.D., VOGTLE, F. **Comprehensive Supramolecular Chemistry**. Oxford University Press: Oxford, 1996, v.7, p. 151-185.

- ALBERTI, G., COSTANTINO, U. Intercalation chemistry of acid salts of tetravalent metals with layered structure and related materials. In: WHITTINGHAM, M.S., JACOBSON, A.J. **Intercalation Chemistry**. Academic Press: London, p. 147-180, 1982.
- ALBERTI, G., COSTANTINO, U. Recent progress in the intercalation chemistry of layered α -zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis** , v. 27, p. 235-250, 1984.
- ALBERTI, G., COSTANTINO, U., MARMOTTINI, F. Intercalation ability of zirconium phosphate-phosphite, A layered compound with asymmetrical layers, towards n-alkylamines. **Gazzetta Chimica Italiana**. v.119, p. 191-195, 1989.
- ALBERTI, G., COSTANTINO, U., ALLULLI, S., TOMASSINI, N. Crystalline $Zr(R-PO_3)_2$ and $Zr(R-OPO_3)_2$ compounds. **Journal of Inorganic e Nuclear Chemistry**. v.40, n. 6, p.1113-1117, 1978.
- ALBERTI, G., MARMOTTINI, F., CAVALAGLIO, S., SEVERI, D. Intercalation Processes of n-alkyl monoamines in γ -zirconium Phosphate. **Langmuir**, v.16, n.9, p. 4165-4170, 2000.
- ALBERTI, G., CASCIOLA, M., COSTANTINO, U. Inorganic Ion-Exchange Pellicles Obtained by delamination of α -zirconium phosphates crystals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 107, n. 1, sep. 1985.
- ALBERTI, G., COSTANTINO, U., PEREGO, G. Structural Investigation on Layered α -zirconium phosphite and zirconium phosphate-phosphites from X-ray power data. **Journal of Solid State Chemistry**, v.63, p.455-460, 1986.
- ALMEIDA, F.S., RODRIGUES, B.N. **Guia de Herbicidas**. Londrina, Paraná: Edição dos autores. Impressão e acabamento: Serviços Gráficos Degaspari LTDA, 1988.

- ALONZO, G., BERTAZZI, N., GALLI, P., MASSUCCI, M.A., PATRONO, P., SAIANO, F. On the synthesis and characterization of layered antimony (III) phosphate and its interaction with moist ammonia and amines. **Materials Research Bulletin**, v.33, n. 8, p. 1221-1231, Aug. 1998
- AMBROSE, D., BAULCH, D.L., BERGER, L.I., BERGER, M.J.et al. **Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press, 76^a edição, 1995.
- BARTLETT, N, MCQUILLAM, M.W. Graphite chemistry. In WHITTINGHAM, M.S., JACOBSON, A.J. **Intercalation Chemistry**. London: Academic Press, 1982, p. 19-50.
- LE BIDEAU, J., BUJOLI, B., JOUANNEAUX, P., PAYEN, C., PALVADEAU, P. ROUXEL, J. Preparation and Structure of $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3)$ - Structural Transition between its hydrated and dehydrated forms. **Inorganic Chemistry**. v.32, n. 21, p. 4617-4620, oct. 1993.
- BISWAS R.B., HABIB M.A., ALI M.R . Intercalation of gamma-zirconium phosphate benzenephosphonate by primary amines. **Indian Journal of Chemical Thecnology**. v. 7, n3, p. 137-141, may 2000.
- BORTUN, A. I., KHAINAKOV, S. A., BORTUN., L.M., JAIMEZ.E., GRACÍA, J.R., CLEARFIELD, A. Synthesis and Characterization of a novel layered tin(IV) phosphate with ion exchange properties. **Materials Research Bulletin**. p. 921-932, ap. 1999.
- CASCIOLA, M, COSTANTINO, U., DI CROCE L., MARMOTTINI, F. Intercalation of α,ω - alkyldiamines in layered α -zirconium phosphate and the inclusion behavior of some of the intercaltes obtained. **Journal of Inclusion Phenomena**. v. 6, n. 3, p. 291-306, jun. 1988, p.291
- CLEARFIELD, A., STYNES J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**. v.26, n.1, p.117-129, 1964.

- CLEARFIELD, A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. **Chemical Reviews**, v.88, n.1, p.125-148, 1988.
- CLEARFIELD, A., TINDWA, R. M. Exchange of large cations and charged complexes with amine intercalates of zirconium phosphates. **Inorganic & Nuclear Chemistry Letters**, v. 15, n. 5-6, p 251-254, 1979.
- CLEARFIELD, A., BLESSING, R. H., STYNES J. A. New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion exchange properties. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v.30, n. 8, p.2249, 1968.
- CLEARFIELD, A. Group IV phosphates as catalysts and catalyst supports. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 27, p. 251-262, 1984.
- CLEARFIELD, A., ROBERTS, B.D. Pillaring of layered zinc and titanium phosphates. **Inorganic Chemistry**, v.27, n. 18, p.3237-3240, feb.1988.
- COLTHUP, N.B. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. London: Academic Press: 1975, 523p.
- DANJO, M., TSUHAKE M., Intercalation of methylene blue into layered phosphates in the presence of butylamine and function of alkylamine in the intercalation reaction. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v.70, n. 5, p. 1053-1060, May 1997.
- DAUMAS, N., HÉROLD, A. Relation between phase concept and reaction mechanism in graphite insertion compounds. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences Serie C**. v. 268, n. 5, p.373, 1969 "apud" ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E., McNICOL, D.D., VOGTLE, F. **Comprehensive Supramolecular Chemistry**. Oxford University Press: Oxford, 1996, v.7.
- DAY, P. Room at the bottom. **Chemistry in Britain**, v.6, p. 29-31, jul. 1996.

- DEACOM, G.B., PHILLIPS, R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v.33, p. 227-250, 1980.
- DINES, M. B, DiGIACOMO, P.M. Derivatized Lamellar Phosphates and Phosphonates of M(IV) Ions. **Inorganic Chemistry**.v.20, n.1, p. 92-97, jan. 1981.
- DOS REIS, R.R. **Estudo de Compostos de Intercalação de FeOCl: Síntese, Caracterização e Propriedades**. Campinas: IQ, UNICAMP,1993. Tese (Mestrado)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,1993.
- DRAKE, J.M., KLAFTER, J. Dynamics of confined molecular systems. **Physics Today**, p. 46-55, may 1990.
- DRESSELHAUS, M.S. **Intercalation in layered materials**. Ed. Nato ASI serie B; Plenum: New York, 1986.
- DRUMEL, S., JANVIER, P., BUJOLI, D.M., BUJOLI, B. Structure of $Zn(O_3PC_2H_4CO_2H)$ center dot 0.5 $C_6H_5NH_2$ and study of the intercalation of amines into zinc alkylphosphonates **Journal of Materials Chemistry**., v.6, n. 11, p. 1843-1847, nov.1996.
- ESPINA, A., JAIMEZ, E., KHAINAKOV, S.A., SERGEI, A., TRABAJO, C., RODRIGUEZ, J., GARCIA, J.R. Synthesis of new n-alkylamines intercalation compounds with alpha-titanium phosphate-Process selectivity and structural and morphological characterization. **Chemistry of Materials**. v. 10, n. 9 , p. 2490 – 2496, Sep. 1998a.
- ESPINA, A., JAIMEZ, E., KHAINAKOV, S.A., SERGEI, A., TRABAJO, C., RODRIGUEZ, J., GARCIA, J.R. Intercalation of nonlinear amines into γ -titanium phosphate. **Journal of Materials Research**. v. 13, n. 11, p.3304-3314, Nov. 1998b.

- FERRAGINA, C., CAFARELLI, P., STEFANIS, D., MATTEI, G., Intercalation of 2,2'-bipyridyl, 2,4'- and 4,4'- bipyridyl into γ -zirconium phosphate. physical-chemical characterization and solvent effect on the intercalation. **Materials Research Bulletin**. v. 34, n.7, p. 1039-1053, May 1999.
- FERRAGINA, C., CAFARELLI, P., Di ROCCO R, γ -zirconium phosphate rhodium intercalation compounds: preparation, chemical and thermal characterization. **Materials Research Bulletin**. v. 33, n.2, p. 305-311, 1998.
- GARRIDO, F.M.S. **Materiais lamelares formados pela reação de H_3PO_3 com Zr(IV)** Campinas: I.Q., UNICAMP,1989. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1989.
- GENDRAUD, P., DE ROY, M.E., BESSE, J.P. Intercalation reactions of layered vanadyl organo phosphonates with alkylamines. **Inorganic Chemistry**. v. 35, n.21, p. 6108-6112, Oct.1996.
- GOÑI, A., RIUS J., INSAUSTI, M., LEZAMA, L.M., PIZARRO, J.L., ARRIOTUA, M.I., ROJO, T. Synthesis, structure, and magnetic properties of the new layered compound $HNiPO_4 \cdot H_2O$ - Study of alkylamine intercalated compounds. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 5, p. 1052-1060, May 1996.
- GREEN, R.D. **Hydrogen Bonding by CH Groups**. New York: John Willey & Sons, 1974. 207 p.
- GULIANTS, V.V., BENZIGER, J.B., SUNDARESAN, S. Intercalation of aliphatic amines into the layered structure of vanadyl (IV) Hydrogen phosphate hemihydrate. **Chemistry of Materials**. v. 6, n.4, p. 353-356, Apr. 1994.
- JACOBSON, A.J. Colloid dispersion of compounds with layer and chain structures. In: ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E., McNICOL, D.D., VOGTLE, F. **Comprehensive Supramolecular Chemistry**. Oxford University Press: Oxford, 1996, v.7, p- 315-334.

- JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v.6, n.4, p. 511-525, 1996.
- KANZAKI, Y., ABE, M. **Bulletin of Chemical Society of Japan**. n. 64, p.2292. 1991
 “apud” DANJO, M. TSUHAKO, M., Intercalation of methylene blue into layered phosphates in the presence of butylamine and function of alkylamine in the intercalation reaction. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v.70, n. 5, p. 1053-1060, May 1997.
- KIJIMA, T., SAKOH, K., MACHIDA, M., MITSUNORI, Y. Intercalation and interlayer amidation properties of n-alkylamines for γ -Zr(2-carboxyethyl)phosphonate phosphate. **Journal of Chemical Society-Dalton Transitions**. n. 10, p. 1779-1782, May 1997.
- KIJIMA, T., YAMAGUCHI, M., IMAIZUME, K., YADA, M., MACHIDA, M. Carbon number-dependence intercalation and interlayer amidation properties of α,ω -alkanediamines for α -titanium (2-carboxyethyl) phosphonate phosphate. **Journal Chemical Society-Dalton Transitions**, p. 1633-1637, 1998.
- KÖRNYEI, J., SZIRTES, L. Polar organic compounds with derivatized crystalline zirconium phosphates. **Inorganic & Nuclear Chemistry Letters**. v. 83, p.257-261, 1984.
- LAMBERT, J.F., DENG, Z., D’ESPINOSE, J.B., FRIPIAT, J.J., The intercalation Process of n-alkyl amines or ammonium within the structure of KTiNbO_5 . **Journal of Colloid and Interface Science**, v.132, n. 2, p. 337-351, oct.1989.
- LAMBERT, J. B. **Organic Structural Analysis**. New York:Macmillan,1976. 596 p.
- LONG, D.A. **Raman Spectroscopy**. Mc Graw-Hill International Book Company, 1977. 276 p.
- LOURENÇO, V.L. **Relatório Técnico de Introdução à Análise Térmica**. CTA. Instituto de Atividades Espaciais, 1990.

- MAIA, D.J., DE PAOLI, M.A., ALVES, O.L., ZARBIN, A.J., NEVES, S.D. Síntese de Polímeros Condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v.23, n.2, p. 204-215, 2000.
- MAIA, D.J., NEVES, S., ALVES, O. L., DE PAOLI M. A. Photoelectrochemical conversion by SnP-C/Fe/Pani: an integrated chemical system. **Synthetic Metals**, v.102, p.1153-1154, 1999.
- MEDEIROS, M.E. **Materiais Lamelares de Metais Tetravalentes com Grupos Orgânicos Pendentes: Síntese, Caracterização e Propriedades**. Campinas: IQ, UNICAMP, 1991. Tese (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
- MEDEIROS, M.E., ALVES, O.L. Tin(IV) Phosphonates with α -Layered Structure: Synthesis and Characterization. **Journal of Materials Chemistry**. v.2, n.10, p.1075-1078, Feb.1992.
- MEDEIROS, M.E., ALVES, O.L. A study of the thermal behavior of α -layered tin (IV) phosphonate $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{PO}_3)_2$. **Termochimica Acta**, v.241, p. 33-41, 1994.
- MELANOVA, K., BENES, L., ZIMA, V. Intercalation of 1,2 - alkanediols into vanadyl and niobyl phosphate. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v.36, n 3, p. 301-309, Mar. 2000.
- MENÉNDEZ, F, ESPINA, A., TROBAJO, C. Intercalation of normal- alkylamines by lamellar materials of the alpha-zirconium phosphate type. **Materials Research Bulletin**, v. 25, n. 12, p. 1531-1539, Dec.1990.

MICHEL,E., WEISS,A. **Zeitschrift für Naturforschung Part B- Chemie Biochemie Biophysic.** v.B20, p.1307, 1965 “apud” WHITTINGHAM, M.S. Intercalation Chemistry: an introduction. In: WHITTINGHAM, M.S., JACOBSON, A.J. **Intercalation Chemistry.** London: Academic Press: 1982, p. 1-17.

MICHEL, E., WEISS, A **Zeitschrift für Naturforschung Part B- Chemie Biochemie Biophysic.** v.B22, p.1100, 1967 “apud” WHITTINGHAM, M.S. Intercalation Chemistry: an introduction. In: WHITTINGHAM, M.S., JACOBSON, A.J. **Intercalation Chemistry.** London: Academic Press: 1982, p. 1-17.

MORIMOTO, T., IMAI, J., NAGAO, M. Infrared spectra of n-butylamine adsorbed on silica alumina. **The journal of Physical Chemistry.** v. 78, n.7, p. 704-708, 1974.

NAKAMOTO,K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.** New York: Willey Interscience, 1970, 338 p.

NAKAMURA, K., MATSUYAMA, K., TOMITA, I. Intercalation of n-alkylamines into gamma-zirconium phenylphosphonate phosphate . **Journal Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry.** v. 31, n.4, p. 351-355, Aug. 1998.

POOJARY, D.M., CLEARFIELD, A. Coordinative Intercalation of Alkylamines into Layered Zinc Phenylphosphonate. Crystal Structures from X-ray-Powder Diffraction Data. **Journal of the American Chemical Society,** v.117, n. 45, p. 11278-11284, Nov. 1995.

RAMACHANDRAN, K., ORIAKHI, C.O., LERNER, M.M. Intercalation chemistry of cobalt and nickel dioxides: a facile route to new compounds counting organocations. **Materials Research Bulletin,** v. 31, n.7, p. 767-772, 1996.

RAMIS, G., BUSCA, G. FTIR .Spectra of adsorbed n-butylamine. **Journal of Molecular Structure,** v.193. p. 93-100, 1989.

REINER, L. **Scanning Electron Microscopy.** Alemanha: Springer Verlag, 1985, 457p.

- SCHAUFFAÜTL, C. **Journal für Praktische Chemie**. 1841, v.21, p.129 "apud"
ATWOOD, J.L., DAVIES, J.E., McNICOL, D.D., VOGTLE, F. **Comprehensive
Supramolecular Chemistry**. Oxford University Press: Oxford, 1996, v.7.
- SCHÖLLHORN, R. Intercalation systems as nanostructured functional materials.
Chemistry of Materials. v.8, n.8, p.1747-1757, 1996.
- SEGAWA, K., OSAWA, T. Two-dimensional composite zirconium phosphonates:
preparation and catalytic activities. **Journal of Molecular Catalysis A:chemical**, v.
141, p. 249-255, 1999.
- SHAFTENAAR, G., NOORDIK, J.H., Molden: a pre and post processing program for
molecular and electronic structures, *J. Comput. Aided Molecular Design*, 14 (2000)
123-134
- TAKENAKA, A., OZEKI, Y., HIRAKI, S., HATTORI, M., MOTOOKA, I., NARIAI, H.
Intercalation of n-alkylamines into alpha-tin (IV) bis(hydrogenphosphate). **Journal of
Materials Science**. v.31, n.24, p. 6511-6513, dec. 1996.
- TSUBOI, M. Vibrational spectra of phosphite and hypophosphite anions, and the
characteristic frequencies of PO_3^{2-} and PO^2 groups. **Journal American Chemical
Society**. v.79, n. 6, p. 1351-1354, mar 1957.
- VOTINSKY, J., BENES, L. Dependence between calculated flexibility of lamellas of
layered materials and their ability to undergo intercalation reactions **Collection of
Czechoslovak Chemical Communications**. v.56, n.12, p.2859-2868, Dec. 1991.
- WENDLANDT, W. M. **Thermal Analysis**. New York: Willey & Sons, 1986.
- WHITTINGHAM, M.S. Intercalation Chemistry: an introduction. In: WHITTINGHAM,
M.S., JACOBSON, A.J. **Intercalation Chemistry**. London: Academic Press: 1982, p.
1-17.

- XU, J.S., TANG, Y. ZHANG,H., GAO,Z. Studies on the colloidization and stability of layered M(IV) phosphates in aqueous amine solutions. **Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry**, v. 27, n.4, p.303-317, apr.1997
- YAMANAKA, S., TSUJIMOTO, M., TANAKA, M. Synthesis of the organic derivatives of gamma-zirconium phosphate by the reaction with propylene-oxide **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v.41, n.4, p.605- 607, 1979.
- YAMANAKA, S. Synthesis and characterization of organic derivatives of zirconim-phosphate. **Inorganic Chemistry**. v.15, n.11, p.2811-2817, 1976.
- ZHANG, Y., SCOTT, K., CLEARFIELD A. Intercalation of Alkylamines into Dehydrated and Hydrated Zinc Phenylphosphonates. **Journal of Materials Chemistry**. v. 5, n.2, p. 315-318, Feb. 1995.
- ZHANG, Y., SCOTT, K., CLEARFIELD A. Intercalation of Alkylamines into layered cooper phosphonates. **Chemistry of Materials**. v. 5, n.4, p. 495-499, Apr. 1993.