

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

1993

*"Este exemplar corresponde à redação final da
Tese, defendida por Ralpho Rinaldo dos Reis,
e aprovada pela Comissão Julgadora".*

19/01/94

Oswaldo Luiz Alves

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

ESTUDO DE COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DE FeOCl:

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES

Ralpho Rinaldo dos Reis

Tese de Mestrado

Orientador : Prof. Dr. Oswaldo L. Alves ^{unp} (x)

Aos meus pais ,
Antônio e Lúcia ,
por tudo que
fizeram por mim ,
dedico esta tese.

A B R E V I A T U R A S

- ATG - análise termogravimétrica
- AQ - análise química
- BZA - benzilamina
- d - dias
- DI - deslocamento isomérico
- DQ - desdobramento quadrupolar
- DRX - difratometria de raios-X
- DTA - dietilenotriamina
- EDA - etilenodiamina
- EM - espectroscopia Mössbauer
- h - horas
- IV - infravermelho
- MCE - medidas de condutividade elétrica
- MEV - microscopia eletrônica de varredura
- MSM - medidas de susceptibilidade magnética
- nBA - n-butilamina
- NC - número de coordenação
- RMN - ressonância magnética nuclear
- T_c - temperatura de Curie
- TEA - trietilamina
- TF - transformada de Fourier
- T_n - temperatura de Néel

R E S U M O

Neste trabalho, foram realizadas as sínteses do FeOCl e de alguns de seus compostos de intercalação, envolvendo bases de Lewis como intercalantes: n-butilamina (nBA), trietilamina (TEA), benzilamina (BZA), etilenodiamina (EDA) e dietilenotriamina (DTA). Tais sínteses foram otimizadas através do controle de alguns parâmetros de reação como temperatura e tempo.

As reações foram acompanhadas pela técnica da difratometria de raios-X (DRX) através do monitoramento dos picos referentes aos planos (010) e (020). Os produtos obtidos foram caracterizados quimicamente para determinação de suas estequiometrias.

Tais compostos tiveram, também, algumas de suas propriedades estudadas pelas técnicas de análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Mössbauer (EM), medidas de susceptibilidade magnética (MSM), espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e medidas de condutividade elétrica (MCE).

Os principais resultados, obtidos a partir destas técnicas, foram os seguintes:

i) constatação da expansão da distância interlamelar do FeOCl e diminuição do grau de cristalinidade, em virtude das reações de intercalação, porém, sem destruição de sua estrutura lamelar;

ii) comprovação de que, em tais compostos, ocorre o fenômeno de transferência de carga, responsável pela estabilidade da estrutura hospedeiro-convidado;

iii) verificação de que a presença de moléculas convidadas no espaço interlamelar altera algumas das características da matriz hospedeira, como por exemplo: comportamento térmico, textura, morfologia, propriedades elétricas e magnéticas.

A B S T R A C T

In this study we have synthesised FeOCl and some of its intercalation compounds involving Lewis bases as intercalants: n-butylamine (nBA), triethylamine (TEA), benzylamine (BZA), ethylenediamine (EDA) and diethylenetriamine (DTA). These synthesis were optimized through the control of some reaction parameters such as temperature and time.

The reactions were followed by X-ray diffraction (XRD), by monitoring the peaks referring to the (010) and (020) planes. The obtained products were chemically characterized to determine their stoichiometries.

The compounds were then studied using the following techniques: thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy (MS), magnetic susceptibility measurements (MSM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and electrical conductivity measurements (ECM).

The main results obtained were:

i) The observation of an increase in the interlamellar distance in FeOCl and a lowering of its crystallinity due to intercalation reactions. However, the lamellar structure is maintained;

ii) The confirmation that, in these compounds, the phenomenon of charge transfer is responsible for the stabilization of the host-guest structure;

iii) The confirmation that the presence of guest molecules in

the interlamellar region leads to changes in the host matrix physical properties, such as thermal behaviour, texture, morphology, and electric and magnetic properties.

I N D I C E

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
1. PRELIMINARES	01
2. INTRODUÇÃO	04
2.1. Os Compostos Lamelares	04
2.2. Reações de Intercalação	09
.1. Aspectos Gerais	09
.2. Mecanismo de Reação	11
.3. Energia de Intercalação	12
.4. Propriedades Eletrônicas	15
.5. Caracterização dos Compostos de Intercalação	16
2.3. Intercalações no Sistema FeOCl	18
.1. Fatores Determinantes	18
.2. Intercalações de Bases de Lewis	20
3. OBJETIVOS	22
4. PARTE EXPERIMENTAL	23
4.1. Síntese do FeOCl	23
4.2. Síntese dos Compostos de Intercalação	25
.1. Procedimento Experimental	25
4.3. Caracterização dos Materiais	31
.1. Análise Química	31

	11
.1. Determinação de Ferro	31
.2. Determinação de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	32
.2. Difratomia de Raios-X	32
.3. Análise Termogravimétrica	33
.4. Espectroscopia IV-TF	33
.5. Espectroscopia Mössbauer	33
.6. Medidas de Susceptibilidade Magnética	34
.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	34
.8. Medidas de Condutividade Elétrica	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Os Compostos de Intercalação	36
.1. Critérios de escolha das substâncias intercalantes	36
.2. Caracterização química dos compostos obtidos	38
.3. Acompanhamento das reações de intercalação e da cristalinidade através da DRX	40
.4. Estrutura cristalina e distâncias interlamelares	49
.5. Espectroscopia IV-TF	53
.6. Microscopia eletrônica de varredura	58
.7. Mecanismos de reação	63
5.2. Estudo de Propriedades	69
.1. Comportamento térmico: análise termogravimétrica	69
.2. Medidas de condutividade elétrica	77
.3. Espectroscopia Mössbauer	78
.4. Medidas de susceptibilidade magnética	85

6. CONCLUSÕES	92
7. TRABALHOS FUTUROS	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
APÊNDICES	105
I. Espectroscopia Mössbauer	105
II. Propriedades Magnéticas da Matéria	114
III. Currículo Resumido do Autor	119

F I G U R A S

Figura 1: Estrutura esquemática do grafite	02
Figura 2: Metais que podem formar oxialetos do tipo MOX	05
Figura 3: Estrutura esquemática do FeOCl	07
Figura 4: Esquema ilustrativo de intercalações em estágios	13
Figura 5: a) Modelo de Daumas e Herold; b) Interações entre os dipolos elásticos	13
Figura 6: Fórmulas moleculares das substâncias intercalantes ..	27
Figura 7: Fluxograma sumarizado do procedimento experimental ..	29
Figura 8: Difrátogramas de raios-X: a) FeOCl; b) FeOCl(nBA) _{1/4} c) α -Fe ₂ O ₃	42
Figura 9: Difrátogramas de raios-X das amostras de FeOCl(TEA) _{1/4}	44
Figura 10: Difrátogramas de raios-X das amostras obtidas das reações de FeOCl com BZA	45

Figura 11: Difractogramas de raios-X das amostras obtidas das reações de FeOCl com EDA	47
Figura 12: Difractogramas de raios-X das amostras obtidas das reações de FeOCl com DTA	48
Figura 13: Possíveis orientações assumidas por aminas em FeOCl	51
Figura 14: Espectros IV-TF dos compostos de intercalação na região de 4000 a 400 cm^{-1}	54
Figura 15: Espectros IV-TF do FeOCl e derivados de intercalação na região de 500 a 140 cm^{-1}	55
Figura 16: Fotomicrografias do FeOCl	59
Figura 17: Fotomicrografias do $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$	60
Figura 18: Fotomicrografias do $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$	61
Figura 19: Fotomicrografias do $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$	62
Figura 20: Curvas de ATG: a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b) FeCl_3 ; c) FeOCl	71
Figura 21: Curvas de ATG do FeOCl	72

- Figura 22: Curvas de ATG: a) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$; b) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$ 73
- Figura 23: Curvas de ATG para as amostras obtidas das reações de FeOCl com BZA 75
- Figura 24: Curvas de ATG: a) $\text{FeOCl}(\text{EDA})_n$; b) $\text{FeOCl}(\text{DTA})_n$ 76
- Figura 25: Espectros Mössbauer do FeOCl a 300 K: a) incidência normal (90°); b) ângulo mágico ($54,7^\circ$)81
- Figura 26: Espectros Mössbauer em temperatura ambiente (300 K): a) FeOCl ; b) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$; d) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$ 82
- Figura 27: Espectros Mössbauer em baixas temperaturas (14 K): a) FeOCl ; b) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$; d) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$ 84
- Figura 28: Curva de susceptibilidade magnética χ_{ac} em função da temperatura para o FeOCl 88
- Figura 29: Curva de χ_{ac} para o $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$ 89
- Figura 30: Curva de χ_{ac} para o $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$ 90

T A B E L A S

Tabela 1: Relação entre raio do metal, tipo de estrutura e número de coordenação	06
Tabela 2: Parâmetros de cela de compostos com estrutura tipo FeOCl	08
Tabela 3: Valores de resistividade específica para o FeOCl e alguns compostos de intercalação	16
Tabela 4: Potenciais de redução	18
Tabela 5: Coeficientes de dilatação térmica dos parâmetros de cela	19
Tabela 6: Compostos de intercalação de FeOCl	21
Tabela 7: Especificações das substâncias utilizadas	26
Tabela 8: Condições de síntese para as intercalações de substâncias líquidas	30
Tabela 9: Condições para as tentativas de intercalação envolvendo intercalantes sólidos	31

Tabela 10: Constantes de dissociação ácida das substâncias usadas como intercalantes	37
Tabela 11: Resultados das análises químicas (Fe) e (CHN) dos compostos preparados	39
Tabela 12: Atribuição dos picos presentes no difratograma do FeOCl	41
Tabela 13: Posições dos picos (010) e (020) para os compostos obtidos	50
Tabela 14: Distâncias interlamelares para os compostos de intercalação obtidos	51
Tabela 15: Atribuição das principais bandas presentes nos espectros IV do FeOCl e intercalados	57
Tabela 16: Constantes de dissociação ácida de algumas bases de Lewis	64
Tabela 17: Energia dos orbitais HOMO para algumas bases de Lewis, pelo método AM1	67
Tabela 18: Resultados de ATG para o FeOCl e seus intercalados monofásicos	70

Tabela 19: Resultados de ATG para os compostos de intercalação de FeOCl que não apresentaram fase única	74
Tabela 20: Valores das condutividades elétricas do FeOCl e intercalados	77
Tabela 21: Parâmetros hiperfinos de Mössbauer a 300 K	80
Tabela 22: Temperatura crítica e tipo de transição para o FeOCl e alguns derivados intercalados	87

1. P R E L I M I N A R E S

No estado sólido, existem muitos compostos que apresentam estrutura do tipo lamelar, ou seja, os átomos que os constituem estão arrançados de modo a formar camadas ou lamelas. Estas lamelas, por sua vez, estão empilhadas em uma determinada direção. Um exemplo clássico de composto que apresenta este tipo de estrutura é o grafite (Figura 1).

Em diversos materiais, as lamelas estão ligadas entre si por forças de van der Waals. Nestes, as forças interlamelares são bem mais fracas do que as forças intralamelares de natureza covalente. Tal situação possibilita a entrada de íons ou moléculas no espaço interlamelar, sendo dado a este fenómeno o nome de intercalação [1,2].

Os materiais lamelares têm despertado interesse, uma vez que, devido à sua anisotropia, podem apresentar propriedades tais, que possibilitam as mais variadas aplicações: armazenamento de energia, usos em catálise, matrizes para reações específicas, absorção seletiva de intercalantes, propriedades ópticas e elétricas, entre outras [3].

Dentre os materiais que apresentam este tipo de estrutura, podemos destacar o grafite [4], as β -aluminas [5], os dicalcogenetos, óxidos e calcoletos de metais [6,7] e os sais ácidos de metais tetravalentes [8]. Em especial, estes últimos têm sido exhaustivamente estudados em nosso laboratório (LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido), dentro de uma perspectiva de controle de cristalinidade, estrutura e

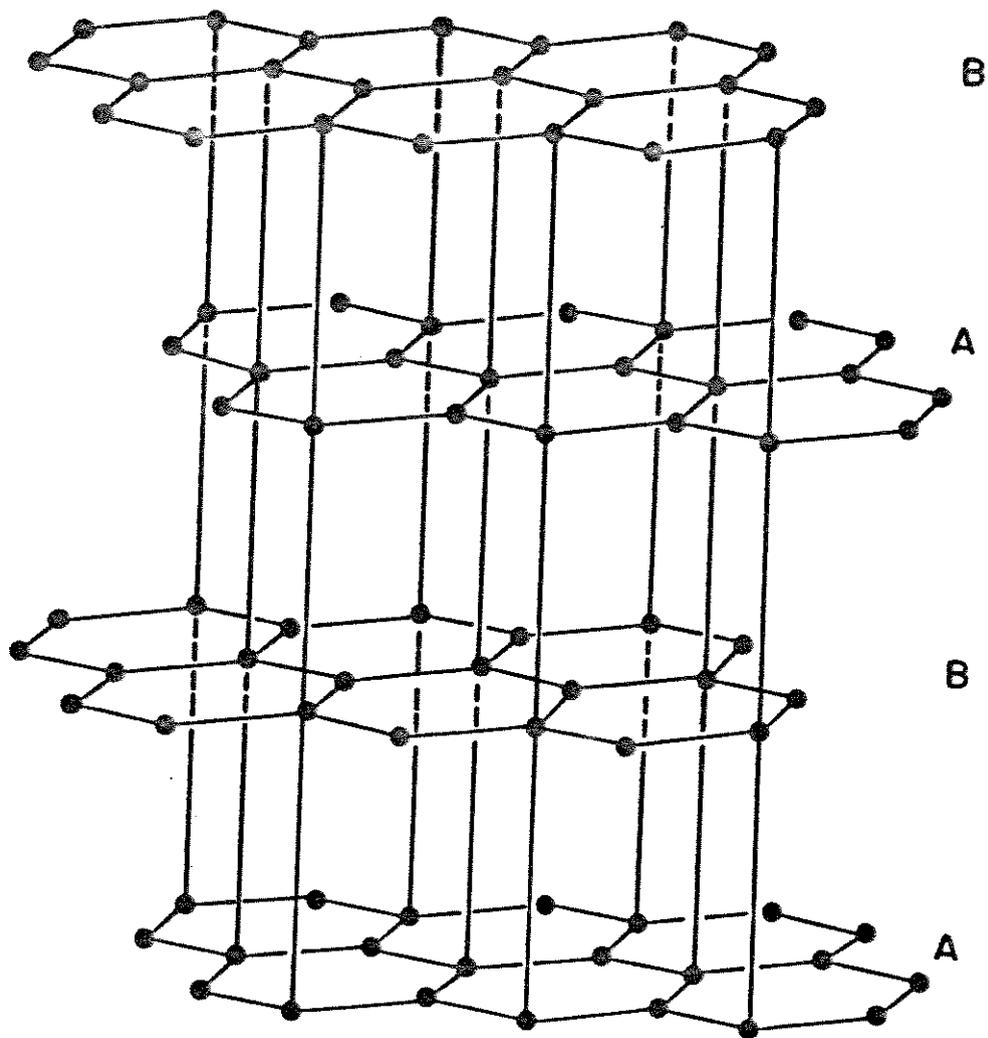


Figura 1 : Estrutura esquemática do grafite (adaptada ref.14).

propriedades [9-13].

Faremos a seguir uma breve descrição dos calcoletos de metais, uma vez que, o FeOCl , objeto desta tese, faz parte desta família de materiais.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Os Calcoaletos de Metais

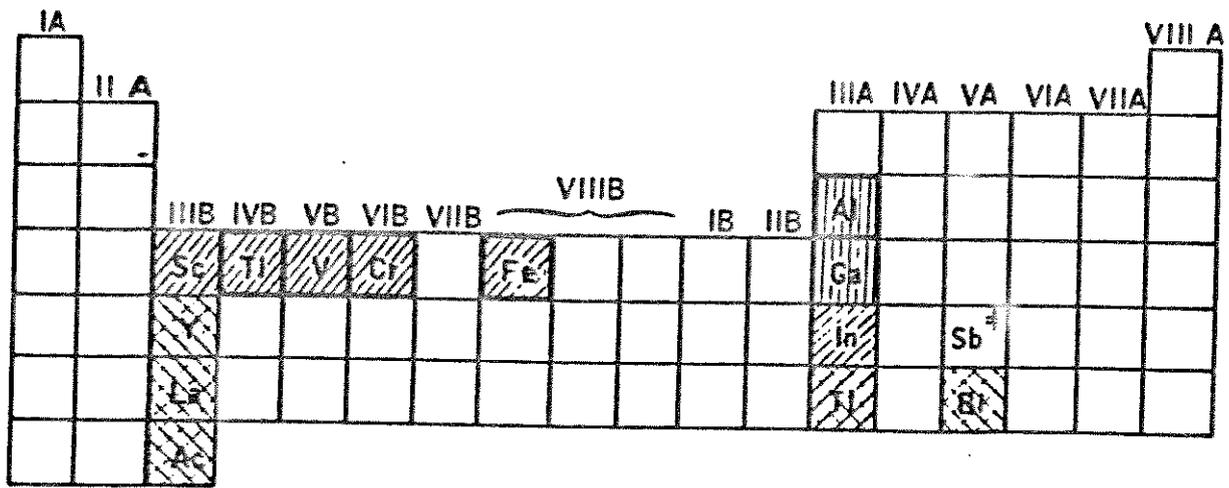
Em trabalho onde aborda aspectos estruturais dos compostos lamelares, Huliger relacionou cerca de 200 calcoaletos de fórmula tipo MXY, onde M = metal, X = calcogênio e Y = haleto, dos quais, a grande maioria apresenta pelo menos uma fase cristalina lamelar [15]. Dentre os calcoaletos, destacamos a subclasse dos oxicloretos de metais. Os metais que formam este tipo de composto são apresentados na Figura 2.

Os oxicloretos podem ser agrupados em quatro tipos gerais de estrutura, a saber: $AlOCl$, $FeOCl$, $SmSI$ e $PbFCl$. O fator que determina a ocorrência de cada tipo de estrutura é a dimensão do ion metálico, sendo esta expressa pela razão entre o raio iônico do metal e do ion O^{2-} . Na Tabela 1, apresentamos a correlação entre esta razão, o tipo de estrutura formada e o número de coordenação do metal envolvido [16].

Dentre tais compostos, focalizamos o nosso interesse naqueles que podem sofrer reações topoquímicas. Tais reações, como veremos, podem ser de dois tipos: intercalação e substituição topoquímica.

Passaremos agora a um maior detalhamento da estrutura do $FeOCl$ e de outros compostos que apresentam este tipo de estrutura, bem como, algumas de suas propriedades e métodos de síntese.

Os oxialetos de fórmula MOX (onde M = Fe, V, Cr, In, Ti e X = Cl, Br, I) apresentam estrutura do tipo $FeOCl$. O $FeOCl$



-  ESTRUTURA FeOCl
-  ESTRUTURA AlOCl
-  ESTRUTURA PbFCI
-  ESTRUTURA SmSI
-  REAÇÕES TOPOQUÍMICAS CONHECIDAS
- ≠ ESTRUTURA MONOCLÍNICA

Figura 2 : Metais que formam oxialetos do tipo MOX (adaptada ref.16).

Tabela 1 : Relação entre raio do metal, tipo de estrutura e número de coordenação (N.C.).

$r M^{3+} / r O^{2-}$	Tipo de estrutura	N.C.
0,35 - 0,44	AlOCl	4
0,46 - 0,58	FeOCl	6
0,66 - 0,69	SmSI	7
0,69 - 0,86	PbFCl	8 e 9

crystaliza-se em um sistema ortorrômbico, pertencente ao grupo espacial $Pmnm$ (D_{2h}), com duas unidades-fórmula por cela unitária ($z = 2$). Sua estrutura cristalina foi primeiramente determinada por Goldztaub [17] e refinada por Lind [18]. Tal estrutura, apresentada na Figura 3, consiste de lamelas duplas de $cis-FeCl_2O_4$ octaédrico, empilhadas na direção b . Os átomos de cloro estão em posições, as quais, definem a orla de cada lamela, sendo que, as ligações entre os planos definidos por tais átomos, são exclusivamente do tipo van der Waals. O parâmetro b , perpendicular ao plano de van der Waals, define a distância interlamelar. Os valores dos parâmetros da cela do FeOCl e alguns compostos correlatos são apresentados na Tabela 2.

A natureza lamelar destes compostos pode ser facilmente verificada através dos parâmetros de cela da série InOX (Tabela 2). Os parâmetros a e c praticamente não se alteram, enquanto que o parâmetro b aumenta à medida que aumenta o tamanho do haleto considerado. Sabendo-se que os raios iônicos do Cl, Br e I são

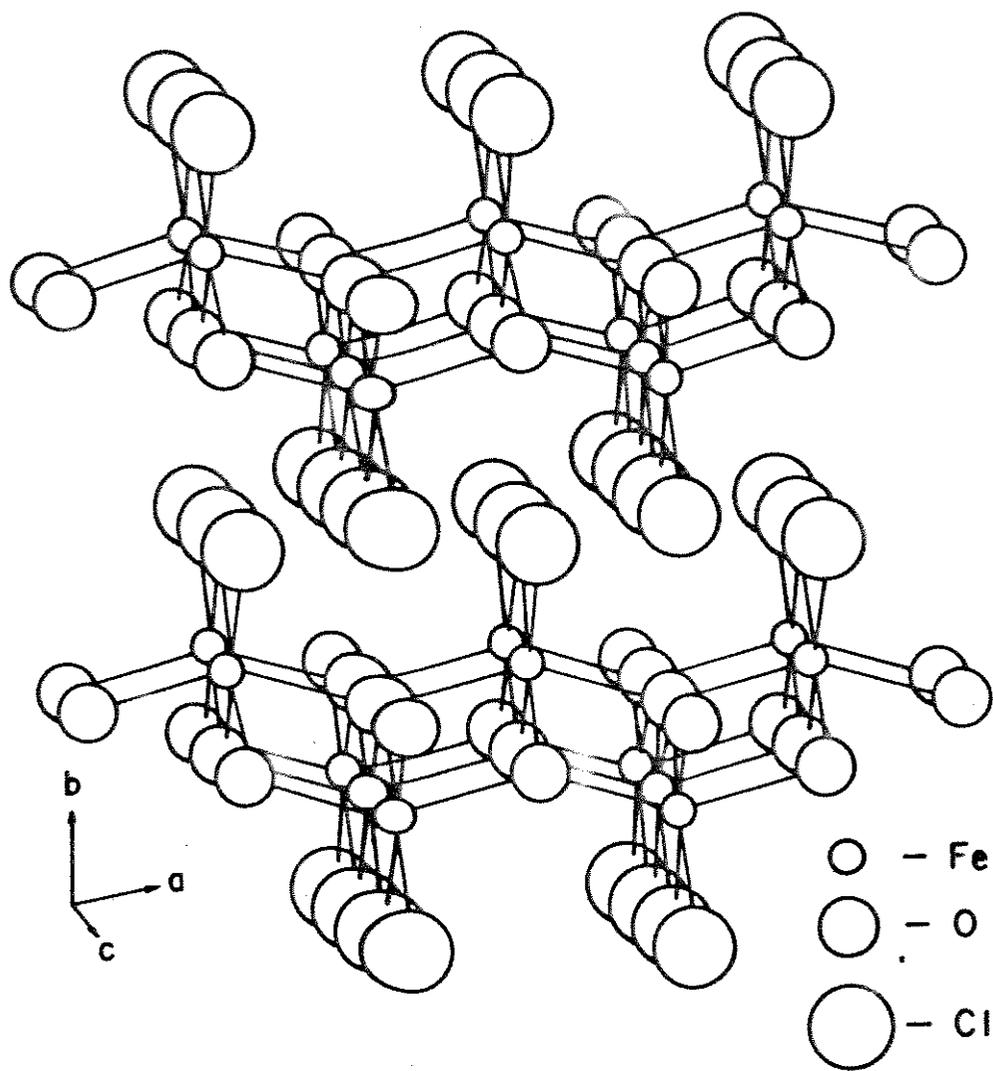


Figura 3 : Estrutura esquemática do FeOCl (adaptada ref.19).

Tabela 2 : Parâmetros da cela de compostos com estrutura tipo FeOCl [19].

Composto	a(Å)	b(Å)	c(Å)
TiOCl	3,79	8,00	3,38
VOCl	3,770	7,930	3,290
CrOCl	3,88	7,72	3,20
FeOCl	3,780	7,917	3,302
InOCl	4,065	8,080	3,523
InOBr	4,049	8,649	3,611
InOI	4,05	9,49	3,71

respectivamente 1,81 Å, 1,96 Å e 2,19 Å [20], é esperado que as distâncias interlamelares do InOBr e do InOI, em relação à do InOCl, aumentem 0,60 Å e 1,52 Å respectivamente, o que praticamente é constatado, pois os valores observados são 0,57 Å e 1,41 Å. Tal fato, portanto, é uma evidência forte da natureza lamelar desta série de compostos.

Quanto aos métodos de síntese destes compostos, não há uma técnica única, sendo vários deles de difícil obtenção. No caso particular do FeOCl, a preparação foi descrita pela primeira vez por Schäfer em 1949, que utilizou a reação do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com FeCl_3 anidro [21]. Em 1974, Kanamaru propôs um outro método de síntese, baseado no aquecimento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeCl_3 em uma ampola selada [22]. Tal método vem sofrendo aperfeiçoamentos no decorrer dos anos, tornando-se a base para a obtenção do FeOCl.

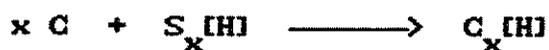
No que se refere às suas características, o FeOCl apresenta-se como cristais violetas-escuros em forma de agulhas. É estável em ambiente isento de umidade, porém, quando exposto a esta, sofre hidrólise, decompondo-se por completo em alguns dias. A decomposição térmica produz Fe_2O_3 e Fe_2Cl_6 , sendo que este último é volátil [23,24].

Como já foi mencionado, nosso interesse está voltado para compostos que podem sofrer reações de intercalação. Passaremos, a seguir, a fazer algumas considerações acerca deste tipo particular de reação em seus aspectos mais gerais.

2.2. Reações de Intercalação

2.2.1. Aspectos Gerais

As reações de intercalação são reações em fase heterogênea, em que as substâncias envolvidas recebem a denominação de hospedeiro e convidado. Tal processo, no qual a espécie convidada ocupa o espaço interlamelar da matriz hospedeira, pode ser descrito pela seguinte equação [25]:



C= espécie convidada, H= matriz hospedeira e S= sítios vazios na matriz hospedeira.

O termo intercalação pode ser igualmente usado para sólidos orgânicos e inorgânicos, sendo também empregado para sistemas bioquímicos. É importante salientar que a estrutura

lamelar da matriz hospedeira não sofre modificações substanciais após a intercalação.

Um dos aspectos marcantes das reações de intercalação está no fato delas produzirem profundas alterações nas propriedades ópticas, eletrônicas, químicas e morfológicas das espécies envolvidas. Por exemplo, em alguns casos, a condutividade elétrica de um material pode variar, de algumas ordens de grandeza, dependendo do grau de transferência de elétrons provenientes da interação hospedeiro-convidado. Tal aspecto, muitas vezes, faz com que as reações de intercalação sejam o único caminho possível para a obtenção de determinados materiais [26].

As intercalações são geralmente acompanhadas por um aumento da distância interlamelar. Esta expansão implica em uma barreira energética, que pode ser minimizada pelo fenômeno de intercalação por estágios [27]. O termo estágio se refere a compostos que apresentam, de maneira regular, regiões interlamelares ocupadas e outras totalmente vazias, como mostra a Figura 4.

A formação de compostos com diferentes estágios de intercalação é uma das propriedades mais notáveis e características dos materiais lamelares. Denomina-se composto de estágio n , ou ordem n , àquele que apresenta um arranjo bidimensional constituído por n camadas da matriz hospedeira separando camadas consecutivas da espécie convidada (Figura 4). Atualmente, o estudo do fenômeno de estágios ainda é um dos maiores desafios desta área, sendo a literatura marcada por várias controvérsias [28-30]. Vale lembrar que, dos sistemas que podem

apresentar tal fenômeno, somente o grafite recebeu uma maior atenção.

As reações de intercalação podem, ainda, ser reversíveis, dependendo da natureza da ligação formada e da estabilidade relativa do hospedeiro intercalado e vazio [1]. A ligação hospedeiro-convidado pode ser do tipo van der Waals, iônica e até mesmo, em alguns casos, metálica. As espécies convidadas podem, por sua vez, ser trocadas por outras, sendo a troca iônica um fenômeno comum em muitas destas estruturas [31].

2.2.2. Mecanismo de Reação

O mecanismo para as reações de intercalação, aqui apresentado, é baseado no modelo proposto para o grafite, e parte da premissa que tais reações se processam por mecanismo de difusão [32].

Hooley demonstrou que a intercalação de bromo em grafite é determinada pela adsorção no plano basal, ou seja, não ocorre nenhuma intercalação se a espécie convidada não tiver acesso a este plano [33]. Tal adsorção produz uma desestabilização da estrutura cristalina, que, por sua vez, provoca a abertura da lamela, permitindo a difusão das espécies convidadas para o interior do hospedeiro.

Outro mecanismo proposto, envolve a formação de "ilhas de intercalação", as quais, arranjam-se de modo a formar regiões microscópicas de estágios bem definidos. Este modelo foi proposto pela primeira vez por Daumas e Herold [34] e está ilustrado na Figura 5a. Graças a ele, é possível explicar porque as transições

de estágios podem ocorrer com relativa facilidade.

A partir do mecanismo de Daumas e Herold e levando em conta os efeitos da deformação elástica, Safram propôs uma explicação para o fenômeno de estágios [35]. Em sua análise, cada espécie convidada foi representada por um par de forças de momento zero, o qual, expande a galeria de seu tamanho original. Estes dipolos elásticos são mostrados na Figura 5b, que também ilustra as situações de repulsão e atração entre eles. À medida em que as "ilhas" de intercalação são formadas, vão sendo empilhadas na direção c , sendo, estas deformações, responsáveis pela direção do ordenamento do material, de estágios mistos para um estágio único.

Portanto, de modo geral, as intercalações envolvem a adsorção inicial da espécie convidada no plano basal, sendo ainda comum, sobretudo no grafite, o fenômeno de estágios.

2.2.3. Energia de Intercalação

Para descrever alguns dos aspectos energéticos envolvidos nas reações de intercalação, partiremos de informações também disponíveis para o grafite.

A energia de ligação entre as lamelas no grafite é de 1,5 kcal/mol, o que torna evidente que a separação das mesmas envolve gasto de energia. A formação de compostos de intercalação, em geral, é acompanhada por um decréscimo de entropia, que pode ser justificado pelo fato de espécies gasosas poderem ser convidadas a participar de um arranjo bem definido da matriz hospedeira [36]. Além disto, a interação hospedeiro-convidado, no caso de compostos

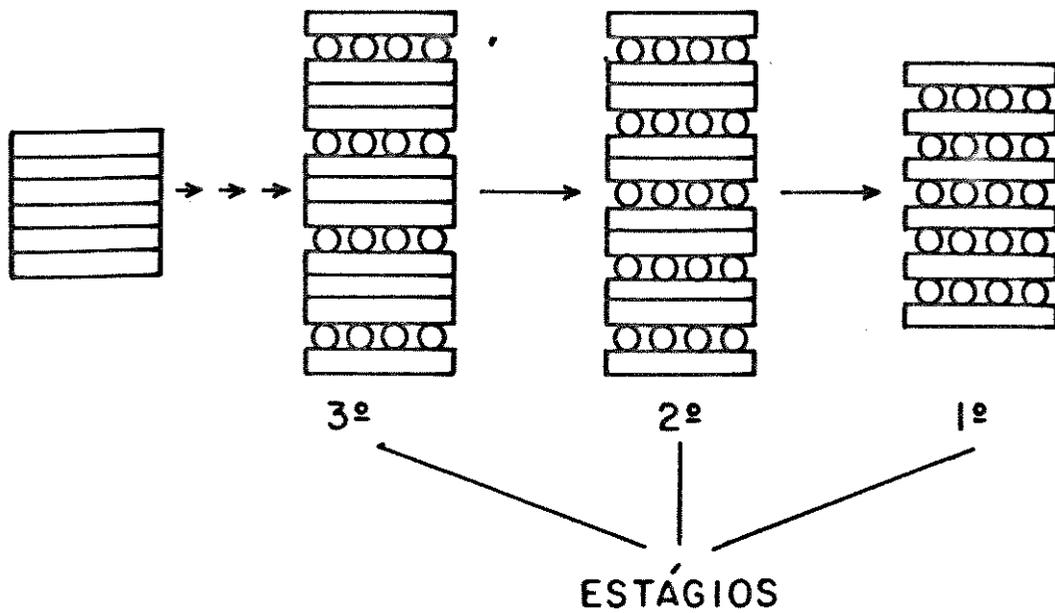


Figura 4 : Esquema ilustrativo de intercalações em estágios.

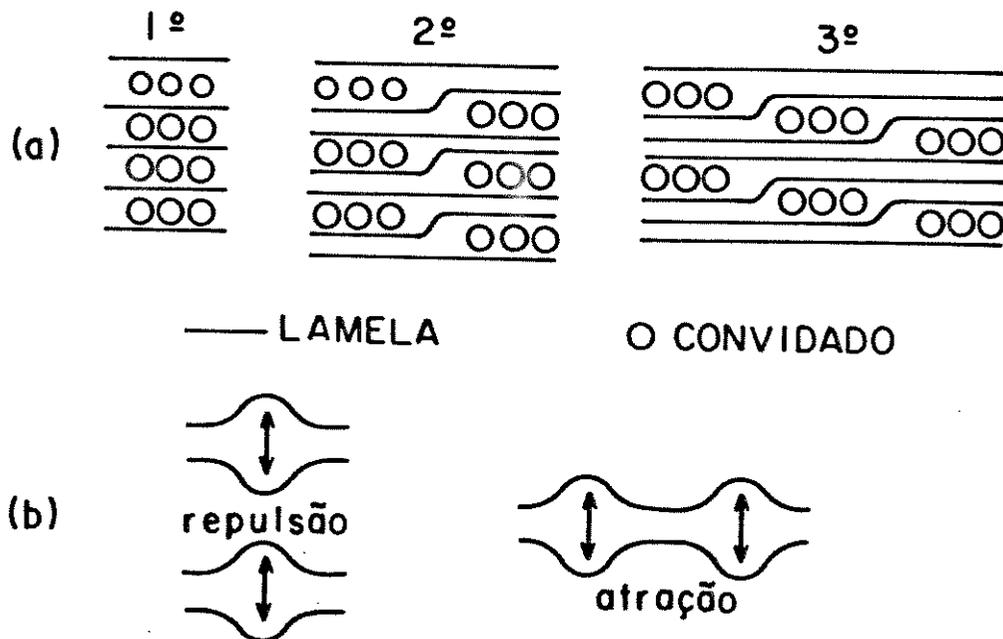


Figura 5 : a) Modelo de Daumas e Herold [34],

b) Interação entre os dipolos elásticos [35].

termodinamicamente estáveis, deve contribuir para os valores de entalpia e entropia destes sistemas. Em muitos dos casos, esta energia pode provir da interação coulômbica resultante da oxidação ou redução do hospedeiro pela espécie convidada. No caso do grafite, este pode ser facilmente reduzido ou oxidado, e os fatores termodinâmicos envolvidos têm sido objeto de vários estudos [37].

O estudo da termodinâmica envolvida nas reações de intercalação tem despertado interesse, uma vez que, muitos destes materiais podem ser usados como dispositivos de armazenamento de energia. Uma reação de interesse tecnológico, por exemplo, é mostrada a seguir:



No caso do TlS_2 , este material tem sido empregado como cátodo em baterias de lítio, por apresentar, entre outras, as seguintes propriedades:

- a) alta energia-livre de reação;
- b) pequena variação de energia-livre durante a reação;
- c) pequena alteração estrutural;
- d) boa condutividade elétrica;
- e) alta difusibilidade de lítio pela estrutura;
- f) nenhuma solubilidade em eletrólitos comuns.

Outro material que possui propriedades eletroquímicas interessantes é o óxido de tungstênio (WO_3) intercalado com lítio, que pode, por sua vez, ser utilizado como dispositivo eletrocromático [26].

Portanto, torna-se clara a importância do entendimento dos aspectos energéticos associados às reações de intercalação, já que eles podem ter implicações de ordem fundamental ou tecnológica.

2.2.4. Propriedades Eletrônicas em Sistemas Hospedeiro-Convitado

Em muitos sistemas, a estabilidade da interação hospedeiro-convitado (H/C) envolve o fenômeno de transferência de elétrons. Como resultado disto, podemos verificar profundas alterações na condutividade elétrica destes materiais. Exemplos de tal fenômeno podem ser observados em compostos de grafite, oxialetos e dicalcogenetos de metais de transição, entre outros [19,32,38].

De maneira geral, a variação da condutividade elétrica depende do grau de transferência de elétrons. O óxido de tungstênio, por exemplo, quando intercalado com sódio, passa, no curso da reação, de isolante para semicondutor e, em seguida, para condutor, ao mesmo tempo em que ocorrem mudanças em suas propriedades ópticas [26].

Outro exemplo é mostrado pelos dados da Tabela 3, onde são apresentados os valores de resistividade elétrica do FeOCl e de alguns de seus derivados intercalados. Através de tais dados, verificamos que os compostos de intercalação apresentam uma diminuição, em várias ordens de grandeza, nos seus valores de resistividade elétrica comparados com o FeOCl puro. Tal fato tem sido atribuído a uma transferência de elétrons da molécula convidada para a banda de condução da matriz hospedeira [39,40].

Tabela 3: Valores da resistividade específica para o FeOCl e alguns compostos de intercalação.

Composto	Resistividade ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [39]
FeOCl	10^6
FeOCl(piridina) $_{1/4}$	10
FeOCl(2,6-dimetilpiridina) $_{1/4}$	10^8
FeOCl(4-aminopiridina) $_{1/4}$	10^8
FeOCl(2,4,6-trimetilpiridina) $_{1/6}$	10^8
FeOCl(n-propilamina) $_{1/4}$	10^8

2.2.5. Caracterização dos Compostos de Intercalação

De acordo com nossa avaliação, uma das lacunas da química de intercalação está no fato de que poucos sistemas foram realmente bem caracterizados em todos os seus aspectos: composição, estrutura e natureza da ligação hospedeiro-convidado. Tal situação sugere cautela na realização de medidas ou estudos com materiais intercalados. Em muitos casos, a caracterização apresenta grandes dificuldades experimentais. Os compostos de grafite constituem um exemplo típico. A natureza metálica de tais compostos dificulta estudos utilizando radiações eletromagnéticas de comprimento de onda longo, uma vez que, as mesmas não atravessam a superfície da lamela. Outra dificuldade está em se obter um monocristal bem ordenado. Muitas vezes só são obtidos

materials com micro-regiões ordenadas.

A técnica de difração de raios-X tem se tornado importante na investigação dos aspectos estruturais dos compostos de intercalação. Através dela, podemos acompanhar uma reação de intercalação, monitorando o aumento da distância interlamelar, pelo deslocamento dos picos referentes aos planos orientados na direção do eixo de empilhamento.

Um grande número de trabalhos tem evidenciado que a intercalação de bases de Lewis em dicalcogenetos de metais de transição é acompanhada por uma reação redox hospedeiro-convidado. Os elétrons transferidos podem, então, ser detectados por métodos físicos, tais como: EPR, RMN, susceptibilidade magnética e espectroscopia Mössbauer.

Outro ponto importante ligado à caracterização, está na determinação da orientação das moléculas convidadas no espaço interlamelar. Tal determinação pode ser feita através da análise dos dados da projeção unidimensional da densidade eletrônica sobre um dado eixo cristalográfico [22,41,42]. Outra técnica que pode ser útil para esta finalidade é a espectroscopia vibracional, dado alguns modos normais de vibração da molécula convidada poderem ser suprimidos ou diminuírem a intensidade após a intercalação.

Como podemos verificar, a caracterização dos compostos de intercalação é um dos desafios importantes desta área, sendo fundamental para o seu desenvolvimento, não só no que se refere às propriedades como também às aplicações destes sistemas.

2.3. Intercalações no Sistema FeOCl

2.3.1. Fatores Determinantes

Como já comentamos, 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. Podem ser considerados outros fatores como, por exemplo, a energia configuracional da espécie convidada. Contudo, os dois primeiros fatores são os mais importantes.

Como a intercalação em compostos do tipo MOCl envolve a transferência de elétrons, pode-se fazer algumas considerações a partir dos potenciais de redução apresentados na Tabela 4. Estes dados mostram claramente que o FeOCl é o caso mais favorecido, enquanto que o CrOCl, por sua vez seria o composto que apresentaria maiores dificuldades em sofrer intercalação.

Outro importante fator está ligado à rigidez da rede cristalina. Através dos dados de coeficiente de dilatação térmica dos parâmetros cristalinos (α), apresentados na Tabela 5, podemos

Tabela 4 : Potenciais de Redução [43].

	Potencial (V)
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{V}^{3+} / \text{V}^{2+}$	-0,25
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	-0,41

extrair algumas informações interessantes. O valor de α_b do FeOCl é maior do que para os demais oxialetos. Isto mostra que a estrutura do FeOCl, na direção b , é a menos rígida, favorecendo, desta maneira, a abertura da lamela e com isto o processo de intercalação [43].

Tabela 5 : Coeficientes de dilatação térmica dos parâmetros de cela [43].

Composto	α_a	α_b	α_c
FeOCl	7,6	21,7	9,0
VOCl	8,1	15,7	13,5
CrOCl	3,0	15,0	5,1

Os dados existentes na literatura são escassos e contraditórios, e não nos permitem fazer previsões se uma molécula é susceptível de intercalação, ou não, no FeOCl. Alguns trabalhos relatam que para uma base de Lewis ser intercalada é necessário que seu pK_a seja maior do que 2,8. Outros afirmam que este valor deve ser pelo menos igual a 5,0. Todavia, existem casos em que estas regras não são obedecidas, demonstrando que há um vazio no estudo das intercalações no FeOCl [44].

Dentre os compostos tipo MOCl, o FeOCl é o que apresenta maior susceptibilidade de sofrer reações de intercalação. Tal fato pode estar ligado tanto ao valor de potencial de redução de ferro, quanto à menor rigidez de sua estrutura cristalina.

2.3.2. Intercalação de Bases de Lewis

A literatura reporta muitos compostos de intercalação de FeOCl com bases de Lewis, tais como: aminas, piridina e derivados, fosfinas e fosfitos, compostos organometálicos, compostos contendo enxofre, perileno e metais alcalinos [45-53]. Na Tabela 6, estão apresentados alguns destes compostos com seus respectivos valores de distância interlamelar.

Analisando os dados de distâncias interlamelares, verificamos que, no caso das aminas alifáticas, a expansão destas distâncias (Δd) em razão da intercalação é de 3,4 a 3,9 Å, tanto para moléculas pequenas como a amônia como para moléculas mais volumosas como a isopropilamina. Portanto, nestes casos, a partir destes dados, é difícil fazer consideração acerca da orientação da molécula no espaço interlamelar. Já os compostos que envolvem a entrada de moléculas contendo anel aromático, apresentam uma expansão na faixa de 5,5 a 7,0 Å. Tal resultado é um forte indicativo de que estas moléculas orientam-se perpendicularmente ao plano da lamela.

O FeOCl pode também sofrer reações de substituição topoquímica, onde o ion cloreto é trocado por um ion alcóxido [41,42,54]. Tais reações obedecem à seguinte equação geral:



Também já foram descritas reações de substituição topoquímica com aminas. Estas, por outro lado, envolvem condições drásticas e tempos prolongados [55].

Tabela 6 : Compostos de Intercalação de FeOCl.

Composto	d(Å)	$\Delta d(\text{Å})$	ref
FeOCl	7,42	—	[45]
FeOCl(NH ₃) _{3/4}	11,33	3,41	[45]
FeOCl(isopropilamina) _{1/3}	11,90	3,98	[45]
FeOCl(dodecilamina) _{1/6}	14,80	6,88	[45]
FeOCl(2-picolina) _{1/4}	11,90	3,98	[45]
FeOCl(piridina) _{1/3}	13,45	5,53	[22]
FeOCl(piridina) _{1/4}	13,27	5,35	[22]
FeOCl(n-propilamina) _{1/4}	11,89	3,97	[44]
FeOCl(2,6-dimetilpiridina) _{1/4}	14,98	7,06	[44]
FeOCl(2,4,6-trimetilpiridina) _{1/6}	11,79	3,87	[44]
FeOCl(4-aminopiridina) _{1/4}	13,57	5,65	[44]
FeOCl(trietilfosfina) _{1/6}	11,87	3,95	[46]
FeOCl(trimetilfosfito) _{1/6}	14,38	6,46	[46]
FeOCl(cobaltoceno) _{1/6}	25,70	17,78	[51]
FeOCl(ferroceno) _{1/6}	26,06	18,14	[51]
FeOCl(perileno) _{1/9}	33,37	25,45	[53]

Finalizando esta Introdução, cabe mencionar que, dentro da perspectiva da Química do Estado Sólido, o FeOCl mostra-se como sistema muito rico e ainda pouco explorado, reunindo importantes aspectos que justificam o seu estudo mais detalhado.

3. O B J E T I V O S

As reações de intercalação, em particular aquelas que se processam no FeOCl , produzem alterações significativas das propriedades da matriz hospedeira, o que faz com que estudos detalhados sobre tal tipo de sistema sejam do interesse da Química do Estado Sólido. Desta maneira, colocamos como objetivos deste trabalho:

i) obter o FeOCl e alguns de seus compostos de intercalação com bases de Lewis, estabelecendo rotas definidas de síntese;

ii) elaborar um modelo que explique as reações de intercalação de maneira adequada, a partir dos resultados obtidos;

iii) realizar a caracterização química e estrutural destes compostos, através da análise química (AQ), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

iv) verificar os efeitos das intercalações sobre as propriedades do FeOCl , a partir de estudos de comportamento térmico (ATG), medidas de condutividade elétrica (MCE), espectroscopia Mössbauer (EM) e medidas de susceptibilidade magnética (MSM).

4. PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho pode ser dividido, quanto a sua parte experimental, em três etapas a saber:

- i) síntese do FeOCl ;
- ii) síntese dos compostos de intercalação;
- iii) caracterização dos materiais obtidos.

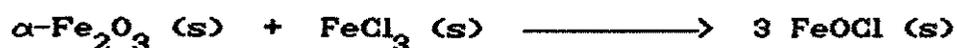
Temos, assim, duas etapas envolvendo sínteses, nas quais tivemos por objetivo, além da obtenção dos materiais, a otimização dos procedimentos de preparação. A etapa seguinte consistiu na caracterização dos compostos considerando diferentes aspectos. Dentre eles podemos citar: estequiometria, estrutura, textura, natureza da interação hospedeiro-convidado e propriedades eletrônicas. Para tanto, os materiais obtidos foram caracterizados através da análise química (AQ), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), espectroscopia Mössbauer (EM), análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de susceptibilidade magnética (MSM) e medidas de condutividade elétrica (MCE)

4.1. Síntese do FeOCl

A etapa inicial deste trabalho consistiu no domínio da síntese do FeOCl , que embora já estivesse descrita na literatura [22], apresentava diversas dificuldades. O procedimento descrito a

seguir foi otimizado em função de vários experimentos realizados (cerca de 15).

Utilizou-se como reagentes o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Carlo Erba, P.A.) e o FeCl_3 (Inlab, P.A.). O óxido foi previamente seco em estufa a 110°C , enquanto que o cloreto foi seco em um sistema de vácuo [56] (10^{-3} mmHg) por 4 dias. Para que esta síntese apresentasse um bom rendimento foi necessário que os reagentes estivessem completamente secos. Para isto, foram misturados e triturados, 1,5 g de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e 3,0 g de FeCl_3 (razão molar 1:2), no interior de um *glovebag* em atmosfera inerte (N_2 seco). A mistura sólida assim preparada foi transferida para uma ampola de vidro de 30 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, que foi submetida ao vácuo por mais 3 dias para uma secagem suplementar. A ampola foi selada sob vácuo e colocada em uma mufla a $350 \pm 10^\circ\text{C}$ por 14 dias. A reação envolvida pode ser descrita pela seguinte equação:



Foi constatado ser conveniente o uso de excesso de cloreto férrico para garantir que todo óxido fosse consumido no processo. A existência de um pequeno gradiente de temperatura entre as extremidades da ampola provoca uma migração do produto para a região mais fria, com a conseqüente formação de cristais violetas-escuros do FeOCl , na forma de agulhas bem formadas de até 4 mm de comprimento.

O FeOCl assim obtido foi lavado rapidamente com água destilada, para eliminar o excesso de FeCl_3 , e em seguida com

etanol absoluto. O produto obtido foi seco sob vácuo e ampolado. Todas as manipulações feitas, a partir deste ponto, foram executadas usando-se as técnicas de atmosfera inerte [57]. Tais cuidados foram observados uma vez que, o FeOCl , como já comentamos, sofre decomposição quando exposto a umidade por tempo prolongado.

Segundo o método de síntese descrito, obteve-se um produto isento de óxido, já que este foi totalmente consumido no processo. Considerando-se as sínteses bem sucedidas, o rendimento médio foi da ordem de 85%.

4.2. Síntese dos Compostos de Intercalação

Antes de passarmos à descrição do procedimento experimental, apresentamos na Tabela 7, a lista dos intercalantes utilizados, algumas de suas características, procedência e método de purificação utilizado. Como já fora colocado na Introdução, a escolha destes intercalantes foi orientada tendo em vista a sua capacidade de doar elétrons, isto é, por apresentarem um comportamento de bases de Lewis. As fórmulas moleculares destas substâncias estão mostradas na Figura 6.

4.2.1. Procedimento Experimental

Descreveremos a seguir o procedimento geral adotado nas intercalações do FeOCl envolvendo substâncias intercalantes líquidas. Tais intercalações foram feitas em vidraria do tipo

Tabela 7 : Especificações das substâncias utilizadas.

Substância	Procedência	Método de Purificação	Massa Molar	P. F. (°C)	P. E. (°C)
n-butilamina	Riedel de Haën	A	73	--	78
triethylamina	Carlo Erba	B	101	--	89
benzilamina	Riedel de Haën	B	107	--	185
etilenodiamina	Riedel de Haën	A	60	--	118
dietilenotriamina	Aldrich	B	103	--	209
anidrido ftálico	Fisher	C	148	131	295
β -naftilamina	Aldrich	C	143	111	306

A = destilação

B = destilação a pressão reduzida

C = recristalização

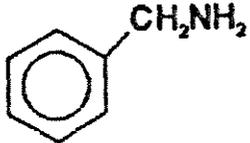
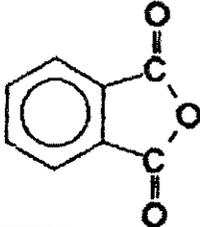
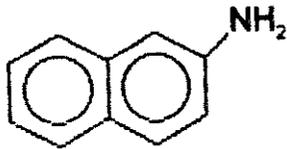
n-butilamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
triethylamina	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
benzilamina	
etilenodiamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
dietilenotriamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
anidrido ftálico	
β - naftilamina	

Figura 6 : Fórmulas moleculares das substâncias intercalantes.

Schlenk [56,57] sob atmosfera inerte (N_2 seco).

Sobre 2 mmol de $FeOCl$, colocados em um tubo *Schlenk*, foram adicionados de 4,0 a 7,0 ml da amina desejada, de modo que a razão molar amina/ $FeOCl$ fosse da ordem de 25:1. A mistura reacional foi mantida em atmosfera inerte, sob leve agitação, nas condições de tempo e temperatura sumarizadas na Tabela 8.

Os produtos obtidos foram isolados e lavados com etanol seco, sob atmosfera inerte, secos a vácuo e guardados em ambiente isento de umidade.

De maneira similar foram feitas tentativas de intercalação envolvendo intercalantes sólidos: anidrido ftálico e β -naftilamina. Nestes casos foram utilizados os solventes: etanol, tolueno e dimetóxi-etano (monoglima). Tais solventes foram previamente destilados e secos, de acordo com as técnicas usuais descritas na literatura [58].

Sobre 2 mmol de $FeOCl$, colocados em um tubo tipo *Schlenk*, foram adicionados 6 mmol da substância intercalante, juntamente com 10,0 ml do solvente escolhido. A mistura reacional foi deixada sob leve agitação nas condições apresentadas na Tabela 9. As reações em temperaturas mais altas foram feitas em ampolas de vidro seladas, colocadas em estufa.

Os produtos obtidos foram isolados, lavados e secos do modo descrito anteriormente. Na Figura 7, apresentamos um fluxograma sumarizando o procedimento experimental.

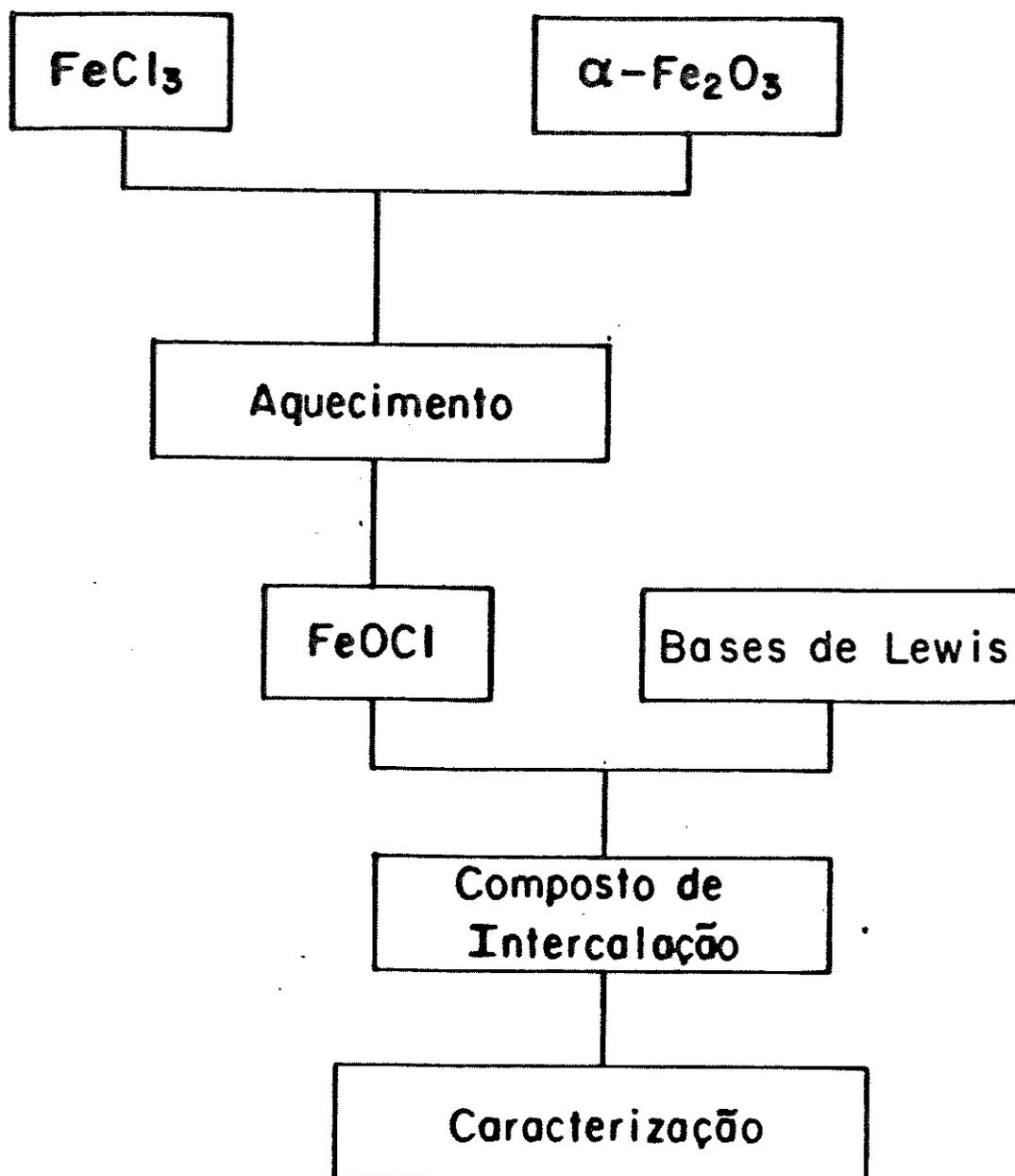


Figura 7 : Fluxograma sumarizado do procedimento experimental.

Tabela 8 : Condições de síntese para as intercalações de substâncias líquidas.

Substância Intercalante	Temperatura (°C)	Tempo
n-butilamina	30 ± 5	1,5 h
benzilamina	30 ± 5	2 d
	30 ± 5	5 d
	60 ± 5	1 d
	60 ± 5	3 d
	60 ± 5	5 d
triethylamina	30 ± 5	1 d
	30 ± 5	3 d
	30 ± 5	5 d
	60 ± 5	8 d
etilenodiamina	30 ± 5	5 d
	30 ± 5	8 d
	30 ± 5	10 d
	60 ± 5	5 d
diethylenetriamina	30 ± 5	3 d
	30 ± 5	5 d
	30 ± 5	10 d
	30 ± 5	20 d
	70 ± 5	3 d
	70 ± 5	5 d
	60 ± 5	7 d

Tabela 9 : Condições das tentativas de intercalação envolvendo intercalantes sólidos.

Substância Intercalante	Temperatura (°C)	Tempo (d)	Solvente
anidrido ftálico	30 ± 5	7	etanol
	30 ± 5	7	tolueno
	80 ± 5	7	tolueno
	60 ± 5	110	tolueno
	60 ± 5	18	monoglima
β-naftilamina	60 ± 5	10	etanol
	60 ± 5	10	tolueno

4.3. Caracterização dos materiais

Os compostos obtidos foram caracterizados através das técnicas descritas a seguir:

4.3.1. Análise Química (AQ)

4.3.1.1. Determinação do ferro [59,60]

Foram pesados cerca de 0,070-0,080 g da amostra a ser analisada. A seguir foram adicionados 10,0 ml de HCl concentrado e a mistura foi, então, aquecida sob refluxo até a dissolução completa, produzindo, assim, uma solução amarela de Fe³⁺.

Para a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , foram adicionados, sob agitação constante, solução de SnCl_2 15%, até que a solução se tornasse incolor. Tal solução foi resfriada em banho de gelo e foram então adicionados 10,0 ml de solução de HgCl_2 5%, formando um precipitado branco gelatinoso. A seguir foram adicionados 200 ml de H_2SO_4 25%, 5 ml de H_3PO_4 85% e 8 gotas do indicador redox (solução de difenilamino-sulfonato de sódio 0,2%). A mistura foi então titulada com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N.

4.3.1.2. Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um aparelho de análise elementar CHN, marca Perkin-Elmer, modelo 2400.

4.3.2. Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, com fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) e filtro de Ni. Foi utilizado o método do pó, sendo que as amostras foram prensadas em um suporte de vidro e, em alguns casos, fixadas neste com graxa de silicone. O aparelho foi operado nas condições padrões, ou seja, sob tensão de 30 kV e amperagem de 20 mA. As amostras não apresentaram fluorescência como é comum em muitos compostos de ferro expostos à radiação $\text{Cu K}\alpha$.

4.3.3. Análise Termogravimétrica (ATG)

O comportamento térmico destes materiais foi investigado através da análise termogravimétrica.

Os termogramas de ATG foram obtidos através de um sistema de análise térmica Du Pont, modelo 1090, acoplado a um termoanalisador, modelo 951, sob fluxo constante de nitrogênio seco. Em todas as medidas, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min, no intervalo de temperatura de 20 a 1000°C.

4.3.4. Espectroscopia IV - TF

As medidas de espectroscopia infravermelho foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro IV-TF Nicolet, modelo 60 SXB, na região de 4000 a 140 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em Nujol e Fluorolube e colocadas entre janelas de metais alcalinos ou polietileno.

4.3.5. Espectroscopia Mössbauer (EM)

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas em um espectrômetro convencional de aceleração constante contendo uma fonte de ^{57}Co em matriz de ródio. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e a baixas temperaturas. Também foram feitas medidas aplicando-se o ângulo mágico ($54,7^\circ$), visando-se eliminar possíveis efeitos de textura. Os parâmetros hiperfinos foram determinados através de um *fitting* computacional. Todos os valores

valores de deslocamento isomérico (DI) são relativos ao ferro metálico a temperatura ambiente. Estas medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.3.6. Medidas de Susceptibilidade Magnética (MSM)

Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Calor, Transporte e Ruído do Departamento de Física da Universidade Federal do Pernambuco, sendo para isto, utilizado um susceptômetro de indutância mútua, constituído por: Look-in Amplifier, Princeton Res., modelo 5210; controlador de temperatura, Oxford, modelo TIC4; gerador de sinal, Hewlett-Packard, modelo 4204 A; criostato, Jans-Res.Co., modelo DT; ponte de indutância mútua e caixa de distribuição, projetadas e montadas no próprio laboratório.

4.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico, marca Jeol, modelo JMS-T300. Os materiais foram dispersas sobre o porta-amostras, e metalizados através de recobrimento com uma camada de grafite seguida de outra de ouro, pelo método de deposição a vácuo.

4.3.8. Medidas de Condutividade Elétrica (MCE)

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em um sistema de sonda de quatro pontas Keithley, acoplado a um

voltímetro digital, modelo 163, e uma fonte de corrente, modelo 226. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com 1,0 cm de diâmetro e 0,05-0,07 cm de espessura, e submetidas a uma corrente de 2 μ A.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho, tanto os referentes às sínteses como às caracterizações são aqui apresentados. Discutiremos, inicialmente, a formação dos compostos de intercalação em seus aspectos químicos e estruturais. Em seguida, faremos um estudo acerca de algumas de suas propriedades, tais como : comportamento térmico, elétrico e magnético.

Deste modo, analisaremos os dados obtidos em cada uma das técnicas, visando obter o máximo de informações, observando a complementaridade existente entre elas. Tal abordagem se faz necessária, uma vez que, entendemos ser de grande importância para a Química do Estado Sólido, que os compostos antes de serem estudados, quanto a suas aplicações, sejam muito bem caracterizados, e os métodos de síntese bem estabelecidos.

5.1. Os Compostos de Intercalação

5.1.1. Critérios de escolha das substâncias intercalantes

As intercalações no FeOCl envolvendo compostos com capacidade de doar elétrons (bases de Lewis), geralmente produzem compostos de intercalação estáveis. Esta estabilidade tem sido atribuída ao fato de termos uma situação de transferência de carga.

Desta maneira, tentamos intercalar algumas aminas (veja Tabela 10) e o anidrido ftálico, que são substâncias que, em

princípio, preenchem tal requisito, sendo comumente usadas como ligantes em complexos que apresentam transferência de carga [61,62].

Como já fora mencionado na Introdução (seção 2.3.1), um dos fatores que pode determinar o sucesso das intercalações no FeOCl tem sido atribuído ao pK_a da base intercalante. A partir dos dados da Tabela 10, podemos constatar que as substâncias escolhidas apresentam basicidades adequadas para serem empregadas neste trabalho.

Outro fator que pode influir no processo de intercalação é o tamanho da molécula intercalante, pois moléculas volumosas podem apresentar dificuldade em se acomodar no espaço interlamelar. Dentre as substâncias escolhidas, em uma análise

Tabela 10: Constantes de dissociação das substâncias usadas como intercalantes [63].

Substância	pK_a
n-butilamina	10,77
triethylamina	11,01
benzilamina	9,33
etilenodiamina	10,71 - 7,56
dietilenotriamina	10,7
β -naftilamina	4,16
anidrido ftálico	—

preliminar, nenhuma apresenta um volume tão grande que inviabilize a sua utilização.

Assim, considerando os critérios apresentados, as substâncias escolhidas possuem as características necessárias para atuarem como intercalantes no FeOCl.

5.1.2. Caracterização química dos compostos obtidos

Dentre as diversas tentativas de intercalação, obtivemos êxito naquelas que envolveram aminas líquidas: n-butilamina (nBA), trietilamina (TEA), benzilamina (BZA), etilenodiamina (EDA) e dietilenotriamina (DTA). No caso de intercalantes sólidos, anidrido ftálico e β -naftilamina, não foram obtidos os compostos de intercalação desejados, apesar de terem sido empregados solventes com diferentes polaridades (etanol, monoglima e tolueno) e condições mais drásticas de síntese. Para explicar esta situação, faremos, mais adiante, algumas considerações acerca dos fatores que podem afetar este tipo de reação.

Os compostos obtidos foram caracterizados quimicamente a fim de se determinar suas respectivas estequiometrias, a partir da razão Fe/N. Estes resultados são apresentados na Tabela 11.

Analisando os dados de AQ, verificamos que a razão de intercalação (n) para estes compostos é igual a 1/4. Tal fato é totalmente compatível com dados reportados na literatura, para compostos similares, onde \underline{n} varia de 3/4 a 1/15, sendo predominante o valor de 1/4 [45-53]. Deste modo, concluímos que os compostos caracterizados não apresentaram nenhuma anomalia no que diz respeito às suas estequiometrias.

Tabela 11: Resultados das análises químicas (Fe) e (CHN) para os compostos preparados.

		Fe/N	Fe(%)	C(%)	H(%)	N(%)
FeOCl	exp.	—	52,2	—	—	—
	calc.	—	52,1	—	—	—
FeOCl(nBA) _{1/4}	exp.	4,1	44,3	10,1	2,1	2,7
	calc.	4,0	44,5	9,5	2,2	2,8
FeOCl(TEA) _{1/4}	exp.	4,4	42,0	13,6	2,6	2,4
	calc.	4,0	42,2	13,6	2,8	2,6
FeOCl(BZA) _{1/4}	exp.	3,7	41,9	17,5	1,5	2,8
(fase I)	calc.	4,0	41,7	15,6	1,7	2,6

exp.= experimental; calc.= calculado.

Além dos compostos apresentados na Tabela 11, foram obtidos mais três: FeOCl(BZA)_n (fase II), FeOCl(EDA)_n e FeOCl(DTA)_n. Em tais casos não foi possível determinar o valor de n, uma vez que, estes materiais apresentaram-se como misturas de fase, sem que houvesse meios para o isolamento dos mesmos. É importante destacar que foram obtidas duas fases distintas para o composto intercalado com benzilamina, sendo que a chamada fase II apresenta dificuldades no controle de sua síntese, o que impossibilitou a sua completa caracterização.

5.1.3. Acompanhamento das reações de intercalação e da cristalinidade através da DRX

A técnica de DRX nos permite fazer um acompanhamento minucioso das reações realizadas, tanto a de síntese do FeOCl como as de seus derivados de intercalação. Além disto, podemos fazer algumas considerações acerca da cristalinidade dos compostos, através da análise do perfil de seus difratogramas. Tais aspectos nos dão conta da importância desta técnica no estudo de sistemas como estes.

O FeOCl pertence ao sistema ortorrômbico, sendo que o parâmetro b corresponde à distância interlamelar. Esta distância pode ser calculada através da posição do pico referente ao plano (010) do difratograma (Figura 8). Na Tabela 12, apresentamos a indexação dos picos presentes no difratograma do FeOCl com suas respectivas intensidades, sendo que, os resultados obtidos são concordantes com a literatura [64].

Inicialmente, faremos algumas considerações a partir dos difratogramas de raios-X do α -Fe₂O₃ e do FeOCl, apresentados na Figura 8. Através deles, podemos comprovar a síntese de FeOCl, já que observamos o total desaparecimento dos picos relativos ao óxido. A ausência de picos do óxido no difratograma do FeOCl indica que a reação foi completa e temos a presença de uma única fase (pristina). A pureza das amostras de FeOCl foi confirmada através dos dados de análise química (seção 5.1.2) e de espectroscopia Mössbauer (seção 5.2.3). Desta forma, concluímos que as amostras de FeOCl estavam em condições de serem utilizadas nas reações subsequentes.

Tabela 12 : Atribuição dos picos presentes no difratograma do FeOCl.

d(Å) calc.	d(Å) exp.	I/I _o	plano h k l
7,917	7,92	100	0 1 0
3,411	3,41	19	1 1 0
2,639	2,64	13	0 3 0
2,536	2,54	3	0 2 1
1,979	1,98	68	0 4 0
1,583	1,58	33	0 5 0

exp.= experimental; calc.= calculado.

Nas intercalações, ocorre um aumento da distância interlamelar, decorrente da entrada da molécula convidada, sem que haja alterações significativas dos parâmetros de cela a e c . Deste modo, os compostos de intercalação de FeOCl apresentam, em seus difratogramas de raios-X, o pico (010) deslocado em relação ao do FeOCl não intercalado. A estrutura ortorrômbica é mantida, como observamos em 5.1.4.

Analisando-se o difratograma do $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$, apresentado na Figura 8, observamos que a reflexão (010) está deslocada em relação ao FeOCl. Verificamos também que apenas as reflexões (010) e (020) aparecem com intensidades significativas, desaparecendo todos as demais. Este "empobrecimento" do difratograma pode estar refletindo um desordenamento do material em virtude da intercalação.

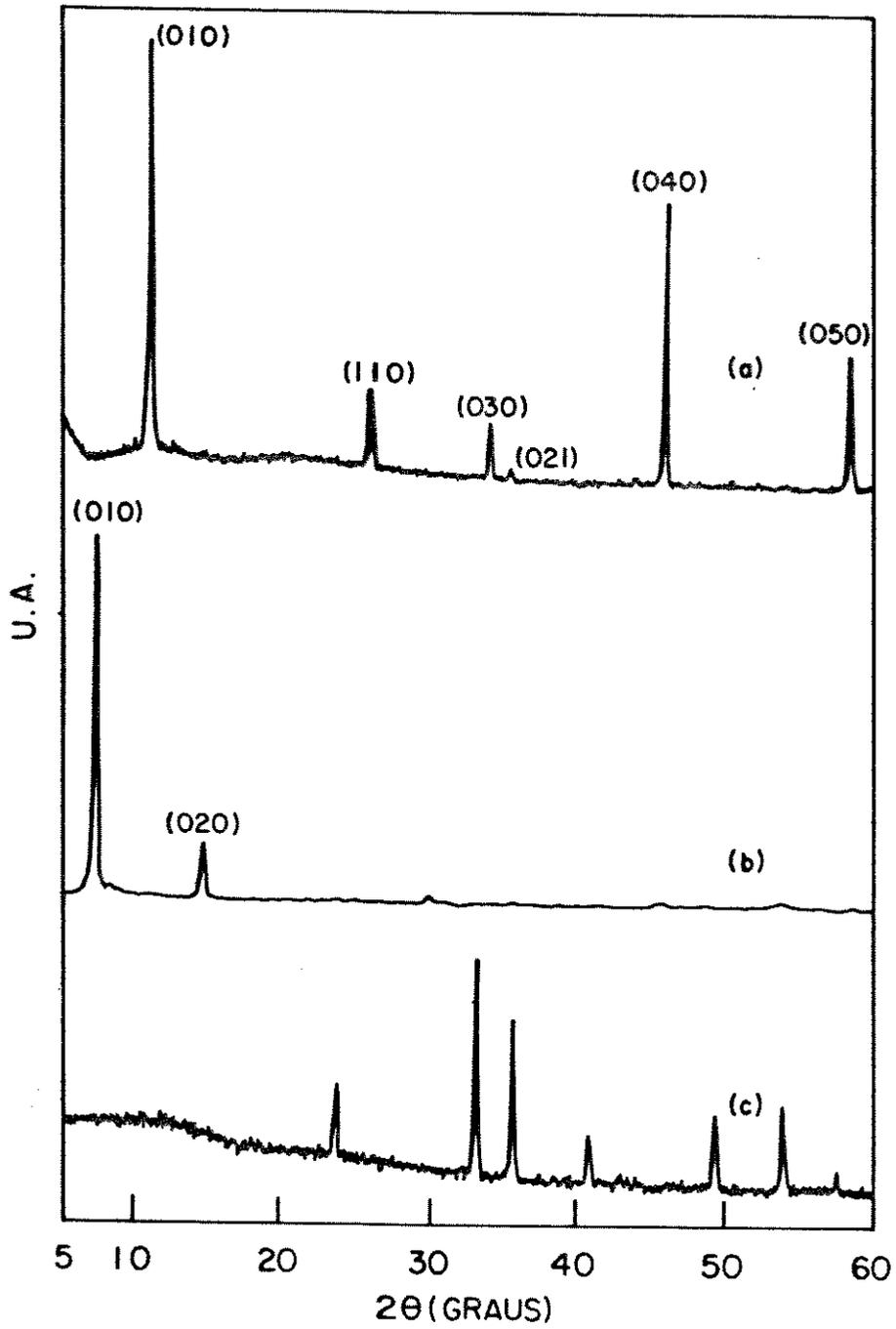


Figura 8 : Difractogramas de raios-X: a) FeOCl ; b) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$; c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Na Figura 9, apresentamos os difratogramas das amostras de $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$, preparadas de acordo com as condições mencionadas na Tabela 8. A análise destes dados mostra que os compostos obtidos a 30°C e 69°C são os mesmos, sendo que tanto o produto obtido em 1 dia a 30°C , como aquele obtido em 8 dias a 60°C , apresentaram resíduos de FeOCl não intercalado, evidenciados pela presença das reflexões (010), (040) e (050) deste último nos difratogramas. A partir destes resultados, podemos concluir: i) a reação de intercalação praticamente se completa em 3 dias a 30°C ; ii) o aumento de temperatura não afeta o processo de modo significativo; iii) também neste caso, a intercalação provoca um desordenamento do material em relação ao FeOCl não intercalado.

Com relação aos compostos intercalados com benzilamina, cujos difratogramas são apresentados na Figura 10, constatamos a formação de duas fases distintas. A primeira, denominada fase I, obtida tanto em 3 como em 5 dias de reação a 60°C (Figuras 10d e 10e), e a segunda, designada por fase II, obtida em 5 dias a 30°C (Figura 10b).

Analisando detalhadamente os difratogramas das amostras preparadas a 30°C , verificamos: i) em 2 dias de reação obtivemos uma mistura entre o FeOCl não intercalado e as fases I e II do composto de intercalação; ii) em 5 dias de reação obtivemos a fase II isolada, desaparecendo as demais. Entretanto, a fase II só foi obtida pura em dois ensaios, o que impossibilitou estudos mais detalhados, sobretudo a nível de sua caracterização.

Por outro lado, os difratogramas das amostras preparadas a 60°C nos revelam que: i) em 1 dia de reação obtivemos a fase I misturada com FeOCl não intercalado; ii) em 3 dias de reação

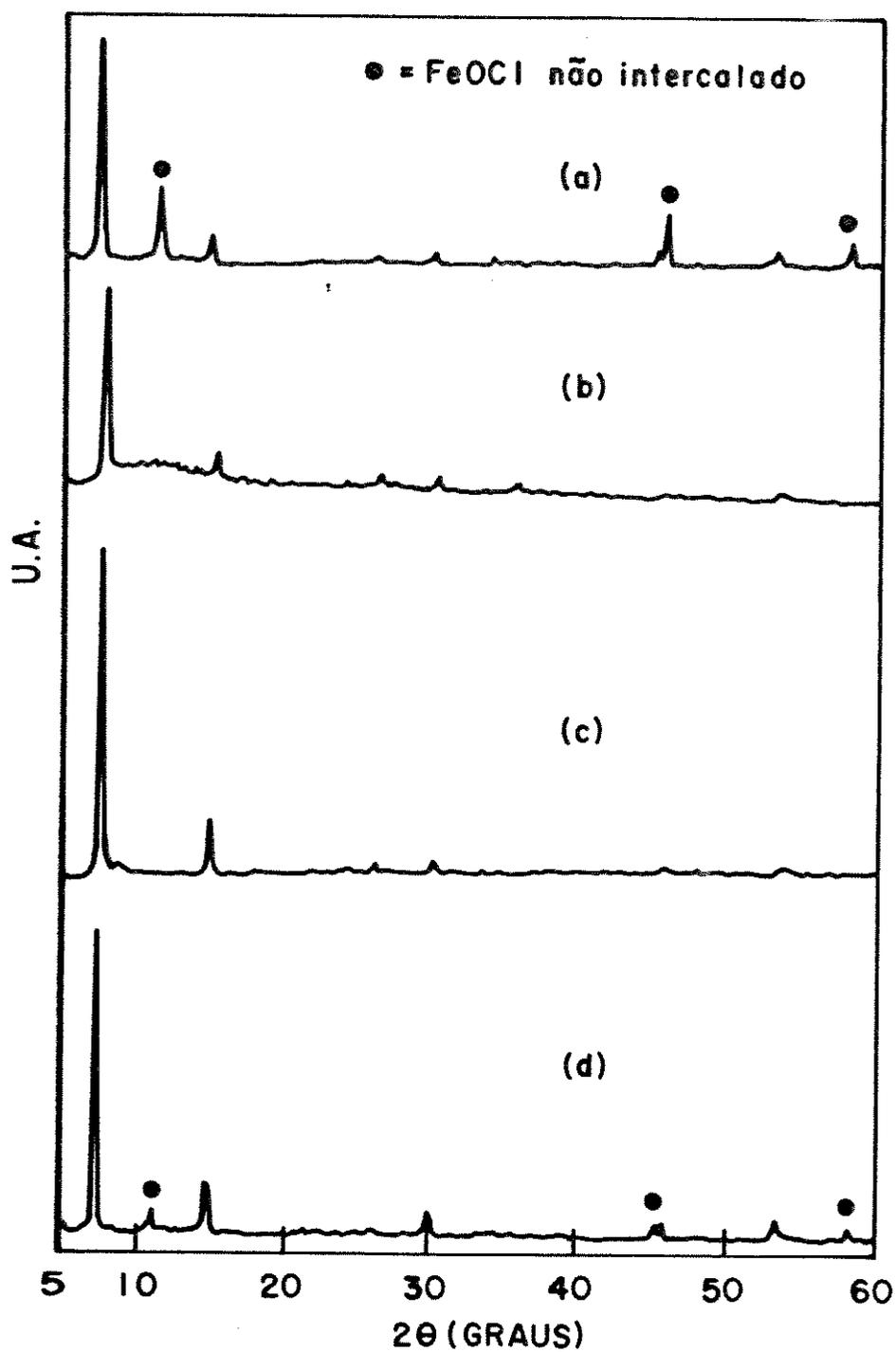


Figura 9 : Difrátogramas de raios-X das amostras de $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$ obtidas em: a) 1 dia a 30°C ; b) 3 dias a 30°C ; c) 5 dias a 30°C ; d) 8 dias a 60°C .

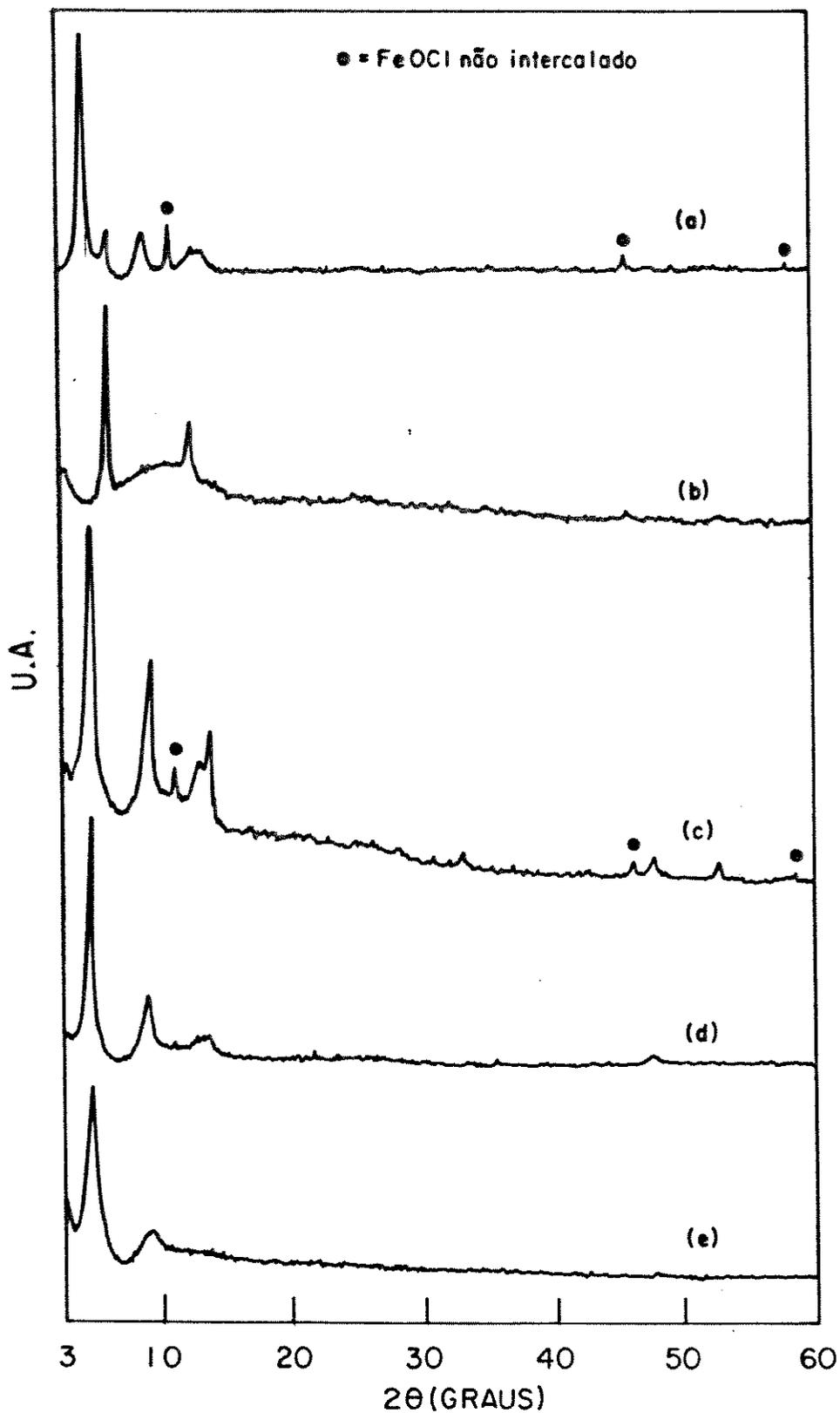


Figura 10 : Difratogramas de raios-X das amostras obtidas das reações de FeOCl com BZA em: a) 2 dias a 30°C; b) 5 dias a 30°C; c) 1 dia a 60°C; d) 3 dias a 60°C; e) 5 dias a 60°C.

obtivemos a fase I pura, não havendo mais traços de FeOCl não intercalado; iii) em 5 dias de reação ainda obtivemos a fase I, entretanto, o difratograma desta amostra indicou uma diminuição da cristalinidade em relação à amostra preparada em 3 dias.

A Figura 11 apresenta os difratogramas das amostras obtidas da reação de FeOCl com EDA, nas condições apresentadas na Tabela 8. Tais difratogramas revelam que as reações realizadas em 5 e 8 dias a 30°C, levaram à formação de um derivado de intercalação acompanhado de FeOCl não intercalado. Também verificamos que tanto as tentativas de intercalação realizadas em 10 dias a 30°C, como as realizadas em 5 dias a 60°C levaram à destruição da estrutura lamelar. Desta maneira, constatamos não ser possível obter o derivado intercalado como uma monofase, e que a tentativa de aumentar a temperatura da reação apenas acelera o processo de destruição da estrutura bidimensional do FeOCl.

As amostras obtidas da reação de FeOCl com DTA se comportaram de modo similar ao EDA. Analisando os difratogramas, apresentados na Figura 12, observamos que as reações realizadas em 3, 5 e 10 dias a 30°C levaram à formação de uma mistura entre FeOCl e seu derivado de intercalação. Já a reação realizada em 20 dias a 30°C e as realizadas à temperaturas mais altas (60° e 70°C) levaram à destruição da estrutura lamelar. Portanto, também neste caso não foi possível a obtenção do composto de intercalação puro, e o aumento de temperatura também resultou no colapso da estrutura lamelar.

Como pode ser visto, a técnica de DRX constitui-se num excelente instrumento para o acompanhamento de reações de intercalação, permitindo uma avaliação da pureza das fases dos

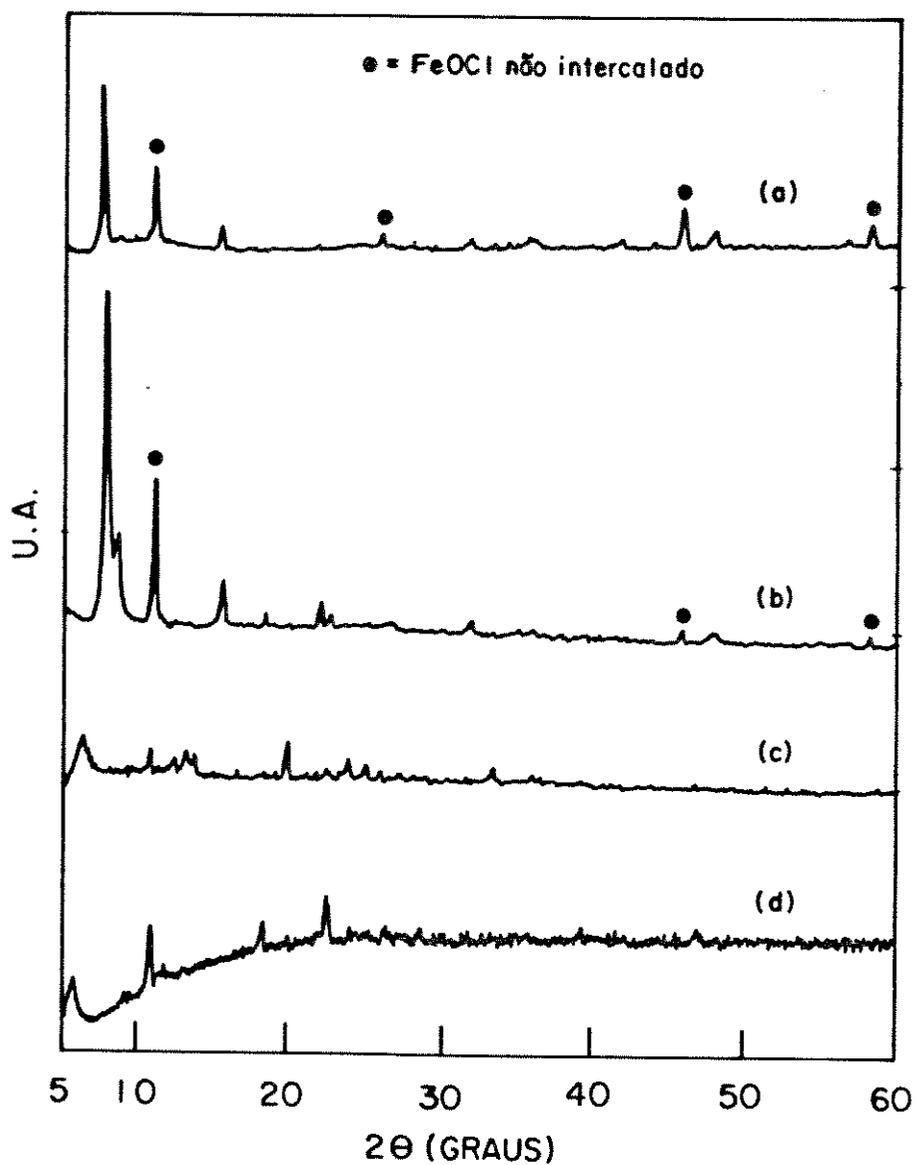


Figura 11 : Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas das reações de FeOCl com EDA em: a) 5 dias a 30°C; b) 8 dias a 30°C; c) 10 dias a 30°C; d) 5 dias a 60°C.

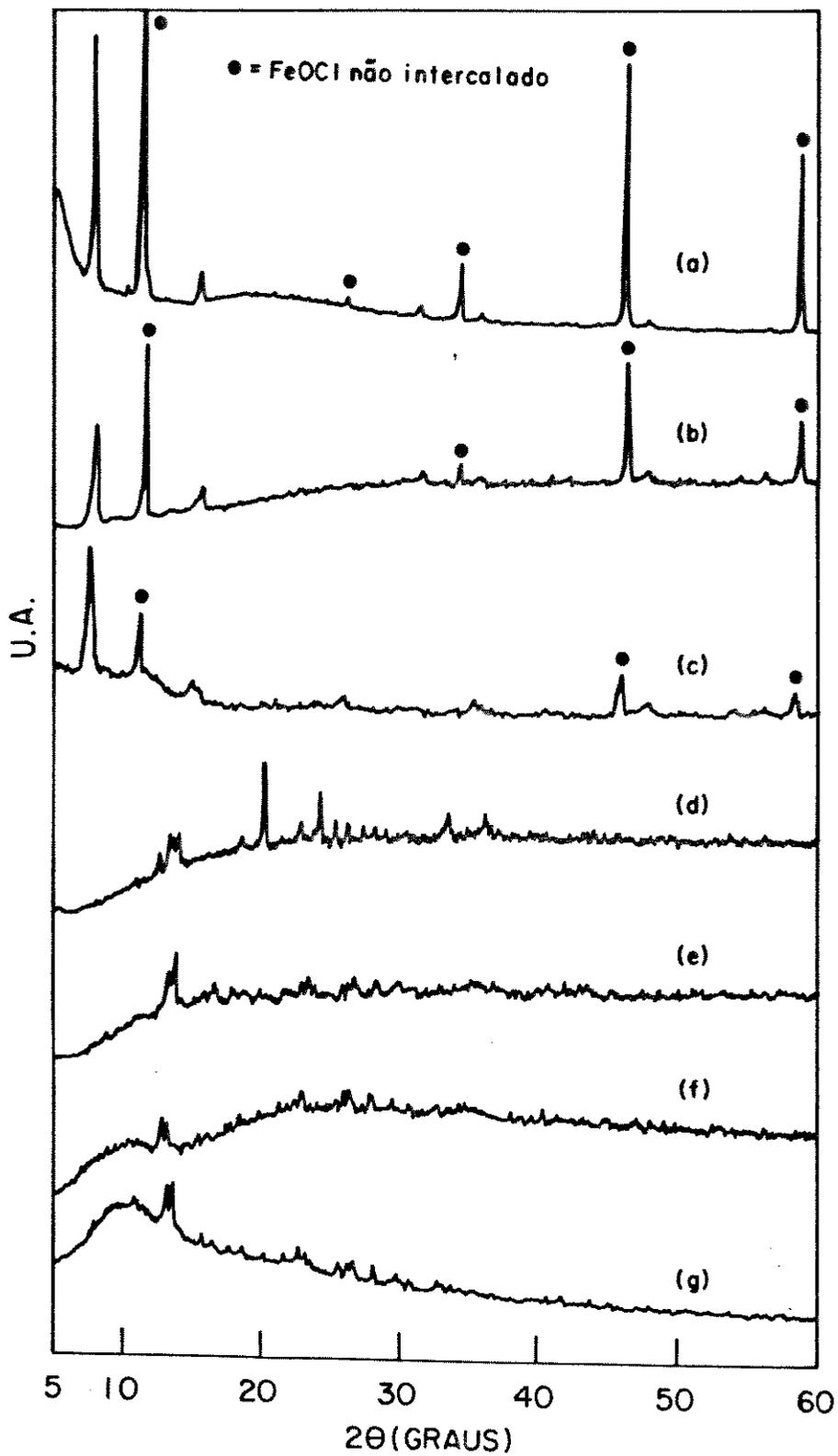


Figura 12 : Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas das reações de FeOCl com DTA em: a) 3 dias a 30°C; b) 5 dias a 30°C; c) 10 dias a 30°C; d) 20 dias a 30°C; e) 3 dias a 70°C; f) 5 dias a 70°C; g) 7 dias a 60°C.

compostos formados.

5.1.4. Estrutura cristalina e distâncias interlamelares

Prosseguindo com nossos estudos de DRX, faremos agora algumas considerações a respeito da estrutura cristalina do FeOCl e dos seus compostos de intercalação.

A partir da posição da reflexão (010), utilizando-se a Lei de Bragg e a equação de distâncias interplanares referente ao sistema cristalino ortorrômbico [65], podemos estimar a posição do pico relativo ao plano (020). Estes dados são sumarizados na Tabela 13, juntamente com os valores experimentais. A concordância de tais valores indicam que a estrutura ortorrômbica da matriz é mantida após a intercalação.

Como já fora mencionado anteriormente, as reações de intercalação no FeOCl provocam um aumento das distâncias interlamelares. Na Tabela 14, apresentamos os valores destas distâncias para o FeOCl e para os derivados intercalados. A partir de tais resultados, faremos algumas suposições em relação à orientação das moléculas convidadas no espaço interlamelar. A Figura 13 ilustra as possíveis orientações assumidas por aminas intercaladas [45].

As aminas alifáticas (nBA, TEA, EDA e DTA) produziram uma expansão interlamelar (Δd) na faixa de 3,56 a 3,95 Å. Comparando-se estes valores com os dados de Δd dos compostos intercalados com amônia (3,41 Å), isopropilamina (3,98 Å) e n-propilamina (3,97 Å), apresentados na introdução (seção 2.3.2),

Tabela 13: Posições dos picos (010) e (020) para os compostos obtidos.

Composto	(010)		(020)	
	2 θ ($^{\circ}$)		2 θ ($^{\circ}$)	
	exp.	calc.	calc.	exp.
FeOCl(nBA) _{1/4}	7,47	14,97	14,97	14,95
FeOCl(TEA) _{1/4}	7,45	14,93	14,93	14,80
FeOCl(BZA) _{1/4} ; fase I	4,50	9,01	9,01	9,10
FeOCl(BZA) _n ; fase II	6,40	12,82	12,82	12,65
FeOCl(EDA) _n	7,70	15,44	15,44	15,50
FeOCl(DTA) _n	7,55	15,13	15,13	15,20

exp. = experimental; calc. = calculado.

verificamos que a expansão da distância interlamelar não acompanha o aumento das dimensões dos intercalantes. Por esta razão, sugerimos que tais moléculas estejam orientadas de modo que suas cadeias carbônicas fiquem praticamente paralelas ao plano da lamela. Este fato já é bem conhecido na literatura, tanto para intercalados de FeOCl [66], como para sistemas similares [67,68]. Entretanto, os resultados obtidos não possibilitam a determinação exata da orientação destas moléculas, sendo que, a única que pode ser descartada é a mostrada na Figura 13b, devido aos mesmos motivos citados acima. Por outro lado, a orientação apresentada na Figura 13c é considerada, de acordo com a literatura [45], a mais provável para esse tipo de intercalante, uma vez que, as repulsões entre os átomos de hidrogênio das moléculas adjacentes são minimizadas.

Tabela 14 : Distâncias interlamelares para o FeOCl e compostos de intercalação obtidos.

Composto	d (Å)	Δd (Å)
FeOCl	7,92	—
FeOCl(nBA) _{1/4}	11,83	3,91
FeOCl(TEA) _{1/4}	11,87	3,95
FeOCl(BZA) _{1/4} ; fase I	19,64	11,72
FeOCl(BZA) _n ; fase II	13,81	5,89
FeOCl(EDA) _n	11,48	3,56
FeOCl(DTA) _n	11,71	3,79

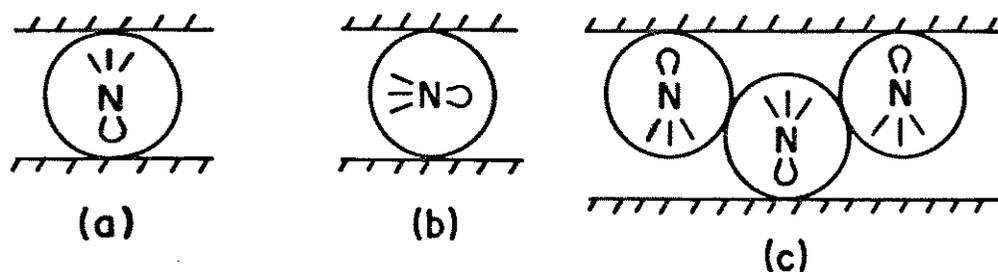


Figura 13: Possíveis orientações assumidas por aminas em FeOCl.

A intercalação com benzilamina gerou duas fases distintas: a fase I, com distância interlamelar igual a 19,64 Å, e a fase II, com 13,81 Å.

A fase II, aparentemente mais simples, apresentou uma expansão igual a 5,89 Å, que é compatível com as dimensões, "de ponta a ponta", da molécula de benzilamina (6,22 Å). Portanto, podemos sugerir que, nesta fase, a molécula de benzilamina assume a orientação ilustrada na Figura 13a, de modo que o anel aromático se posicione perpendicularmente ao plano da lamela do FeOCl.

Para a fase I, com Δd igual a 11,72 Å, consideramos duas hipóteses: (i) trata-se de um composto de 2^o estágio, e (ii) o composto é de 1^o estágio, porém as moléculas convidadas estão arranjadas de modo a formar uma bicamada, como mostra a Figura 13c.

Na primeira hipótese, onde teríamos um composto de 2^o estágio, a expansão ocorrida na região intercalada seria igual a 3,80 Å, o que indicaria que a molécula convidada assumiria uma orientação com inclinação de 38^o em relação ao plano da lamela. Entretanto, a segunda hipótese é a mais provável, uma vez que, o Δd (11,72 Å) praticamente equivale a duas vezes o tamanho da molécula em questão (12,44 Å). Esta situação, em que ocorre a formação de uma bicamada, é comum em sistemas deste tipo [45,67]. Acrescente-se a isso, o fato de que os resultados de ATG e das espectroscopias IV-TF e Mössbauer, apresentados mais adiante, também apóiam esta suposição.

Desta maneira, torna-se evidente a necessidade do uso de diversas técnicas para se determinar a orientação das espécies convidadas nos compostos de intercalação.

5.1.5. Espectroscopia IV-TF

A espectroscopia IV-TF, através de espectros obtidos nas regiões de 4000 a 400 cm^{-1} e de 500 a 140 cm^{-1} , nos forneceu informações adicionais acerca da estrutura destes compostos.

Na Figura 14, apresentamos os espectros de 4000 a 400 cm^{-1} dos compostos de intercalação. Através deles, confirmamos a formação de tais compostos pela presença das bandas características das vibrações dos grupos CH, CN e NH das aminas intercaladas [69,70]. Também observamos uma banda intensa entre 476 e 480 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Fe-O [43,66], que não se mostrou sensível à variação da distância interlamelar.

Outra constatação importante é que, nesta região, os espectros das fases I e II do intercalado com BZA apresentaram-se praticamente idênticos. Deste modo, não nos permitiram fazer considerações a respeito das diferenças estruturais existentes entre estas fases.

Os espectros obtidos a baixas frequências (500 a 140 cm^{-1}) são apresentados na Figura 15. A banda larga que aparece entre 440 e 500 cm^{-1} , região em que ocorre o estiramento Fe-O, é provocada por absorções das janelas de polietileno utilizadas.

O espectro do FeOCl apresentou uma banda larga em 255 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Fe-Cl [66], e outra mais fina em 187 cm^{-1} , atribuída à vibração interlamelas [43,71].

As bandas correspondentes ao estiramento Fe-Cl apareceram em 260, 264 e 255 cm^{-1} para os intercalados com nBA, TEA e BZA (fase I) respectivamente. Tal fato indica que esta vibração não é afetada significativamente pela intercalação.

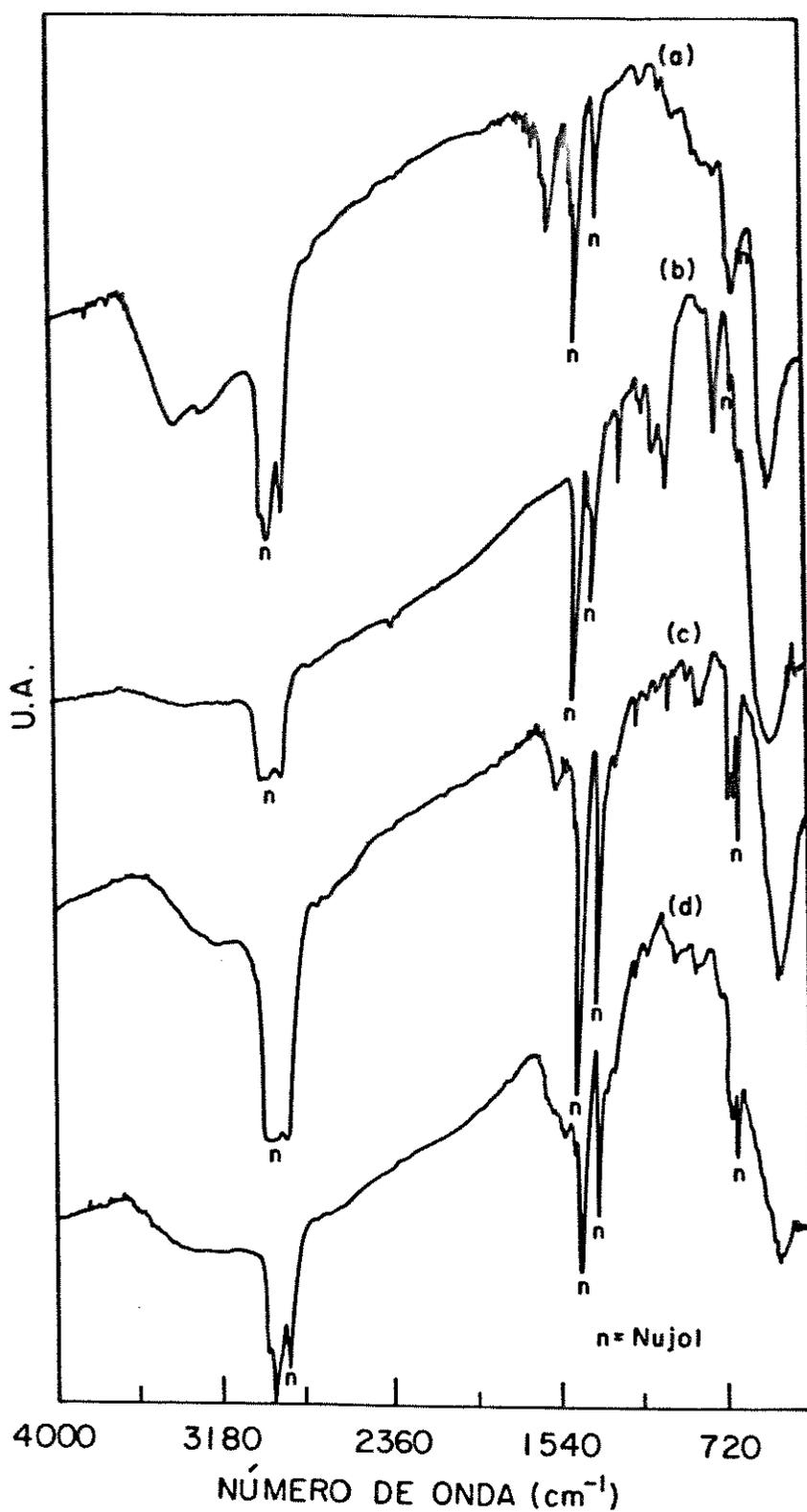


Figura 14 : Espectros IV-TF dos compostos de intercalação na região de 4000 a 400 cm^{-1} : a) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$; b) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$, fase I; d) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_n$, fase II.

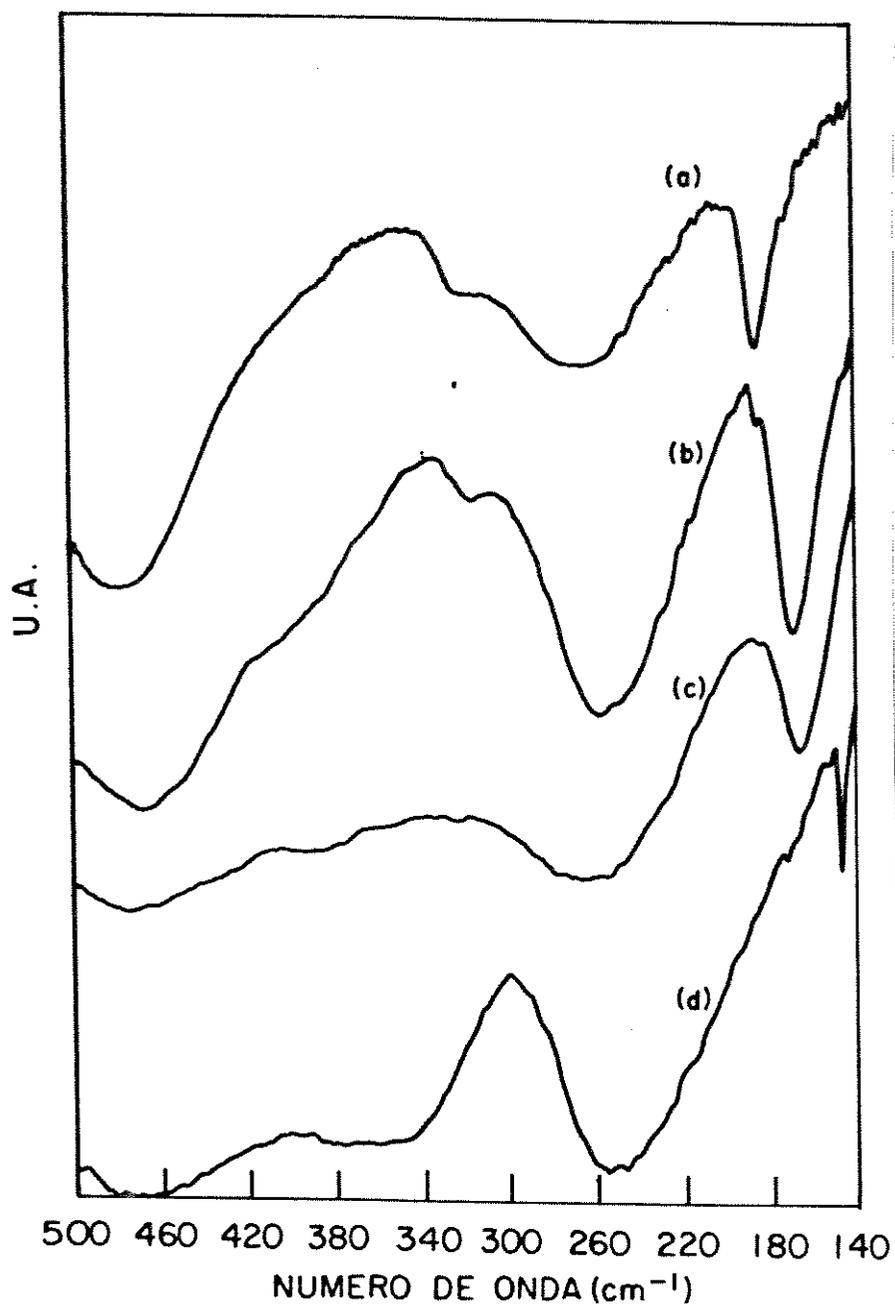


Figura 15 : Espectros IV-TF do FeOCl e derivados de intercalação na região de 500 a 140 cm^{-1} : a) FeOCl; b) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; d) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$, fase I.

As bandas referentes à vibração interlamelas para os intercalados de nBA, TEA e BZA (fase I) foram observadas, respectivamente, em 171, 168 e 151 cm^{-1} , indicando que tais banda deslocam-se como consequência da intercalação. Já havia sido reportado que tal banda se mostrava sensível à rigidez da estrutura, sendo deslocada para regiões de maior energia a baixas temperaturas [71] e de menor energia, devido às intercalações [71,72]. Neste último caso, o aumento da distância interlamelar provoca uma diminuição nas interações de van der Waals entre as lamelas. Com isto, as lamelas ficam mais livres, facilitando o movimento vibracional. Este raciocínio justifica porque a energia necessária para a vibração interlamelas é menor para os compostos de intercalação do que para o FeOCl não intercalado.

Os nossos resultados estão de acordo com esta proposição, uma vez que, o espectro do intercalado com BZA (fase I), que possui a maior distância interlamelar, foi o que apresentou o maior deslocamento desta banda para regiões de menor energia. Este fato também é uma evidência de que ocorre a formação de uma bicamada de moléculas de BZA no espaço interlamelar desta fase. Na Tabela 15, apresentamos a atribuição das principais bandas presentes nos espectros IV do FeOCl e compostos de intercalação.

Portanto, a espectroscopia IV-TF possibilitou, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , a confirmação da presença da molécula intercalante e, na região de 500 a 140 cm^{-1} , a verificação de que a estrutura bidimensional do FeOCl é mantida após a intercalação.

Tabela 15: Atribuição das principais bandas presentes nos espectros IV do FeOCl e intercalados (4000-140 cm^{-1}).

Composto	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
FeOCl	255	estiramento Fe-Cl
	187	vibração interlamelas
	483	estiramento Fe-O
FeOCl(nBA) _{1/4}	3395	estiramento N-H
	1610	deformação NH ₂
	480	estiramento Fe-O
	260	estiramento Fe-Cl
	171	vibração interlamelas
FeOCl(TEA) _{1/4}	476	estiramento Fe-O
	264	estiramento Fe-Cl
	168	vibração interlamelas
FeOCl(BZA) _{1/4} fase I	3220	estiramento N-H
	1595	deformação NH ₂
	480	estiramento Fe-O
	250	estiramento Fe-Cl
	151	vibração interlamelas
FeOCl(BZA) _n fase II	3250	estiramento N-H
	1580	deformação NH ₂
	477	estiramento Fe-O

5.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Faremos algumas considerações a respeito da morfologia e textura do FeOCl e de alguns dos derivados de intercalação obtidos, através das micrografias, apresentadas nas Figuras 16-19.

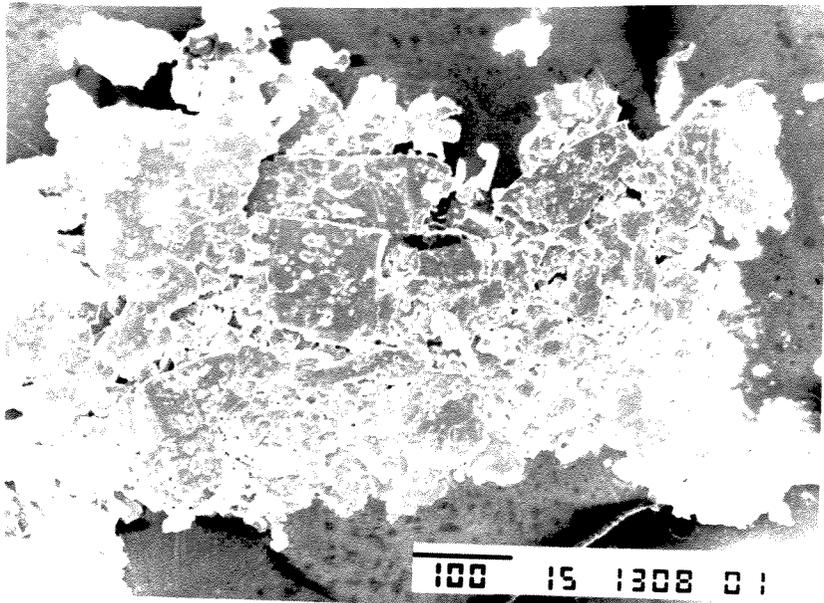
Inicialmente, analisando as micrografias referentes ao FeOCl (Figura 16), podemos observar que tal composto apresenta-se como agregados de placas. Tais agregados são compactos, bem formados e possuem um tamanho médio de 600 μm . Sua superfície é lisa, não apresentando rugosidades ou cavidades.

As micrografias relativas ao $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$, apresentadas na Figura 17, revelam que este composto é muito semelhante ao FeOCl não intercalado. Todavia, os agregados são menos compactos e menores, apresentando um tamanho médio de 350 μm . A superfície apresenta-se rugosa, com falhas. Não há presença de cavidades.

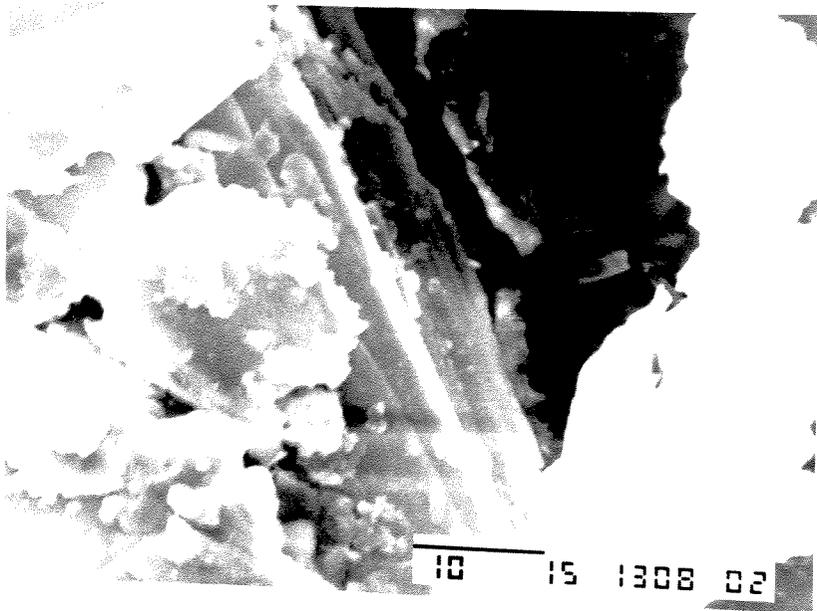
No que diz respeito ao composto $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$ (Figura 18), podemos verificar que tal material é completamente diferente dos demais. Trata-se de agregados constituídos pela reunião de pequenas partículas. A distribuição de tamanho destes agregados é grande, variando de 30 a 180 μm . A superfície é porosa, cheia de falhas, apresentando algumas cavidades irregulares de tamanhos variados.

As micrografias referentes ao $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$, fase I (Figura 19), mostram que tal composto apresenta-se como agregados de placas sobrepostas, com tamanho médio de 160 μm . A superfície é lisa, não havendo rugosidades, sendo todavia, menos compacta do que a do FeOCl.

As micrografias, revelam que os compostos intercalados,

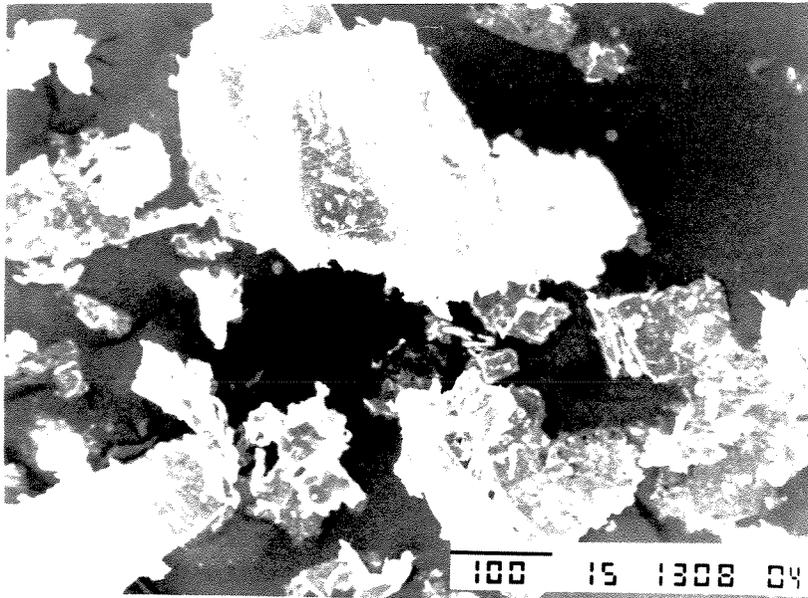


(a)

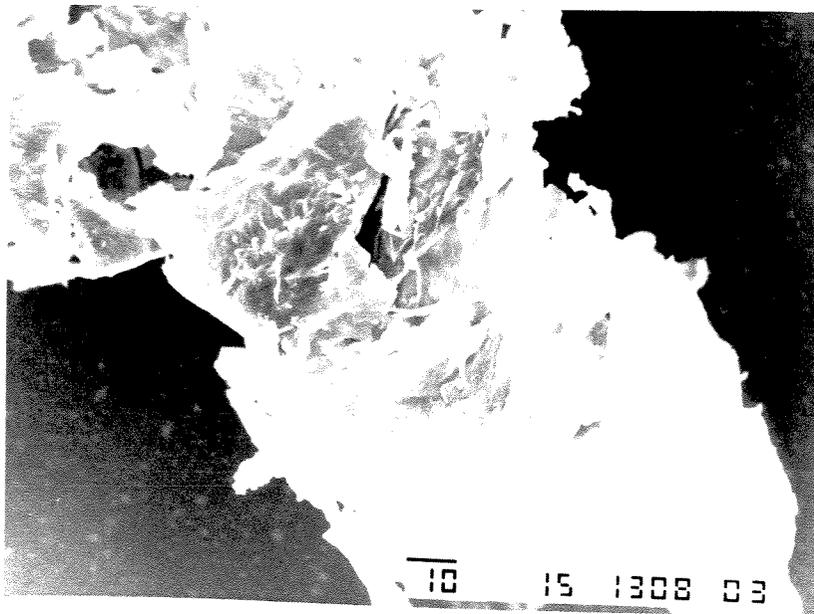


(b)

Figura 16 : Fotomicrografias do FeOCl: a) x 150; b) x 2000.

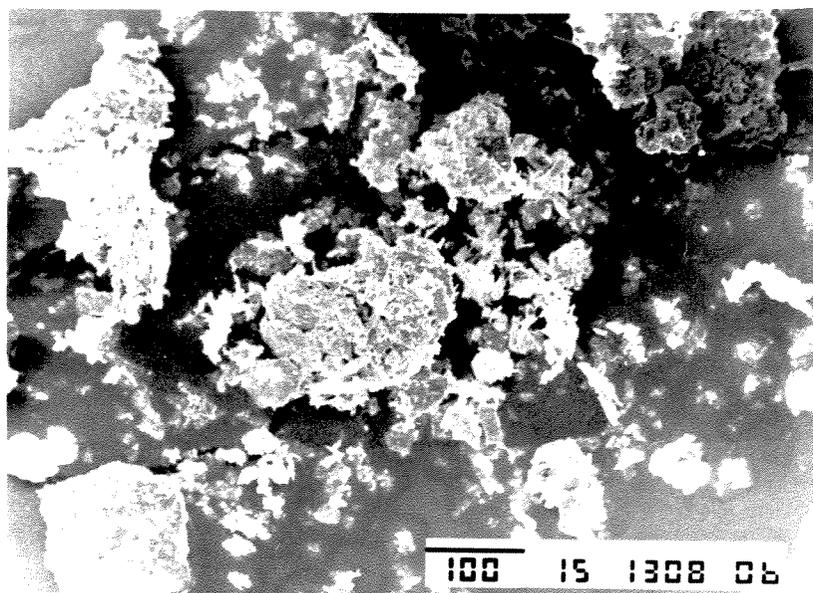


(a)

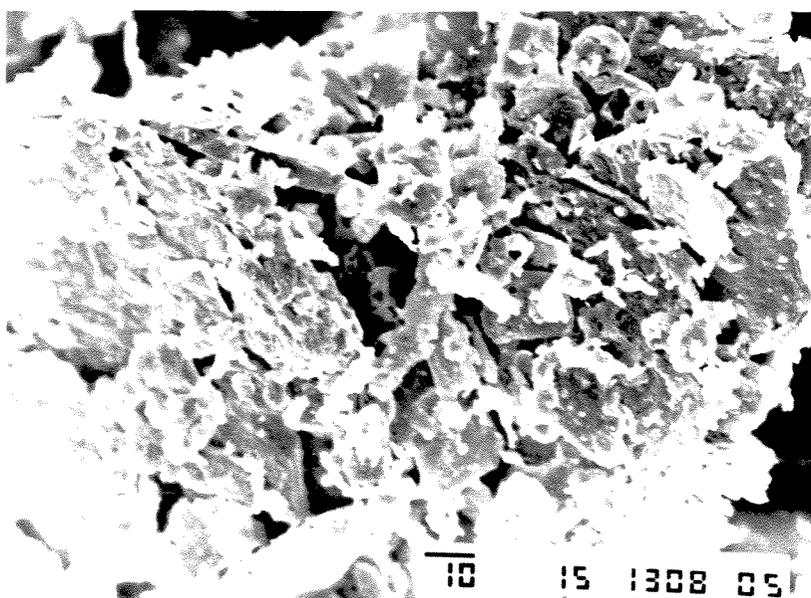


(b)

Figura 17 : Fotomicrografias do $\text{FeOCl} (\text{nBA})_{1/4}$: a) x 150; b) x 750.

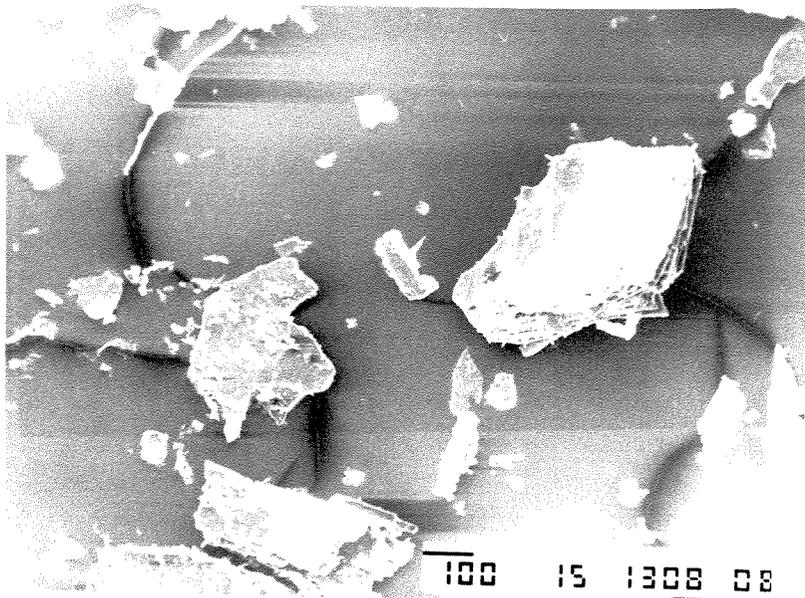


(a)

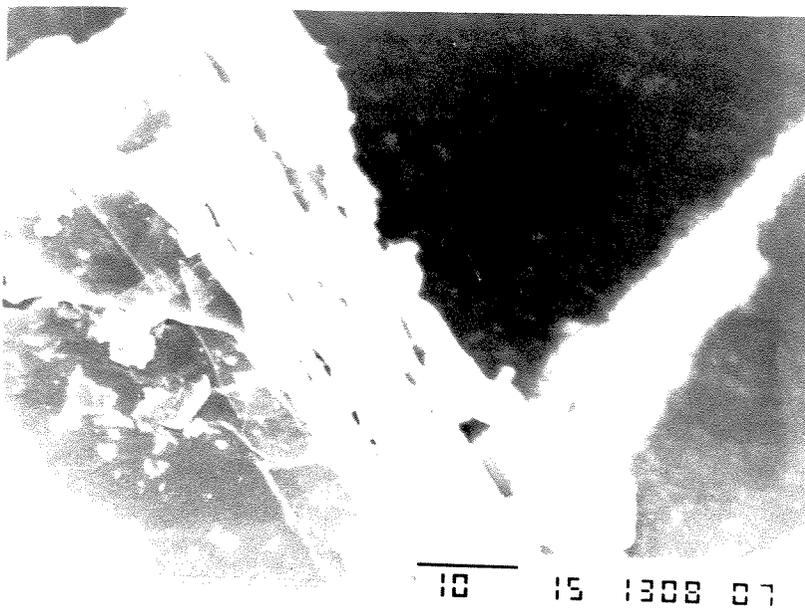


(b)

Figura 18 : Fotomicrografias do $\text{FeOCl(TEA)}_{1/4}$: a) x 150; b) x 750.



(a)



(b)

Figura 19 : Fotomicrografias do $\text{FeOCl(BZA)}_{1/4}$, fase I: a) x 75; b) x 1500.

além de apresentarem agregados menores, são menos compactos e possuem a superfície com mais falhas em comparação ao FeOCl. Tais resultados indicam que a intercalação afeta a morfologia e textura do FeOCl em diferentes graus, dependendo da molécula intercalante. Dentre os intercalados, o composto $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$ foi o que apresentou diferenças morfológicas e de textura mais marcantes em relação ao FeOCl.

5.1.7. Mecanismos de reação

Discutiremos agora os fatores que consideramos relevantes à compreensão das reações de intercalação no FeOCl, procurando enfatizar aqueles envolvidos neste tipo de reação.

Em primeira avaliação, podemos atribuir a não intercalação do anidrido ftálico e da β -naftilamina simplesmente ao fato destas substâncias apresentarem um pK_a menor do que 5,0, já que existem diversos trabalhos que apontam este valor como limite mínimo para que ocorra esta reação (ver seção 2.3.1).

Entretanto, uma análise mais rigorosa de nossos resultados e dos dados da literatura mostram que o pK_a das bases de Lewis revela-se como parâmetro insuficiente para se fazer qualquer previsão ou justificativa da intercalação.

Um exemplo claro deste fato pode ser observado a partir dos valores de pK_a da piridina, anilina e pirazina, apresentados na Tabela 16. Temos que a ordem decrescente de basicidade é a seguinte:



A partir destes dados, poderíamos concluir erroneamente que somente a piridina intercalaria no FeOCl. O fato constatado experimentalmente é que apenas a anilina não intercala [44,45,73]. Deste modo, como estas moléculas apresentam dimensões semelhantes, fica evidente que tentativas de previsão a partir exclusivamente de dados de pK_a podem levar a equívocos. Torna-se claro pelo exposto, ser necessário que as características das moléculas convidadas devam ser estudadas de modo mais aprofundado.

Tabela 16: Constantes de dissociação ácida de algumas bases de Lewis [63].

Substância	pK_a
amônia	9,25
metilamina	10,66
etilamina	10,80
n-propilamina	10,5
isopropilamina	11,54
anilina	4,66
piridina	5,25
pirazina	0,65
piperazina	11,12
dodecilamina	10,63

Neste sentido, propusemo-nos a verificar a existência de relações entre a tendência de intercalação no FeOCl e a dureza da

base envolvida. Partindo-se do bem conhecido conceito de que ácidos e bases que apresentam alta polarizabilidade são considerados moles [74], ao analisarmos as aminas anteriormente citadas, temos a seguinte série de dureza:

pirazina > piridina > anilina

Verificamos que a anilina é a base mais mole do conjunto, e seria este fato que justificaria a sua não intercalação, apesar de apresentar um pK_a bem mais alto que a pirazina.

Podemos constatar na literatura que as bases duras, como a amônia e as aminas primárias, intercalam com facilidade, enquanto que as bases mais moles, ou não intercalam, ou intercalam sob condições drásticas de síntese (geralmente temperaturas mais altas). Desta maneira, consideramos que existem indícios suficientes para propor que a intercalação de bases de Lewis no FeOCl se trata de uma reação ácido duro - base dura.

Como em tal tipo de reação predomina uma interação do tipo coulômbica entre as espécies, outro componente importante precisa ser introduzido em nossa análise: a base de Lewis deve conter um centro reativo com alta densidade de elétrons. No caso de aminas, por exemplo, devemos investigar a densidade de carga sobre o átomo de nitrogênio.

Considerando as colocações feitas, passamos agora, a ter três componentes importantes, a serem levados em conta, ao avaliarmos se uma base intercala ou não no FeOCl. São eles: dureza, pK_a e densidade de carga sobre o átomo doador de elétrons,

além, é claro, do volume da molécula.

Podemos avaliar a dureza de uma base de Lewis através dos valores de energia do orbital HOMO. Estes valores podem ser determinados experimentalmente pela espectroscopia fotoeletrônica (XPS) ou pela espectroscopia de ressonância spin-elétron [75], ou ainda calculados através de métodos computacionais semi-empíricos como o AM1 [76]. É conhecido que quanto maior for a energia de orbital HOMO, mais mole será a base. Em contrapartida, a dureza dos ácidos pode ser avaliada a partir dos valores de energia do orbital LUMO: quanto maior for este valor, mais duro será o ácido. Na Tabela 17, apresentamos os valores de energia dos orbitais HOMO de algumas bases de Lewis, calculados pelo método AM1, do Programa MOPAC (versão 6,0), considerando as conformações otimizadas das moléculas no estado gasoso.

Estes dados nos permitem explicar de modo mais completo os nossos resultados, em especial, a não intercalação da β -naftilamina e do anidrido ftálico.

Quanto à β -naftilamina, verificamos, através dos dados de energia, que se trata de uma base mole. Assim, a intercalação desta substância é desfavorecida, tanto por este aspecto, como também pelo seu baixo valor de pK_a .

A análise do anidrido ftálico requer um tratamento mais cuidadoso. Observando os dados de energia, constatamos que se trata de uma base dura, todavia, nesta molécula, temos átomos de oxigênio, que não são bons doadores de elétrons, e não contribuem para a energia do orbital HOMO. Apenas os elétrons π dos átomos de carbono participam deste orbital. Com isto, o FeOCl irá interagir somente com estes elétrons. Como esta interação é bem mais fraca,

Tabela 17: Energia dos orbitais HOMO para algumas bases de Lewis, pelo método AM1.

Substância	E (eV) HOMO	Tipo de orbital	Densidade sobre N	N ^o de orb. ocupados
amônia	-9,6	n	-0,59	4
metilamina	-9,8	n	-0,35	7
etilamina	-9,8	n	-0,34	10
n-propilamina	-9,8	n	-0,34	13
n-butilamina	-9,8	n	-0,33	16
benzilamina	-9,5	n	-0,34	21
etilenodiamina	-9,5	n	-0,34/-0,34	13
dietilenotriamina	-9,1	n	-0,31/-0,34/-0,34	22
trietilamina	-8,8	n	-0,32	22
anilina	-8,5	n	-0,32	18
β -naftilamina	-8,2	n	-0,33	27
anidrido ftálico	-10,8	Π	—	27

este fato justificaria, em princípio, a não intercalação do anidrido ftálico.

O mecanismo das intercalações, como já foi mencionado (seção 2.2.2), envolve duas etapas: i) a adsorção da substância intercalante na superfície da lamela, que desestabiliza a estrutura cristalina, e ii) a difusão das moléculas para o espaço interlamelar. Como a primeira etapa é limitante do processo, pois sem ela não ocorre intercalação, parece razoável supor que tal adsorção se dá com maior facilidade se a base intercalante for

dura, e possuir um centro doador de elétrons com alta densidade de carga. Desta maneira, podemos justificar a não intercalação de moléculas que não preencham estes requisitos, pelo fato de não ocorrer esta primeira etapa. Outro aspecto que vai ao encontro desta hipótese é que algumas bases moles são intercaladas no FeOCl em temperaturas mais altas. Estas temperaturas seriam responsáveis pela desestabilização da estrutura cristalina, essencial para a continuidade do processo.

Em resumo, admitindo-se que as intercalações no FeOCl são reações ácido duro-base dura, podemos concluir que as moléculas intercalantes ideais para esse sistema são bases duras, com alto pK_a , alta densidade de carga sobre o átomo doador e preferencialmente pouco volumosas.

Uma consideração importante deve ser feita: as bases duras intercalam com maior facilidade, mas isto não implica que as bases moles não intercalem. Todavia, estas últimas necessitam de condições mais drásticas de síntese.

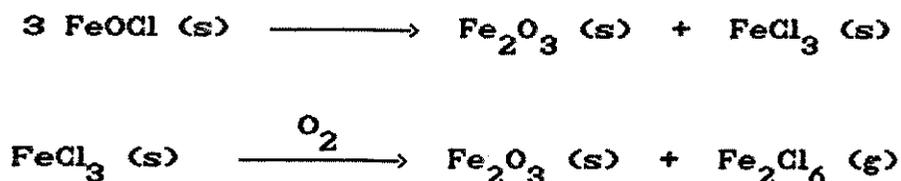
Para finalizar, sugerimos que mais estudos sejam feitos, com a intercalação sistemática de bases, levando-se em conta: dureza, pK_a , densidade de carga e volume das moléculas. A partir disto, teríamos mais informações para podermos elaborar um modelo teórico que descreva, de modo completo, as intercalações no FeOCl e sistemas correlatos, onde teríamos fenômenos de influência eletrônica. Com isto, daríamos um importante passo na direção da compreensão destes sistemas.

5.2. Estudo de Propriedades

5.2.1. Comportamento térmico: análise termogravimétrica (ATG)

Os estudos de ATG, realizados no FeOCl e seus compostos de intercalação, permitiram verificar a estabilidade destas substâncias frente à temperatura, uma vez que, estes dados são praticamente inexistentes na literatura.

De acordo com a curva de ATG do FeOCl, apresentada na Figura 20, constatamos que este composto sofre perda de massa entre 395-500°C. Tal perda pode ser associada à decomposição, esquematizada abaixo [23,24] :



Temos que, nesta decomposição térmica, apesar de ter sido realizada sob fluxo de nitrogênio, parte do FeCl₃ produzido, dimeriza e sublima, enquanto que, parte reage com o oxigênio formando o óxido férrico. Tal fato pode ser confirmado através da curva de ATG do FeCl₃, apresentada na Figura 20. Esta curva mostra que a decomposição térmica desta substância finaliza com a obtenção de um composto estável entre 550 e 1000°C. Portanto, como tal composto trata-se do óxido férrico, concluímos que, para que ocorra a sua formação, é necessário que exista uma pequena quantidade de oxigênio, como impureza, no fluxo de nitrogênio utilizado.

O processo de decomposição térmica do FeOCl é pouco reprodutível, como pode ser visto na Figura 21, que apresenta curvas de ATG para uma mesma amostra, onde observamos uma variação na perda de massa de até 8%. Isto é justificado pelo fato, citado anteriormente, de que ocorrem processos simultâneos com o FeCl₃ (dimerização e reação com o oxigênio). Desta maneira, não é possível obter informações quantitativas a partir destas curvas.

Nas Figuras 22 e 23, apresentamos as curvas de ATG dos compostos de intercalação monofásicos, e na Tabela 18, as faixas de temperatura em que ocorrem as perdas de massa.

Tabela 18 : Resultados de ATG para o FeOCl e seus intercalados monofásicos.

Composto	T (°C)
FeOCl	395-500
FeOCl(nBA) _{1/4}	245-495
FeOCl(TEA) _{1/4}	240-550
FeOCl(BZA) _{1/4} ; fase I	75-450
FeOCl(BZA) _n ^(*) ; fase II	190-445

(*) este composto não teve sua estequiometria determinada.

Estes compostos apresentaram-se menos estáveis do que o FeOCl puro, tendo as suas decomposições iniciadas em temperaturas mais baixas. Os termogramas de tais compostos podem ser explicados, atribuindo-se a perda de massa inicial à saída da

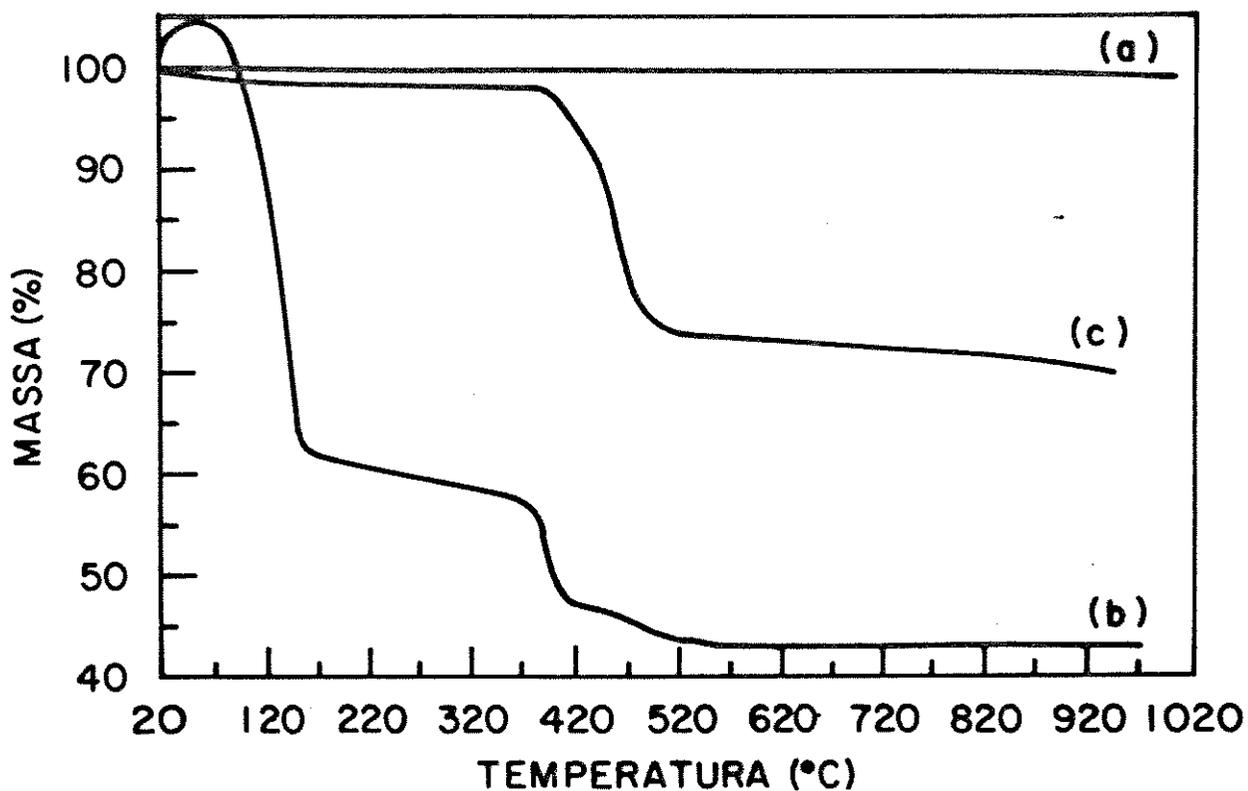


Figura 20 : Curvas de ATG: a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) FeCl_3 , c) FeOCl .

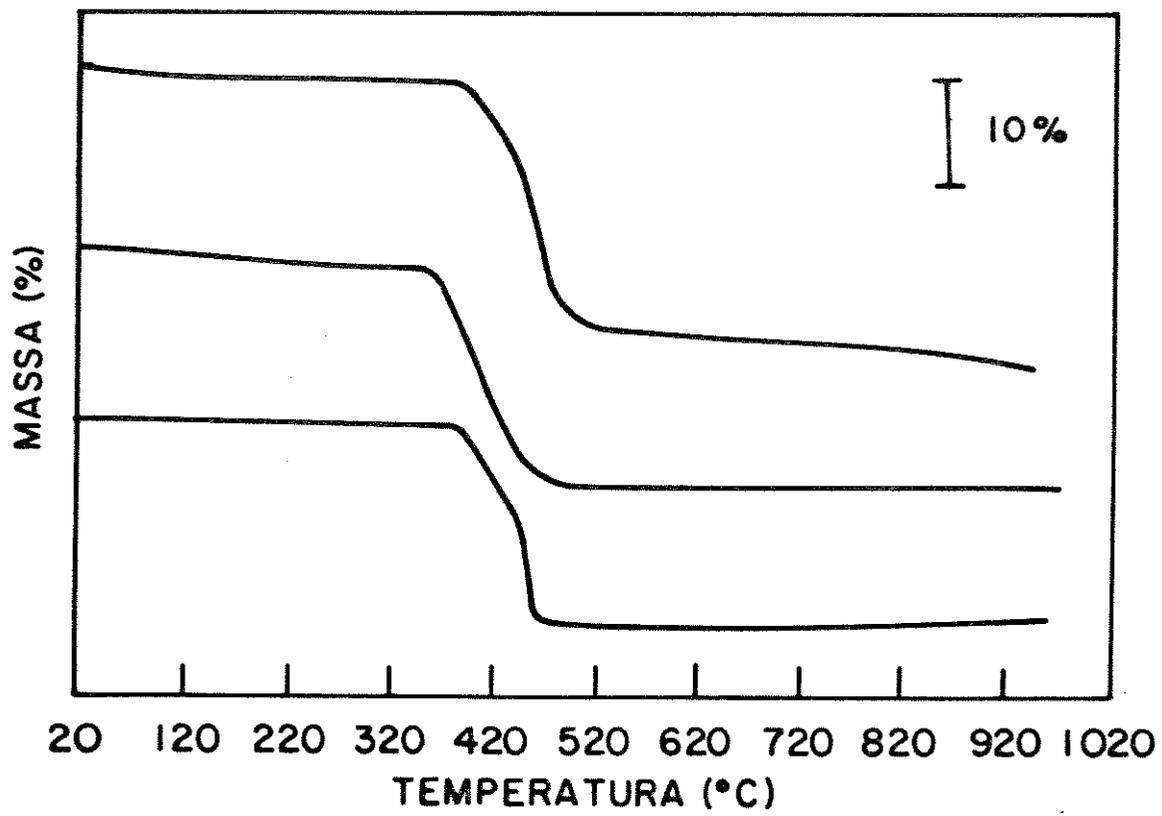


Figura 21 : Curvas de ATG do FeOCl, para uma mesma amostra.

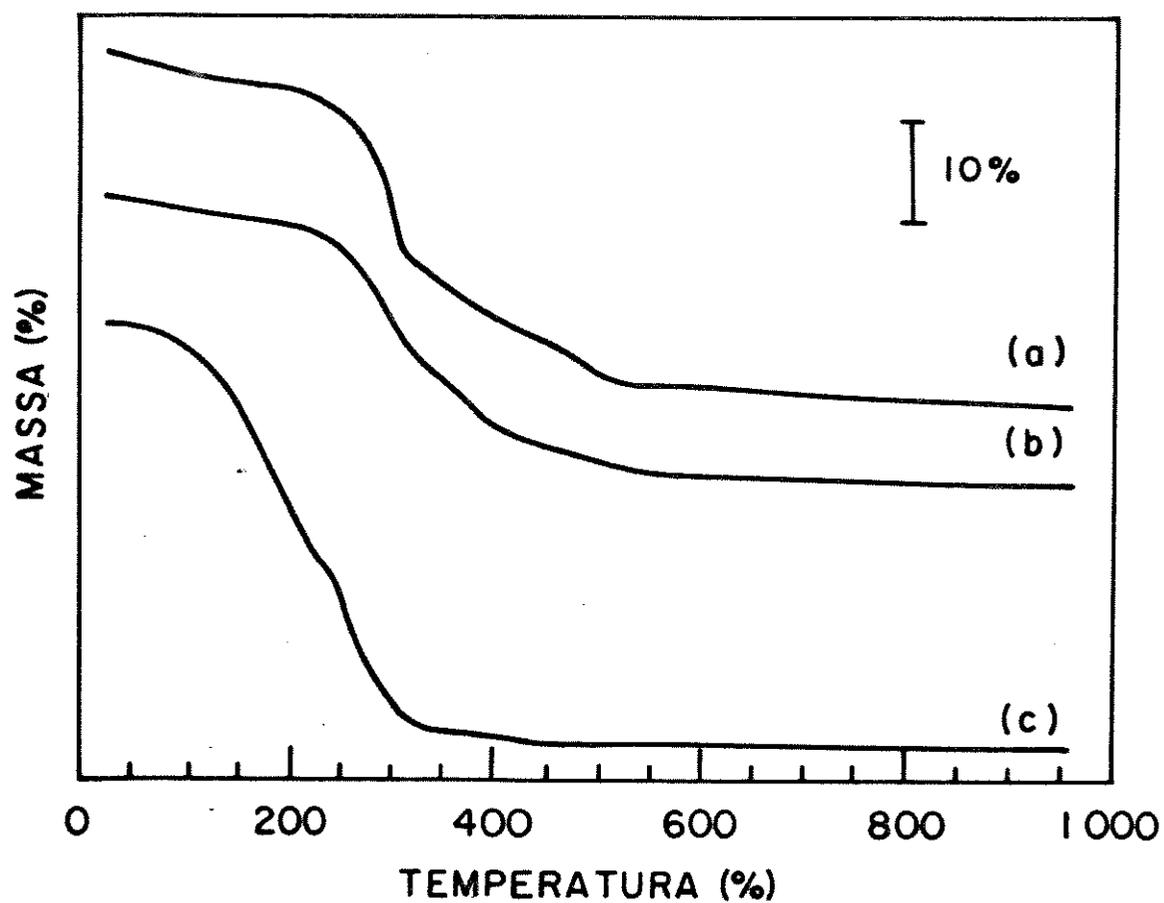


Figura 22 : Curvas de ATG: a) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$; b) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$, fase I.

amina intercalada. O fator complicador reside no fato de que, antes que toda amina tenha sido liberada, inicia-se o processo de decomposição da matriz hospedeira. Desta forma, não é possível determinar a razão amina/FeOCl por esta técnica.

Na Figura 24, temos as curvas de ATG dos compostos de intercalação de FeOCl com EDA e DTA. Tais compostos não foram obtidos puros, havendo resíduos de FeOCl não intercalado. Todavia, apesar disto, tais compostos apresentaram um comportamento térmico similar aos demais, como pode ser visto na Tabela 19.

Tabela 19 : Resultados de ATG para os compostos de intercalação que não apresentaram fase única.

Composto	T (°C)
FeOCl(EDA) _n	235-430
FeOCl(DTA) _n	230-470

Analisando as curvas de ATG referentes ao FeOCl(BZA)_{1/4}, fase I, apresentadas na Figura 23, onde temos materiais preparados com diferentes tempos de reação, foi possível confirmar que estes compostos apresentam diferentes graus de cristalinidade, como foi sugerido na seção 5.1.3, através dos dados de DRX. Os perfis de tais termogramas são bem diferentes, indicando assim, que os materiais apresentam cinéticas de decomposição distintas. Este fato, de acordo com a literatura [11], é característico, ou seja, já havia sido relatado que materiais de mesma estequiometria,

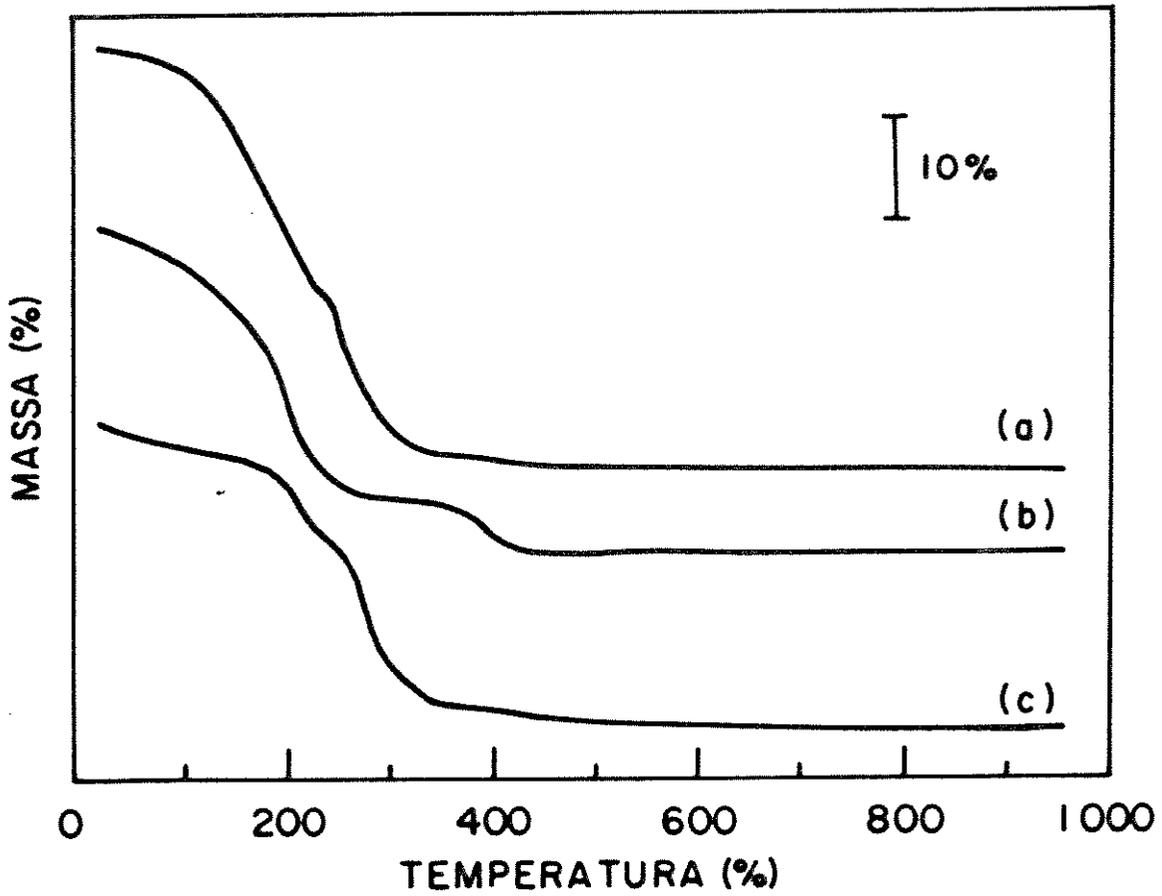


Figura 23 : Curvas de ATG: a) $\text{FeOCl(BZA)}_{1/4}$, fase I (60°C, 3d);
 b) $\text{FeOCl(BZA)}_{1/4}$, fase I (60°C, 5d); c) FeOCl(BZA)_n ,
 fase II (25°C, 5d).

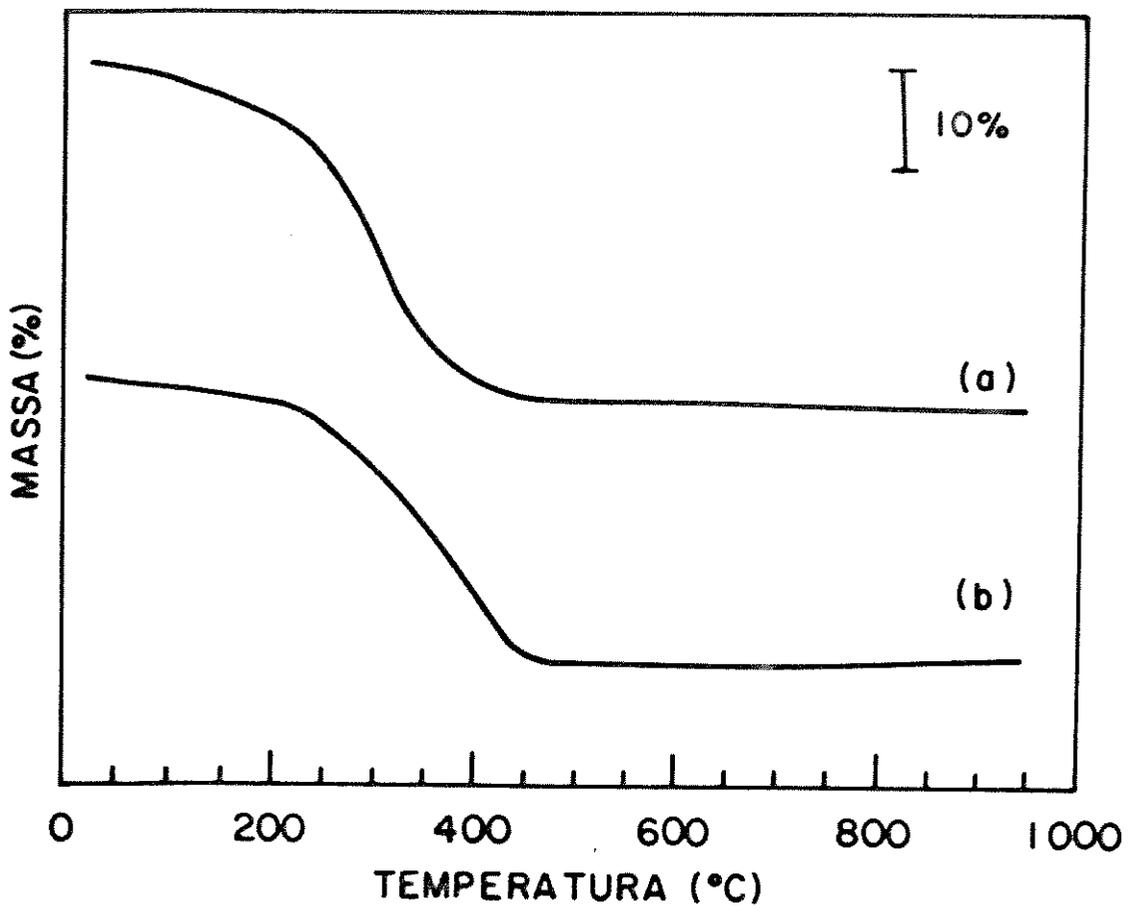


Figura 24 : Curvas de ATG: a) FeOCl(EDA)_n ; b) FeOCl(DTA)_n .

porém com diferentes graus de cristalinidade, apresentam diferentes cinéticas de decomposição térmica.

Verificamos, também, que a fase I do intercalado com BZA decompõe-se em temperatura menor que a fase II. Isto seria mais uma evidência de que a fase I se trata de um composto contendo uma bicamada de moléculas de BZA em seu espaço interlamelar, uma vez que, esta maior sensibilidade frente à temperatura seria atribuída a um maior caráter orgânico do material.

5.2.2. Medidas de condutividade elétrica (MCE)

As medidas foram realizadas com o propósito de se verificar o efeito da intercalação sobre as propriedades eletrônicas do FeOCl e de verificar se, em tais compostos, ocorre o fenômeno de transferência de elétrons entre a molécula convidada e a lamela da matriz hospedeira. Na Tabela 20, são apresentados os valores das condutividades elétricas do FeOCl e seus intercalados, determinados através do método de sonda de quatro pontas.

Tabela 20 : Valores das condutividades elétricas do FeOCl e intercalados (300 K).

Composto	Condutividade Elétrica ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
FeOCl	$5 \cdot 10^{-6}$
FeOCl(nBA) _{1/4}	$2 \cdot 10^{-5}$
FeOCl(TEA) _{1/4}	$2,5 \cdot 10^{-4}$
FeOCl(BZA) _{1/4} ; fase I	$1 \cdot 10^{-4}$

O FeOCl é um semicondutor "pobre", onde os elétrons funcionam como transportadores de carga [53]. Como já fora observado para compostos similares, as condutividades dos intercalados são maiores do que a do FeOCl puro. Tais valores, como podemos ver na Tabela 20, aumentaram de 4 a 50 vezes em relação ao FeOCl. Assim sendo, não resta nenhuma dúvida de que a intercalação de amins provoca importantes alterações nas propriedades eletrônicas do FeOCl.

Os dados de condutividade elétrica, juntamente com os resultados da espectroscopia Mössbauer demonstram que, nestes compostos, ocorre o fenômeno de transferência de carga. Todavia, tal transferência, como será mencionado na seção 5.2.3, não é suficiente para que ocorra a redução do Fe(III). Como estes compostos são semicondutores, onde os elétrons são os transportadores de carga, o aumento dos valores de condutividade elétrica pode ser atribuído à transferência dos elétrons do par isolado do nitrogênio para a banda de condução do FeOCl.

5.2.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os estudos de espectroscopia Mössbauer permitiram não só a obtenção de informações acerca da natureza da interação hospedeiro-convidado, como também, de informações estruturais de ordem a curta distância.

Analisando o espectro relativo ao FeOCl, obtido na temperatura ambiente (Figura 25), observamos que este apresenta um dubleto assimétrico, no qual a linha de absorção mais intensa corresponde àquela de maior energia. Entretanto, no caso do

espectro onde foi utilizado o ângulo mágico ($54,7^\circ$), entre a direção de propagação dos raios- γ e a superfície da amostra, tal assimetria desaparece por completo e o dubleto passa a ter linhas de absorção de mesma intensidade. Tal fato sugere que esta assimetria entre as linhas de absorção é consequência direta de uma orientação preferencial dos cristais ou efeito textura [77,78]. Tal efeito é comum em materiais bidimensionais, sendo também observados na técnica de DRX.

Os parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ) e largura de linha (Γ); obtidos à temperatura ambiente, estão sumarizados na Tabela 21, sendo que os referidos espectros são apresentados na Figura 26.

Os valores de deslocamento isomérico para todos os compostos são característicos de Fe(III) spin alto [77], não sendo detectada a presença de Fe(II) em nenhum dos casos. Para os compostos de intercalação, os valores de deslocamento isomérico apresentam um acréscimo de até 25% em relação ao FeOCl puro. Tal fato indica uma perturbação do ambiente eletrônico ao redor dos átomos de ferro, provocada pela presença das moléculas intercalantes. Esta perturbação é atribuída a um aumento da densidade de elétrons d no átomo de ferro [39]. Como os elétrons d exercem um efeito de blindagem sobre os elétrons s , há uma diminuição da densidade de elétrons s sobre os núcleos de ferro, sendo então verificado um aumento nos valores de deslocamento isomérico. Assim, tais resultados indicam que nestes compostos ocorre a transferência de carga, onde elétrons do nitrogênio das aminas são doados para a lamela de FeOCl. Todavia, esta transferência de elétrons não é suficientemente efetiva para

Tabela 21 : Parâmetros hiperfinos de Mössbauer a 300K.

Composto	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	Γ (mm/s)
FeOCl	0,30	0,83	0,30
FeOCl(nBA) _{1/4}	0,38	0,71	0,37
FeOCl(TEA) _{1/4}	0,37	0,72	0,45
FeOCl(BZA) _{1/4} ; fase I	0,37	0,73	0,37

(*) Estes dados foram obtidos após tratamento utilizando programa de ajuste de mínimos quadrados.

modificar o número de oxidação de uma dada população de átomos de ferro. Daí o fato da espectroscopia Mössbauer não detectar a presença de Fe(II) (mesmo para medidas realizadas à baixas temperaturas), caracterizada pelo aparecimento de picos adicionais no espectro. Admite-se, portanto, que os elétrons transferidos estão deslocalizados por toda lamela. Esta afirmação encontra suporte no fato que, de maneira geral, a condutividade elétrica do FeOCl sofre considerável aumento após a intercalação [39], como fora discutido na seção 5.2.2, a partir das medidas de condutividade elétrica de nossos materiais..

Os valores de desdobramento quadrupolar refletem a distorção do ambiente eletrônico, ao redor dos átomos de ferro, em relação à simetria esférica. Deste modo, tais valores são muito influenciados pelas distâncias e ângulos de ligações dos átomos de ferro, em especial pelo ângulo das ligações Cl-Fe-Cl [79]. Para os compostos de intercalação, os valores de desdobramento quadrupolar

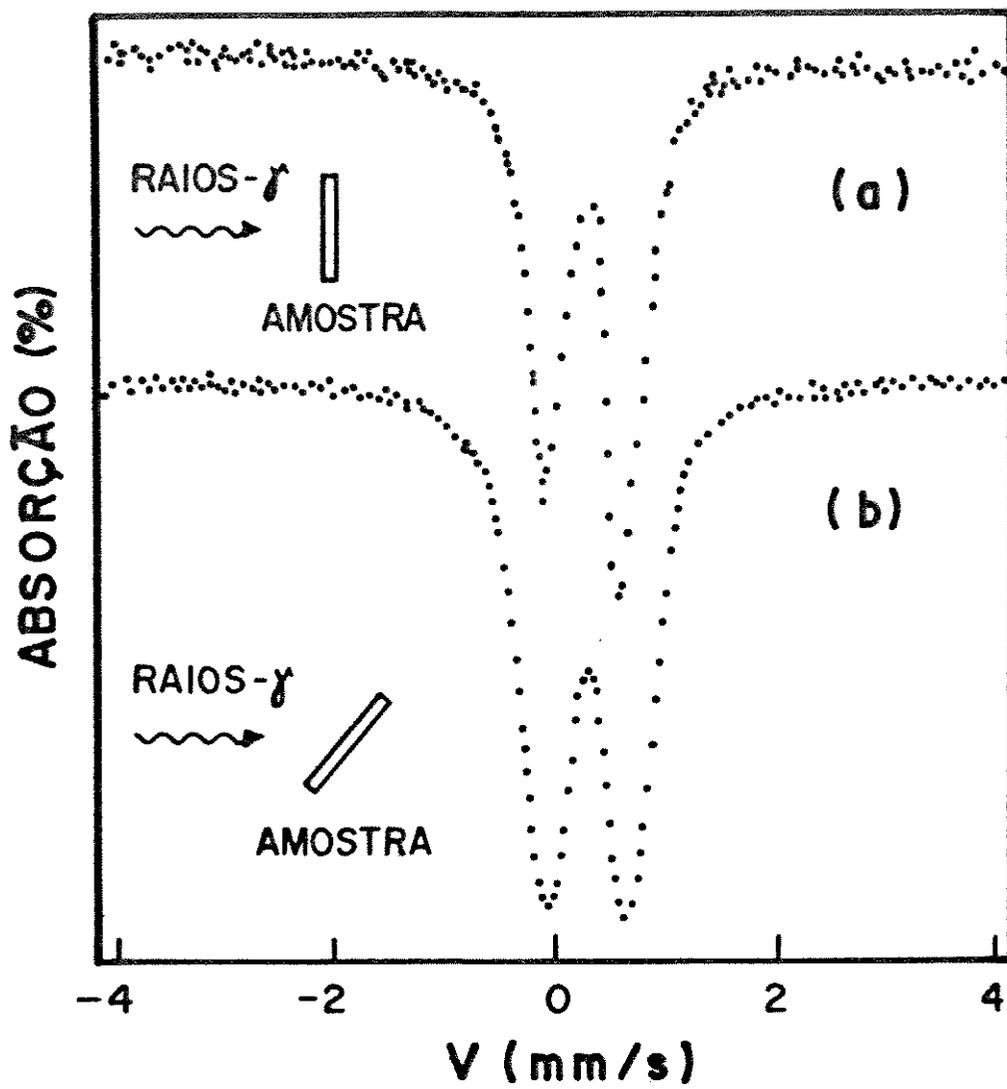


Figura 25 : Espectro Mössbauer do FeOCl a 300 K a) incidência normal (90°); b) ângulo mágico ($54,7^\circ$).

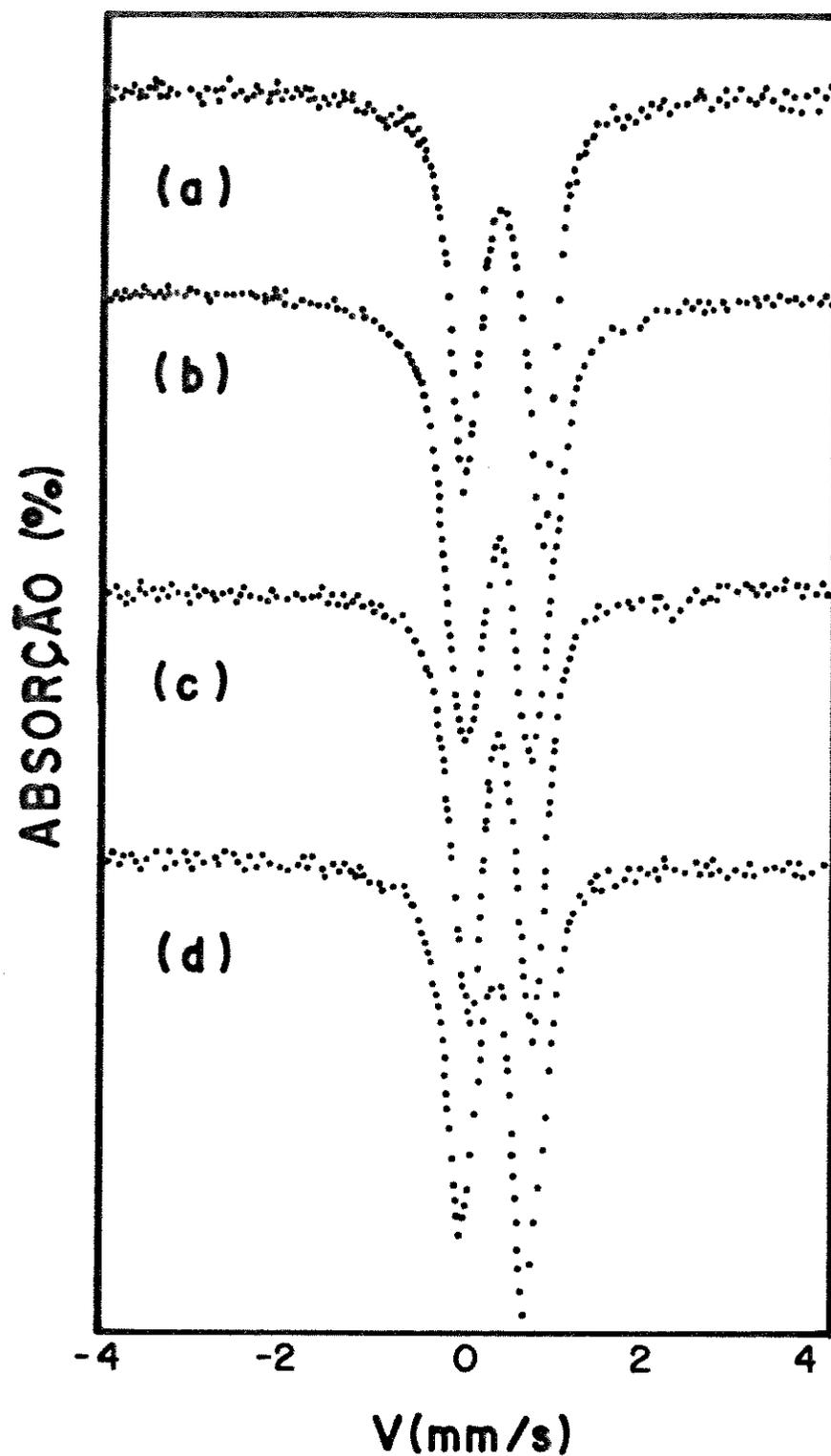


Figura 26 : Espectros Mössbauer em temperatura ambiente (300 K) dos compostos: a) FeOCl ; b) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$; d) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$, fase I.

são de 12 a 14% menores do que para o FeOCl puro. Esta diminuição do valor de DQ para os compostos de intercalação é atribuída a uma relaxação do ângulo Cl-Fe-Cl. Tal relaxação seria facilitada pelo aumento da distância interlamelar provocado pela intercalação. Um fato análogo é verificado quando se estuda a dependência do DQ em relação à temperatura [79]. Foi observado em vários intercalados de FeOCl, que os valores de DQ diminuem com o aumento da temperatura. Tal decréscimo está relacionado ao fato de que em temperaturas mais altas, a energia de excitação térmica torna-se maior que a energia de ligação das lamelas, o que ocasiona um leve movimento destas paralelamente ao plano de clivagem. Este movimento, por sua vez, facilita a relaxação do ângulo Cl-Fe-Cl, que leva a uma diminuição do valor de DQ.

A análise do espectro do $\text{FeOCl(BZA)}_{1/4}$, fase I (Figura 26), sugere que tal fase não se trata de um composto de 2^o estágio, pois não apresenta complicações espectrais, que seriam esperadas neste caso, devido a presença de átomos de ferro em sítios eletrônicos diferentes.

Os valores da largura de linha nos trazem informações da cristalinidade ou do ordenamento na vizinhança dos átomos de ferro. Os compostos de intercalação apresentam valores de largura de linha de 25 a 50% maiores do que para o FeOCl, em outras palavras, em virtude da intercalação ocorre um desordenamento na vizinhança dos átomos de ferro. Este fato confirma os dados de DRX que mostravam um desordenamento para os compostos de intercalação (seção 5.1.3).

Em baixas temperaturas (14 K), os espectros Mössbauer destes compostos evoluem para um sexteto simétrico (Figura 27).

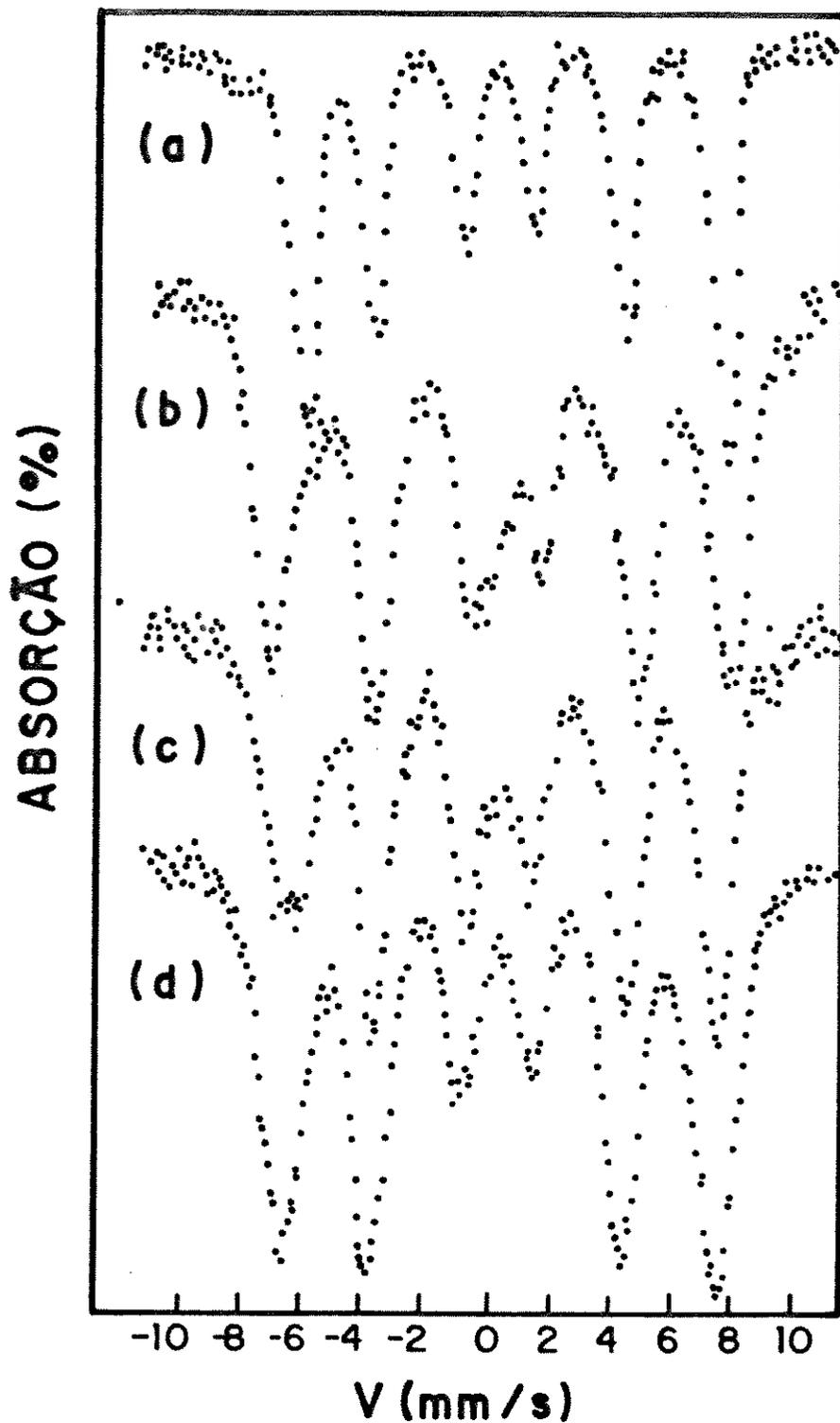


Figura 27 : Espectros Mössbauer em baixas temperaturas (14 K) dos compostos: a) FeOCl ; b) $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$; c) $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$; d) $\text{FeOCl}(\text{BZA})_{1/4}$, fase I.

Tal fato indicou que estes compostos apresentam um ordenamento magnético, provocado por uma transição de fase, que leva à quebra da degenerescência dos estados nucleares (vide Apêndice I). Esta transição, já observada para compostos similares, é do tipo para-ferro ou antiferromagnética, na qual também está envolvida uma mudança estrutural. Nestes casos, os compostos exibem comportamento de sólidos quase-bidimensionais a altas temperaturas e de sólidos tridimensionais a baixas temperaturas [79].

A determinação da natureza magnética desta transição, por espectroscopia Mössbauer é praticamente impossível, sendo necessário realizar-se estudos de susceptibilidade magnética, os quais são apresentados a seguir.

5.2.4. Medidas de susceptibilidade magnética (MSM)

As medidas de susceptibilidade magnética foram feitas para alguns dos compostos na faixa de temperatura de 4,2 a 250 K. As Figuras 28-30 apresentam as curvas de susceptibilidade magnética (χ_{ac}) em função da temperatura para o FeOCl, FeOCl(nBA)_{1/4} e FeOCl(TEA)_{1/4} respectivamente. Através destas medidas, tornou-se possível identificar o tipo de transição de fase que gera o ordenamento magnético nestes materiais, observado anteriormente nos espectros Mössbauer à baixas temperaturas. Em outras palavras, as medidas de susceptibilidade magnética visaram complementar as informações obtidas por meio da espectroscopia Mössbauer.

Analisando a curva de susceptibilidade magnética do FeOCl (Figura 28), verificamos o seguinte comportamento: χ_{ac} aumenta com

o aumento da temperatura na faixa de 4,2 a 60 K; χ_{ac} decresce entre 60 e 130 K e acima desta temperatura, χ_{ac} apresenta um pequeno aumento e torna-se, praticamente, constante.

Trata-se de uma curva de susceptibilidade magnética típica que reflete uma transição para-antiferromagnética [80]. A temperatura de Néel, T_n (vide Apêndice II), é igual a 60 K, sendo que tal transição não ocorre de modo abrupto, mas sim gradualmente em torno desta temperatura.

No caso do $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$, a susceptibilidade magnética (χ_{ac}) apresenta um aumento na faixa de 4,2 a 50 K, em seguida, χ_{ac} sofre um decréscimo entre 50 e 130 K e a partir desta temperatura, χ_{ac} apresenta um leve aumento, permanecendo praticamente constante (Figura 29).

Também neste caso, a curva de susceptibilidade magnética denota uma transição para-antiferromagnética e a T_n é igual a 40 K. Esta transição também se processa de modo gradual em uma faixa de 10 K em torno da temperatura de Néel.

Com relação ao $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$ a susceptibilidade magnética (χ_{ac}) apresentou o seguinte comportamento: χ_{ac} manteve-se constante entre 4,2 e 80 K; sofre um decréscimo entre 80 e 170 K e a partir desta temperatura volta a permanecer constante (Figura 30).

Esta curva de susceptibilidade magnética diferentemente das anteriores, indica uma transição para-ferromagnética, ou seja, neste caso, a presença da molécula de TEA modificou completamente as propriedades magnéticas do FeOCl. A temperatura em que ocorre a transição de fase, temperatura de Curie, T_c (vide Apêndice II), é igual a 170 K.

Na tabela 22, resumimos tais resultados, mostrando para cada composto, a temperatura e o tipo de transição de fase envolvidos no ordenamento magnético.

Tabela 22 : Temperatura crítica e tipo de transição para o FeOCl e alguns derivados intercalados.

Composto	Temperatura (K)	Tipo de transição
FeOCl	60	para-antiferromagnética
FeOCl(nBA) _{1/4}	40	para-antiferromagnética
FeOCl(TEA) _{1/4}	130	para-ferromagnética

Portanto, verificamos através destes dados que o processo de intercalação afeta profundamente as propriedades magnéticas do FeOCl. No caso do FeOCl(nBA)_{1/4}, ocorre uma diminuição da temperatura de Néel em relação à matriz pura, sugerindo desta maneira, que os acoplamentos magnéticos entre átomos de ferro são dificultados pela presença da molécula intercalante no espaço interlamelar. Para o FeOCl(TEA)_{1/4}, os efeitos de intercalação sobre as propriedades magnéticas são mais drásticos. A presença da molécula convidada modifica a natureza magnética do material, que passa a ser ferromagnético, e provoca também um aumento da temperatura da transição de fase em relação à do FeOCl puro, fato que sugere que os acoplamentos magnéticos entre átomos de ferro sejam bastante favorecidos.

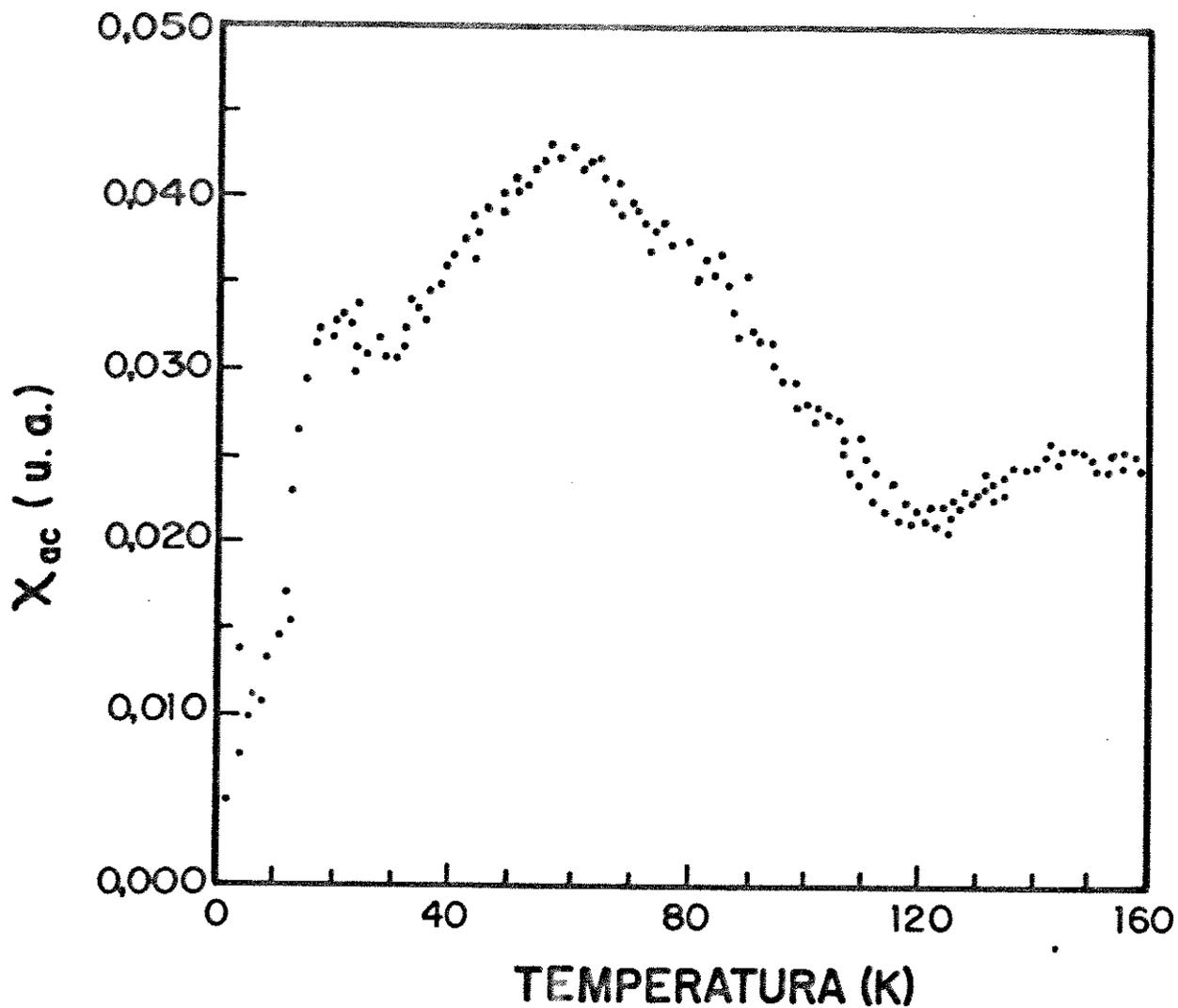


Figura 28: Curva de susceptibilidade magnética χ_{ac} em função da temperatura para o FeOCl.

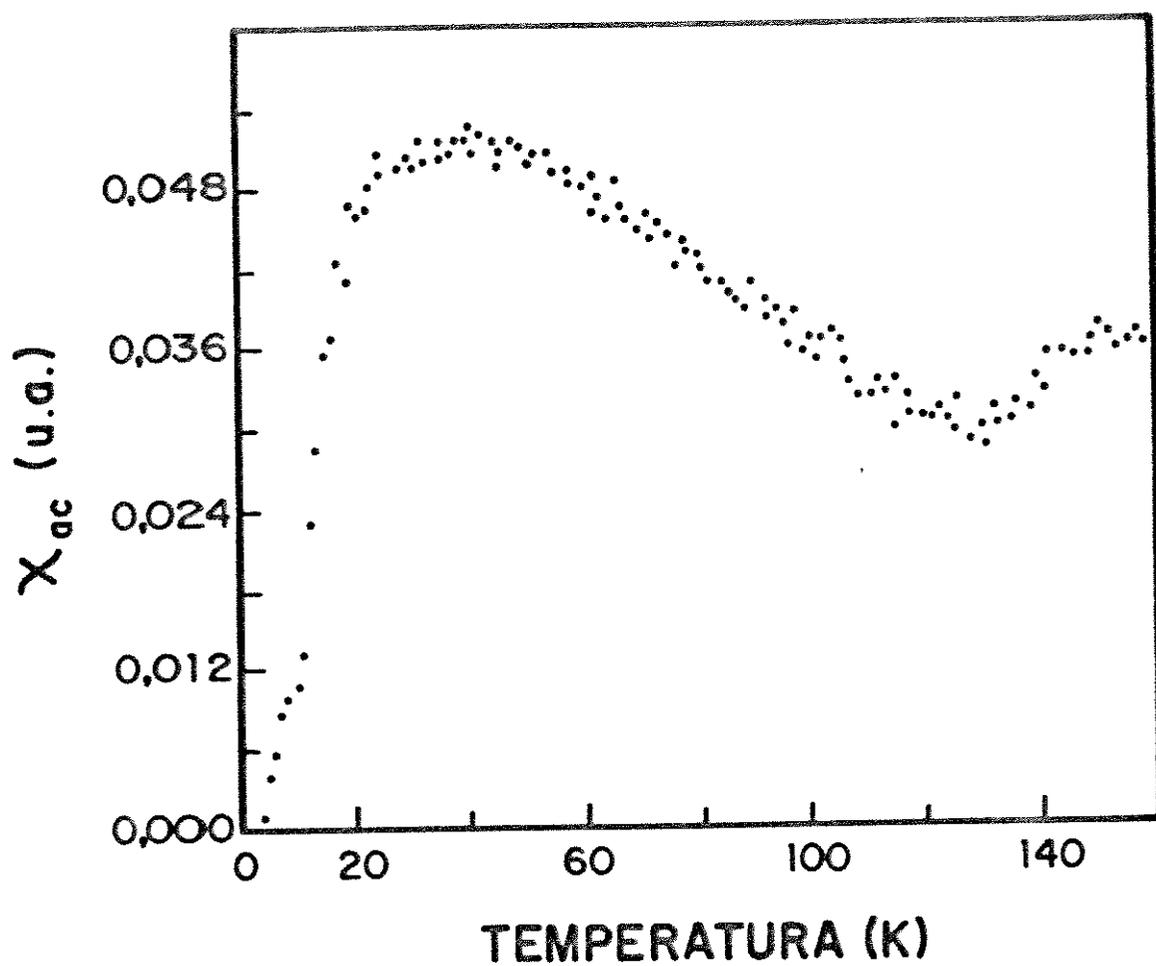


Figura 29 : Curva de χ_{ac} para $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$

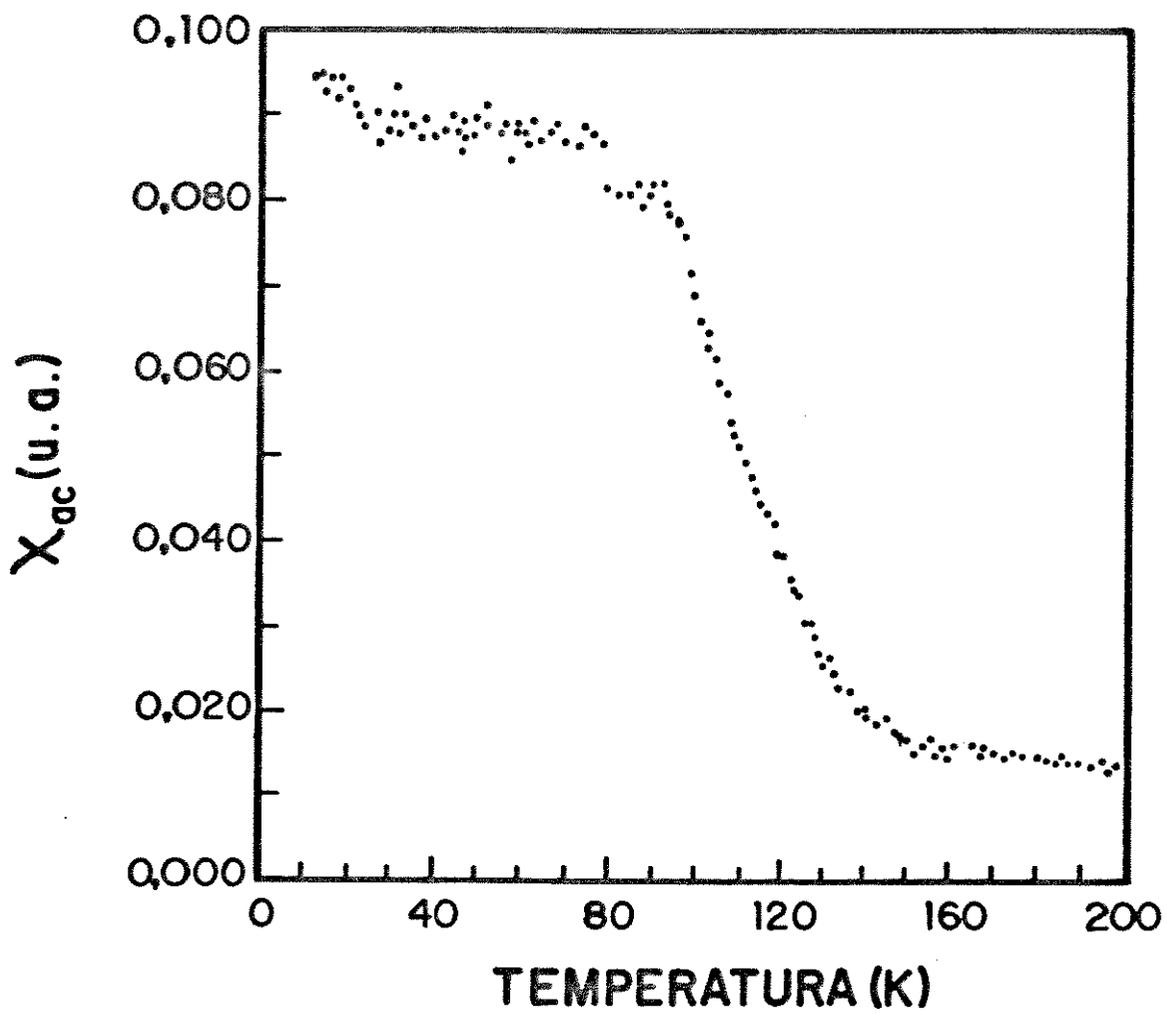


Figura 30 : Curva de χ_{ac} para $\text{FeOCl(TEA)}_{1/4}$.

Temos então uma situação em que as moléculas de nBA e TEA, apesar de serem quimicamente semelhantes, produzem efeitos bem distintos, quando intercaladas no FeOCl. Em ambos compostos de intercalação, os valores das distâncias interlamelares são bem próximos (vide Tabela 14), o que descarta a possibilidade de que haja influência de tais distâncias sobre as propriedades magnéticas. Também não há diferenças significativas nos valores dos parâmetros hiperfinos de Mössbauer destes compostos (vide Tabela 21), descartando assim a possibilidade dos efeitos eletrônicos e da simetria em torno do átomo de ferro.

Provavelmente, estes efeitos marcantes no comportamento magnético à baixas temperaturas para os compostos intercalados com aminas, estejam relacionados à simetria destas últimas. Parece-nos razoável admitir que a simetria destas aminas e suas orientações no espaço possam exercer uma função que permita a ocorrência dos acoplamentos, sejam do tipo anti ou ferromagnético. Esta hipótese poderia ser verificada através de um estudo sistemático, utilizando-se diversas aminas, com diferentes radicais e graus de substituição.

Portanto, verificamos que as intercalações atuam como moduladoras das propriedades magnéticas do FeOCl.

6. C O N C L U S Õ E S

Em linhas gerais, a partir dos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, destacamos as seguintes conclusões:

i) as intercalações de bases de Lewis no FeOCl são reações ácido duro-base dura. A dureza de tais bases é um dos fatores determinantes neste tipo de reação. Desta maneira, constatamos que bases duras intercalam com maior facilidade, enquanto que bases moles, ou não intercalam, ou apenas intercalam sob condições mais drásticas de síntese;

ii) as intercalações produzem modificações estruturais no FeOCl, como aumento da distância interlamelar e diminuição da cristalinidade. Tais modificações são determinadas diretamente através da DRX e indiretamente pelas espectroscopias IV-TF e Mössbauer;

iii) os compostos de intercalação também sofrem alterações morfológicas e texturais, em diferentes graus, em relação ao FeOCl, dependendo do intercalante considerado;

iv) os compostos de intercalação apresentaram-se menos estáveis frente à temperatura do que o FeOCl, decompondo-se a temperaturas mais baixas;

v) a condutividade elétrica dos derivados de intercalação aumenta de 4 a 50 vezes em relação ao FeOCl. Tal aumento é atribuído à transferência de elétrons, verificada pelo aumento dos valores de DI, observado através da espectroscopia Mössbauer;

vi) a baixas temperaturas (14 K), o FeOCl e seus intercalados sofrem um ordenamento magnético. Para o FeOCl e $\text{FeOCl}(\text{nBA})_{1/4}$, ocorre uma transição para-antiferromagnética, sendo a T_n do intercalado menor, e para o $\text{FeOCl}(\text{TEA})_{1/4}$, para-ferromagnética. Portanto, verificamos que a intercalação modula as propriedades magnéticas do FeOCl, ora modificando a temperatura de transição, ora alterando a natureza magnética do material.

7. TRABALHOS FUTUROS

O FeOCl e seus compostos de intercalação, estudados nesta tese, abrem caminho para diversos estudos interessantes, tanto para a Química do Estado Sólido como para outras áreas afins. Dentre eles podemos sugerir:

i) estudos de espectroscopia vibracional (IV e Raman), objetivando-se a atribuição de todas as bandas presentes em tais espectros. Através destes estudos pode-se obter informações adicionais acerca da orientação e das interações das moléculas intercaladas no espaço interlamelar;

ii) estudos de RMN de próton, que além de possibilitarem informações sobre a orientação da molécula intercalada, proporcionam, de modo indireto, dados acerca da transferência de eletrons existente em tais compostos;

iii) estudos de decomposição térmica dos compostos de intercalação, visando o desenvolvimento de novas rotas de síntese de materiais não obtidos de forma convencional, como, por exemplo, o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que apresenta importantes propriedades magnéticas;

iv) síntese de outros materiais lamelares derivados do FeOCl e verificação de suas propriedades físicas e químicas.

v) estudos das transições de fase que tais compostos sofrem, quando submetidos a baixas temperaturas. Nestes estudos, pode-se tentar elucidar como as moléculas intercalantes afetam as propriedades magnéticas do FeOCl.

vi) estudos da termodinâmica envolvida nas intercalações, visando o entendimento dos aspectos energéticos destas reações.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Dimes, M.B., *J. Chem. Educ.*, 51, 221 (1974).
- 2- Whittinghan, M.S. *Progress in Solid State Chemistry*, 12, 41 (1978)
- 3- Whittinghan, M.S., *Science*, 192, 1126 (1976).
- 4- Ebert, L.B., *Am. Rev. Mat. Sci.*, 6, 181 (1976).
- 5- Weiss, A., in *Organic Chemistry*, Eglinton, A. e Murphy, W., Springer, Berlim, (1969), p. 737.
- 6- Gamble, F.R. e Gaballe, T.H., in *Treatise on Solid State Chemistry*, Hanney, N.B., Plenum Press, N.Y., vol. 3, (1976), p. 89.
- 7- Barrer, R.M., in *Nonstoichiometric Compounds*, Mandilcorn, L., Academic Press, N.Y., (1964), p. 268.
- 8- Clearfield, A., in *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, B. Raton, (1982), p. 1.
- 9- Garrido, F.M.S., *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1989).

- 10- Siqueira Jr., J.M., *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1990).
- 11- Medeiros, M.E., *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1991).
- 12- Vichi, F.M., *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1992).
- 13- Zarbin, A.J.G., *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp (1993).
- 14- Adans, M., in *Inorganic Solids*, John Willey & Sons, London, (1974), p. 21.
- 15- Hulliger, F., in *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure*, Levy, F., Reidel Publ. Dordrecht, Neth., (1976), vol. 5, p. 254.
- 16- Goggin, P.L., McColm, I.J. e Shore, R., *J. Chem. Soc.*, **A**, 1004 (1966).
- 17- Goldztaub, S., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **198**, 667 (1934).
- 18- Lind, M.D., *Acta Cryst.*, **B 26**, 1058 (1970).
- 19- Halbert, T.R., in *Intercalation Chemistry*, Whittington, M.S. e Jacobson, A.J., Academic Press, N.Y., (1982), p. 375.

- 20- Mahan, B.H., in *Química - Um Curso Universitário*, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2ª ed., (1972), p. 495.
- 21- Schäfer, H., *Z. Anorg. Chem.*, 260, 279 (1949).
- 22- Kanamaru, F., Yamanaka, S. e Koizumi, M., *Chem. Lett.*, 373 (1974).
- 23- Kikkawa, S., Kanamaru, F. e Koizumi, M., *Inorg. Synth.*, 22, 86 (1983).
- 24- Gregory, N.W., *Inorg. Chem.*, 22, 2677 (1983).
- 25- Schöllhorn, R., *Physica*, 98 B, 89 (1980).
- 26- Whittinghan, M.S., in *Intercalation Chemistry*, Whittinghan, M.S. e Jacobson, A.J., Academic Press, N.Y., (1982), p. 1.
- 27- Whittinghan, M.S. e Dines, M.B., *Surv. Prog. Chem.*, 9, 55 (1980).
- 28- Ulloa, S.E. e Kirczenow, G., *Comments Cond. Mat. Phys.*, 12, 181 (1986).
- 29- Kirczenow,, G., *Phys. Rev. Let.*, 52, 437 (1984).
- 30- Kirczenow,, G., *Phys. Rev.*, B 31, 5375 (1985).

- 31- Albert, G., in *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, (1972), p.16.
- 32- Bartlett, N. e McQuillan, N.W., in *Intercalation Chemistry*, Whittinghan, M.S. e Jacobson, A.J., Academic Press, N.Y., (1982), p. 27.
- 33- Hooley, J.G., *Mater. Sci. Eng.*, 31, 15 (1977).
- 34- Daumas, N. e Herold, A., *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, C 268, 373 (1969).
- 35- Safram, S.A., *Phys. Rev. Let.*, 44, 937 (1980).
- 36- McDonell, F.R.M., Pink, R.C. e Ubbelohde, A.R., *J. Chem. Soc.*, 191 (1951).
- 37- Hooley, J.G., in *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structure*, Lieth, R.M.A., reidel Publ. Dord., Neth., (1977), p. 1.
- 38- Thompson, A.H. e Di Salvo, F.J., in *Intercalation Chemistry*, Whittinghan, M.S. e Jacobson, A.J., Academic Press, (1982), p. 573.
- 39- Kikkawa, S., Kanamaru, F. e Koizumi, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 963 (1979).

- 40- Kittel, C., in *Introduction to Solid State Physics*, John Willey & Sons, N.Y., (1976), p. 205.
- 41- Kikkawa, S., Kanamaru, F. e Koizumi, M., *Inorg. Chem.*, 15, 2195 (1976).
- 42- Kikkawa, S., Kanamaru, F. e Koizumi, M., *Inorg. Chem.*, 19, 259 (1980).
- 43- Rouxell, J., Palvadeau, P. e Venen, J.P., *Mater. Res. Bull.*, 22, 121 (1987).
- 44- Malda, Y., Yamashita, N. e Ohshio, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 3138 (1982).
- 45- Herber, R.H. e Malda, Y., *Inorg. Chem.*, 20, 1409 (1981).
- 46- Herber, R.H. e Malda, Y., *Inorg. Chem.*, 19, 3411 (1980).
- 47- Herber, R.H. e Casselli, R., *Inorg. Chem.*, 21, 3713 (1982).
- 48- Antonio, R. e Averil, B.A., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 382 (1981).
- 49- Slade, R.C.T. e Meads, R., *E.J. Sol. St. Inorg. Chem.*, 26, 505 (1989).

- 50- Phillips, J.E. e Herber, R.H., *Inorg. Chem.*, 25, 3081 (1986).
- 51- Halbert, T.R. e Scanlon, J.C., *Mat. Res. Bull.*, 14, 415 (1979).
- 52- Halbert, T.R., Johnston, D.C., Thompson, D.H. e Scanlon, J.C., *Physica*, 9 B, 128 (1980).
- 53- Bringely, J.F. e Averil, B.A., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 399 (1987).
- 54- Kikkawa, S., Kanamaru, F. e Koizumi, M., *Inorg. Chem.*, 19, 264 (1980).
- 55- Hagenmüller, P., Rouxell, J. e Portier, J., *C.R. Hebd. Sances Acad. Sci.*, 254, 2000 (1962).
- 56- Alves, O.L., *Química Nova*, 9, 276 (1986).
- 57- Schriver, D.F., in *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw Hill, N.Y., (1969), p. 19.
- 58- Vogel, A.I., in *Química Orgânica, Análise Orgânica Qualitativa*, Ao Livro Técnico, R.J., (1981), p. 134.
- 59- Vogel, A.I., in *Textbook of Qualitative Inorganic Analysis*, Long. Scientific & Technica, (1978), p. 359.

- 60- Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S., in *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Ed. Edgard Blücher, (1979), p. 174.
- 61- Barros, H.C.L., in *Química Inorgânica - Uma Introdução*, Ed. UFMG, 1992, p. 304.
- 62- Schriver, D.F., Atkins, P.W. e Langford, C.W., in *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxf., (1990), p. 192.
- 63- *Handbook of Chemistry and Physics*, 50th ed., 1970, The Chemical Rubber Co..
- 64- Kauzlarich, S.M., Teo, B.K. e Averill, B.A., *Inorg. Chem.*, 25, 1209 (1986).
- 65- Stout, G.H. e Jensen, L.H., in *X-ray Structure Determination, A Pactical Guide*, Macmillan Co., London,(1968), p.38.
- 66- Weiss, A. e Choy, J.H., *Z. Naturforsch.*, 39B, 1193 (1984).
- 67- Jacobson, A.J., in *Intercalation Chemistry*, Whittinghan, M.S. e Jacobson, A.J., Academic Press, (1982), p. 226.
- 68- Schöllhorn, R., Sick, E. e Weiss, A., *Z. Naturforsch.*, 28B, 168 (1973).

- 69- Colthup, N.E., Daly, L.W. e Wiberley, S.E., in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, N.Y., (1984), p. 278.
- 70- Dyer, J.P., in *Aplicações da Espectroscopia de Absorção para Compostos Orgânicos*, Ed. Edgard Bücher, S.P., (1969), p. 36.
- 71- Rein, A.J., *J. Chem. Phys.*, 73, 6345 (1980).
- 72- Herber, R.H. e Cassell, R.A., *J. Chem. Phys.*, 75, 4669 (1981).
- 73- Eckert, W. e herber, R.H., *J. Chem. Phys.*, 80, 4526 (1984).
- 74- Pearson, R.G., *Inorg. Chem.*, 27, 734 (1988).
- 75- Fleming, I., in *Fronter Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Willey & Sons, N.Y., (1976), p. 21.
- 76- Dewar, J.M.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 3902 (1985).
- 77- Greenwood, N.N. e Gibbs, T. C., in *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, (1971), p. 1.
- 78- Reis, R.R., Alves, O.L., Medeiros, S.M., Oliveira, J.C.P., Mendes Filho, J. e Garrido, F.M.S., *Hyp. Int.*, 66, 279 (1991).

79- Herber, R.H., *Acc. Chem. Res.*, 15, 216 (1982).

80- Medeiros, S.M., *Tese de Mestrado*, UFCe (1991).

A P E N D I C E S

Apêndice I : Espectroscopia Mössbauer [1,2]

I.1. Princípios Gerais

A espectroscopia Mössbauer baseia-se na absorção ressonante de raios- γ por núcleos. Um núcleo que se encontra em um estado excitado pode decair para seu estado fundamental emitindo raios- γ . Esta radiação pode, por sua vez, ser absorvida por um outro núcleo, que, desta maneira, passa do estado fundamental para o estado excitado. No entanto, para que isto ocorra, é necessário que a energia absorvida seja igual à energia emitida (Figura I).

De acordo com as leis de conservação do momento, um núcleo de massa M , ao emitir radiação- γ , sofre um recuo, sendo assim, a energia dos raios- γ é sempre menor que a energia de transição.

$$E_{\gamma} = E_0 - E_r \quad (1)$$

Onde E_{γ} , E_0 e E_r , são respectivamente as energias dos raios- γ , da transição e de recuo.

De forma similar, para o núcleo absorvedor temos que:

$$E_{\gamma} = E_0 + E_r \quad (2)$$

Deste modo, as linhas de emissão e de absorção, apresentadas na Figura II, estão separadas por $2E_r$. Para que



Figura I : Representação das transições ocorridas no efeito Mössbauer.

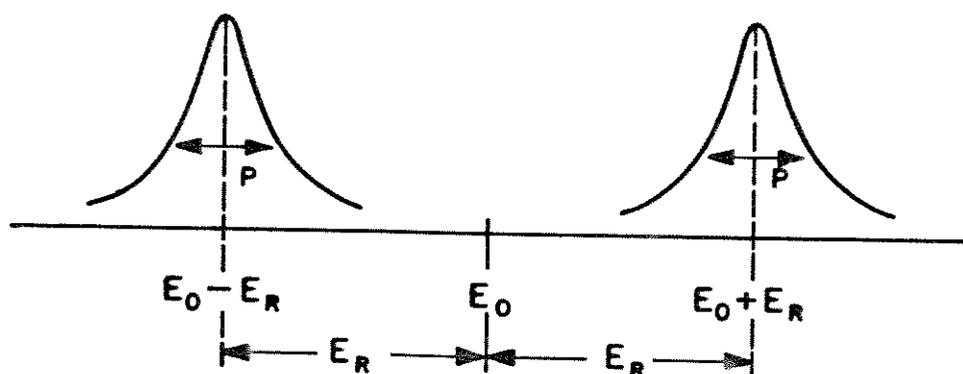


Figura II : Representação das linhas de emissão e de absorção.

ocorra a absorção ressonante é necessário que haja sobreposição entre estas linhas, ou seja, $2E_r < \Gamma$, onde Γ corresponde à largura de linha.

A largura de linha está relacionada com o tempo de meia-vida dos estados nucleares. Para que a condição acima seja satisfeita é necessário que tais valores sejam bem pequenos. Os tempos de meia-vida dos estados nucleares excitados, convenientes para espectroscopia Mössbauer, estão entre 10^{-6} e 10^{-11} s.

Como os núcleos apresentam um movimento de agitação térmica, relacionado com a natureza da estrutura em que se encontram, este movimento provoca um deslocamento Doppler nas frequências dos fótons e, conseqüentemente, em suas energias, causando problemas de recuo e de alargamento de linhas. Isto pode ser evitado se o núcleo estiver fortemente ligado a uma dada estrutura. Desta maneira, a quantidade de movimento é transferida para a estrutura como um todo e tendo então uma massa efetiva grande, a energia de recuo será pequena.

Em um sólido cada núcleo "sente" a presença dos outros em sua vizinhança através das interações entre os elétrons. Estas interações produzem alterações nas linhas de emissão e de absorção. Tais alterações podem, por sua vez, diminuir ou até mesmo suprimir a sobreposição entre estas linhas, de modo a não se atingir a condição necessária de ressonância. Esta dificuldade é contornada através do efeito Doppler, colocando-se a fonte de raios- γ em movimento em relação aos núcleos absorventes, compensando desta maneira as diferenças entre as energias emitida e absorvida. O espectro Mössbauer consiste de contagens feitas no detector (transmissão) em função da velocidade da fonte. Caso os

núcleos absorvente e emissor estejam em estruturas iguais, o mínimo do espectro será em $\nu = 0$.

Como o efeito Mössbauer trata da emissão e absorção de raios- γ por núcleos que não recuam, a probabilidade de ocorrer a transição sem recuo é dada por:

$$f = 1 - E_r/h\nu \quad (3)$$

Onde f é designado coeficiente Mössbauer e aumenta com o decréscimo da energia de recuo. Tal energia, por sua vez, decresce com a diminuição da temperatura e com o aumento da força de ligação entre o núcleo e a rede.

1.2. Interações Hiperfinas

O núcleo de interesse apresenta seus elétrons interagindo com os elétrons dos átomos vizinhos. Estas interações podem levar a modificações dos estados nucleares e são designadas interações hiperfinas. As interações hiperfinas de maior interesse na espectroscopia Mössbauer são as seguintes:

- i) deslocamento isomérico (DI);
- ii) desdobramento quadrupolar (DQ);
- iii) desdobramento magnético (DM).

Passaremos agora a um maior detalhamento destas interações já que, a partir delas, é que podemos extrair importantes informações estruturais do espectro Mössbauer.

I.2.1. Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico é uma manifestação que retrata as interações dos elétrons \underline{s} , que apresentam uma probabilidade não nula de serem encontrados no interior do núcleo, bem como o tamanho finito destes núcleos esféricos. Os elétrons \underline{s} sofrem influência dos demais, o que leva o deslocamento isomérico ser função da valência dos núcleos. Tal deslocamento pode ser descrito como:

$$DI = 2 Ze^2/\bar{s} \cdot (R_{exc}^2 - R_{fd}^2) \cdot \{\psi_a(0)^2 - [\psi_f(0)]^2\} \quad (4)$$

Onde R_{exc} e R_{fd} correspondem aos raios atômicos dos estado excitado e fundamental, $\psi_a(0)$ e $\psi_f(0)$ são as funções de onda do absorvedor e da fonte, Z é o número atômico e \underline{s} é a carga do elétron.

Portanto, o deslocamento isomérico apresenta um componente nuclear, relacionado com a diferença entre os raios atômicos dos estados excitado e fundamental, e uma componente eletrônica, relativa à densidade de elétrons \underline{s} no núcleo.

O DI é visto no espectro como um deslocamento do pico de absorção em relação ao valor zero de velocidade (Figura III).

A variação dos valores de DI indicam alterações da densidade de elétrons \underline{s} sobre o núcleo em estudo. No caso do núcleo de ^{57}Fe , como valor de ΔR é negativo, o aumento da densidade de elétrons \underline{s} implica em uma diminuição do valor de DI.

Para completar, é importante frisar que as medidas dos valores do deslocamento isomérico não são absolutas e devem ser

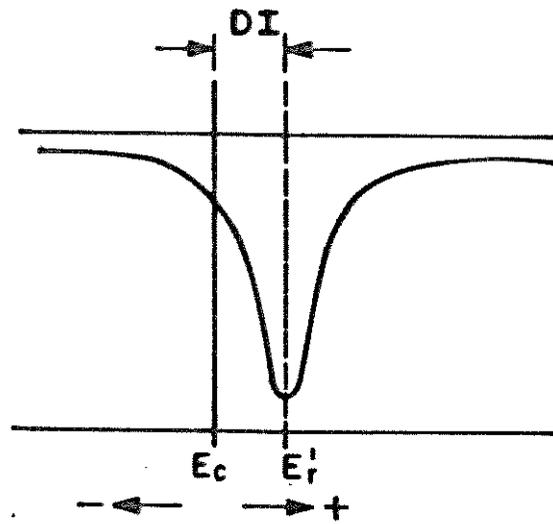


Figura III : Representação do deslocamento isomérico.

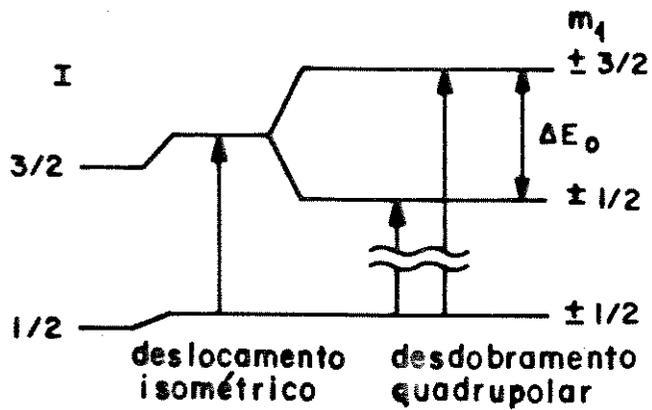


Figura IV : Esquema do desdobramento quadrupolar.

tomadas a partir de um composto padrão conhecido. No caso do ferro são utilizados como padrão o α -Fe e/ou o Na [Fe(CN) NO].

I.2.2. Desdobramento Quadrupolar (DQ)

A distribuição da carga nuclear nem sempre é esférica, sendo o desvio da simetria esférica indicado por uma grandeza Q , chamada momento de quadrupolo nuclear. Apenas núcleos com spins $I \leq 1/2$ apresentam $Q = 0$ e, conseqüentemente, uma distribuição esférica de carga nuclear.

No caso de um núcleo rodeado por vizinhos através de uma simetria cúbica, a distribuição dos elétrons é esférica, não havendo interações com o momento de quadrupolo nuclear. Entretanto, se esta distribuição se desviar da simetria esférica, será gerado um gradiente de campo elétrico que interagirá com o momento de quadrupolo nuclear, produzindo, desta forma, o desdobramento quadrupolar. Tal desdobramento é apresentado na Figura IV, onde nota-se que estados nucleares, cujo número quântico magnético (M_I) difere apenas de sinal, permanecem degenerados.

O núcleo de ^{57}Fe apresenta estados nucleares de spins $I=1/2$ e $I=3/2$ para os estados fundamental e excitado, respectivamente. Com isto, apenas o estado excitado sofre desdobramento, sendo observado no espectro um dublete correspondente à duas transições. O desdobramento quadrupolar não afeta o valor do deslocamento isomérico.

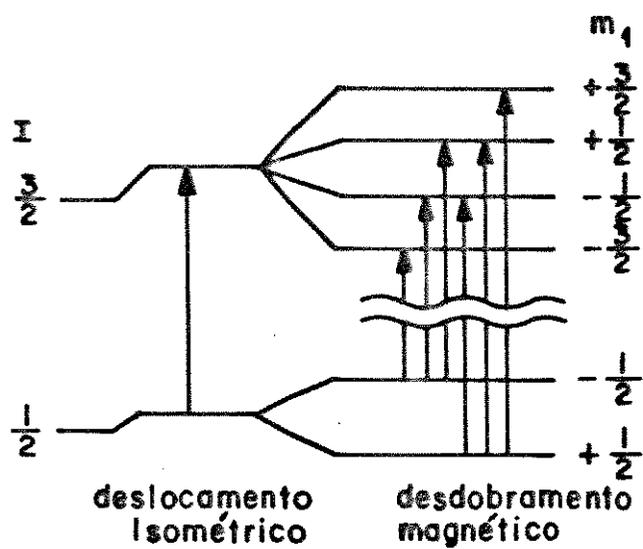


Figura V : Desdobramento dos estados nucleares em virtude da aplicação de um campo magnético.

I.2.3. Desdobramento Magnético (DM)

Quando o núcleo está submetido a um campo magnético, seus estados nucleares sofrem um desdobramento total, produzindo $2I+1$ subníveis.

Este campo magnético pode ser um campo externo aplicado ou resultante de um ordenamento magnético do próprio composto onde se encontra o núcleo em estudo.

No caso do ^{57}Fe , a Figura V ilustra este desdobramento, no qual são permitidas apenas as transições que obedecem a regra de seleção : $M_i = 0, +1, -1$.

No caso do composto usado como fonte, torna-se evidente que este não pode ser magneticamente ordenado, para que não ocorra desdobramento de suas linhas de emissão.

I.3. Bibliografia

- 1- Greenwood, N.N. e Gibbs, T. C., in *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, (1971).
- 2- Werthein, G.K., in *Mössbauer Effect, Principles and Applications*, Academic Press, N.Y., (1971).

Apêndice II : Propriedades Magnéticas da Matéria [1,2]

O estudo das propriedades magnéticas de um material pode ser feito através de medidas de sua susceptibilidade magnética. Tais medidas descrevem o comportamento coletivo dos momentos magnéticos dos átomos ou moléculas em estudo, quando submetidos a um campo magnético externo.

O momento magnético de átomos livres pode ser gerado por três causas principais :

- i) o spin do qual os elétrons são dotados;
- ii) o momento angular orbital sobre os núcleos;
- iii) alteração no momento orbital, induzida pela aplicação de um campo magnético externo.

Dentre tais causas, as duas primeiras são contribuições paramagnéticas, enquanto que a terceira trata-se de uma contribuição diamagnética. Os átomos ou íons que apresentam as suas camadas eletrônicas cheias possuem spin e momento orbital igual a zero, o que demonstra que tais momentos estão associados a camadas eletrônicas não totalmente preenchidas.

A susceptibilidade magnética de uma substância, por unidade de volume, é definida como :

$$\chi = M / B \quad (1)$$

Onde M é a magnetização, definida como o momento magnético por unidade de volume, e B é a intensidade do campo magnético macroscópico. Devemos por conveniência, ao lidarmos com

a susceptibilidade, especificar o sistema de unidades adotado. Frequentemente, a susceptibilidade é definida em termos da massa ou para um mol da substância.

As propriedades magnéticas da matéria podem ser descritas em termos de χ . Os valores de susceptibilidade magnética e seus comportamentos em função da temperatura são características qualitativas das substâncias.

Os compostos podem ser classificados, de acordo com seus valores de susceptibilidade magnética, em : paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos. Por convenção, temos $\chi < 0$ para os diamagnéticos, $\chi > 0$ para os paramagnéticos e $\chi > 10^2$ para os ferromagnéticos.

Passaremos, em seguida, a descrever resumidamente as diferentes classes de materiais com propriedades magnéticas. A Figura I ilustra as curvas características de susceptibilidade magnética destas classes.

Paramagnetismo : para a maioria dos átomos e íons, os efeitos magnéticos dos elétrons, inclusive os devido ao spin e ao momento orbital, se cancelam. Desta maneira, a maioria dos átomos ou íons não são magnéticos. Entretanto, em muitos casos, os efeitos magnéticos não se compensam, propiciando assim a existência de momento magnético μ .

Se colocarmos uma amostra de N átomos, cada um com um momento magnético μ , sob um campo magnético externo, todos estes dipolos elementares tendem a ficar alinhados com o campo. Tal tendência de alinhamento é denominada paramagnetismo. Se tal alinhamento for perfeito, a amostra, como um todo, apresentará um momento magnético igual a $N\mu$. Todavia, este processo sofre uma

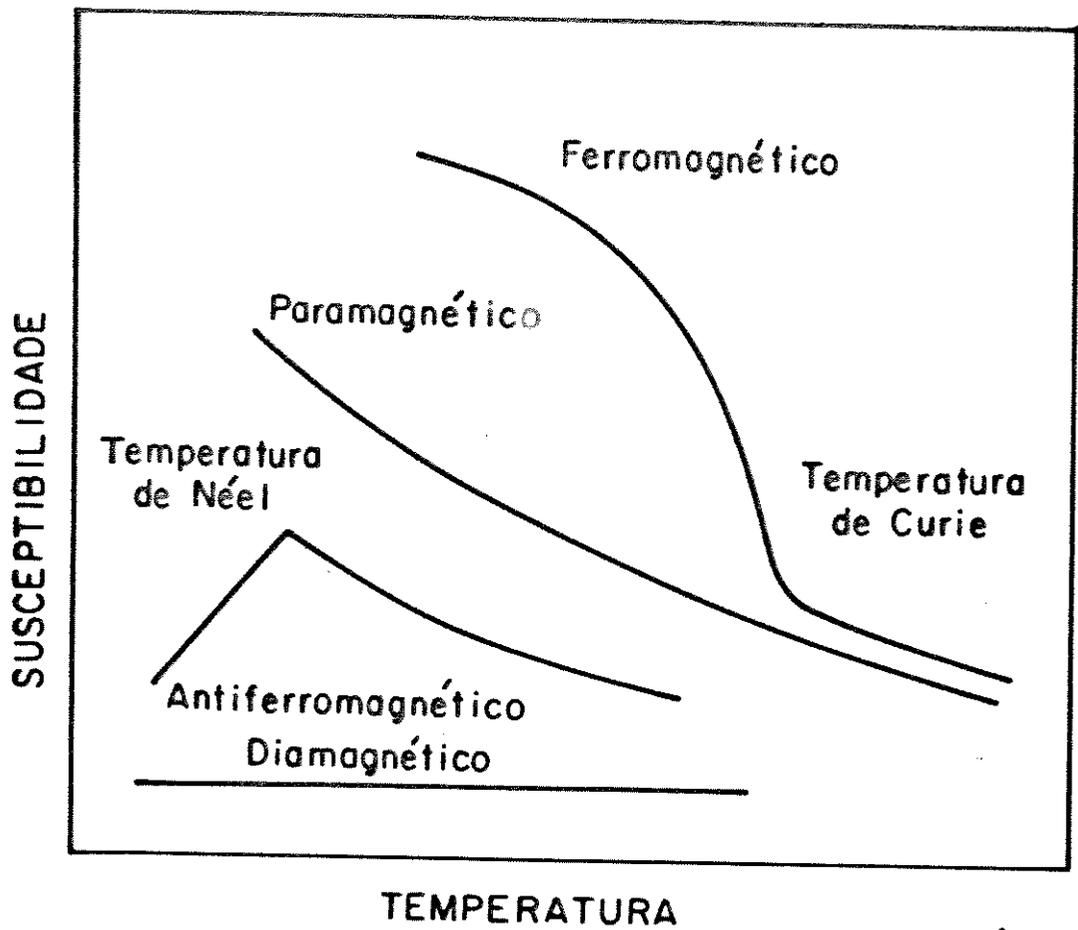


Figura I : Curvas características de susceptibilidade magnética, mostrando os diferentes comportamentos em função da temperatura.

grande interferência da agitação térmica (kT). Portanto, em altas temperaturas, a agitação térmica destrói o alinhamento dos momentos magnéticos, e o material deixa de apresentar magnetização.

Diamagnetismo : as substâncias que ao serem colocadas nas proximidades de um ímã intenso, sofrem repulsão do mesmo, são chamadas diamagnéticas. Portanto, para esta classe de substâncias temos que a aplicação de um campo magnético externo é responsável pela indução de um momento magnético de direção oposta ao campo aplicado. Este efeito é exatamente oposto ao produzido pelo paramagnetismo, onde os dipolos magnéticos se alinham na mesma direção do campo aplicado.

O diamagnetismo é um fenômeno presente em todas as substâncias, todavia seus efeitos são tão fracos que são encobertos em substâncias cujos átomos possuam um dipolo magnético intrínseco.

Ferromagnetismo : em muitos compostos ocorre um efeito especial que permite um alto grau de alinhamento dos momentos magnéticos, apesar da agitação térmica. Nestas substâncias, denominadas ferromagnéticas, existe entre os átomos vizinhos, um tipo especial de interação chamada acoplamento de troca. Tal acoplamento une os momentos magnéticos em um paralelismo rígido. Este efeito desaparece subitamente quando a temperatura ultrapassa um valor crítico, designado temperatura de Curie, acima da qual não há mais interação de troca e a substância passa a ter um comportamento paramagnético. Deste modo, temos também que a magnetização máxima é atingida teoricamente na temperatura do zero absoluto.

Antiferromagnetismo : nas substâncias anti-ferromagnéticas, o acoplamento de troca mantém os dipolos dos átomos vizinhos em uma configuração antiparalela, o que leva a uma magnetização resultante nula. Acima de um determinado valor de temperatura, chamado temperatura de Néel, o efeito do acoplamento de troca desaparece e o material passa a ser paramagnético.

Para concluir, podemos ainda mencionar um outro efeito magnético: o ferrimagnetismo. Neste caso, o acoplamento de troca leva a efeitos intermediários entre o antiferro e o ferromagnetismo.

Bibliografia:

- 1- Kittel, C., in *Introduction to Solid State Physics*, John Willey & Sons, N.Y., (1976), p. 205.
- 2- Medeiros, S.M., *Tese de Mestrado*, UFCe (1991).

Apêndice III: Currículo Resumido do Autor

I) Dados Pessoais:

Nome: Ralpo Rinaldo dos Reis

Formação acadêmica:

Bacharelado em Química

Licenciatura em Química

II) Publicações:

1) Reis, R.R., Garrido, F.M.S., Alves, O.L., Medeiros, S.M., Oliveira, J.C.P. e Mendes Filho, J.; *Hiperfine Interactions*, 66, (1991), 279-84.

III) Comunicações em Congressos:

1)"Preparação e Propriedades de Oxidoreto de Ferro com Butilamina"; Ralpo R. dos Reis, Francisco M.S. Garrido, Oswaldo L. Alves, José C.P. de Oliveira e Josué M. Filho; VI Encontro de Físicos do Nordeste; Natal, 10/1989.

2)"Espectoscopia Moessbauer em Intercalados de Oxidoreto de Ferro com Aminas"; Ralpo R. dos Reis, Francisco M.S. Garrido, Oswaldo L. Alves, José C.P. de Oliveira e Josué M. Filho; XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada; Caxambu, 05/1990.

3)"Síntese e Caracterização de Compostos de Intercalação de FeOCl"; Ralpo R. dos Reis e Oswaldo L. Alves; XIII Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 05/1990.

4)"Interações Hiperfinas em Intercalados de Oxidoreto de Ferro com Aminas"; Ralpo R. dos Reis, Francisco M.S. Garrido, Oswaldo L. Alves, José C.P. de Oliveira e Josué M. Filho; VIII Encontro de Físicos do Nordeste; Maceió, 10/1990.

5)"Synthesis and Hiperfine Interactions of Amine Intercalates of FeOCl"; Ralpo R. dos Reis, Francisco M.S. Garrido, Oswaldo L. Alves, José C.P. de Oliveira e Josué M. Filho; Latin American Conference of the Applications of the Moessbauer Effect; Havana (Cuba), 10/1990.

6)"Ordenamento Magnético em Intercalações de Oxidoreto de Ferro com Aminas"; Ralpo R. dos Reis, Oswaldo L. Alves, José C.P. de Oliveira, Josué M. Filho e F.L.A. Machado; XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, 05/1991.

7)"Síntese e Caracterização de Compostos de Intercalação de FeOCl-Parte II"; Ralpo R. dos Reis e Oswaldo L. Alves; XIV Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 05/1991.

8)"Estudo de Propriedades de Compostos de Intercalação de FeOCl"; Ralpo R. dos Reis e Oswaldo L. Alves; XV Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 05/1992.