

Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Departamento de Química Inorgânica



Tese de Doutorado

Nanocompósitos Polímero-Aluminofosfatos (Silicatos) Lamelares: Preparação, Caracterização e Propriedades

Guilherme Bicaleto Superti Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore Co-orientador: Prof. Dr. Leonardo Marchese

Campinas, dezembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Su76n	Superti, Guilherme Bicaleto. Nanocompósitos polímero-aluminofosfatos (silicatos) lamelares: preparação, caracterização e propriedades / Guilherme Bicaleto Superti Campinas, SP: [s.n], 2009.
	Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore. Co-orientador: Leonardo Marchese.
	Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	1. AIPO-Kanemita. 2. Nanocompósitos. 3. Acidez. 4. Magadiita. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Marchese, Leonardo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: Layered (silicates) aluminophosphates-based polymer nanocomposites: preparation, characterization and properties

Palavras-chaves em inglês: AIPO-kanemite, Nanocomposites, Acidity, Magadiite

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Heloise de Oliveira Pastore (orientadora), Vera Regina Leopoldo Constantino (IQ-USP), Marian Rosaly Davolos (IQ-UNESP-Araraquara), Celso Ulysses Davanzo (IQ-UNICAMP), Paulo de Tarso Vieira e Rosa (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 18/12/2009

"Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram" (Alexander Graham Bell)

Agradecimentos.

À Lolly, pela orientação, motivação, amizade, confiança e por ser uma orientadora sempre presente, mesmo após assumir a direção do Instituto.

Ao Léo, pela orientação, amizade e hospitalidade durante o ano em que estive na Itália.

À CAPES pela bolsa concedida.

À Raquel, técnica do laboratório de difração de raios-X, por sempre resolver nossos problemas de análises.

Aos funcionários do Instituto de Química: Sônia e Soninha (RMN), Fabi (TGA), Vanessa (CHN), Daniel (MEV), Bel (CPG).

Ao Prof. Fred Fujiwara, pelo treinamento no aparelho de RMN.

Ao pessoal do GPM³, desde os mais antigos (Ângela, Sílvia, Juan, Gesley, Maurício, Jana, Mari, Cléo, Arthur, Dri, Lucas, Rodrigo) até os mais novos (Jã, Fernando, Ric, Mathias, Darlene, Hipassia, Mendinho, Carlitos, Fábio, Tereza, Milena, Erick).

À Erica, a integrante antiga/nova do GPM³, pela discussão de resultados e principalmente pela amizade.

Ao pessoal do laboratório da UNIPMN – Itália (Giorgio, Chiara, Fábio, Francesca, Giusy, Simone, Alessandro), por tudo que fizeram durante minha estada.

À minha família, que mesmo sendo como é, sempre me ajudou.

À minha mãe, que mesmo nunca perguntando nada, me apóia desde sempre.

À minha irmã, por estar sempre junto comigo.

À minha afilhada, Júlia "Loquinha" Bicaletto, não vou esquecer tua cara quando eu disse que ia pra Itália.

Ao meu pai, muito do que sou hoje devo a ele, mas por que teve que ser assim?

Ao meu avô, Adolpho Bicaletto. Saudades.

À Camila, por estar presente na hora e momento certos o que, sem dúvida, me ajudou imensamente.

Aos meus amigos(as): Lincoln, Marco, Lucas, Juliano98 (quem?), Bah!!, Gauchinho, Gagago, Guto, Zaca, Presunto, Claudião (atualmente prof. Tormena), Pep´s, Júlio, Gordo, Virgu, Ernestão, Chang, Ká, Pri, Déia, Maíra, Jana, Carol, Ana Lúcia. Aos que esqueci, foi mal.

"Aoscaradaquímica", pelas horas e horas a fio de diversão, bobagens e discussões (sérias ou não).

Por último, mas obviamente não menos importante, à Thaís, te amo demais.

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

Desde 2003 – Doutorado em Ciências, na área de Química Inorgânica - Universidade Estadual de Campinas.

1998 – 2002 – Bacharelado em Química - Universidade Estadual de Campinas.

Cursos científicos mais relevantes

- Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 2009.

- Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido: Aspectos básicos, técnicas modernas e aplicações. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil, 2008.

- Composite Materials: From molecular science to nanotecnology. Politecnico Di Torino, Turim (Itália), 2006.

- Peneiras Moleculares: Propriedades, Preparação e Aplicações, 2006.

Idiomas: Inglês e Italiano fluentes.

Produção bibliográfica:

Artigos completos publicados em periódicos

1. Bisio, C.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; SUPERTI, GB.; Pastore, HO.; Thommes, M.; *Understanding physico chemical properties of saponite synthetic clays*. Microporous and Mesoporous Materials, v107, p90, **2008**.

2. Pastore, HO.; Martins, GAV. ; Strauss, M.; Pedroni, LG.; SUPERTI, GB.; de Oliveira, EC. ; Gatti, G.; Marchese, L.; *The CAL family of molecular sieves: Silicoaluminophosphates prepared from a layered aluminophosphate*. Microporous and Mesoporous Materials. v107, p81, **2008**.

3. Martins, GAV.; Berlier, G.; Coluccia, S.; Pastore, HO.; SUPERTI, GB.; Gatti, G.; Marchese, L.; *Revisiting the nature of the acidity in chabazite-related silicoaluminophosphates: Combined FTIR and Si-29 MAS NMR study.* Jounal of Physical Chemistry C, v111, p330, **2007**.

5. Pastore, HO.; de Oliveira, EC.; SUPERTI, GB.; Gatti, G.; Marchese, L.; *Reaction at Interfaces: The Silicoaluminophosphate Molecular Sieve CAL-1*. Journal of Physical Chemistry C, v111, p3116, **2007**.

6. SUPERTI, GB. ; de Oliveira, EC.; Pastore, HO.; Bordo, A.; Bisio, C.; Marchese,
L.; *Aluminum magadiite: An acid solid layered material*. Chemistry of Materials, v19, p4300, 2007.

Participação em eventos e trabalhos mais recentes apresentados em congressos

1. SUPERTI, GB.; Pastore HO.; n-Dodecilamina-[M]-ALPO-kanemita: Potenciais Catalisadores para a Reação de Desidrogenação Oxidativa de Alcanos. In: VII Encontro Regional de Catálise, 2006, Lorena e Cachoeira Paulista. Livro de anais, 2006. p. 159-160.

2. Pastore, HO.; Silva, CE.; Pedroni, LG.; Martins, GAV.; SUPERTI, GB. ; de Oliveira, EC.; Strauss, M.; Gatti, G.; Marchese, L.; A Família de Peneiras Moleculares CAL: Silicoaluminofosfatos Preparados a Partir de Aluminofosfatos Lamelares. In: VII Encontro Regional de Catálise, 2006, Lorena e Cachoeira Paulista. Livro de Resumos, 2006. p. 1-10.

3. Bordo, A.; Bisio ,C.; Marchese, L.; SUPERTI, GB. ; Pastore, HO.; Al modified magadiite: a layered acidic solid for catalytic applications. In: Innovative Applications of Layered Materials: from Catalysis to Nanotechnology, 2006, Alessandria. Book of abstracts, 2006.

4. Bongiovanni, R.; Turcato, EA.; Mazza, D.; Ronchetti, S.; Priola, A.; SUPERTI, GB.; Pastore, HO.; Marchese, L.; Use of synthetic lamellar silicates as fillers for the preparation of epoxy coatings via cationic UV-curing. In: Innovative Applications of Layered Materials: from Catalysis to Nanotechnology, 2006,

5. Canepa, F.; Frache, A.; Camino, G.; SUPERTI, GB.; Pastore, HO.; Effect of transition metals on thermal behaviour of polypropylene-AIPO-kanemite nanocomposites. In: Innovative Applications of Layered Materials: from Catalysis to Nanotechnology, 2006, Alessandria. Book of abstracts, 2006.

 Musina, Z.; Monticelli, O.; Russo, S.; SUPERTI, GB.; Pastore, HO.; Synthesis and characterization of kanemite-based polystyrene nanocomposites.
 In: Innovative Applications of Layered Materials: from Catalysis to Nanotechnology, 2006, Alessandria. Book of Abstracts, 2006.

7. Bisio, C.; Gatti, G.; Marchese, L.; SUPERTI, GB.; Pastore, HO.; On the state of iron in a layered aluminophosphates with kanemite-like structure. In: Innovative Applications of Layered Materials: from Catalysis to Nanotechnology, 2006, Alessandria. Book of Abstracts, 2006.

8. Martins, AM.; SUPERTI, GB.; Pastore, HO.; Obtenção de Heteroestruturas Porosas a Partir de [CTA]-magadiita e Óxido de Titânio. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos, 2005. p. QM-07. 9. SUPERTI, GB. ; Pastore, HO.; Síntese e Caracterização de [Al]-magadiitas.
In: 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador.
Livro de Resumos, 2004. p. QM-161.

10. SUPERTI, GB. ; Pastore, HO.; Alkylsilane Functionalized Magadiite. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/II Joint Brazilian-Italian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. Livro de Resumos, 2004. p. 365-365.

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese de dois materiais lamelares, um silicato, a magadiita, e um aluminofosfato, a AIPO-kanemita. No primeiro caso foi feita a substituição isomórfica com alumínio e no segundo com ferro ou vanádio e também se variou os tipos de alguilaminas no espaço interlamelar, alternandose cadeias longas e curtas. A magadiita foi convertida em sua forma ácida por dois métodos diferentes: um pela troca iônica com NH₄⁺ e outro pela troca iônica com HCI. Estudos de DRX em temperaturas crescentes demonstraram que a estabilidade térmica da magadiita não se altera após a introdução de alumínio. A acidez dos materiais foi avaliada pelo monitoramento por FTIR do CO adsorvido e verificou-se que a introdução de alumínio produz sítios de alta acidez, comparável aos zeólitos. A comparação dos dois materiais ácidos diferentes indicou que os sítios produzidos por desamoniação são mais acessíveis ao CO do que os produzidos pela troca com HCI. A AIPO-kanemita foi utilizada na preparação de compósitos poliméricos por dois métodos diferentes, por mistura no estado fundido e polimerização in situ. No primeiro caso os polímeros usados, PP e EVA, não conseguem acessar o espaço interlamelar, enquanto que no segundo caso o PS e a PA6 tem acesso, mas este depende das aminas presentes no espaço interlamelar. As massas moleculares do PS não são afetadas pela presenca da AIPO-kan, mas as da PA6 são drasticamente reduzidas. A introdução dos metais de transição tem efeito na decomposição térmica dos polímeros, produzindo uma maior quantidade de um material carbonáceo quando comparada aos análogos sem metal, o que diminui a inflamabilidade do material.

ABSTRACT

This work describes the synthesis of two layered materials, magadiite and AIPOkanemite. The first is a silicate analogous to the natural hydrated layered silicate where isomorphous substitution with aluminum was performed. AIPO-kanemite is an aluminophosphate with the same structure as the hydrated layered silicate kanemite, from the same family as magadiita. It also passed by isomorphous substitution and was also synthesized with different alkylamines at its interlayer space, alternating short and long chains. Magadiite was converted in its acid form by two different methods: ion exchange with NH4⁺ and themolysis or by ion exchange with HCI. The diffractograms collected in crescent temperatures show that thermal stability of magadiite does not change after introduction of aluminum. The acidity of materials was measured by monitoring the CO adsorption with FTIR and the results shows that the acidity is high, comparable to zeolites. The comparison between the two different acid materials shows that the one produced by desamoniation has acid sites more accessible to probe molecules in respect to the one produced by exchange with HCI. AIPO-kanemite was used to produce polymeric composites by two methods: melt intercalation and in situ polymerization. In the first case the polymers (PP and EVA) were not able to access the interlayer space while at the second one the PS and PA6 were found in theinterlayer space, but their concentration depends on the quantities of the amines present at the material. The molecular mass of PS was not altered by the presence of the AIPO-kan but the PA6 is drastically reduced. The introduction of the metals has effect at thermal decomposition of the polymers, producing a larger quantity of a carbonaceous material when compared to its analogous, but without metals, that diminishes the flammability of the polymer.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da estrutura de um material lamelar1
Figura 2: Representação da estrutura da montmorilonita (A) e da kanemita (B) 2
Figura 3: Localização do lago Magadi3
Figura 4: Difratogramas de raios-X para diferentes silicatos hidratados lamelares,
traduzido de ¹⁵ 5
Figura 5: Modelos estruturais dos silicatos hidratados lamelares, traduzido de ¹⁵ 6
Figura 6: Estrutura de uma rede puramente silícica (A) e após a substituição
isomórfica com Al ³⁺ (B)9
Figura 7: Representação de uma hidroxila em ponte, Si(OH)M ³⁺ , adaptado de9
Figura 8: Estrutura da AIPO-kanemita ⁴⁹ observado perpendicularmente (a) e
paralelamente (b) à lamela15
Figura 9: Distribuição dos usos de polímeros no Reino Unido ⁵¹
Figura 10: Quantidade de artigos publicados sobre nanocompósitos e materiais
lamelares. * dados até novembro 2009. Fonte: Web of Science. palavras chave:
"layered" e "polymer"
Figura 11: Área interfacial de diferentes cargas, adaptado de 19
Figura 12: Diferentes tipos de estruturas de compósitos. (a) Fases separadas
(microcompósito); (b) Intercalado (nanocompósito) e (c) Esfoliado
(nanocompósito) ⁵⁶
Figura 13: Ciclo de decomposição térmica de polímeros. \otimes indica onde um
retardante de chama pode atuar22
Figura 14: Mecanismo do retardamento de chama para compósitos PLS. ⁶⁶ 28
Figura 15: Fotografia do misturador interno Brabender W50E
Figura 16: Cela utilizada para medidas de adsorção de moléculas-sonda 40
Figura 17: Cela utilizada para experimentos de FTIR em temperaturas crescentes.
Figura 18: Difratogramas de raios-X da Na-magadiita (a) e de diversas sínteses de
Na-[Al]-magadiita variando-se o tempo de T.H e também a temperatura de T.H.(b-

e). (a) 66h a 150°C; (b) 66h a 150°C; (c) 6d a 150°C; (d) 7d a 170°C; (e) 8d a Figura 19: Difratogramas de raios-X de Na-[30Al]-magadiitas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: (a) 12h/12h; (b) 24h/12h; (c) 24h/24h e (d) Figura 20: Difratogramas de raios-X para as amostras de: Na-[15Al]-magadiita (a), Figura 21: Difratometria de raios-X das amostras de: (A) – NH₄-magadiita (a), NH₄-[15AI]-magadiita (b), NH₄-[30AI]-magadiita (c) e NH₄-[60AI]-magadiita (d). (B) - H_{Ti}magadiita (a), H_{Ti}-[15Al]-magadiita (b), H_{Ti}-[30Al]-magadiita (c) e H_{Ti}-[60Al]-Figura 22: A - Perfis de densidade de carga no espaco interlamelar do hidrogênio (curva preta), do oxigênio (curva vermelha) e do Li⁺ (curva azul). B - Perfis de densidade de carga no espaço interlamelar do hidrogênio (curva preta), do Figura 23: Difratogramas em diferentes temperaturas das amostras de: (A)- Namagadiita nas temperaturas de TA (a), 100°C (b), 150°C (c), 200°C (d), 300°C (e), 400°C (f), 500°C (g), 550°C (h), 600°C (i), 650°C (j), 700°C (k), 900°C (l). (B)-Na-[30Al]-magadiita nas temperaturas de TA (a), 200°C (b), 320°C (c), 450°C (d), Figura 24: Difratogramas de raios-X em temperaturas crescentes da amostra de: (A) - NH₄-magadiita e (B) - NH₄-[30Al]-magadiita nas temperaturas de: (a) T.A., (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C, (f) 400 °C, (g) 500 °C, (h) 600 °C, (i) Figura 25: Difratometria de raios-X em aquecimento da amostra de H_{Ti}-[15Al]magadiita. (A) – Amostra submetida ao primeiro e ao segundo ciclos de tratamento a 200°C. (B) – Amostra submetida ao terceiro e quarto ciclos de tratamento. As curvas TA, a, b e c se referem, respectivamente, aos difratogramas feitos a temperatura ambiente, assim que a amostra chegou a 200°C, após 15 min a 200°C e após 30 min a 200°C, enquanto os números 1, 2, 3 e 4 designam os ciclos de tratamento......54 Figura 27: Difratometria de raios-X em aquecimento da amostra de H_{Ti} -[15Al]magadiita. (A) – Amostra submetida ao primeiro e ao segundo ciclos de tratamento a 450°C. (B) – Amostra submetida ao terceiro ciclo de tratamento. As curvas TA, a, b e c se referem, respectivamente, aos difratogramas feitos a temperatura ambiente, assim que a amostra chegou a 450°C, após 15 min a 450°C e após 30 min a 450°C, enquanto os números 1, 2, 3 e 4 designam os ciclos de tratamento.

 Figura 38: Espectro FTIR da amostra de Na-magadiita degasadas por 30 min a T.A. (a) e a 100 °C (b). NaOH (diluído em KBr) degasado por 30 min a T.A. (a'). 70 Figura 39: Espectro FTIR em temperaturas crescentes da amostra de NH₄magadiita (pastilha auto-suportada): A - região do estiramento de hidroxilas e deformação da água: B - região dos modos estruturais. Os espectros foram feitos sob as seguintes condições: (a) em ar a T.A., espectros sob vácuo a T.A. (b), 50 °C (c), 150 °C (d), 200 °C (e), 250 °C (f), 300 °C (g), 350 °C (h), 400 °C (i), 450 °C Figura 40: Espectros de FTIR do CO adsorvido a 100K nas amostras de: (A) - Na magadiita, (B) - NH₄-[60Al]-magadiita, (C) - NH₄-[30Al]-magadiita, (D) - NH₄-[15AI]-magadiita. Espectros A-D - região de estiramentos das hidroxilas; Espectros A'-D' - região do estiramento CO. Condições: Amostras degasadas por 210 min a 350 °C; pressão de CO - 30 torr; as letras minúsculas acompanham o decréscimo da pressão de CO. Espectros em subtração do coletado antes da adsorção...... 74 Figura 41: Espectro FTIR do CO adsorvido a 100K em: (a) – NH₄-[30Al]-magadiita degasada por 3,5h a 350 °C e (b) – H_{Ti} -[30Al]-magadiita degasada por 2h a 200 Figura 42: Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes tipos e concentrações de n-alquilaminas. (a) but-kan, (b) 50dod-kan, (c) 75dod-kan e (d) Figura 43: Diferentes tipos de agregação das cadeias orgânicas no espaço interlamelar. (a) monocamada lateral, (b) bicamada lateral, (c) monocamada tipo

Figura 44: Difratogramas de raios-X das amostras de (a) - dod-[Fe]-kan. (b) - dod-[VO]-kan e (c) padrão de difração AIPO-cristobalita⁸⁷. Razão molar M/AI = 0,025, Figura 45: Difratogramas de raios-X para as amostras de: (A) - dod-[0.0125Fe]-kan (a); dod-[0.025Fe]-kan (b) e dod-[0.05Fe]-kan (c). (B) - dod-[0.0125V]-kan (a); dod-Figura 46: Curva termogravimétrica (A) e curva termogravimétrica derivada (B) das Figura 47: Espectros DRS UV-vis das amostras de: (A) dod-[0,025Fe]-kan; (B) but-Figura 48: Espectros DRS UV-vis das amostras de: (A) dod-[0,025V]-kan; (B) but-Figura 49: Espectros FTIR em temperatura das amostras de: A – but-kan; B – but-Figura 50: Espectro FTIR das amostras contendo ferro após a adsorção de NO a temperatura ambiente (A) e a 100K (B). Amostras tratadas por 2h a 200°C. As amostras têm M/AI=0,022 para ferro estrutural (curvas pretas) e M/AI=0,026 para Figura 51: Difratogrmas obtidos para os compósitos sintetizados com PA6 e Figura 52: Imagens SEM obtidas para as amostras de: A – PA6 + H-magadiita; B – Figura 53: (A) - Curva termogravimétrica obtida para a amostra de CTA-[vinil]-Figura 54: Difratometria de raios-X dos compósitos preparados via mistura no Figura 55: Curvas termogravimétricas dos compósitos a base de PP. Os número entre parênteses em A se referem a quantidade de resíduo. 100 Figura 56: Curva termogravimétrica derivada dos compósitos a base de PP. 100

Figura 57: Curvas termogravimétricas (A) e curva termogravimétrica derivada (B) dos compósitos feitos a base de EVA respectivamente. Os números entre Figura 58: Testes de intumescimento das amostras de AIPO-kanemita em (A) Figura 59: Representação dos cátions alquilamônio presentes no espaço interlamelar: (A) Apenas com cadeias de mesmo tamanho; (B) Com cadeias de tamanho longo e curto, alternados, como no caso da amostra 50dod-kan. 104 Figura 60: Compósitos preparados com estireno (A) e caprolactama (B). Razão Figura 61: TEM do compósito 75dod-kan + PS..... 107 Figura 62: TEM do compósito 50dod-kan + PS..... 108 Figura 63: Curvas termogravimétricas (A); curvas termogravimétricas derivadas (B) com compósitos de AIPO-kanemitas com diferentes alquilaminas e diferentes metais. Os números entre parênteses em A se referem a porcentagem de resíduo Figura 64: Curvas termogravimétricas derivadas (A) de compósitos com AIPOkanemitas com metais estruturais e (B) curvas termogravimétricas derivadas de compósitos com metais em diferentes sítios......110 Figura 65: Isotermas em oxigênio dos compósitos preparados a base de PS.... 111 Figura 66: Difratometria de raios-X da K⁺-AIPO-kan e de seu compósito com PA6. Figura 67: DMA da PA6 (curva marrom) e do compósito K⁺-kan/PA6 (curva verde).

Lista de Tabelas

Tabela 1: Celas unitárias de alguns silicatos lamelares hidratados
Tabela 2: Percentual dos principais óxidos encontrados na Kaolinita em diferentes
sítios de extração 11
Tabela 3: Tempos de pré e pós tratamento hidrotérmico utilizados para a síntese
da [Al]-magadiita
Tabela 4: Quantidades de n-alquilamina utilizadas na síntese da AIPO-kanemita.
Tabela 5: Quantidades de metal adicionadas e tempos de tratamento hidrotérmico.
Tabela 6: Cristalinidade obtida para as amostras de Na-[30Al]-magadiita em
diferentes tempos de pré e pós tratamento hidrotérmico
Tabela 7: Variação da distância interlamelar em função do tratamento térmico 57
Tabela 8: Resultados de análise elementar e cristalinidade relativa das amostras
contendo alumínio
Tabela 9: Composição química das amostras de magadiita após os processos de
troca iônica60
Tabela 10: Quantidade real de cada tipo de alquilaminas nas diferentes amostras
de AIPO-kanemita
Tabela 11: Quantidade real de metal nas amostras de AIPO-kanemita
Tabela 12: Massa molar dos compósitos produzidos com magadiita e PA697
Tabela 13: Massa molar da PA6, do PS e dos compósitos produzidos 112

Abreviaturas das Amostras.

Amostro	Cátions	Cubatituição icomórfico
Amostra	interlamelares	Substituição isomonica
dod-kan	100% dodecilamina	-
dod-[0,05Fe]kan	100% dodecilamina	Ferro (Fe/AI = 0,05)
dod-[0,025Fe]kan	100% dodecilamina	Ferro (Fe/AI = 0,025)
dod-[0,0125Fe]kan	100% dodecilamina	Ferro (Fe/Al = 0,0125)
dod-[0,05V]kan	100% dodecilamina	Vanádio (V/AI = 0,05)
dod-[0,025V]kan	100% dodecilamina	Vanádio (V/AI = 0,025)
dod-[0,0125V]kan	100% dodecilamina	Vanádio (V/AI = 0,0125)
But-kan	100% butilamina	-
but-[0,05Fe]kan	100% butilamina	Ferro (Fe/Al = 0,05)
but-[0,025Fe]kan	100% butilamina	Ferro (Fe/Al = 0,025)
but-[0,0125Fe]kan	100% butilamina	Ferro (Fe/Al = 0,0125)
but-[0,05V]kan	100% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,05)
but-[0,025V]kan	100% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,025)
but-[0,0125V]kan	100% butilamina	Vanádio (V/Al = 0,0125)
75dod-kan	75% dodecil- / 25% butilamina	-
75dod-[0,05Fe]-kan	75% dodecil- / 25% butilamina	Ferro (Fe/AI = 0,05)
75dod-[0,025Fe]-kan	75% dodecil- / 25% butilamina	Ferro (Fe/Al = 0,025)
75dod-[0,0125Fe]-kan	75% dodecil- / 25% butilamina	Ferro (Fe/Al = 0,0125)
75dod-[0,05V]-kan	75% dodecil- / 25% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,05)
75dod-[0,025V]-kan	75% dodecil- / 25% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,025)
75dod-[0,0125V]-kan	75% dodecil- / 25% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,0125)
50dod-kan	50% dodecil- / 50% butilamina	-
50dod-[0,05Fe]-kan	50% dodecil- / 50% butilamina	Ferro (Fe/AI = 0,05)
50dod-[0,025Fe]-kan	50% dodecil- / 50% butilamina	Ferro (Fe/Al = 0,025)
50dod-[0,0125Fe]-kan	50% dodecil- / 50% butilamina	Ferro (Fe/Al = 0,0125)
50dod-[0,05V]-kan	50% dodecil- / 50% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,05)

50dod-[0,025V]-kan	50% dodecil- / 50% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,025)
50dod-[0,0125V]-kan	50% dodecil- / 50% butilamina	Vanádio (V/AI = 0,0125)
ndod-Fe ³⁺ -kan	Dodecilamina e Fe ³⁺	-
ndod-VO ²⁺ -kan	Dodecilamina e VO ²⁺	-
Na-magadiita	Sódio	-
Na-[15Al]-magadiita	Sódio	Alumínio (Si/Al = 15)
Na-[30Al]-magadiita	Sódio	Alumínio (Si/Al = 30)
Na-[60Al]-magadiita	Sódio	Alumínio (Si/Al = 60)
NH₄-magadiita	Amônio	-
NH ₄ -[15Al]-magadiita	Amônio	Alumínio (Si/Al = 15)
NH ₄ -[30Al]-magadiita	Amônio	Alumínio (Si/Al = 30)
NH ₄ -[60Al]-magadiita	Amônio	Alumínio (Si/Al = 60)
H _{Ti} -magadiita	H⁺	-
H _{Ti} -[15Al]-magadiita	H⁺	Alumínio (Si/Al = 15)
H _{Ti} -[30Al]-magadiita	H ⁺	Alumínio (Si/Al = 30)
H _{Ti} -[60Al]-magadiita	H⁺	Alumínio (Si/Al = 60)

Índice

1. Ma	ateri	ais Lamelares	1
1.1.	Ма	gadiita	2
1.1	.1.	A Família dos Silicatos Hidratados Lamelares	4
1.1	.2.	Síntese dos Materiais Lamelares	6
1.1	.3.	A Substituição Isomórfica e a Geração de Acidez.	8
	1.1.3.	1. Geração de acidez na magadiita	13
1.2.	AIP	O-kanemita	. 14
2. Na	anoc	ompósitos	.16
2.1.	Pol	ímeros	16
2.2.	Cor	npósitos	17
2.3.	Nar	nocompósitos	18
2.3	8.1.	Métodos de Preparação de nanocompósitos PLS	19
2.3	3.2.	Problemas na Preparação.	20
2.4.	Ret	ardantes de chama	21
3. Oł	ojetiv	/OS	29
3.1.	Ma	gadiita	29
3.2.	AIP	O-kanemita	30
4. Ex	peri	mental	30
4.1.	Ma	gadiita	30
4.1	.1.	Síntese da Na-magadiita ²³	30
4.1	.2.	Síntese da magadiita com alumínio: Na-[Al]-magadiita	31
4.1	.3.	Troca iônica da Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita com HCl	32
4.1	.4.	Troca Iônica da Na-magadiita com NH4+: NH4-magadiita e NH4-	[AI]-
ma	agadii	ta	32
4.1	.5.	Síntese da magadiita com cátions CTA ⁺	33
4.2.	AIP	O-kanemita	33
4.2	2.1.	Síntese da AIPO-kanemita	33
4.2	2.2.	AIPO-kanemita com Metais de Transição: [M]-AIPO-kanemitas	34
4.2	2.3.	Troca lônica	35

4.	.3. Pre	paração dos Compósitos	. 36
	4.3.1.	Via mistura no estado fundido	. 36
	4.3.2.	Via polimerização <i>in situ.</i>	. 37
4.	.4. Téc	nicas de caracterização	. 37
	4.4.1.	Difratometria de Raios-X (DRX)	. 37
	4.4.2.	Análise Térmica (TG)	. 38
	4.4.3.	Absorção Atômica	. 38
	4.4.4.	Ressonância Magnética Nuclear no estado solido com rotação	no
	ângulo n	nágico	. 39
	4.4.4.	1. Núcleo ²⁹ Si	. 39
	4.4.4.2	2. Núcleo ²⁷ Al	. 39
	4.4.5.	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada	de
	Fourier ((FTIR)	. 39
	4.4.6.	Espectroscopia Eletrônica com Reflectância Difusa na Região	do
	UV-Vis (DRS-UV-vis)	. 41
	4.4.7.	Microscopia eletrônica.	. 41
	4.4.7.	1. Varredura (MEV)	. 41
	4.4.7.2	2. Trasmissão (MET)	. 42
	4.4.8.	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).	. 42
	4.4.9.	Viscosidade dos Compósitos	. 42
5.	Result	ados e discussões	.43
5.	.1. Mag	gadiita	. 43
	5.1.1.	Difratometria de raios-X.	. 43
	5.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura	. 57
	5.1.3.	Análise elementar.	. 59
	5.1.4.	Termogravimetria	. 60
	5.1.5.	Ressonância Magnética Nuclear com rotação no ângulo mág	jico
	(MAS-N	MR)	. 63
	5.1.5.	1. Núcleo ²⁹ Si	. 63
	5.1.5.2	2. Núcleo ²⁷ Al	. 65

9.	Biblio	grafia1	20
8.	Anexo	os1	19
7.	Perpe	ctivas Futuras1	18
6	.3. Na	nocompósitos 1	17
6	.2. AIF	PO-kanemita1	16
6	.1. Ma	igadiita 1	15
6.	Concl	usões1	15
	5.3.3.	Conclusões Parciais 3 1	14
	5.3.2	.2. Polimerização in <i>situ</i> 1	02
	5.3.2	.1. Mistura no Estado Fundido	99
	5.3.2.	AIPO-kanemita	99
	5.3.1	.2. Poliestireno	97
	5.3.1	.1. Poliamida-6	94
	5.3.1.	Magadiita	94
5	.3. Na	nocompósitos	94
	5.2.7.	Conclusões Parciais 2.	93
	Fourier	(FTIR).	90
	5.2.6.	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada	de
	525	DBS LIV-Vis	87
	524	Termogravimetria (TG)	86
	5.2.2.	Analise Elementar CHN.	84
	5.2.1.	A síntese de AIPO-kan e das [M]-AIPO-kan.	80
5	.2. AIF	PO-kanemita	80
	5.1.7.	Conclusões Parciais 1.	79
	Fourier	(FTIR)	66
	5.1.6.	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada	de

CAPÍTULO 1

1. Materiais Lamelares.

O crescimento de cristais em direções preferenciais pode originar estruturas 2D formadas pelo empilhamento de lâminas ou lamelas, originando os chamados materiais lamelares, que podem ser encontrados na natureza ou preparados em laboratório através de diversos tipos de sínteses, inclusive as hidrotérmicas. A Figura 1 ilustra uma simplificação da estrutura deste tipo de material.



Figura 1: Representação da estrutura de um material lamelar.

Na Figura 1 é possível identificar duas regiões neste tipo de material, uma é a estrutura cristalina da lamela e a outra é o espaço interlamelar. A simplicidade desta representação estrutural não pode ser comparada a variedade da estrutura cristalina das lamelas já que a diversidade composicional encontrada é bastante ampla. Os materiais lamelares podem ser formados pela conexão de octaedros e/ou tetraedros de grupos como [SiO₄], [AlO₄]⁻ e [PO₄]⁺, dando origem a silicatos¹, aluminossilicatos² e aluminofosfatos³. As diferentes combinações e compartilhamentos entre vértices, faces e arestas destes polígonos originam diversos tipos de estruturas, como ilustra a Figura 2.



Figura 2: Representação da estrutura da montmorilonita⁴ (A) e da kanemita⁵ (B).

A Figura 2 mostra dois tipos de estruturas que podem ser encontradas na natureza, mas com lamelas com arranjos cristalinos bastante diferentes. Enquanto a Figura 2A mostra lamelas formadas por tetraedros de silício separados por octaedros de alumínio, a Figura 2B possui apenas tetraedros de silício diretamente ligados entre si. Uma outra característica verificada nas representações da Figura 2 é a existência de cátions localizados no espaço interlamelar.

As aplicações dos materiais lamelares se baseiam na modificação da composição da estrutura via substituição isomórfica e também na troca catiônica e do ancoramento de moléculas no espaço interlamelar, sendo que estes materiais podem ser empregados em diversas áreas, tais como: química ambiental, para a remoção de metais pesados⁶; catálise, sendo empregado como suporte ou como catalisador⁷; química analítica, sendo empregado na produção de sensores; síntese, onde é utilizado como reagente para a produção de peneiras moleculares^{8,9}; e para a produção de compósitos polímero-silicato lamelar¹⁰, para citar somente alguns exemplos.

1.1. Magadiita.

A magadiita é um silicato lamelar hidratado encontrado na natureza em um lago alcalino no Quênia, o lago Magadi, que está situado numa planície denominada de Great Rift Valley¹¹, cuja localização é dada numa região de encontro de duas placas tectônicas diferentes, a africana e a arábica. A Figura 3 mostra a localização do lago no continente africano.



Figura 3: Localização do lago Magadi.

As placas que compõe a crosta terrestre em um determinado momento podem bloquear o fluxo de magma na qual "flutuam" e causar o seu afloramento, que por sua vez causa a separação entre estas placas (do inglês *rifting*). O processo de rifting das placas tectônicas é parte do processo pelo qual ocorre a formação de oceanos, mas que em seu estágio inicial forma longas planícies que com o passar do tempo são invadidas pela água. Antes de estas planícies possuírem conexão com os oceanos o fluxo de magma que aflora acaba confinado¹² o que causa o acúmulo de resíduos vulcânicos na região que provocam o aumento do pH da água para valores entre 9,6-10¹¹. De fato, o nome Magadi é originário do dialeto bantu e significa soda sendo o lago formado, quase que na totalidade, por carbonato de sódio sólido.

A estrutura cristalina da lamela da magadiita ainda não foi determinada, mas a composição da cela unitária é Na₂Si₁₄O₂₉•9H₂O, sendo este material livre de alumínio. Alguns autores, analisando espectros de infravermelho, sugerem que na estrutura da magadiita são encontrados anéis de 5 membros, semelhantes aos encontrados nos zeólitos mordenita e ZSM-5, o que explica a facilidade de se

converter o material lamelar numa estrutura 3D¹³ e também da síntese de alguns zeólitos apresentar contaminações por magadiita¹⁴.

1.1.1. A Família dos Silicatos Hidratados Lamelares.

A magadiita é um dos materiais que compõe a família dos silicatos lamelares hidratados. Estes compostos podem ser encontrados na natureza, ou sintetizados por síntese hidrotérmica. As principais características dessa classe incluem a resistência a ácidos, intercalação e troca iônica.

A Tabela 1 mostra alguns destes silicatos e suas respectivas composições de celas unitárias:

Silicato	Cela Unitária	Estrutura
magadiita	$Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 9H_2O$	Indeterminada
kanemita	$NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$	Determinada
makatita	$Na_2Si_4O_{10} \cdot 5H_2O$	Determinada
keniaíta	$Na_2Si_{22}O_{45}\cdot 10H_2O$	Indeterminada
ilerita, octossilicato ou RUB-18	Na ₈ Si ₃₂ O ₆₄ (OH) ₈ · 32H ₂ O	Determinada

Tabela 1: Celas unitárias de alguns silicatos lamelares hidratados¹⁵.

Como mostrado na Tabela 1 apenas as estruturas da kanemita⁵, da makatita¹⁶ e do RUB-18¹⁷ foram determinadas devido a dificuldade em se obter cristalitos de tamanho razoável associada ao número reduzido de reflexões nos perfis de difração¹⁵. As fórmulas dos silicatos lamelares hidratados, de um modo geral, podem ser descritas como:

$$M_{2/n} \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

Nesta fórmula M são prótons, cátions alcalinos ou alcalino-terrosos e n é a valência de cada um; x varia entre 2 e 40; y varia entre 1 e 20. Para uma mesma

estrutura algumas pequenas variações nas proporções dos componentes podem ser obtidas, mas de maneira geral observa-se que para SiO₂/Na₂O¹⁵:

≈ 4 estrutura da makatita ou kanemita,

≈ 8-10 estrutura da ilerita,

- ≈ 10-20 estrutura da magadiita,
- ≥ 20 estrutura da keniaíta,

Como os cátions sódio interlamelares contrabalançam os grupos Si-O⁻ terminais da lamela se pode concluir que, quanto maior a razão SiO₂/Na₂O mais espessa será a lamela porque se a quantidade de Na₂O é semelhante a de SiO₂ indica que a maioria dos átomos de Si são d**e**Stipo -O⁻, ou seja, grupos terminais. Uma indicação desta diferença de espessura é claramente visualizada nos difratogramas de raios-X destes materiais, como mostra a Figura 4.



Figura 4: Difratogramas de raios-X para diferentes silicatos hidratados lamelares, traduzido de ¹⁵.

Os difratogramas da Figura 4 mostram que o tamanho da distância interlamelar *d* aumenta conforme aumenta a razão molar SiO₂/Na₂O e, como este valor é o somatório do tamanho do espaço interlamelar mais a espessura da lamela é razoável admitir que a lamela se torna mais espessa.

Outro exemplo que corrobora as informações de espessura da lamela obtidas por DRX é a análise da razão dos sítios Q⁴/Q³ obtida por ressonância magnética nuclear no estado sólido. Esta relação indica a proporção de quantos átomos de silício possuem ligações apenas com outros átomos de silício, compartilhando 4 oxigênios (ou vértices dos tetraedros), por quantos átomos de silício possuem ligados a si um grupo terminal, Si-O⁻ e, portanto, compartilhando apenas três oxigênios. Baseados nestes valores Schwieger et *al.*¹⁸ e Brandt et *al.*¹⁹ propuseram que as estruturas destes silicatos são constituídas pela combinação camadas de makatita, como mostra a Figura 3.



Figura 5: Modelos estruturais dos silicatos hidratados lamelares, traduzido de ¹⁵.

Os modelos apresentados pela Figura 5 mostram as estruturas propostas para a série de silicatos hidratados e se pode verificar de que modo os tetraedros de SiO₂ estão conectados entre si, mas vale ressaltar que como as estruturas ainda não estão completamente determinadas o modo como as lamelas de makatita são empilhados ainda apresentam discrepâncias na literatura como, por exemplo, no caso da magadiita onde vários tipos de empilhamento são propostos.

1.1.2. Síntese dos Materiais Lamelares.

A cristalização de um silicato lamelar passa por diversos estágios: envelhecimento do gel, incubação, nucleação e crescimento e um período de estabilidade. Se a síntese for interrompida neste estágio a estrutura obtida será cinética, ou seja, ocorrerá a formação do material que consiga se cristalizar com maior rapidez nas condições de síntese. Em contrapartida, se a reação não for interrompida durante a fase de estabilidade pode ocorrer a recristalização do material previamente formado para estruturas mais estáveis, como a tridimita, a cristobalita e o quartzo. Neste caso o produto formado não será cinético e sim termodinâmico. Em suma, os materiais que apresentam alguma reatividade não são os termodinâmicos e sim os cinéticos e, portanto, as condições de formação de cada estrutura específica devem ser controladas já que diversos fatores influenciam as etapas de cristalização, tais como: temperatura, pressão, composição do gel de síntese (como mostrado na Figura 4), tempo de tratamento, dentre outras¹⁵.

Os materiais mais usados na síntese de silicatos são uma mistura de M₂O (onde M é um cátion alcalino ou alcalino terroso, em geral), SiO₂ e H₂O. A concentração de Na₂O e H₂O determina a alcalinidade do meio reacional e, portanto, a taxa de dissolução da sonte de sílica usada, e nucleação e o crescimento do cristal. Como discutido anteriormente quanto menor a quantidade de Na₂O mais condensada será a estrutura obtida, mas como silicatos são solúveis em meio alcalino a quantidade de material obtido será menor ¹⁵.

A fonte de metal alcalino usado para tornar o meio alcalino e promover a dissolução da fonte de sílica pode influenciar a estrutura final porque altera as SBU's que podem ser formadas, como mostrados por Hendricks *et al.*²⁰, que estudou as espécies de silicato formadas na presença de Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ e Cs⁺.

A quantidade da fonte de sílica usada durante a síntese também influencia a estrutura formada, como mostrado por Wang *et al.*²¹, que demontraram que apenas com esta variação é possível obter as estruturas: amorfa, magadiita, e uma mistura de magadiita com material amorfo.

A fonte de sílica usada para a síntese de materiais lamelares é outro fator que influencia a estrutura formada, obtendo-se o octossilicato quando se utiliza sílica coloidal ou a kanemita quando se utiliza a sílilca gel ¹⁵.

Um fator de extrema importância na cristalização de silicatos é a temperatura na qual a síntese será feita, como mostram os estudos de Wang *et*

*al.*²¹ que obtiveram, a partir de um gel de mesma composição química e submetido ao mesmo tempo de tratamento hidrotérmico, uma estrutura amorfa quando a reação se procedeu a 150 °C; a magadiita quando a temperatura foi de 170 °C e uma mistura de magadiita, kenyaita e cristobalita quando a reação foi feita a 180 °C.

Um método de se acelerar a cristalização de um determinado produto é a introdução de "sementes" antes do tratamento hidrotérmico. Este processo consiste na adição de uma pequena quantidade, previamente sintetizada, da estrutura de interesse. A diminuição do tempo de cristalização foi mostrada na literatura ²².

Pastore *et al.* ²³ mostraram a síntese da magadiita intercalada com surfactantes com o uso de metassilicato de sódio e ácido nítrico. Quando se utiliza um cátion alquilamônio (CTA⁺, cetiltrimetilamônio) há a formação da magadiita, mas se um cátion fosfônio é introduzido ao invés do cátion CTA⁺ a magadiita não é mais formada, ocorrendo a formação de uma mistura de quartzo. Se um surfactante de cadeia orgânica menor é utilizado há a formação de uma peneira molecular, o MCM-41 (um silicato tridimensional), ao invés de um material bidimensional, a magadiita. A formação do MCM-41 é observada em mais duas situações neste trabalho: se a fonte de sílica é substituída por silicato de tetrametilamônio; se o ácido nítrico é substituído por ácido clorídrico, fluorídrico ou acético.

1.1.3. A Substituição Isomórfica e a Geração de Acidez.

Os tetraedros que constituem a estrutura dos silicatos são constituídos por átomos T (onde T = Si, Al, P, geralmente) localizados no centro e os átomos de oxigênio nos seus vértices. Os átomos T podem ser substituídos por vários outros elementos e originar diferentes sítios ativos como, por exemplo, sítios redox quando a substituição é feita por metais de transição, ou sítios ácidos, quando a substituição se dá por átomos T com números de oxidação diferentes daqueles da matriz, como no caso da inserção de Al³⁺ no lugar de Si⁴⁺. A Figura 6A mostra uma

rede com apenas por átomos de silício e a Figura 6B a mesma estrutura após a substituição isomórfica de silício por alumínio.



Figura 6: Estrutura de uma rede puramente silícica (A) e após a substituição isomórfica com Al³⁺ (B).

Um átomo de silício na sílica com carga formal +4 que compartilha quatro átomos de oxigênio origina um tetraedro de carga zero, Figura 6A. Em contrapartida o alumínio, de carga +3, que também compartilha quatro oxigênios em uma substituição isomórfica, dá origem a um tetraedro de carga -1, Figura 6B. Por este motivo a estrutura cristalina do aluminossilicato necessita de cátions para neutralizar esta diferença de carga imposta pela substituição isomórfica; os geralmente utilizados são cátions alcalinos ou alcalino-terrosos. A posterior troca iônica destes cátions por H⁺ gera um material com acidez de Brönsted e a Figura 7 ilustra este sítio ácido, denominada de hidroxila em ponte, em um aluminossilicato.



Figura 7: Representação de uma hidroxila em ponte, Si(OH)M³⁺, adaptado de ²⁴.

A substituição isomórfica deve ser feita de modo a evitar ou minimizar a formação de espécies extra-rede do átomo introduzido, pois neste caso as propriedades inseridas com a troca de átomos não são aproveitadas em todo o seu potencial e podem ser mascaradas pelas características dos óxidos ocluídos. Os materiais em que a substituição é realizada via tratamento pós-síntese isto é,

ancoramento de espécies metálicas à estrutura das lamelas, em geral, apresentam características diferentes daqueles produzidos com oclusão do heteroelemento durante a síntese. Observa-se, por exemplo, colapso parcial da estrutura²⁵, diminuição da área superficial, menor volume de poros e sítios ácidos não previstos²⁶, indicando que este tipo de tratamento deve ser evitado, quando possível.

As propriedades advindas da substituição isomórfica dependem da quantidade de átomos que foram trocados e de como estes átomos se encontram na estrutura cristalina porque a acidez de um sítio que varia inversamente à quantidade de alumínio devido ao efeito "next nearest neighbor (NNN)". A regra de Lowenstein que proíbe o compartilhamento de tetraedros onde o átomo T é um alumínio, portanto todos os vizinhos deste alumínio serão átomos de silício e a acidez do material depende de quem é o "próximo vizinho" deste átomo de silício. Como o silício é um átomo mais eletronegativo do que o alumínio a introdução deste último causa uma diminuição na eletronegatividade do sítio ^{27,28}. Para que a estrutura doe um H⁺ ela deve receber um elétron, o que será tanto mais difícil quanto maior for a quantidade de alumínio introduzida devido a menor eletronegatividade deste elemento. Portanto se pode admitir que quanto mais isolado estiver um tetraedro de alumínio de outros de mesma espécie menor será o número de NNN's e, portanto, mais ácido será este sítio, mas em contrapartida o número de sítios ácidos neste material é menor. Em suma, em um aluminossilicato a acidez é diretamente proporcional à razão molar Si/Al no material, mas a quantidade de sítios é inversamente proporcional à esta mesma razão. Portanto a substituição isomórfica que visa a criação de novos sítios ativos deve evitar a formação de óxidos do átomo que será introduzido a fim de minimizar o efeito NNN e maximizar a acidez do sítio gerado. Por este motivo a simples extração de um material natural para uso comercial em reações catalíticas oferece desvantagens em relação a um material com substituição isomórfica feita de modo controlado porque a composição química de um material natural varia muito, mesmo quando retirado de um mesmo local, e com isto não se pode ter um controle fino das suas propriedades, como mostra a Tabela 2.

Procedência	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)
EUA ²⁹	43,98	38,54	1,12	2,34
Argentina ²⁹	52,45	31,94	2,31	0,17
Hungria ³⁰	81,59	12,10	0,07	-
Eslováquia ³⁰	46,97	36,32	0,37	0,05
Austrália ³⁰	46,97	38,12	0,17	0,01
Brasil A ^{a 31}	90,9	5,3	0,7	0,2
Brasil B ^{b 31}	80,8	6,0	8,6	0,1
Brasil C ^{c 31}	82,6	11,7	0,6	0,6
Brasil D ^{d 31}	47,4	35,3	0,9	0,6

Tabela 2: Percentual dos principais óxidos encontrados na Kaolinita em diferentes sítios de extração.

^{a, b} Amostras provenientes do mesmo sítio porém com profundidades diferentes ^{c, d} Amostras de sítios diferentes entre si e também de "a" e "b".

Através dos dados da Tabela 2 se pode notar que a composição das diferentes kaolinitas pode variar desde um material com percentuais SiO₂/Al₂O₃ próximos de 1, como no caso da jazida dos EUA, até materiais quase que puramente silícicos, como no caso da jazida brasileira (sítio A). Este mesmo sítio apresenta uma menor quantidade de sílica quando a Kaolinita é extraída de uma maior profundidade (sítio B), sendo esta diferença substituída quase que na totalidade por Fe₂O₃. No Brasil ainda podem ser encontrados materiais com baixos percentuais SiO₂/Al₂O₃ (sítio D). Apesar das diferenças apontadas anteriormente, nem sempre diferentes sítios apresentam diferentes composições, como nos casos das jazidas da Eslováquia e da Austrália, que possuem aproximadamente a mesma composição química.

Os resultados mostrados pela Tabela 2 mostram claramente que não há como se obter um padrão de comportamento da composição química de um material em função da sua localização já que jazidas no mesmo local apresentam

composições distintas e jazidas de continentes diferentes podem conter materiais bastante semelhantes.

O uso de silicatos lamelares na produção de estruturas 3D é bastante conhecido, diversas estruturas zeolíticas já foram sintetizadas a partir da magadiita e também da kanemita. Um problema encontrado neste tipo de síntese é que o elemento que gera o sítio ácido no lamelar geralmente não é transferido para a estrutura do material final, o que pode ser um problema visto que a modulação da acidez é específica para a reação na qual o sólido será empregado.

A síntese de aluminofosfatos microporosos, conhecidos como CAL (Campinas-ALessandria) também é relatada na literatura⁸, as micrografias de varredura dos sólidos produzidos mostram que os cristais parecem ser formados pelo empilhamento de lamelas, o que pode ser uma vantagem em reações catalíticas já que os sítios do material se encontram mais disponíveis³².

Os sítios ácidos presentes em metalossilicatos e elementossilicatos podem ser aproveitados em diversas reações, tais como: conversão de metanol a olefinas³³, craqueamento³⁴, alquilações³⁵, acetilações³⁶, dentre outras. O ajuste da acidez de um material pode ser feito com a variação do elemento a ser introduzido via substituição isomórfica porque esta propriedade depende da doação do H⁺ para a base de Brönsted que, por sua vez, depende entre vários fatores, do ângulo formado entre a ligação Si-O-M. A natureza do cátion M³⁺ que forma o cluster Si(OH)M tem influência no ângulo da ligação pois ocorre a variação da eletronegatividade e dos comprimentos de ligação³⁷. É sabido que a acidez de um sítio diminui na ordem Si(OH)AI > Si(OH)Ga > Si(OH)Fe >> Si(OH)B > Si(OH)³⁸, esta informação é importante no design de um catalisador visto que a acidez necessária para uma determinada reação varia na ordem: craqueamento o oligomerização > isomerização da cadeia > isomerização da dupla ligação³⁹.

Diversas técnicas buscam avaliar a acidez e a quantidade de cada sítio presente em um determinado sólido, geralmente através do monitoramento do comportamento de uma molécula-sonda básica adsorvida no material. As técnicas mais empregadas nesta caracterização são a dessorção termoprogramada (TPD) e a espectroscopia na região do infravermelho. Comparativamente a análise

espectroscópica oferece vantagens em relação à técnica termogravimétrica já que apenas no primeiro caso a distinção do tipo de sítio ácido (Brönsted ou Lewis) é possível de ser feita. O primeiro artigo a explorar a caracterização de catalisadores com a monitoração do CO adsorvido via espectroscopia no infravermelho foi publicado por Einschens *et* al.⁴⁰, em 1954, cerca de 30 anos depois de Eugène Houdry ter iniciado seus trabalhos na produção de catalisadores que visavam o aumento da produção de gasolina⁴¹, e cerca de 15 anos antes da faujasita ser introduzida na indústria petroquímica²⁴. A otimização dos catalisadores já existentes ainda é importante, pois se estima que para o consumo do primeiro trilhão de barris de petróleo foram necessários 125 anos e, para o segundo trilhão, apenas 30 anos serão suficientes⁴².

As moléculas-sonda básicas mais utilizadas na caracterização da acidez de um sólido são a piridina, a amônia e o CO. A alta basicidade das duas primeiras impede que a distinção entre sítios de diferentes graus de acidez seja feita, já que estas se ligam a todos os sítios ácidos, sejam fortes ou fracos. Por outro lado o CO é uma base mais fraca, o que permite a distinção dos diferentes sítios, mas torna necessária a realização das medidas em baixas temperaturas, a fim de estabilizar a fraca interação entre as duas espécies²⁴.

A análise quantitativa dos sítios de Lewis e Brönsted pode ser feita através das medidas de adsorção de moléculas-sonda, como demonstrado por Emeis⁴³ que monitorou a adsorção de piridina em diferentes estruturas zeolíticas.

1.1.3.1. Geração de acidez na magadiita.

Poucos autores tentaram promover a formação de sítios ácidos na magadiita através da substituição isomórfica com alumínio. Os resultados obtidos mostram que esta substituição não é trivial, apresentando vários problemas como, por exemplo, a lixiviação do alumínio após a troca iônica com HCl⁴⁴ e a não incorporação do alumínio na estrutura, sendo este detectado apenas como impureza presentes na fonte de sílica⁴⁵. Schwieger et *al* conseguiram incorporar quantidades maiores de alumínio, mas para isso houve o aumento expressivo do
tempo de tratamento hidrotérmico, que passou de 3 para até 20 dias, dependendo de quanto alumínio foi adicionado ao gel de síntese⁴⁶. O único trabalho a apresentar resultados satisfatórios para esta substituição é o publicado por Zebib et *al.* ⁴⁷ que descreveu a síntese do LRS-1, um material produzido a partir da alumínio-magadiita. Neste caso os autores não mostram o difratograma de raios-X do precursor do LRS-1 e também o tratam a 700 °C, temperatura na qual pode ocorrer a formação de quartzo⁴⁸, mas apesar destes problemas a quantidade de alumínio presente no material final é aproximadamente aquela introduzida no gel de síntese.

1.2. AIPO-kanemita.

Em 1997 Cheng *et al.* ⁴⁹ relataram a síntese de um material lamelar formado pela alternância de tetraedros de [AlO₄]⁻ e [PO₄]⁺ que já possui cadeias orgânicas nos seu espaço interlamelar, evitando assim a necessidade de uma posterior modificação para torná-lo mais hidrofóbico. A estrutura cristalina da lamela deste material é similar a de um silicato natural, a kanemita, já descrita na seção 1.1.1; este material será denominado de AlPO-kanemita ou AlPO-kan neste trabalho. A estrutura cristalina da lamela da AlPO-kanemita pode ser visualizada na Figura 8.

A Figura 8a mostra que os tetraedros de alumínio e fósforo que compõe a estrutura da AIPO-kanemita se organizam de forma a formarem anéis de 6 membros. A Figura 8b mostra que todos os átomos formadores de estrutura apresentam uma ligação terminal T-O⁻ (T= AI ou P), o que torna a lamela extremamente fina e é mais uma característica que pode auxiliar este material na formação de nanocompósitos já que a espessura reduzida aumenta ainda mais a área de contato com o polímero, fator importante na formação deste tipo de material e que será mais bem descrito no Capítulo 2. Outra característica importante na formação de nanocompósitos que a AIPO-kan possui e que será abordada no Capítulo 2 é o caráter hidrofóbico do espaço interlamelar. Estas duas

características tornam este aluminofosfato um bom candidato para a produção de nanocompósitos.



Figura 8: Estrutura da AIPO-kanemita⁴⁹ observado perpendicularmente (a) e paralelamente (b) à lamela.

CAPÍTULO 2

2. Nanocompósitos.

2.1. Polímeros.

Em 2006 o faturamento da indústria de plásticos brasileira essencialmente triplicou quando comparada aos valores de 2001⁵⁰, seguindo a tendência mundial de consumo deste material, que passou de 5 milhões de toneladas nos anos 50 para 100 milhões de toneladas⁵¹ atualmente. O alto consumo se deve aos diversos setores da indústria que o utilizam, como mostra a Figura 9.



Figura 9: Distribuição dos usos de polímeros no Reino Unido⁵¹.

A taxa de consumo de polímeros cresce 4% ao ano na Europa; um reflexo deste crescimento está na introdução de polímeros no mercado de *commodities* e quase-*commodities*, que são produtos básicos e de amplo consumo⁵¹.

De acordo com Hemais⁵² a quantidade de polímeros utilizada nos automóveis passou de 27 Kg nos anos 70 para 150 Kg em 2005. As características que permitem este alto uso na indústria automobilística e também nas demais áreas são a resistência à corrosão, redução de peso,

processabilidade, baixa permeabilidade, flexibilidade, resistência mecânica, térmica e química, transparência, resistência a radiação UV, entre diversas outras.

Apesar de possuírem diversas vantagens em relação aos materiais tradicionais os polímeros ainda apresentam algumas desvantagens como a inflamabilidade e a baixa resistência ao impacto. Um método para resolver estes problemas é a adição de um material de reforço à matriz polimérica, formando materiais denominados compósitos.

2.2. Compósitos.

Compósitos são materiais formados pela mistura de dois ou mais componentes e que apresentam características superiores quando comparados aos precursores isolados. Além da melhora das propriedades pré-existentes nos materiais isolados os compósitos ainda apresentam propriedades totalmente novas. Em geral os componentes são uma matriz, que normalmente é um polímero ou uma resina e um material de reforço, ou carga, que pode ser constituído de fibras vegetais, silicatos lamelares, argilas, dentre outros⁵³.

A natureza é repleta de compósitos dos mais variados tipos: a madrepérola, formada por um biopolímero e aragonita (CaCO₃), que é 1000 vezes mais dura que os materiais isolados⁵⁴; a madeira, formada por lignina e fibras de celulose⁵⁵; os ossos, formados por colágeno e hidroxiapatita⁵⁵, que sem a fase mineral seriam moles e sem sustentação enquanto que sem colágeno seriam duros, porém muito quebradiços.

Compósitos artificiais são produzidos através de polímeros juntamente com as mais variadas cargas como, por exemplo, grafite, calcogenetos metálicos, fosfatos metálicos, hidróxidos duplos lamelares, argilas e silicatos lamelares⁵⁶. Quando um compósito é produzido com silicatos lamelares eles recebem o nome de compósitos polímero-silicato lamelar, PLS (*Polymer Layered Silicate*).

O estudo sobre o uso de materiais lamelares como aditivos em polímeros vem crescendo ao longo dos últimos anos, conforme mostra a Figura 10.



Figura 10: Quantidade de artigos publicados sobre nanocompósitos e materiais lamelares. * dados até novembro 2009. Fonte: Web of Science. palavras chave: *"layered*" e *"polymer*".

A Figura 10 mostra o claro aumento no interesse da comunidade científica por compósitos do tipo polímero-materiais lamelares já que houve um crescimento exponencial no número de artigos publicados a cada ano sobre este assunto. Os dados são iniciados em 1987, pois, neste ano, ocorreu a publicação do primeiro artigo sobre a melhora das propriedades de um polímero quando misturados a um material lamelar⁵⁷; uma pesquisa sobre patentes, no mesmo assunto e período, fornece mais de 714 entradas ^{58,59}.

2.3. Nanocompósitos.

Em 1987 pesquisadores da Toyota publicaram a síntese de um compósito que continha nylon-6 com pequenas frações de montmorilonita⁵⁷. A mistura deste polímero com um material lamelar organofílico feito por Kojima *et al.*⁶⁰ produziu um compósito que apresenta o dobro do módulo de tensão e uma resistência 50% maior, quando comparado ao polímero puro.

O alto desempenho atribuído a compósitos do tipo PLS advém do fato de que o silicato, que é organizado na forma de lamelas de tamanho nanométrico,

possui uma alta área de contato com a matriz polimérica, conforme demonstra a Figura 11.



Figura 11: Área interfacial de diferentes cargas, adaptado de ⁶¹.

Os dados da Figura 11 mostram que os materiais que apresentam os menores fatores de forma, I/d, ou seja, os que possuem as maiores áreas de contato com a matriz do compósito, são justamente os materiais lamelares visto que a proporção entre a área das lamelas e sua altura é bastante pequena. As fibras de vidro, uma das cargas mais comuns na indústria, têm um fator de forma quatro ordens de grandeza maior que os silicatos lamelares.

2.3.1. Métodos de Preparação de nanocompósitos PLS.

Os métodos de preparação de nanocompósitos PLS (deste ponto em diante chamados apenas de nanocompósitos) sendo os mais utilizados os seguintes ⁵⁶:

 Mistura no estado fundido - Consiste na fusão do polímero e a subseqüente adição do material lamelar. Nessas condições as cadeias poliméricas podem migrar para o espaço interlamelar produzindo assim compósitos esfoliados ou intercalados. Nesta técnica não há a adição de solvente. Este tipo de processo normalmente é utilizado para polímeros que apresentem condições severas de preparação tais como alta pressão e/ou temperatura que podem levar ao colapso estrutural do material lamelar caso ele esteja presente já na polimerização.

• Polimerização *in situ* - Nesta técnica o material lamelar é intumescido com o monômero líquido e então a polimerização ocorre nas lamelas já intercaladas sendo induzida por calor, radiação ou pela adição de um iniciador. Esta técnica pode ser utilizada em processos de polimerização mais brandos, garantindo assim a integridade das lamelas ao final da reação.

Após sua preparação os compósitos obtidos podem ser de três tipos, mostrados na Figura 12.



Figura 12: Diferentes tipos de estruturas de compósitos. (a) Fases separadas (microcompósito); (b) Intercalado (nanocompósito) e (c) Esfoliado (nanocompósito)⁵⁶.

2.3.2. Problemas na Preparação.

A intercalação de uma substância em outra depende fortemente da interação apresentada pelas fases. Esta afirmação representa a maior barreira na 20

produção de nanocompósitos porque, como mostrado na seção 1.3, os silicatos lamelares possuem cátions alcalinos interlamelares, que normalmente se encontram hidratados, conferindo características de hidrofilicidade ao material. Em contrapartida os polímeros mais utilizados (as *commoditites* descritas na seção 1.1) são formados por longas cadeias orgânicas, resultando em estruturas de elevado grau hidrofóbico. Com base nestas informações fica claro que a tentativa de mistura destes materiais sem qualquer modificação dificilmente será possível, ainda que a intercalação de um polímero no espaço interlamelar seja um processo espontâneo, já que a perda de entropia devido ao confinamento das cadeias poliméricas é compensada pelo aumento da entropia associada com o aumento da liberdade conformacional das cadeias de surfactantes, causada pelo aumento do espaço interlamelar⁶².

Na tentativa de se contornar este problema a técnica mais utilizada é o uso de compatibilizantes orgânicos no material lamelar visando o aumento da hidrofobicidade, sendo que a troca iônica com cátions alquilamônio é a mais utilizada, mas podem ainda ser encontrados compatibilizantes de cátions imidazólio e fosfônio. A diversidade de cadeias orgânicas encontradas em cada uma dos tipos de compatibilizantes é bastante ampla, variando-se o comprimento da cadeia e os substituintes laterais⁶³.

2.4. Retardantes de chama

Os retardantes de chama são responsáveis por 27% da indústria de aditivos e são os compostos mais adicionados aos polímeros, sendo divididos em duas classes: retardantes aditivos e retardantes reativos. A primeira parte se refere aos materiais que interagem fisicamente com a matriz polimérica enquanto a segunda diz respeito àqueles compostos adicionados durante o processo de polimerização sendo, podendo ser quimicamente ligados а matriz. Independentemente da classe a qual pertencem os materiais retardantes de chama podem atuar em diversos estágios do ciclo de degradação termo-oxidativa de um material polimérico, como descrito na Figura 13⁶⁴.



Figura 13: Ciclo de decomposição térmica de polímeros. ⊗ indica onde um retardante de chama pode atuar.

A Figura 13 descreve o ciclo de eventos que ocorrem durante a decomposição térmica de um polímero (ou de um polímero em um compósito). O aquecimento provoca a degradação da matéria orgânica que forma, dentre outros produtos, gases inflamáveis que alimentam a chama. A queima destes gases libera mais calor e dá origem a um ciclo auto-sustentável enquanto houver matéria orgânica a ser decomposta. Os símbolos ⊗ indicam processos que podem ser retardados/evitados com a adição de materiais retardantes de chama, processos os quais estão descritos a seguir:

*Processo 1:*O material retardante de chama impede a degradação da matéria orgânica, impedindo a formação de compostos voláteis.

*Processo 2:*Neste caso ocorre a degradação térmica do polímero mas os produtos formados não são inflamáveis.

*Processo 3:*A formação de compostos combustíveis é possível neste caso mas o seu acesso a chama é dificultado/impedido pelo retardante de chama.

*Processo 4:*O calor liberado pela decomposição da matéria orgânica é absorvido pelo retardante de chama o que impede ou minimiza a continuidade do processo.

Atualmente os aditivos utilizados como retardantes de chama são baseados praticamente em substâncias contendo boro, alumínio, fósforo, antimônio, cloro e bromo, sendo que nitrogênio e silício também podem conferir um certo grau de retardamento de chama. Os compostos formados com os elementos acima podem ser divididos em classes, exemplificadas a seguir:

• Hidróxidos Inorgânicos.

Um dos mais importantes retardantes de chama devido ao seu baixo custo, toxicidade e facilidade de manuseio. O material mais utilizado que pertence a esta classe é o triidróxido de alumínio (ATH) e é adicionado em quantidades de cerca de 50% em massa para que os efeitos de retardamento de chama sejam significativos. Este material atua como barreira para o calor impedindo que o polímero atinja a temperatura de decomposição porque, durante seu aquecimento, ocorre a formação de alumina anidra e a eliminação de água, um processo endotérmico, que pode retirar calor dos produtos em decomposição e mantê-los abaixo da temperatura de ignição. A água eliminada também "dilui" os gases combustíveis provenientes da decomposição do polímero e os óxidos formados diminuem a transferência de calor. A equação de decomposição do ATH se encontra na reação 1⁶⁴.

$$2AI(OH)_3 \rightarrow AI_2O_3 + 3H_2O \tag{1}$$

A decomposição de 1g de ATH pode retirar 1kJ de calor do sistema, mas esta reação ocorre em cerca de 300 °C, temperatura na qual a matriz ainda não começou, ou está iniciando a decomposição. Por este motivo a adição de grandes quantidades de ATH é necessária para que o retardamento de chama seja satisfatório. Esta grande quantia degrada as propriedades mecânicas e a

durabilidade do polímero e, por este motivo, o ATH é usado em menores quantidades juntamente com retardantes de chama halogenados⁶⁴.

• Compostos Halogenados.

Compostos halogenados para retardamento de chama podem ser tanto aditivos quanto reativos, sendo copolimerizados diretamente na estrutura do polímero ou misturados fisicamente com este. Compostos orgânicos halogenados são geralmente usados em conjunto com compostos de fósforo e óxidos metálicos, especialmente óxido de antimônio⁶⁴.

Durante a decomposição dos compostos halogenados, geralmente brometos e cloretos, ocorre formação de radicais X· (X = Cl ou Br) que reagem com o polímero liberando HX. Estes ácidos impedem a propagação de radicais provenientes da decomposição dos polímeros porque reagem com os radicais formados H· e OH·, que são extremamente reativos. Um outro efeito a ser levado em conta é que compostos aromáticos halogenados favorecem a formação de coque⁶⁴, que retira calor do polímero.

Compostos bromados pode provocar doenças na tireóide mas este ainda continua sendo o material mais utilizado como aditivo para retardamento de chama.

• Óxidos de Antimônio.

Quando usados com materiais não halogenados o Sb₂O₃ não é um bom retardante de chama, mas quando usado, por exemplo, em resinas bromadas, sua capacidade de retardar a chama é potencializada. A decomposição térmica deste óxido em presença de haletos leva a formação de oxi-haletos e água que, como descrito anteriormente, já diminuem a temperatura do sistema. Os oxi-haletos formados continuam a se decompor via uma série de reações que regeneram o Sb₂O₃ e formam tri-haletos de antimônio que, por sua vez, retiram radicais H·

liberando HCI. Os oxi-haletos de antimônio formados durante o aquecimento do óxido de antimônio estão no Esquema 1⁶⁴.

$$\begin{array}{rl} Sb_{2}O_{3}\ _{(s)}\ +\ 2HCl\ \rightarrow\ 2SbOCl\ _{(s)}\ +\ H_{2}O\ _{(g)}\\ \\ 5SbOCl\ _{(s)}\ \rightarrow\ Sb_{4}O_{5}Cl_{2}\ _{(s)}\ +\ SbCl_{3}\ _{(g)} \qquad (T\ =\ 247\ -282\ ^{o}C)\\ \\ 4Sb_{4}O_{5}Cl_{2}\ _{(s)}\ \rightarrow\ 5Sb_{3}O_{4}Cl\ _{(s)}\ +\ SbCl_{3}\ _{(g)}(T\ =\ 412\ -477\ ^{o}C)\\ \\ \\ 3Sb_{3}O_{4}Cl\ _{(s)}\ \rightarrow\ 4Sb_{2}O_{3}\ _{(s)}\ +\ SbCl_{3}\ _{(g)} \qquad (T\ =\ 477\ -567\ ^{o}C)\\ \end{array}$$

Esquema 1: Decomposição térmica do Sb₂O₃.

A equação global será:

 $Sb_2O_{3(s)}$ + 6HCl \rightarrow 2SbCl_{3(g)} + 3H₂O_(g)

O cloreto de antimônio formado retira radicais H. do sistema, de acordo com a reação:

$$SbCl_x + H \rightarrow SbCl_{x-1} + HCl$$

Neste caso também existe a desvantagem da eliminação de compostos tóxicos, como o HCI.

• Fósforo.

O fósforo pode ser utilizado em compostos orgânicos e inorgânicos para conferir retardamento de chama aos polímeros, tais como: fósforo vermelho, fosfatos solúveis em água, polifosfatos de amônio insolúveis, organofosfatos e fosfonatos, fosfinas, e organofosfatos halogenados.

Dois mecanismos de atuação são atribuídos a compostos fosforados: um consiste na formação de uma superfície vítrea que protege o polímero do oxigênio e do calor; e o outro com o fósforo atuando de maneira similar a dos compostos halogenados, retirando radicais H· e OH· que alimentam a degradação do material. Compostos fosforados também são misturados com outros materiais

para que a decomposição em conjunto provoque a formação de coque, que isola o sistema do calor. Para que isto ocorra são adicionados um material formador de coque (um poliol), um catalisador (um fosfato) e um material que libere gás durante sua decomposição (geralmente a base de nitrogênio). Este tipo de mistura não tem as desvantagens em relação à saúde apresentadas pelos materiais halogenados⁶⁴.

• Compostos nitrogenados.

Os compostos a base de nitrogênio mais utilizados são triazinas, isocianatos, uréia, guanidina, podendo ser usados em conjunto com materiais contendo fósforo na tentativa de se obter o retardamento de chama. A decomposição dos materiais citados pode levar a formação de N₂ ou amônia, que diluem os gases combustíveis provenientes da decomposição térmica dos polímeros ⁶⁴.

• Silício.

As mais diversas formas de materiais contendo silício foram exploradas como retardantes de chama: silicones, sílicas, organosilanos, silsesquioxanos e silicatos, mas independentemente dos compostos o mecanismo de atuação provavelmente se dá pelo depósito da fase inorgânica sobre o polímero, impedindo o contato direto deste com a chama ⁶⁴.

• Boro.

O ácido bórico e o bórax são freqüentemente usados juntos; o aquecimento destas substâncias provoca a liberação da água de hidratação, que causa o intumescimento do polímero e forma uma camada protetora de um material carbonáceo, que isola o restante da cadeia polimérica da fonte de calor. Somado a este efeito também se pode creditar o efeito de retardamento de chama

ao processo endotérmico de eliminação de água e a diluição dos gases combustíveis, já descritos anteriormente⁶⁴.

• Nanocompósitos polímero-silicato lamelar (PLS).

A mais promissora classe de retardantes de chama é constituída pelos materiais lamelares. O alto desempenho deste tipo de compostos é proveniente da alta área de contato entre o polímero e as lamelas. Esta característica também provoca uma diminuição na quantidade de material lamelar necessária para que as propriedades de retardamento de chama sejam consideráveis.

Uma evidência do alto desempenho deste tipo de compósito foi publicada por Bayer⁶⁵, que estudou a quantidade de calor liberado em dois sistemas: 1 - 65% ATH / 35% de acetato de etileno vinila (EVA); 2 - 60%ATH / 35%EVA / 5% de OMMT (OrganoModified Montmorillonite). Os valores obtidos para os dois sistemas são de 200 kW.m⁻² e 100 kW.m⁻², respectivamente. A análise do material carbonáceo formado mostra que aquele proveniente do sistema 2 é mais estável mecanicamente do que o do sistema 1. Outras comparações foram feitas pelo mesmo autor e, para que o sistema 1 libere apenas 100 kW.m⁻², é necessário que a quantidade de ATH seja de 78%, e por outro lado para que o sistema 2 libere 200 kW.m⁻² a quantidade de ATH pode ser reduzida para 45%.

Quando um compósito é aquecido, a parte polimérica amolece, permitindo que as lamelas migrem para a superficie e atuem como uma barreira, através do efeito labirinto, entre os gases formados pela decomposição e a chama, sendo este efeito mais pronunciado com uma melhor dispersão do polímero no espaço interlamelar. O resultado deste efeito é um retardamento da eliminação da matéria orgânica e a formação de um material carbonáceo isolante na superfície do polímero, que impede a propagação da chama. O mecanismo proposto por Zanetti *et.* al⁶⁶ para este mecanismo pode ser visualizado na Figura 14.



Figura 14: Mecanismo do retardamento de chama para compósitos PLS. 66

As etapas do mecanismo descrito pela Figura 14 mostram o efeito da adição de um material lamelar na degradação térmica de uma matriz polimérica. Após o processo de ignição a matéria orgânica começa a se decompor, formando gases que tem dificuldade em alcançar a interface compósito/chama porque as lamelas aumentam o caminho necessário para a eliminação deste gás. Este é o chamado efeito "labirinto". O desprendimento de gases forma então bolhas que "empurram" as lamelas para a superfície, na interface com a chama; o acúmulo de lamelas nesta região aumenta ainda mais a restrição de acesso dos gases de decomposição à chama ^{67,68}. A proximidade destes produtos de decomposição e a interação com as lamelas favorece a reação de desidrogenação oxidativa, que forma duplas ligações na matéria orgânica do compósito que, por sua vez, favorecem a formação de ligações cruzadas entre diferentes cadeias, originando uma estrutura isolante carvão/silicato lamelar. Este processo todo é evidenciado por medidas de termogravimetria realizadas em diferentes atmosferas, que serão discutidas posteriormente em conjunto com os resultados apresentados.

O processo de desidrogenação oxidativa (ODH) descrito na Figura 14 pode ser catalisado por metais de transição. Esta reação vem sendo estudada na produção de olefinas leves, que se transformam em carbono mesmo na presença de oxigênio; a atividade do catalisador depende do método pelo qual foi introduzido no material lamelar ⁶⁹

Como se pode notar os mecanismos de atuação dos retardantes de chama são praticamente reduzidos a dois modos: no primeiro a degradação deste retardante provoca a liberação de compostos que não alimentam a chama causando uma diminuição da temperatura e, por conseguinte, a desaceleração do processo de decomposição térmica dos polímeros. No segundo modo a degradação do retardante libera radicais livres e, como será visto adiante, a decomposição dos polímeros acontece principalmente pela cisão homolítica de algumas ligações que, portanto, também liberam radicais livres que continuam a degradar o polímero. A combinação dos radicais livres liberados pelo retardante de chama e pela decomposição do polímero provoca a formação de espécies menos reativas que não contribuem para degradação da cadeia polimérica.

3. Objetivos.

Como mostrado até agora as propriedades de um material dependem do controle fino da composição da lamela para criar sítios ácidos/redox em concentrações adequadas para os fins desejados.

Os objetivos deste trabalho se dividem em:

3.1. Magadiita.

Determinar a influência da presença e da quantidade de alumínio na estrutura, estabilidade térmica e acidez da magadiita, em comparação com o material sem alumínio.

Para a realização desta etapa foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia de síntese para a magadiita com diferentes quantidades de alumínio.

3.2. AIPO-kanemita.

Determinar a influência da natureza dos cátions alquilamônio e dos metais de transição no desempenho dos nanocompósitos (PP, EVA, PS) quanto ao efeito de barreira.

Para isto foi necessário desenvolver a síntese da AIPO-kanemita com dois diferentes cátions alquilamônio e com metais de transição, em diferentes concentrações.

4. Experimental.

4.1. Magadiita

4.1.1. Síntese da Na-magadiita²³.

Em um béquer de 100 mL pesou-se 12,1736g (0,057mol) de metassilicato de sódio (Nuclear, 28% SiO₂ : 29% Na₂O : 43% H₂O) e adicionou-se então 31,80 mL de água destilada e promoveu-se a dissolução completa do sal com agitação magnética. Adicionou-se mais 63mL de água destilada e então HNO₃ concentrado (Merck) até que o pH estivesse na faixa de 10,78-10,82. O gel resultante foi envelhecido em banho de óleo por 4h a uma temperatura de 74-76 °C e, após este tempo de envelhecimento, foi submetido a tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço com revestimento de Teflon[®] por 66h a uma temperatura de 150 °C. Os materiais foram então lavados com água destilada até pH neutro e secos ao ar.

4.1.2. Síntese da magadiita com alumínio: Na-[Al]-magadiita.

• Método direto.

Em um béquer de 100 mL pesou-se 12,1736g (0,057mol) de metassilicato de sódio (0,057mol, Nuclear) e adicionou-se então 31,80 mL de água destilada e promoveu-se a dissolução completa do sal sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se 0,3860g de isopropóxido de alumínio (1,89 mmol, Alfa Aesar). O procedimento restante é idêntico ao descrito para a preparação da Na-magadiita.

• Método da cristalização induzida por alumínio.

Um gel idêntico ao descrito para a preparação da Na-magadiita foi preparado. Após 24h de tratamento hidrotérmico as autoclaves foram então abertas e adicionou-se isopropóxido de alumínio, Al(OPrⁱ)₃, de modo que as razões molares Si/Al dos materiais fossem de 15, 30 e 60. Para tanto se utilizaram, respectivamente, 0,7421g, 0,3860g e 0,1930g de Al(Oprⁱ)₃. As amostras foram codificadas como Na-[15Al]-magadiita, Na-[30Al]-magadiita e Na-[60Al]-magadiita, respectivamente. Colocaram-se então as autoclaves na estufa para mais 12h de tratamento hidrotérmico a 150 °C. Os materiais foram então lavados com água destilada até pH neutro e secos ao ar. Os tempos de pré tratamento (antes da adição da fonte de alumínio) e de pós tratamento foram determinados através da síntese com diferentes tempos, como mostrado na Tabela 3.

Figura 19	Tempo de Tratamento Hidrotérmico		
	Pré / h	Pós / h	
Curva a	12	12	
Curva b	24	12	
Curva c	24	24	
Curva d	24	48	

Tabela 3: Tempos de pré e pós tratamento hidrotérmico utilizados para a síntese da [AI]-magadiita.

4.1.3. Troca iônica da Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita com HCl

As amostras de Na-magadiita e Na-[AI]-magadiita foram suspensas em água deionizada na proporção de 1,5g de sólido / 50 mL de água e, em seguida, o pH foi ajustado a 1,9 com uma solução de HCI (Merck) 0,1 mol.L⁻¹. A suspensão foi deixada sob agitação magnética por 24h à temperatura ambiente e então foi lavada com água deionizada até teste negativo para ânions CI^{- 70}. As amostras assim preparadas são identificadas como H_{Ti} -magadiita e H_{Ti} -[XAI]-magadiita, onde X pode ser 15, 30 ou 60, a depender da razão molar Si/AI. O subscrito "Ti" se refere ao processo de troca iônica realizado.

4.1.4. Troca lônica da Na-magadiita com NH₄⁺: NH₄-magadiita e NH₄-[Al]-magadiita.

As amostras de Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita foram submetidas a troca iônica com cátions NH₄⁺ agitando-se, por 24h, 5g do material em 1L de uma solução aquosa de NH₄Cl 0,1 mol.L⁻¹. O sólido foi então filtrado e lavado até teste negativo para íons cloreto e o procedimento foi repetido por mais 2 vezes. As amostras assim preparadas são identificadas como NH₄-magadiita e NH₄-[XAl]-magadiita, onde X pode ser 15, 30 ou 60, a depender da razão molar Si/Al. A

decomposição térmica destas amostras também gera um material ácido, segundo a Reação 1, que será denominado apenas H-magadiita ou H-[XAI]-.



Reação 1: Formação do silanol após a decomposição térmica do íon amônio.

4.1.5. Síntese da magadiita com cátions CTA⁺.

Em um béquer foram dissolvidos 12,1736g de metassilicato e sódio em 31,80mL (1,77mol) de água. Em outro béquer suspendeu-se 20,67g de CTAB (56,7mmol) em 42,00mL de água. Adicionou-se esta suspensão de CTAB 33% m/m à solução de metassilicato de sódio, adicionou-se mais 21,00 mL (1,17mol) de água e abaixou-se o pH até 10,78-10,82 com HNO3 concentrado, envelheceu-se o gel por 4h a 347-349K e, em seguida, colocou-se o gel em autoclaves de teflon para o tratamento hidrotérmico a 423K por 48h. Em seguida a autoclave foi abertas e adicionou-se 5,7mmol (0,87 mL) de viniltrimetóxissilano e o material foi submetido a mais 18h de tratamento hidrotérmico. Lavou-se então o material exaustivamente com água destilada até que não fosse mais observados o desprendimento de espuma e o pH estivesse neutro. As amostras assim preparadas chamam-se CTA-[vinil]-magadiita.

4.2. AIPO-kanemita.

4.2.1. Síntese da AIPO-kanemita.

As amostras de AIPO-kanemita foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por Cheng et al.⁴⁹. Em um béquer de 100 mL contendo 22,00 mL de H₂O destilada foram adicionados 15,84 g de Catapal-B (Sasol, 72% alumina, 28% H₂O) seguidos de 15,00 mL de H₃PO₄ (Merck, 85%) gota a gota e

30,00 mL de H₂O destilada. Agitou-se o gel formado até a homogeneização e, em seguida, adicionou-se n-dodecilamina (Aldrich) e/ou n-butilamina (Aldrich), nas quantidades descritas pela Tabela 4. O gel foi agitado por mais 2h e colocado em estufa para tratamento hidrotérmico (T.H.), em autoclaves de aço revestidas de Teflon, por 48h a 200°C. A composição do gel de síntese foi Al₂O₃ : P₂O₅ : 2R : 30H₂O, onde R = alquilaminas. Ao final da reação as amostras foram filtradas e as que contêm n-dodecilamina foram lavadas com água e etanol (Merck, P.A.) enquanto a amostra com 100% de n-butilamina foi lavada apenas com água. Todos os materiais obtidos foram secos à temperatura ambiente. As amostras com 100% de n-dodecilamina serão chamadas de dod-kan, as amostras com 100% n-butilamina serão chamadas de but-kan e as amostras com ambas as aminas serão chamadas de Xdod-kan, onde X refere-se à porcentagem de n-dodecilamina adicionada em relação ao total de alquilamônio usado.

Tipo(s) de amina	n-C ₁₂ H ₂₇ N ^a / g	n-C₄H₁₁N ʰ/ mL
100% dodecilamina	41,9788	-
75% dodecilamina / 25% butilamina	31,4841	5,48
50% dodecilamina / 50% butilamina	20,9894	10,97
100% butilamina	-	21,94

Tabela 4: Quantidades de n-alquilamina utilizadas na síntese da AIPO-kanemita.

^a Massa de n-dodecilamina (Aldrich).

^b Volume de n-butilamina (Acros).

4.2.2. AIPO-kanemita com Metais de Transição: [M]-AIPOkanemitas.

A introdução de metais de transição na AIPO-kanemita foi feita modificando-se o procedimento descrito em 4.1.1. Após a adição do ácido fosfórico utilizou-se a água que ainda deveria ser adicionada para solubilizar o sal do metal desejado, $Fe(NO_3)_3$. $9H_2O$, Vetec ou VOSO₄, Acros; e a solução foi

adicionada ao gel de síntese, seguindo-se então o procedimento já descrito. As quantidades de aminas utilizadas são as mesmas descritas pela Tabela 4 e as quantidades de metal adicionadas assim como os tempos de tratamento hidrotérmico estão na Tabela 5. As composições do gel de síntese foram Al_2O_3 : P_2O_5 : (0,0125 – 0,05)M : 2R : 30H₂O

Metal	Razão molar M/P	Quantidade de sal adicionada / g	Tempo de T.H. / h
Fe	0,0125	1,1231	36
	0,025	2,2462	24
	0,05	4,4924	18
V	0,0125	0,5705	36
	0,025	1,1410	24
	0,05	2,2820	18

Tabela 5: Quantidades de metal adicionadas e tempos de tratamento hidrotérmico.

4.2.3. Troca lônica.

As amostras de n-dodecilamina-AIPO-kanemitas sintetizadas foram submetidas ao processo de troca iônica com os mesmos metais utilizados na síntese da n-dodecilamina-AIPO-kanemita com metais estruturais. As razões molares utilizadas para este procedimento foram de M/AI = 0,4, para que o espaço interlamelar fique com mais de um tipo de cátion, numa concentração situada entre as amostras 75dod-kan e 50dod-kan. Utilizou-se 100 mL de solução do sal metálico/grama de amostra que foi submetida à troca iônica. A suspensão foi deixada sob agitação magnética por 24h à temperatura ambiente, e em seguida foi lavada com água deionizada até pH neutro.

4.3. Preparação dos Compósitos.

4.3.1. Via mistura no estado fundido.

Os compósitos preparados com polipropileno (PP) e copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) foram sintetizados utilizando-se um misturador interno, Brabender W50E, com velocidade de 60 rpm e tempo de residência de 3 min. As temperaturas de trabalho foram de 180°C para compósitos com PP e de 130°C com copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), contendo 15% de acetato. A quantidade de AIPO-kanemita utilizada foi de 5% em massa em ambos os casos. O misturador Brabender pode ser visualizado na Figura 15.



Figura 15: Fotografia do misturador interno Brabender W50E.

4.3.2. Via polimerização in situ.

A polimerização *in situ* foi utilizada para a produção de compósitos de poliestireno (PS) e poliamida-6 (PA6). Para compósitos a base de PS, em um balão de 100 mL sonicou-se por 30 min uma suspensão de 0,5g de cada uma das AIPO-kan e 15g de estireno (Aldrich) destilado a vácuo. Em seguida 0,1g de azoisobutironitrila (AIBN) foi adicionada e a suspensão foi novamente sonicada por mais 15 min. A polimerização foi feita mantendo-se a temperatura a 60°C por 24 h e por mais 24 h a 80°C. Todas as etapas do procedimento foram feitas sob atmosfera de N₂⁷¹. Para compósitos a base de PA6, adicionou-se 20,0 g de caprolactama (DSM Fibre Intermediates), 1,0 g do material lamelar e 0,8 g de ácido aminocapróico (Merck) e a mistura foi mantida a 250°C por 4 h sob atmosfera de N₂. Os compósitos foram triturados mecanicamente e lavados com metanol, em Soxhlet, por 24 h. Os produtos finais foram secos sob pressão reduzida a 70°C por 24 h⁷².

4.4. Técnicas de caracterização.

4.4.1. Difratometria de Raios-X (DRX).

Os difratogramas foram obtidos nos difratômetros Shimadzu XRD6000 ou XRD7000, à temperatura ambiente, radiação CuK α , 40 kV, 30 mA e velocidade de 2^e min⁻¹. As fendas utilizadas foram de 0,5mm, 0,5mm e 0,3mm, para divergência, espalhamento e recepção, respectivamente. A cristalinidade das amostras foi determinada integrando-se a região entre 24-30° 20. O maior valor obtido para a área sob a curva foi adotado como sendo o material com 100% de cristalinidade enquanto que os demais materiais são proporcionais a esta amostra.

Os difratogramas dos compósitos sintetizados foram feitos no difratômetro Thermo ARL, radiação CuK α , 45 mA, 40 kV. As fendas utilizadas foram de 0,1°; 0,2°; 0,2° e 0,1mm, na mesma velocidade acima.

4.4.2. Análise Térmica (TG).

As termogravimetrias da magadiita e da AIPO-kanemita foram realizados em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2950, com aquecimento de 25°C-1000°C e velocidade de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de argônio.

As curvas termogravimétricas dos compósitos obtidos via mistura no estado fundido foram obtidos no equipamento TA Q500 com uma mistura de gases composta de um fluxo de 60 mL.min⁻¹ de ar e 40 mL.min⁻¹ de N₂, para atmosfera oxidante e de 100 mL.min⁻¹ de N₂ para atmosfera inerte. Para ambos os casos a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C.min⁻¹ na faixa de 25° - 1000°. A termogravimetria dos compósitos obtidos por polimerização *in situ* foi obtida em um equipamento Setaram SETSYS Evolution com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ na faixa de 25° - 1000°C, com fluxo de 20 mL.min⁻¹ de O₂ ou argônio. Experimentos de termogravimetria isotérmica foram feitos mantendo-se a amostra a 280°C por 3h sob fluxo de 20 mL.min⁻¹ de O₂.

4.4.3. Absorção Atômica.

As amostras de magadiita tiveram a razão molar Si/Al determinada solubilizando-se os sólidos por fusão alcalina oxidante em metaborato de lítio. Utilizou-se o equipamento Varian A-5, com chama de óxido nitroso e acetileno, para a realização das medidas. As medidas foram realizadas pelo prof. José Salvador Barone, no laboratório Puriquima, em São Paulo.

A quantidade de ferro e vanádio nas amostras de AIPO-kanemita foi determinada no laboratório Itecon (Nizza Monferrato, Itália). As amostras foram secas a 130°C e em seguida a 50mg desta foram adicionadas 100 mg de LiBO₂ (Aldrich) e mantidas a 1100°C, em uma mufla, por 30 min. O produto foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL e então dissolvido em 50 mL de HNO₃ 5%, o volume foi completado com água deionizada. As curvas de calibração foram feitas

diluindo-se um padrão certificado multielemento (Ultra Scientific) em HNO_3 1% (v/v). As análises foram efetuadas em um ICP-MS Agilent Serie 4500.

4.4.4. Ressonância Magnética Nuclear no estado solido com rotação no ângulo mágico.

Os espectros foram coletados no espectrômetro Bruker AC300/P e as amostras foram introduzidas em um rotor de zircônia, que foi submetido a rotação de 4,5kHz. As condições de análise para os núcleos de ²⁹Si e ²⁷Al estão a seguir.

4.4.4.1. Núcleo ²⁹Si.

Os espectros foram coletados no equipamento Bruker AC300P, com pausa entre pulsos de 60s, utilizando-se o tetrametilsilano (TMS) como referencia e mais de 1200 varreduras foram realizadas.

4.4.4.2. Núcleo ²⁷Al.

Para a aquisição do espectro de ²⁷Al foram feitas mais de 2000 varreduras com um tempo entre pulsos de 1s. A referência usada foi uma solução aquosa de $AI(NO_3)_3$ e os espetros foram coletados no equipamento Bruker AC300P.

4.4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

As medidas de FTIR foram realizadas no equipamento Bruker Equinox 55, equipado com detector piroelétrico (tipo DTGS), com resolução de 4 cm⁻¹. Pastilhas auto suportadas das amostras foram introduzidas em uma cela própria para experimentos de adsorção/dessorção, que permite o tratamento a altas temperaturas e também a realização de espectros a temperatura ambiente e a 39 100K, sob vácuo. Medidas de FTIR em temperaturas crescentes foram feitas suspendendo-se a AIPO-kanemita em etanol e, em seguida, foi feita uma deposição sobre placas de silício metálico. As celas utilizadas podem ser visualizadas na Figura 16 e na Figura 17.



Figura 16: Cela utilizada para medidas de adsorção de moléculas-sonda.

A cela apresenta as seguintes características: a região A é feita em quartzo para que a amostra possa ser termicamente tratada, se necessário, antes da realização dos espectros; a região B compreende a parte da cela onde são feitas as medidas propriamente ditas, sendo estas feitas em vidro pirex[®] e com as extremidades seladas por duas janelas de KBr. Uma placa de cobre coloca o porta-amostras, um pequeno envelope vazado feito de ouro, na posição correta para a aquisição dos espectros. A região C, também feita de vidro pirex[®], é o

reservatório de N_{2 (líq)} utilizado para medidas de adsorção em baixas temperaturas sendo que este tem conexão com a parte de cobre descrita anteriormente.



Figura 17: Cela utilizada para experimentos de FTIR em temperaturas crescentes.

4.4.6. Espectroscopia Eletrônica com Reflectância Difusa na Região do UV-Vis (DRS-UV-vis).

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda utilizando uma cela de quartzo que permite o tratamento e medida das amostras sob vácuo. As amostras foram diluídas em BaSO₄ (50% m/m) e tratadas por 2h a temperatura ambiente, a 100°C e a 200°C numa cela com a sua base feita de quartzo para espectroscopia e o restante feito de vidro Pirex[®]. Após a realização das medidas a amostra era deslocada para o corpo da cela para ser submetida ao tratamento térmico, e então novamente depositada na parte de quartzo para novas medidas.

4.4.7. Microscopia eletrônica.

4.4.7.1. Varredura (MEV).

As imagens foram obtidas no aparelho JEOL6360-LV, após o prévia recobrimento com carbono das amostras em um metalizador Bal-Tec MED020.

4.4.7.2. Transmissão (MET).

As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de alta resolução JEOL-2010. As amostras foram depositadas em uma grade de cobre após serem cortadas em um micrótomo Power TOME X equipado com faca de diamante.

4.4.8. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

Os testes de DMA foram feitos nos compósitos preparados com PA6 que foram preparados aquecendo-se o compósito de 25-200°C, a uma taxa de 2°C.min⁻¹, com carga inicial de 1N, em corpos de prova de 0,5x5,0 cm, previamente condicionados por 6 dias em uma câmera a 23 °C e 50% de umidade relativa. O equipamento utilizado foi o Q800 fabricado pela TA instruments.

4.4.9. Viscosidade dos Compósitos.

A viscosidade dos compósitos foi medida, a 20° C, utilizando-se um viscosímetro de Ostwald. A PA6 foi dissolvida em H₂SO₄ 96% e o PS em tolueno. Após as medidas do tempo de escoamento a massa molecular dos polímeros foi determinada utilizando-se a equação de Mark-Houwink⁷². Os resultados obtidos levam em consideração que o comportamento do polímero sozinho e em um compósito é o mesmo.

5. Resultados e discussões.

5.1. Magadiita.

5.1.1. Difratometria de raios-X.

As amostras de Na-[Al]-magadiitas foram sintetizadas a partir de dois métodos diversos, mas em apenas um deles, o de Cristalização Induzida, a estrutura de interesse foi obtida. A Figura 18 mostra os difratogramas obtidos para as amostras de Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita.



Figura 18: Difratogramas de raios-X da Na-magadiita (a) e de diversas sínteses de Na-[Al]-magadiita variando-se o tempo de T.H e também a temperatura de T.H.(b-e). (a) 66h a 150°C; (b) 66h a 150°C; (c) 6d a 150°C; (d) 7d a 170°C; (e) 8d a 170°C

O perfil do difratograma da amostra de Na-magadiita, Figura 18 curva a, é semelhante ao encontrado na literatura 23,73 . Esta curva apresenta um pico em baixo ângulo, correspondente ao plano de difração d₀₀₁, característico de materiais lamelares, localizado em 5,79° 20 (1,57 nm). A Figura 18a apresenta ainda picos localizados em 11,50° 20 e 17,19° 20, que são correspondentes as difrações dos

planos d_{002} e d_{003} , respectivamente. Os difratogramas apresentados possuem ainda picos na região entre 24-30° 20, que são referentes ao arranjo cristalino das lamelas.

Os difratogramas correspondentes às amostras de Na-[Al]-magadiita apresentam contaminações de material amorfo, caracterizado pelo halo entre 20-30° 20, Figura 18 curvas b-d, ou de outras fases cristalinas, Figura 18 curva e. Os tempos e temperaturas foram variados a fim de se tentar isolar um material sem contaminações, aumentando-se quando ocorria a formação de halo-amorfo ou diminuindo-se quando havia mais de uma fase cristalina presente no material final.

Com base nos resultados obtidos para a síntese da Na-[Al]-magadiita o método da Cristalização Induzida foi desenvolvido. Os tempos descritos na parte experimental foram determinados estudando-se o comportamento da reação com diferentes tempos de pré e pós-tratamento hidrotérmico e os resultados estão na Figura 19.



Figura 19: Difratogramas de raios-X de Na-[30Al]-magadiitas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: (a) 12h/12h; (b) 24h/12h; (c) 24h/24h e (d) 24h/48h.^{*} indica contaminação.

Os resultados da Figura 19, curva a, mostram que 12h de tratamento hidrotérmico (para pré e pós-adição da fonte de alumínio) não são suficientes para a cristalização da [Al]-magadiita, já que os picos observados são de baixa intensidade e ainda há a presença de material amorfo, caracterizado pelo halo 44 entre 20-30° 20. Tempos de T.H. de 24h e 48h (pré e pós-adição, respectivamente) produzem um material contaminado com outras fases cristalinas, curva d. A condição que produz a [Al]-magadiita sem contaminações, seja de outras fases cristalinas ou de material amorfo, é aquela em que o tempo de pré-tratamento é de 24h e o de e pós-tratamento pode ser 12h ou 24h, curvas b e c, respectivamente. Apesar de duas condições diferentes formarem a estrutura da magadiita a cristalinidade entre as duas amostras varia, como mostrado na Figura 19 e Tabela 6.

Tabela 6: Cristalinidade obtida para as amostras de Na-[30Al]-magadiita em diferentes tempos de pré e pós tratamento hidrotérmico.

Figura 19	Tratamento Hidrotérmico		Fase (% de cristalinidade)	
i igula 15	Pré	Pós		
Curva a	12	12	Amorfo + magadiita (39,7)	
Curva b	24	12	Magadiita (100)	
Curva c	24	24	Magadiita (95,4)	
Curva d	24	48	Magadiita + outra estrutura (86,7)	

As curvas e valores da Figura 19 mostram que a adição de alumínio acelera a cristalização da magadiita, já que o tempo necessário para formação da estrutura passa de 66h²³ para 48 ou 36h, que produzem as amostras mais cristalinas. A [Al]-magadiita é formada apenas quando o tempo de pré-adição é de 24h porque a introdução da fonte de alumínio é feita quando a cristalização da magadiita provavelmente já está num estágio avançado, o que facilita a substituição isomórfica e evita a formação de outras fases cristalinas. Porém se o tempo de pós-adição é maior do que o de pré-adição novamente ocorre a formação de fases diferentes da magadiita, provavelmente por evolução desta.

Com os estudos de cristalização o tempo de pré-tratamento foi definido como sendo de 24h e o de pós-tratamento como 24h. Com isto a Na-[Al]-magadiita com razões molares Si/Al iguais a 15 e 60 foram sintetizadas. Os difratogramas estão na Figura 20.



Figura 20: Difratogramas de raios-X para as amostras de: Na-[15Al]-magadiita (a), Na-[30Al]-magadiita (b) e Na-[60Al]-magadiita (c).

Os difratogramas apresentados na Figura 20 mostram que as amostras de Na-[Al]-magadiita mantêm o mesmo perfil de difração apresentado pela Namagadiita, Figura 18 curva a, não apresentando outras fases contaminantes, independentemente da razão molar Si/Al.

A troca iônica dos cátios sódio presentes no espaço interlamelar da Namagadiita e da Na-[Al]-magadiita por cátions amônio ou por H⁺ foi feita através de uma suspensão em NH₄Cl ou HCl 0,1 mol.L⁻¹, respectivamente. Os difratogramas estão na Figura 28.



Figura 21: Difratometria de raios-X das amostras de: (A) – NH₄-magadiita (a), NH₄-[15Al]-magadiita (b), NH₄-[30Al]-magadiita (c) e NH₄-[60Al]-magadiita (d). (B) - H_{Ti}-magadiita (a), H_{Ti}-[15Al]-magadiita (b), H_{Ti}-[30Al]-magadiita (c) e H_{Ti}-[60Al]-magadiita (d).

Nas regiões entre $1,4-10^{\circ}$ 20 dos difratogramas das Figura 21A e B é possível notar que o pico referente às difrações dos planos (001) descrito na Figura 18 curva a foi deslocado para maiores valores de 20, indicando um contração do espaço interlamelar após a troca iônica do Na⁺. As distâncias interlamelares são agora de 1,36 nm para as amostras com NH₄⁺ e 1,20 nm para as com H⁺, ao invés dos 1,57 nm iniciais.

Na região entre 20-30° 20 dos difratogramas das Figura 21A e B é possível notar que os picos são bem mais largos do que os apresentados pelas amostras de Na-magadiita, indicando que a troca iônica pelo próton ou pelo amônio causa uma desordem no empilhamento das lamelas, o efeito turbostrático, como já mostrado pela literatura⁷⁴. A carga negativa existente na lamela é distribuída por uma grande área, sendo susceptível a polarização que, portanto, caracteriza uma base mole⁷⁵. O próton é um cátion mais duro que o Na⁺, porque tem a mesma carga distribuída por um espaço menor (-4 pm e 116pm, respectivamente⁷⁵). Como bases moles tendem a ser ligar a cátions moles a

eficiência do balanceamento de carga será diferente nestes dois casos, pois o sódio se localizará mais próximo à lamela do que o H⁺, como demonstrado por Tambach *et* al.⁷⁶, que fizeram simulações a respeito da posição de diferentes cátions e de moléculas de água localizadas no espaço interlamelar, através do método de Monte Carlo com o algoritmo SHAKE. Os resultados estão na Figura 22.



Figura 22: A - Perfis de densidade de carga no espaço interlamelar do hidrogênio (curva preta), do oxigênio (curva vermelha) e do Li⁺ (curva azul). B - Perfis de densidade de carga no espaço interlamelar do hidrogênio (curva preta), do oxigênio (curva vermelha) e do K⁺ (curva azul)⁷⁶.

De acordo com os perfis de densidade do hidrogênio e do oxigênio (curvas preta e vermelha, respectivamente) da Figura 22, é visível que existem duas camadas de água no espaço interlamelar pois as curvas possuem dois máximos. A comparação das densidades do Li⁺ e do K⁺ mostra que para o primeiro cátion existe apenas uma camada enquanto para o segundo são encontradas duas. Como discutido neste caso um cátion mais mole como o K⁺ possui ao seu redor a lamela, uma base mole, enquanto que o Li⁺, um cátion duro, possui ao seu redor

uma base dura, a água. A formação de duas camadas de M^{n+} localizadas no meio do espaço interlamelar faz com as lamelas se encontrem mais espaçadas, não promovendo interações entre si e, portanto, não perturbando a resolução do difratograma na região de 20-30° 20 e, portanto, sem efeito turbostrático.

O amônio é um cátion maior do que o Na⁺ (151 pm e 116 pm, respectivamente⁷⁵) e, portanto, mais mole. A introdução do NH₄⁺ não deveria promover alterações no perfil de difração porque este cátion deveria formar duas camadas no espaço interlamelar, como já explicado anteriormente. Contudo, o difratograma da NH₄-magadiita se assemelha bastante com a H-magadiita, como mostrado na Figura 21, indicando que houve uma desordem no empilhamento das lamelas. Este resultado, embora contraditório às explicações dadas anteriormente, pode ser explicado pela menor hidratação do íon amônio, que acaba fazendo com que as lamelas estejam mais próximas do que no caso da Na-magadiita, interagindo entre si e perturbando a resolução do difratograma.

Como mostrado até agora a introdução de alumínio não provoca alterações nos difratogramas de raios-X. A fim de se verificar o efeito da introdução de alumínio na estabilidade térmica das amostras de Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita foi estudada através de medidas de difração de raios-X, *in situ*, em diferentes temperaturas, e os difratogramas se encontram na Figura 23.


Figura 23: Difratogramas em diferentes temperaturas das amostras de: (A)- Namagadiita nas temperaturas de TA (a), 100° C (b), 150° C (c), 200° C (d), 300° C (e), 400° C (f), 500° C (g), 550° C (h), 600° C (i), 650° C (j), 700° C (k), 900° C (l). (B)-Na-[30Al]-magadiita nas temperaturas de TA (a), 200° C (b), 320° C (c), 450° C (d), 620° C (e), 750° C (f), 900° C (g).

Nos difratogramas mostrados na Figura 23A o pico de difração d₀₀₁ é deslocado progressivamente para maiores valores de 20 conforme aumenta a temperatura na qual a amostra é tratada, o que indica uma diminuição do espaço interlamelar devido a saída da água. O ordenamento em lamelas permanece até cerca de 600°C e, após esta temperatura, começam a ocorrer mudanças na estrutura cristalina da lamela, com a formação de quartzo em 700°C e posteriormente cristobalita, em 900°C. A estabilidade térmica da magadiita não é alterada com a substituição isomórfica de alumínio na estrutura cristalina da lamela, camo mostrado pelos difratogramas da Figura 23B. As amostras de Na-[15Al]-magadiita e Na-[60Al]-magadiita apresentaram resultados semelhantes aos aqui apresentados e os difratogramas estão no anexo 1.

A troca iônica do Na⁺ por NH₄⁺ provoca alterações no perfil de difração e também na estabilidade térmica da magadiita, como mostra a Figura 24.



Figura 24: Difratogramas de raios-X em temperaturas crescentes da amostra de: (A) - NH₄-magadiita e (B) - NH₄-[30Al]-magadiita nas temperaturas de: (a) T.A., (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 300 °C, (f) 400 °C, (g) 500 °C, (h) 600 °C, (i) 700 °C, (j) 800 °C, k) 900 °C.

Os difratogramas apresentados na Figura 24 possuem o pico referente a difração d₀₀₁ (localizado em cerca de 7º 20) deslocado para maiores valores de 20 quando comparado a amostra de Na-magadiita, indicando uma contração do espaço interlamelar. Outra característica a ser notada é a perda de resolução dos picos localizados entre 24-30º 20 em comparação com a amostra de Na-magadiita (Figura 18 curva a). O decréscimo no tamanho do espaço interlamelar é justificado pelo menor caráter hidrofóbico do cátion amônio em relação ao sódio, que não possui tantas moléculas de água em sua esfera de hidratação quanto o Na⁺.

O aquecimento provoca o deslocamento do pico d₀₀₁ para valores ainda maiores de 2θ, atingindo o máximo em 500 °C e corresponde a um decréscimo de 0,15 nm em comparação ao difratograma à temperatura ambiente. A esta temperatura as moléculas de água e de amônia já foram eliminadas do espaço interlamelar e, portanto, o material se torna um ácido silícico, a H-magadiita. Como mostrado pela Figura 23A a amostra de Na-magadiita mantém o seu ordenamento em lamelas até cerca de 600°C, mas a NH₄-magadiita ainda apresenta picos de difração dos planos (001) na temperatura de 900 °C, o que indica que esta amostra é termicamente mais estável que a Na-magadiita. A presença de cátions Na⁺, que normalmente atuam como agentes mineralizantes em silicatos, pode acelerar a transição de fases de magadiita para quartzo. Como já demonstrado para a Na-magadiita a adição de alumínio não altera a estabilidade térmica da lamela em NH₄-[Al]-magadiita, Figura 23B.

Os difratogramas em temperaturas crescentes mostrados na Figura 23 e na Figura 24 mostram que conforme a temperatura é aumentada ocorre a liberação de moléculas presentes no espaço interlamelar que causam a aproximação das lamelas. O estudo do processo de entrada e saída de moléculas do espaço interlamelar foi feito submetendo-se as amostras de H_{Ti} -[AI]-magadiitas a um procedimento de desidratação/reidratação para a avaliação da reversibilidade do processo de retirada de água do espaço interlamelar. A amostra de H_{Ti} -[15AI]-magadiita foi submetida a aquecimento em temperaturas de 200, 320 e 450°C. A Figura 25 mostra os difratogramas obtidos.



Figura 25: Difratometria de raios-X em aquecimento da amostra de H_{Ti} -[15Al]magadiita. (A) – Amostra submetida ao primeiro e ao segundo ciclos de tratamento a 200°C. (B) – Amostra submetida ao terceiro e quarto ciclos de tratamento. As curvas TA, a, b e c se referem, respectivamente, aos difratogramas feitos a temperatura ambiente, assim que a amostra chegou a 200°C, após 15 min a 200°C e após 30 min a 200°C, enquanto os números 1, 2, 3 e 4 designam os ciclos de tratamento.

Com a análise das regiões destacadas na Figura 25A e Figura 25B podese verificar que com o aquecimento a 200°C o pico situado nesta região, referente à distância interlamelar, sofre um pequeno deslocamento para maiores valores de 20, o que significa que as lamelas ficam mais próximas entre si, cerca de 0,04 nm, devido a perda de água do espaço interlamelar. Após o resfriamento da amostra e a passagem do fluxo de N₂ saturado de água à temperatura ambiente, o pico volta a se encontrar na posição original, indicando que o sólido foi reidratado e, por conseqüência, o espaço interlamelar aumentou. Nos difratogramas das amostras submetidas aos ciclos subseqüentes na mesma temperatura o comportamento é idêntico, indicando que a 200°C o processo de desidratação/hidratação é reversível.

Os procedimentos descritos foram repetidos na amostra de H_{Ti} -[15Al]magadiita, porém com aquecimento até 320°C, conforme mostrado na Figura 26.



Figura 26: Difratometria de raios-X em aquecimento da amostra de H_{Ti} -[15Al]magadiita. (A) – Amostra submetida ao primeiro e ao segundo ciclos de tratamento a 320°C. (B) – Amostra submetida ao terceiro e quarto ciclos de tratamento. As curvas TA, a, b e c se referem, respectivamente, aos difratogramas feitos a temperatura ambiente, assim que a amostra chegou a 320°C, após 15 min a 320°C e após 30 min a 320°C, enquanto os números 1, 2, 3 e 4 designam os ciclos de tratamento.

Analisando os difratogramas da Figura 26A e Figura 26B podemos verificar um comportamento similar ao apresentado pela amostra submetida aos ciclos a 200°C, isto é, o pico localizado na região em destaque se desloca para maiores valores de 20, indicando a contração do espaço interlamelar após a perda de água promovida pelo aquecimento. A diferença dos difratogramas da Figura 25 e da Figura 26 é que no primeiro caso após a reidratação o pico retorna a sua posição original mesmo após vários ciclos de tratamento, enquanto que após o aquecimento a 320°C, pelo qual passou a amostra da Figura 26, o pico se desloca para maiores valores de 20 maão nretorna a sua posição original após a reidratação com N₂ úmido. Com os ciclos subseqüentes de tratamento a 320°C o pico permanece na posição deslocada em relação ao difratograma a temperatura ambiente e, portanto, o processo de hidratação a 320°C é irreversível.

A Figura 27 mostra os resultados obtidos para o tratamento a 450°C.



Figura 27: Difratometria de raios-X em aquecimento da amostra de H_{Ti} -[15Al]magadiita. (A) – Amostra submetida ao primeiro e ao segundo ciclos de tratamento a 450°C. (B) – Amostra submetida ao terceiro ciclo de tratamento. As curvas TA, a, b e c se referem, respectivamente, aos difratogramas feitos a temperatura ambiente, assim que a amostra chegou a 450°C, após 15 min a 450°C e após 30 min a 450°C, enquanto os números 1, 2, 3 e 4 designam os ciclos de tratamento.

Analisando os difratogramas da Figura 27A e Figura 27B se pode verificar que o pico localizado na área demarcada se desloca para maiores valores de 20 mas após a reidratação sua posição permanece inalterada, indicando que o processo a esta temperatura é irreversível, isto é, as lamelas chegam a ficar muito próximas umas das outras, provavelmente já formando ligações entre si, impedindo a entrada de moléculas de água para expandir o espaço interlamelar quando a amostra é reidratada. Tendo-se em consideração que a espessura da lamela é de 1,1 nm no caso da H_{Ti}-magadiita, a diminuição da distância interlamelar de 0,04 nm significa que as lamelas se aproximaram o máximo possível.

A Tabela 7 mostra as variações do tamanho do espaço interlamelar para os três ciclos de tratamento hidrotérmico mostrados para a H_{Ti+} -magadiita.

	Distância Interlamelar / nm			
Temperatura	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
200 °C	1,22	1,18	1,21	1,17
	1,18	1,18	1,17	1,17
	1,18	1,18	1,17	1,17
	1,18	1,18	1,17	1,17
320 °C	1,22	1,18	1,17	1,17
	1,18	1,18	1,17	1,17
	1,18	1,18	1,17	1,17
	1,18	1,18	1,17	1,17
450 °C	1,20	1,15	1,15	1,15
	1,15	1,15	1,15	1,15
	1,15	1,15	1,15	1,15
	1,15	1,15	1,15	1,15

Tabela 7: Variação da distância interlamelar em função do tratamento térmico.

Pelos valores da Tabela 7 se pode notar que as distancia que os tratamentos a 320 e 450 °C são irreversíveis, porém as distâncias interlamelares após o aquecimento são diferentes para as duas amostras, sendo de 1,17 nm e 1,15 nm, respectivamente. Com isto se pode concluir que, provavelmente o processo de adsorção/dessorção de água a 320 °C possa ser parcialmente reversível se um tempo maior de passagem de N₂ saturado for utilizado.

5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.

A morfologia dos materiais sintetizados foi estudada através das imagens de MEV, cujos resultados estão na Figura 28.



(C)

(D)

Figura 28: Micrografias obtidas para as amostras de Na-magadiita (A e B) e Na-[30Al]-magadiita (C e D).

Com base nos resultados da Figura 28A e B é possível verificar que as placas formam agregados da ordem de 10-15 µm, típicos da Na-magadiita²³. As imagens correspondentes a amostra de Na-[30Al]-magadiita, Figura 28C, mostram morfologias semelhantes às estruturas análogas sem alumínio, mas quando as imagens são ampliadas, Figura 28D, se pode notar que a adição de alumínio provoca o aparecimento de placas de diferentes tamanhos e com bordas mais grossas. A adição de alumínio com a reação já numa fase avançada de cristalização pode acarretar numa distribuição não homogênea devido ao tempo reduzido de reação, o que faz com que o alumínio seja depositado nas bordas dos cristais, não conseguindo migrar para o interior destes.

5.1.3. Análise elementar.

A quantidade de alumínio incorporada nas amostras de [Al]-magadiita foi determinada através de análise elementar e os resultados estão na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de análise elementar e cristalinidade relativa das amostras contendo alumínio.

Razão Molar Si/Al _(g)	Razão Molar Si/Al _(s)	Cristalinidade / %
15	10,4	98,4
30	27,0	99,1
60	46,0	100

Os valores obtidos de razões molares Si/Al nas diferentes amostras mostram uma boa concordância para a razão nominal de 30, enquanto que para Si/Al=60 a quantidade incorporada é bem menor que a introduzida, como já observado para o zeólito MCM-22 com razão molar 25, que apresenta menor cristalinidade e é mais difícil de se sintetizar que o com razão 15⁷⁷. As composições dos materiais após os processos de troca iônica estão na Tabela 9.

Os dados de razão molar Si/Al mostrados na Tabela 9 mostram que a troca iônica com NH₄⁺ causa uma pequena diminuição destes valores mas quando a troca iônica é feita diretamente com H⁺ esta diminuição é bastante acentuada, como já mostrado na literatura⁴⁵. Outro ponto a ser abordado é que a troca iônica não é completa, principalmente nas amostras com Si/Al 15 e 30 e que a soma dos contra íons no material final (Na e N) é sempre menor do que a quantidade de Al, indicando que este átomo pode estar presente em pequenos agregados. A concentração de nitrogênio aumenta com a diminuição da razão molar Si/Al, o que indica uma quantidade variável de grupos Si(OH)Al, como será mostrado posteriormente.

tioca ionica.					
Amostra	[Na] /	[N] /	[AI] /	[Na] + [N] ^a /	Si/AL
	mmol.g⁻¹	mmol.g ⁻¹	mmol.g⁻¹	mmol.g ⁻¹	SI/AI(s)
Na-magadiita	1,80	-	-	1,80	-
NH ₄ -magadiita	0,0087	0,45	-	0,46	-
NH ₄ -[15Al]-magadiita	0,26	0,48	1,19	0,74	20
NH ₄ -[30Al]-magadiita	0,11	0,31	0,79	0,42	32
NH ₄ -[60Al]-magadiita	0,057	0,32	0,40	0,37	56

Tabela 9: Composição química das amostras de magadiita após os processos de troca iônica.

^a A soma [Na] + [N] se refere à totalidade dos contra-íons presentes no espaço interlamelar

0.39

0.032

69

0.032

A presença de uma quantidade muito maior de sódio do que de nitrogênio pode ser explicada pela presença de NaOH no espaço interlamelar, como será mostrado na parte de espectroscopia no infravermelho, seção 5.1.6, Figura 38.

5.1.4. Termogravimetria.

HT:-[30Al]-magadiita

A eliminação dos compostos localizados na região interlamelar foi monitorada por termogravimetria e os resultados estão na Figura 29.

A análise das curvas termogravimétricas da Figura 29A e Figura 29B mostra que existem duas faixas de temperatura em que ocorre a eliminação dos compostos presentes no espaço interlamelar das várias amostras, uma de 25°C-175°C e outra de 200°C-600°C.

De um modo geral pode-se verificar que a amostra que perde a maior quantidade de massa é a Na-magadiita, devido à eliminação da água de hidratação dos cátions sódio localizados no espaço interlamelar. As amostras de H_{Ti}-magadiita têm uma perda de massa menor porque os prótons são menos hidratados do que o Na^{+ 75}. As amostras de H_{Ti}-[Al]-magadiita perdem mais massa do que a amostra de H_{Ti}-magadiita porque, como já comentado, a inserção de 60 alumínio na estrutura da lamela provoca um desbalanceamento de carga que é compensada por um próton adicional e, portanto, pode adsorver uma quantidade um pouco maior de água ⁷⁸.



Figura 29: (A) Termogravimetria e (B) termogravimetria derivada das amostras de Na-magadiita, H_{Ti} -magadiita e H_{Ti} -[AI]-magadiita.

A amostra de Na-magadiita possui dois eventos distintos de perda de massa na região de 25-175 °C, Figura 29, que podem ser mais bem visualizados na curva de termogravimetria derivada, localizados em 80°C e em 117°C, o que mostra que esta amostra possui dois sítios diferentes de adsorção de água ⁷⁹. Para explicar estes dois diferentes estados de hidratação o melhor modo é assumir que uma lamela desidratada adsorva uma certa quantidade de água. No primeiro estágio o Na⁺ se encontra localizado bem próximo à lamela, e o primeiro estágio de hidratação é o necessário para realizar o afastamento deste cátion da estrutura inorgânica. Após este processo de afastamento se completar o Na⁺ começa a coordenar moléculas de água até que sua esfera de hidratação se complete, correspondendo ao segundo estado de hidratação observado na curva termogravimétrica da Figura 29⁷⁸.

Com relação a faixa de 200°C-600°C duas perdas de massa distintas são novamente visualizadas, uma localizada entre 250-405°C e outra entre 405-572°C, sendo estas referentes a condensação de silanóis das lamelas com a subseqüente eliminação de mais moléculas de água. Estas duas faixas abrangem as diferentes temperaturas usadas na obtenção dos difratogramas de raios-X em temperatura, 320°C e 450°C.

As curvas termogravimétricas das amostras contendo NH₄⁺ como contraíon estão na Figura 30.



Figura 30: Termogravimetria (A) e Termogravimetria Derivada (B) e (C) das amostras de NH₄-magadiita (a) e NH₄-[Al]-magadiita nas razões molares 15 (b), 30 (c) e 60 (d).

Os resultados apresentados na Figura 30 mostram que, como esperado, as amostras com cátions amônio perdem menos massa do que a que contém Na⁺ como contra-íon, devido a hidratação deste último, mas perdem mais massa que as amostras com próton no espaço interlamelar, devido a desamoniação durante o aquecimento. A perda de massa é maior nas amostras contendo alumínio, como já descrito para as amostras descritas pela Figura 29.

O processo de desamoniação começa a ocorrer por volta de 400 °C e como a acidez de um sítio é inversamente proporcional a quantidade de alumínio a amostra com razão molar SI/AI=60 é mais ácida que as outra duas e, com isto, a eliminação de amônia ocorre em temperaturas superiores a 400 °C, enquanto que para as razões 15 e 30 este processo ocorre antes desta temperatura.

5.1.5. Ressonância Magnética Nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS-NMR).

5.1.5.1. Núcleo ²⁹Si.

Os espectros de MAS-NMR de ²⁹Si das amostras de Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita se encontram na Figura 31.



Figura 31: Espectros de MAS-NMR de ²⁹Si das amostras de Na-magadiita (a), Na-[15Al]-magadiita (b), Na-[30Al]-magadiita (c), Na-[60Al]-magadiita (d).

Na Figura 31, curva a, podemos verificar a existência de picos em deslocamentos químicos de -98 ppm, referente a sítios Q³ Si(3OSi)O⁻, e picos em -109,9 ppm e -112,6 ppm, referentes a sítios Q⁴ Si(4OSi)⁷⁴. Para as curvas b-e da Figura 32 se verificam as presenças das mesmas bandas assinaladas para a Na-magadiita, com uma variação de aproximadamente 2 ppm para menores valores de deslocamento químico. Os espectros ainda mostram uma nova banda localizada em cerca de -108 ppm, relacionada aos átomos de Si em sítios Q³ que agora possuem em sua esfera de coordenação o alumínio, Si(3OSi)(1OAI), como

já observado para a kanemita ⁷³, confirmando o sucesso da incorporação de alumínio na estrutura.

Os espectros de MAS-NMR de ²⁹Si das amostras de Na-magadiita H_{Ti} -magadiita e H_{Ti} -[AI]-magadiita podem ser visualizados na Figura 32.



Figura 32: Espectros de MAS-NMR de ²⁹Si da Na-magadiita (a), H_{Ti} -magadiita (b), H_{Ti} -[15AI]-magadiita (c), H_{Ti} -[30AI]-magadiita (d) e H_{Ti} -[60AI]-magadiita (e).

Os espectros da Figura 32 apresentam os mesmos sítios Q descritos para as amostras da Figura 31, mas a resolução das curvas das amostras ácidas, curvas b-e, diminui quando é comparada com a amostra com Na⁺ no espaço interlamelar. A considerável aproximação das lamelas após a troca iônica do sódio pelo próton causa uma perturbação dos sítios, conforme comentado nos difratogramas de raios-X, aumentando os tipos de sítios Q⁴ existentes na amostra e causando um alargamento destes sinais devido ao aumento de heterogeneidade de sítios. A aproximação das lamelas também é responsável pelo deslocamento dos picos para menores valores de deslocamento químico, porque com esta proximidade as lamelas começam a interagir umas com as outras, deixando os diferentes grupos Q mais protegidos. O pico em -108 ppm, referente aos sítios Q⁴ com um alumínio e três silícios, também é verificado nas curvas c-e, e está indicado por uma flecha.

5.1.5.2. Núcleo ²⁷Al.

Os espectros de MAS-NMR de ²⁷Al para as amostras de Na-[Al]-magadiita e H_{Ti}-[Al]-magadiita estão mostrados na Figura 33.



Figura 33: Espectros de MAS-NMR de ²⁷Al da Na-[Al]-magadiita (a), H_{Ti} -[15Al]-magadiita (b), H_{Ti} -[30Al]-magadiita (c) e H_{Ti} -[60Al]-magadiita (d).

A análise da curva a da Figura 33 mostra a presença de um sinal em 60,9 ppm, um ombro em 57,0 ppm e um sinal em 4,7 ppm. Os dois primeiros são referentes ao alumínio em coordenação tetraédrica e o último a uma coordenação octaédrica ⁷³. O perfil deste espectro é semelhante ao do zeólito MCM-22, que possui dois sítios de alumínio estrutural, também indicado por um sinal com ombro na região de 60 ppm ⁷⁴. Quando as curvas b-d da Figura 33 são analisadas se pode notar que, da mesma forma que na ressonância magnética nuclear de ²⁹Si, elas também apresentam uma mudança para menores valores de deslocamento químico, oriundo da interação entre as lamelas após a contração do espaço interlamelar. Este deslocamento é mais pronunciado para o pico de ²⁷Al tetraédrico, sendo de cerca de 8 ppm, enquanto que este valor é de ~4 ppm para o pico referente ao ²⁷Al octaédrico. A pequena variação na linha base por volta de 100 ppm é referente a banda lateral do pico localizado em ~60 ppm. Com base 65

nestes resultados, pode-se confirmar ainda mais que o alumínio foi de fato incorporado na estrutura da lamela. A presença de espécies de alumínio catiônicas foi verificada através da troca iônica das amostras recém-sintetizadas com cátions Na⁺, como mostrado na Figura 34.



Figura 34: Espectros de MAS-NMR de ²⁷Al das amostras de Na-[30Al]-magadiita. (A) - antes e (B) - após troca iônica em solução de NaNO₃ 0,1mol.L⁻¹.

Os perfis dos espectros apresentados pela Figura 34 são semelhantes e o sinal em cerca de 4 ppm não é alterado, indicando que não existem espécies de alumínio catiônicas ocluídas no espaço interlamelar. O sinal de alumínio octaédrico pode ser atribuído a espécies de alumínio estruturais com quatro ligações –OSi coordenado a duas moléculas de água.

5.1.6. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 35 mostra os espectros de infravermelho obtidos para as diferentes amostras de magadiita.



Figura 35: Espectros de FTIR das amostras de Na-magadiita (a), H_{Ti} -magadiita (b), H_{Ti} -[15AI]-magadiita (c), H_{Ti} -[30AI]-magadiita (d), H_{Ti} -[60AI]-magadiita (e).

Os espectros mostrados pela Figura 35, curvas a-e, mostram bandas de estiramentos assimétricos, v_{as} , da ligação T-O-T entre 1000-1250 cm⁻¹; dos estiramentos simétricos T-O-T, v_s , entre 700-1000 cm⁻¹; de deformações dos anéis duplos, δ_{TOT} , da lamela entre 500-700 cm⁻¹; e das deformações T-O-T, δ_{TOT} ^{80, 81}. A presença de bandas referentes aos anéis duplos mostra que a estrutura da lamela não foi destruída, apenas o seu empilhamento foi afetado pela troca iônica com ácido, como mostrado pelos difratogramas da Figura 21. O espectro da Namagadiita, curva a, apresenta uma pequena banda localizada em cerca de 700 cm⁻¹, referente a estiramentos simétricos T-O-T ⁸¹. Esta banda se intensifica com a adição de alumínio nas amostras (Figura 35, curvas c-e) e também é sensível a quantidade de alumínio introduzida, porque a banda decresce com o aumento da razão molar Si/Al. A aproximação das lamelas promove interações entre elas através da condensação de silanóis, o que acarreta no aumento da intensidade da banda em cerca de 700 cm⁻¹ ⁷⁹. Os espectros da Na-magadiita pura em temperaturas crescentes foram coletados, e os resultados estão na Figura 36.



Figura 36: Espectro FTIR em temperaturas crescentes da amostra de Namagadiita (pastilha auto-suportada): A – região dos modos estruturais; B – região do estiramento de hidroxilas e deformação da água. Os espectros foram feitos sob as seguintes condições: (a) em ar a T.A., espectros sob vácuo a T.A. (b), 100 °C (c), 200 °C (d), 275 °C (e), 300 °C (f), 325 °C (g), 500 °C (h) e 600 °C (i).

A Figura 36A mostra a região que contém os modos vibracionais característicos da estrutura da lamela da Na-magadiita e nestes espectros são verificadas as mesmas bandas descritas na curva a da Figura 35, com exceção de uma em 950 cm⁻¹, visível apenas na Figura 36, referente a estiramentos assimétricos de grupos Si-OH que interagem com água. Duas pequenas bandas, localizadas em 708 e 690 cm⁻¹ também são visualizadas na Figura 36, e são referentes a estiramentos simétricos Si-O-Si. O degasamento a T.A., com o conseqüente decréscimo do espaço interlamelar devido a eliminação de água, intensifica a banda em 708 cm⁻¹, que se desloca progressivamente para 705 cm⁻¹ e depois para 690 cm⁻¹. Esta mudança para menores números de onda é indicativo da formação de anéis de através da interação de grupos SiO₄ entre lamelas adjacentes⁷⁸.

Os espectros da Na-magadiita degasada em temperaturas crescentes mostram um decréscimo na intensidade das bandas na região de 800 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹, associada a mudanças nos anéis duplos, que indica a alteração da estrutura

cristalina da lamela. Como mostrado pelos difratogramas de raios-X o aquecimento da Na-magadiita em temperaturas elevadas leva a uma transição de estrutura para o quartzo, Figura 23.

Os espectros mostrados na Figura 36B mostram que a amostra sob ar possui diversos picos na região de 3000-4000 cm⁻¹, característica dos estiramentos vO-H, referentes às moléculas de água adsorvidas na superfície da lamela. Nesta mesma Figura ainda é verificada a presença de picos na região de 1600 cm⁻¹, característicos das deformações das moléculas de água. A existência destes diferentes picos é um indicativo de que a Na-magadiita possui mais de um tipo de sítio no qual a água pode se coordenar, como já mostrado nos resultados de Termogravimetria, Figura 29.

Após degasar a amostra de Na-magadiita a T.A., Figura 36B curva b, se verifica a presença de apenas um pico em 1640 cm⁻¹ na região das deformações das moléculas de água, o que indica que é a fraca interação destas com a lamela. A eliminação da água adsorvida também é verificada pela ausência da banda em 3440 cm⁻¹, na região dos estiramentos O-H.

O degasamento a 100 °C promove a diminuição da intensidade dos picos na região de 3000 cm⁻¹ e também da banda em 1640 cm⁻¹ e o processo de degasamento em temperaturas mais elevadas diminui ainda mais a intensidade das bandas em toda a faixa mostrada. O aparecimento de uma banda em 3665 cm⁻¹ é verificado e é atribuído a estiramentos vO-H terminais que aparecem após a desidroxilação do material, como já mostrado por medidas de Termogravimetria, Figura 29.

O final do processo de desidroxilação faz com que os grupos presentes no espaço interlamelar sejam Si-OH isolados, Si-O⁻ e Na⁺ e, como já proposto na literatura, a interação entre silanóis com grupos Si-O⁻ vicinais pode ocorrer, originando um decréscimo de cerca de 85 cm⁻¹ na freqüência de estiramento O-H ⁸². A presença de defeitos que originem ninhos de silanol também pode existir, já que a freqüência de estiramento, neste caso, também é localizada na faixa 3400-3700 cm^{-1 48}. Estas interações estão na Figura 37.



Figura 37: Interações de silanóis com grupos Si-O⁻ (A) e entre silanóis vizinhos (B).

Como já comentado o aquecimento induz a desidroxilação do material, com o desaparecimento dos grupos Si-OH e, por este motivo, a banda em 3665 cm⁻¹ não é estável a temperaturas elevadas.

Na Figura 36B, curva c, há o aparecimento de uma banda larga entre 3500-2000 cm⁻¹ que pode ser atribuída a vibrações de grupos O-H solvatados por água ou interagindo com a lamela através de ligações de hidrogênio. Na tentativa de se confirmar esta hipótese o espectro do NaOH foi feito e os resultados estão na Figura 38.



Figura 38: Espectro FTIR da amostra de Na-magadiita degasadas por 30 min a T.A. (a) e a 100 $^{\circ}$ C (b). NaOH (diluído em KBr) degasado por 30 min a T.A. (a').

Os espectros mostrados na Figura 38 mostram uma clara semelhança entre a Na-magadiita degasada a 100 °C e o NaOH, indicando que existem grupos OH⁻ interagindo com a lamela. A presença destes grupos também foi relatada por Rojo *et* al., através de medidas de RMN e FTIR ⁸³, que propuseram a oclusão destas espécies no espaço interlamelar durante sínteses em meio alcalino. A presença de NaOH explica o excesso de sódio mostrado na Tabela 9.

Os espectros de infravermelho em temperaturas crescentes da amostra trocada com NH_4^+ estão na Figura 39.



Figura 39: Espectro FTIR em temperaturas crescentes da amostra de NH₄magadiita (pastilha auto-suportada): A – região do estiramento de hidroxilas e deformação da água; B – região dos modos estruturais. Os espectros foram feitos sob as seguintes condições: (a) em ar a T.A., espectros sob vácuo a T.A. (b), 50 °C (c), 150 °C (d), 200 °C (e), 250 °C (f), 300 °C (g), 350 °C (h), 400 °C (i), 450 °C (j), 500 °C (k), 550 °C (l) e 600 °C (m).

A curva a da Figura 39A mostra bandas na região de 3000-4000 cm⁻¹ que são referentes aos estiramentos O-H dos silanóis da lamela e também das moléculas de água adsorvidas no espaço interlamelar, que é também responsável pela banda em 1630 cm⁻¹, atribuída a deformação H-O-H. A baixa intensidade desta banda é mais um indício da baixa quantidade de água que a amostra de NH₄-magadiita é capaz de adsorver, como já explicado anteriormente. É verificada 71

ainda a presença de uma banda em 1450 cm⁻¹, atribuída as deformações dos cátions amônio. O espectro da NH₄-magadiita degasada a T.A., Figura 39 curva b, possui uma banda mais larga entre 3000-4000 cm⁻¹ quando comparado ao da Na-magadiita, Figura 38 curva b, também degasada a T.A., porque nesta região existem os estiramentos vN-H dos cátions amônio introduzidos com o processo de troca iônica.

O aquecimento da amostra de NH₄-magadiita provoca o desaparecimento da banda em 3260 cm⁻¹ e também da localizada em 1450 cm⁻¹, que já não está mais presente a 350 °C. É importante verificar que nesta amostra não existe uma banda larga entre 3500-2000 cm⁻¹, referente a grupos OH⁻, confirmando as atribuições feitas anteriormente para a amostra de Na-magadiita.

Na região entre 1000-500 cm⁻¹, referente aos modos vibracionais da estrutura da lamela, não são observadas grandes variações até cerca de 350 °C e há uma forte semelhança entre o espectro da NH₄-magadiita sob ar, Figura 39 curva a, com o da Na-magadiita na ausência de água, Figura 38 curva c. A mesma observação pode ser feita nos difratogramas de raios-X em temperaturas crescentes. A menor quantidade de água da amostra contendo cátions amônio reduz o tamanho do espaço interlamelar, aproximando as lamelas, o que explica a presença da banda em 705 cm⁻¹, cuja origem já foi detalhada anteriormente. As bandas referentes aos anéis duplos da lamela ainda estão presentes a 350 °C, indicando que a estrutura da magadiita ainda está preservada a esta temperatura, como também já mostrado por difratometria de raios-X.

A acidez das diferentes amostras de [Al]-magadiita foi avaliada através da adsorção de CO em baixas temperaturas. Os espectros coletados se encontram na Figura 40.





Figura 40: Espectros de FTIR do CO adsorvido a 100K nas amostras de: (A) Na magadiita, (B) NH₄-[60Al]-magadiita, (C) NH₄-[30Al]-magadiita, (D) NH₄-[15Al]magadiita. Espectros A-D - região de estiramentos das hidroxilas; Espectros A´-D´ - região do estiramento CO. Condições: Amostras degasadas por 210 min a 350 °C; pressão de CO - 30 torr; as letras minúsculas acompanham o decréscimo da pressão de CO. Espectros em subtração do coletado antes da adsorção.

Os espectros do CO adsorvido na amostra de Na-magadiita mostram que existe pouca interação das hidroxilas com este gás, como pode ser verificado no detalhe da Figura 40A, que exibe o espectro de absorção antes e depois da introdução da máxima concentração de CO. A interação CO^{...}OH diminui o valor de número de onda do estiramento vO-H e, quanto maior for esta diminuição, mais ácida será esta hidroxila em questão. A adsorção de CO na amostra de Na-magadiita causa a conversão da banda em 3672 cm⁻¹ para uma absorção com seu máximo em 3625 cm⁻¹ (Figura 40 curva a), com um Δv_{OH} de 47 cm⁻¹, valor de deslocamento semelhante ao encontrado para a adsorção de CO na sílica amorfa, um material de baixa acidez ⁸⁴.

Quando a pressão de CO é diminuída a banda localizada em 3625 cm⁻¹ diminui progressivamente, sendo convertida na banda original do espectro, em 3672 cm⁻¹ (Figura 40A' curvas b-h).

A região do estiramento CO para a amostra de Na-magadiita, Figura 40A´, mostra os dois ramos referentes ao CO fisissorvido, centrado em 2143 cm⁻¹. Duas pequenas bandas são verificadas nesta região do espectro, em 2168 e 2156 cm⁻¹, sendo mais evidentes em pressões mais baixas. Enquanto a primeira é relacionada ao CO polarizado em cátions Na⁺ a última se refere ao CO interagindo com os hidrogênios dos silanóis.

A adsorção de CO na amostra NH₄-[60Al]-magadiita promove a formação de novas bandas na região do estiramento vOH, Figura 40B, localizadas em 3566, 3424, 3350, e 3250-3240 cm⁻¹. A banda original localizada entre 3750-3700 cm⁻¹ é a que gera a nova banda em 3566 cm⁻¹, com um Δv_{OH} de 184-134 cm⁻¹, enquanto que as absorções originais em 3650-3500 cm⁻¹ são as que dão origem às bandas

em 3424-3240, com os respectivos Δv_{OH} sendo de 200-250 e 300-350 cm⁻¹. Os valores de Δv_{OH} obtidos indicam que a introdução de alumínio produz sítios de acidez relativamente alta na magadiita, as hidroxilas em ponte, Si(OH)Al ⁸⁵.

Os espectros mostrados na Figura 40B´, referentes aos estiramentosvC - O, revelam a presença de bandas em 2156 e 2137 cm⁻¹, cuja presença é relativa a existência de CO interagindo com silanóis e de CO fisissorvido no espaço interlamelar da magadiita. Nestes espectros ainda é notada a presença de um ombro, em 2171 cm⁻¹, referente ao CO adsorvido em sítios ácidos de Brönsted mais fortes que o silanol.

A amostra NH₄-[30Al]-magadiita produz resultados semelhantes aos da amostra com menor quantidade de alumínio após a adsorção de CO. A interação do CO com as diferentes hidroxilas é verificada pela presença de novas bandas localizadas em 3566, 3426 e 3240 cm⁻¹, Figura 40C curva a. A região dos estiramentos CO, Figura 40C['], possui as mesmas bandas em 2156 e 2137 cm⁻¹ já descritas, assim como o ombro em 2171 cm⁻¹. A diminuição progressiva da pressão de CO, Figura 40C curvas b-s, promove um decréscimo na intensidade das referidas bandas, e a pressões bastante baixas (p < 0,5 torr) uma nova banda em 2165 cm⁻¹ se faz presente, sendo atribuída ao CO interagindo com hidroxilas de grupos Al-OH superficiais.

Os espectros FTIR da adsorção de CO na amostra com maior quantidade de alumínio (razão molar Si/Al = 15) são visualizados na Figura 40D e D' e os mesmos perfis descritos anteriormente podem ser aplicados neste caso, apenas com variações nas intensidades relativas observadas. A banda em 3250 cm⁻¹ é mais intensa do que nos casos anteriores, assim como a banda em 2171 cm⁻¹, o que indica que, como esperado, uma maior quantidade de alumínio introduzida promove a formação de um número maior de sítios ácidos, as hidroxilas em ponte, Figura 40D' curva a.

Os resultados da série de espectros de FTIR coletados para as amostras de NH₄-[AI]-magadiita confirmam a presença de diferentes tipos de sítios ácidos de Brönsted, especialmente em baixas razões molares Si/AI. As variações de deslocamentos após a interação com CO evidenciam a presença de espécies com

diferentes graus de acidez e também a presença de espécies fortemente ácidas $(\Delta v_{OH} = 300-350 \text{ cm}^{-1})$, comumente encontradas em estruturas zeolíticas, sendo atribuídas às hidroxilas em ponte. Um dos zeólitos mais ácidos, a H-mordenita, origina deslocamentos $\Delta v_{OH} = 359-389 \text{ cm}^{-1}$ após a adsorção de CO.

Os espectros de FTIR obtidos para a adsorção de CO nas diferentes amostras de magadiita são bastante semelhantes aos apresentados por estruturas zeolíticas. As mesmas bandas na região do estiramento CO, onde são verificadas as presenças de hidroxilas em ponte, em grupos Al-OH e em silanóis, que originam bandas em 2171, 2165 e 2156 cm⁻¹, respectivamente, são encontradas em ambos os casos ⁸⁵.

A comparação dos resultados de adsorção de CO na magadiita e no zeólito H-BEA ⁸⁶ com concentração análoga de Al indica que apenas 10% das hidroxilas em ponte na magadiita estão disponíveis para interação com esta molécula-sonda.

A avaliação da acessibilidade aos sítios ácidos foi feita através da adsorção de CO nos dois tipos de magadiitas ácidas, a produzida por desamoniação e a feita por troca iônica direta. Os resultados estão na Figura 41.



Figura 41: Espectro FTIR do CO adsorvido a 100K em: (a) – NH₄-[30Al]-magadiita degasada por 3,5h a 350 $^{\circ}$ C e (b) – H_{Ti}-[30Al]-magadiita degasada por 2h a 200 $^{\circ}$ C. Pressão máxima de CO de 20 torr.

Os espectros da Figura 41 mostram que há diferenças nos sítios disponíveis para interação com moléculas-sonda nos dois tipos de materiais ácidos que podem ser produzidos a partir da magadiita, já que as bandas obtidas para a coordenação do CO possuem diferenças de intensidades entre si. Enquanto a curva *a*, que se refere a amostra ácida gerada por desamoniação, apresenta as bandas de CO coordenado em hidroxilas em ponte, 2171 cm⁻¹, assim como de CO em grupos Si-OH, 2156cm⁻¹, e de CO fisissorvido, 2137cm⁻¹, a amostra ácida produzida por troca iônica apresenta as mesmas bandas porém com intensidades menores do que no caso anterior, indicando que o acesso ao espaço interlamelar é dificultado quando amostra é tratada com HCI, Figura 41 curva b. A menor intensidade da banda referente ao CO coordenado em grupos Si(OH)Al confirma os resultados de análise elementar já que a amostra H_{TI}-[30Al]-magadiita possui uma menor quantidade de alumínio quando comparada a H-[30Al]-magadiita, sendo as razões molares Si/Al 69 e 32, respectivamente

A diminuição da intensidade da banda em 2171 cm⁻¹, além de influenciada pelas diferentes razões molares Si/AI, também pode ser explicada pela dificuldade do CO acessar o espaço interlamelar, sendo a diferença de tratamento para a produção dos sítios ácidos responsável por esta acessibilidade reduzida do CO. A produção do material ácido por desamoniação passa primeiro pela eliminação de água, mas no espaço interlamelar ainda restam cátions amônio que são suficientes para manter as lamelas razoavelmente separadas, prevenindo interações que podem causar a formação de ligações entre elas e impedir o acesso do CO. Em contrapartida o tratamento com HCI forma diretamente o sítio ácido, o que provoca uma aproximação muito mais efetiva e, portanto, promove interações entre lamelas que dificultam o acesso do CO. A banda em 2137 cm⁻¹ atribuída ao CO fisissorvido também tem menor intensidade no caso da H_{TI}-[AI]-magadiita, sendo este mais um indício de que o CO tem mais dificuldade em acessar o espaço interlamelar, provavelmente porque a magadita ácida produzida por desamoniação fica apenas com prótons no espaço interlamelar por um curto

77

período, aquele compreendido entre a desamoniação e a imediata admissão de CO, diminuindo assim as interações entre lamelas que impedem o acesso do CO.

5.1.7. Conclusões Parciais 1.

As amostras de [Al]-magadiita foram sintetizadas com sucesso através do novo método de cristalização induzida, que depende da formação inicial de núcleos de magadiita silícica. A introdução do alumínio foi confirmada por medidas de MAS-NMR, que se encontra em posições tetraédricas, e a sua presença não altera a estabilidade térmica das lamelas.

A troca iônica causa um aumento na estabilidade térmica da magadiita, mas provoca uma desordem no empilhamento das lamelas que, mesmo assim, mantém a estrutura cristalina das lamelas preservada, como mostrado pelos espectros de FTIR.

A acidez advinda da introdução de alumínio na estrutura da magadiita provoca o surgimento de sítios de alta acidez, como comprovado pelos experimentos de adsorção de CO a baixas temperaturas monitorados por FTIR, porém estes sítios não estão totalmente disponíveis para interações com outras moléculas, provavelmente devido ao tratamento térmico pelo qual as amostras são submetidas antes da adsorção da molécula-sonda, que causa a aproximação das lamelas, que por sua vez dificulta a entrada do CO no espaço interlamelar.

5.2. AIPO-kanemita.

5.2.1. A síntese de AIPO-kan e das [M]-AIPO-kan.

A amostra de but-kan apresenta um difratograma semelhante ao apresentado pela literatura ⁴⁹, como se pode verificar pela Figura 42a.



Figura 42: Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes tipos e concentrações de n-alquilaminas. (a) but-kan, (b) 50dod-kan, (c) 75dod-kan e (d) dod-kan.

A Figura 42, curva a, apresenta um pico de difração em 4,86º 20 (d = 1,83 nm) e outros dois localizados em 9,68º e 14,529; 20 espaçamento constante entre os picos de difração revela uma organização lamelar da estrutura. O pico mais intenso do difratograma é referente a difração (001) e os seguintes aos de difração (002) e (003). Os demais perfis de difração apresentados na Figura 42 são semelhantes ao apresentado na curva a, variando apenas a posição dos picos de difração, indicando que houve a formação de estruturas cristalinas lamelares com diferentes tamanhos de espaço interlamelar. A posição dos picos de difração (001) das curvas b-d da Figura 42 são de 3,37º; 2,86º e 2,79º 20, respectivamente,

e as distâncias interlamelares correspondentes a estes valores são 2,65 nm; 3,08 nm e 3,21 nm. Todas as curvas da Figura 42 não apresentam fases contaminantes como, por exemplo, AIPO-cristobalita, -tridimita e berlinita⁸⁷.

Outro ponto que deve ser abordado na Figura 42 é que não é apresentado o difratograma da amostra 25dod-kan, que completaria a série de variações de concentração de alquilaminas no espaço interlamelar, ou seja, (100/0); (75/25); (50/50); (25/75) e (0/100), referindo-se a quantidade de dodecilamina/butilamina porque o difratograma desta amostra apresesentou dois picos de difração a baixo ângulo, indicando que existem domínios que contém apenas butilamina e domínios que contém apenas dodecilamina.

As cadeias orgânicas confinadas no espaço interlamelar podem se orientar de várias maneiras distintas em relação à lamela, conforme ilustrado na Figura 43:



Figura 43: Diferentes tipos de agregação das cadeias orgânicas no espaço interlamelar. (a) monocamada lateral, (b) bicamada lateral, (c) monocamada tipo parafina e (d) bicamada tipo parafina⁸⁸.

Analisando os valores dos tamanhos do espaço interlamelar da dod-kan, 3,21 nm e but-kan, 1,83 nm e dos cátions n-dodecilamônio (1,59 nm⁸⁹) e nbutilamônio (0,64 nm⁸⁹), se pode concluir que a cadeia está organizada na forma de bicamada do tipo parafina, Figura 43d. Com estes valores é também possível 81 concluir que amostras contendo mais de um tipo de alquilamina, Figura 42 curvas b e c, não apresentam picos referentes a dois tamanhos distintos de espaço interlamelar, como desejado, o que indica a inexistência de domínios cristalizados apenas com n-butilamina e outros apenas com n-dodecilamina, não formando material com alternância de cadeias longas e curtas.

Uma outra característica a ser notada nos perfis de difração da Figura 42 é que o tamanho do espaço interlamelar é proporcional ao número de átomos de carbono da alquilamina, sendo que há um acréscimo de 0,17nm/átomo de carbono e se sabe que a cadeia carbônica cresce aproximadamente 0,12nm/átomo de carbono ^{49,90}. O valor de "d" para a amostra de but-kan, Figura 42 curva a, é semelhante ao descrito por Cheng et al.⁴⁹ que propõe a bicamada parafínica e, para que a amostra dod-kan, Figura 42 curva d, também possua o mesmo arranjo dos cátions interlamelares o acréscimo deveria ser de 0,2 nm/átomo de carbono. A diferença entre as duas razões de aumento no espaço interlamelar sugere que neste caso os cátions alquilamônio se organizam de uma forma que é uma mistura das representações c e d da Figura 43.

A introdução de metais de transição durante a síntese altera o perfil do difratograma, de acordo com a Figura 44.



Figura 44: Difratogramas de raios-X das amostras de (a) - dod-[Fe]-kan, (b) - dod-[VO]-kan e (c) padrão de difração AIPO-cristobalita⁸⁷. Razão molar M/AI = 0,025, 48h de T.H. a 200° C.

A análise das curvas da Figura 44 ainda mostra os picos de difração a baixos ângulos, referentes à organização lamelar do material, conforme descrito para na Figura 42, mas há a presença de um pico intenso em ~21° 20 que indica a contaminação destas amostras por AIPO-cristobalita, uma fase mais densa e termodinamicamente mais estável, um claro indício de que a reação é acelerada na presença de metais de transição no gel de síntese, provavelmente pela maior concentração de átomos T, que são os formadores da estrutura, no gel de síntese. Com base nestes resultados o tempo de T.H. foi ajustado conforme descrito na Tabela 5. Os difratogramas obtidos para as amostras de dod-[M]-kan, após a correção dos tempos de T.H. podem ser visualizados na Figura 45.



Figura 45: Difratogramas de raios-X para as amostras de: (A) - dod-[0,0125Fe]-kan (a); dod-[0,025Fe]-kan (b) e dod-[0,05Fe]-kan (c). (B) - dod-[0,0125V]-kan (a); dod-[0,025V]-kan (b) e dod-[0,05V]-kan.

Os difratogramas apresentados na Figura 45 mostram as amostras de dod-kan sintetizadas com diferentes tipos e quantidades de metais de transição. Os perfis apresentados tanto pelas amostras contendo ferro, Figura 45A, quanto por aquelas contendo vanádio, Figura 45B, são bastante semelhantes à dod-kan, e também não apresentam contaminação. A presença de óxidos metálicos não foi detectada pela difratometria de raios-X, o que indica que grandes agregados de óxidos metálicos estão ausentes no material, mas a presença de pequenos oligômeros de M_xO_y ainda pode ocorrer. Estes resultados são um indício de que os metais podem estar de fato na estrutura cristalina da lamela e não apenas

adsorvidos na superfície. A substituição isomórfica pode levar a distorções da cela unitária dos materiais devido a diferença de tamanho dos cátions envolvidos no processo, o que provoca um alargamento nos picos de difração. Este efeito é mais pronunciado quando a estrutura em questão é rígida como, por exemplo, no caso dos zeólitos ⁹¹. No caso da AIPO-kanemita este efeito não é notado devido a dois fatores: a flexibilidade da lamela, que pode compensar as distorções provocadas pela inserção do metal; a presença de picos com razoável intensidade apenas em valores de 20 menores que 10°, o que impede a medida de cristalinidade já que estes picos podem ter suas intensidades afetadas por diferentes quantidades de água. A variação da quantidade de metal provoca uma pequena mudança no espaço interlamelar, sendo este diretamente proporcional à quantidade adicionada.

5.2.2. Análise Elementar CHN.

As amostras de AIPO-kanemita podem possuir apenas um tipo de alquilamina (n-butil ou n-dodecilamina), ou uma mistura das duas, como descrito anteriormente. A quantidade real de cada uma das diferentes aminas foi determinada através de análises de CHN, com base nas seguintes considerações:

$$x\left(\frac{C}{N}\right)_{AMINA1} + y\left(\frac{C}{N}\right)_{AMINA2} = \left(\frac{C}{N}\right)_{CHN}$$
 (Equação 1)
$$x + y = 1$$
 (Equação 2)

onde:

x e y: quantidade em mols das aminas 1 e 2, respectivamente.

 $\frac{C}{N}$: razão molar entre carbono e nitrogênio, da amina 1, amina 2 e obtido por

CHN.

Amina 1: n-dodecilamina.

Amina 2: n-butilamina.

Os resultados dos cálculos estão na Tabela 10

Tabela 10: Quantidade real de cada tipo de alquilaminas nas diferentes amostras de AIPO-kanemita.

Amostro	Quantidade real n-	Quantidade real n-	
Amostra	dodecilamina / mol	butilamina / mol	
75dod-kan	0,83	0,17	
50dod-kan	0,55	0,45	
50dod-[0,05Fe]-kan	0,58	0,42	

Os resultados da Tabela 10 mostram que os valores obtidos são bem próximos aos nominais, apenas com um pequeno aumento na incorporação de ndodecilamina, em todos os casos observados.

5.2.3. Análise Elementar.

A Tabela 11 mostra a quantidade de metal incorporada nas amostras.

Amostra	Razão molar M/Al real
dod-[0,025Fe]-kan	0,022
but-[0,025Fe]-kan	0,030
dod-Fe ³⁺ -kan	0,026
dod-[0,025V]-kan	0,002
but-[0,025V]-kan	0,013
dod-VO ²⁺ -kan	0,058

Tabela 11: Quantidade real de metal nas amostras de AIPO-kanemita.

A Tabela 11 mostra que, para as amostras com metais estruturais, a incorporação de ferro no sistema é bastante satisfatória visto que os resultados obtidos são muito próximos dos valores nominais da síntese enquanto que no caso do vanádio os resultados obtidos encontram-se abaixo dos esperados, como já relatado na literatura ^{92,93}. No caso das amostras obtidas por processos de troca
iônica a concentração de metal final se encontra abaixo da nominal (M/Al=0,4) em ambos os casos.

5.2.4. Termogravimetria (TG).

termogravimétricas As curvas da Figura 46A е as curvas termogravimétricas derivadas, Figura 46B, apresentam uma perda de massa ao redor de 100°C referente a eliminação de água do material e perdas de massa localizadas entre 200-400°C, referentes a eliminação da matéria orgânica. O efeito da introdução de metal nesta decomposição se pode notar em um primeiro momento, por volta de 200°C, já que a amostra de dod-[0,025Fe]-kan apresenta uma pequena perda de massa enquanto que a amostra sem ferro começa a se decompor em temperaturas maiores que 250°C. Apesar de o processo de decomposição se antecipar na presença de ferro, o resíduo final formado nessa amostra é maior, indicando que a introdução de ferro pode ser útil na formação de um resíduo carbonoso isolante quando em um nanocompósito. Com relação à amostra contendo vanádio se nota que a decomposição da matéria orgânica é ainda mais acelerada do que no caso do ferro e a guantidade de resíduo é menor do que a amostra sem metal, o que pode atrapalhar a formação do resíduo isolante do nanocompósito.



Figura 46: Curva termogravimétrica (A) e curva termogravimétrica derivada (B) das amostras de dod-kan e dod-[0,025Fe]-kan.

5.2.5. DRS UV-Vis.

Após a confirmação da introdução de metais de transição na estrutura da AIPO-kanemita, os sítios em que os metais se encontram foram analisados através da espectroscopia na região do ultravioleta-visível usando a técnica de reflectância difusa. As amostras foram tratadas sob vácuo em temperaturas escolhidas com base nos resultados apresentados pelas curvas termogravimétricas da Figura 46, 100°C e 200°C, respectivamente, a fim de se eliminar o efeito da água nos sítios metálicos, que pode originar bandas de metal em geometria octaédrica. Os resultados obtidos para as amostras contendo ferro estão na Figura 47.



Figura 47: Espectros DRS UV-vis das amostras de: (A) dod-[0,025Fe]-kan; (B) but-[0,025Fe]-kan; (C) 75dod-[0,025Fe]-kan e (D) dod-Fe³⁺-kan.

Os espectros mostrados na Figura 47A apresentam uma banda larga de ~50000-35000 cm⁻¹ referente a transferência de carga pπ-dπ de baixa energia do oxigênio ao cátion Fe³⁺ em coordenação tetraédrica⁹⁴. A ausência de bandas em números de onda menores do que 35000 cm⁻¹ indicam que não existem íons Fe³⁺ extra-rede⁹⁵ como, por exemplo, pequenos oligômeros de Fe_xO_y, que apresentam bandas entre 35000-29000 cm⁻¹ ou partículas grandes de Fe₂O₃, que apresentam bandas abaixo de 29000 cm⁻¹ ⁹⁶. Após o tratamento térmico das amostras, as bandas referentes aos oligômeros/óxidos de ferro podem ser visualizadas, principalmente após 2h a 200°C, cuja intensidade diminui devido à redução de Fe³⁺ a Fe^{2+ 97}, que não apresenta bandas nesta região do espectro.

A Figura 47B, Figura 47C e Figura 47D mostram bandas semelhantes às apresentadas na Figura 47A, ou seja, bandas de transferência de carga. As curvas C e D da Figura 47 apresentam comportamentos semelhantes após o tratamento térmico, com a diminuição da intensidade das bandas devido a redução do ferro e a formação de oligômeros. A maior suscetibilidade para a formação de espécies oligoméricas é notada em amostras que possuem, pelo menos em parte, n-dodecilamônio como cátions interlamelares, Figura 47C e Figura 47D, já que as amostras com essa característica apresentam as bandas características já nos espectros evacuados à temperatura ambiente. Como os pK´s da n-butilamina e da n-dodecilamina são aproximadamente iguais⁹⁸ este efeito provavelmente é devido ao estado físico das aminas utilizadas, enquanto a n-butilamina é líquida a n-dodecilamina é sólida, o que faz com que a butilamina reaja imediatamente após ser adicionada, o que forma um gel mais homogêneo, provavelmente sem regiões de alto valor de pH, que causam a formação dos óxidos de ferro⁹⁹.

Os espectros das amostras contendo vanádio estão na Figura 48. A Figura 48A mostra os espectros das amostras de n-dod-[V]-kan que apresentam bandas entre 50000-35000 cm⁻¹, que são referentes ao vanádio em tetraedros distorcidos isolados¹⁰⁰. Para estas amostras não se observa uma banda em 23000 cm⁻¹ que é referente a clusters de V₂O₅, mas somente bandas de pequenos oligômeros de V_xO_y, em ~33000 cm⁻¹ ¹⁰¹, mesmo antes de a amostra ser submetida a tratamentos térmicos. A Figura 48B mostra as mesmas bandas da

amostra de dod-[V]-kan mas a presença de oligômeros de V_xO_y aparece somente após o tratamento a 200°C. A amostra de 50dod-[V]-kan tem um comportamento bastante semelhante a amostra dod-[V]-kan, Figura 48A, inclusive apresentando as bandas de espécies oligoméricas já na amostra evacuada a temperatura ambiente.



Figura 48: Espectros DRS UV-vis das amostras de: (A) dod-[0,025V]-kan; (B) but-[0,025V]-kan; (C) 75dod-[0,025V]-kan e (D) dod-VO²⁺-kan.

A amostra contendo íons VO^{2+} , Figura 48D, apresenta uma banda mais larga em comparação com as amostras com vanádio estrutural, indicando que há uma maior concentração relativa entre as espécies V_xO_y e ao vanádio em tetraedros isolados porque a componente da banda em cerca de ~36000 cm⁻¹ na Figura 48D não é tão efetiva, o que leva a uma sobreposição das bandas de tetraedros isolados e de espécies V_xO_y . A maior concentração de vanádio total na amostra produzida por troca iônica, conforme mostrado na Tabela 11, é comprovada por análise elementar e, portanto, há uma maior facilidade na formação de espécies V_xO_y .

Os espectros das Figura 47 e da Figura 48 mostram uma grande variação da intensidade das bandas após os tratamentos térmicos. A eliminação de água e de alquilaminas no espaço interlamelar altera a compactação do material dentro da cela de medida e, como a intensidade das bandas é proporcional a concentração, as bandas tem intensidades diferentes.

5.2.6. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

• Espectros em temperaturas crescentes

Foram coletados espectros com uma cela especial que permite medidas *in situ* das amostras em temperaturas crescentes, descrita na parte experimental. Os perfis mostrados foram obtidos de amostras suportadas em placas finas de silício, descritas também na parte experimental. Os resultados são mostrados na Figura 49.

Os espectros da Figura 49A mostram a região das deformações dos cátions alquilamônio presentes no espaço interlamelar: a banda em 1464 cm⁻¹ é referente à deformação dos grupos (CH₂), δ (CH₂) enquanto que a banda em 1438 cm⁻¹ se refere a deformação δ (NH₃⁺). A banda em 1552 cm⁻¹ e o ombro a 1545 cm⁻¹ são referentes a deformação do grupo NH₃⁺ juntamente com a deformação da água, δ (NH₃⁺) + δ (H₂O), enquanto que a banda em 1615 cm⁻¹ se refere a deformação da água e a banda em 1640 cm⁻¹ é devida a deformação dos grupos NH₃⁺. Com o aumento da temperatura a intensidade das bandas em 1640 cm⁻¹ e 1555 cm⁻¹, que são referentes a modos vibracionais da água, diminui devido a sua eliminação ¹⁰². O espectro da amostra a 200°C ainda apresenta as bandas referentes às

deformações dos grupos $CH_2 e NH_3^+$, o que indica que os cátions n-butilamônio ainda se encontram intactos no espaço interlamelar.



Figura 49: Espectros FTIR em temperatura das amostras de: A – but-kan; B – but-[0,025Fe]-kan; C – dod-[0,025Fe]-kan e D – dod-Fe³⁺-kan.

As Figura 49B, Figura 49C e Figura 49D são espectros de amostras que contém ferro e as mesmas bandas descritas para a amostra de but-kan, Figura 49A, estão presentes, mas a introdução de ferro induz uma decomposição mais rápida dos cátions alquilamônio, já que a 200°C as bandas referentes aos grupos orgânicos estão muito diminuídas⁸⁴, conforme verificado também por medidas de termogravimetria, Figura 46. Resultados semelhantes de antecipação da decomposição da matéria orgânica também foram observados em amostras contendo vanádio preparadas neste trabalho.

• Adsorção de NO

O estado de oxidação do íon ferro nas amostras foi verificado através da adsorção de NO, Figura 50.



Figura 50: Espectro FTIR das amostras contendo ferro após a adsorção de NO a temperatura ambiente (A) e a 100K (B). Amostras tratadas por 2h a 200°C. As amostras têm M/AI=0,022 para ferro estrutural (curvas pretas) e M/AI=0,026 para ferro em troca iônica (curvas vermelhas).

O espectro de NO adsorvido da amostra contendo ferro estrutural, Figura 50A curva preta, mostra uma banda localizada em 1835 cm⁻¹ com um ombro em 1820 cm⁻¹, ambas referentes a espécies de Fe²⁺(NO). Em contrapartida a amostra contendo ferro como contra-íon apresenta duas bandas, uma em 1720 e outra em 1815 cm⁻¹ com um ombro em 1835 cm⁻¹, as duas primeiras referentes a espécies de Fe²⁺(NO)₂ e o ombro que se refere a espécies de Fe²⁺(NO)¹⁰³.

A Figura 50B mostra os resultados da adsorção realizada a 100K e a amostra contendo ferro como contra-íon, curva vermelha, ainda apresenta as bandas referentes aos complexos Fe²⁺(NO) e Fe²⁺(NO)₂, porém deslocadas para maiores valores de freqüências devido ao abaixamento da temperatura que diminui a energia vibracional do sistema. A amostra contendo ferro estrutural,

curva preta, ainda apresenta a banda referente ao complexo Fe²⁺(NO), assim como o deslocamento para maiores números de onda descrito anteriormente ¹⁰³. Ambas as amostras apresentam uma banda situada em 1775 cm⁻¹ que se refere a dímeros de NO que podem se formar em baixas temperaturas ^{104, 105}.

O ferro quando localizado na estrutura da lamela possui ligações covalentes que dificilmente serão deslocadas pela molécula de NO para a formação de complexos que não sejam di- ou polinitrosílicos. Em contrapartida o ferro como contra-íon interage eletrostaticamente com a lamela, e pode dar origem a complexos di- ou polinitrosílicos, porque é menos limitado espacialmente.

5.2.7. Conclusões Parciais 2.

A modificação do espaço interlamelar da AIPO-kanemita é possível de ser realizada com alquilaminas de cadeias de tamanhos diferentes e também com diferentes proporções entre as cadeias. A introdução de metais de transição também foi realizada.

A estrutura da lamela também é passível de ser modificada mas para tanto são necessários alguns ajustes no tempo de tratamento hidrotérmico visto que a introdução de metais de transição acelera o processo de cristalização e pode levar à formação de materiais termodinamicamente mais estáveis.

Os metais introduzidos tanto na estrutura da lamela se encontram em posições tetraédricas e o aquecimento destas amostras leva a formação de oligômeros de M_xO_y. A incorporação de ferro é maior que a de vanádio.

A matéria orgânica presente no espaço interlamelar se decompõe mais rapidamente na presença de metais de transição, como demonstrado tanto por medidas de termogravimetria quanto por FTIR em temperaturas crescentes.

A adsorção de NO mostra que sítios de ferro como contraíons apresentam a formação de complexos dinitrosílicos enquanto que o mesmo metal localizado na estrutura da lamela forma apenas complexos mononitrosílicos.

5.3. Nanocompósitos.

Dois métodos diferentes de preparação de nanocompósitos foram utilizados:

 Mistura no estado fundido - Neste trabalho os polímeros utilizados nesta técnica foram o PP e o EVA. Estes dois polímeros são indicados para este tipo de produção de nanocompósitos pois são produzidos sob condições drásticas, tais como altas temperaturas e pressões, nas quais a AIPO-kanemita pode ser destruída.

 Polimerização *in situ* - Os polímeros produzidos com esta técnica foram o PS e a PA6. Em comparação com o PP e ao EVA estes dois polímeros podem ser obtidos em laboratório em condições muito mais brandas, o que favorece o uso da polimerização *in situ* pois, neste caso, não há riscos de destruição do material lamelar.

5.3.1. Magadiita.

A magadiita teve a acidez estudada através do monitoramento do CO adsorvido via espectroscopia na região do infravermelho, como mostrado no capítulo anterior. Além destes estudos as amostras foram utiizadas na preparação de compósitos, via polimerização *in situ* com poliestireno e também com poliamida-6. Os resultados se encontram a seguir.

5.3.1.1. Poliamida-6.

A polimerização da PA6 foi feita com as amostras de Na-magadiita e de Hmagadiita, com e sem alumínio. Os difratogramas se encontram na Figura 51.





Os diferentes difratogramas dos compósitos de PA6/magadiita, Figura 51, são muito semelhantes, apresentam somente variação na intensidade total dos difratogramas. Todos apresentam picos na região entre 20-25° 20, que ão referentes a estrutura cristalina da PA6, que será mais bem descrita adiante.

Outra característica que deve ser notada em todos os difratogramas é a ausência de picos da magadiita, tanto na região entre 20-30° 20, já descrita como uma região que possui picos referentes a estrutura da lamela quanto na região de baixo ângulos, que apresenta picos do empilhamento da lamela.

A falta de picos na região de até 10° 20 indica que pode ter havido a formação de um nanocompósito exfoliado ou de um microcompósito de fases separadas.

A seguir são apresentadas as imagens dos compósitos obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

95



Figura 52: Imagens SEM obtidas para as amostras de: A – PA6 + H-magadiita; B – PA6 + H-[60Al]-magadiita; C – PA6 + H-[15Al]-magadiita.

В

А



A análise das imagens da Figura 52 mostra que há uma separação entre a fase lamelar e a fase polimérica, indicando que os compósitos que foram obtidos são microcompósitos.

A Tabela 12 mostra os resultados da massa molar que foram obtidos para estes materiais.

Material	Mv x 10 ³
PA6 + Na-magadiita	14,8
PA6 + Na-[60Al]-magadiita	16,3
PA6 + Na-[15Al]-magadiita	20,5
PA6 + H-[60Al]-magadiita	29,9
PA6 + H-[15Al]-magadiita	29,1
PA6	30,2

Tabela 12: Massa molar dos compósitos produzidos com magadiita e PA6.

Os resultados mostrados na Tabela 12 mostram que os compósitos que foram obtidos com as amostras de H-magadiita possuem uma massa molar similar a da poliamida-6 não modificada, indicando que estes materiais não perturbam a polimerização da caprolactama. Por outro lado os compósitos obtidos com Na-magadiita possuem uma massa molar abaixo da apresentada pela PA6, provavelmente devido a eliminação de água do espaço interlamelar, que pode interagir com os grupos COOH da caprolactama e impedir a polimerização. Um maior detalhamento da polimerização da caprolactama pode ser visto na página 112.

5.3.1.2. Poliestireno.

A amostra de CTA-[vinil]-magadiita que foi descrita na parte experimental foi utilizada na preparação de compósitos a base de poliestireno. Os resultados estão na Figura 53.



Figura 53: (A) - Curva termogravimétrica obtida para a amostra de CTA-[vinil]magadiita e a respectiva curva termogravimétrica derivada (B).

As duas curvas termogravimétricas obtidas para o PS puro e do compósito com CTA-[vinil]-magadiita mostram que há um pequeno efeito produzido pelas lamelas da magadiita na decomposição térmica do poliestireno porque a temperatura de decomposição do polímero no compósito é muito próxima a do polímero puro, com uma variação de 12 °C.

Como os resultados obtidos para a síntese de compósitos contendo amostras de magadiita não foram satisfatórios não foram realizados testes mais aprofundados nestes materiais, sendo realizados apenas nas amostras de AIPOkanemita, como será mostrado a seguir.

5.3.2. AIPO-kanemita.

5.3.2.1. Mistura no Estado Fundido.

O compósito formado após o processo de mistura no estado fundido foi examinado por difratometria de raios-X. Os resultados estão mostrados na Figura 54.



Figura 54: Difratometria de raios-X dos compósitos preparados via mistura no estado fundido com PP (A) e EVA (B).

Os difratogramas de raios-X da Figura 54 mostram que os picos correspondentes às difrações d_{001} das amostras de AIPO-kanemita utilizadas permanecem inalterados. Espera-se o afastamento das lamelas e, portanto, picos a menores valores de 20 se houvesse a entrada das cadeias é**piciars** no espaço interlamelar. A ausência destes picos indica que o compósito apresenta duas fases distintas; uma contendo o polímero e outra correspondente ao material lamelar. Ocorreu assim a formação de um microcompósito.

O efeito de barreira apresentado por estes compósitos está ilustrado na termogravimetria da Figura 55 e termogravimetria derivada, Figura 56. As curvas termogravimétricas apresentadas pela Figura 55 mostram que a produção de um material carbonáceo não ocorre em grandes quantidades visto que os valores de

resíduo obtidos são da ordem de 2%. Este valor corresponde à parte inorgânica do compósito que não é eliminada no aquecimento.



Figura 55: Curvas termogravimétricas dos compósitos a base de PP. Os número entre parênteses em A se referem a quantidade de resíduo.



Figura 56: Curva termogravimétrica derivada dos compósitos a base de PP.

A curva termogravimétrica derivada de um compósito fornece informações sobre as propriedades de barreira que as lamelas exercem sobre a decomposição térmica das cadeias poliméricas, porque a temperatura de combustão de um material orgânico é menor do que a temperatura de pirólise¹⁰⁶. Isso de deve a formação de espécies altamente reativas como os radicais peroxila ROO⁻, que reagem com o polímero formando um hidroperóxido, ROOH, que se decompõe em 100 dois radicais, um RO[•] e OH[•], que continuam a degradar o polímero¹⁰⁷. Se um material lamelar tem boas propriedades de barreira, a combustão de um determinado compósito parece ocorrer na ausência de oxigênio, ou seja, a temperatura de decomposição em atmosfera oxidante tende a se aproximar da temperatura de decomposição em atmosfera inerte. Este retardo na degradação ocorre porque no início da decomposição as lamelas dificultam a saída de gases que podem alimentar a chama.

A Figura 56 mostra que a amostra de but-[0,025Fe]-kan utilizadas não produzem um efeito de barreira eficiente porque as temperaturas de decomposição do compósito em atmosfera oxidante e do polímero em atmosfera inerte são muito próximas. A diferença de comprimento da cadeia orgânica promove um efeito um pouco mais pronunciado provavelmente porque a maior separação das lamelas pode melhorar, pelo menos em parte, o isolamento do polímero frente ao oxigênio, já que houve um aumento de 35 °C entre o compósito com but-[0,025Fe]-kan e o com dod-[0,025Fe]-kan, ainda que ambas as amostras de material lamelar utilizadas tenham produzido microcompósitos.

A Figura 57 mostra as curvas termogravimétricas dos compósitos a base de EVA. Os compósitos produzidos com EVA também se encontram na escala de microcompósitos e então as propriedades de barreira apresentadas não são eficientes, conforme mostra a Figura 57B. Existem apenas 10 °C de diferença entre as temperaturas de decomposição do polímero puro e dos compósitos, independentemente do metal utilizado.



Figura 57: Curvas termogravimétricas (A) e curva termogravimétrica derivada (B) dos compósitos feitos a base de EVA respectivamente. Os números entre parênteses em A se referem a porcentagem de resíduo final.

5.3.2.2. Polimerização in situ.

Antes de se produzirem os compósitos por polimerização *in situ* foram feitos testes para verificar se os monômeros conseguiam acessar o espaço interlamelar da AIPO-kanemita; os resultados estão na Figura 58. Na Figura 58A se verifica que apenas as amostras que contém 50% de n-dodecilamina como cátion interlamelar são capazes de serem intumescidas pelo estireno já que somente nestas amostras os picos correspondentes a d(100) foram deslocados

para menores valores de 20. É importante salientar também que o pico a baixo ângulo (1,05° 20) no compósito com 50dod-kan não está presente no difratograma da argila e, portanto, a intercalação do monômero de fato ocorreu. Para os demais compósitos não há indícios de intercalação do monômero. Os resultados de intumescimento com caprolactama, Figura 58B, são semelhantes já que o monômero conseguiu acessar o espaço interlamelar apenas de amostras que possuem 50% de dodecilamina. A retirada de apenas 10% de cadeias orgânicas com a troca iônica com Fe³⁺ confirmada através de termogravimetria, também foi suficiente para a entrada do monômero em Fe³⁺-AIPO-kan + CL.



Figura 58: Testes de intumescimento das amostras de AIPO-kanemita em (A) estireno e (B) caprolactama.

A diferença de comprimento das cadeias que estão no espaço interlamelar faz com que este provavelmente apresente espaços vazios pelos quais os monômeros podem penetrar, conforme mostra esquematicamente a Figura 59.



Figura 59: Representação dos cátions alquilamônio presentes no espaço interlamelar: (A) Apenas com cadeias de mesmo tamanho; (B) Com cadeias de tamanho longo e curto, alternados, como no caso da amostra 50dod-kan.

Com base nas Figura 58 e Figura 59 é natural se imaginar que uma amostra preparada com 25% dodecilamina e 75% butilamina forneceria resultados ainda mais expressivos, porém as tentativas de síntese deste material produziram compostos com domínios separados de butilamina e dodecilamina, evidenciados pela presença de dois picos de difração do plano 001 nos difratogramas de raios-X. Com isto não há a formação de espaços vazios neste material. Como comentado na Figura 42 não foi possível a síntese de um material com 25% de dodecilamina e 75% de butilamina que apresentasse estas duas alquilaminas no mesmo espaço interlamelar, por isto este teste não foi realizado com esta amostra. A curva violeta da Figura 58 mostra o difratograma desta amostra, onde se pode verificar a presença de dois picos, que são indicativos da presença de domínios de distâncias interlamelares diferentes.

Os compósitos de PS e PA6 foram então preparados, os difratogramas de raios-X estão na Figura 60.



Figura 60: Compósitos preparados com estireno (A) e caprolactama (B). Razão molar M/AI = 0,022

Os resultados apresentados pela Figura 60A mostram que há uma correlação direta com os resultados de intumescimento apresentados pela Figura 58A, ou seja, apenas as amostras em que o estireno teve acesso ao espaço interlamelar foram as que produziram nanocompósitos, visto que na região demarcada estas amostras não apresentam picos referentes à amostra original de 50dod-kanemita. O compósito com 50dod-kan, Figura 60A curva negra, apresenta um pico em 1,35° 20 o que indica que houve a fo**ção**a de um compósito

intercalado, com distâncias interplanares de 6,42 nm. O uso da AIPO-kanemita análoga contendo ferro, 50dod-[0,05Fe]-kan (curva magenta, Figura 60A) não apresenta nenhum pico em menores valores de 20, o que indica a for**ção** de um compósito esfoliado. Ainda é possível notar que o aumento no tempo em que a amostra 50dod-kan é sonicada juntamente com o estireno provoca a mudança de um compósito intercalado para um esfoliado, pois a curva amarelo ocre da Figura 60A, sonicada por 60 min não apresenta mais o pico em 1,35° 20 que existe na amostra sonicada por apenas 30 min, curva negra, Figura 60A.

Com relação a Figura 60B todos os compósitos obtidos não apresentam picos a baixos ângulos, independentemente dos resultados de intumescimento, um indício de que os compósitos formados estão esfoliados. Todos os difratogramas apresentam dois picos, um em ~20° 2θ e outro em ~25° 2θ, que são referentes à forma α da PA6, que é cristalina. A amostra que possui espaços vazios entre as lamelas apresenta um pico em ~21° 2θ referente a forma cristalina da γ-PA6. A maior mobilidade que os monômeros possuem quando se encontram em uma amostra com alternância de cadeias longas e curtas, 50dod-kan, provoca o surgimento de duas fases diferentes de PA6. Quando uma amostra contendo apenas alquilaminas de mesmo tamanho é utilizada, a polimerização ocorre sem que os monômeros consigam penetrar no espaço interlamelar conforme resultados da Figura 58B, mas cadeias de diferentes tamanhos podem, ao menos em parte, promover a polimerização entre as lamelas e este confinamento reduz a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio, o que induz a formação da γ-PA6 ^{108,109}.

As morfologias dos compósitos a base de PS com 75dod-kan e 50dod-kan foram analisadas também por medidas de microscopia eletrônica de transmissão, pois medidas de difração de raios-X não permitem a determinação da coexistência de mais de um tipo de nanocompósitos como, por exemplo, esfoliados e intercalados. A Figura 61 e a Figura 62 mostram as imagens obtidas.



Figura 61: TEM do compósito 75dod-kan + PS.

Na Figura 61 não é possível verificar a dispersão do material lamelar na matriz polimérica visto que as áreas escuras em destaque estão dispostas como grandes agregados, o que leva a conclusão de que houve a formação de um microcompósito, confirmando os resultados de difratometria de raios-X mostrados na Figura 60A que indicam que quando se utiliza 75dod-kan se forma um compósito de fases separadas.

Pela análise da micrografia apresentada pela Figura 62 é possível notar que não existem regiões de compósitos com morfologia esfoliada já que as regiões mais escuras da imagem, que se referem as lamelas, ainda apresentam uma organização lamelar (vide área contornada), confirmando os resultados de difração de raios-X da Figura 60A que sugerem a formação de um compósito intercalado.



Figura 62: TEM do compósito 50dod-kan + PS.

A distância interlamelar calculada através da micrografia da Figura 62 é da ordem de 3,40 nm (região circulada em vermelho), valor que não corresponde ao obtido do difratograma de raios-X da Figura 60A, curva preta, que foi de 6,42 nm (obtido através da lei de Bragg); esta diminuição pode ser atribuída a interação do material com o feixe de elétrons¹¹⁰.

As propriedades de barreira dos compósitos com PS podem ser avaliadas nos resultados da Figura 63, que mostra que os resíduos formados por alguns dos compósitos estão na ordem de 5%, sendo um pouco maiores que a parte inorgânica dos compósitos, o que indica que houve a formação de um material carbonáceo residual durante a queima do polímero.

A Figura 63B mostra as temperaturas de decomposição dos compósitos onde se pode claramente observar que há uma relação direta entre ela e a alternância entre cadeias longas e curtas, pois, quanto mais a razão molar entre alquilaminas se aproxima de 1, mais a decomposição do compósito sob O₂ se

aproxima da decomposição ideal, ou seja, aquela do polímero em atmosfera inerte. A maior quantidade de resíduo formado pelo PS puro sob atmosfera oxidante é relatada na literatura, que sugere que o O₂ pode reagir com o poliestireno para formar um resíduo carbonáceo estável ^{111,112}



Figura 63: Curvas termogravimétricas (A); curvas termogravimétricas derivadas (B) com compósitos de AIPO-kanemitas com diferentes alquilaminas e diferentes metais. Os números entre parênteses em A se referem a porcentagem de resíduo final.

O efeito da adição de metais de transição nas propriedades de barreira pode ser verificado na Figura 64.

A Figura 64A mostra o efeito da adição de metais estruturais nas amostras de AIPO-kanemita e, em média, a temperatura de decomposição é deslocada de 10°C, o que indica que a reação de ODH é favorecida após a inserção de metais em sítios estruturais. A Figura 64B compara os efeitos de barreira de metais posicionados como contraíons e em sítios estruturais, e se verifica que para o vanádio um pequeno efeito é observado e para o ferro não se observam diferenças entre as duas localizações do metal no material lamelar.



Figura 64: Curvas termogravimétricas derivadas (A) de compósitos com AIPOkanemitas com metais estruturais e (B) curvas termogravimétricas derivadas de compósitos com metais em diferentes sítios.

A estabilidade térmica do material carbonáceo formado após a reação de ODH pode ser verificada através de curvas termogravimétricas em isoterma, Figura 65.



Figura 65: Isotermas em oxigênio dos compósitos preparados a base de PS.

A análise dos dados da Figura 65 mostra que a introdução de metais em diferentes amostras de AIPO-kanemita leva à formação de diferentes quantidades de um material carbonáceo, visto que há um aumento de cerca de 9% de resíduo entre compósitos preparados com e sem metais, o que corrobora os resultados de termogravimetria apresentados nas Figura 63B e Figura 64A. Dois indícios na curva termogravimétrica em isoterma indicam que a reação de ODH é favorecida após a inserção de metais: em cerca de 2000 s nota-se que o compósito com 50dod-[Fe]-kan já começa a apresentar um comportamento diferente dos demais, pois a perda de massa começa a ficar mais lenta, e o compósito similar, porém sem metal, apresenta este efeito apenas a 5000 s; um outro efeito se faz presente na comparação entre as curvas termogravimétricas das amostras contendo dod-[Fe]-kan e dod-kan e a quantidade de resíduo é maior no primeiro caso.

A introdução de um material lamelar na produção do polímero não deve impedir o processo de polimerização pois, caso contrário, se formarão materiais mais frágeis do que os polímeros originais. A avaliação deste fenômeno foi verificada através de testes de viscosidade, cujos resultados estão na Tabela 13.

Polímero	Composição da AIPO-kanemita	M _v x10 ³
PS	-	334
	100% dodecilamina	296
	75% dodecilamina	337
	50% dodecilamina	340
	100% dodecilamina-[0,025Fe]	387
	100% dodecilamina-[0,025V]	452
	50% dodecilamina-[0,05Fe]	330
PA6	-	30,2
	100% dodecilamina-[0,025Fe]	10,6
	100% K ⁺	24,0

Tabela 13: Massa molar da PA6, do PS e dos compósitos produzidos.

De acordo com os resultados da Tabela 13 pode se verificar que a introdução das amostras de AIPO-kanemita não diminui a massa molar final dos polímeros a base de PS, e o compósito que contém vanádio teve um aumento de 35% em seu valor. A mesma observação não pode ser feita para compósitos a base de PA6 visto que houve uma diminuição de 33% no valor de massa molar, que pode ser explicada pela decomposição da alquilaminas presentes no espaço interlamelar que atuam como grupos terminadores de cadeia, o que bloqueia o crescimento do polímero e, portanto, produz compostos com baixa massa molar, de acordo com os resultados do esquema 1.



Esquema 1: Formação do nylon na ausência e presença de NH₄⁺.

Na tentativa de se minimizar este efeito uma amostra de but-kanemita foi submetida a troca iônica com K⁺ e o decréscimo na massa molecular ainda 112 permanece porém o valor agora é muito mais próximo do que o da PA6, porém o polímero não foi capaz de acessar o espaço interlamelar, originando um microcompósito, como pode ser verificado na Figura 66.



Figura 66: Difratometria de raios-X da K⁺-AIPO-kan e de seu compósito com PA6.

Os resultados da análise dinâmico-mecânica do compósito com K⁺kanemita/PA6 estão na Figura 67. A análise destes dados mostra que o módulo de armazenamento (E') do polímero sozinho é menor que o do compósito, indicando que a força necessária para o rompimento do compósito é 40% maior que a PA6 apenas. A temperatura na qual ocorre o rompimento do material também é deslocada para maiores valores. Apesar deste material ser um microcompósito ele já apresenta uma melhora nas propriedades do polímero, indicando que se deve encontrar um compromisso entre a quantidade de alquilaminas necessárias para a formação de um nanocompósito, mas que não abaixe muito a massa molar do polímero no compósito.



Figura 67: DMA da PA6 (curva marrom) e do compósito K⁺-kan/PA6 (curva verde).

5.3.3. Conclusões Parciais 3.

A magadiita foi usada na preparação de compósitos com PA6 e PS via polimerização *in situ*. No primeiro caso foram obtidos apenas microcompósitos enquanto que, no segundo caso, as propriedades de barreira não foram satisfatórias.

Os compósitos preparados pelo método de mistura no estado fundido se encontram todos na escala micro e as propriedades de barreira apresentadas não são satisfatórias.

Estudos prévios para produção de compósitos via polimerização *in situ* mostraram que somente quando a razão molar entre butilamina/dodecilamina no espaço interlamelar da AIPO-kan se aproxima de 1 ocorre a intercalação de monômeros.

Os compósitos preparados com estireno apenas se encontram na escala nano quando o caso acima é obedecido e, estes materiais apresentam propriedades de barreira potencializadas, em especial na presença de metais de transição.

Os compósitos preparados com nylon-6 podem estar na escala nano, mas a massa molecular do polímero nestes materiais é muito inferior ao nylon-6 sozinho. A decomposição das alquilaminas age como grupos terminadores de cadeia durante a polimerização da caprolactama, fato confirmado após a produção de um compósito com uma amostra que não possui material orgânico no espaço interlamelar, que não apresenta abaixamento da massa molecular mas produz um microcompósito.

6. Conclusões.

6.1. Magadiita.

A síntese da magadiita na presença de uma fonte de alumínio foi realizada com sucesso originando estruturas similares às originais sem alumínio e sem a formação de fases contaminantes, como mostrado pelos difratogramas de raios-X. Através de medidas de MAS-RMN de ²⁷Al foi possível verificar que de fato o alumínio foi introduzido na estrutura cristalina da magadiita, já que foram observados os picos característicos de espécies de Al tetraédrico. Os espectros de MAS-RMN de ²⁹Si das amostras sintetizadas na presença de Al possuem um pico a mais na região dos sítios Q³ em comparação à análoga sem alumínio, indicando que existem sítios do tipo Si(3OSi)(1OAI).

A substituição isomórfica não tem efeito sobre a estabilidade térmica dos materiais sintetizados já que os difratogramas de raios-X obtidos em diferentes temperaturas são bastante semelhantes para os materiais com e sem alumínio. Um fator que altera a estabilidade térmica é a natureza do contra íon localizado no espaço interlamelar, sendo que a presença de cátions que podem atuar como agentes mineralizantes aceleram a transição de fases para outras termodinamicamente mais estáveis, como o quartzo. A temperatura na qual as

lamelas se aproximam a ponto de interagirem umas com as outras foi determinada através de experimentos de hidratação/desidratação monitorados por difração de raios-X e corroborados por medidas de FTIR em temperaturas crescentes.

Os resultados da análise termogravimétrica dos materiais trocados com íons NH₄⁺ são um indício de que a substituição isomórfica produz sítios de diferentes graus de acidez, já que as temperaturas de eliminação destes cátions variam em função da quantidade de alumínio introduzida.

A morfologia dos materiais obtidos pela síntese em presença de alumínio é semelhante a do material puramente silícico, porém as bordas da Na-[Al]magadiita são mais espessas do que as da Na-magadiita.

A confirmação do grau de acidez que as amostras de [Al]-magadiita possuem foi feita pela adsorção de CO monitorada por FTIR. Os espectros revelam a presença de sítios de alta acidez, típicos de estruturas zeolíticas, nos materiais e os valores de Δv_{OH} são da ordem de 350 cm⁻¹ neste caso. As amostras com maior quantidade de alumínio produzem uma maior quantidade de sítios ácidos como evidenciado pela maior intensidade da banda referente ao CO interagindo com grupos Si(OH)Al, localizada em 2171 cm⁻¹.

Os resultados mostrados pelas diversas técnicas de caracterização mostram que a introdução de alumínio na estrutura da magadiita é possível, produzindo materiais que possuem sítios ácidos de Brönsted cuja acidez depende da quantidade de alumínio introduzido durante a síntese. A possibilidade da modulação da acidez torna este material bastante promissor em reações onde a acidez determina que tipo de produto é obtido.

6.2. AIPO-kanemita.

A síntese de amostra de AIPO-kanemita contendo metais de transição é possível com diversas fontes metálicas e também com mais de um tipo de contraíons. Para tanto apenas alguns ajustes no tempo de síntese são necessários.

O aquecimento destas amostras provoca o aparecimento de espécies de óxido metálico oligoméricas, principalmente a 200°C. A produção destas espécies também é facilitada pela adição da n-dodecilamina porque provoca o aparecimento de regiões com alto valor de pH durante a síntese.

A adsorção de NO mostra que o acesso ao espaço interlamelar é facilitado com a troca iônica das alquilaminas por íons Fe³⁺ porque as bandas formadas, neste caso, indicam a formação de complexos de ferro dinitrosílicos, enquanto que as amostras com ferro estrutural apresentam apenas espécies mononitrosílicas.

6.3. Nanocompósitos.

Os compósitos obtidos por mistura no estado fundido são todos de fases separadas, ou seja, microcompósitos, o que indica que o polímero não consegue acessar o espaço interlamelar e, conseqüentemente, os resultados de propriedades de barreira não são satisfatórios.

A polimerização *in situ* de estireno produz alguns nanocompósitos mas somente onde a alternância de cadeias longas e curtas é feita com 50% de dodecilamina, aumentando assim a acessibilidade ao espaço interlamelar, como observado por difração de raios-X e também por microscopia eletrônica de transmissão. A introdução de metais de transição melhora ainda mais as propriedades de barreira apresentadas.

Os compósitos obtidos pela polimerização da caprolactama possuem massa molecular baixa, exceto o obtido com a amostra com 100 de íons K⁺. A necessidade de se encontrar um compromisso entre a quantidade de alquilamônio, que promove a formação de nanocompósitos, mas diminui a massa molecular final, é importante, pois assim será possível a formação de um nanocompósito com boas propriedades de resistência mecânica térmica, por exemplo.

7. Perpectivas Futuras.

Este trabalho abre novas frentes de pesquisa em ambos os materiais estudados, tanto a magadiita quanto a AIPO-kanemita e seus compósitos.

No caso da magadiita podem ser explorados os aspectos de melhoria da acessibilidade dos sítios ácidos formados após a introdução de alumínio; o uso deste material em reações catalíticas que envolvam craqueamento de ligações. A magadiita pode ainda ser usada como reagente na produção de materiais tridimensionais, o que aumentaria a possibilidade de uso em reações catalíticas.

A AIPO-kanemita pode ser sintetizada com outros tipos de alquilaminas, com uma variação maior dos tamanhos das cadeias usadas neste trabalho para explorar ainda mais a formação dos espaços vazios pelos quais há a penetração dos monômeros nos compósitos.

Os compósitos com poliestireno podem ser submetidos a testes que determinem se a presença da AIPO-kan aumenta as propriedades mecânicas do material. As propriedades de barreira destes compósitos são bastante promissoras, então uma caracterização mais profunda, como calorimetria de cone, trará informações sobre um potencial uso destes materiais como retardantes de chama.

Os compósitos preparados com PA6 devem ser estudados a fim de se determinar uma proporção de cátions alquilamônio/K+ que produza um nanocompósito e que não atrapalhe a polimerização da caprolactama.

8. Anexos.



Difratogramas em temperatura das amostras de: (A)- Na-[15Al]-magadiita nas temperaturas de TA (a), 100°C (b), 150°C (c), 200°C (d), 300°C (e), 400°C (f), 500°C (g), 550°C (h), 600°C (i), 650°C (j), 700°C (k), 900°C (l). (B)-Na-[60Al]- magadiita nas temperaturas de TA (a), 200°C (b), 320°C (c), 450°C (d), 620°C (e), 750°C (f), 900°C (g).

9. Bibliografia.

- ¹ Krüger, H., Kahlemberg, V., Kaindl, R., Solid State Sci. , 2005, 7, 1390.
- ² Shigeno, T., Inoue, K., Kimura, T., Katada, N., Niwa, M., Kuroda, K., *J. Mater Chem.*, **2003**, *13*, 883.
- ³ Tuel, A., Lorentz, Ch., Gramlich, V., Baerlocher, Ch., *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 343.
- ⁴ Viani, A.; Gualtieri, A.; Artioli, G.; *Am. Mineral.*, **2002**, *87*, 966.
- ⁵ Garvie, L. A. J.; Devouard, B.; Groy, T. L.; Câmara, F.; Buseck, P. R.; *Am. Mineral.*, **1999**, *84*, 1170.
- ⁶ Lopes, C.B.; Otero, M.; Coimbra, J.; Pereira, E.; Rocha, J.; Lin, Z.; Duarte, A.; *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2007**, *103*, 325.
- ⁷ Mata, G.; Trujillano, R.; Vicente, M.A.; Belver, C.; Fernadez-Garcia, M.; Korilli, S.A.; Gil, A.; *App. Catal. B*, **2007**, *327*, 1.
- ⁸ Pastore, H.O.; de Oliveira, E.C.; Superti, G.B.; Gatti, G.; Marchese, L.; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 3116.
- ⁹ Diaz, U.; Cantin, A.; Corma, A.; *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 3686.
- ¹⁰ Fukushima, Y.; Inagaki, S.; *J. Inclusion Phenom.*, **1987**, *5*, 473.
- ¹¹ Randall, D. J.; Wood, C. M.; Perry, S. F.; Bergman, H.; Maloiy, G. M. O.; Mommsen, T. P.; Wright, P. A.; *Nature*, **1989**, *337*, 165.
- ¹² MacDonald, R.; *T. Roy. Soc. Edin-Earth*, **2003**, *93*, 239.
- ¹³ Garcés, J. M.; Rocke, S. C.; Crowder, C. E.; Hasha, D. L.; *Clays Clay Miner.*, **1988**, 36, 409.
- ¹⁴ Fletcher, R. A.; Bibby, D. M.; *Clays Clay Miner.*, **1987**, 35, 318.
- ¹⁵ Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K.; "Handbook of Layered Materials", **2004**, M. Dekker, New York.
- ¹⁶ Annehed, H.; Fälth, L.; Lincoln, F. J.; *Z. Kristallogr.*, **1982**, *159*, 203.
- ¹⁷ Vortmann, S.; Ruis, J.; Siegmann, S.; Gies, H.; *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *1101*, 1292.
- ¹⁸ Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K. H.; *Rev. Chim. Miner.*, **1985**, *22*, 639.
- ¹⁹ Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K. H.; *Cryst. Res. Technol.*, **1988**, *23*, 1201.
- ²⁰ Hendricks, W. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 9513.
- ²¹ Wang, Y-R.; Wang, S-F.; Chang, L-C.; *App. Clay Sci.*, **2006**, *33*, 73.
- ²² McCulloch, L.; *J. Am. Chem.. Soc*, **1952**, *74*, 2453..
- ²³ Pastore, H.O.; Munsignatti, M.; Mascarenhas, A. J. S.; *Clays Clay Miner.*, **2000**, *48*, 224.
- ²⁴ Corma, A.; *Chem. Rev.*, **1995**, *99*, 559.
- ²⁵ Gallo, J. M. R.; Bisio, C.; Marchese, L.; Pastore, H. O.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *111*, 632.
- ²⁶ Ooi, Y-S.; Bathia, S.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *102*, 310.
- ²⁷ Dompas, D. H.; Mortier, W. J.; Kenter, O. C. H.; Janssen, M. J. G.; Verduijn, J. P.; *J. Catal.*, **1991**, *129*, 19.
- ²⁸ Mortier, W. J.; *J. Catal.*, **1978**, *55*, 138.
- ²⁹ Volzone, C.; Ortiga, J.; *App. Clay Sci.*, **2006**, *32*, 87.

- ³⁰ Carmody, O.; Kristof, J.; Frost, R. L.; Mako, E.; Kloprogge, J. T.; Kokot, S.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *287*, 43.
- ³¹ Balan, E.; Allard, T.; Fritsch, E.; Selo, M.; Falgueres, C.; Chabaux, F.; Pierret, M. C.; Calas, G.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2005**, *69*, 2193.
- ³² Felix, D.L.; Strauss, M.; Ducati, L.C.; Pastore, H.O.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *120*, 187.
- ³³ Travalloni, L; Gornes, A. C. L.; Gaspar, A.B.; da Silva, M. A. P.; *Cat. Today*, **2008**, *133*, 406.
- ³⁴ Sazama, P.; Dedecek, J.; Gabova, V.; Wichterlova, B.; Spoto, G.; Bordiga, S.; *J. Catal.*, **2008**, *254*, 180.
- ³⁵ Sad, M. E.; Padro, C. L.; Apesteguia, C. R.; *Cat. Today*, **2008**, *133*, 720.
- ³⁶ Gonçalves, V. L. C; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A.; *Cat. Today*, **2008**, *133*, 673.
- ³⁷ Sastre, G.; Fornes, V.; Corma, A.; *Chem. Comm.*, **1999**, *21*, 2163.
- ³⁸ Yuan, S.P.; Wang, J. G.; Li, Y. W.; Peng, S. Y.; *J. Mol. Catal. A*, **2002**, *178*, 267.
- ³⁹ Höchtl, M.; Jentys, A.; Vinek, H.; App. Catal. A, 2001, 207, 397.
- ⁴⁰ Einschens, R.P.; Pliskin, W.A.; Francis, S.A. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1786.
- ⁴¹ Roberts, M. W.; *Catal. Lett.*, **2000**, *67*, 17.
- ⁴² http://www.chevron.com/documents/pdf/realissuesadtrillionbarrels.pdf
- ⁴³ Emeis, C.A.; *J. Catal.*, **1993**, *141*, 347.
- ⁴⁴ Pál-Borbely, G.; Beyer, H. K.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; *Micropor. Mater.*, **1997**, *11*, 45.
- ⁴⁵ Pál-Borbely, G.; Auroux, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, *94*, 55.
- ⁴⁶ Schwieger, W.; Pohl, K.; Brenn, U.; Fyfe, C. A.; Grondey, H.; Fu, G.; Kokotailo, G. T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, *94*, 47.
- ⁴⁷ Zebib, B.; Lambert, J-F.; Blanchard, J.; Breysse, M.; *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 34.
- ⁴⁸ Superti, G.B.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; Bordo, A.; Bisio, C.; Marchese, L.; *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4300.
- ⁴⁹ Cheng, S. F., Tzeng, J. N.; Hsu, B. Y., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1788
- ⁵⁰ http://www.abiplast.org.br/upload/File/Perfil2006/Perfil2006.pdf
- ⁵¹ http://www.wasteonline.org.uk/resources/InformationSheets/Plastics.htm
- ⁵² Hemais, C. A., *Polímeros*, **2003**, *13*, 107.
- ⁵³ Camargo, P. H. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F.; *Mater. Res.-Ibero-Am. J.*, **2009**, *12*, 1.
- ⁵⁴ Li, X.; Chang, W.-C.; Chao, Y. J.; Wang, R.; Chang, M.; *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 613.
- ⁵⁵ Fratzl, P.; Weinkamer, R.; *Prog. Mater. Sci.*, **2007**, *52*, 8.
- ⁵⁶ Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mat. Sci. Eng.*, **2000**, *28*, 1.
- ⁵⁷ Fukushima, Y.; Inagaki, S.; *J. Inclusion Phenom.*, **1987**, *5*, 473.
- ⁵⁸ European Patent Office: http://ep.espacenet.com/
- ⁵⁹ http://www.uspto.gov/
- ⁶⁰ Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Mater. Res.*, **1993**, *8*, 1185.
- ⁶¹ Williams, J. C.; *Mater. Sci. Forum*, **2004**, *7*, 449.
- ⁶² Chrissopoulou, K.; Altintzi, I.; Anastasiadis, S.H.; , Giannelis, E.P.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Theophilou, N.; *Polym.*, **2005**, *46*, 12440.
- ⁶³ Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R.; *Termochim. Acta*, **2007**, *453*, 75.
- ⁶⁴ Mouritz, A.P.; Gibson, A. G.; "Fire Properties of Polymer Composite Materials", **2006**, Springer, Dordrecht.
- ⁶⁵ Beyer, G. J. Fire Sci. 2005, 23, 75.
- ⁶⁶ Zanetti, M.; Kashiwagi, T.; Falqui, L.; Camino, G.; *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 881.
- ⁶⁷ Jang, B. N.; Wilkie, C.A.; *Polymer.* **2005**, *46*, 3264.

⁶⁸ Kashiwagi, T.; Harris Jr, R. H.; Zhang, X.; Briber, R. M.; Cipriano, B.H.; Raghavan, S. R.; Awad, W.H.; Shields, J.R.; *Polymer*, **2004**, *45*, 881.

- ⁶⁹ Teixeira-Neto, A. A.; Marchese, L.; Landi, G.; Lisi, L.; Pastore, H. O.; *Catal. Today*, **2008**, *133*, 1.
- ⁷⁰ Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A.; *Am. Mineral.* **1975**, *60*, 650.

⁷¹ Musina, Z; Superti, G.B.; Bisio, C; Monticelli, O; Pastore, H.O.; Marchese, L.; Physico-chemical properties of nanocomposites made of layered aluminphosphates and polystyrene, XXXVII Congresso Nazionale di Chimica Fisica, Vol. A39, pp.111-111, Genova, ITALIA, **2008.**

⁷² Monticelli, O.; Musina, Z.; Frache, A.; Belucci, F.; Camino, G.; Russo, S.; *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, *92*, 370.

⁷³ Pál-Borbely, G.; Auroux, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, *94*, 55.

⁷⁴ Kolodziejski, W.; Zicovich-Wilson, C.; Corell, C.; Pérez-Pariente, J.; Corma A.; *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 7002.

⁷⁵ Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins, New Tork, **1993**, 113.

⁷⁶ Tambach, T. J.; Bolhuis, P. G.; Hensen, E. J. M.; Smit, B.; *Langmuir*, **2006**, *22*, 1223.

⁷⁷ Marques, A.L.S.; Monteiro, J.L.F.; Pastore, H.O.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *32*, 131.

⁷⁸ Eypert-Blaison, C.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Pelletier, M.; Villiéras, F.; Caillerie, J-B. E.; *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 730.

⁷⁹ Eypert-Blaison, C.; Sauzeat, E.; Pelletier, M.; Michot, L. J.; Villiéras, F.; Humbert, B.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1480.

⁸⁰ E. M. Flanigen; H. Khatami in *Molecular Sieve Zeolites – I In: Advances in Chemistry Series, Robert F. Gould*, Ed., Cambridge; **1971**; 101.

⁸¹ Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210.

⁸² Ghiotti, G.; Garrone, E.; Morterra, C.; Boccuzzi, F.; *J Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 2863.

⁸³ Rojo, J. M.; Ruiz-Hitzky, E.; and Sanz, J.; *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2785.

⁸⁴ Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Pazé, C.; Gianotti, E.; *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 10128.

⁸⁵ Jang, M.; Karge, H. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 2641.

⁸⁶ Bisio, C.; Massiani, P.; Fajerwerg, K.; Sordelli, L.; Stievano, L.; Silva, E. R.; Coluccia, S.; Martra, G.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, *90*, 175.

⁸⁷ Hu, Y.; Navrotsky, A.; Chen, C-Y.; Davis, M.E.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1816.

⁸⁸ Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis, E.P., *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1017.

⁸⁹ Schaftenaar, G.; Noordik, J.H.; "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 2000, *14*, 123.
⁹⁰ Mochizuki, D.; Shimojima, A.; Kuroda, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, *124*, 12082.

⁹¹ van de Water, L. G. A.; van der Waal, J. C.; Cansen, J. C.; Cadoni, M.; Marchese, L.; Maschmeyer, T.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 10423.

⁹² Shevade, S.; S.; Rao, B.; S.; *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2459.

⁹³ Albuquerque, A.; Marchese, L.; Lisi, L.; Pastore, H. O.; *J. Catal.*, **2006**, *241*, 367.

⁹⁴ Vinu, A.; Sawant, D. P.; Ariga, K.; Hossain, K. Z.; Halligudi, S. B.; Hartmann, M.; Nomura, M.; *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5339.

⁹⁵ Wang, A.; Zhang, Q.; Shishido, T.; Takehira, K. *J. Catal.*, **2002**, *209*, 186.

⁹⁶ Kumar, M. S.; Schwidder, M.; Grünert, W.; Brückner, A.; *J. Catal.*, **2004**, *227*, 384.

⁹⁷ Wącław, A.; Nowińka, K.; Schwieger, W.; Zielińska, A.; *Catal. Today*, **2004**, *90*, 21.

⁹⁸ Lide, D. R.; *"Handbook of Chemistry and Physics"*, 85 ed, CRC Press, 8-48.

⁹⁹ Chen, Y.; Li, X. H.; Wu, P. L.; Li, W.; Zhang, X. Y.; *Mater. Lett.*, **2007**, *61*, 1223.

¹⁰⁰ Williams, T.; Beltramini, J.; Lu, G.Q.; *Microporous Mesoporous. Mat*er., **2006**, *88*, 91.

¹⁰¹ Ferreira, R.S.G.; Oliveira, P.G.P.; Noronha, F.B.; *App. Catal. B*, **2001**, *29*, 275. ¹⁰² Chernyshova, I. V.; Rao, K. H.; Vidyadhar, A; *Langmuir*, **2000**, *16*, 8071.

¹⁰³ Nechita, M-T.; Berlier, G.; Ricchiardi, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; *Catal. Lett.*, **2005**, *103*, 33.

¹⁰⁴ Penkova, A.; Hadjiivanov, K.; Mihaylov, M.; Daturi, M.; Saussey, J.; Lavalley, J-C.; *Langmuir*, **2004**, *20*, 5425.

¹⁰⁵ Frache, A.; Cadoni, M.; Bisio, C.; Marchese, L.; Mascarenhas, A. J. S.; Pastore, H. O.; *Langmuir*, **2002**, *18*, 6875.

¹⁰⁶ Ray, S. S.; Pouliot, S.; Bousmina, M.; Utracki, L. A.; *Polymer*, **2004**, 45, 8403.

¹⁰⁷ De Paoli, M-A.; *"Degradação e Estabilização de Polímeros"*, **2009**, Artliber, São Paulo.

¹⁰⁸ Fornes, T.D.; Paul, D.R.; *Polymer*, **2003**, *44*, 3945.

¹⁰⁹ Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Wang, Z.-G.; Hsiao, B.S.; *Polymer*, **2001**, *42*, 1621.

¹¹⁰ Monticelli, O.; Musina, Z.; Russo, S.; Bals, S.; *Mater. Lett.*, **2007**, *61*, 3446.

¹¹¹ Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 775.

¹¹² Rose, N.; Le Bras. M.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Costes, B.; *Polym. Degrad. Stab.*, **1996**, *53*, 355.