



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA - DQI
LATEMAT

TESE DE DOUTORADO

Síntese e pilarização de ácidos silícicos lamelares

Cléo Thomás Gabriel Vilela Menegaz Teixeira Pires

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas / SP

Agosto / 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

P665s	Pires, Cléo Thomás Gabriel Vilela Menegaz Teixeira. Síntese e pilarização de ácidos silícicos lamelares / Cléo Thomás Gabriel Vilela Menegaz Teixeira Pires.– Campinas, SP: [s.n], 2010. Orientador: Claudio Airoidi. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Silicatos lamelares. 2. Pilarização. 3. Substituição isomórfica. 4. Fotodegradação. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Syntheses and pilarization of layered silicic acids

Palavras-chaves em inglês: Layered silicates, Pilarization, Isomorphic substitution, Photodegradation

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Claudio Airoidi (orientador), Tereza Dib Zambon Atvars (IQ-UNICAMP), Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Herenilton Paulino Oliveira (DQ-FFCLRP-USP), João Barros Valim (DQ-FFCLRP-USP)

Data de defesa: 03/08/2010

"Não entendes realmente algo a menos que possa explicar-lo a sua avó."

Albert Einstein

Os loucos trilham os caminhos que mais tarde os sábios percorrem.

Dedicatória

À **Yolanda, Tida e Joice**, três mulheres de grande importância em minha vida.

A **Deus**, inteligência suprema e causa primária de todas as coisas que permeia o universo e sem o qual nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à participação de várias pessoas, e gostaria de expressar a minha profunda gratidão a todos aqueles que contribuíram comigo de uma forma ou de outra nesta jornada:

Ao Prof. Dr. **Claudio Airoidi** pela orientação e dedicação recebida.

Aos amigos do laboratório, principalmente **Julio, Nilton, Ricardo, Fernando, Maurício, Alane, Ramon, Camila, Kaline, Elaine e Sayed.**

Aos IQ-UNICAMP, pelo suporte prestado.

À equipe da CPG, **Izabel Aquino, Belzinha e Seu Miguel**, pela atenção com todos os alunos de Pós -Graduação e à Profa. Dra **Solange Cadore.**

Ao Prof. Dr. **Celso Bertran**, e as Profas. Dras. **Tereza Dib Zambon Atvars e Claudia Longo**, por suas contribuições no exame de qualificação.

Ao Pessoal do Instituto de Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valencia (ITQ-UPV) pelo apoio dado, principalmente aos Professores **Miguel Angel Miranda, Maria Luzia Marín e Vincente Fornés** e aos alunos **Giacomo, Luiz, Mireia, Jana, Edurne, Sonia, Miguel, Antonio, Patri, Filomena e Hannes.**

Aos Professores **Rômulo Simões Angélica, Carlos Luengo, Bel Bueno, Daniel Ugarte, Márcia Ferreira, Anita Massaioti e Miguel Pons** pelos conhecimentos transmitidos durante suas disciplinas.

A todos os meus familiares (de sangue e de coração), em especial a **André Gil** (pai biológico), **Moa** (pai de criação), **Eutildes** (mãe), **Lua Morena, Tayra**

Rudá (irmãs), **Mariza, Aldo, Davi, Ulisses, Menandro, Meire, Samuel, Paulo, Dedé, Zé Julio** (tios), **Breno, Henrique, Tâmara, Felipe, Plínio, Cirilo** (primos), **Darica, Nini e Yolanda** (avós).

A **Joice** e toda sua família, em especial a seus pais **Geraldo** e **Solange** e aos tios **Nito, Iza, Betania, Walter e Gijor**.

Aos outros amigos e colegas espalhados pelo Brasil.

Aos **amigos espirituais** que me acompanham e me iluminam nos momentos propícios.

À **CAPES** – Comissão de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior, pela bolsa de estudos nos primeiros meses.

À **FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo, pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro.

Ao programa **EBW** – Euro Brazilian Windows, pela bolsa concedida para a realização do intercâmbio.

Aos institutos e fundações **EMFCSC** - *Ettore Majorana Foundation and Centre for Scientific Culture*, **3DEM** – 3 Dimensional Electron Microscopy, **CBAN** – Centro brasil Argentina de Nanotecnologia e **Max-Lab** pelos cursos ministrados e financiados.

Currículo Acadêmico

Formação Acadêmica

2004 – 2006

Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP
Mestrado em Química Inorgânica.

2001 – 2004

Universidade de Brasília, Brasília – DF
Bacharelado em Química.

Publicações em periódicos

Oliveira, E. C.; Pires, C. T. G. V. M. T.; PASTORE, H.; Why Are Carbon molecular Sieves Interesting? *Journal of Brazilian Chemical Society* 17, **2006**, 16.

Patentes registradas

Pastore, H O; Pires, C T G V M T; Oliveira -Munsignatti, E C,; Processo de produção de peneiras moleculares de carbono com controle morfológico e peneiras moleculares de carbono microporosas. PI0700985-2, patente protocolada em 22/03/2007, depositada em 04/11/2008.

Apresentações em Congressos

2008

Structural study of modified layered materials, Pires, C T G V M T, Airoldi, C, LNLS Activity report.

Preparation of containing silver nanoparticles phyllosilicates and morphology-structure relationship, Pires, C T G V M T, de Melo, J C P, Moscofian, A S O, Airoldi, C, LNLS Activity report.

Morphological aspects of Urea-Intercalated and Delaminated Kaolinites used for Adsorption Kinetics Involving Copper and Lead, Pires, C T G V M T, Guerra, D L, Airoldi, C, LNLS Activity report.

Study on the syntheses of layered silicate magadiite containing structural Ti and/or Al, Pires, C T G V M T, Airoldi, C, International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis as the celebration of the 50th anniversary of the Catalysis Society of Japan, Kyoto.

Preparação de um filossilicato contendo nanopartículas de prata e estudo da relação estrutura-morfologia, de Melo, J C P, Pires, C T G V M T, Moscofian, A S O, Airoldi, C, 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, QM 097, site da SBQ.

2007

EDS mapping of Ti and Al on modified lamellar silicic acid magadiite, Pires, C T G V M T; Airoidi, C, 1st School and Workshop on X-Ray Micro and Nanoprobes: Instruments, methodologies and applications, Erice, Itália.

Síntese sol-gel de compósitos de fosfatos de monocalcário anidro com sílica, Fernandes, A J D; Barbosa, J H P; Fonseca, M G; Arakaki, L N H; Pires, C T G V M T, 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, QI 097, site da SBQ.

Síntese do silicato lamelar sódico de magadeíta contendo átomos de alumínio e titânio nas estruturas, Pires, C T G V M T; Airoidi, C, 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, QM 188, site da SBQ.

2006

O uso do algoritmo de Levenberg-Marquardt no ajuste de dados de titulação potenciométrica de peneiras moleculares de carbono, Mesquita J P; Pires, C T G V M T; Gorgulho, H F; Pastore, H O, 20o Encontro Regional SBQ-MG, São João Del Rei, Livro de Resumos, QA59.

Estudo Fotofísico da Adsorção de Antraceno e Pireno sobre o Zeólito MCM-22 (**Trabalho completo**), Pires, C T G V M T; Cossielo, R F; Iamazaki, E T; Atvars, T D Z; Pastore, H O. 6o Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Maringá, Anais do Congresso, p. 57.

Uma Síntese Simples de MCM-48 (**Trabalho completo**), Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Junior, C C; Pastore, H O. 7º Encontro Regional de Catálise, Lorena/Cachoeira Paulista, Anais do Congresso, p 71.

Estudo da Peneira Molecular de Carbono Produzida a partir do Zeólito Na₅₆Y e da Resina Furfurílica. Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 298ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, site da SBQ, QM 031.

2005

Microporous Carbon as Template for the Production of a New Silicate (**Trabalho completo apresentado na forma Oral**). Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 3º Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro. Anais do Congresso, p 44.

Efeito da Temperatura de Pirólise na Obtenção de Nanoestruturas de Carbono (**Trabalho completo**) Oliveira, E C; Pires, C T G V M T; Pastore, H O. 3o Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro. Anais do Congresso, p 278.

Peneiras Moleculares de Carbono: novas rotas de síntese e estudos espectroscópicos (**Trabalho completo apresentado na forma Oral**) Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Congresso Mercosul de Catálise, Foz do Iguaçu. Anais do Congresso, v. 3. p 1624.

Replicação do Zeólito Y para a Obtenção de uma Peneira Molecular de Carbono. Pires, C T G V M T; Oliveira, E C; Pastore, H O. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. Livro de Resumos, v. 1. p. QM097.

2004

Cal-Ad study of Sm β zeolite. Pires, C T G V M T; Macedo, J L; Dias, J A; Dias, S C L. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos. Livro de resumos do XII BMIC, v. único.

Perfil didático-pedagógico e interdisciplinar dos professores de ciências exatas da rede pública de ensino médio do DF. Pires, C T G V M T; Carvalho, M L O; Sobrinho, I M L; Lima, G S; Menezes, L A; Santos, W L P; Ferreira H S; Macedo, C J; Guimarães, E M; Ribeiro, D M; Queiroga, F M; Nunes, E R. 27^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador. Livro de Resumos da 26^ª Reunião Anual da SBQ, v. único.

2003

Preparação e Caracterização da Zeólita SmBEA. Pires, C T G V M T; Macedo, J L; Dias, J A; Dias, S C L. XLIII Congresso Brasileiro de Química, Ouro Preto. Livro de Resumos do XLIII CBQ, v. único. p. 646.

Projeto Interdisciplinar de Ensino de Ciências. Pires, C T G V M T; Silva, C D; Queiroga, F M; Mérida, J L; Parca R M; Delgado, S M; Romero, A; Medeiros, C Q; Souza, M M; Nunes, E R. 10^ª JNIC/55^ª SBPC, Recife. Livro de Resumos da 55^ª SBPC.

Estudo da Zeólita Beta Calcinada e Impregnada com Nióbio. Pires, C T G V M T; Oliveira, P A; Perdigão, I D; Macedo, J L; Dias, S C L; Dias, J A. 26^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 26^ª Reunião Anual da SBQ, v. único.

2002

Lago Paranoá: Guia de Apoio às Atividades Interdisciplinares no Ensino Médio das Ciências Naturais e Exatas (**Trabalho Completo**). Pires, C T G V M T; Mendes, E G; Nunes, E R; Mendes, E G; Seimetz, R; Makiuchi M F R; Queiroga, F M; Mérida, J L; Parca, R M; Delgado, S M. 8^º EPEB Encontro Perspectivas do Ensino de Biologia, São Paulo. Anais do 8^º EPEB, v. único. p. 173.

Projeto Interdisciplinar de Ensino e Ciências. Pires, C T G V M T; Seimetz, R; Delgado, S M; Mérida, J L; Queiroga, F M; Mendes, E G; Nunes, E R; Brandão, S B; Romero, A. 2^ª Semana de Extensão UnB, Brasília. Livro de Resumo da 2^ª Semana de Extensão UnB. Brasília, v. único. p. 6.

Noções Básicas sobre a Interdisciplinaridade. Pires, C T G V M T; Delgado, S M; Brandão, S B; Seimetz, R; Mendes, E G; Nunes, E R; Romero, A. 2^º EBREM Encontro Brasiliense de Educação Matemática, Brasília. Caderno de resumo do 2^º EBREM, p. 56.

Cursos ministrados

Nanomateriais aplicados à prevenção e remediação ambiental, 8h, 27º Encontro Nacional dos Estudantes de Química, UECE, 10-12/03/2008

Materiais Porosos: Síntese, Propriedades e Aplicações, 8h, 26º Encontro Nacional dos Estudantes de Química, UFAL, 12-15/02/2007

Interdisciplinaridade nas Ciências da Natureza e Matemática, 12h, 2ª Semana de Extensão da UnB, 13-16/08/2002.

Noções Básicas de Interdisciplinaridade, 4h, 10ª SBPCj Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência Jovem, 11/07/2002.

Outras informações relevantes

Estágio doutoral no Instituto de Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valencia, Espanha 2º/2008 e 2º/2009. Bolsista do programa EBW.

Estágio de docência plena em Química (QG 100, química geral para engenheiros), 1º/2007, Unicamp, Instituto de Química.

Estágio de docência plena em Química Experimental (QG 109, química geral para químicos), 2º/2007, Unicamp, Instituto de Química.

Estágio de docência plena em Química Experimental (QG 107, química geral para biologia), 1º/2008, Unicamp, Instituto de Química.

Monitoria em Física 1 para Química, 1º/2002, UnB.

Monitoria em Termodinâmica Química, 2º/2002, UnB.

Monitoria em Química Analítica Qualitativa, 1º/2004, UnB.

Estágio como auxiliar de laboratório de toxicologia animal, outubro/2001-maio/2002 (1304h), Bioagri Laboratórios.

RESUMO

Nos últimos anos tem sido observado um crescente interesse na obtenção de materiais lamelares modificados, devido as suas propriedades únicas e conseqüentes aplicações científicas e tecnológicas possíveis.

Ácidos silícicos como a magadeíta, a kaneíta e a ilerita são compostos extremamente versáteis, podendo-se variar os seus espaçamentos basais a partir de intercalações com grupos de cadeia carbônica longa ou troca iônica. Outras alterações possíveis são as substituições isomórficas do silício por átomos tri- ou tetravalentes como alumínio e titânio respectivamente, modificando as propriedades químicas da lamela.

Neste trabalho os ácidos silícicos lamelares magadeíta, ilerita e kaneíta foram sintetizados pelo método hidrotérmico, contendo também átomos de Al e Ti inseridos na estrutura. Em todos os casos observou-se que conforme aumenta-se a quantidade de metal adicionado ou o tempo de tratamento hidrotérmico, ocorrem transições de fase que seguem a ordem: amorfa, fase lamelar de interesse, cristobalita e tridimita, bem como suas misturas em situações intermediárias.

Diferentes métodos de pilarização com TiO_2 foram exaustivamente testados, variando-se uma série de parâmetros. O método que se mostrou mais eficiente consistiu na utilização de CTAB e TBAOH como agentes espaçadores sob refluxo a 353 K, seguido de adição direta do alcóxido no material intercalado seco, então refluxados a 363 K sob fluxo de nitrogênio. Os materiais obtidos por este método possuem mesoporos com 4,8 nm de diâmetro em media, porem a área superficial obtida foi de apenas cerca de $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Nos materiais pilarizados foram imobilizados os fotocatalisadores pirílio (TPP) e tiapirílio (TPTP) de modo a provar a eficiência na degradação fotocatalítica do pesticida metidation. Os materiais híbridos apresentaram desempenho superior aos fotocatalisadores orgânicos puros, o que representa um ótimo ponto inicial para a otimização deste processo. Também o comportamento fotofísico dos corantes impregnados nos materiais pilarizados foram estudados.

ABSTRACT

Recently, the interest to obtain modified layered materials is increasing, due to their properties and possible scientific and technological applications.

Silicic acids such as magadiite, kenyaite and ilerite are extremely versatile compounds, allowing to vary the basal spacing by intercalation with carbonic long chains groups or ionic exchange process. Other possible modifications are isomorphic substitution by aluminum, titanium or iron atoms, with changing the lamella chemical properties.

In this investigation layered silicic acids magadiite, ilerite and kenyaite, containing also Al and Ti atoms inserted into the lamellar structure, were synthesized by hydrothermal method. For all cases was observed that with the increase of metal amount added or the hydrothermal treatment time there are phase transitions, following the order: from amorphous, to layered phase to cristobalite and tridimite, as mixtures of them at intermediate situations.

Different pillarization methods with TiO_2 were exhaustively tested by varying many parameters. The most efficient methods used CTAB and TBAOH as swelling agents under reflux at 353 K, followed by direct alcoxide addition on the dry material, then refluxed at 363 K with dry nitrogen atmosphere. These materials have mesopores with 4.8 nm average diameter, nevertheless just $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ surface area.

Some pillared materials were used to immobilize the photocatalyst pyrylium (TPP) and thiopyrylium (TPTP) and then test in the photocatalytic degradation of methidathion pesticide. The hybrid materials showed a better activity than that of pure organic, what means a great initial point to optimize this process. The photophysical behavior of impregnated dyes on pillared materials was also studied.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxvii
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xxix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
Argilas.....	2
Hidróxidos duplos lamelares.....	5
Fosfatos e fosfonatos lamelares.....	7
Titanatos lamelares.....	9
Aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos lamelares.....	10
Outros materiais lamelares.....	11
Zeólitas lamelares.....	12
Zeólitas tipo mobil twente two (MWW)	13
MCM-22.....	15
Zeólitas do tipo ferrierita.....	17
Ferrierita.....	17
PREFER e outros precursores lamelares tipo FER.....	21
Zeólita Nu-6.....	23
Zeólitas com intermediários lamelares instáveis em suas sínteses.....	24
Modificação de zeólitas lamelares.....	26
Pilarizações.....	28
Zeólitas deslaminadas.....	30
Ácidos silícicos lamelares.....	32
Substituições isomórficas.....	44
Agentes pilarizantes.....	44
Aplicações ambientais.....	46
2. OBJETIVOS.....	55
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	56
3.1 Síntese dos materiais.....	56
a) Forma sódica.....	56
b) Silicatos Na-[Al].....	57
c) Silicatos Na-[Ti].....	58

d) Silicatos Na-[TiAl]	58
3.2 Troca iônica.....	58
3.3 Pilarização de ilerita e magadeita com dióxido de titânio.....	58
3.4 Impregnação com corantes.....	59
3.5 Fotodegradação do pesticida.....	60
3.6 –Caracterização.....	60
a) Difractometria de raios X.....	60
b) Termogravimetria.....	61
c) Espectroscopia de Fluorescência de raios X.....	61
d) Espectroscopia de energia dispersiva.....	61
e) Microscopia eletrônica de varredura.....	62
f) Microscopia eletrônica de transmissão.....	62
g) Ressonância magnética nuclear.....	62
h) Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis.....	62
i) Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	63
j) Espectroscopia de fotoelétrons.....	63
l) Adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas.....	63
m) Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 Composição dos materiais sintetizados.....	65
a) Termogravimetria.....	65
b) Fluorescência de raios X.....	68
c) Espectroscopia de energia dispersiva.....	70
4.2 Estrutura – Sínteses.....	71
a) Cinética de cristalização dos materiais lamelares.....	71
Magadeíta.....	71
Ilerita.....	82
Kaneíta.....	86
b) Efeito da quantidade de óxido adicionado.....	86
Ilerita.....	96
c) Difração de elétrons.....	97
d) Microscopia eletrônica de transmissão.....	99
e) Microscopia eletrônica de varredura.....	101
4.3 Incorporação dos metais na estrutura silícica.....	102

a) Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{27}Al	105
b) Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si	106
c) Espectroscopias de refletância difusa no UV-Vis e de absorção no infravermelho.....	107
d) Espectroscopia de fotoelétrons.....	108
4.4 Pilarizações.....	117
4.5. Impregnação dos corantes.....	117
a) Análise elementar.....	118
b) UV-Vis.....	118
c) Emissão.....	119
4.6. Degradação de Pesticidas.....	120
5. CONCLUSÕES.....	123
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHO.....	125
7. Referencias.....	126
8. Apêndice.....	137

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

8 MR, anéis de oito membros

12 MR, anéis de doze membros

ACAC, Acetil acetato

ADE, Agente direcionador de estrutura

ALPO, Aluminofosfato

BET, Brunauer, Emmett e Teller

BJH, Barclay, James e Harvest

C, Cristobalita

CHN, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CTAB, Brometo de cetiltrimetilamônio

DNA, Ácido desoxirribonucléico

DRX, Difração de raios-X

DTG, Derivada da termogravimetria

EDS, Espectroscopia dispersiva de energia

FER, Ferrierita

FRX, Fluorescência de raios X

HPDEC, High Power Proton Decoupling

HPLC, Cromatografia líquida de alta eficiência

ICP, Absorção atômica por plasma indutivamente acoplado

Ile, Ilerita

ITQ, Instituto de tecnologia química

IV, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Kan, Kaneíta

LDH, Hidróxidos duplos lamelares

LME, Laboratório de microscopia eletrônica

LNLS, Laboratório nacional de luz síncrona

Mag, Magadeíta

MCM, Mobil composition of matter

MWW, Mobil twenty two

PCA, Análise de componentes principais

PLS, Partial Least squares

PREFER, Estruturar lamelar precursora da ferrierita

RMN, Ressonância magnética nuclear
S_{BET}, Área superficial BET
SEM, Microscopia eletrônica de varredura
T, átomo capaz de formar tetraedros TO₄, geralmente Si ou Al
T, Tridimita
TBAOH, Hidróxido de tetrabutilamônio
TEM, Microscopia eletrônica de transmissão
TEOS, tetraetoxissilano (ou tetraetilortossilicato)
TG, Termogravimetria
TMS, Tetrametil-silano
TPP, Trifenil-pirílio
TPTP, Trifenil-tiopirílio
UV-Vis, Ultravioleta-visível
V_p, Volume de poros
XPS, Espectroscopia de fotoelétrons
ZSM, Zeolite socony mobil

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1. Agentes direcionadores de estrutura empregados na síntese de ferrierita.	17
Tabela 2. Propriedades texturais das zeólitas MCM-22 e ITQ-2.	28
Tabela 3: Fórmula dos cinco ácidos silícicos naturais conhecidos.	30
Tabela 4: Dados estruturais dos cinco ácidos silícicos lamelares (Sil), com distância basal (d) e relação Q^3/Q^4 (Rel).	32
Tabela 5: Número de sinais de RMN ^{29}Si obtidos para cada silicato.	37
Tabela 6: Composição das amostras analisadas por ICP e pelas quantidades na mistura reacional, e o percentual de água (TG).	64
Tabela 7. Parâmetros texturais das amostras lamelares e pilarizadas com distintas razões entre material lamelar e Ti. Distância basal d_{001} (nm), área superficial S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e volume de poro V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).	110
Tabela 8. Composição das amostras analisadas por CHNS.	112

LISTA DOS ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismos fotossensibilizador do tipo I e II.	47
Esquema 2. Mecanismos fotossensibilizador do tipo I e II.	48
Esquema 3. Procedimento geral da síntese hidrotérmica empregada.	52
Esquema 4. Procedimentos de pilarização utilizados.	55
Esquema 5. Modelos ideais e reais das magadeítas pilarizadas.	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidades estruturais das argilas.	2
Figura 2. Esquema geral da organização de uma estrutura lamelar cristalina.	3
Figura 3. Estrutura pilarizada de uma argila do tipo 2:1.	4
Figura 4. Distintos agentes pilarizantes.	4
Figura 5. Estrutura de um hidróxido duplo lamelar, hidrotalcita.	5
Figura 6. Esquema da estrutura lamelar do α -ZrP.	7
Figura 7. Representação esquemática de anéis de seis membros, vista ao longo do eixo c (A) e lamela com n-butiamônio interlamelar, vista ao longo do eixo a (B).	8
Figura 8. Esquema do precursor lamelar MWW.	13
Figura 9. Difratogramas de raios X: precursor lamelar MWW sem calcinar (a), Estrutura MCM-22 após a calcinação (b).	14
Figura 10. Esquema da estrutura da zeólita MCM-22.	15
Figura 11. Esquema estrutural da zeólita ferrierita, com canais de 10 MR (a), canais de 8 MR (b) e Estrutura da Ferrierita (c).	17
Figura 12. Difratograma de raios X da zeólita ferrierita.	18
Figura 13. Esquema da estrutura do precursor lamelar PREFER.	20
Figura 14. Difratograma de raios X da PREFER (a) e da Ferrierita (b).	21

Figura 15. Esquema do precursor zeolítico Nu-6(1).	21
Figura 16. DRX do precursor lamelar Nu-6(1) (a) e da estrutura tridimensional Nu-6(2) (b).	22
Figura 17. DRX das zeólitas ZSM-48 (a) e Beta (b).	23
Figura 18. Possíveis modificações dos materiais lamelares.	25
Figura 19. Representação esquemática do processo de pilarização.	26
Figura 20: Representação da estrutura de argilas deslaminadas (a) e de argilas pilarizadas (b), enfocando a porosidade apresentada.	27
Figura 21. Isotermas de adsorção de nitrogênio da MCM-22 e ITQ-2.	28
Figura 22. Esquema da estrutura da zeólita ITQ-6, com o detalhe da lamela ampliado.	29
Figura 23. Esquema da lamela da makatita.	31
Figura 24: Possível condensação de lamelas de makatita: ao longo do eixo a (a), duas lamelas para formar anéis de quatro e oito membros (b), duas lamelas para formar anéis de dez membros Q^3 internos (c), estrutura da magadeíta ¹⁰⁰ baseada em três lamelas (d), estrutura da magadiita ⁹⁹ com quatro lamelas segundo o modelo proposto em (b) e (c), (e).	34
Figura 25: Espectros RMN/CP ²⁹ Si de: makatita (a), octossilicato (b) e EU-19 (c).	35
Figura 26. (A) - Lamelas de silicato formadas por anéis de 6 MR de silício em $KHSi_2O_5$ ¹¹⁰ (a) e Makatita ⁹⁵ (b). Em ambos casos os tetraedros representam SiO_4 . (B) - Estrutura do silicato EU-19 ¹⁸⁰ ao longo do eixo c (a) e ao longo do	

eixo ab (b). Os círculos representam átomos de silício e as lamelas se mantem por ligações de hidrogênio com a piperazina. 36

Figura 27: Representação esquemática da configuração dos pilares: altura uniforme das lamelas com disposição irregular dos pilares **(a)**, altura das lamelas e disposição dos pilares irregulares **(b)** e pilares mais espessos **(c)**. 42

Figura 28. Tratamentos convencionais de águas residuais. 45

Figura 29. Esquema dos mecanismos tipo I e II. 47

Figura 30. Sistema sensibilizador/semicondutor. 48

Figura 31. Estruturas dos fotocatalisadores trifenilpirílio (TPP) e trifeniltiopirílio (TPTP) e do pesticida metidation. 49

Figura 32. TG e DTG das amostras de Magadeíta a) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-24, b) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-54, c) Na-Mag[Ti_{0,5}Al₁]-36, d) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48, e) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-48, f) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-66, g) H-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48 e h) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-72. 60

Figura 33. TG e DTG das amostras de llerita a) Na-Ile[Ti_{0,5}]-216, b) Na-Ile-144, c) Na-Ile-216, d) Na-Ile[Al₂]-216, e) H-Ile[Ti_{0,5}]-216. 61

Figura 34: Espectros de FRX dos silicatos lamelares e seus gráficos de PC1 vs PC2. 63

Figura 35: Mapeamento de raios X de uma partícula da amostra TiAlMag4. 65

Figura 36: DRX das Na-Magadeitas a) Na-Mag-24, b) Na-Mag-48, c) Na-Mag-60, d) Na-Mag-72. 66

Figura 37: DRX das Na-[Al]Magadeítas a) Na-Mag[Al₂]-16, b) Na-Mag[Al₂]-24, c) Na-Mag[Al₂]-36, d) Na-Mag[Al₂]-48, e) Na-Mag[Al₂]-60, f) Na-Mag[Al₂]-66 e g) Na-Mag[Al₂]-72. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 67

Figura 38: DRX da Na-[Ti]Magadeíta: a) Na-Mag[Ti_{0,5}]-12, b) Na-Mag[Ti_{0,5}]-24, c) Na-Mag[Ti_{0,5}]-30, d) Na-Mag[Ti_{0,5}]-36, e) Na-Mag[Ti_{0,5}]-48 e f) Na-Mag[Ti_{0,5}]-60. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 69

Figura 39: NaH-[Ti]Magadeíta: a) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-12, b) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-24, c) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-30, d) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-36, e) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-48 e f) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-60. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 70

Figura 40: DRX da Na-[Al,Ti]Magadeíta: a) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-24, b) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-24, c) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48, d) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-48, e) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-60, f) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-60, g) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-72 e h) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-72. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 71

Figura 41: DRX das amostras ácidas e suas precursoras sódicas: a) Na-Mag-72, b) H-Mag-72, c) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-24, d) H-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-24, e) Na-Mag[Al₂]-66 e f) H-Mag[Al₂]-66. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 73

Figura 42: DRX da Na-Mag[Al₂]-36 em diferentes temperaturas: a) Temperatura ambiente, b) 373 K, c) 473 K, d) 573 K, e) 723 K, f) 873 K, g) 1023 K e h) 1173 K. 74

Figura 43: Gráficos PC1 vs PC2 de variáveis e pesos dos DRX das amostras de magadeíta. 75

Figura 44: DRX da Na-Ilerita: a) Na-Ile-72, b) Na-Ile-144 e c) Na-Ile-216. 76

Figura 45: DRX das Na-[Al]Ilerita: a) Na-Ile[Al₂]-72, b) Na-Ile[Al₂]-96, c) Na-Ile[Al₂]-120, d) Na-Ile[Al₂]-144 e e) Na-Ile[Al₂]-216. 77

Figura 46. DRX da Ti-Ilerita: a) Na-Ile[Ti_{0,5}]-48, b) Na-Ile[Ti_{0,5}]-72, c) Na-Ile[Ti_{0,5}]-96, d) Na-Ile[Ti_{0,5}]-120, e) Na-Ile[Ti_{0,5}]-144, f) Na-Ile[Ti_{0,5}]-168 e g) Na-Ile[Ti_{0,5}]-216. 78

Figura 47. DRX das Ileritas ácidas e suas precursoras sódicas: a) Na-Ile-216, b) H-Ile-216, c) Na-Ile[Ti_{0,5}]-216, d) H-Ile[Ti_{0,5}]-216, e) Na-Ile[Al₂]-216 e f) H-Ile[Al₂]-216. 79

Figura 48: DRX sob aquecimento da Na-Ile-216: a) Temperatura ambiente, b) 373 K, c) 473 K, d) 573 K, e) 723 K, f) 873 K, g) 1023 K e h) 1173 K. 80

Figura 49: DRX da Na-Kaneita: a) Na-Kan-72, b) Na-Kan-96, c) Na-Kan-120, d) Na-Kan-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 81

Figura 50: DRX da Na-[Al]Kaneita; a) Na-Kan[Al₁]-48, b) Na-Kan[Al₁]-72, c) Na-Kan[Al₁]-96, d) Na-Kan[Al₁]-120 e e) Na-Kan[Al₁]-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 81

Figura 51: DRX das Na-[Ti]Kaneíta: a) Na-Kan[Ti_{0,5}]-36, b) Na-Kan[Ti_{0,5}]-48, c) Na-Kan[Ti_{0,5}]-60, d) Na-Kan[Ti_{0,5}]-72, e) Na-Kan[Ti_{0,5}]-96, f) Na-Kan[Ti_{0,5}]-120 e g) Na-Kan[Ti_{0,5}]-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 82

Figura 52: DRX das Na-[TiAl]Kaneítas: a) Na-Kan[Al₁,Ti_{0,5}]-72, b) Na-Kan[Al₁,Ti_{0,5}]-96 e c) Na-Kan[Al₁,Ti_{0,5}]-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 83

Figura 53. DRX das magadeítas contendo alumínio. a) Na-Mag-24, b) Na-Mag[Al_{0,5}]-24, c)Na-Mag[Al₁]-24, d)Na-Mag[Al₂]-24 e e)Na-Mag[Al₄]-24. 84

Figura 54. DRX das magadeítas contendo titânio. a) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-24, b) Na-Mag[Ti_{0,5}]-24, c) NaH-Mag[Ti₁]-24, d) Na-Mag[Ti₁]-24, e) NaH-Mag[Ti₂]-24 e f) Na-Mag[Ti₂]-24. Cristobalita (C) e Tridimita (T). 85

Figura 55. Evolução de fases para a síntese hidrotérmica de magadeíta a 423 K, contendo Al. As letras sobre os pontos indicam a(s) fase(s) apresentada(s) por cada amostras. O componente majoritário é colocado antes do minoritário. Amorfo (a), magadeíta (m), tridimita e cristobalita (t). 86

Figura 56. Evolução de fases para a síntese hidrotérmica de magadeíta a 423 K, contendo Ti. As curvas tracejadas são referentes às amostras preparadas com a peptização ácida do alcóxido de titânio e as curvas ininterruptas aos materiais preparados com a adição direta do isopropóxido. As barras de erro indicam as regiões onde ocorrem as misturas de fase. 87

Figura 57. DRX das ileritas contendo alumínio. a) Na-Ile[Al1]-144, b) Na-Ile[Al2]-144, c) Na-Ile[Al3]-144 e d) Na-Ile[Al4]-144. 89

Figura 58. DRX das ileritas contendo titânio. a) Na-Ile[Ti0,2]-144, b) Na-Ile[Ti0,5]-144, c) Na-Ile[Ti1]-144 e d) Na-Ile[Ti2]-144. 89

Figura 59. DRX das kaneítas contendo alumínio. a) Na-Kan[Al0,05]-96, b) Na-Kan[Al0,2]-96, c) Na-Kan[Al0,5]-96, d) Na-Kan[Al1]-96, e) Na-Kan[Al2]-96 e f) Na-Kan[Al4]-96. 90

Figura 60. Difractogramas de elétrons das amostras de magadeíta. A) Na-Mag-72 orientada em 011, B) Na-Mag-72 orientada em 001, C) Na-Mag[Ti2]-24, D) Na-Mag-72 multi-cristais orientados em torno de 011. 92

Figura 61: Imagens de TEM da amostra Mag[Al1,Ti0,5]-48. a) orientado em 001 e b) hk0, onde as lamelas e os espaços interlamelares são vistos como linhas pretas e brancas respectivamente. 93

Figura 62: Imagens de SEM das amostras a) Mag[Al1,Ti0,5]-48 e b) Mag[Al1,Ti0,5]-72. 94

Figura 63: Micrografias de SEM das amostras a) Na-Ile-216 e b) Na-Ile[Ti0,5]-216. 95

Figura 64: Imagens de SEM das amostras a) TiAlMag4 e b) TiAlmag8. 96

Figura 65. Espectros de ^{27}Al RMN: A) amostras de Na-[Al]Magadeíta, a) Na-Mag[Al2]-24, b) Na-Mag[Al2]-36, c) Na-Mag[Al2]-48, e B) amostras de Na-[TiAl]Magadeíta, a) Na-Mag[Ti0,5]-12, b) Na-Mag[Ti0,5]-24, c) Na-Mag[Ti0,5]-30, d) Na-Mag[Ti0,5]-36, e) Na-Mag[Ti0,5]-48. 97

Figura 66. Espectros de ^{27}Al RMN das amostra de Na-[Al]Ilerita, Na-Ile[Al2]-216 e de Na-[Al]Kaneíta: a) Na-Kan[Al0,05]-96, b) Na-Kan[Al0,2]-96, c) Na-Kan[Al0,5]-96. 98

Figura 67. Espectros de RMN ^{29}Si de amostra de: a) Na-Mag-72, b) Na-[Al1]Mag-24, c) Na-[Ti0,5]-24 e d) Na-[Al1,Ti0,5]Mag-24. 99

Figura 68. Espectros de DRS UV-Vis das amostras: a) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-18, b) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-24, c) Na-Mag[Ti1]-24, d) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-48, e) H-Mag[Ti0,5,Al1]-24, f) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-60 e g) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-72. 100

Figura 69. Espectros de infravermelho das amostras de magadeíta: a) NaH-Mag[Ti1]-24, b) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-24, c) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-36, d) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-48 e e) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-60. 101

Figura 70. Espectros de XPS de amostras TiAl-Magadeíta com **a)** baixo (Mag[Al1,Ti0,5]-36) e **b)** alto teor de titânio (Mag[Ti0,5,Al1]-72). 102

Figura 71: DRX da a) Na-Ile-216, b) H-Ile-216, c) Ti-Octilamônio-Ile-216 e d) Ti-Pil-Ile-216 a 973 K. 103

Figura 72: TG e DTG da Ti-Octilamônio-Ile-216. 104

Figura 73. DRX das amostras Na-Ilerita intercalada com: a) CTAB; b) CTAB e pilarizada; c) octilamina; d) octilamina e pilarizada; e) octadecilamina e f) octadecilamina e pilarizada. 105

Figura 74. DRX das amostras Na-[Ti]Ilerita intercalada com: a) CTAB; b) CTAB e pilarizada; c) octiamina; d) octiamina e pilarizada. 106

Figura 75. DRX das amostras Na-[Ti]Magadeíta intercalada com: a) CTAB; b) CTAB e pilarizada; c) octilamina; d) octilamina e pilarizada; e) octadecilamina; f) octadecilamina e pilarizada. 107

Figura 76. DRX das amostras CTA-Magadeíta pilarizada com ACAC e TiO_2 : a) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-24, b) NaH-Mag[Ti0,5]-24, c) Na-Mag[Al1]-24 e d) Na-Mag-72. 107

- Figura 77.** DRX das amostras de magadeíta intercaladas: a) na presença de HCl, b) Na-Mag, c) Na-[Al]Mag e d) Na-[Ti]Mag. No canto superior direito a ampliação da região de baixo ângulo. 108
- Figura 78.** DRX das amostras de magadeíta pilarizadas a 1:1,5 com TiO₂: a) na presença de HCl; b) Na-Mag, c) Na-[Al]Mag, d) Na-[Ti]Mag, e) Na-Mag 1:0,5 Ti e f) Na-Mag 1:3 Ti. 108
- Figura 79.** DRX das amostras de magadeíta pilarizadas a 1:1,5 com TiO₂ e calcinadas: a) na presença de HCl, b) Na-Mag, c) Na-[Al]Mag; d) Na-[Ti]Mag; e) Na-Mag 1:0,5 Ti e f) Na-Mag pilarizada 1:3 Ti. 109
- Figura 80.** Adsorção de nitrogênio da amostra de magadeíta Na-Mag-72 pilarizada com TiO₂ e calcinada a 813 K. 110
- Figura 81.** DRS UV-Vis das amostras: a) Pi-[Ti]Mag, b) TPP-Pi-[Ti]Mag, c) TPTP- Pi-[Ti]Mag e d) TPP em acetonitrilo. 112
- Figura 82.** Espectros de emissão das amostras: a) TPP-Pi-[Al]Mag, b) TPP-Sílica gel, c) TPTP-Pi-[Al]Mag, d) TPP-Pi-[Ti]Mag e e) TPTP-Pi-[Ti]Mag. Excitação em 370 nm para os TPP e 400 nm para os TPTP. 113
- Figura 83.** Espectros de emissão das amostras: a) Pi-[Al]Mag, b) espectro da TPTP-Pi-[Al]Mag subtraído a contribuição inorgânica e c) TPTP-Pi-[Al]Mag. Excitação em 400 nm. 114
- Figura 84.** Espectro de absorção no UV-Vis do metidation. 115
- Figura 85.** Cinética de fotodegradação do pesticida metidation com diferentes catalisadores: a) TiO₂ degussa, P25, b) TPTP-Pi-[Ti]Mag, c) TPTP, d) TPP, e) TPP-Pi-[Ti]Mag, f) Pi-[Ti]Mag, g) Pi-[Al]Mag e h) controle, nenhum fotocatalisador 116
- Figura 86.** Intermediários formados na fotodegradação do metidation. 117

1. Introdução

Os materiais lamelares são sólidos extremamente versáteis e podem ser sintetizados por diversos métodos e em diversas composições como, por exemplo, através de tratamento hidrotérmico. Dentro dessa sistemática podem ser obtidos silicatos,¹ aluminossilicatos² e óxidos de metais pesados,² dentre outras composições, o que permite o emprego em diversas áreas, tais como materiais para sensores e nanocompósitos, em processos de troca iônica, de adsorção e de intercalação.³

Os ácidos silícicos hidratados, como a magadéíta, a kaneíta e a ilerita são compostos estruturalmente ricos, podendo variar o espaçamento basal a partir de intercalações com grupos de cadeia carbônica longa ou troca iônica. Outras alterações possíveis são as substituições isomórficas do silício por átomos tri- ou tetravalentes como alumínio e titânio respectivamente, modificando assim as propriedades químicas da lamela.

Independentemente da composição da lamela, constituída pela combinação entre tetraedros e octaedros, formados pelos átomos de metais ou semimetais, denominados átomos T e por oxigênios, que possuem carga efetiva igual a -1 para cada átomo T. Nessa combinação formam as espécies TO_4^{n+} , e a carga n^+ destes tetraedros é determinada pelo átomo T que o constitui. O Al^{3+} origina um tetraedro aniônico $[AlO_4]^-$, o Ti^{4+} e o Si^{4+} um tetraedro neutro $[TO_4]$ e o P^{5+} um tetraedro catiônico $[PO_4]^+$. Dessa forma as diversas composições de lamelas descritas acima podem ser eletricamente neutras ou carregadas.

Os materiais que possuem lamelas carregadas negativamente possuem cátions interlamelares que balanceiam as cargas provenientes da estrutura da lamela. Estes cátions hidratados, geralmente alcalinos ou alcalinos terrosos, podem ser trocados por diversos outros. A seguir são mostrados uma série de família de materiais lamelares.

Argilas

Quimicamente, os argilominerais⁴ são definidos como silicatos de alumínio (ou magnésio) hidratados, podendo conter também outros elementos como ferro, cálcio, sódio e outros, apresentando uma estrutura lamelar ou fibrosa.

A estrutura lamelar presente nas argilas é baseada em lamelas individuais, unidas ente si. Estando cada lamela formada pela associação de camadas contínuas de unidades estruturais de tetraedros SiO_4 e octaedros AlO_6 ou MgO_6 , mostrados na Figura 1.

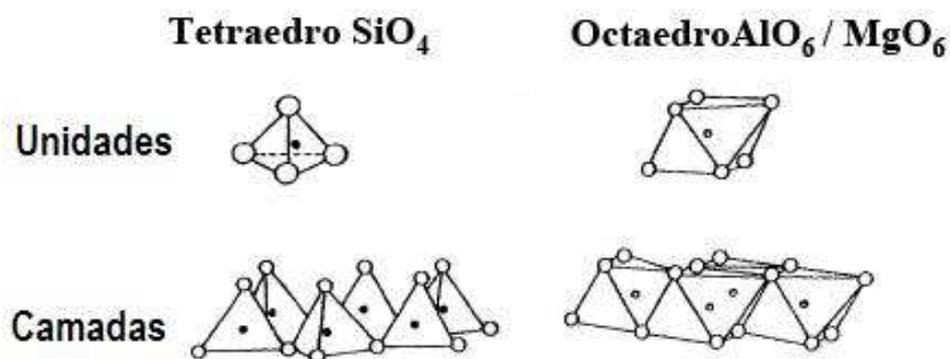


Figura 1. Unidades estruturais das argilas.

Em função das diferentes associações das camadas tetraédricas e octaédricas, os materiais argilosos podem se classificar em distintos grupos como, por exemplo, o das esmectitas (beidelita, montmorilonita, saponita etc) que apresentam uma lamela do tipo TOT ou 2:1, formada dor duas camadas tetraédrica e uma octaédrica central, unidas pelos átomos de oxigênio compartilhados. Um esquema geral de uma estrutura lamelar, mostrando as definições de espaço basal, espaço interlamelar e a lamela do silicato (no caso aluminossilicato) é mostrado na Figura 2. Vale a pena lembrar que os cátions Na^+ contidos nos espaços interlamelares contêm águas de hidratação.

As lamelas crescem nas direções dos eixos a e b, e se combinam de modo ordenado no eixo c. Na região interlamelar se localizam cátions trocáveis compensando a deficiência de carga positiva das lamelas.⁵ De acordo com o cátion presente uma argila pode apresentar diferentes espaçamentos basais,⁶ que

também são influenciados pela quantidade de água e pela presença de outras moléculas polares.⁷ Devido a sua facilidade de intercalação interlamelar podem se transformar em materiais pilarizados, aumentando a acessibilidade a centros ativos e a distância interlamelar em relação à argila pura. O processo de pilarização dos materiais argilosos consiste em uma troca iônica dos cátions interlamelares por outros cátions de grande tamanho, que mantêm separadas as lamelas, como mostra a Figura 3. Além disso, usando pilares que possuem grupos funcionais pode-se dotar as argilas de certas propriedades catalíticas adicionais.

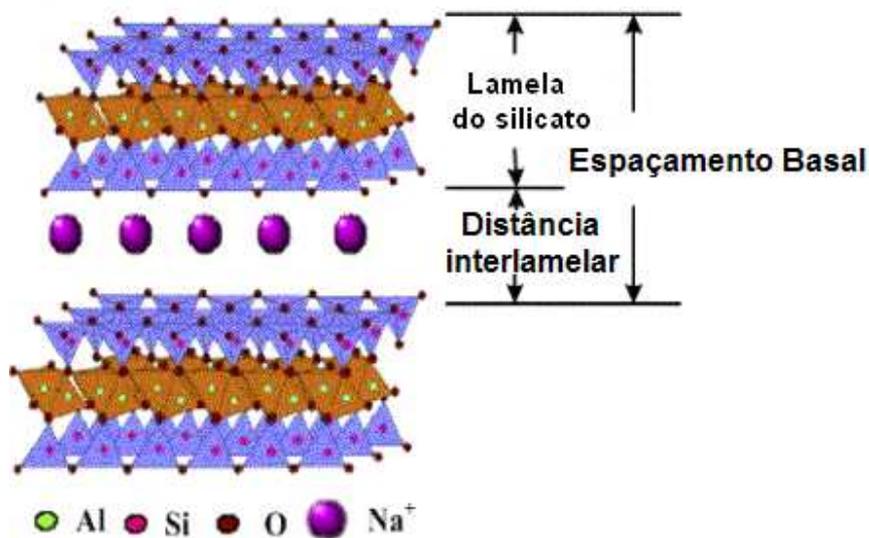


Figura 2. Esquema geral da organização de uma estrutura lamelar cristalina.

Os agentes pilarizantes mais empregados são cations organometálicos complexos e polihidroxycations, já que são de fácil obtenção e permitem um controle adequado sobre suas condições de preparação. Entre os mais usados se encontram diferentes óxidos de zircônio,⁸ cromo,⁹ ferro,¹⁰ titânio,¹¹ silício¹² e de alumínio, que é denominado íon de Keggin, Al₁₃,¹³ conforme mostra a Figura 4.

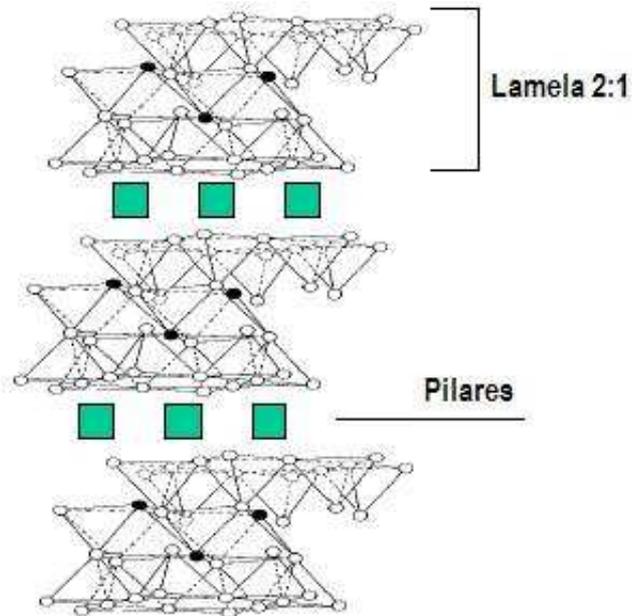


Figura 3. Estrutura pilarizada de uma argila do tipo 2:1.

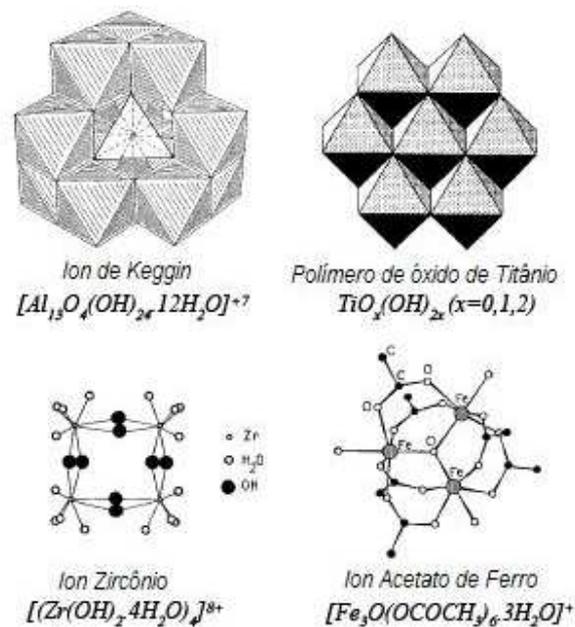


Figura 4. Distintos agentes pilarizantes.

Através do processo de pilarização, os materiais argilosos apresentam uma distância basal que oscila entre 1,6 e 2,8 nm e sua superfície BET está

compreendida entre 200 e 500 m² g⁻¹, apresentando elevada estabilidade térmica e uma maior acidez¹⁴ de Brønsted e Lewis que uma argila sem pilarizar.

Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (Layered Double Hydroxydes, LDH)¹⁵ apresentam uma estrutura na qual as lamelas individuais estão formadas por polihidroxicações bidimensionais com excesso de carga positiva compensada com ânions hidratados, que se situam no espaço interlamelar. Devido a sua similaridade estrutural com as argilas, as hidrotalcitas (LDHs) são conhecidas como argilas aniônicas.

Estes compostos estão formados por lamelas do tipo brucita.¹⁶ A estrutura da brucita consta de unidades básicas de octaedros de Mg²⁺, coordenado a seis grupos de OH⁻, três dos quais compartilham seus vértices com hidroxilas pertencentes aos octaedros vizinhos, gerando lamelas bidimensionais que se estendem ao longo dos eixos a e b, e se mantêm unidas mediante ligações de hidrogênio no eixo c.

Quando o íon Mg²⁺ é substituído parcialmente por cátions trivalentes tais como Fe³⁺ ou Al³⁺ gera uma carga positiva que é compensada com ânions, tais como CO₃²⁻, OH⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e outros, que se situam entre as lamelas como mostra a Figura 5.

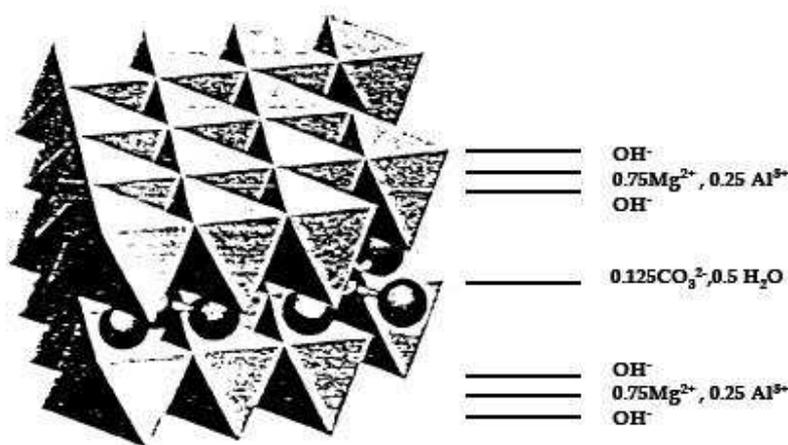
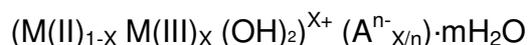


Figura 5. Estrutura de um hidróxido duplo lamelar, hidrotalcita.

A fórmula geral que representa os hidróxidos duplos lamelares é:



sendo M(II) e M(III) os metais di- e trivalentes, e A^{n-} o ânion que compensa a carga positiva entre as lamelas. Em função da natureza de M(II), M(III) e A^{n-} as propriedades do material são diferentes¹⁷ ainda que mantenham uma estrutura similar.

Apesar de sua similaridade estrutural com as argilas, os LDHs não são facilmente pilarizáveis, unicamente os ânions polioxometalatos (POMs) com alta carga podem pilarizar de forma satisfatória estes materiais. O processo de pilarização com POMs necessita de uma etapa prévia de intercalação que se realiza por troca iônica ou solvatação com ânions orgânicos grandes, como p-toluenosulfonato, terftalato, sulfatos ou carboxilatos,¹⁸ estes últimos de menor tamanho. Desta forma obtemos o material pré-expandido e que é facilmente pilarizado com os POMs.

Nos LDHs o processo de pilarização não se pode levar a cabo em uma só etapa, já que os hidróxidos duplos lamelares são básicos e os agentes pilarizantes (POMs) são ácidos, produzindo reações de hidrólise que geram materiais com várias fases cristalinas. Alguns dos POMs mais comuns são, íon de Keggin do tipo α - $(XM_{12}O_{40})^{n-20}$, complexos de ftalocianina como o tetrasulfonato de cobalto, $[(CoPcTs)^{4-}]$, decavanadato $[(V_{10}O_{28})^{6-}]$ etc.

Os hidróxidos duplos lamelares pilarizados possuem espaços basais que variam entre 1,2 e 2,3 nm com áreas superficiais entre 30 e 160 m² g⁻¹. O maior inconveniente que apresentam estes materiais tanto pilarizados como sem pilarizar, é sua baixa estabilidade térmica, com decomposição a temperaturas inferiores a 520 K, gerando óxidos mistos amorfos e de área baixa.¹⁹

Estes materiais são empregados¹⁶ em geral, como trocadores aniônicos, em catálise básica, estabilizadores em produção de polímeros, em medicina (antiácido) e como adsorventes.

Fosfatos e fosfonatos lamelares

Os fosfatos de metais de estado de oxidação IV, cuja fórmula geral é, $M(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sendo $M = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Pb}$ apresentam uma estrutura lamelar.²⁰

A estrutura se baseia em lamelas de grupos fosfato em coordenação tetraédrica, onde três dos oxigênios interagem com um metal M e o quarto está orientado para a região interlamelar em forma de OH , gerando uma ligeira acidez, devido a um grupo ácido por cada átomo de fósforo. Esta característica confere a estes materiais uma capacidade de troca catiônica. Os metais M se situam entre as camadas tetraédricas de fósforo, em coordenação octaédrica, estando as lamelas unidas entre si mediante interações de van der Waals, conforme mostra a Figura 6.

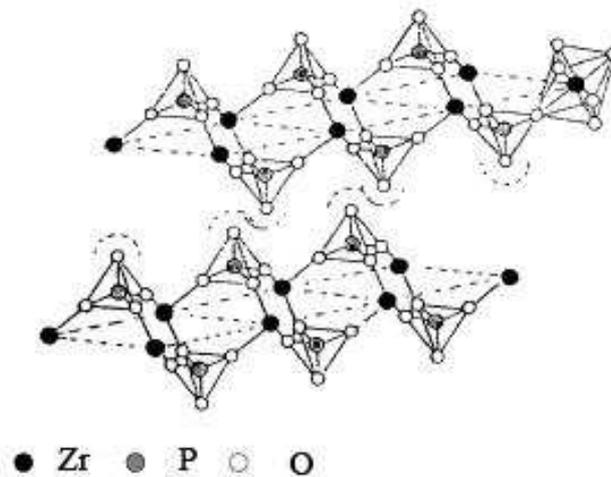


Figura 6. Esquema da estrutura lamelar do α -ZrP.

Tal como já foi explicado anteriormente no caso das argilas e dos hidróxidos duplos lamelares, para aumentar a superfície específica dos materiais lamelares é necessária a aplicação de um tratamento pós-síntese como no processo de pilarização. No caso dos fosfatos de metais o processo de pilarização é complicado já que ao possuir os grupos P-OH entre as lamelas a interação entre elas é elevada, impedindo a intercalação direta²¹ de um polycation como agente pilarizante. Portanto, estes materiais devem ser submetidos a um processo

de intercalação ou pré-expansão que consiste em uma troca catiônica entre os prótons dos grupos P–OH e aminas ou alquilamônios de cadeia curta,²² por exemplo, *n*-propilamina e tetrametiamônio. Uma vez intercalado o material insere os polycations mediante troca direta, que após a calcinação converte o polycation em óxido, obtendo o material pilarizado.²¹ Existem outros métodos de pilarização que consistem em intercalar um ligante L que se coordena a um metal Mⁿ⁺ que se troca previamente e que se situa entre as lamelas²³ ou mediante intercalação de compostos orgânicos, usualmente grupos aril suficientemente grandes para manter as lamelas separadas.²⁴

Em geral, a pilarização deste tipo de compostos não é muito satisfatória porque se criam um número de pilares tão elevado na região interlamelar que chega a colapsar, devido à alta densidade de carga,²³ podendo ser dez vezes maior que em uma argila.

Os agentes pilarizantes usados nas argilas, também são válidos para os fosfatos lamelares,²⁵ ainda que existam outros exclusivos para estes, como o siloxano octamérico e fosfonatos bifuncionais.

As propriedades dos fosfatos lamelares são bem similares às das argilas, são mais estáveis termicamente, principalmente no caso dos fosfatos de zircônio. Além de sua estabilidade térmica, o processo de pilarização cria uma elevada acessibilidade do material e o próprio pilar faz aumentar a acidez de Brønsted em reação ao material não pilarizado,²⁶ razão pela qual os fosfatos pilarizados são empregados como catalisadores de reações ácidas e em função da natureza do pilar, podem ser também catalisadores de reações específicas como oxidações.

Titanatos lamelares

É conhecida uma grande variedade de titanatos lamelares que, segundo suas características, podem ser titanatos alcalinos²⁷ (K₂Ti₄O₉, Na₂Ti₃O₇ ou Na₄Ti₂Si₈O₂₂.4H₂O (JDF-L1)) ou de metal substituído²⁸ (K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O₄).

A elevada densidade de carga interlamelar presente nestes materiais torna muito complicado que se possa levar a cabo com êxito o processo de pilarização direta. É necessária, uma etapa prévia de expansão por intercalação de aminas ou

alquilaminas de cadeia longa, obtendo espaços basais de até 2,9 nm. Através dessa etapa prévia de intercalação se leva a cabo o processo de pilarização com êxito. Os agentes pilarizantes que levaram a resultados satisfatórios na obtenção de titanatos lamelares pilarizados com áreas que chegam a $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foram o tetraetilortossilano (TEOS),²⁹ policátions de Al_{13} (íon de Keggin)³⁰ ou o próprio óxido de titânio.³¹

Aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos lamelares

Trata-se de materiais de estrutura zeolítica com características lamelares. Sua estrutura consiste em uma rede tridimensional na qual se alternam tetraedros de alumínio (AlO_4) com os de fósforo (PO_4), conectados entre si pelos átomos de oxigênio comuns dos tetraedros vizinhos. A fórmula empírica destes compostos, sem levar em conta o agente neutro direcionador de estrutura (ADE), que se encontra na região interlamelar e contribui para a determinação da distância basal, é AlPO_4 , que é isoeletrônica com SiO_2 . A estrutura destes compostos é neutra, por isso não apresentam capacidade de troca iônica.³² A substituição de alumínio e/ou fósforo por silício cria uma descompensação de carga na lamela que introduz a capacidade de troca e acidez nestes materiais. Por outro lado, durante sua síntese se podem introduzir na rede tridimensional destes compostos outros cátions como, por exemplo, cobalto, níquel, ferro etc,³³⁻³⁵ criando cargas positivas ao longo da rede e dotando estes compostos de um caráter ácido-base. Se os metais introduzidos na rede são paramagnéticos, geram materiais com propriedades magnéticas. Alguns destes materiais apresentam estruturas análogas a conhecidos silicatos lamelares, como a kanemita,³² pertencente a família dos ácidos silícicos, como mostra a Figura 7.

Nos últimos anos foram descritas várias estruturas de aluminofosfatos (ALPOs) bidimensionais,³⁶ com razões molares P/Al maiores que a unidade, o que as diferencia das estruturas tridimensionais, cuja relação molar P/Al é um. A variação estrutural dos aluminofosfatos lamelares é muito ampla, mas, apresentam o inconveniente de serem muito instáveis termicamente em todos os casos.

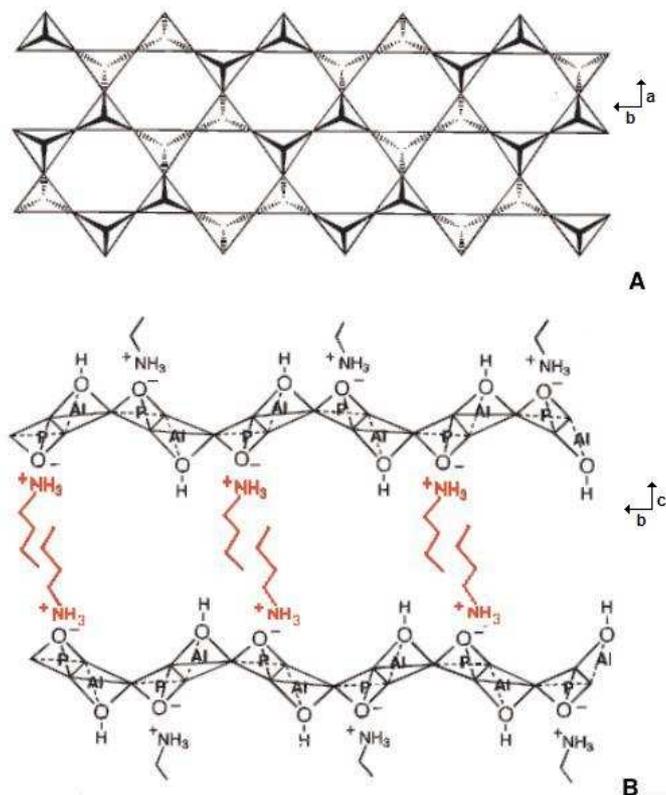


Figura 7. Representação esquemática de anéis de seis membros, vista ao longo do eixo c (A) e lamela com n-butiamônio interlamelar, vista ao longo do eixo a (B).

Outros materiais lamelares

Nesta seção se podem citar um amplo grupo de óxidos lamelares que apresentam Nb, C, Mo, S, Fe, V, W, As, Mn etc em suas estruturas³⁷ e cujas lamelas individuais consistem em camadas do tipo perovskita (óxido misto) separadas por ions A^+ (K, Rb, Cs, Tl).³⁸

O niobato de lantânio, $KLaNb_2O_7$, é o exemplo mais destacado deste tipo de compostos,³⁹ que ao ser submetido a um processo de intercalação prévia com n-hexilamina se consegue separar o suficiente as lamelas, favorecendo o processo de pilarização posterior. Este processo de pilarização unicamente é satisfatório quando o agente pilarizante é o óxido de silício, a partir do TEOS, obtendo superfícies de $251 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e distância basal de 2,5 nm. Entretanto, quando a natureza do agente pilarizante é diferente do silício, por exemplo, policátions de alumínio, titânio ou zircônio, se chega a colapsar completamente a região

interlamelar. Os niobatos pilarizados apresentam uma elevada estabilidade térmica e são utilizados como catalisadores ácidos.⁴⁰

Existem muitos compostos que apresentam natureza lamelar, entre os quais se podem destacar a grafita, sulfetos (MoS_2 , FeS_2), óxidos (V_2O_5), hidróxidos [$\text{MoO}_3(\text{OH})_2$, $\text{WO}_3(\text{OH}_2)$], arsenatos (KNiAsO_4 , NaNiAsO_4), vanadatos (KV_3O_3), molibdatos ($\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$), manganatos ($\text{Na}_4\text{Mn}_{10}\text{O}_{27}\cdot x\text{H}_2\text{O}$), cloretos (ReCl_3), oxicloretos (FeOCl) ou cianetos [$\text{Ni}(\text{CN})_2$].⁴¹ Todos eles são capazes de sofrer interações com alquilaminas, obtendo-se dispersões coloidais formadas por lamelas ou aglomerados de lamelas, dispersas de modo individual.⁴²

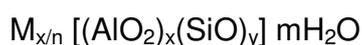
Zeólitas lamelares

Nesta seção serão descritos aluminossilicatos de natureza zeolítica que possuem características lamelares, introduzindo o conceito de precursor lamelar das zeólitas tridimensionais, que são geradas a partir destes.

As zeólitas formam uma família de aluminossilicatos que apresentam uma série de propriedades particulares como a troca de íons e a dessorção reversível de água. A propriedade de dessorver reversivelmente a água dá o nome de zeólita a estes materiais, o qual deriva de das palavras gregas, *zeo*: ferver e *lithos*: pedra.⁴³

A estrutura destes materiais, tanto naturais como sintéticas, se baseiam em uma rede cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 , sendo $T = \text{Si}$ e Al , unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns, gerando um conjunto de canais e cavidades de dimensões moleculares, que compõem a estrutura das zeólitas, conferindo-as porosidade e uma elevada área superficial. Os tetraedros de Al^{+3} (AlO_4) introduzem cargas negativas na estrutura, que são compensadas por cátions de troca rodeados por moléculas de água.

A fórmula química por cela unitária pode ser expressada como:⁴⁴



sendo M um cátion de valência n , m o número de moléculas de água e a soma de x e y , indicando o número de tetraedros por cela unitária.

A acessibilidade de moléculas de reagentes à estrutura cristalina das zeólitas, sempre está limitada ao diâmetro de poro que formam os TO_4 , isto é, unicamente poderão entrar e/ou sair do espaço interno as moléculas cujas dimensões sejam inferiores ao diâmetro de poro, o qual varia de uma zeólita à outra.⁴⁴

Existe uma série de zeólitas que cristalizam em forma de um precursor zeolítico lamelar, antes de alcançar sua estrutura final, mediante o processo de calcinação. Estes precursores são semelhantes aos materiais lamelares descritos nas seções anteriores, nos quais as lamelas se mantêm separadas umas das outras por cátions e moléculas de solvatação, pelo qual se comportam de uma forma muito parecida e são susceptíveis a processos de intercalação, pilarização ou esfoliação, gerando materiais com elevada área superficial externa, apresentando uma maior acessibilidade e conservando as propriedades características das zeólitas.

Zeólitas tipo mobil twenty two (MWW)

As zeólitas do tipo MWW se obtém a partir do precursor zeolítico MWW, cuja estrutura se baseia em lamelas de 2,5 nm de espessura, com um sistema de canais sinusoidais, constituídos por anéis de dez membros (10MR). Na superfície de cada lamela existe uma grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH), os quais durante a calcinação, reagem com os grupos silanóis presentes nas lamelas adjacentes, condensando e formando a estrutura tridimensional. Ao unir-se as lamelas, se forma um segundo sistema de poros constituído por supercavidades delimitadas por anéis de doze membros (12MR), já que na superfície de cada lamela se encontram a metade destas supercavidades. Na Figura 8 se observa o esquema da estrutura do precursor zeolítico MWW.⁴⁵

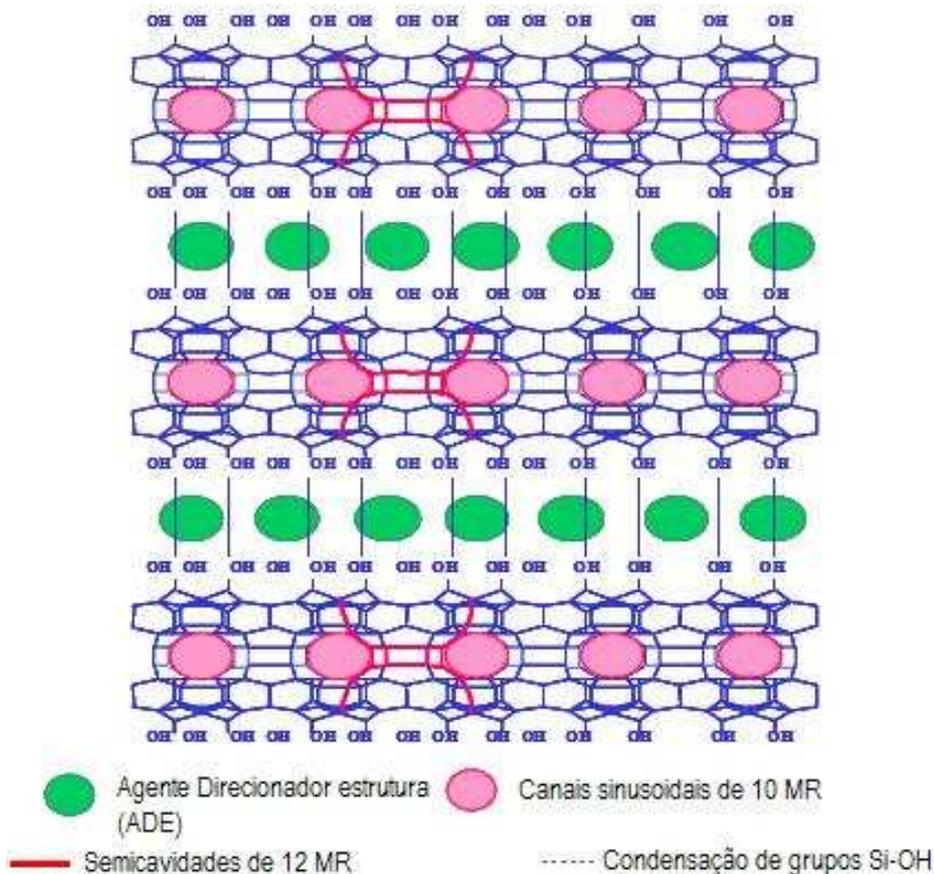


Figura 8. Esquema do precursor lamelar MWW.

A formação de um intermediário zeolítico lamelar e sua transformação a uma estrutura zeolítica tridimensional pode-se explicar facilmente mediante difração de raios X. As reflexões 00l, que indicam a distância basal no eixo c, desaparecem ao calcinar o precursor, devido à condensação das lamelas. Por outro lado, os picos referentes às reflexões h00, 0k0 e hk0, intrínsecas à própria estrutura da lamela, permanecem invariáveis. Tal e como se observa na Figura 9 para o precursor lamelar a reflexão (001) correspondente a uma distância basal de 2,85 nm, desaparecem por completo, uma vez que a matéria orgânica é eliminada por calcinação e as lamelas se unem.⁴⁶

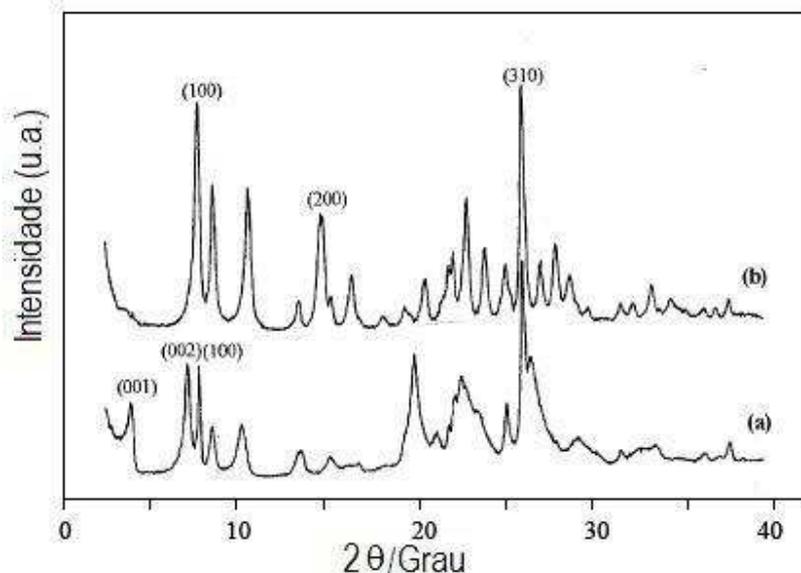


Figura 9. Difratomogramas de raios X: precursor lamelar MWW sem calcinar (a), Estrutura MCM-22 após a calcinação (b).

A partir dos correspondentes precursores lamelares são obtidos diferentes estruturas zeolíticas tridimensionais através da condensação das lamelas, tais como MCM-22, ITQ-1, ERB-1, PSH-3 e SSZ-25. Todas elas são isoestruturais ainda que obtidas usando diferentes condições de sínteses e em alguns casos, diferentes cátions. Os materiais MCM-49 e MCM-56 também são isoestruturais à MCM-22, mas, se caracterizam por possuir estruturas tridimensionais desde a síntese (MCM-49), ou no caso da MCM-56 apresentam deslocamentos ordenados no plano ab.

MCM-22

Em 1990 uma nova zeólita foi sintetizada⁴⁷ e denominada MCM-22, empregando-se como agente direcionador de estrutura a hexametilamina (HMI). Em estudos posteriores, foi publicada a estrutura da zeólita MCM-22, formada por dois sistemas de poros independentes,⁴⁵ sendo ambos acessíveis por anéis de dez membros (10MR). Um dos sistemas de poros está definido por canais sinusoidais e bidirecionais de 0,52 nm, enquanto que o outro, consiste em grandes supercavidades com um diâmetro interno livre de 0,71 nm, delimitado por um anel

elipsoidal de doze membros (12 MR) e uma altura interna de 1,82 nm. As supercavidades estão interconectadas através de janelas de 10MR. Na Figura 10 é mostrado de forma esquemática a estrutura da zeólita MCM-22, onde se observam claramente os dois sistemas de canais independentes. O difratograma de raios X da zeólita MCM-22 está representado na Figura 9.

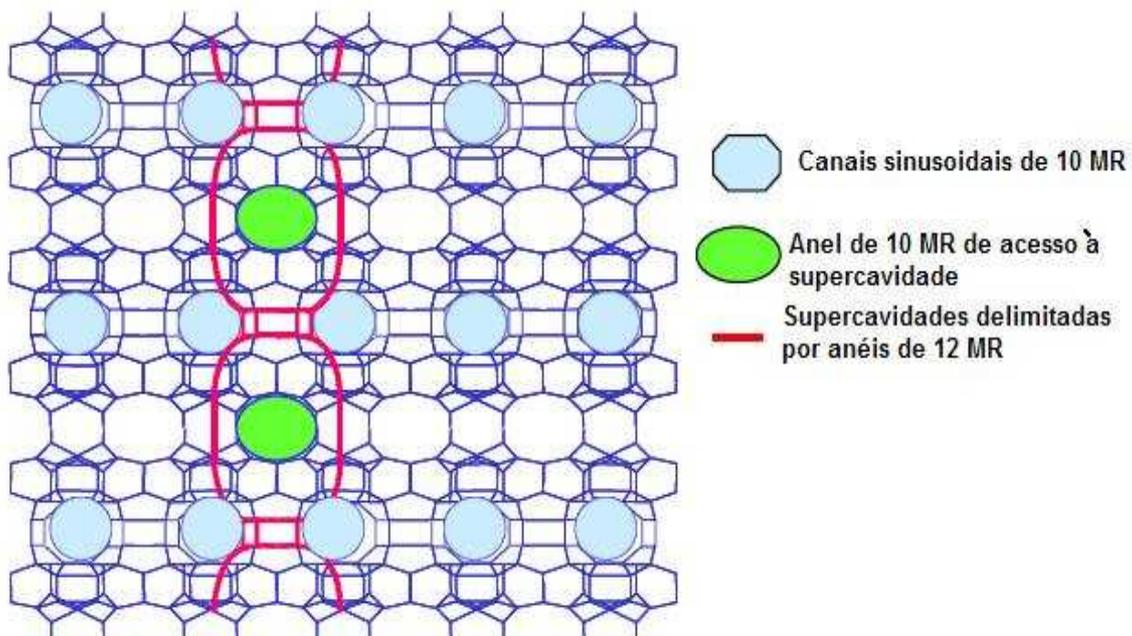


Figura 10. Esquema da estrutura da zeólita MCM-22.

Tal como já foi explicado anteriormente, existem várias zeólitas isoestruturais à MCM-22, por exemplo, em 1984 foi sintetizado um aluminossilicato cristalino,⁴⁸ denominado PSH-3, que tem a mesma estrutura que a zeólita MCM-22.

Em 1987 foi também sintetizado o aluminossilicato,⁴⁹ denominado SSZ-25, cujas características eram muito similares à MCM-22. Ainda que em um princípio se imaginou a possibilidade de que este material apresentasse um único sistema de canais delimitado por anéis de doze membros (12MR),⁵⁰ demonstrando que se tratava de um isomorfo da zeólita MCM-22.⁵¹ A zeólita denominada ITQ-1⁵² é um material microporoso isoestrutural às zeólitas tipo MWW, apresentando a característica fundamental de ser um material puramente silícico, já que o resto

dos materiais descritos até agora, se obtém em presença de uma determinada quantidade de cátions trivalentes.⁵³ Apesar da ITQ-1 ser descrita como uma zeólita silícica pura, é possível incorporar outros cátions como alumínio ou titânio, ainda que realizados sempre em proporções não muito elevadas ($\text{Si/Al} = 50$, $\text{Si/Ti} = 80$).⁵⁴ Estudos de microscopia eletrônica de alta resolução e microdifração nas zeólitas ITQ-1 e MCM-22 foram realizados, chegando à conclusão de que ambos materiais apresentam estruturas idênticas.⁵¹ Por último, em 1988 foi obtido um borossilicato microporoso,⁵⁵ denominado ERB-1. Este material é isoestrutural ao aluminossilicato MCM-22 e também apresenta uma estrutura lamelar bidimensional quando está recém sintetizado, que muda para uma rede tridimensional após sua calcinação.

Zeólitas do tipo ferrierita

Nesta seção nos centraremos em outra família o conjunto de zeólitas, as do tipo ferrierítico. Entre elas se podem encontrar zeólitas tridimensionais, como ferrierita, SUZ-4, ZSM-57, com todas as similares entre si e obtidas diretamente de sínteses, e vários precursores laminares como PREFER, MCM-47, EU-19, MCM-69, Nu-6 e ITQ-19, constituídos por lamelas tipo FER, que são mostradas na Figura 11, assim como as zeólitas que se obtém através de sua calcinação.

Ferrierita

A zeólita ferrierita possui simetria ortorrômbica com dois sistemas de canais perpendiculares que se cruzam. Um canal está formado por anéis de dez membros ($0,42 \times 0,54$ nm) e se situa ao longo do eixo c, enquanto que o outro canal apresenta anéis de oito membros ($0,35 \times 0,42$ nm) e discorre ao longo do eixo b. Além disso, existem cavidades de $0,6\text{--}0,7$ nm que aparecem quando se cruzam os canais,⁵⁶ como observado na Figura 11, onde se mostra o esquema da estrutura da ferrierita.

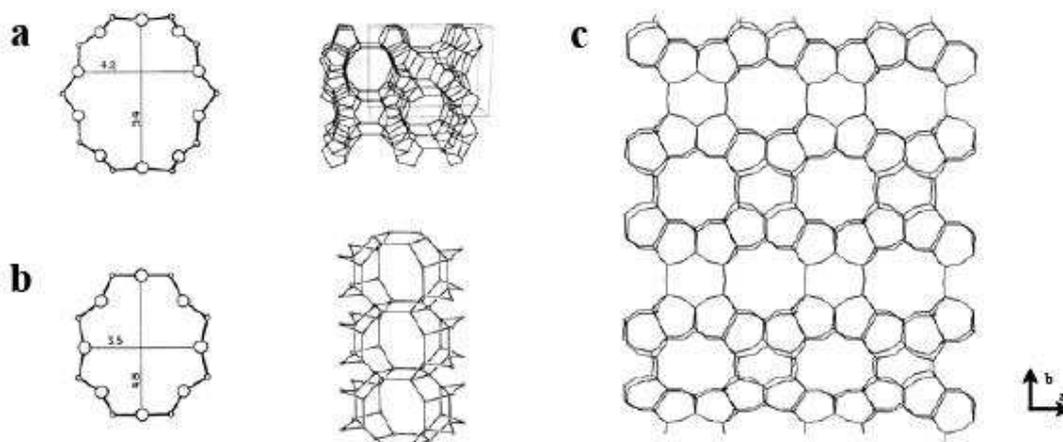


Figura 11. Esquema estrutural da zeólita ferrierita, com canais de 10 MR (a), canais de 8 MR (b) e Estrutura da Ferrierita (c).

Na síntese de ferrierita se empregam, como agentes direcionadores de estrutura, aminas heterocíclicas, seja em meio alcalino ou fluoretado, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Agentes direcionadores de estrutura empregados na síntese de ferrierita.

Meio alcalino	Meio fluoretado	Produto
		FER
		FER
<p>R = H ou grupo alquil</p>		FER

Não obstante, o ADE comumente utilizado é a piridina seguindo o método descrito.⁵⁷ A ferrierita pode se obter como sílica pura ou com alumínio até uma

razão Si/Al = 8, sendo normalmente sintetizado a 448 K sob agitação, durante um tempo não inferior a três dias, alcançando cristalinidades muito elevadas aos sete dias de síntese. Conforme aumenta o tempo da reação, aumenta enormemente o tamanho de cristal, sobretudo, quando se trabalha em meio fluoretado. O difratograma de raios X característico de a zeólita ferrierita se apresenta na Figura 12.

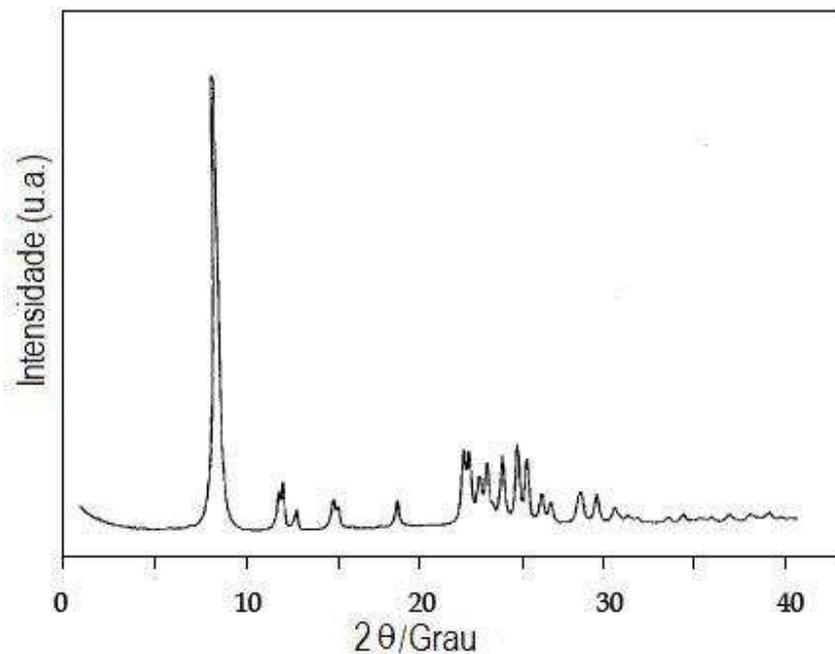


Figura 12. Difratograma de raios X da zeólita ferrierita.

A zeólita SUZ-4 patenteada⁵⁸ em 1990 apresenta uma topologia similar a da ferrierita, ainda que não sejam exatamente iguais.⁵⁹ As diferenças existentes entre ambos materiais são basicamente: as dimensões do canal de 10 MR, 0,46 x 0,52 nm para a SUZ-4 enquanto que na ferrierita é de 0,42 x 0,54 nm. O canal de 8 MR na SUZ-4 é sinusoidal e um pouco achatado, enquanto que na ferrierita é completamente reto. A zeólita SUZ-4 possui anéis duplos de seis membros entre as cavidades pequenas, havendo um único anel de 6 MR entre as cavidades grandes.⁶⁰ A síntese de SUZ-4 se realiza com um elevado conteúdo de potássio, o qual se situa no interior das cavidades pequenas. Por outro lado, a ferrierita não necessita de potássio para ser sintetizada.

Em 1985 a zeólita denominada ZSM-57⁶¹ mostrou ser isoestrutural à ferrierita.⁶² Esta zeólita também apresenta dois sistemas de canais que se interconectam perpendicularmente, sendo a principal diferença entre elas a maior dimensão do canal de 10MR,⁶³ para a zeólita ZSM-57 0,51 x 0,58 nm, enquanto que para a ferrierita o canal de 10 MR mede 0,42 x 0,54 nm, entretanto, o canal de 8 MR permanece constante em ambas estruturas.⁶⁴

Existem outras zeólitas, denominadas ZSM-21 e ZSM-38⁶⁵ que são também similares à ferrierita, diferenciando-se unicamente por possuírem um tamanho de cristal muito pequeno.

PREFER e outros precursores lamelares tipo FER

Em 1995 um tipo de precursor com características zeolíticas foi sintetizado, com denominação PREFER,⁶⁶ tendo lamelas de estrutura tipo ferrierita ordenadas no espaço ao longo do eixo c, separadas umas das outras pelo agente direcionador de estrutura. A síntese se realiza em meio fluoretado e o direcionador usado é o 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

A estrutura da PREFER é formada por lamelas constituídas por anéis de cinco membros (5MR), unidos por dois oxigênios compartilhados. A lamela tem uma espessura de aproximadamente 0,90 nm, conforme mostrado na Figura 13. Quando este material recém sintetizado é calcinado a temperaturas superiores aos 773 K, se produz o colapso das lamelas ao condensar os grupos silanóis presentes na superfície. No processo de calcinação, ocorre a transformação de uma estrutura tipo 2D, correspondente ao precursor para uma 3D, típica da zeólita ferrierita, sendo que os anéis de cinco membros estão conectados entre si para dar lugar a unidades poliédricas.

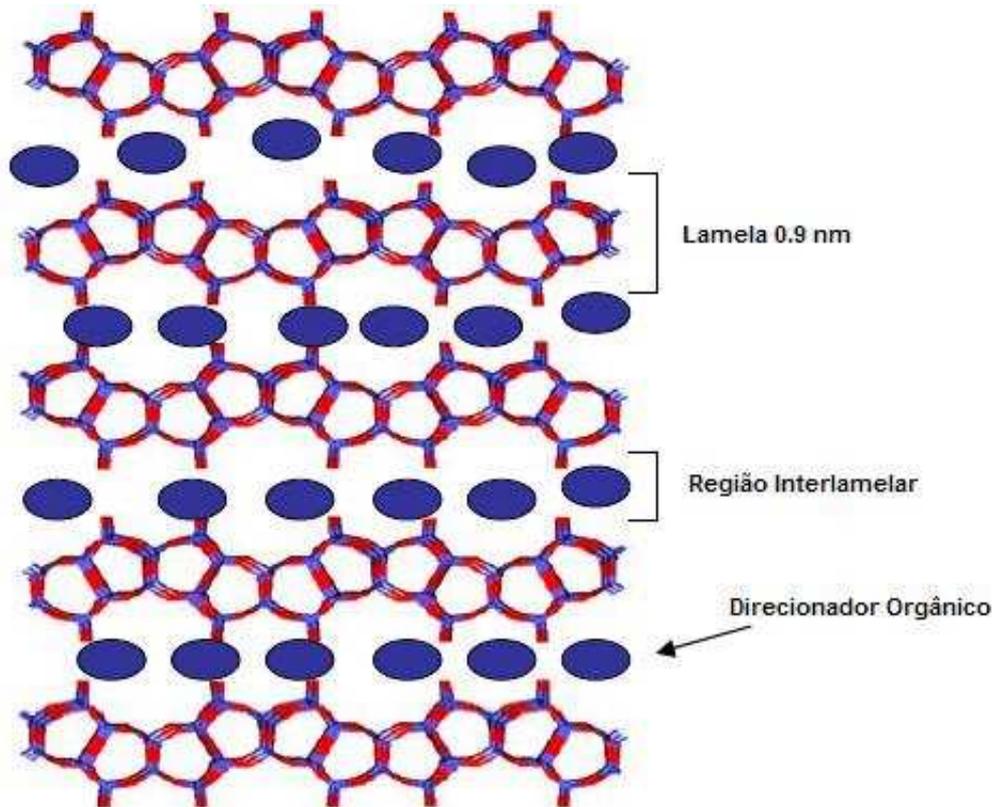


Figura 13. Esquema da estrutura do precursor lamelar PREFER.

Observando o diagrama de raios X do precursor lamelar PREFER e da ferrierita obtida por calcinação do PREFER, conforme mostra a Figura 14, vemos que a reflexão (100) presente no precursor se situa a 1,31 nm, e no material zeolítico 3D se situa em 0,94 nm. Este deslocamento do pico correspondente à reflexão (100) confirma a união das lamelas, que se movem unicamente no eixo *a*, diminuindo o espaço basal em aproximadamente 0,40 nm ocupado pelo ADE.

O material pode ser obtido puramente silícico ou apresentar alumínio na sua estrutura até uma razão de Si/Al de 30. A síntese se realiza em meio fluoretado, em condições hidrotermais estáticas e mantendo o gel de síntese em 443 K durante 14 dias.

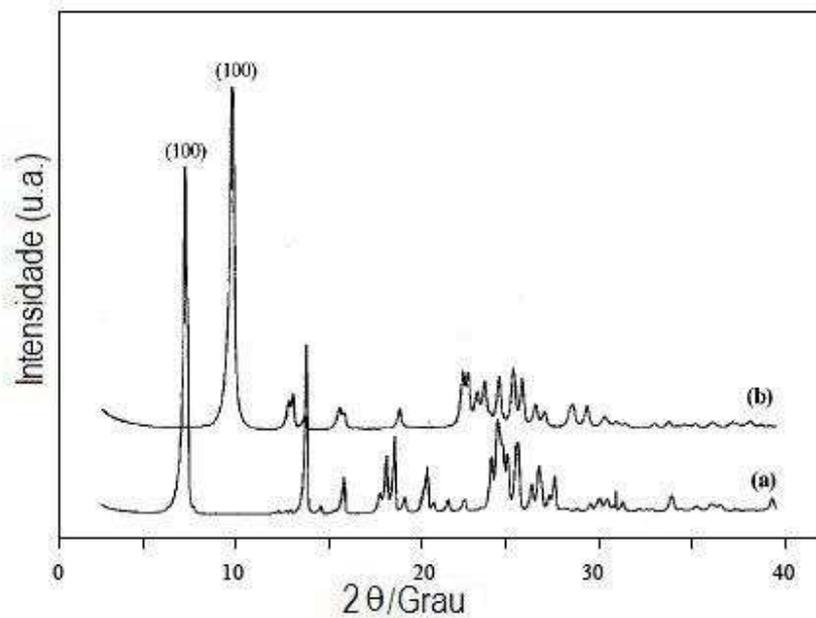


Figura 14. Difratoograma de raios X da PREFER (a) e da Ferrierita (b).

Zeólita Nu-6.

Existe outra zeólita com precursor lamelar que é a Nu-6. Tal como se observa na Figura 15 este precursor zeolítico é formado por lamelas de tipo ferrierítico.

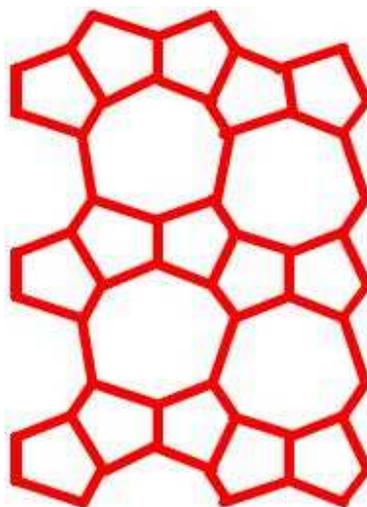


Figura 15. Esquema do precursor zeolítico Nu-6(1).

Quando o precursor zeolítico denominado Nu-6(1) é submetido a um processo de calcinação e a matéria orgânica que se situa no espaço interlamelar é eliminada, se produz o colapso das lamelas dando lugar à estrutura tridimensional denominada Nu-6(2).⁶⁷ Tal transformação é confirmada por difração de raios X, pelo desaparecimento do pico 001, mostrado na Figura 16.

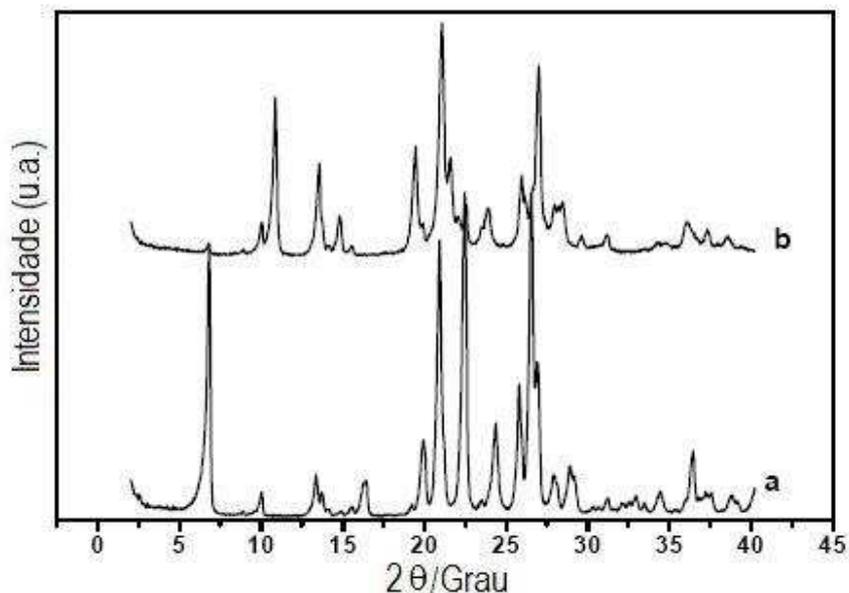


Figura16. DRX do precursor lamelar Nu-6(1) (a) e da estrutura tridimensional Nu-6(2) (b).

Zeólitas com intermediários lamelares instáveis em suas sínteses

Existem muitas zeólitas cuja síntese procede através da formação de um intermediário lamelar prévio à cristalização da zeólita tridimensional. Intermediários lamelares deste tipo foram descritos para a síntese das zeólitas ZSM-48 e Beta, usando os cátions hexametilamônio e tetraetilamônio como agentes direcionadores de estrutura, respectivamente. Estas zeólitas cristalizam através de um intermediário lamelar instável que ao aumentar o tempo de cristalização, se redissolve e a partir desse momento, começa a crescer a fase tridimensional. Portanto, não se pode dizer que estas zeólitas provenham de um

precursor laminar estável como ocorria no caso da MCM-22, ferrierita ou Nu-6(1), mas que durante uma fase inicial de sua síntese aparece um sólido lamelar que se redissolve com o tempo para gerar a zeólita final. Esta conclusão vem confirmada pelo fato de que quando um destes intermediários lamelares é utilizado como fonte de silício para a síntese de outras zeólitas diferentes, utilizando outros ADE, são obtidas as zeólitas previstas, atendendo as condições de síntese empregadas.

Estes intermediários lamelares podem se isolar a partir de um gel com uma elevada concentração de espécies orgânicas. Entretanto, não são estáveis quando são submetidos a elevadas temperaturas durante o processo de calcinação com o qual se pretende conseguir a condensação das lamelas ou a eliminação do ADE. Estes intermediários lamelares se obtém a curtos períodos de tempo, usualmente inferiores a 3 dias. Uma característica destes produtos é que uma vez isolados, podem ser intercalados com moléculas orgânicas de cadeia longa. Os difratogramas de raios X dos intermediários lamelares que surgem durante a síntese das zeólitas ZSM-48 e Beta, apresentam reflexões a baixo ângulo, como ocorre neste tipo de materiais, conforme mostra a Figura 17.

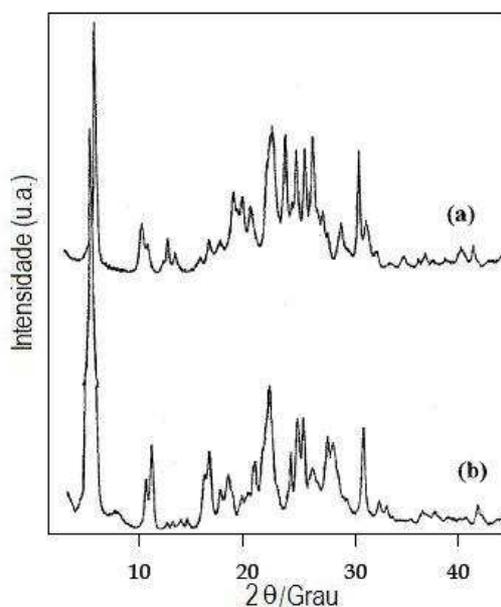


Figura 17. DRX das zeólitas ZSM-48 (a) e Beta (b).

Modificação de zeólitas lamelares

Até o momento todos os materiais descritos, apresentam a propriedade comum de serem sólidos lamelares, de menor ou maior complexidade, como podem ser as argilas ou as zeólitas, respectivamente. Todos estes materiais apresentam similaridades em suas estruturas, isto é, estão constituídos por uma repetição sucessiva de lamelas individuais situadas em planos paralelos no espaço, estando debilmente unidas por interações de van der Waals ou por ligações de hidrogênio em um plano perpendicular ao ordenamento das lamelas.

Como já foi explicado anteriormente, estes materiais foram modificados em etapas sucessivas para que se possa variar suas propriedades. Assim, o espaço livre entre as lamelas é aproveitado no processo de pilarização, onde são intercalados íons compensadores de carga relativamente grandes que possuem a função de pilares, evitando que as lamelas se unam durante o processo de eliminação das moléculas orgânicas interlamelares, criando assim, uma rede de canais mesoporosos.

Com o objetivo de avançar cada vez mais na preparação de materiais para que toda a superfície seja acessível, foram desenvolvidas as zeólitas deslaminadas. Este processo consiste em separar completamente as lamelas unidas por interações intermoleculares até obter uma completa dispersão das mesmas. Estes materiais deslaminados possuem uma elevada área externa, tornando acessíveis a totalidade de seus centros ativos, o que é aproveitado para que as moléculas de reagentes de grande tamanho acessem a todos eles. Por outro lado, estes materiais deslaminados também apresentam vantagens ao serem utilizados como suportes de outras moléculas ou compostos, pela elevada superfície que oferecem. Na Figura 18 é mostrado de forma esquemática o conceito de pilarização e deslaminação, e como seriam a estrutura de um material lamelar pilarizado ou deslaminado, comparando-os com o material lamelar de partida.

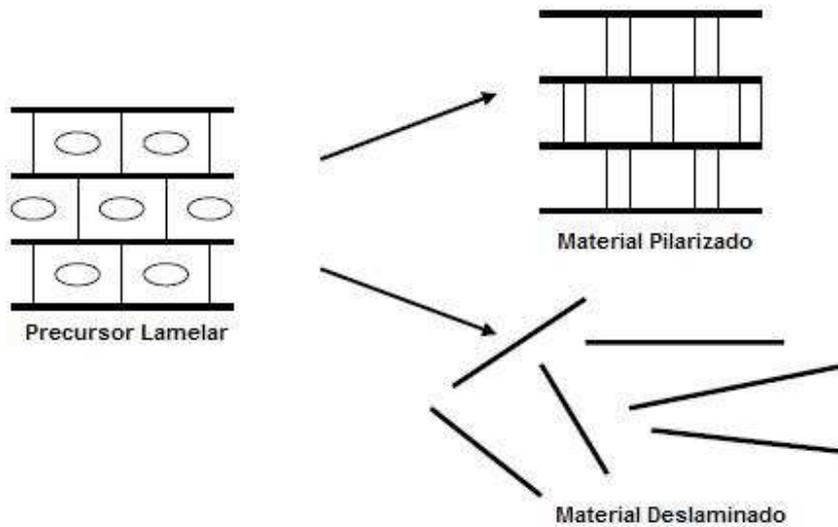


Figura 18. Possíveis modificações dos materiais lamelares.

Pilarizações

Uma das possibilidades de modificação de compostos lamelares são as pilarizações,⁶⁸ que há muito são utilizadas em argilas, como esmectita,⁶⁹ montmorilonita,⁷⁰ dentre outras.

As argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes ou pilares moleculares entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica, como mostrado na Figura 19, dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação subsequente elimina a água presente entre as lamelas, produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas.⁷¹

O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, maiores que 0,70 e menores que 2,0 nm. Isso pode ser obtido simplesmente combinando-se uma esmectita com carga negativa baixa com um agente pilarizante catiônico de alta carga, por exemplo. Dessa forma, se os agentes pilarizantes estiverem distribuídos de maneira homogênea sobre a

superfície das lamelas será criado um sistema de canais bidimensionais. Também é necessário que a lamela de argila seja rígida e não se curve, que a adsorção de agentes pilarizantes na superfície externa seja desprezível e ainda que todas as lamelas da argila estejam pilarizadas.⁷¹

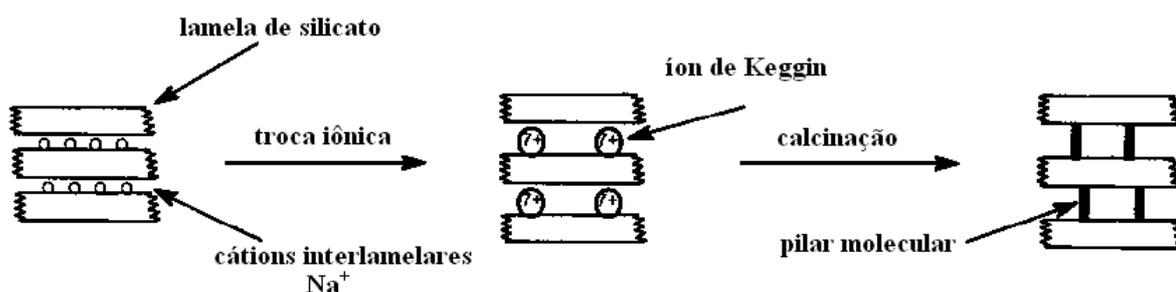


Figura 19. Representação esquemática do processo de pilarização.

Há também as chamadas argilas deslaminadas,⁷² cujo ordenamento das lamelas nesse tipo de argila pilarizada é restrito, portanto, o pico referente a reflexão 001 de raios X não existe. No entanto, acredita-se que ainda haja um número razoável de lamelas pilarizadas de forma que a microporosidade continua existindo. Nesse caso, além de microporos, as combinações de lamelas se organizam em estruturas tactoidais, promovendo a formação de macroporos, como ilustra a Figura 20.

A presença de macroporos nas argilas deslaminadas pode aumentar consideravelmente a velocidade de difusão dos reagentes e, portanto, a atividade catalítica. Diversos trabalhos na área de catálise descrevem a utilização de argilas pilarizadas deslaminadas em reações de redução e oxidação catalítica.^{73,74}

Embora os ácidos silícicos não possuam lamelas tão rígidas quanto as argilas, também é possível realizar a pilarização desta família de materiais.^{70,75} Em todos os trabalhos observa-se indícios de sucesso nas pilarizações, como o aumento da área superficial, a geração de microporos e o aumento do espaço basal. Porém, a maioria dos sinais de difração de raios X desaparecem após a pilarização, indicando uma diminuição da ordem estrutural destes materiais.

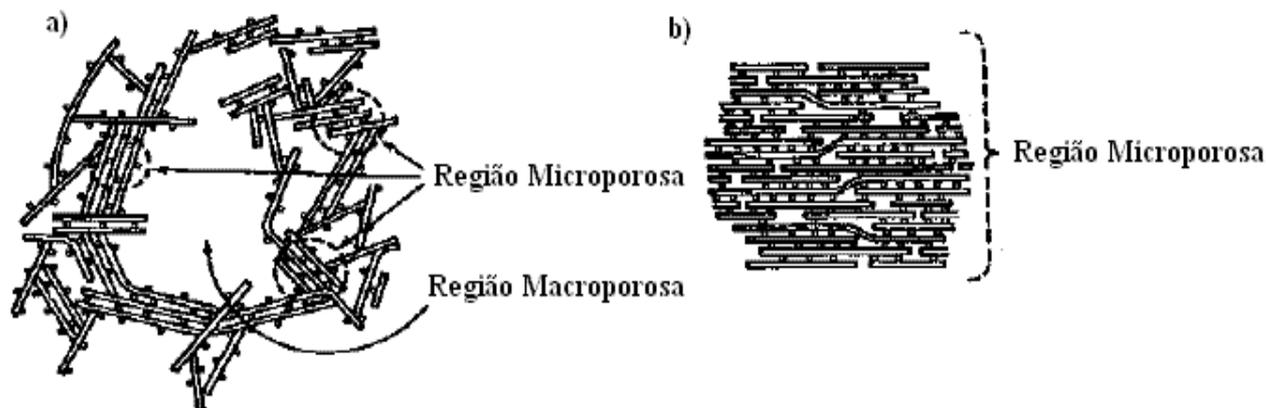


Figura 20: Representação da estrutura de argilas deslaminadas (a) e de argilas pilarizadas (b), enfocando a porosidade apresentada.

Dentre as zeólitas destacam-se as estruturas MCM-36 e a ITQ-36, que surgem como conseqüência do processo de pilarização do precursor lamelar zeolítico tipo MWW e PREFER, respectivamente, sendo que a zeólita MCM-36, aparece como a primeira zeólita pilarizada.⁷⁶

Zeólitas deslaminadas

As zeólitas deslaminadas, são materiais altamente desordenados, porém não são materiais amorfos e sua caracterização é difícil, mas ainda assim se podem estabelecer uma série de condições para a determinação de sua estrutura.

Os processos empregados para obter, a partir de precursores lamelares, materiais deslaminados de elevada área superficial, são os seguintes:

1. Processo de intercalação - se baseia em um processo químico, como é o caso da solvatação do cátion interlamelar, que provoca uma separação das lamelas,⁷⁷ com o conseqüente enfraquecimento das forças de atração.⁷⁸
2. Processo de deslaminação propriamente dito - é um processo mecânico no qual se empregam sistemas esfoliantes que provocam a dispersão das lamelas. Entre eles se encontram, o sistema de ultra-som,⁷⁹ mecanismos de agitação, processos de liofilização etc. O processo para a obtenção das diferentes zeólitas deslaminadas, ITQ-2, ITQ-6 e ITQ-18, é basicamente idêntico,⁸⁰ sendo a ITQ-2 o primeiro material descrito com estas características,⁸¹ com lamelas individuais de

aproximadamente 2,5 nm de espessura e uma área superficial superior a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As isotermas de adsorção de nitrogênio da ITQ-2 e da MCM-22, zeólita que possui o mesmo precursor lamelar, são mostrados na Figura 21, onde se observa a maior área superficial da ITQ-2, principalmente área externa, como listado na Tabela 2.

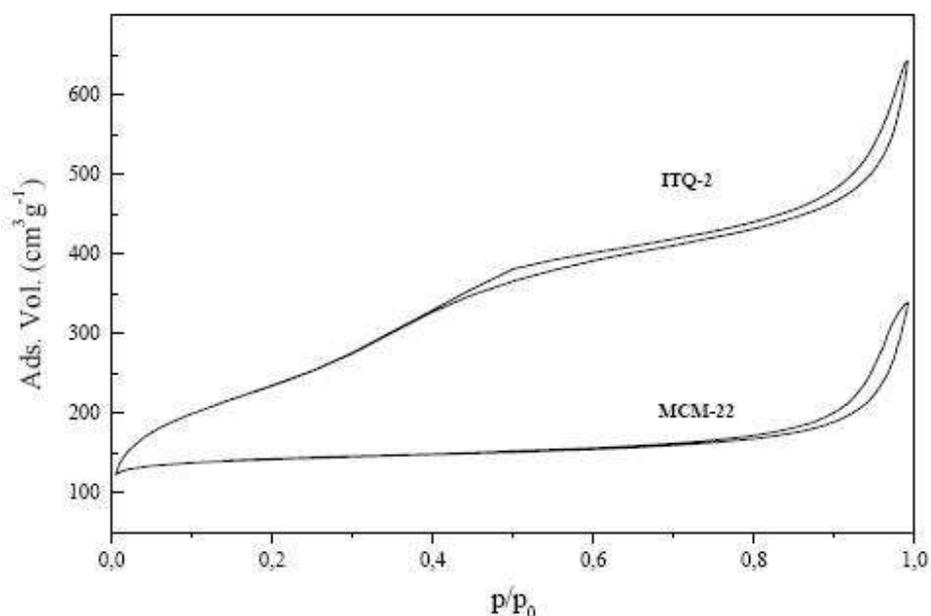


Figura 21. Isotermas de adsorção de nitrogênio da MCM-22 e ITQ-2.

Tabela 2. Propriedades texturais das zeólitas MCM-22 e ITQ-2.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{MIC}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{EXT}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{por}}(\text{CC g}^{-1})$	$V_{\text{ME}}(\text{CC g}^{-1})$
MCM-22	453	342	111	0,54	0,17
ITQ-2	840	50	790	0,94	0,85

A zeólita ITQ-6⁸² é outro material deslaminado obtido por um método similar ao ITQ-2, porém o precursor laminar é o PREFER. A zeólita formada possui lamelas individuais desorganizadas e dispersas com aproximadamente 0,9 nm de espessura, como mostrado na Figura 22, na qual de forma similar à ITQ-2 também possuem semicavidades em sua superfície.

Já a zeólita ITQ-18 se obtém pela deslaminação do precursor lamelar denominado Nu-6(1)⁸³ e está formada por lamelas individuais desorganizadas que tem cerca de 1 nm de espessura e uma área superficial externa maior que 611 m² g⁻¹, muito superior a de seu precursor lamelar que é ~ 79 m² g⁻¹, indicando que a dispersão das lamelas individuais é elevada.

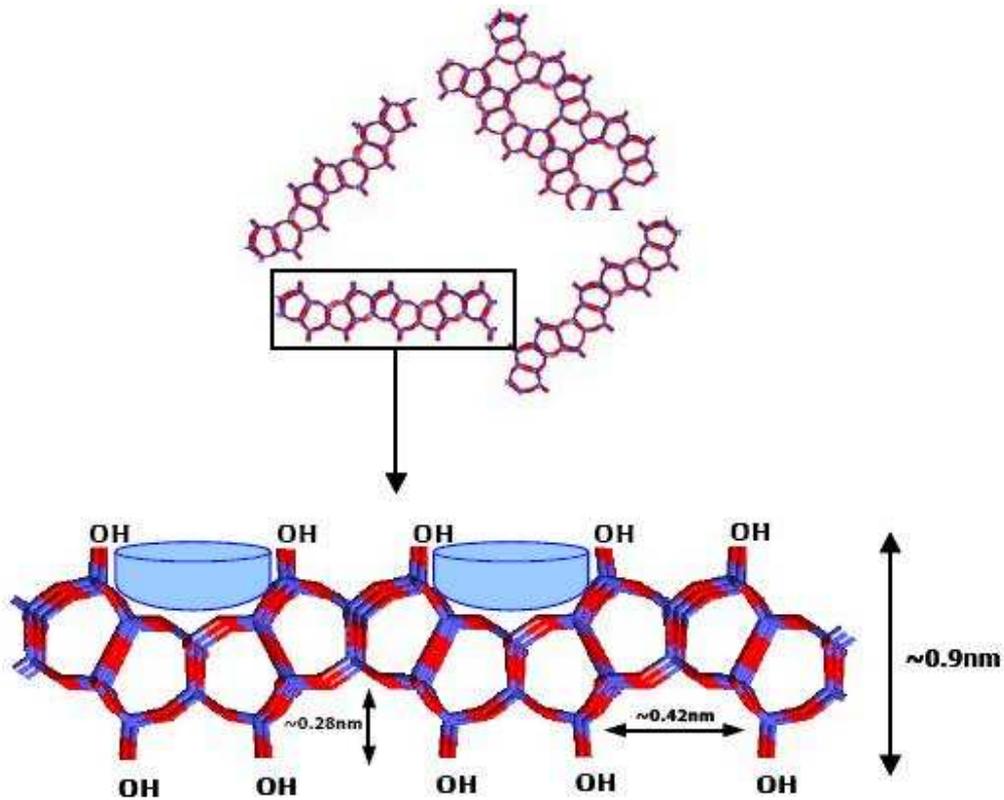


Figura 22. Esquema da estrutura da zeólita ITQ-6, com o detalhe da lamela ampliado.

Ácidos silícicos lamelares

Além dos materiais descritos até agora, há uma outra "família" de lamelares que são conhecidos há várias décadas, são os ácidos silícicos. Estes materiais são silicatos que possuem estrutura lamelar, em que o íon interlamelar hidratado trocante é o sódio. A grande maioria destes compostos existem na natureza e foram descobertos em 1967,⁸⁴ sendo a kaneíta e a magadeíta encontradas no leito do Lago Magadii no Quênia, embora acredita-se que magadeíta na forma sódica foi sintetizada com sucesso vários anos antes em 1952.⁸⁵

Os ácidos silícicos lamelares são formados por camadas de tetraedros de condensado um sobre o outro, sem camadas octaédricas como nas argilas. Eles são conhecidos como silicatos alcalinos cujas lamelas não têm a coordenação de silício octaédrica. Há muitos ácidos silícicos lamelares⁸⁶ como makatita, kanemita, ilerita, magadeíta, kaneita, neokita, okenita, dehaielita, mcdonalita, rhodesita etc, mas até agora só foram estudadas em profundidade cinco ácidos silícicos naturais makatita, kanemita, magadeíta, ilerita e kaneíta,⁸⁷ cujas composições estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Fórmula dos cinco ácidos silícicos naturais conhecidos.

Silicato	Fórmula
Makatita	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$
Kanemita	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.7\text{H}_2\text{O}$
Ilerita	$\text{Na}_2\text{O}.8\text{SiO}_2.9\text{H}_2\text{O}$
Magadeíta	$\text{Na}_2\text{O}.14\text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}$
Kaneíta	$\text{Na}_2\text{O}.22\text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}$

Estes ácidos silícicos naturais também podem ser obtido por síntese hidrotermais. Além destes cinco ácidos silícicos lamelares foram obtidos muitos outros sinteticamente,^{87,88} sendo as mais conhecidas a silanita,⁸⁹ o octossilicato⁹⁰ (uma forma sintética da ilerita) e o Eu-19.⁹¹

A síntese hidrotérmica desses materiais, sejam obtidos como os naturais em condições hidrotérmicas ou puramente sintéticas é conduzida sob um sistema alcalino ternário com $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$.⁹²

A estrutura destes silicatos tem sido estudada por muitos anos, porque as suas propriedades físicas e químicas estão intimamente ligadas à estrutura. Até o momento, a estrutura exata da magadeíta, kaneíta e ilerita não são conhecidas, porque foi impossível obter um cristal de tamanho grande o suficiente para a análise por difração de raios X de monocristal. Os picos de difração destes materiais não são suficientemente definidas para indexa-los corretamente. A maioria das informações estruturais tem sido obtida com outras técnicas, tais

como ressonância magnética nuclear⁹³ e espectroscopia de absorção no infravermelho.^{84,94}

De um modo geral, podemos descrever como tendo estruturas bidimensionais com fortes ligações químicas que existem apenas em duas dimensões (plano ab), que define cada uma das folhas individuais. A estrutura final é dada pela acumulação vertical de camadas umas sobre as outras ao longo do eixo c. Interações que ocorrem ao longo do eixo c são mais fracas que as ligações no plano ab. Essas ligações fracas que unem as placas são do tipo interações de van der Waals, interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio.

No caso dos ácidos silícicos de monocamada, sendo a lamela formada por uma única camada tetraédrica, como na makatita,^{93,95} a estrutura foi determinada por difração raios X de monocristal, o que levou a estabelecer um entendimento claro entre a estrutura e os espectros de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de silício (RMN ²⁹Si). A makatita é formada por tetraedros de silício ligados uns aos outros através de átomos de oxigênio comuns a ambos os tetraedros. Formando uma única folha que se estende ao longo do plano ab, como mostrado na Figura 23.



Figura 23. Esquema da lamela da makatita.

No caso de outro ácido silícico de monocamada, a kanemita, cuja a estrutura é conhecida há pouco tempo, seu espectro vibracional tem sido interpretado por comparação com resultados da makatita. Usando dados de IV e Raman pode-se não só obter informações sobre as ligações de hidrogênio, os ângulos das ligações Si-O-Si, a conectividade da rede e o tamanho dos anéis formados por tetraedros SiO₄, mas também para distinguir os grupos espaciais propostos, baseado nos resultados de difração de raios X (DRX).⁹⁶ Além do

estudo para a kanemita,⁹⁷ os mesmos foram ampliados através de IV e Raman para magadeíta, ilerita e kaneíta, cujos resultados relevantes foram:

1) O grupo de simetria (grupo espacial) da magadeíta e ilerita é C_{2h} , enquanto a kaneíta pertence aos grupos C_{4h} e D_{4h} .

2) Os três são silicatos em multicamadas com anéis de cinco e seis membros.

3) Para a magadeíta e a kaneíta, existem algumas ligações Si-O-Si com ângulos próximos de 180° .

4) A estrutura da ilerita não está relacionada com a magadeíta e a kaneíta como se pensava inicialmente, pois os espectros vibracionais observados são marcadamente diferentes daqueles da magadeíta e da kaneíta.

Estes são os dados mais relevantes que foram obtidos a partir de espectroscopia IV e Raman. Por DRX de pó foi determinado o espaçamento basal de vários ácidos silícico como mostra a Tabela 4, sendo que a distância interlamelar aumenta desde a makatita para kaneíta devido ao aumento do nível de condensação das diferentes camadas de tetraedros de silício.

Tabela 4: Dados estruturais dos cinco ácidos silícicos lamelares (Sil), com distância basal (d) e relação Q^3/Q^4 (Rel).

Sil	d (nm)	Rel
Makatita	0,9	1:0
Kanemita	1,0	1:0
Ilerita	1,1	1:1
Magadeíta	1,5	1:2
Kaneíta	2,0	1:4

Os estudos de RMN ^{29}Si confirmam os resultados obtidos pelos DRX, assim como o aumento da espessura da lamela, diminui a proporção Q^3/Q^4 , sendo Q^3 ($(\text{SiO})_3\text{SiOH}$) e Q^4 ($(\text{SiO})_4\text{Si}$), conforme mostrado na Tabela 4. Os resultados aqui apresentados são dados ideais, e isto é algo que ainda está em estudo e continua

a sofrer algumas variações, especialmente no caso da magadeíta e da kaneíta⁹⁸ em relação a razão Q^3/Q^4 .

Outros estudos relacionados às estruturas do octossilicato, kaneíta e magadeíta é baseada na condensação de folhas individuais de makatita.^{99.100} que relaciona à conectividade das relações Q^3/Q^4 através de ²⁹Si RMN, concluindo que a lamela de octossilicato é formada por uma única folha de makatita. A magadeíta é formada pela união de duas lamelas de makatita e a de kaneíta pela condensação de quatro lamelas de makatita. Estas estruturas propostas são coerentes com as propriedades apresentada por estes materiais, mas não correspondem aos espaçamentos basais obtidos por difração de raios X de pó.

Além disso, também foi empregado o modelo de condensação das lamelas de makatita para descrever as estruturas de outros ácidos silícicos, introduzindo uma variável que as lâminas individuais de makatita podem ser a combinação de duas maneiras. Este modelo pressupõe a presença de hidroxilas ligadas ao átomo de silício, na representação Q^3 , dentro da própria lamela do material, isto é, não só na superfície externa da lamela, o que leva à possibilidade da existência de canais na lamela. Fato esse que é corroborado pelos resultados obtidos a partir de RMN ²³Na, sugerindo a presença de íons de sódio isolados na magadeíta e kaneíta.^{99.101} No entanto, estudos mais recentes RMN ²³Na indicam que a presença da banda em ~ 7 ppm de sódio é, provavelmente, devido à possível contaminação por cloreto de sódio na amostra.¹⁰² Os modelos propostos^{99,100} derivam da condensação de folhas makatita, como mostrados na Figura 24. Apesar de todos os dados disponíveis, estes dois modelos propostos são inconsistentes no que diz respeito aos dados obtidos por difração de raios X.

Um modelo alternativo foi proposto¹⁰³ para a magadeíta baseado em resultados obtidos por RMN, que é compatível com espaçamento basal obtido por difração de raios X, mas é incompatível com a composição química.¹⁰⁴ Pesquisadores¹⁰⁵ destacaram estes problemas e propuseram um modelo semelhante,¹⁰⁰ mas incluindo outras variações como a redução do comprimento dos tetraedros de silício (SiO_4) que formam as lamelas, obtendo assim um espaçamento basal mais coerente com os resultados experimentais.

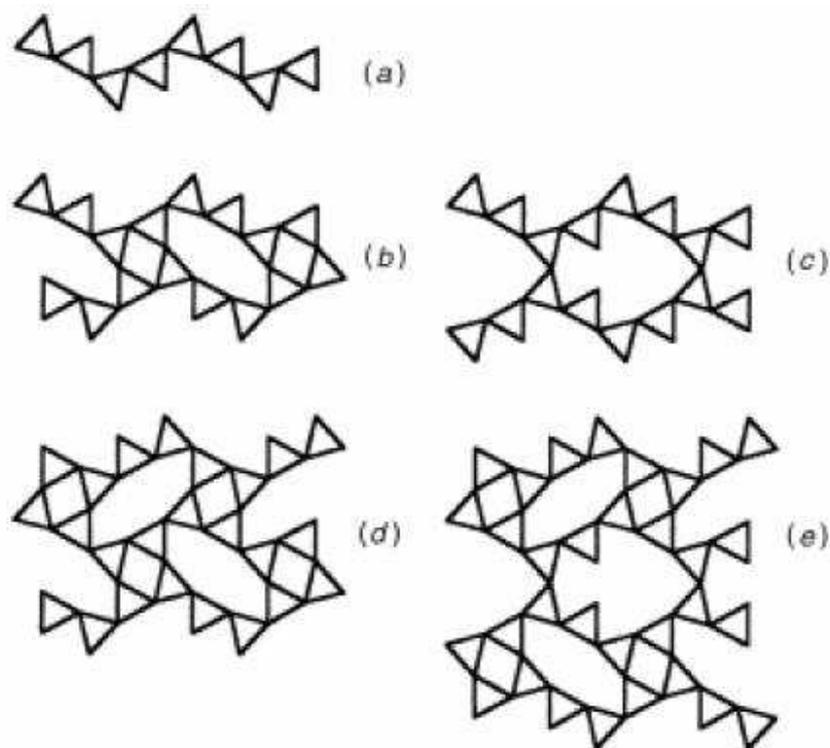


Figura 24: Possível condensação de lamelas de makatita: ao longo do eixo a (a), duas lamelas para formar anéis de quatro e oito membros (b), duas lamelas para formar anéis de dez membros Q^3 internos (c), estrutura da magadeíta¹⁰⁰ baseada em três lamelas (d), estrutura da magadiíta⁹⁹ com quatro lamelas segundo o modelo proposto em (b) e (c), (e).

Estudos recentes¹⁰² sugerem que o espaço interlamelar da makatita é muito diferente da de outros silicatos e que sua lamela talvez não seja a unidade de crescimento adequado para os modelos estruturais desses materiais. Essa suposição pode ser visto claramente através de estudos de RMN/CP ²⁹Si, mostrados na Figura 25, que mostra que a makatita é o único ácido silícico lamelar com quatro sinais diferentes do tipo de átomos de silício Q^3 , enquanto que o octossilicato e o UE-19 mostram apenas um tipo de sinal Q^3 e um ou dois sinais Q^4 , respectivamente.

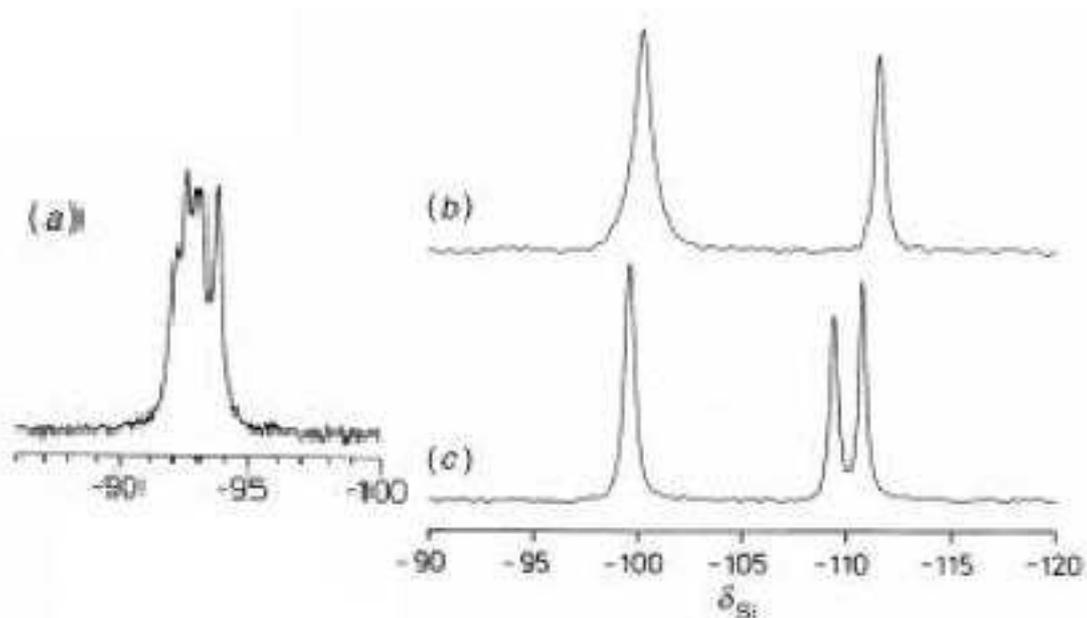


Figura 25: Espectros RMN/CP ^{29}Si de: makatita (a), octosilicato (b) e EU-19 (c).

Foi detectado uma aparente semelhança¹⁰⁶ entre a ligação de hidrogênio da kanemita e do silicato anidro KHSi_2O_5 que, como a makatita contém apenas átomos de silício do tipo Q^3 . Isto levou a proporem a estrutura kanemita baseada na estrutura do KHSi_2O_5 .¹⁰⁷

Nos últimos estudos foram propostos algumas novas descobertas¹⁰⁸ quanto à estrutura da kanemita, ilerita, magadeíta e kaneíta por comparação de seus espectros de RMN com os da makatita, KHSi_2O_5 e do silicato EU-19,¹⁰⁹ uma vez que a estrutura desses três materiais foram resolvidas através de técnicas de DRX.^{95,109,110} Destes estudos se obteve a descrição das estruturas KHSi_2O_5 e makatita formadas pela sobreposição de monocamadas de silicato, mas com uma orientação diferente, formando entre as camadas anéis de 6MR em ambos os casos, conforme mostrado na Figura 26. Esta ligeira mudança na orientação das camadas de makatita leva à ocorrência de diferentes espaçamentos basais para esses dois materiais.

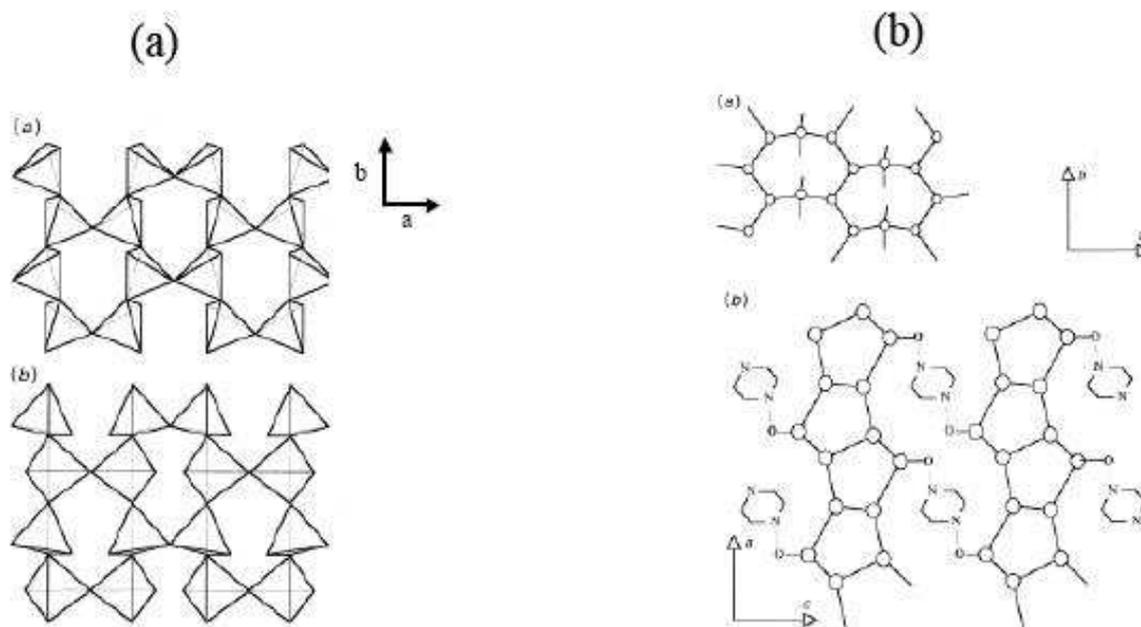


Figura 26. (A) - Lamelas de silicato formadas por anéis de 6 MR de silício em KHSi_2O_5 ¹¹⁰ (a) e Makatita⁹⁵ (b). Em ambos casos os tetraedros representam SiO_4 . **(B)** - Estrutura do silicato EU-19¹⁸⁰ ao longo do eixo c (a) e ao longo do eixo b (b). Os círculos representam átomos de silício e as lamelas se mantem por ligações de hidrogênio com a piperazina.

O número de diferentes sinais Q^3 e Q^4 para os distintos ácidos silícicos lamelares é mostrado na Tabela 5. A partir destes dados podemos ver que todos os silicatos lamelares têm um único sinal de silício (Q^3), exceto a makatita, fato que confirma os pressupostos anteriores de que a makatita não é a unidade de crescimento mais adequada para criar as estruturas de outros ácidos silícicos lamelares.

A partir dos resultados mostrados até agora, temos que os estudos prévios,^{99,100} indicando que devem ser revistas as estruturas dos materiais kanemita, magadeíta, kaneíta e octossilicato que foram baseadas na lamela de condensação makatita, uma vez que grandes diferenças são observadas entre os espectros de ressonância nuclear de ^{29}Si e ^1H da makatita e do resto dos quatro silicatos lamelares. Estes de mesmos estudos indicam que o melhor modelo de crescimento para a estrutura da camadas de ácidos silícicos seria o KHSi_2O_5 , que

segundo estudos de RMN ^{29}Si e ^{23}Na possui apenas um tipo de silício Q^3 como os ácidos multicamadas. A partir destes dados, sugere-se que a kanemita seria possivelmente idêntica ao KHSi_2O_5 e se propõe que as lamelas de kaneíta e magadeíta são constituídas por condensação de folhas de kanemita. Pesando todos os dados, temos que o uso do modelo com KHSi_2O_5 só dá bons resultados para o caso de ácido silícico ilerita, que são claramente observados por RMN com dois diferentes sítios de coordenação de silício: um de espécie Q^3 e outro Q^4 . Entretanto, não foram bons os resultados para descrever a formação das estruturas de magadeíta e kaneíta, visto que seus espectros de RMN ^{29}Si são mais complexos.

Tabela 5: Número de sinais de RMN ^{29}Si obtidos para cada silicato.

Silicato	Número de sinais		Ref
	Q^3	Q^4	
Makatita	4	0	108
Kanemita	1	0	107
Octossilicato	1	1	108
Magadeíta	1	3	116
Kaneíta	1	>3	99
KHSi_2O_5	1	0	116
EU-19	1	2	108

O ácidos silícicos lamelares são intensamente estudados devido a suas aplicações como catalisadores, sensores e suportes. Os espaços interlamelares destes materiais contém cátion sódio, água e grupos silanóis que podem ser utilizados na imobilização de enzimas.¹¹¹

Esse tipo de material pode ser facilmente sintetizado a partir de tratamentos hidrotérmicos e convertidos para a forma de ácidos silícicos através da troca iônica com cátions amônio¹¹² e subsequente eliminação da amônia, produzindo os sítios ácidos ou pela troca direta com ácido clorídrico.¹¹³ Esses ácidos lamelares também podem ser pilarizados com óxidos metálicos e outros compostos, o que

gera um material com poros secundários que podem ser controlados pelas condições de síntese.

Estes silicatos lamelares também são utilizados na produção de polímeros conhecidos como polímeros lamelares de silicatos (PLS) que apresentam um grande aumento nas propriedades de condutividade iônica, resistência mecânica, expansão térmica e permeabilidade a gases. Por outro lado, o polímero PLS apresenta propriedades de retardamento de chamas.¹¹⁴

As aplicações deste tipo de sólidos podem ser ampliadas a partir da substituição isomórfica do silício estrutural por alumínio, para aumentar a quantidade de sítios de troca iônica e a rigidez das lamelas ou outros átomos tri- e tetravalentes, como ferro, vanádio e titânio, o que possibilitaria a utilização em outras aplicações, como fotocatalise, produção de materiais para células solares, catalise bifuncional ácido-redox e materiais com propriedades magnéticas.

No estudo da síntese de materiais lamelares contendo uma variedade maior de constituintes, vários fatores devem ser considerados para otimizar as propriedades dos produtos obtidos, visto que o descontrole de quaisquer parâmetros, como as velocidades de hidrólise e condensação podem levar à co-cristalização de fases não desejadas, bem como a não incorporação de algum componente desejado, por exemplo, um metal substituinte do silício.¹¹⁵

A introdução de metais de transição, além de produzir o aparecimento de acidez de Brønsted,^{87-89,116} também pode introduzir um sítio redox, cuja presença pode favorecer reações de oxidação¹¹⁷ e também de desidrogenação oxidativa.¹¹⁸ Materiais que possuem dois tipos de sítios, ácidos e redox, por exemplo, são chamados de bifuncionais. A acidez é de vital importância na área de catalise, na promoção de reações de aromatização de alcenos,¹¹⁹ isomerizações e craqueamento.¹²⁰

Uma alteração pós-síntese que pode ser realizada é a pilarização destes materiais lamelares. Isto gera poros secundários e alteram as propriedades físicas e químicas dos sólidos obtidos, dependendo da estrutura da lamela e também do material que formam os pilares, como grupos alquil, óxidos metálicos e não-metálicos.

Uma aplicação que foi testada em nosso trabalho se refere ao uso dos materiais pilarizados como fotocatalisadores ou suporte para catalisadores orgânicos na fotodegradação de pesticidas.

Estes processos de oxidação avançada são eficientes na descontaminação de efluentes industriais, os quais não podem ser tratados por métodos convencionais.¹²¹ Especificamente, processos que utilizam a luz solar ou alguma faixa de energia contida nela, como fonte de irradiação, representam um importante avanço na sustentabilidade do processo.¹²² A utilização de catalisadores em fase heterogênea, quando possuem uma atividade próxima aos sistemas homogêneos, possuem uma grande vantagem, principalmente no que concerne à reutilização dos catalisadores. Por fim, o estudo dos processos fotofísicos envolvidos neste tipo de degradação são de extrema importância para o entendimento dos mecanismos envolvidos nestas reações.

Os ácidos silícicos em geral são silicatos puros, porém as substituições isomórfica com alumínio, ferro e outros elementos são possíveis,¹²³ o que gera grandes alterações em propriedades destes materiais em função da quantidade, do tipo de elemento substituído e do método de preparo.

Rotas interessantes de síntese de ácidos silícicos são aquelas que se baseiam em processos hidrotérmicos envolvendo silicatos de sódio ou potássio lamelares¹²⁴ e posterior troca iônica do Na⁺ ou K⁺ do silicato cristalino, por íons H⁺, provenientes de uma solução de HCl ou NH₄Cl¹²⁵ e subsequente calcinação da amostra para a liberação de NH₃. Esta técnica de produção destes silicatos evoluiu muito nos últimos anos,¹²⁶ variando-se os parâmetros de síntese e as fontes de cátions alcalinos e de silício e em alguns casos adicionando um agente direcionador de estrutura.¹²⁷ Essa evolução resolveu o problema dos longos tempos de reação exigidos neste tipo de síntese, embora ainda acreditem que falta muito para avançar neste campo,¹²⁸ e a estrutura destes materiais são formadas, em geral, entre 2 a 9 dias.

As propriedades expansivas das lamelas desses materiais, bem como a possibilidade de funcionalização das mesmas gera grandes possibilidades de

construção de estruturas complexas, como nanocompostos,¹²⁹ materiais intercalados¹³⁰ ou simplesmente com modificações na superfície.¹³¹

Os materiais lamelares são intensivamente estudados devido à possibilidade de utilização de derivados pilarizados com óxidos metálicos ou modificados de diversas outras formas em aplicações na área de catálise, dispositivos eletroluminescentes, fotoconversores e materiais resistentes à chama.¹³²

Substituições isomórficas

Nos ácidos silícicos em geral a estrutura da lamela é constituída basicamente por grupos SiO₂, porém é possível sintetizar materiais lamelares contendo outros átomos como alumínio,¹³³ vanádio,¹³⁴ titânio¹³⁵ dentre outros, que substituem o silício na estrutura da lamela. Quando o heteroátomo é tetravalente a substituição não gera cargas na estrutura, porém, quando o substituinte for de valência diferente como o Al³⁺, um compensador de cargas não-estrutural é necessário, normalmente Na⁺, K⁺ e H⁺, embora o próprio alumínio também possa exercer esta função e através de troca iônica vários outros elementos podem ser utilizados.^{136,137}

Propriedades completamente distintas das observadas nos ácidos silícicos comuns podem ser encontradas nos metalossilicatos com a mesma estrutura, como propriedades redox, acidez comparável a das zeólitas e aumento da rigidez das lamelas. Essa operação pode conduzir a resultados interessantes para a ciência de materiais devido à presença do titânio.¹³⁸

Na síntese de silicatos lamelares contendo heteroátomos metálicos utiliza-se normalmente alcóxidos¹³⁹ e sais¹⁴⁰ como fonte desses metais.

Agentes pilarizantes

As pesquisas pioneiras de pilarização de argilas utilizaram aminas, de primárias a quaternárias, como agentes pilarizantes.¹⁴¹ No entanto, as moléculas orgânicas não se mostraram resistentes às altas temperaturas necessárias nos processos catalíticos. Triquelatos de metais de transição, M(quel), para o-

fenantrolina ou 2,2'-bipiridina foram usados como agentes pilarizantes, mas sofrem do mesmo problema de estabilidade térmica limitada.¹⁴² Complexos organometálicos, “clusters” metálicos, cátions derivados de fluorohidroxialumínio, cloreto de zirconia e óxidos de metais também mereceram atenção.¹⁴³ Óxidos como SiO₂ ou Al₂O₃ podem ser intercalados diretamente na forma de sóis.¹⁴⁴ A introdução da imogolita, um aluminossilicato tubular, deu origem a uma nova família de argilas pilarizadas.¹⁴⁵ No entanto, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura trata da introdução de polioxocátions, principalmente de alumínio, zircônio, ferro, crômio e titânio, como agentes pilarizantes. Essas espécies catiônicas além de serem reativamente estáveis termicamente e hidrotermicamente, também podem atuar como centros cataliticamente ativos.

A mesma tendência é observada para os ácidos silícicos pilarizados. Um exemplo é o emprego da H-ilerita¹⁴⁶ pilarizada com alumínio, zircônio e titânio, a partir da intercalação com octilamina e alcóxidos mistos, quando calcinada a 873 K, conforme mostra a Figura 27. Pequenas quantidades de alcóxido adicionados na pilarização levam à formação de pilares irregulares na Figura 27b e quantidades maiores que a do material otimizado na Figura 27a formam pilares mais grossos como na Figura 27c.

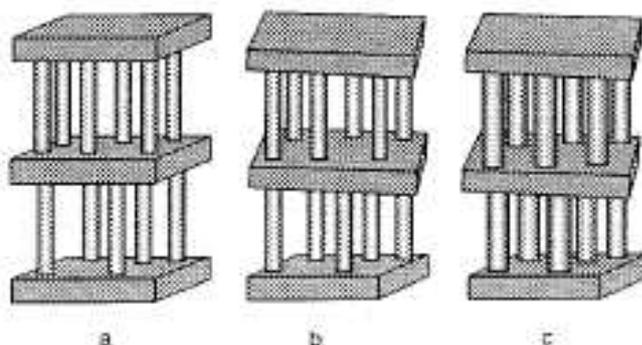


Figura 27: Representação esquemática da configuração dos pilares: altura uniforme das lamelas com disposição irregular dos pilares **(a)**, altura das lamelas e disposição dos pilares irregulares **(b)** e pilares mais espessos **(c)**.

Atualmente, os pesquisadores objetivam controlar a formação destes materiais de modo regular com relação à espessura, altura e distribuição dos

pilares, bem como garantir que o processo ocorra uniformemente em toda a extensão do material lamelar.

Aplicações ambientais

A ciência moderna confirma que a água é a fonte de toda a vida na terra e que todas as espécies vivas estão constituídas em grande parte por água. Sua importância para a humanidade é vital desde os primórdios e a falha no gerenciamento dos recursos hídricos já levou civilizações ao declive.¹⁴⁷ Atualmente como na antiguidade, a água é um fator imprescindível para o funcionamento da sociedade e sua escassez produz prejuízos aos seus indivíduos e ao meio ambiente, muitas vezes irreversíveis. Sob este prisma, a contaminação da água após seu uso é a grande diferença entre as sociedades antigas e modernas.

A contaminação e as secas são as principais causas de escassez de água. Embora os métodos para obtenção da água já estejam bem solucionados como a perfuração de poços artesianos, o uso de águas represadas de rios e até a dessalinização de água do mar. Entretanto essas técnicas são caras e consomem muita energia. Logo, o problema que seguimos enfrentando é relativo a gestão e administração dos recursos, dado que são limitados em determinadas regiões e podem enfrentar períodos de escassez.

Considerando a utilização da água em escala global, temos que a agricultura é a atividade de maior consumo de água com 66% do total. Este valor pode chegar acima dos 80% em países subdesenvolvidos com concentração de atividades no setor primário.

Qualquer que seja a aplicação da água utilizada esta pode contaminar-se e conseqüentemente ficar inutilizável para o uso posterior. Atualmente mais de dois milhões de toneladas de rejeitos são diariamente depositados em águas receptoras, incluindo resíduos químicos e industriais, lixo urbano e rejeitos agrícolas. Estima-se que a produção de águas residuais seja aproximadamente 1500 Km³ e considerando que cada litro contamine 8 de água doce, a carga de contaminação pode chegar a 12000 Km³.¹⁴⁸

Uma classificação que atende a natureza física, química ou biológica dos contaminantes é a seguinte:¹⁴⁹

a) *Agente físico*: Calor

b) *Compostos químicos inorgânicos*:

Sais: Ânions: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , CN^- , S^{2-} ...

Cátions: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...

Ácidos e bases: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , KOH ...

Metais: Hg, Be, Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Cr...

Não metais: As, Sb, Se, B...

Elementos radiativos: ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{230}Th ...

Gases: H_2S , NH_3 , Cl_2 , CO_2 , SO_2 ...

Espécies minerais não dissolvidas: Sílica, argilas...

c) *Compostos químicos orgânicos*:

Carboidratos, aminoácidos, proteínas...

Óleos e gorduras

Hidrocarbonetos, principalmente derivados do petróleo

Sabões e detergentes

Pesticidas e clorobifenilos (PCBs)

Outros compostos orgânicos: Fenóis, clorofenóis, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), Nitrosaminas...

d) *Bionutrientes*:

Compostos nitrogenados: NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , e organonitrogenados

Compostos fosfatados: PO_4^{3-} e organofosfatados

e) *Microrganismos*:

Bactérias

Vírus

Fungos

Algas

Em função do efeito que provoquem nos seres vivos, os contaminantes ambientais podem ser classificados em quatro grupos:¹⁵⁰

1. *Tóxicos*: Qualquer contaminante que cause uma deterioração biológica. E grupo mais extenso.

2. *Teratogênicos*: Contaminantes que podem produzir ma formação no processo normal de gestação pelo aumento da mortalidade ou por defeitos a descendência.

3. *Mutagênicos*: Contaminantes que induzem mudanças genéticas hereditárias.

4. *Carcinogênicos*: Contaminantes que provocam alterações nos fatores que regulam o crescimento e a replicação das células (aparição de tumores).

Dentre as técnicas de descontaminação existentes temos que a maioria das plantas industriais aplica o método convencional, isto e, tratamento primário, tratamento secundário e em algumas situações o terciário. Um esquema de tratamento de água generalizado é mostrado na Figura 28, indicando as substancias que podem ser eliminadas, como principal objetivo em cada etapa do tratamento.

O tratamento primário ou físico-químico elimina todas aquelas substâncias susceptíveis de serem separadas por deposição no fundo do reator (sólidos, colóides etc) ou por situar-se na superfície (óleos ou graxas). Além disso é possível ajustar o valor do pH para que não interfira em tratamentos posteriores. O tratamento secundário é o responsável por eliminar a matéria orgânica biodegradável por meio de microrganismos. Por fim o tratamento terciário inclui uma série de técnicas que devem separar da água todas aquelas espécies que não foram eliminadas nos tratamentos anteriores como os anions e cátions e os compostos orgânicos não biodegradáveis.

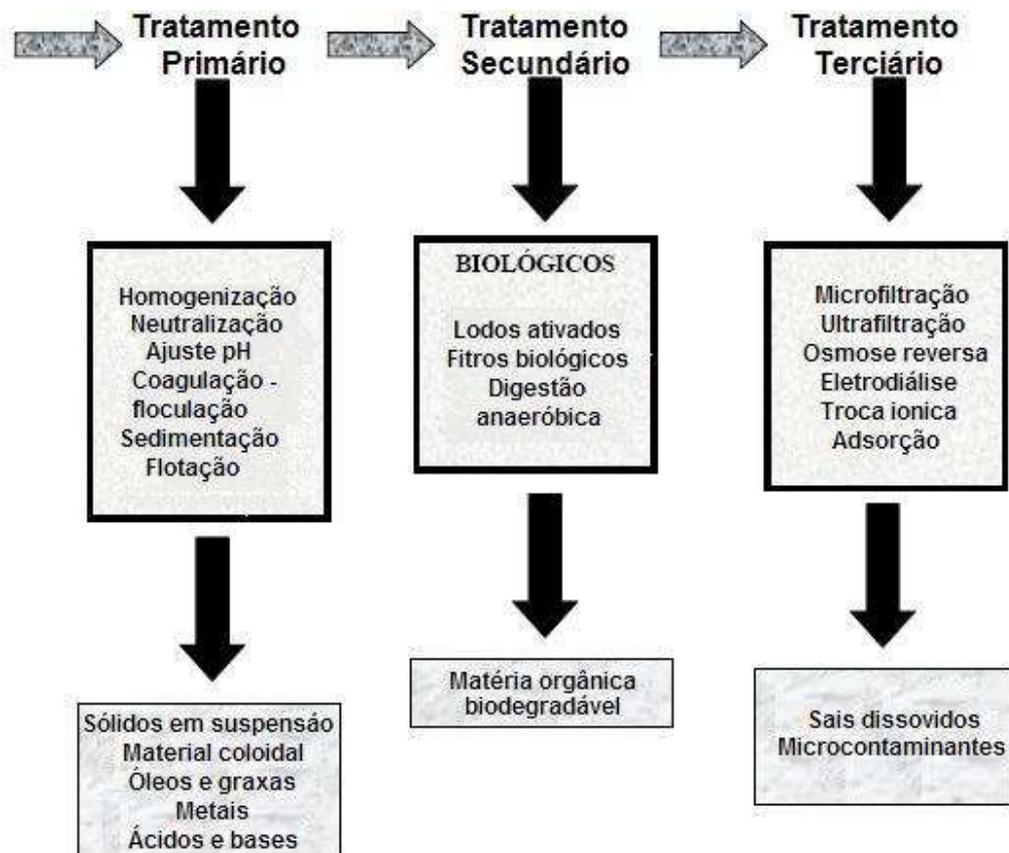


Figura 28. Tratamentos convencionais de águas residuais.

Uma das alternativas mais importantes aos tratamentos convencionais são os processos de oxidação avançada.¹⁵¹ São processos capazes de gerar radicais hidroxilo em quantidade suficiente para depurar a água em condições de pressão e temperatura ambiente.¹⁵² Esta definição foi posteriormente ampliada para os processos que também produzem o radical peridroxilo e o oxigênio singlete.¹⁵³ De forma mais genérica e atualmente mais aceita são considerados processos de oxidação avançada os processos fisicoquímicos capazes de produzir espécies transitórias muito reativas, que possuem uma alta eficiência na oxidação de matéria podendo converter em alguns casos e condições adequadas em H₂O, CO₂ e em sais minerais inócuos.¹⁵⁴

Dentre as vantagens desses processos podemos citar que são pouco seletivas possibilitando o tratamento de misturas de contaminantes, melhoram as propriedades organolépticas, não geram subprodutos de reação perigosos ou o

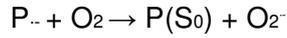
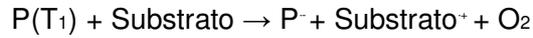
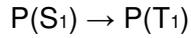
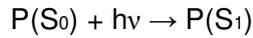
fazem em quantidade muito baixas, podem tratar contaminantes presentes em baixas concentrações e podem conseguir altos percentuais de mineralização.¹⁵⁵

Existem vários processos de oxidação avançada como a ozonização,¹⁵⁶ a fotocátalise,^{157.158} o processo Fenton,¹⁵⁹ a utilização de ultrasom,¹⁶⁰ a oxidação úmida,¹⁶¹ etc, e quase todos eles podem ser potencializados pela ação da luz ultravioleta (UV).¹⁶² Incluindo combinações de dois ou mais métodos são utilizados para produzir um efeito sinérgico.¹⁶³

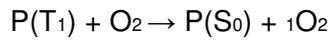
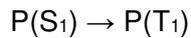
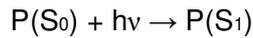
Na fotocátalise temos como protagonistas os sensibilizadores (os fotocatalisadores), que são definidos como substâncias capazes de absorver radiação e produzir alterações fotoquímicas ou fotofísicas nas espécies em contato. Segundo a fotoquímica mecanística, o sensibilizador não deve ser consumido durante a reação.¹⁵⁷

Nos mecanismos de atuação geralmente, o sensibilizador (P) alcança seu estado excitado pela absorção de um fóton ($h\nu$). Produzindo a transição desde o estado fundamental S_0 , ao estado excitado singlete S_n seguida de uma relaxação ao nível excitado singlete mais baixo, S_1 . O cruzamento entre sistemas permite a geração do estado triplete do sensibilizador, T_1 . O tempo de vida do T_1 é maior (da ordem dos μs) que o do S_1 (ns), permitindo ao triplete reagir segundo uma das duas formas definidas como mecanismos tipo I e II como mostra a Figura 29 e a representação no Esquema 1. O mecanismo tipo I leva a transferência eletrônica entre o sensibilizador excitado e o substrato, produzindo radicais livres habitualmente o cátion radical do substrato (Substrato^+) e o ânion radical do sensibilizador (P^-). Estes radicais livres podem por sua vez reagir com o oxigênio formando o ânion superóxido (O_2^-). O mecanismo tipo II, gera o oxigênio singlete (1O_2) por um processo de transferência de energia durante a colisão do sensibilizador excitado e o oxigênio presente, como pode ser visto no esquema abaixo.¹⁶⁴

Mecanismo Tipo I



Mecanismo Tipo II



Esquema 1. Mecanismos fotossensibilizador do tipo I e II.

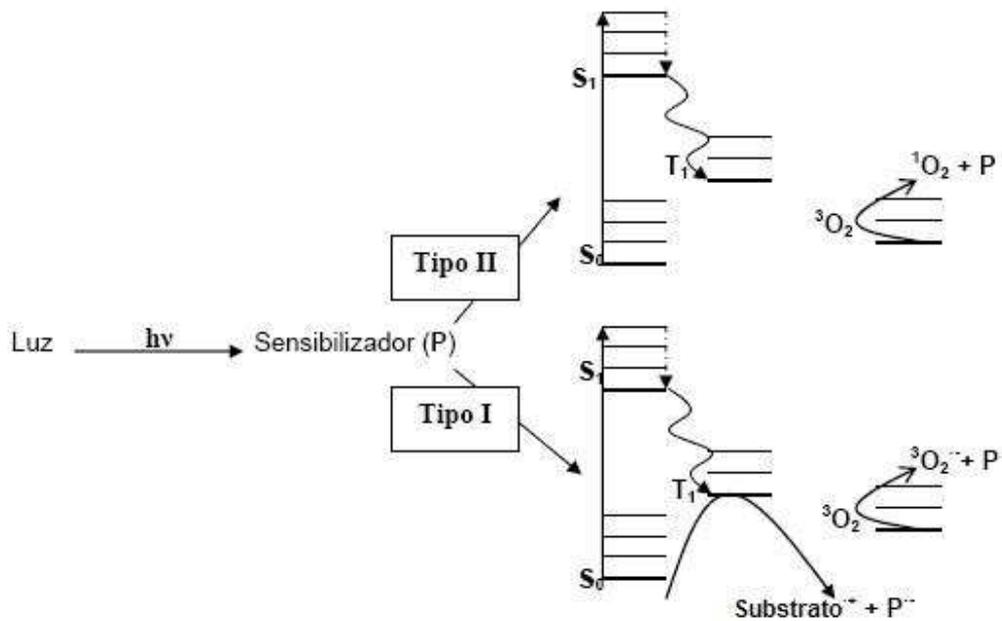
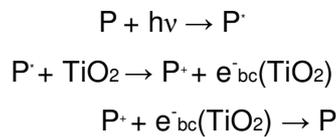


Figura 29. Esquema dos mecanismos tipo I e II.

Já no caso dos semicondutores, bem como sua combinação com sensibilizadores orgânicos, quando o sensibilizador (P) é excitado pela luz pode injetar elétrons na banda de condução do TiO_2 (e^-_{bc}), minimizando a recombinação de pares elétron-buraco e melhorando sua eficiência. Este processo está

mostrado no Esquema 2 e na Figura 30 e pode representar-se da seguinte forma:¹⁶⁵



Esquema 2. Mecanismos fotossensibilizador do tipo I e II.

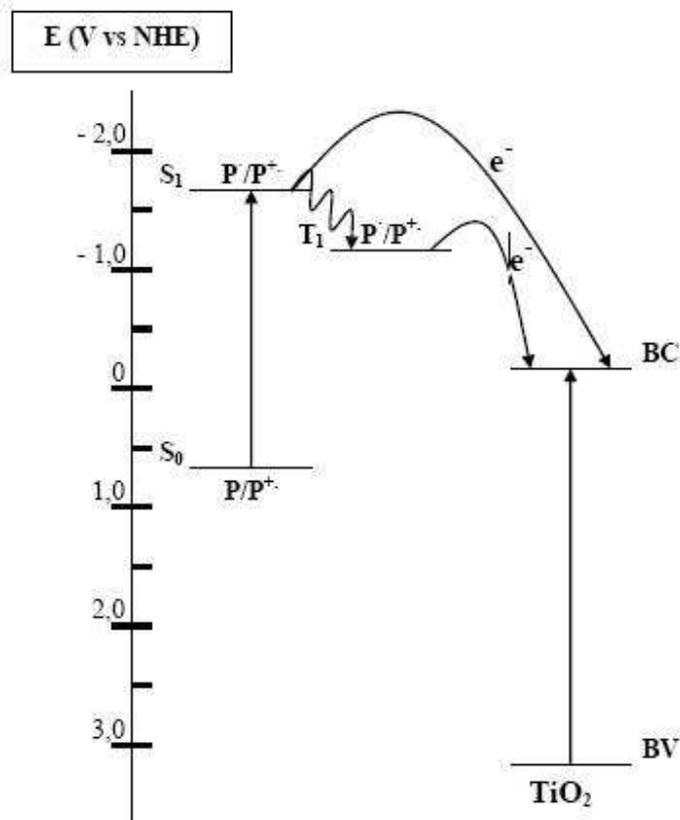


Figura 30. Sistema sensibilizador/semicondutor.

Dentre os vários grupos de sensibilizadores existentes uma possível classificação segundo suas estruturas e características é como corantes orgânicos e hidrocarbonetos aromáticos: porfirinas, ftalocianinas e tetrapirróis relacionados, complexos de metais de transição e semicondutores.¹⁶⁶ As aplicações que mais empregam os sensibilizadores são iniciadores de reações,¹⁶⁷ componentes de células fotovoltaicas,¹⁶⁸ aplicações médicas¹⁶⁹ etc.

Com relação aos corantes, neste trabalho serão utilizados os sais dos cátions 2,4,6-trifenilpirílio (TPP) e 2,4,6-trifeniltiopirílio (TPTP), com suas estruturas mostradas na Figura 31.

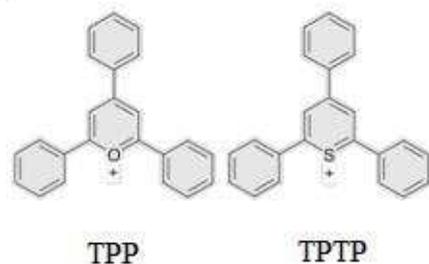


Figura 31. Estruturas dos fotocatalisadores trifenilpirílio (TPP) e trifeniltiopirílio (TPTP).

O TPP apresenta máximos de absorção em 355 e 403 nm e emite em 470 nm.¹⁷⁰ O cátion TPP é pouco estável em solução aquosa a pH neutros ou básicos produzindo a hidrólise do cátion e dando lugar a uma dicetona fotoquimicamente inativa.¹⁷¹ Os sais de pirílio (tetrafluorborato ou hidrogenosulfato) reagem seguindo um mecanismo de transferência eletrônica com potenciais de oxidação, de -2,5 V para o singlete e -1,9 V para o triplete.¹⁷² Como fotocatalisador, se utilizou sobretudo na degradação de compostos fenólicos como os ácidos ferúlico, cafêico ou *p*-cumárico.¹⁷³ Para solucionar o problema de sua baixa estabilidade em meio aquoso foi suportado com êxito sobre materiais inorgânicos inertes como sílica gel, zeólitas e sepiolitas com o objetivo de ter fotocatalisadores em fase heterogênea.¹⁷⁴

A estrutura, bem como os espectros de emissão e absorção do cátion TPTP são bem similares aos do TPP e apresentam máximos de absorção em 372 e 405 nm e emitem em 470 nm.¹⁷⁵ O cátion tiopirílio reage seguindo um mecanismo tipo I: transferência eletrônica direta com potenciais de oxidação de -2,5 V para o singlete e -2,0 V para o triplete.¹⁷⁶ Possui aplicações na área médica, na inativação de patógenos¹⁷⁷ e reparação de DNA danificado.¹⁷⁸ Também foi estudado o seu uso como iniciador de reações de polimerização.¹⁷⁹

No presente trabalho a fotodegradação catalítica do pesticida metidation será testada com os cátions TPP e TPTP e como fotocatalisadores em condição homogênea e também suportados em materiais lamelares pilarizados com TiO_2 , que serão preparados a partir dos ácidos silícicos lamelares sintetizados na parte inicial do plano.

Na etapa de sínteses foram preparadas as estruturas magadeita, kaneita e ilerita, em suas composições silícicas puras ou contendo alumínio e/ou titânio. A cinética de cristalização dos silicatos lamelares e a influencia da quantidade de alcóxido adicionado foram estudados. Destes materiais, amostras de ilerita e magadeita foram utilizadas para estudar a pilarização com dióxido de titânio. As pilarizações foram realizadas com diversos agentes espaçadores e distintas condições. Amostras de magadeita pilarizada foram utilizadas para a impregnação com os corantes TPP e TPTP e posteriores testes fotocatalíticos.

2. Objetivos

Geral: Desenvolver métodos de síntese hidrotérmica dos silicatos lamelares magadeíta, kaneíta e octossilicato (ilerita) com a adição de fontes alcoxiladas de titânio e alumínio em suas estruturas e estudar a cinética do processo, bem como o estudo do efeito da quantidade de alcóxido adicionado, com posterior pilarização de algumas estruturas com dióxido de titânio, visando a utilização destes materiais como catalisadores e suportes para catalisadores.

Específicos: Estudar a influência na pilarização de fatores como tipo e quantidade de agente espaçador utilizado, a quantidade e forma de adição do alcóxido de titânio, bem como qualquer outra variação no processo da hidrólise e a temperatura de calcinação.

Estudar a fotodegradação catalítica de biocidas utilizando magadeíta pilarizada com TiO_2 como catalisador ou como suporte catalítico. Neste último caso os catalisadores usados foram o trifenilpirílio (TPP) e o trifeniltiopirílio (TPTP).

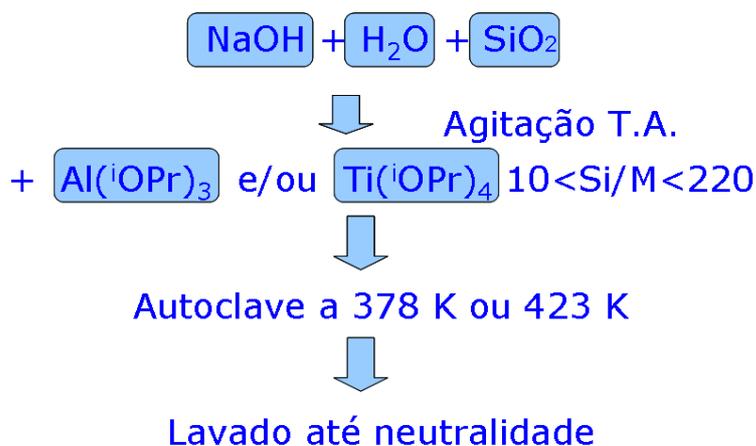
Estudar a cinética de degradação do biocida metidation em vários sistemas, com diferentes materiais preparados.

3. Procedimento Experimental

3.1 Síntese dos materiais

a) Forma sódica

Para a síntese de magadeíta¹⁸⁰ foram usadas soluções com 2,4 g de hidróxido de sódio (*Merck*) em 53 cm³ de água destilada. A estas soluções foram adicionados lentamente 8,0 g de sílica gel (*Aldrich*). Após a homogeneização dos géis reacionais, estas foram submetidas a tratamento hidrotérmico em autoclave de aço, com copos de Teflon de 96 cm³ de capacidade, a 423 K por diferentes tempos. Após o período de tratamento hidrotérmico, os materiais foram então lavados com água destilada até pH neutro. O diagrama de blocos com o procedimento geral das sínteses é mostrado no Esquema 3.



Esquema 3. Procedimento geral da síntese hidrotérmica empregada.

Procedimentos similares foram realizados para a síntese da ilerita¹⁸¹ e da kaneíta,¹⁸² porém, em diferentes temperaturas e quantidades de reagentes também distintas. Nas sínteses da ilerita e da kaneíta utilizou-se 8,4 e 3,4 g de NaOH, 53 e 50 cm³ de água destilada, 25,0 e 10,0 g de sílica gel, com temperaturas de tratamento hidrotérmico em 378 e 423 K, respectivamente.

A nomenclatura para as amostras sintetizadas neste trabalho consistirá na abreviação da estrutura almejada, Mag para magadeíta, Kan para kaneíta e Ile

para ilita. Em seguida entre colchetes o metal incorporado na síntese, conforme suas ordem de adição e referentes percentuais molares do metal e relação ao silício, por exemplo, Mag[Ti1] para uma amostra de magadeita contendo 1% de titânio ou Kan[Al2,Ti1] para uma amostra de kaneita contendo 2% de alumínio e 1% de titânio, adicionados nesta ordem. O cátion que contrabalanceia a carga da lamela, Na⁺ ou H⁺, aparecerá no início da sigla, exemplo Na-Mag ou NaH-Kan[Al2]. Por fim o tempo de tratamento hidrotermico em horas de cada amostra estará no final de cada sigla, por exemplo: Na-Mag[Ti1,Al2]-36, que significa uma amostra de magadeita, na forma sódica, contendo 1% de titânio e 2% de alumínio, adicionados nesta ordem e submetida a 36 h de tratamento hidrotérmico. Uma Tabela completa com as amostras sintetizadas é mostrada no apêndice I.

b) Silicatos Na-[Al]

Para a síntese dos silicatos contendo alumínio foram preparados géis de modo similar ao descrito no item anterior e então após a mistura e dissolução parcial da sílica no meio alcalino, adicionou-se o isopropóxido de alumínio, Al(OPrⁱ)₃ (*Aldrich*), variando-se as quantidades e os tempos de envelhecimento do géis finais. O tratamento hidrotérmico destas amostras bem como a posterior lavagem ocorreu de modo similar à magadeíta sódica, variando-se o tempo de reação em relação às amostras sem metais.

c) Silicatos Na-[Ti]

De modo semelhante ao descrito para o alumínio, mas utilizando o isopropóxido de titânio (*Aldrich*), Ti(OPrⁱ)₄, foram preparados os titanossilicatos lamelares. A adição do alcóxido foi lenta e o sistema mantido sob forte agitação. Para as amostras de magadeíta foi utilizada uma via alternativa com a prévia dissolução do Ti(OPrⁱ)₄ em solução de HCl 0,50 mol dm⁻³ que é então adicionada ao gel reacional.

d) Silicatos Na-[TiAl]

Na síntese dos titanoaluminossilicatos foram preparados géis contendo sódio, silício, alumínio e titânio de modo similar ao descrito para os silicatos com alumínio e titânio, porém com a adição separada dos dois isopropóxidos. Variou-se nestas sínteses as quantidades dos alcóxidos metálicos, os tempos de envelhecimento de cada etapa e também a ordem de adição dos alcóxidos.

3.2 Troca iônica

As amostras dos silicatos lamelares foram suspensas em água desionizada numa proporção de 1,0 g de sólido por 20,0 cm³ de água e, em seguida, o pH foi ajustado em 2,0 com a solução de HCl 0,50 mol dm⁻³. A suspensão foi deixada sob agitação magnética por 24 h à temperatura ambiente e então foi lavada com água desionizada até teste negativo para ânions cloreto.¹⁸³

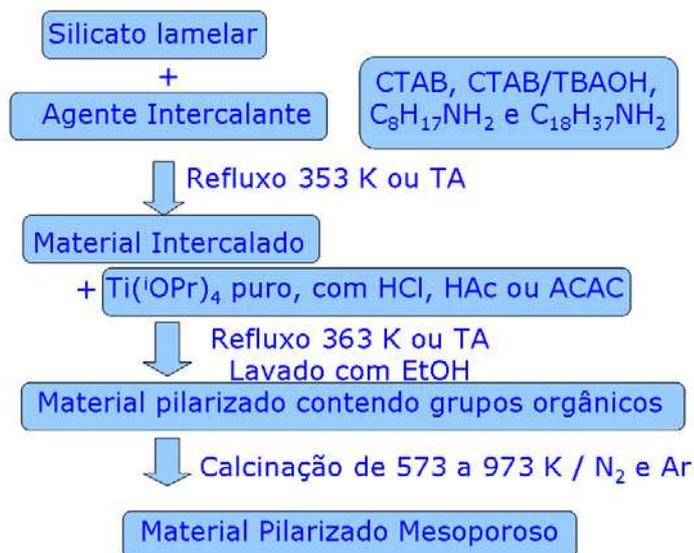
3.3 Pilarização de ilerita e magadeita com dióxido de titânio

Diversas técnicas foram utilizadas na pilarização dos materiais lamelares, tanto na forma ácida quanto sódica e a seguir estão descritos alguns procedimentos representativos, que estão ilustrados no Esquema 4.

Uma quantidade de 0,60 g de ilerita ou magadeita foi adicionada em 6,0 cm³ de octilamina (*Merck*) sob agitação e mantidas à temperatura ambiente por 22 h, então 1,0 cm³ de Ti(OPrⁱ)₄ foi adicionado e em seguida 4,0 cm³ de etanol (EtOH). O sistema foi mantido à temperatura ambiente sob agitação por mais 72 h. O material resultante foi então filtrado, lavado com EtOH e seco ao ar à temperatura ambiente. O mesmo foi realizado utilizando octadecilamina ou cetiltrimetilamônio (CTAB). A peptização prévia do alcóxido de titânio com acetilacetato ou HCl também foi realizada, adicionando posteriormente a solução à mistura reacional contendo o material lamelar.

Em outro método as etapas de intercalação e pilarização foram realizadas separadamente. Na intercalação 1,50 g de magadeita foi suspensa em 6,0 cm³ de água MiliQ, 30,0 cm³ de CTAB 25% e 9,0 cm³ de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) e agitados sob refluxo a 353 K durante 16 h. O produto obtido foi então

filtrado e lavado com água MiliQ e seco a 378 K por 4 h. Na pilarização propriamente dita 0,70 g de magadeita intercalada é misturada com 5,0 cm³ de Ti(OPrⁱ)₄ e refluxados a 363 K sob fluxo nitrogênio por 16 h. O sólido obtido foi então filtrado e lavado com etanol. Uma subsequente hidrólise forçada foi realizada em algumas amostras, adicionando-se água ao sólido seco e agitando-os por 4 h.



Esquema 4. Procedimentos de pilarização utilizados.

Para a calcinação das amostras utilizou-se uma mufa ou um forno tubular, sob fluxo de nitrogênio durante o aquecimento e ar, variando-se a taxa de aquecimento de 1 a 5 K min⁻¹, o tempo de cada estágio e as temperaturas finais, 573, 623, 673, 723, 773, 813, 873 e 973 K. Tipicamente quantidades entre 0,2 e 0,80 g de material foram utilizados, dependendo do tamanho do reator.

3.4 Impregnação com corantes

A impregnação do trifenilpirílio (TPP) (*Aldrich*) e do trifeniltiapiirílio (TPTP) sintetizado a partir do TPP, foi realizada em água ou acetona numa concentração de 0,17 mmol g⁻¹ sobre a matriz inorgânica. Os sistemas foram mantidos em agitação por um dia com água ou 1h em acetona, sendo o produto filtrado e seco por rotaevaporação. As estruturas dos corantes são mostradas na Figura 31.

Na síntese do TPTP foram dissolvidos 0,51 g de TPP em 24,0 cm³ de acetona, seguido pela adição de 24,0 cm³ de sulfeto de sódio e após 30 min foram adicionados 20,0 cm³ de ácido perclórico. A precipitação inicial se dá com a adição de 29,0 cm³ de água gelada (273 K, obtida de um banho de gelo). A purificação consistiu em recristalizações com éter etílico e acetona.

3.5 Fotodegradação do pesticida

Foi preparada uma solução aquosa de metidation com concentração de 50,0 mg dm⁻³. Em um fotoreator com 14 lâmpadas de 350 nm foram colocados tubos de ensaio de quartzo contendo os catalisadores a uma concentração de 200,0 mg dm⁻³. Logo, sob agitação foi estudada a cinética de degradação, através da coleta de alíquotas que foram medidas por HPLC. A quantificação da concentração do pesticida em relação à concentração inicial, bem como dos intermediários formados se deu pela integração dos picos nos cromatogramas.

3.6 –Caracterização

a) Difratomia de raios X

Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X (DRX). As medidas foram efetuadas em um difratômetro DRX 7000, Bruker, utilizando uma fonte de radiação CuK α de 0,154 nm, alimentada por uma tensão de 40 KV e corrente de 30 mA com uma velocidade de varredura de 2° 2 θ min⁻¹, à temperatura ambiente.

Parte dos dados foram tratados por análise exploratória (quimiometria), utilizando o software SciLab e sem pré-tratamento dos espectros.

Em algumas amostras foram realizadas medidas de DRX em temperaturas superiores: 373, 473, 573, 723, 873, 1023 e 1173 K, com uma taxa de aquecimento de 5 K min⁻¹, de modo a avaliar a estabilidade térmica das amostras. As medidas foram efetuadas em um difratômetro DRX 6000 com um acessório para medidas *in situ* a temperaturas elevadas.

b) Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em aparelho TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2950, com aquecimento de 298 a 1000 K e velocidade de 10 K min⁻¹, sob fluxo de ar sintético a 10 mL min⁻¹.

c) Espectroscopia de Fluorescência de raios X

As medidas de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em um espectrofotômetro Brucker, utilizando uma voltagem de 50 kV, 100 s de irradiação, um colimador de 10 mm, sob atmosfera de ar. Os resultados obtidos foram tratados com quimiometria utilizando o software The Unscrambler 9.2, os dados foram pré-tratados com alisamento de média móvel de 10 pontos e então centrados na média. Para a quantificação dos elementos foram preparados padrões dos óxidos dos metais a serem quantificados.

d) Espectroscopia de energia dispersiva

A composição química dos materiais foi analisada também por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no aparelho Noran System Six acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, utilizando o método semi-quantitativo ZAF, com as análises realizadas em triplicata.

e) Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As amostras foram suspensas em acetona, sonicadas e depositadas sobre suportes de alumínio ou latão. Após metalização com ouro, as micrografias foram coletadas em diferentes aumentos, a partir de elétrons secundários, usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6360 LV, operando a 20 kV.

f) Microscopia eletrônica de transmissão

Algumas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As amostras foram suspensas em álcool isopropílico,

sonicadas e depositadas sobre um filme fino de carbono, este depositado sobre uma grade de cobre. As micrografias foram coletadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), o microscópio utilizado foi o JEM 3010 URP com voltagem de aceleração de 300 KV e resolução de 0,17 nm.

g) Ressonância magnética nuclear

As amostras foram analisadas por ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido para o ^{27}Al com rotação no ângulo mágico em um aparelho Bruker 500 MHz, com tempo de aquisição de 0,5 ms e tempo de relaxação de 1 s e utilizando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como referência. Para o ^{29}Si -NMR, o tempo de relaxação foi de 60 s e usando o tetrametilsilano (TMS) como referência.

h) Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis

As amostras foram analisadas em um espectrometro Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado com uma esfera de integração para a detecção e usando sulfato de bário como referência. Os espectros foram convertidos utilizando o formalismo de Kubelka-Munk.¹⁸⁶

i) Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram diluídas a 0,5 % em KBr e empastilhadas a uma pressão de 7 ton cm^{-2} .

j) Espectroscopia de fotoelétrons

Os espectros de XPS de algumas amostras foram adquiridos em um espectrofotômetro VG Escalab 210 com analisador semiesférico eletrostático e monocromador Al KR ($h\nu = 1486,6\text{ eV}$). As medidas foram realizadas no modo constante de energia (50 eV). A potência da fonte de raios X foi 200 mW. A pressão na câmara durante a aquisição dos espectros foi mantida em $4,0\ 10^{-9}$ mbar.

l) Adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas

A análise de porosidade e superfície dos materiais foram realizadas em um analisador de adsorção volumétrica ASAP 2010 da Micromeritics a 77 K. As amostras foram tratadas a 373 K por 24 h sob fluxo de nitrogênio para eliminar a água e outros possíveis adsorbatos. Logo a 298 K sob vácuo, as amostras são mantidas até atingirem a pressão residual de 10^{-4} Pa. Para os cálculos de área e dimensões de poro foram utilizados os métodos DBET e BJH.

m) Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A concentração do pesticida metidation foi determinada em um cromatógrafo Perkin Elmer Autosestem XL equipado com um detector de arranjo de diodos e um autoamostrador. Uma coluna LiChrosphere 100 RP-18 foi utilizada e o eluente foi uma mistura isocrática de metanol (60%) e ácido sulfúrico $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ (40%). Antes da injeção as amostras foram filtradas e a detecção foi fixada em 215 nm.

n) Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

As amostras foram analisadas em um espectrometro Cary 5000 UV-Vis, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm.

o) Análise elementar

As amostras foram analisadas em um equipamento Shimadzu TOC-VCSH, com válvula de injeção e aquecimento até 1223 K.

p) Cromatografia líquida com espectrometria de massa (CG-MS)

Os intermediários da degradação do pesticida metidation foram determinados em um cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP2010. Uma coluna Meta.X5 foi utilizada e o eluente foi uma mistura isocrática de metanol (60%) e ácido sulfúrico $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ (40%). Antes da injeção as amostras foram filtradas.

q) Fluorimetria

Os espectros de emissão das amostras foram obtidos com um Photon Technology International (PTI) modelo LPS-220B, com lâmpada de Xenônio de 75 W. As amostras foram medidas em cubetas de quartzo.

4. Resultados e Discussão

4.1 Composição dos materiais sintetizados

a) Termogravimetria

Os resultados de termogravimetria das amostras [TiAl]-Magadeíta são mostrados na Figura 32. Com exceção das amostras com alto teor de cristobalita e tridimita (curvas f e h), que não possuem água em suas estruturas, o perfil das curvas de perda de massa das magadeítas sintetizadas apresentaram-se semelhantes, variando basicamente com reação à água fisissorvida, que é diferenciada em 388 K. Outra exceção é a amostra ácida que apresenta menor hidratação (curva g).

A análise das curvas da Figura 32 mostra que existem duas faixas de temperaturas em que ocorre a eliminação da água e possíveis alcóxidos parcialmente hidrolisados presentes no espaço interlamelar, uma de 298-448 K e outra de 473-593 K.

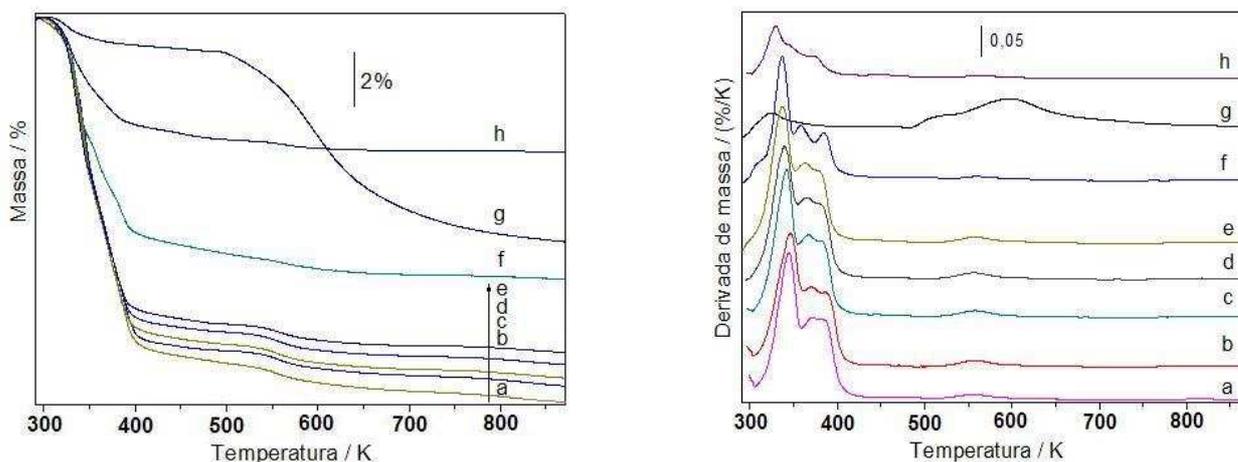


Figura 32. TG e DTG das amostras de magadeíta a) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-24, b) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-54, c) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-36, d) Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48, e) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-48, f) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-66, g) H-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48 e h) Na-Mag[Ti_{0,5},Al₁]-72.

A primeira faixa de perda de massa para a amostra de TiAl-magadeíta possui dois eventos distintos de perda de massa, que podem ser melhor visualizados na curva de termogravimetria derivada, um localizado em torno de 346 K e outro em cerca de 389 K, mostrando que esta amostra possui dois sítios diferentes de adsorção de água.¹⁸⁴ 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 lamela. 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 hidratação¹⁸⁵ observado na curva da Figura 32. Com relação a segunda faixa de perda de massa pode-se visualizar, novamente, duas perdas de massa distintas, uma localizada entre 523-684 K e outra entre 684-843 K, referentes a condensação de silanóis das lamelas, com a subsequente eliminação de mais moléculas de água. Os percentuais de água das amostras são mostrados posteriormente na Tabela 6.

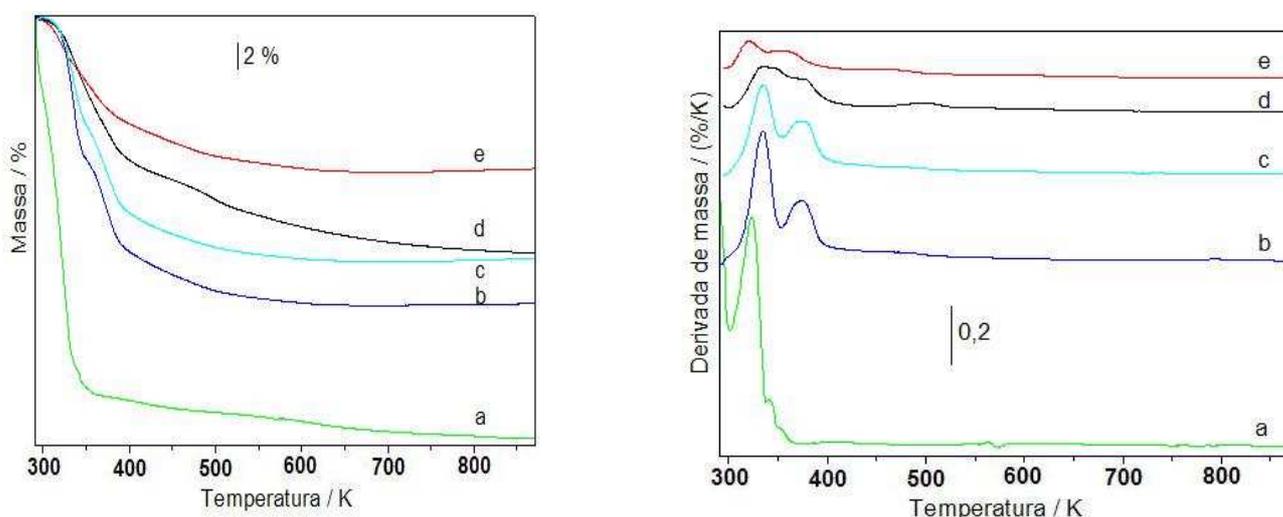


Figura 33. TG e DTG das amostras de llerita a) Na-Ile[Ti0,5]-216, b) Na-Ile-144, c) Na-Ile-216, d) Na-Ile[Al2]-216, e) H-Ile[Ti0,5]-216.

Na amostra ácida a principal perda de água ocorre em temperaturas mais elevadas (curvas g), o que é devido a presença de apenas uma molécula de água por cátion interlamelar. Isto leva a desidratação em temperaturas maiores, de quase toda a água presente no material, devido à interação do cátion com uma única molécula de água que é mais pronunciada quando isolada em relação à interação na presença de várias moléculas.

As curvas de termogravimetria de amostras de ilerita e suas derivadas são mostradas na Figura 33. Os perfis gerais das curvas das ileritas são bem similares aos apresentados pela magadeíta, diferenciando basicamente na quantidade de água presente, que é bem maior nas ileritas. Este resultado condiz com os relatados na literatura e com a estrutura dos materiais.¹⁸⁰ As lamelas da magadeíta são mais espessas que as da ilerita e, conseqüentemente, possui menos água em relação à massa de silício e oxigênio do material.

A diferença de perda de massa entre as diferentes amostras de ilerita se deve principalmente a cristalinidade dos silicatos, que será melhor discutida adiante, não sendo consideravelmente influenciada pela presença dos metais na estrutura. A principal perda de massa devido à desidratação ocorre em temperaturas entre 340 e 390 K. Conforme explanado para a magadeíta, no caso da ilerita a amostra ácida também apresenta menor grau de hidratação, porém sua principal perda de água ocorre em temperaturas similares as observadas para as amostras na forma sódica. Também os percentuais de hidratação das amostras de ilerita são mostrados na Tabela 6 e na Figura 34.

b) Fluorescência de raios X

Os espectros de fluorescência de raios X (FRX) estão mostrados sobrepostos na Figura 34. A interpretação desses espectros apenas com a observação a olho humano é extremamente complicada, visto que uma boa parte da informação sobre os átomos mais leves está na banda de espalhamento do ródio e não em sinais característicos para um único elemento. Por isso o uso de quimiometria se faz necessário e o PCA dos resultados de FRX também é mostrados na Figura 34.

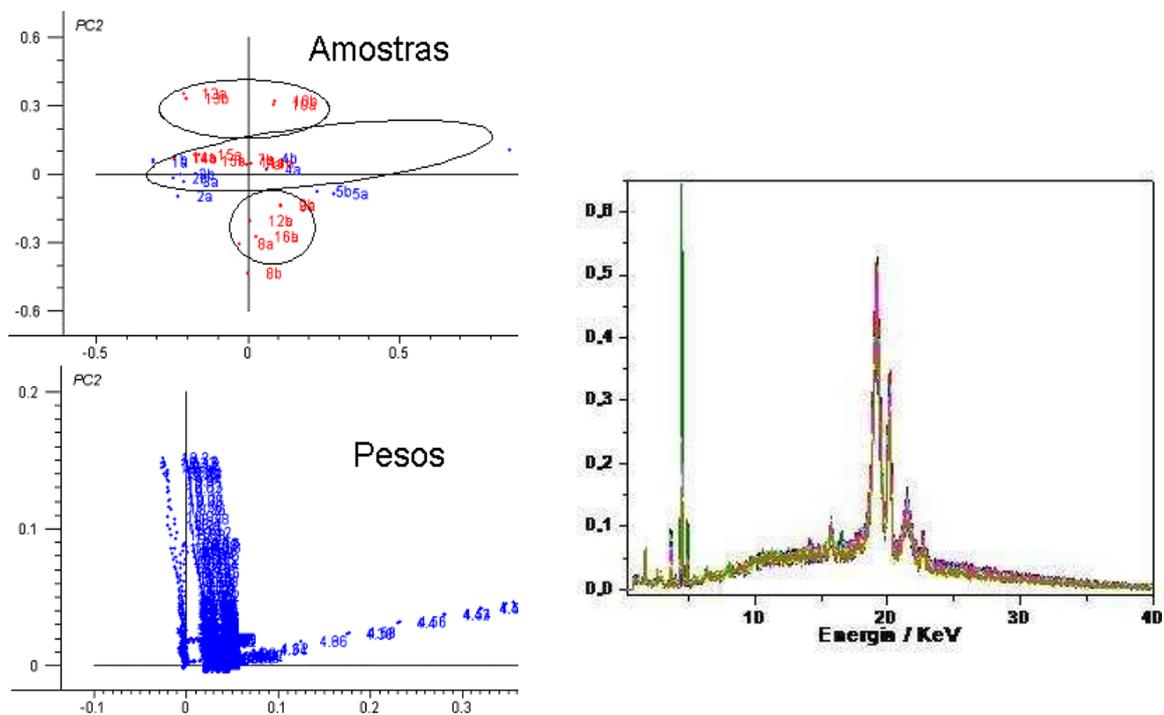


Figura 34: Espectros de FRX dos silicatos lamelares e seus gráficos de PC1 vs PC2.

A variância explicada na PC1 de 66 % é referente ao Ti $K\alpha$ (4,5 keV) e a variância explicada na PC2 de 29 % ao espalhamento Rh $K\alpha$ (19,2 keV), causado por variações nas concentrações de elementos que têm baixo coeficiente de absorção nos raios X (O, Na, Al, Si e também Ti). A PC2 também é correlacionada com a estrutura/densidade das amostras. Pode-se observar três elipses no gráfico de amostras da Figura 34, na primeira de cima para baixo estão as amostras com baixa cristalinidade, maior percentual de material amorfo e conseqüentemente menor densidade. Na elipse do meio observa-se as amostras de magadeíta pura e no círculo abaixo temos as amostras contaminadas com fases mais densas e também H-Mag[TiAl].

Após o PCA, foram criados modelos PLS para TiO_2 e Al_2O_3 , usando as concentrações fornecidas para os padrões. Dados para as amostras foram obtidos usando-se estes modelos PLS e os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Composição das amostras analisadas por FRX e EDS, indicando também o percentual de água obtida através da TG.

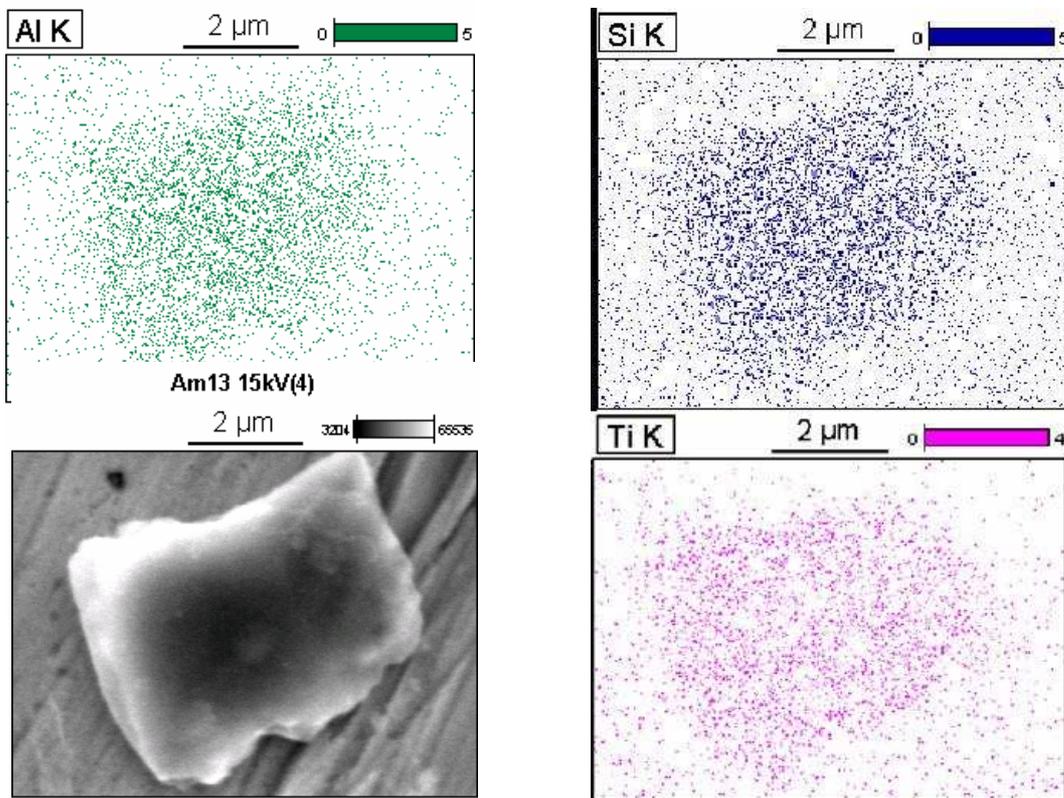
Amostra	%H ₂ O	%Al _{FRX}	%Al _{EDS}	%Ti _{FRX}	%Ti _{EDS}
Na-Mag[Ti0,5,Al1]-24	13	1,5	1,7	0,9	0,9
Na-Mag[Al1,Ti0,5]-54	13	0,2	0,6	0,2	0,2
Na-Mag[Ti0,5Al1]-36	12	1,1	1,4	0,7	0,6
Na-Mag[Al1,Ti0,5]-48	11	1,2	1,4	0,7	0,6
Na-Mag[Ti0,5,Al1]-48	11	1,1	1,5	0,7	0,5
Na-Mag[Ti0,5,Al1]-66	8,1	1,0	1,4	0,6	0,7
H-Mag[Al1,Ti0,5]-48	8,0	1,1	1,3	0,7	0,6
Na-Mag[Ti0,5,Al1]-72	4,1	1,5	2,1	0,9	1,0
Na-Mag-72	14	0	0	0	0
Na-Mag[Ti2]-36	14	0	0	0,3	1,0
Na-Mag[Al2]-24	15	1,9	2,1	0	0
Na-Ile[Ti0,5]-216	30	0	0	0,2	0,1
Na-Ile-144	21	0	0	0	0
Na-Ile-216	18	0	0	0	0
Na-Ile[Al2]-216	15	1,2	1,4	0	0
H-Ile[Ti0,5]-216	11	0	0	0,2	0,1

Os resultados semi-quantitativos de EDS da concentração dos elementos na superfície das amostras mostrados na Tabela 6 apresentam valores próximos aos obtido por FRX, que indicam uma incorporação média de dois alumínio para cada titânio para as amostras contendo os dois metais. Os valores concentração de metais acima dos apresentados no nome das amostras indicam um acúmulo de titânio e alumínio na superfície das amostras. Outro fato que suporta essa afirmação é a diferença entre os resultados de FRX e EDS, os quais quando divergem sempre o valor obtido por EDS é maior. Tendo em consideração que o feixe de elétrons usado no EDS tem menor penetração na amostra que os raios X da FRX, os menores valores obtidos pela fluorescência indica que de fato os metais estão se depositando preferencialmente na superfície das amostras.

A partir dos espectros de padrões preparados, pontos azuis no gráfico de amostras, pode-se montar um modelo para determinar as concentrações de metais nas amostras, os resultados são mostrados na Tabela 6.

c) Espectroscopia de energia dispersiva

De modo a verificar a uniformidade de distribuição dos tipos de átomos nas partículas foi realizado também um mapeamento de raios X de uma amostra contendo titânio e alumínio, que apresentam sinais de intensidade proporcional a concentração do átomo na superfície da amostra é mostrado na Figura 35.



F
M raios X de uma partícula da amostra Na-

A distribuição observada em silício, alumínio e titânio na região da partícula poderia reconstruir o contorno original da imagem de elétrons secundários, em concordância com a concentração relativa de cada elemento. Portanto, a

intensidade do sinal do silício, bem como a homogeneidade é maior que do que a apresentada pelo alumínio, que é maior do que a observada para o titânio.

4.2 Estrutura – Sínteses

a) Cinética de cristalização dos materiais lamelares

Magadeíta

Os difratogramas das amostras de magadeíta silícica pura são mostrados na Figura 36. Na magadeíta sódica observou-se que os materiais submetidos a 24 e 48 h de tratamento (curvas a e b) são predominantemente amorfos, um possível início de cristalização ainda não pode ser observado por esta técnica. Após 60 h de cristalização (curva c) observamos a formação da magadeíta pela presença de todos os picos característicos da estrutura.¹⁸⁰ Com 72 h de síntese observou-se um aumento na cristalinidade do silicato lamelar (curva d).

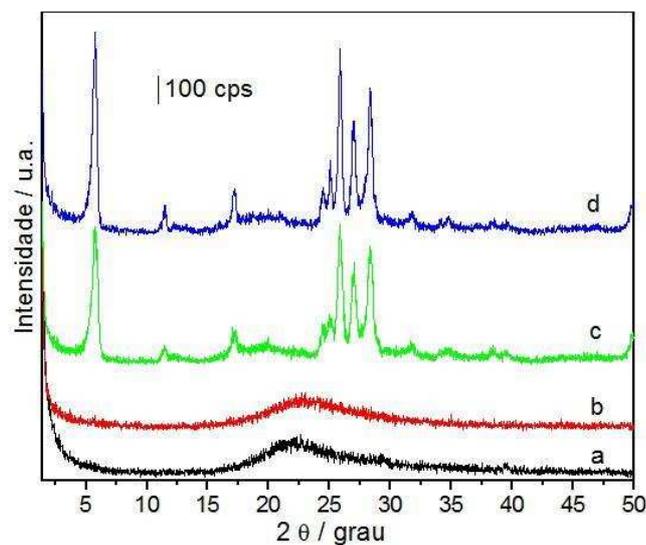


Figura 36: DRX das Na-Magadeitas a) Na-Mag-24, b) Na-Mag-48, c) Na-Mag-60, d) Na-Mag-72.

Na Figura 37 temos os difratogramas de raios X das amostras de magadeíta contendo alumínio em todas amostras, bem como nas curvas c e d da

Figura 36 verifica-se que os difratogramas apresentam um pico em baixo ângulo, correspondente ao plano de difração d_{001} , ou espaçamento basal, que é característico de materiais lamelares, localizado em $5,68^\circ$ nas amostras silícicas puras e variando entre $5,69^\circ$ e $5,89^\circ$ para as amostras com alumínio. De acordo com a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) a distância basal, d_{001} , é de 1,56 nm na magadeíta silícica, diminuindo até 1,49 nm nas amostras que contém alumínio. Esta ligeira diminuição do espaçamento basal se deve à incorporação do metal na rede cristalina, em substituição aos átomos de silício, que forma uma ligação com o oxigênio um pouco maior (0,17 nm) que a ligação Al-O (0,16 nm) e principalmente devido ao aumento do caráter ácido das amostras gerada por esta substituição, que aumenta a interação entre as lamelas e entre as águas interlamelares.

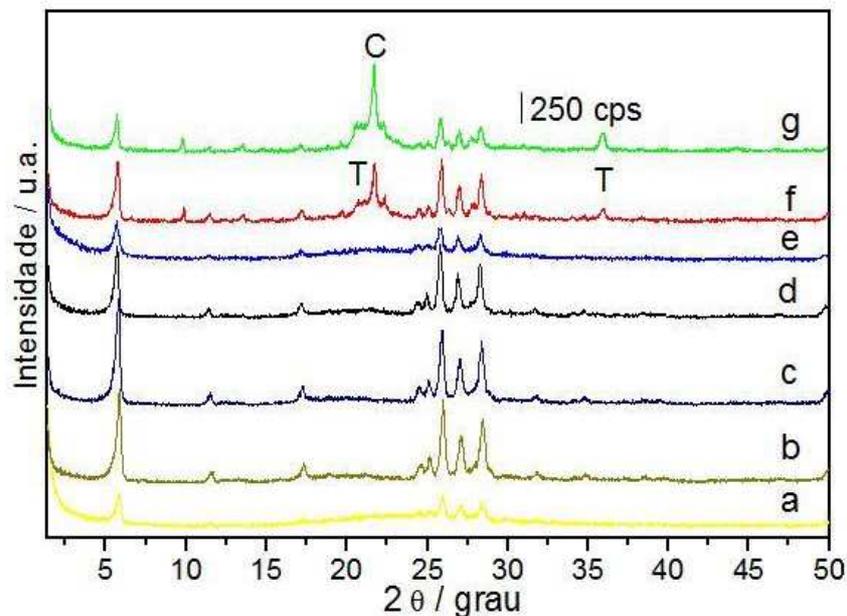


Figura 37: DRX das Na-[Al]Magadeítas a) Na-Mag[Al₂]-16, b) Na-Mag[Al₂]-24, c) Na-Mag[Al₂]-36, d) Na-Mag[Al₂]-48, e) Na-Mag[Al₂]-60, f) Na-Mag[Al₂]-66 e g) Na-Mag[Al₂]-72. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

Nos difratogramas das Figuras 36 e 37 observa-se ainda picos localizados em $11,40^\circ$ e $17,11^\circ$ (até $11,66^\circ$ e $17,31^\circ$ com alumínio), que são correspondentes

às difrações dos planos d_{002} e d_{003} , respectivamente. Os difratogramas apresentados possuem ainda cinco picos importantes na região entre $24-30^\circ$, que segundo a base de dados JCPDS¹⁸⁷ são referentes aos planos d_{020} , d_{021} , d_{20-2} , d_{022} e d_{20-3} . Os outros picos referentes ao arranjo cristalino das lamelas são observados em $31,72^\circ$ (d_{20-4}), $34,75^\circ$ (d_{115}), $38,42^\circ$ (d_{301}) e $39,54^\circ$ (d_{31-2}). Para todos estes picos observou-se nas amostras com alumínio um deslocamento de até $0,14^\circ$ em direção a ângulos maiores, em concordância com a hipótese de substituição isomórfica do alumínio, leva ao aumento do caráter ácido e à diminuição dos parâmetros de rede.

Nas curvas f e g da Figura 37 observa-se também a presença de picos em $20,7$, $22,4$ e $36,0^\circ$ referentes à formação da fase tridimita¹⁸⁸ e em $21,7^\circ$, referente à cristobalita.¹⁸⁹ Estas fases são os principais contaminantes co-cristalizados na síntese hidrotérmica da magadeíta nas condições estudadas, como também será mostrado nas amostras com titânio. A cristalização dessas fases ocorre em torno de pequenos cristalitos (sementes, geralmente óxidos metálicos) presente no gel reacional. A formação destas sementes, resultado de processos iniciais de nucleação, depende da quantidade e velocidade de adição dos alcóxidos metálicos, levando à cristalização de fases puras ou à segregação de distintas fases. Tempos mais longos de tratamento hidrotérmico levam à formação de tridimita e cristobalita, que são termodinamicamente mais estáveis que a magadeíta, neste caso independentemente se a nucleação inicial foi eficiente para a formação do silicato lamelar, o tempo de reação mais prolongado leva à dissolução da fase lamelar e simultaneamente à cristalização de cristobalita e/ou tridimita.

Observando as curvas a-d da Figura 37, verifica-se o aumento da cristalinidade com o tempo de cristalização, o que indica a transformação da sílica amorfa na estrutura cristalina lamelar.

Os difratogramas de raios X das amostras de magadeíta com titânio são mostrados na Figura 38. Para as sínteses com a adição direta do $Ti(OPr^i)_4$ nenhuma amostra pura de magadeíta foi obtida. A amostra Na-Mag[Ti0,5]-12 (curva a) não apresentou cristalinidade, nas curvas b-e observa-se uma mistura de magadeíta com tridimita e cristobalita em distintas proporções e na curva f apenas

a mistura entre tridimita e cristobalita. Este fenômeno se deve à velocidade de hidrólise e condensação do isopropóxido de titânio em meio alcalino,¹¹⁵ que é bem maior que do $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ e, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de formação de semente que vão levar à cristalização das fases mais densas que são tridimita e cristobalita. Tendo estes fatos em consideração, foram preparadas amostras em que o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ foi previamente misturado em solução ácida aquosa e então adicionado à mistura reacional da sílica em meio alcalino.

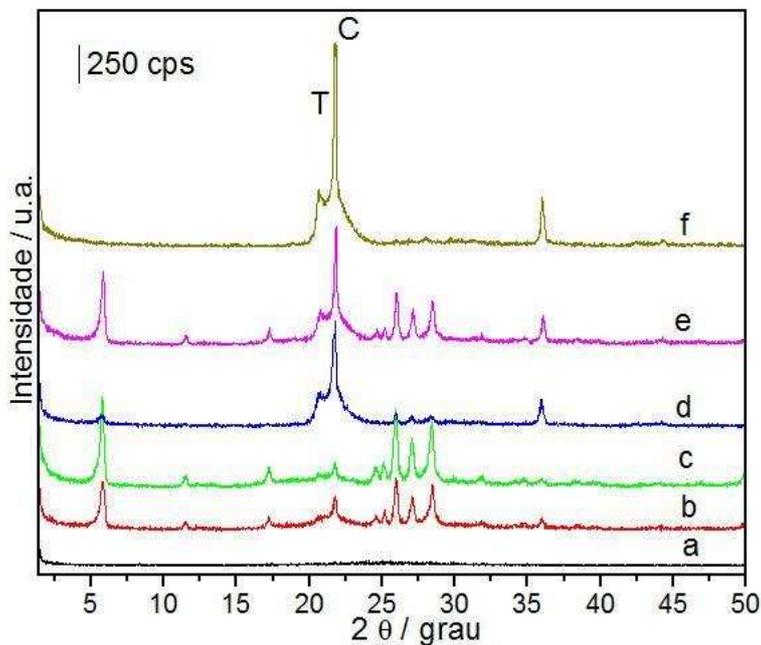


Figura 38: DRX da Na-[Ti]Magadeíta: a) Na-Mag[Ti_{0,5}]-12, b) Na-Mag[Ti_{0,5}]-24, c) Na-Mag[Ti_{0,5}]-30, d) Na-Mag[Ti_{0,5}]-36, e) Na-Mag[Ti_{0,5}]-48 e f) Na-Mag[Ti_{0,5}]-60. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

As amostras NaH-Mag[Ti] preparadas por este método apresentaram um comportamento mais linear com relação à cristalização das diferentes fases, seus difratogramas são mostrados na Figura 39. A amostra que não foi submetida a tratamento hidrotérmico (curva a) apresentou um padrão amorfo, conforme o esperado. Nas curvas b-d observa-se um aumento da cristalinidade da magadeíta coma ausência de outras fases, sendo que a amostra NaH-Mag[Ti_{0,5}]-36 (curva d) foi a única amostra do silicato lamelar pura com alta cristalinidade (sem a

presença de sílica amorfa). Com o aumento do tempo de cristalização as fases contaminantes começam a se formar (curva e) ou se convertem quase totalmente (curva f).

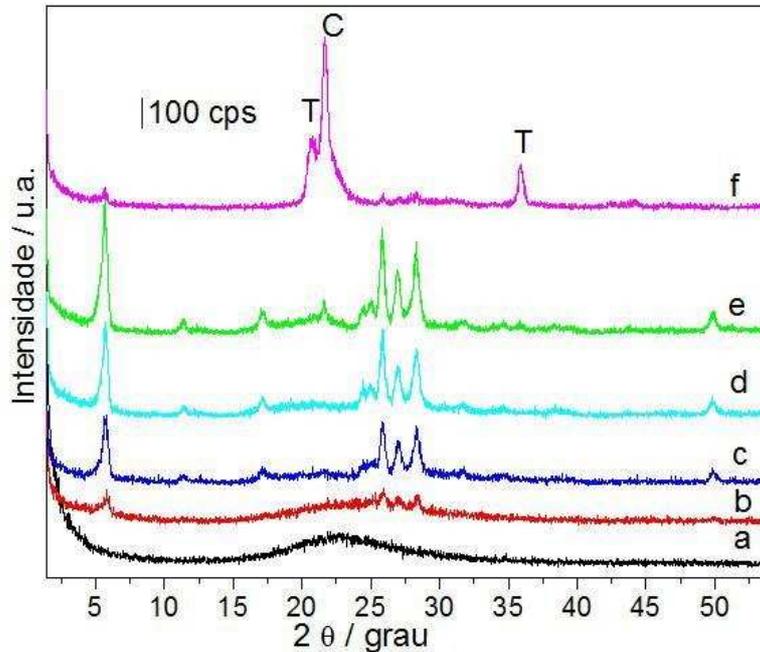


Figura 39: NaH-[Ti]Magadeíta: a) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-12, b) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-24, c) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-30, d) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-36, e) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-48 e f) NaH-Mag[Ti_{0,5}]-60. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

Os difratogramas de raios X das amostras de magadeíta contendo titânio e alumínio são mostrados na Figura 40. Na síntese do silicato com os dois metais, verificou-se novamente a formação das fases tridimita e cristobalita em algumas das amostras (curvas d, f, g, h), porém, em diversas condições foram obtidas amostras de magadeíta pura ou com pequenas proporções de material amorfo (curvas a-c, e).

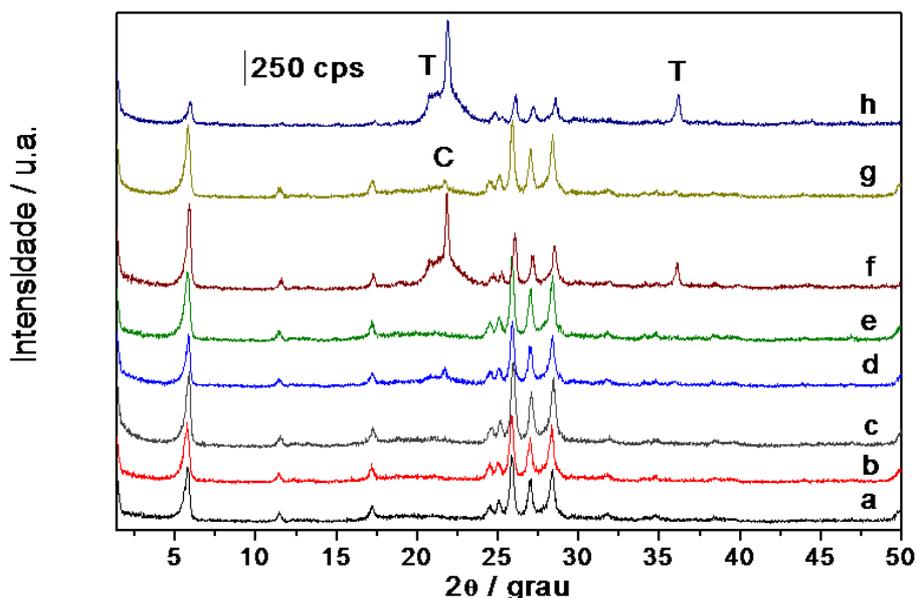


Figura 40: DRX da Na-[Al,Ti]Magadeíta: a) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-24, b) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-24, c) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-48, d) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-48, e) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-60, f) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-60, g) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-72 e h) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-72. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

Dois principais fatores influenciam na cristalização destas estruturas, o tempo de tratamento hidrotérmico, conforme observado para as amostras com apenas um metal, favorece a formação de tridimita e cristobalita conforme se torna mais longo. Outro fator importante é a ordem de adição das fontes metálicas. Quando a hidrólise dos alcóxidos metálicos ou mesmo silícicos ocorre no mesmo sistema reacional onde existe um polímero inorgânico, como no caso da sílica, a condensação dos metais pode ocorrer na mesma rede da matriz silícica. Conseqüentemente, evita a formação de partículas isoladas de óxidos metálicos que funcionam como sementes para a cristalização mais rápida de fases termodinamicamente mais estáveis. Comparando os alcóxidos $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ e $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ em um meio alcalino temos que a velocidade de hidrólise e de condensação do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ é muito maior, que acarreta a menor possibilidade de condensação conjunta da matriz silícica, visto que as unidades formadas inicialmente são óxidos de titânio amorfo. No caso alumínio a deficiência de carga em relação ao silício e conseqüente necessidade de contra balanceamento com cátions sódio,

possivelmente gera uma espécie intermediária mais estável que a estrutura análoga com titânio. A formação aluminatos como intermediários é outra possibilidade para o mecanismo de hidrólise e condensação do $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$.¹⁹⁰ Estes processos facilitam a inserção do titânio na estrutura do óxido misto devido à mobilidade dos cátions sódio hidratados.¹⁹¹ Os resultados comprovam a hipótese quando compara-se na Figura 40 as amostras com tempos de cristalização similares preparados com as duas ordens de adição mencionadas, curvas c e d (48 h), curvas e e f (60 h) e curvas g e h (72 h), com adição inicial do $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ em c, e e g, e adição do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ primeiro em d, f e h). Nos tempos estudados a cristalização de tridimita ocorreu em maior quantidade com a adição do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ primeiro.

Os difratogramas de raios X de amostras de magadeíta na forma ácida, após troca iônica com ácido clorídrico são mostrados na Figura 41. Quando se comparam os difratogramas das amostras de magadeíta ácida, curvas b, d e f, com os de suas correspondentes sódicas, curvas a, b e e, respectivamente, verifica-se que o pico em baixo ângulo, característico da difração (001) de materiais lamelares se encontra deslocado para maiores valores de 2θ , indicando uma contração do espaço interlamelar, após a troca dos cátions Na^+ pelo H^+ de 1,57 nm para 1,27 nm. Um outro ponto a ser abordado nesta comparação é que os picos da amostra de H-Magadeíta são bem mais largos do que os apresentados pelas amostras de Na^+ -Magadeíta, indicando que a troca iônica pelo próton causa uma desordem no empilhamento das lamelas,¹³ bem como uma diminuição no tamanho dos cristalitos obtidos, segundo o formalismo de Scherrer.¹⁹² A perda de resolução dos picos localizados entre 20-30 ° se deve à aproximação não tão ordenada das lamelas, porém estes padrões estão amplamente reportados na literatura.¹⁸⁴

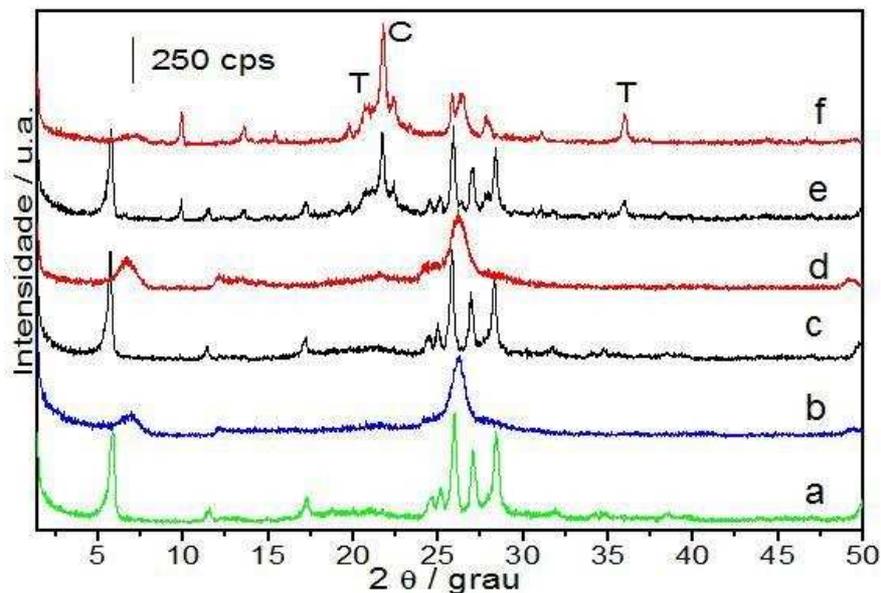


Figura 41: DRX das amostras de magadeíta ácidas e suas precursoras sódicas: a) Na-Mag-72, b) H-Mag-72, c) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-24, d) H-Mag[Al1,Ti0,5]-24, e) Na-Mag[Al2]-66 e f) H-Mag[Al2]-66. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

Outra observação interessante é sobre a troca iônica na amostra contaminada com tridimita e cristobalita (curvas e e f) da Figura 41. Nestes difratogramas observa-se a manutenção dos picos da estrutura contaminante e a alteração dos sinais da magadeíta de modo similar ao observado no silicato lamelar puro, o que indica a independência do processo sobre as diferentes estruturas, que no caso das fases mais densas, ocorre apenas sobre a superfície.

Para avaliar a resistência térmica da magadeíta e observar as conseqüentes mudanças de fase em altas temperaturas foram realizadas medidas de difração de raios X a altas temperaturas, cujos difratogramas são mostrados na Figura 42. Já em 373 K (curva b) a aproximação das lamelas decorrente da desidratação leva à diminuição da intensidade de todos os picos, bem como o aparecimento de um segundo pico 001 em $6,28^\circ$, indicando uma mistura de lamelas hidratadas e parcialmente desidratadas. Em 473 K (curva c) a desidratação da magadeíta está completa e o sinal 001 se desloca para $7,43^\circ$, correspondente a uma distância de 1,19 nm, que corresponde à espessura da

lamela propriamente dita, sem o espaço interlamelar. Os picos referentes à cristalinidade da lamela são reduzidos, de modo similar ao ocorrido na troca ácida. Os resultados apresentados se correlacionam com os obtidos por termogravimetria de forma satisfatória. Com o aumento da temperatura até 873 K (curva f) observa-se a gradativa desestruturação da magadeíta, que culmina em sua completa transformação a 1023 K (curva g) para fases mais densas, o quartzo e a cristobalita, com sinais de difração mais intensos em 26,24 e 21,50 °, respectivamente. Em 1173 K (curva h) o quartzo, por fim, também foi recristalizado à cristobalita.

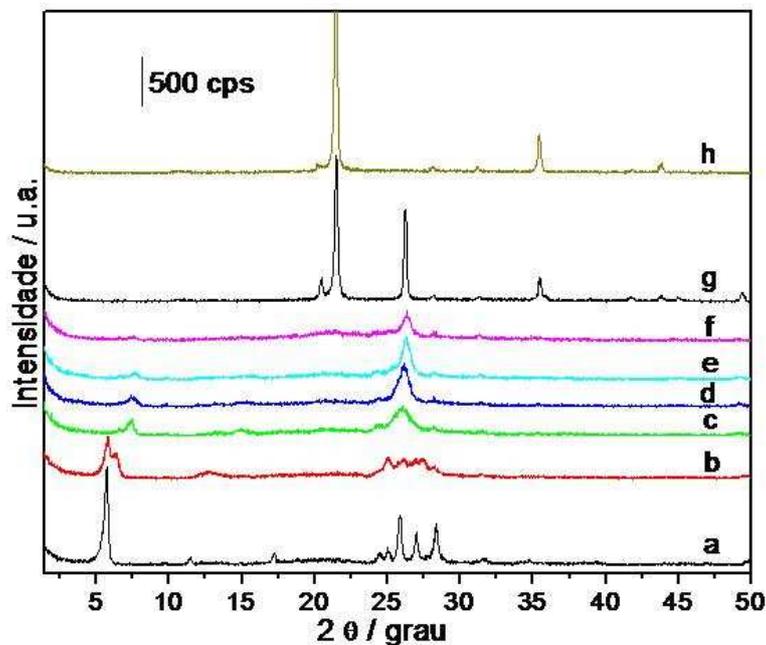


Figura 42: DRX da Na-Mag[Al₂]-36 em diferentes temperaturas: a) Temperatura ambiente, b) 373 K, c) 473 K, d) 573 K, e) 723 K, f) 873 K, g) 1023 K e h) 1173 K.

Os resultados observados na cinética de cristalização da magadeíta contendo titânio e alumínio, adicionados na forma de alcóxidos esclareceram muitos aspectos sobre a formação de outras fases nas sínteses destes silicatos lamelares. De modo a obter uma informação mais quantitativa sobre as estruturas dos materiais sintetizados foi realizado por análise de componentes principais (PCA) dos difratogramas de raios X das magadeítas.

A distribuição de variáveis e pesos da PC1 vs PC2 é mostrada na Figura 43, a PC1 está relacionada com a intensidade dos picos de DRX das amostras, isto é, à presença e intensidade dos picos. Isto pode ser verificado também pelos valores sempre negativos de PC1. A PC2 está relacionada com a fase predominante, os valores positivos são referentes aos picos característicos da magadeíta e os negativos são referentes aos picos da cristobalita (~0,00 a -0,10 nos pesos) e da tridimita (-0,10 a -0,20 nos pesos). No gráfico de pesos os pontos próximos do zero em PC2 são o ruído dos difratogramas.

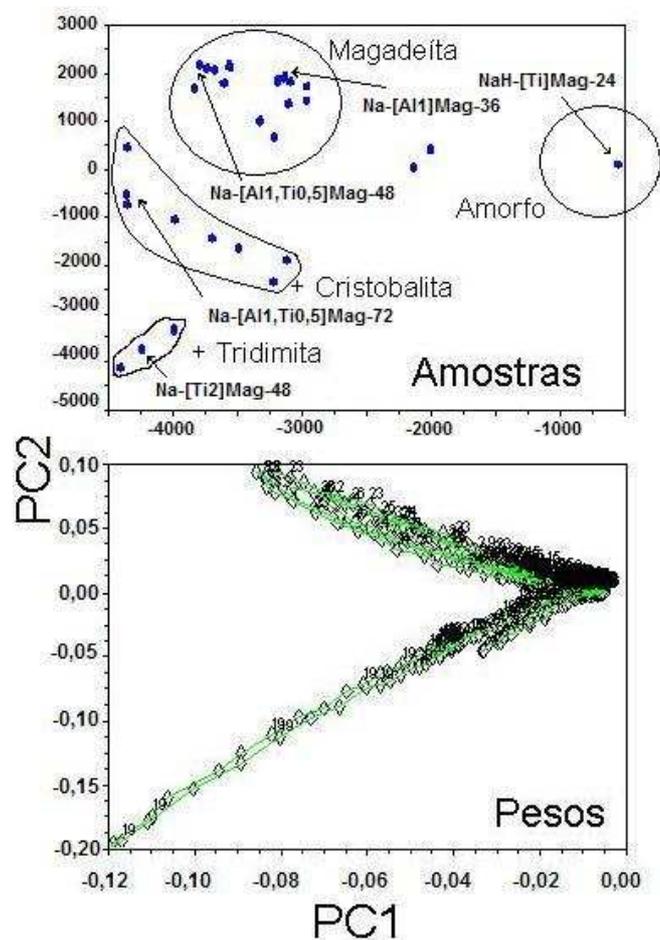


Figura 43: Gráficos PC1 vs PC2 de variáveis e pesos dos DRX das amostras de magadeíta.

O método foi eficiente no agrupamento das amostras com composições de fases similares, bem como na separação mais sutil dentre os componentes de cada grupo, relaciona com pequenas diferenças nas proporções entre as fases. Alguns grupos são bem claros, como as três amostras contendo titânio que apresentam maior concentração de tridimita em relação à cristobalita e se agrupam na PC2 entre -3000 e -4000. Outro grupo bem definido aparece entre -2500 e 500 na PC2 nos menores valores de PC1. Este grupo é referente às amostras contaminadas com maior teor de cristobalita em relação a tridimita. A amostra totalmente amorfa aparece próxima ao ponto zero nas PCs. Também as amostras de magadeíta formaram um grupo, situados na PC2 positiva. Dentro deste grupo é possível notar uma subdivisão entre outros dois conjuntos, que correspondem a amostras de maior ou menor cristalinidade.

Ilerita

Os difratogramas de raios X das amostras de ilerita silícica pura são mostrados na Figura 44. A cristalização da ilerita começa já no terceiro dia (curva a), onde observa-se o início da formação de alguns picos. Com seis dias de tratamento hidrotérmico (curva b) a estrutura da ilerita já está formada e seu difratograma apresenta todos os sinais de difração característicos,¹⁹³ porém parte do material ainda se encontra na fase amorfa. Apenas com 9 dias de tratamento (curva c) a estrutura pura do octossilicato foi obtida. Os sinais de difração em torno $8,05^\circ$ representam o plano d_{001} da ilerita, que corresponde a uma distância de 1,09 nm. Os picos em médio e alto ângulo são relativos à estrutura cristalina da lamela.

Os difratogramas de raios X das amostras de ilerita contendo alumínio são mostrados na Figura 45. No caso destas amostras verificou-se a formação de uma pré-fase de cristalização (curvas a-c), que com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico leva à co-cristalização da ilerita (curva d) propriamente dita, que após um período ainda maior gera uma estrutura quase pura do octossilicato (curva e), conforme pode-se comparar com o difratograma da ilerita silícica pura.

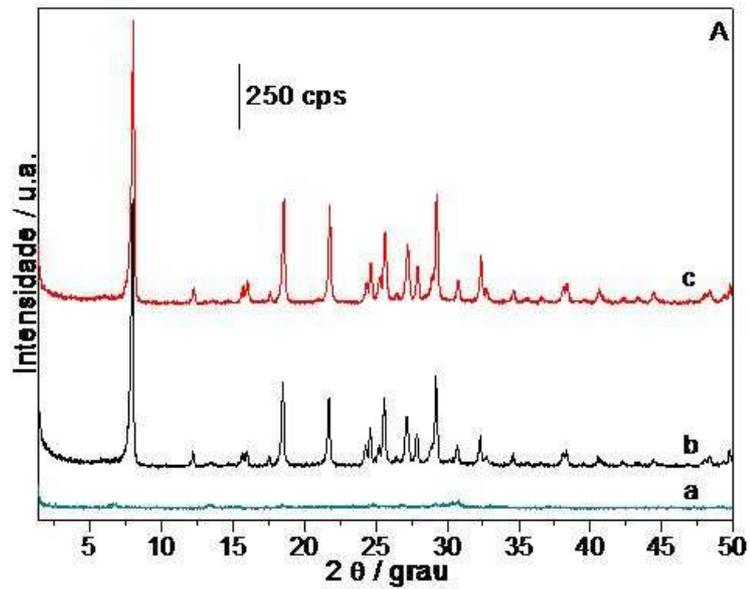


Figura 44: DRX da Na-Illerita: a) Na-Ile-72, b) Na-Ile-144 e c) Na-Ile-216.

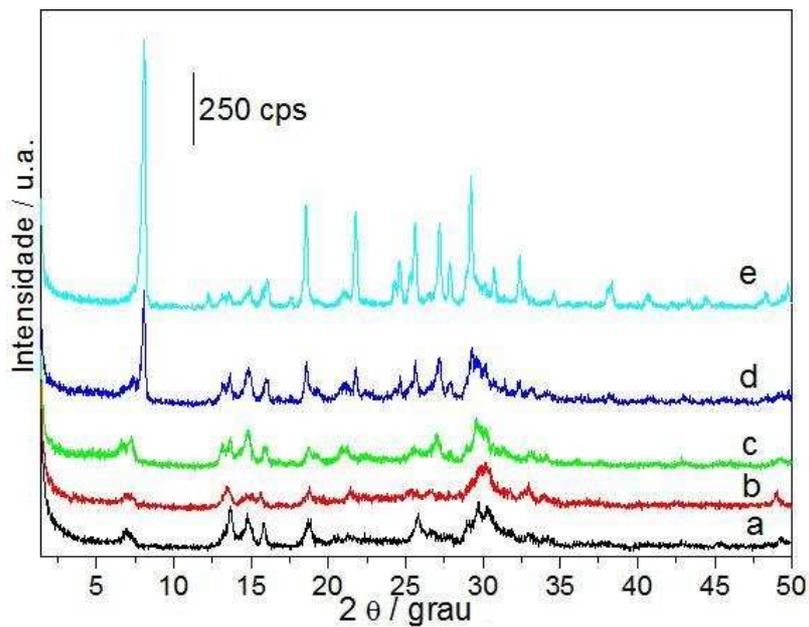


Figura 45: DRX das Na-[Al]Illerita: a) Na-Ile[Al2]-72, b) Na-Ile[Al2]-96, c) Na-Ile[Al2]-120, d) Na-Ile[Al2]-144 e e) Na-Ile[Al2]-216.

Os difratogramas de raios X das amostras com titânio são mostrados na Figura 46. Na adição direta de $Ti(OPr^i)_4$ na síntese da illerita gerou amostras com o perfil de difração da magadeíta com pouca cristalinidade (curvas a-c). As amostras

em que a adição do alcóxido foi realizada após algum tempo de tratamento hidrotérmico levou à formação da ilerita pura (curvas f e g) ou contaminada em distintas proporções (curvas d e e).

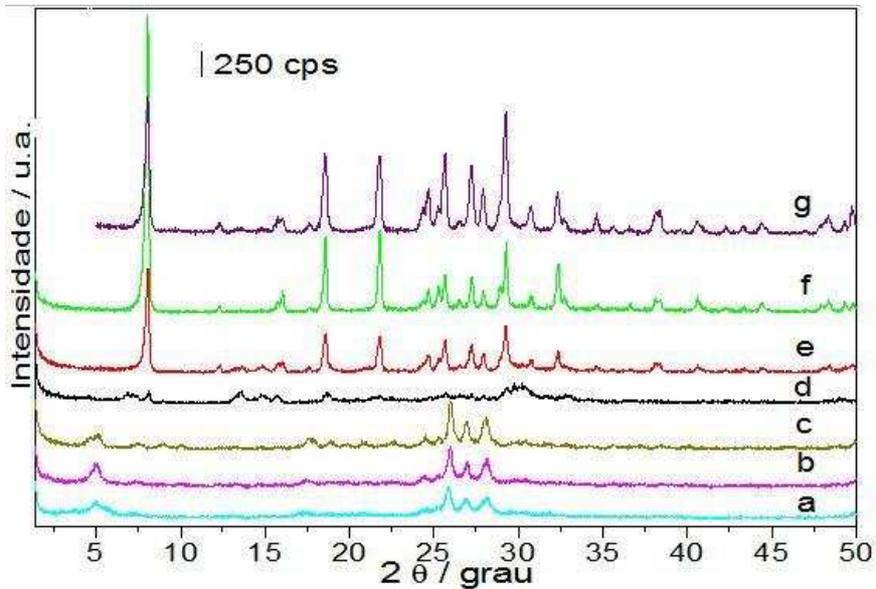


Figura 46. DRX da Ti-Ille: a) Na-Ile[Ti_{0,5}]-48, b) Na-Ile[Ti_{0,5}]-72, c) Na-Ile[Ti_{0,5}]-96, d) Na-Ile[Ti_{0,5}]-120, e) Na-Ile[Ti_{0,5}]-144, f) Na-Ile[Ti_{0,5}]-168 e g) Na-Ile[Ti_{0,5}]-216.

Os difratogramas das amostras submetidas à troca ácida são mostrados na Figura 47. Na troca iônica com HCl verificou-se que as amostras do octossilicato silícico puro e com o titânio apresentaram o perfil de difração similar ao reportado na literatura,¹⁹³ no qual se observa o deslocamento do pico d_{001} para $11,88^\circ$ e correspondem a uma distância de 0,74 nm. Quanto à amostra com alumínio, que ainda apresentava uma pequena contaminação na forma sódica verificou-se que após a troca ácida apresentou um perfil de difração bem distinto, proveniente de uma mistura de fases.

O estudo da estabilidade térmica da estrutura cristalina da ilerita é mostrado na Figura 48. Em 373 K (curva b) observa-se que um pico pequeno (d_{001}) se mantém na mesma posição de 2θ e um mais intenso é observado em $2\theta 9,29^\circ$ o que significa que boa parte, mas não toda a amostra perdeu sua hidratação

interlamelar, conseqüentemente, a resolução dos picos referentes à cristalinidade das lamelas também piorou. Em 473 K (curva c) toda a cristalinidade já foi perdida. O material permanece amorfo até 873 K (curva f) e em 1023 K (curva g) temos a formação da cristobalita.

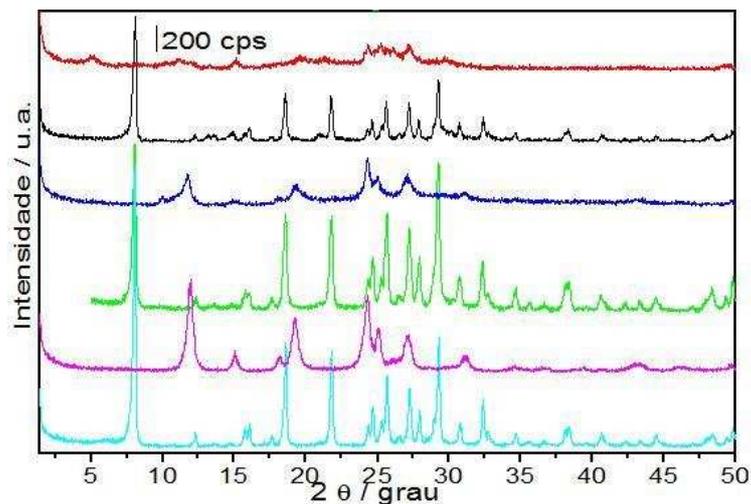


Figura 47. DRX das lleritas ácidas e suas precursoras sódicas: a) Na-Ile-216, b) H-Ile-216, c) Na-Ile[Ti_{0,5}]-216, d) H-Ile[Ti_{0,5}]-216, e) Na-Ile[Al₂]-216 e f) H-Ile[Al₂]-216.

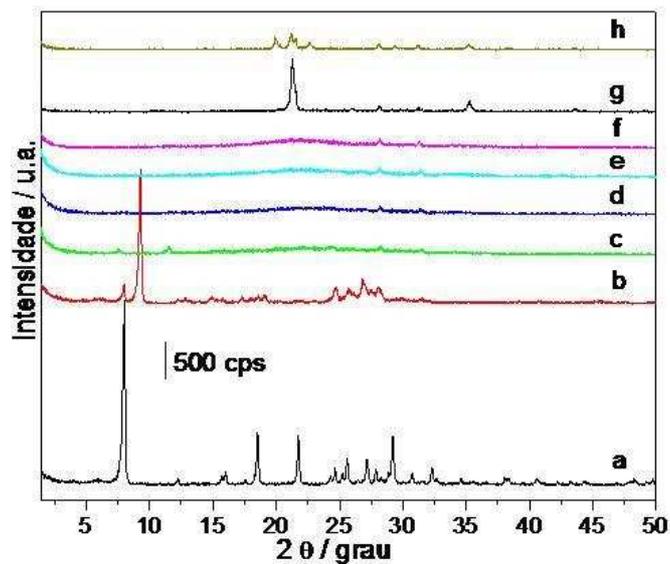


Figura 48: DRX sob aquecimento da Na-Ile-216: a) Temperatura ambiente, b) 373 K, c) 473 K, d) 573 K, e) 723 K, f) 873 K, g) 1023 K e h) 1173 K.

Kaneíta

Os difratogramas das amostras de kaneíta não substituída isomorficamente são mostrados na Figura 49. Em todos os diferentes tempos de tratamento hidrotérmico observados, a kaneíta sódica não foi obtida na forma pura, mas sempre contaminada com tridimita e cristobalita (picos em aproximadamente 21 e 22°). Os picos em baixo ângulo localizados em 4,6 e 9,0° são referentes aos planos da kaneíta 001 e 002, respectivamente. A presença de outros picos em baixo ângulo, observados principalmente nas amostras com até cinco dias de cristalização (curvas a e b) são referente à co-cristalização de outra fase lamelar.

As curvas de DRX das amostras de Kaneíta contendo alumínio são mostrados na Figura 50. Observou-se que tempos de cristalização de até quatro dias levam à formação de magadeíta (curvas a-c). Tempos maiores levam à formação de misturas de fases (curvas d-e), com a presença de cristobalita e tridimita. Nas condições testadas, não foi possível a obtenção da kaneíta com alumínio. Apenas com uma concentração bem menor do alcóxido e com quatro dias de tratamento hidrotérmico foi possível à obtenção do material sem contaminações, esse resultado será discutido na próxima seção.

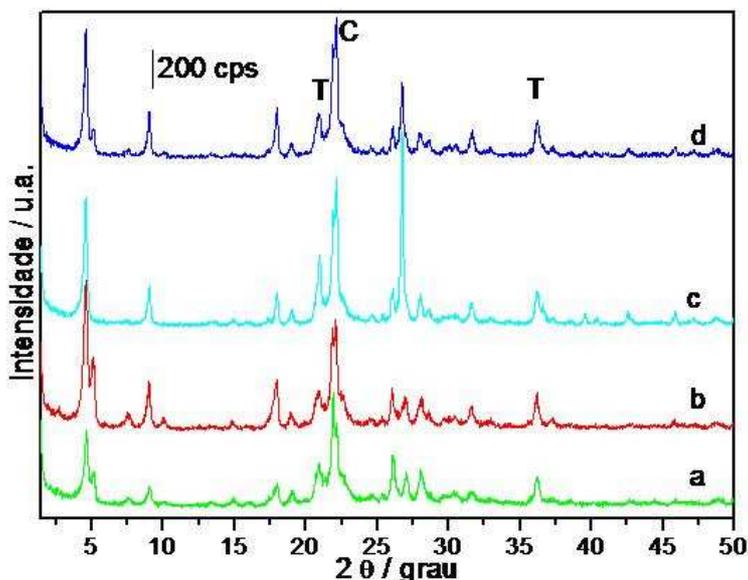


Figura 49: DRX da Na-Kaneíta: a) Na-Kan-72, b) Na-Kan-96, c) Na-Kan-120, d) Na-Kan-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

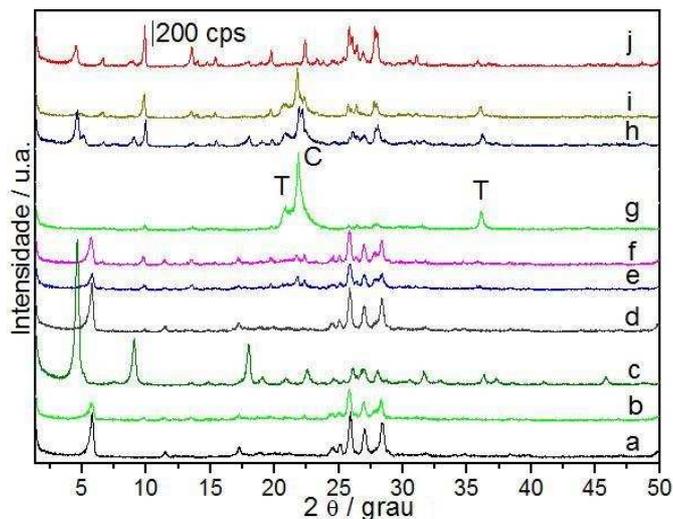


Figura 50. DRX da Na-[Al]Kaneita: a) Na-Kan[Al1]-48, b) Na-Kan[Al1]-72, c) Na-Kan[Al1]-96, d) Na-Kan[Al1]-120 e e) Na-Kan[Al1]-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

Os difratogramas das amostras de kaneíta com titânio estão mostrados na Figura 51. Todas as amostras obtidas estão contaminadas com tridimita e cristobalita, ou compõem quase toda a totalidade. Boa parte das amostras com titânio (curvas a, c, e, f) são uma mistura de magadeíta com tridimita e cristobalita.

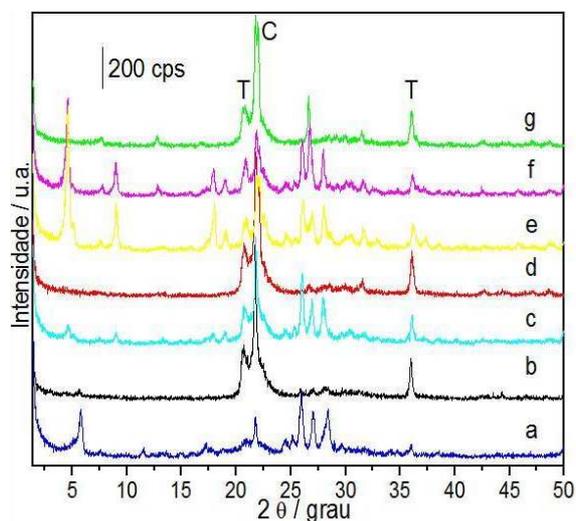


Figura 51: DRX das Na-[Ti]Kaneíta: a) Na-Kan[Ti0,5]-36, b) Na-Kan[Ti0,5]-48, c) Na-Kan[Ti0,5]-60, d) Na-Kan[Ti0,5]-72, e) Na-Kan[Ti0,5]-96, f) Na-Kan[Ti0,5]-120 e g) Na-Kan[Ti0,5]-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

No Figura 52 temos os difratogramas de raios X das amostras de kaneíta contendo silício e alumínio. Conforme observado nos difratogramas apresentados o método de síntese de kaneíta não obteve muito êxito quando à obtenção da fase de interesse pura. Também a reprodutibilidade das sínteses (não mostrado) não foi boa. Por estas razões a kaneíta não foi utilizada nas etapas subsequentes do trabalho.

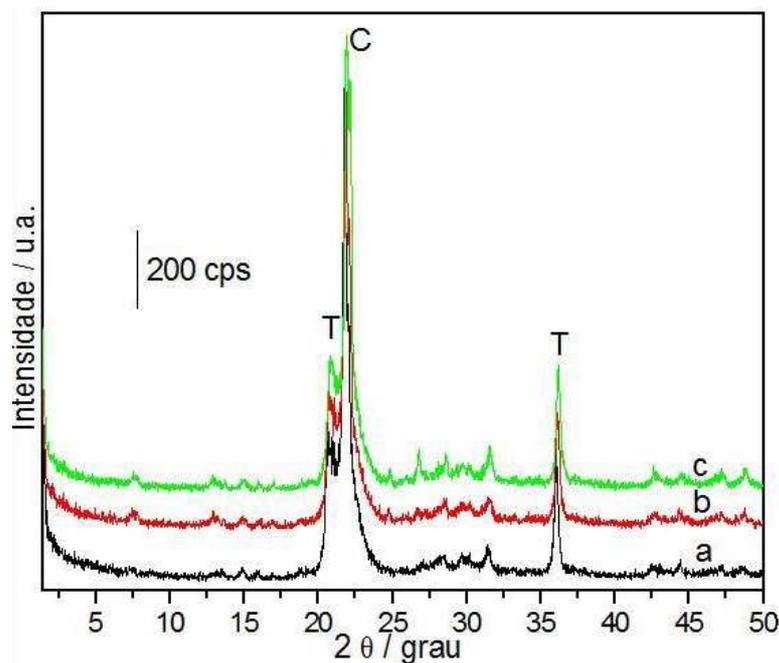


Figura 52: DRX das Na-[TiAl]Kaneítas: a) Na-Kan[Al1,Ti0,5]-72, b) Na-Kan[Al1,Ti0,5]-96 e c) Na-Kan[Al1,Ti0,5]-144. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

b) Efeito da quantidade de alcóxido adicionado.

De modo a avaliar o efeito da quantidade de isopropóxido metálico na cristalização dos silicatos lamelares, foram realizadas sínteses mantendo o tempo de tratamento hidrotérmico constante e variando a quantidade de alcóxido adicionada.

Os difratogramas de raios X das amostras de magadeíta contendo alumínio são mostrados na Figura 53. Com 24 h de tratamento hidrotérmico a amostra que

não contém alumínio (curva a) apresentou um padrão amorfo, sem indicações do início da cristalização da magadeíta.

Com a adição do alcóxido, mesmo em pequenas quantidades (curva b), a cristalização da magadeíta já é iniciada, com o aumento da concentração de alumínio no gel reacional temos um aumento na cristalinidade do material lamelar, conforme observado pelo aumento da área dos picos entre 24 e 29 ° nas curvas b-e.

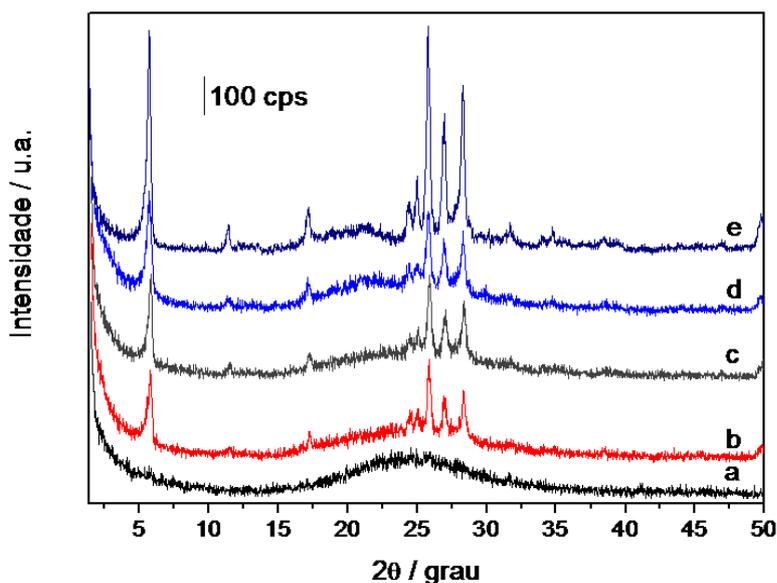


Figura 53. DRX das magadeítas contendo alumínio. a) Na-Mag-24, b) Na-Mag[Al_{0,5}]-24, c) Na-Mag[Al₁]-24, d) Na-Mag[Al₂]-24 e e) Na-Mag[Al₄]-24.

Os difratogramas de raios X das amostras de magadeíta contendo titânio são mostrados na Figura 54. Com um tempo de tratamento hidrotérmico de 24 h, as amostras que foram preparadas com a peptização ácida do isopropóxido de titânio (curvas a, c e e) apresentaram perfis de difração bem distintos dos observados para as amostras com a síntese direta (curvas b, d e f). Nos materiais com concentrações mais baixas de titânio (curvas a-b) temos o início da cristalização de magadeíta para a amostra que teve seu alcóxido peptizado antes de sua adição no gel reacional (curva a), enquanto que a amostra preparada com a adição direta apresentou um perfil de DRX amorfo.

Com a concentração relativa de 1 % de titânio, temos a completa cristalização de magadeíta e sem contaminações para a amostra NaH-Mag[Ti1]-24, porém para o material preparado com a adição direta do alcóxido de titânio (curva d) apresentou um perfil de baixa cristalinidade referente à outra estrutura diferente da magadeíta, mas possivelmente lamelar.

Em concentrações mais elevadas não foi possível a obtenção da magadeíta livre de contaminações. No caso da NaH-Mag[Ti2]-24 (curva e) temos magadeíta altamente cristalina, mas contaminada com cristobalita. Já no caso da Na-Mag[Ti2]-24 a amostra está composta principalmente por tridimita e cristobalita, sendo a magadeíta a fase minoritária.

A partir dos difratogramas das amostras de magadeíta¹⁸⁷ contendo alumínio ou titânio em suas estruturas, foi montado um gráfico da evolução de fases a partir dos resultados experimentais observados, que são mostrados nas Figuras 55 e 56. As transições de fases se passam em geral da fase amorfa para a fase lamelar de interesse e então as fases mais densas como tridimita,¹⁸⁸ e cristobalita.¹⁸⁹ As curvas determinam o limite entre uma fase e outra, sendo que nas regiões compreendidas próximas às curvas temos as misturas de fase.

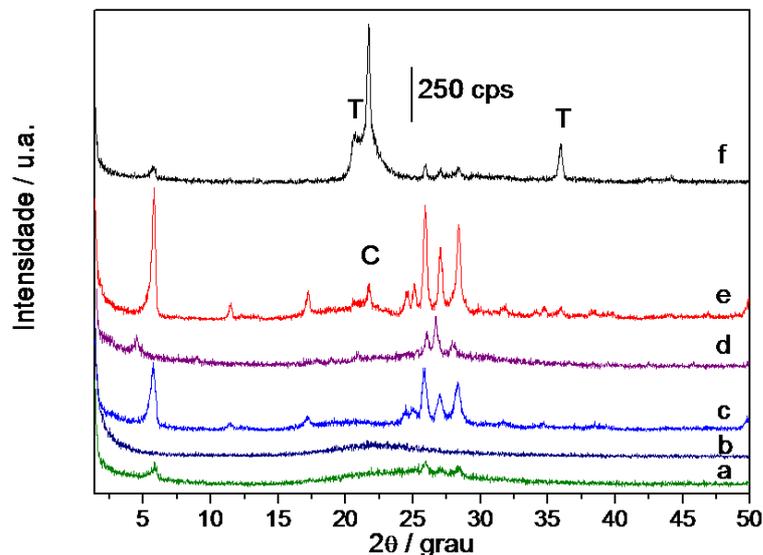


Figura 54. DRX das magadeítas contendo titânio. a) NaH-Mag[Ti0,5]-24, b) Na-Mag[Ti0,5]-24, c) NaH-Mag[Ti1]-24, d) Na-Mag[Ti1]-24, e) NaH-Mag[Ti2]-24 e f) Na-Mag[Ti2]-24. Cristobalita (C) e Tridimita (T).

A evolução de fases para a magadeíta contendo alumínio é mostrada na Figura 55 na qual cada ponto representa uma amostra que está nomeada com a inicial da fase, ou fases, que está composta. Conforme pode ser observado, a adição de alumínio acelera a cristalização de magadeíta, que em concentrações maiores já possui uma boa cristalinidade em apenas 18 h, e em concentrações menores se mantém sem contaminações até as 60 h de tratamento hidrotérmico. Amostras totalmente amorfas foram observadas apenas em baixas concentrações e tempos de síntese não maiores que 24 h. Com 1 % de concentração de alumínio, em 36 h o material já está composto totalmente por magadeíta e com 54 h é iniciada a cristalização de tridimita e cristobalita. Nas amostras com 2 % alumínio já com 12 h de tratamento hidrotérmico inicia-se a formação de magadeíta, ainda com a presença de uma considerável quantidade de material amorfo. Aumentando para 24 h de reação toda a sílica amorfa é convertida na fase lamelar, mantendo-se como a única fase presente até 42 h de tratamento, em seguida é iniciada a cristalização de cristobalita e tridimita, que aumenta a sua proporção conforme o tempo de reação aumenta.

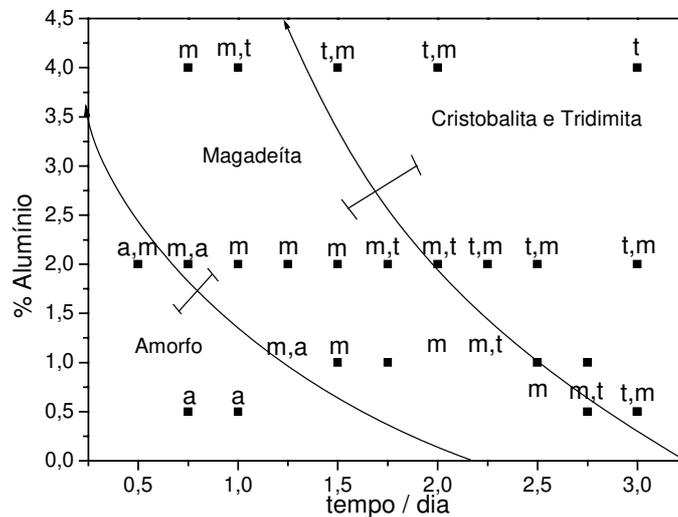


Figura 55. Evolução de fases para a síntese hidrotérmica de magadeíta a 423 K, contendo Al. As letras sobre os pontos indicam a(s) fase(s) apresentada(s) por cada amostras. O componente majoritário é colocado antes do minoritário. Amorfo (a), magadeíta (m), tridimita e cristobalita (t). As barras de erro indicam as regiões onde ocorrem as misturas de fase.

A evolução de fases para a magadeíta contendo titânio é mostrada na Figura 56, na qual os pontos representam amostras que foram preparadas com e sem a peptização ácida do isopropóxido de titânio. Conforme pode ser observado, a adição de titânio acelera a cristalização de magadeíta, de forma parecida a do alumínio, porém a quantidade máxima de alcóxido adicionada, bem como a variação de tempo de cristalização são mais limitadas para o titânio.

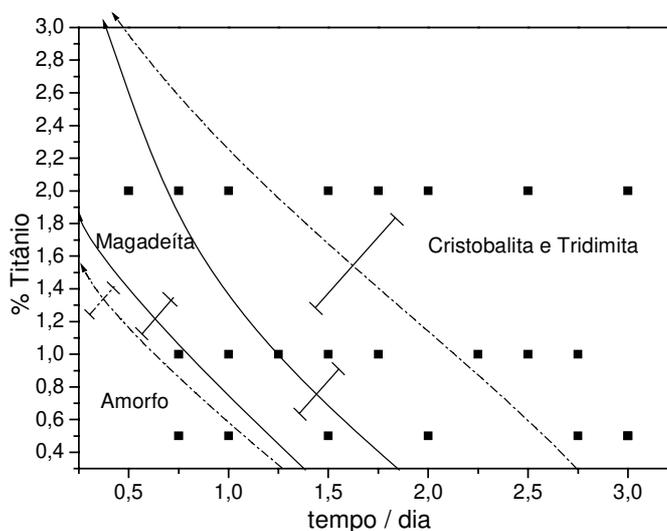


Figura 56. Evolução de fases para a síntese hidrotérmica de magadeíta a 423 K, contendo Ti. As curvas tracejadas são referentes às amostras preparadas com a peptização ácida do alcóxido de titânio e as curvas ininterruptas aos materiais preparados com a adição direta do isopropóxido. As barras de erro indicam as regiões onde ocorrem as misturas de fase.

Observando as curvas de separação de fases das amostras com e sem o tratamento ácido do alcóxido verifica-se que estão em posições bem distintas. Nas amostras obtidas com adição direta do isopropóxido não foi possível à obtenção de magadeíta pura, estando sempre misturadas com sílica amorfa ou tridimita e cristobalita. Entretanto, com a peptização prévia do alcóxido possibilita a obtenção da fase lamelar em várias concentrações e distintos tempos de cristalização.

Em concentrações maiores, 2 %, já possui uma boa cristalinidade em apenas 12 h, e em concentrações menores se mantém sem contaminações até 48 h de tratamento hidrotérmico. Amostras totalmente amorfas foram observadas apenas em baixas concentrações e tempos de síntese não maiores que 18 h. Com 1 % de concentração de titânio, em 24 h o material já está composto totalmente por magadeíta e com 42 h é iniciada a cristalização de tridimita e cristobalita. Nas amostras com 2 % titânio já com 12 h de tratamento hidrotérmico está formada a magadeíta, que se mantém como a única fase presente até as 18 h de tratamento, em seguida é iniciada a cristalização de cristobalita e tridimita, que aumenta a sua proporção conforme o tempo de reação aumenta.

Considerando os resultados apresentados comprova-se a influência da inserção de alumínio e titânio na síntese de silicatos lamelares para a velocidade de reação. A adição de ambos metais acelerou o processo de cristalização, sendo que o titânio de forma ainda mais intensa.

Ilerita

Os difratogramas de raios X das amostras de ilerita contendo alumínio em distintas quantidades são mostrados na Figura 57. Com um tempo de tratamento hidrotérmico de 6 dias (ou 144 h) verificou-se que com uma quantidade menor de alumínio (curva a) a fase formada foi a magadeíta. O aumento da concentração do alcóxido no gel reacional (curva b) leva à co-cristalização de magadeíta, ilerita e alguma outra fase cristalina, com os principais sinais entre 12 e 16 °. O subsequente aumento na concentração do metal (curva c) leva à conversão total da magadeíta às outras fases, ilerita e possivelmente uma forma mais desorganizada da ilerita. Na amostra de maior concentração de alumínio (curva d) apenas a fase mais desorganizada apresenta os picos de difração de raios X.

Os difratogramas de raios X das amostras de ilerita contendo titânio em variadas quantidades são mostrados na Figura 58. O tempo de tratamento hidrotérmico utilizado foi de 6 dias (ou 144 h). verificou-se que com quantidades menores de titânio (curvas a e b) a fase formada foi a magadeíta. O aumento da concentração do alcóxido no gel reacional (curvas c e d) leva à cristalização de

ilerita. Na amostra de maior concentração de titânio (curva d) a cristalinidade da ilerita é maior.

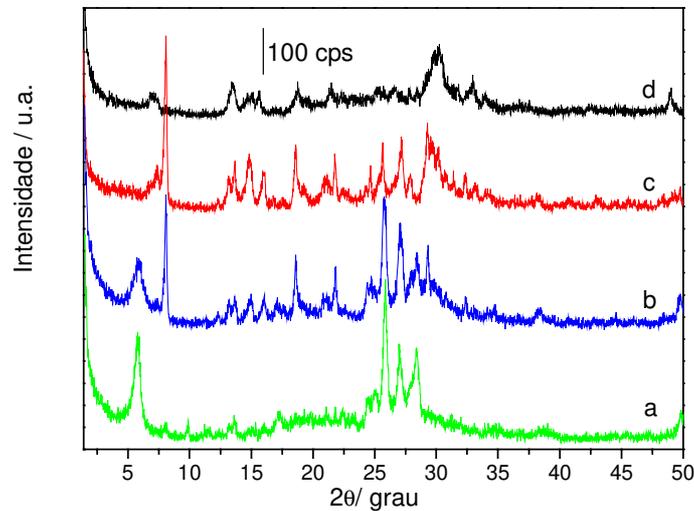


Figura 57. DRX das ileritas contendo alumínio. a) Na-Ile[Al1]-144, b) Na-Ile[Al2]-144, c) Na-Ile[Al3]-144 e d) Na-Ile[Al4]-144.

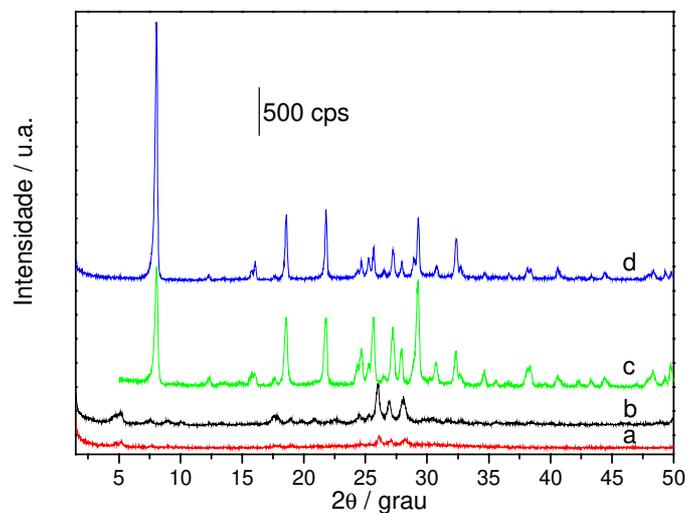


Figura 58. DRX das ileritas contendo titânio. a) Na-Ile[Ti0,2]-144, b) Na-Ile[Ti0,5]-144, c) Na-Ile[Ti1]-144 e d) Na-Ile[Ti2]-144.

Comparando com a magadeíta, a dificuldade na inserção do titânio em relação ao alumínio não é tão pronunciada para a ilerita. Em condições similares foram obtidas [Ti]-ileritas, porém, não os análogos com alumínio. Com a

magadeíta ocorre a situação inversa, sendo as amostras de aluminossilicato obtidas com mais facilidade que as de titanossilicatos. Estas relações se devem provavelmente devido à temperatura de tratamento hidrotérmico, 423 e 378 K para magadeíta e ilerita, respectivamente. Conforme discutido anteriormente, dependendo da quantidade e forma de adição de um alcóxido, este pode hidrolisar e autocondensar, formando sementes de nucleação que levam à cristalização de fases contaminantes, geralmente tridimita e cristobalita. Estas estruturas não podem ser formadas a 378 K, mesmo na presença de sementes, nas quais o titânio interfere mais intensamente que o alumínio.

Outro fator importante é relativo à espessura da lamela, mais fina na ilerita, que pode tornar mais difícil a inserção de um átomo trivalente substituindo um silício sem modificar a estrutura.

Os difratogramas de raios X das amostras de kaneíta contendo alumínio em variadas quantidades são mostrados na Figura 59.

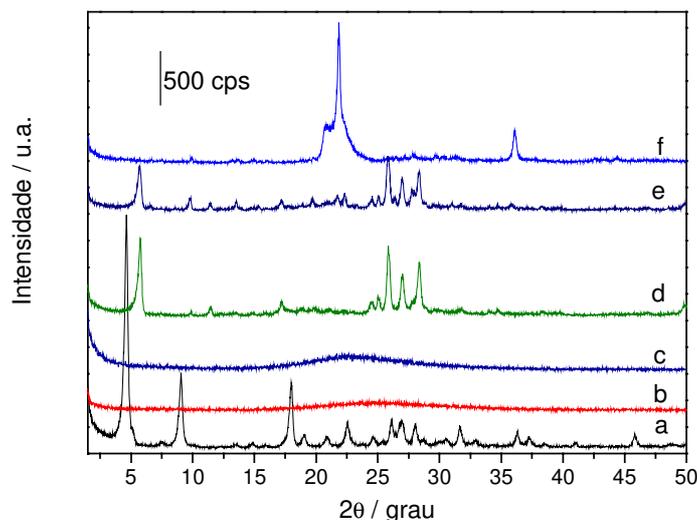


Figura 59. DRX das kaneítas contendo alumínio. a) Na-Kan[Al_{0,05}]-96, b) Na-Kan[Al_{0,2}]-96, c) Na-Kan[Al_{0,5}]-96, d) Na-Kan[Al₁]-96, e) Na-Kan[Al₂]-96 e f) Na-Kan[Al₄]-96.

O tempo de tratamento hidrotérmico utilizado foi de 4 dias (ou 96 h). A única amostra de kaneíta pura¹⁹⁴ obtida foi a Na-Kan[Al_{0,05}]-96 (curva a), que continha na mistura reacional uma quantidade bem menor de isopropóxido de alumínio em

relação às outras amostras. Com um aumento na quantidade de alumínio adicionado, os materiais sintetizados apresentaram um padrão de DRX amorfo (curvas b e c). Verificou-se que em seguida, com quantidades maiores de alumínio (curvas d e e) a fase formada foi a magadeíta, já contaminada com cristobalita no caso da amostra com 2 % do metal. O aumento da concentração do alcóxido no gel reacional para 4 % (curvas f) leva à cristalização de cristobalita e tridimita, sem sinais remanescentes de algum silicato lamelar.

c) Difração de elétrons

Com o objetivo de conseguir uma melhor resolução estrutural para a magadeíta e posteriormente para a kaneíta, foram realizados estudos com difração de elétrons em um microscópio de transmissão de alta resolução. Alguns dos difratogramas obtidos em amostras de magadeíta silícica pura e também contendo titânio e contaminada com fases mais densas são mostrados na Figura 60. Uma grande dificuldade na utilização desta técnica para estas amostras está no rápido processo de amorfização da estrutura, que se dá em poucos segundos ou em frações de segundo, dependendo do aumento que está sendo utilizado.

Os difratogramas da magadeíta orientadas em 011 e 001 respectivamente são mostrados nas Figuras 60A e 60B . Com as distâncias dos anéis e dos pontos no caso da 60A, foram calculadas as distâncias na estrutura real do silicato, que apresentou total concordância com os dados obtidos por DRX. A transformação dos pontos em anéis e o subsequente desaparecimento dos mesmos são a consequência direta do processo de amorfização e empobrece a informação obtida, dificultando a resolução completa da estrutura, bem como a dificuldade de obter difratogramas das amostras orientadas em 100 e 010. Um difratograma de partículas menos amorfizadas é mostrado na Figura 60D, porém contendo três partículas, o que gerou uma certa distorção nos pontos. Mas, de todas as formas uma melhora na informação foi obtida, de modo que se pode chegar ao mesmo modelo estrutural obtido pela combinação dos dados de DRX com RMN,¹⁰³ sendo o mais aceito atualmente.

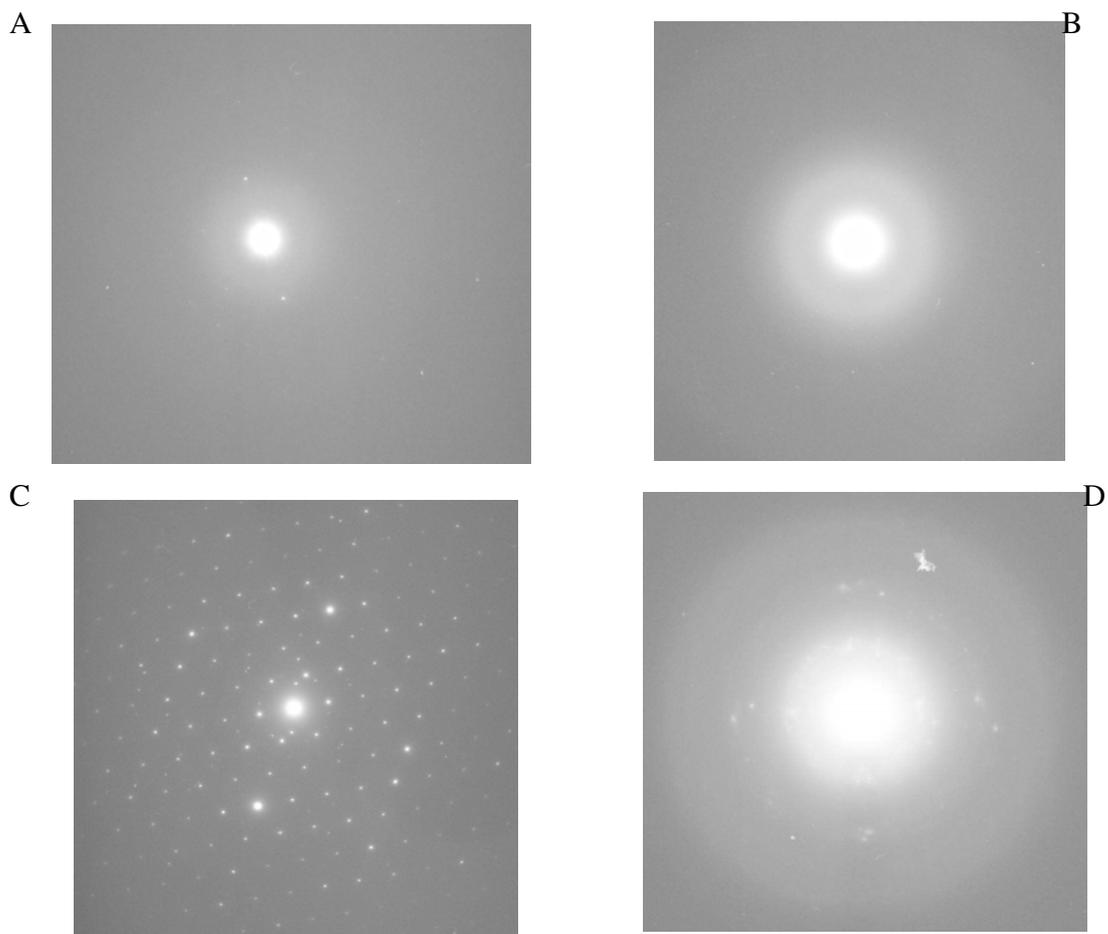


Figura 60. Difratoogramas de elétrons das amostras de magadeíta. A) Na-Mag-72 orientada em 011, B) Na-Mag-72 orientada em 001, C) Na-Mag[Ti₂]-24, D) Na-Mag-72 multi-cristais orientados em torno de 011.

Na Figura 60C temos a difração de uma partícula de tridimita, que em DRX tem seus picos normalmente sobrepostos aos de cristobalita, comprovando indubitavelmente a sua co-cristalização nas amostras contaminadas.

d) Microscopia eletrônica de transmissão

De modo a investigar aspectos estruturais e morfológicos de alguns dos materiais preparados em um aumento maior foi utilizado a microscopia eletrônica de transmissão como ferramenta para estas finalidades. A micrografia da Na-Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48 ao longo do eixo 001, na qual pode-se observar as variações de

tons de cinza em função da espessura, no caso a sobreposição não ordenada de algumas placas do silicato, conforme mostra a Figura 61a. Imagens com alta resolução (nível atômico) não foram conseguidas, pois nas condições utilizadas o feixe de elétrons amorfiza os silicatos lamelares quando é utilizado um aumento maior.

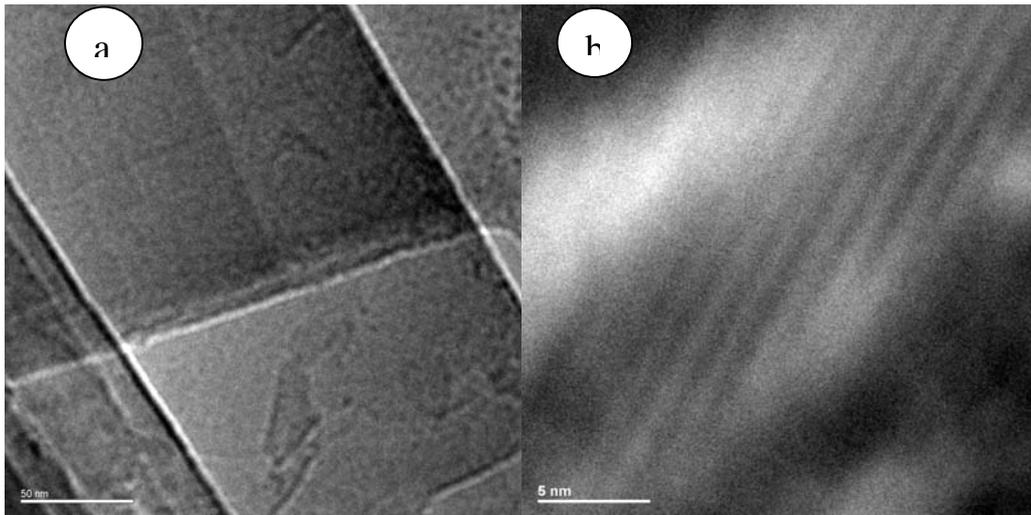


Figura 61: Imagens de TEM da amostra Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48. a) orientado em 001 e b) hk0, onde as lamelas e os espaços interlamelares são vistos como linhas pretas e brancas respectivamente.

Uma imagem de melhor resolução mostrando as lamelas do material Mag[Al₁,Ti_{0,5}]-48 é mostrada na Figura 61b. Embora a orientação da partícula não esteja perfeita, pode-se observar claramente as linhas claras e escuras alternadas, que representam os espaços interlamelares e as lamelas propriamente ditas. O espaço basal das amostras observado por TEM é de 1,5 nm, em concordância com os resultados obtidos por DRX.

e) Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais sintetizados foi estudada com imagens de elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura. Algumas

micrografias representativas dos diversos materiais obtidos são mostradas na Figura 62.

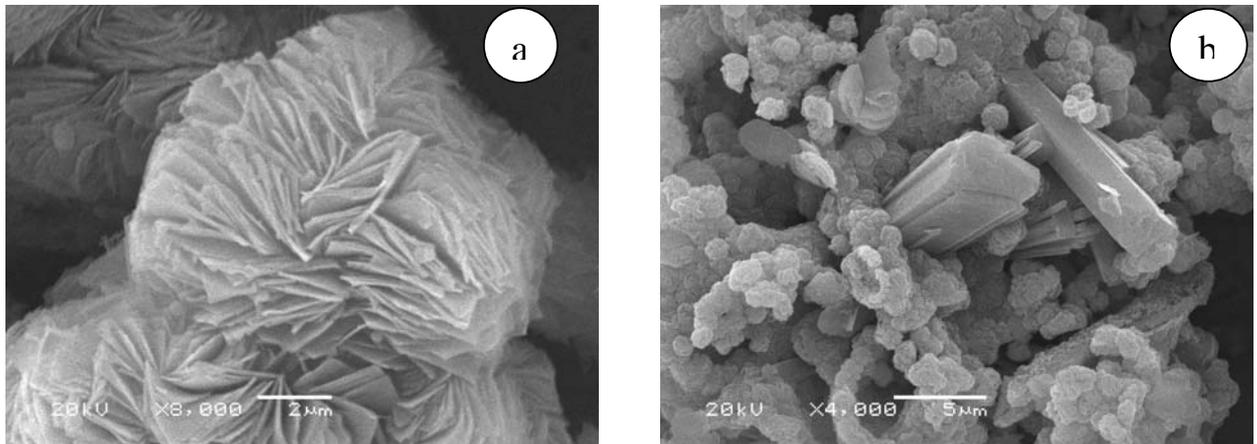


Figura 62: Imagens de SEM das amostras a) Mag[Al1,Ti0,5]-48 e b) Mag[Al1,Ti0,5]-72.

Muitos trabalhos na literatura já relataram a morfologia dos silicatos lamelares cristalinos.¹⁸¹⁻¹⁸³ A análise destes trabalhos, bem como dos nossos resultados mostra que o hábito apresentado por estes materiais são bem semelhantes, um agregado de pacas de silicatos que formam particulados esferóides, ou combinados destes que são formados a partir de diversos mecanismos de agregação inclusive pela repulsão das camadas expostas. A Figura 62a ilustra bem a morfologia geral desta classe de materiais. Características como o comprimento ou a espessura das placas, o formato de suas extremidades, a curvatura de cada partícula e a forma de agregação entre elas variam um pouco de uma estrutura para outra, porém, também variam dentro da própria estrutura, dependendo do método de preparação e principalmente de modificações superficiais.

As imagens mostradas na Figura 62 ilustram as diferentes morfologias observadas durante o trabalho. Em amostra contaminadas sempre observou-se a presença das distintas fases, entretanto as amostras classificadas como puras e com alta cristalinidade pelo DRX não apresentaram outros cristais além dos silicatos lamelares de interesse, indicando a ausência de contaminações.

A Figura 62a é referente à Mag[Al1,Ti0,5]-48, que não apresentou contaminações no DRX (Figura 40). O perfil apresentado é típico da magadeíta¹⁸¹ e não variou consideravelmente em relação às amostras de magadeíta silícica, com alumínio ou com titânio apenas. Em geral as placas apresentam dimensões entre 1,7 e 3,5 µm e de 70 a 130 nm de espessura, tem uma flexibilidade razoável e se aglomeram em particulados da ordem de dezenas de micrômetros.

Uma típica amostra de magadeíta contaminada é mostrada na Figura 62b, no caso a amostra Mag[Al1,Ti0,5]-72. Nesta imagem podemos observar os cristais de cristobalita, de dimensões bem maiores em conjunto com pequenos (1-3 µm) cristalitos de tridimita e magadeíta.

Pode-se observar uma diferença entre a morfologia da ilerita (Na-Ile-216) em relação às amostras de magadeíta preparadas pelo presente método na Figura 63a. Esta diferença mais pronunciada entre os dois materiais está na disposição mais defasada das placas de ilerita em relação às de magadeíta. Já no caso de amostras com titânio na Figura 63b é observado a presença de domínios nos quais as placas estão mais desagregadas, porém, nestas amostras também foi observado a morfologia típica desta classe de silicatos.

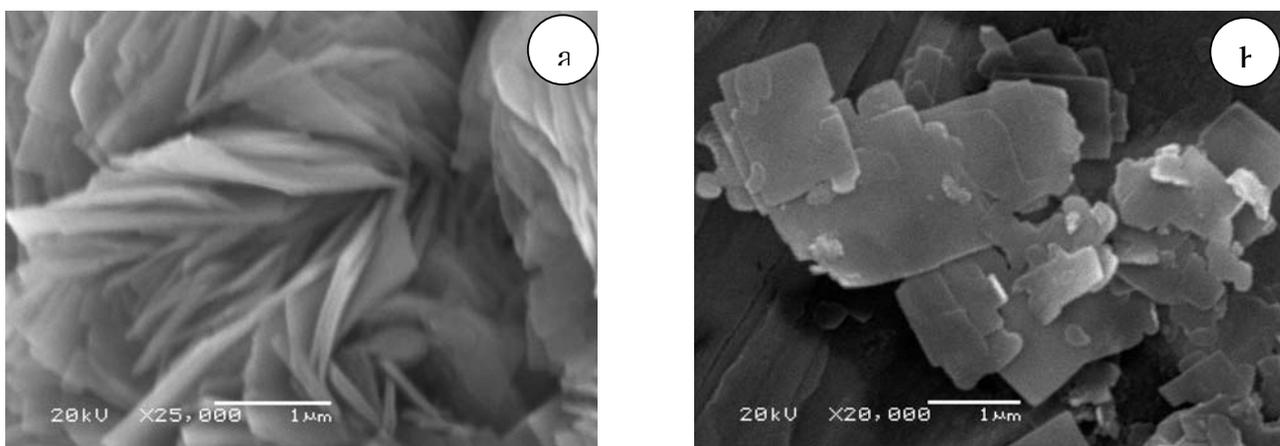


Figura 63: Micrografias de SEM das amostras a) Na-Ile-216 e b) Na-Ile[Ti0,5]-216.

Conforme observado por DRX, as amostras obtidas de kaneíta em sua grande maioria apresentaram contaminações e em alguns casos a cristalização converteu o silicato totalmente (ou quase) a tridimita e critobalita. A Figura 64a

mostra a micrografia da amostra Na-Kan[Ti]-48, na qual observam-se placas de duas ordens distintas de tamanho, possivelmente magadeíta (menor) e kaneíta (maior), além de outros cristaltos menores, semelhantes a prismas hexagonais finos, que devem ser cristais de tridimita ou mesmo de magadeíta. Os detalhes de um conjunto de partículas de tridimita contidas na amostra Na-Kan-144, que segundo o DRX possui um alto teor de tridimita, é visto na Figura 64b.

A concordância entre o número e o tipo de fases observadas por DRX e por SEM foi altíssima, com os resultados de uma técnica ajudando no entendimento dos dados obtidos pela outra.

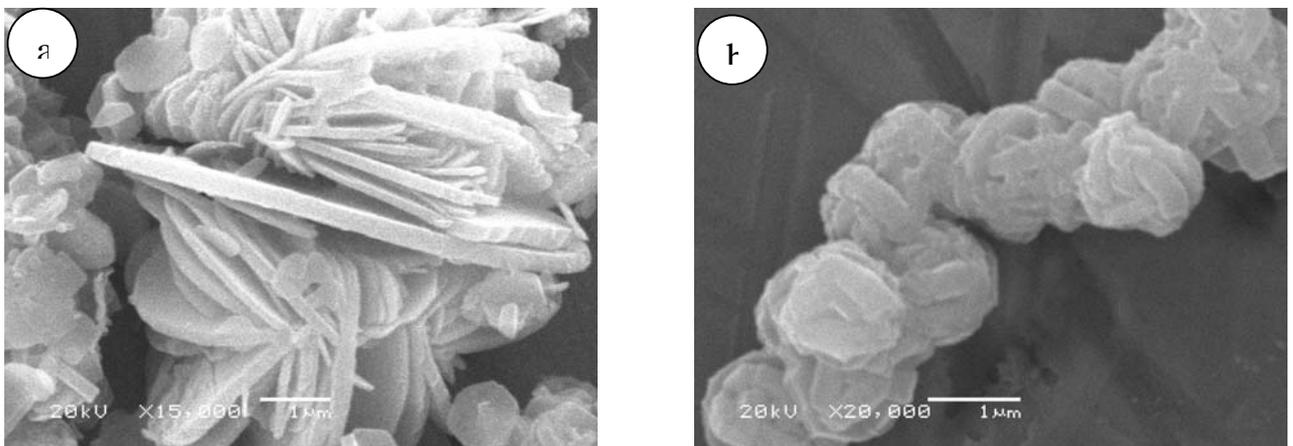


Figura 64: Imagens de SEM das amostras a) Na-Kan[Ti]-48 e b) Na-Kan-144.

4.3 Incorporação dos metais na estrutura silícica

a) Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{27}Al

Os espectros de ^{27}Al NMR para as amostras de aluminossilicatos lamelares estão mostrados na Figura 65.

A análise da curva a de Na-[Al]Magadeíta da Figura 65 mostra a presença de um sinal em 51 ppm e outro em 1 ppm. O primeiro é referente ao alumínio em coordenação tetraédrica e o segundo a uma coordenação octaédrica. O perfil deste espectro é semelhante ao de zeólitas com pré-fase lamelar, como a ferrierita e o MCM-22, com dois sítios de alumínio estrutural.¹⁹⁵ Quando se analisam as

curvas b e c da Na-[Al]Magadeíta notamos que elas também apresentam uma ligeira mudança para menores valores de deslocamento químico, oriundo da interação entre as lamelas após a contração do espaço interlamelar. As variações nas linhas base por volta de 100 ppm são referentes à bandas laterais do pico localizado em ~51 ppm. Com base nestes resultados, pode-se confirmar que o alumínio foi de fato incorporado na estrutura da lamela.

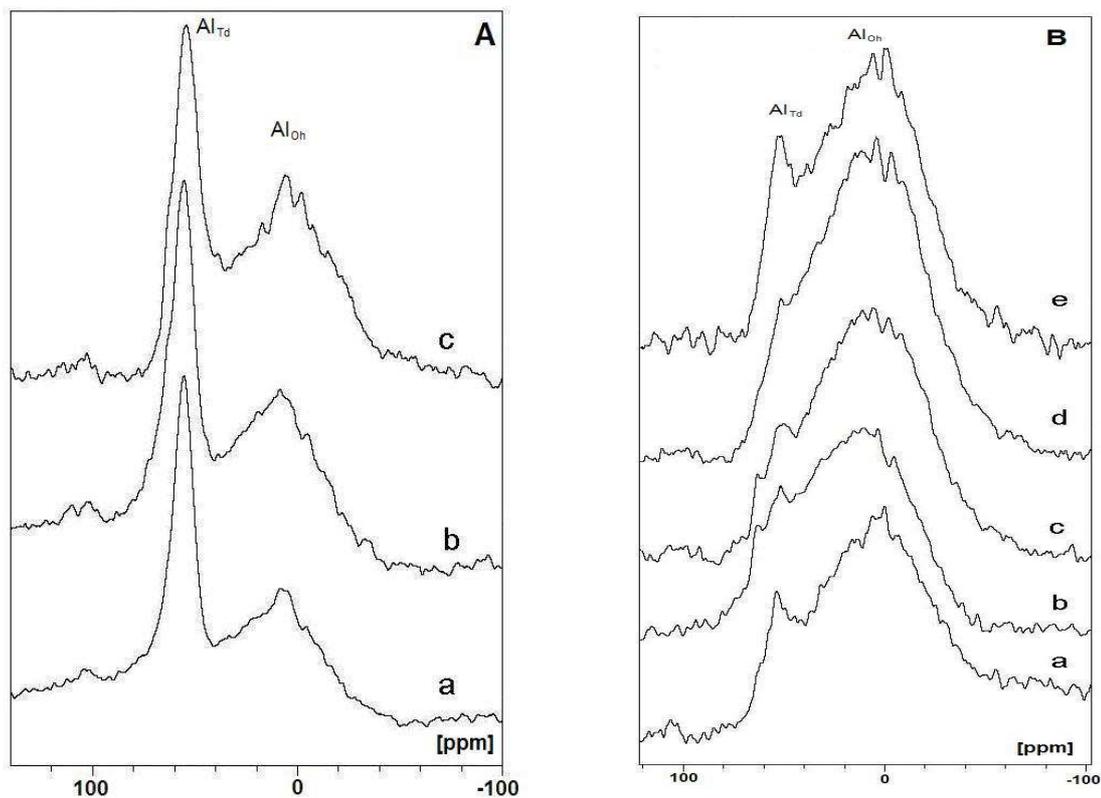


Figura 65. Espectros de ^{27}Al RMN: A) amostras de Na-[Al]Magadeíta, a) Na-Mag[Al₂]-24, b) Na-Mag[Al₂]-36, c) Na-Mag[Al₂]-48, e B) amostras de Na-[TiAl]Magadeíta, a) Na-Mag[Ti_{0,5}]-12, b) Na-Mag[Ti_{0,5}]-24, c) Na-Mag[Ti_{0,5}]-30, d) Na-Mag[Ti_{0,5}]-36, e) Na-Mag[Ti_{0,5}]-48.

O sinal de alumínio octaédrico pode ser atribuído à presença de íons alumínio localizados no espaço interlamelar, como contraíons ou pares iônicos, ou ainda como íons alumínio estruturais com quatro ligações –OSi e duas moléculas de água coordenadas.

Com relação à presença separada dos deslocamentos químicos referentes às espécies tetra- e hexa-coordenadas nas outras amostras, como mostrado na Figura 66, observam-se um bom grau de similaridade com a Na-[Al]Kaneíta, que apresenta uma quantidade relativa maior de sítios tetraédricos e com a Na-[Al]Ilerita, que por sua vez apresenta uma quantidade maior de sítios octaédricos, quando comparadas com as outras estruturas. Em todos estes casos os resultados indicam uma boa incorporação do alumínio na estrutura silícica. Os espectros foram todos obtidos em condições idênticas.

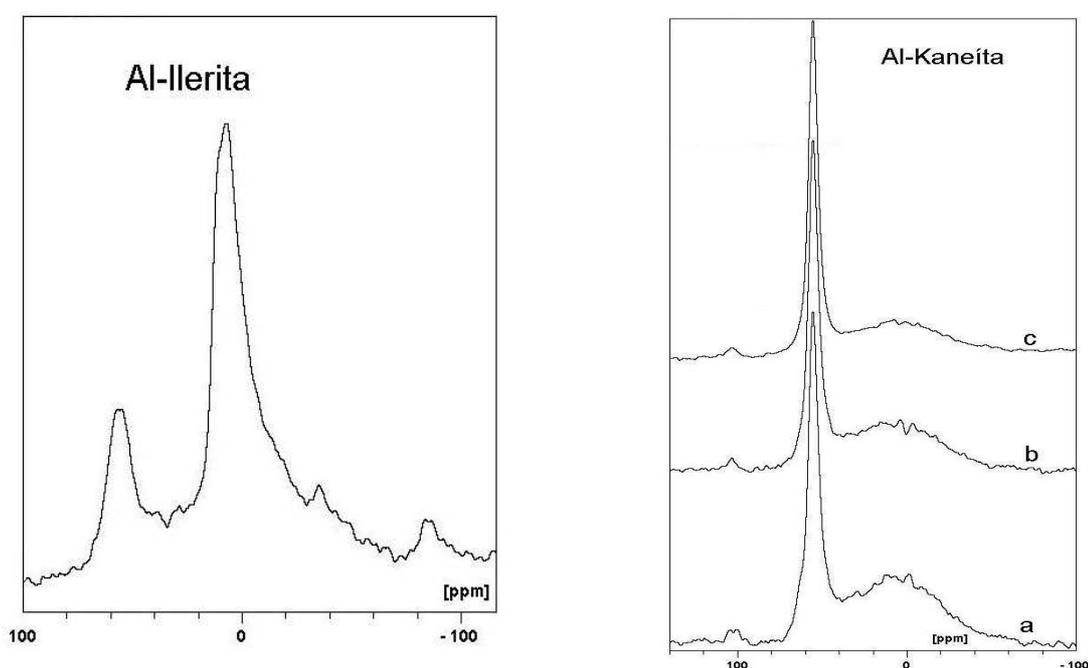


Figura 66. Espectros de ^{27}Al RMN das amostra de Na-[Al]Ilerita, Na-Ile[Al₂]-216 e de Na-[Al]Kaneíta: a) Na-Kan[Al_{0,05}]-96, b) Na-Kan[Al_{0,2}]-96, c) Na-Kan[Al_{0,5}]-96.

Apenas as amostras Na-[TiAl]Magadeíta sintetizadas com a adição do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ antes do $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ apresentaram um perfil dos espectros mais distintos dos outros materiais, apresentando um sinal em aproximadamente 0 ppm (Al octaédrico) bem mais largo que os observados nos outros materiais, o que indica que apenas parte do alumínio foi incorporado. Porém, sinais em torno de 53 ppm

(Al tetraédrico) também são observados, indicando que parte do alumínio foi incorporada à estrutura lamelar cristalina da magadeíta em um sítio tetraédrico, e deve estar localizado em diferentes sítios hidratados em posições mais externas das lamelas ou cristalizado sob outra forma, no caso de materiais que contenham outras fases, conforme as curvas d e e da Figura 65.

b) Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si

Os espectros de RMN ^{29}Si desacoplado com rotação no ângulo mágico (HPDEC MAS) das magadeítas pura e contendo os metais são mostradas na Figura 67.

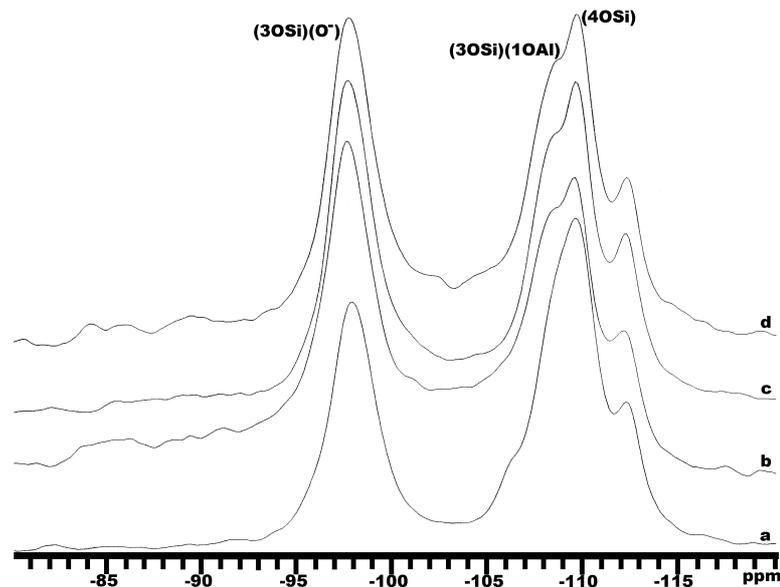


Figura 67. Espectros de RMN ^{29}Si de amostra de: a) Na-Mag-72, b) Na-[Al1]Mag-24, c) Na-[Ti0,5]-24 e d) Na-[Al1,Ti0,5]Mag-24.

O espectro da magadeíta silícica pura, mostrado na curva a, apresenta três sinais Q^4 e um Q^3 , em -112,6 ppm, -109,9 ppm, um ombro em -106 ppm e -98,1 ppm do TMS, respectivamente. Nos espectros das magadeítas modificadas com metais temos os sinais Q^4 em -112 e -109 ppm e o sinal Q^3 aparece em -97 ppm, o que está relacionado com criação de defeitos gerados por grupos silanóis

decorrentes da substituição isomórfica de alumínio ou titânio pelo silício na rede cristalina, fato que também concorda com o aumento da razão Q^3/Q^4 .

Para as amostras contendo metais, foi observado um novo sinal em -108 ppm, que está relacionado à presença de heteroátomos na estrutura. Este sinal já foi observado para a kanemita,¹⁹⁵ e nestes casos não se observam mais o sinal em -106 ppm da curva a.

c) Espectroscopias de refletância difusa no UV-Vis e de absorção no infravermelho

De modo a caracterizar a forma de inserção do titânio na estrutura silícica distintas técnicas foram utilizadas. Os espectros de ultra-violeta com refletância difusa, e também na região do infravermelho de amostras de magadeíta contendo titânio são mostrados nas Figuras 68 e 69.

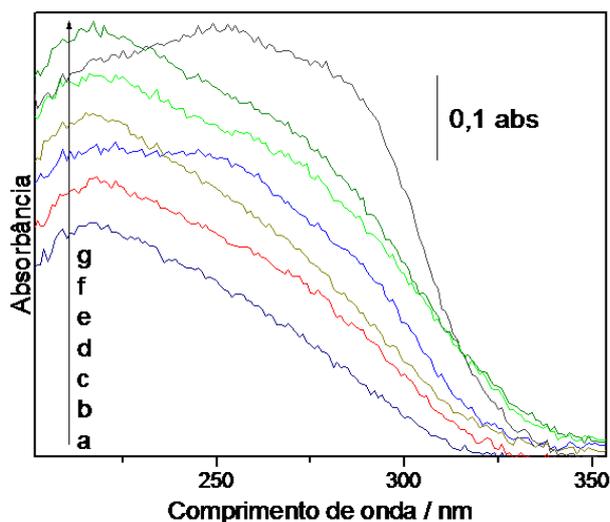


Figura 68. Espectros de DRS UV-Vis das amostras: a) Na-Mag[Ti_{0,5}Al₁]-18, b) Na-Mag[Ti_{0,5}Al₁]-24, c) Na-Mag[Ti₁]-24, d) Na-Mag[Ti_{0,5}Al₁]-48, e) H-Mag[Ti_{0,5}Al₁]-24, f) Na-Mag[Ti_{0,5}Al₁]-60 e g) Na-Mag[Ti_{0,5}Al₁]-72.

Os espectros de UV-Vis do TiO₂ apresentam sinais em 251 e 279 nm, variando as intensidades conforme a fase, amorfa, anatásia, rutilo ou brokita.¹⁹⁶ Porém, se está amorfo as intensidades estão consideravelmente diminuídas, o

que dificulta sua distinção em reação ao titânio inserido na estrutura silícica. Logo, das amostras mostradas apenas a Na-Mag[Ti0,5,Al1]-72 com certeza possui TiO₂ em sua composição. Esta amostra possui um tempo de cristalização maior, bem como está contaminada com fases silícicas mais densas, conforme mostrado anteriormente.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho ajuda a refinar um pouco esta análise. Conforme mostra a Figura 69 A banda em 960 cm⁻¹ é atribuída à vibração Ti-O-Si,¹⁹⁷ um indicativo mais forte sobre a inserção do titânio na estrutura silícica. Dentre as amostras analisadas observou-se a presença desta banda em quase todos os espectros, diminuindo a intensidade com o aumento do tempo de cristalização, de modo que verificou-se que na amostra Na-Mag[Ti0,5,Al1]-60 provavelmente o titânio não está na estrutura silícica. Uma limitação desta técnica é que como a concentração de titânio não é muito grande e a banda T-O-T em 1100 cm⁻¹ é muito intensa, a visualização da banda em 960 cm⁻¹ fica prejudicada, além disso a verificação de distintas espécies do metal na mesma amostra não pode ser comprovada por esta técnica.

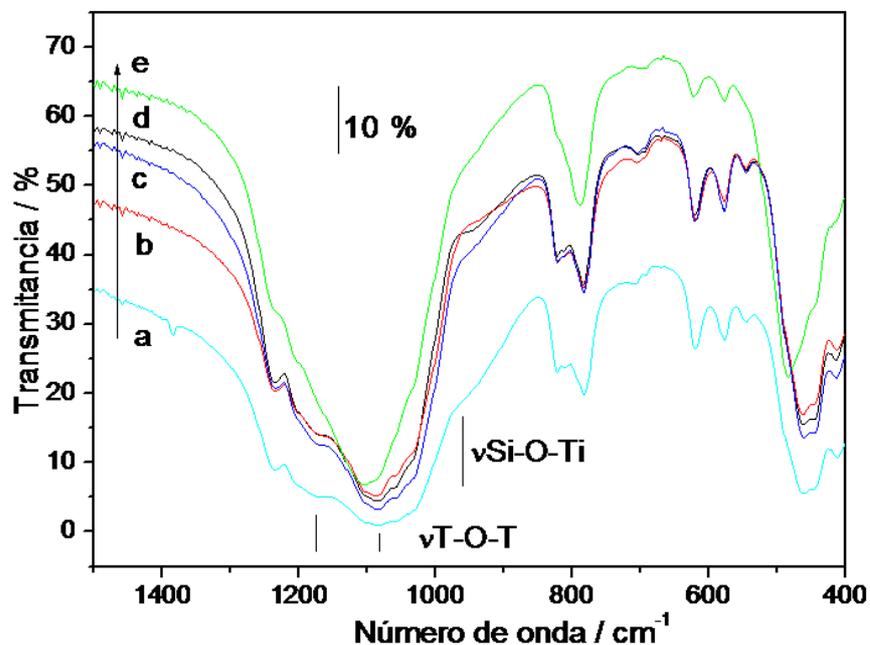


Figura 69. Espectros de IV: a) NaH-Mag[Ti1]-24, b) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-24, c) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-36, d) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-48 e e) Na-Mag[Ti0,5,Al1]-60.

d) Espectroscopia de fotoelétrons

Com o intento de se comprovar a presença de titânio tetraédrico nos materiais obtidos, medidas de XPS de algumas amostras selecionadas foram realizadas e são mostradas na Figura 70.

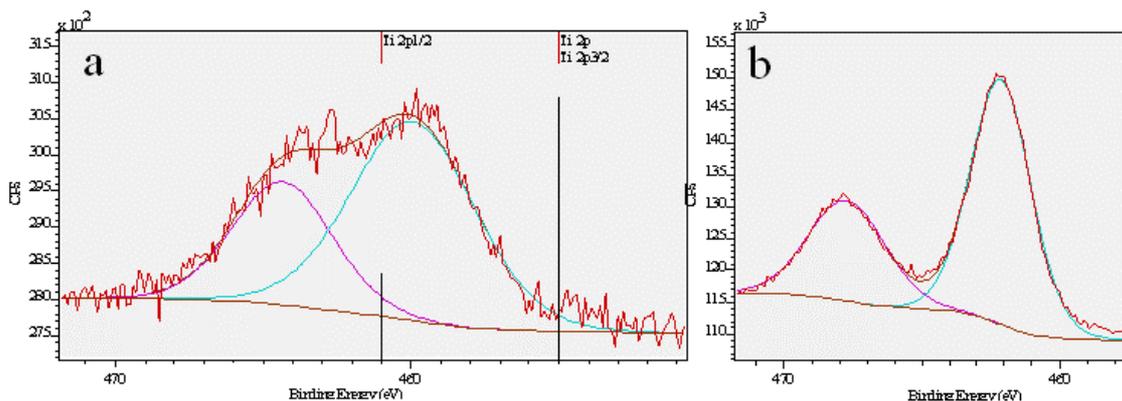


Figura 70. Espectros de XPS de amostras TiAl-Magadeíta com **a)** baixo (Mag[Al1,Ti0,5]-36) e **b)** alto teor de titânio (Mag[Ti0,5,Al1]-72).

O espectro da amostra Mag[Ti0,5,Al1]-72 apresenta o perfil mais observado para o TiO_2 , em concordância com os resultados observados nas outras técnicas.¹⁹⁸ Para a amostra com menor teor de titânio, Na-Mag[Al1,Ti0,5]-36 observou-se um perfil bem distinto, que atribuímos a uma espécie tetraédrica, visto que suas energias não se assemelham às espécies octaédricas.¹⁹⁹

Com a combinação de resultados obtidos por essas técnicas, consideramos que nas amostras com baixo teor de titânio, a inserção do metal na rede cristalina da magadeíta foi obtida com sucesso. Em amostras com quantidades maiores do metal foi favorecida a sua segregação e conseqüente formação do TiO_2 .

4.4 Pilarizações

Aqui serão descritas as pilarizações realizadas nas amostras de magadeíta e ilerita com o dióxido de titânio. Inicialmente foram realizadas apenas pilarizações com processos a temperatura ambiente, exceto na etapa de calcinação. Em

seguida o método com refluxo também foi utilizado, visto que em temperatura ambiente, geralmente as amostras colapsavam posteriormente durante a calcinação.

Os difratogramas de raios X do sistema de pilarização da H-Ilerita com octilamina à temperatura ambiente estão mostrados na Figura 71. Após a intercalação do octossilicato com octilamina e subsequente adição do alcóxido, (curva c) verificou-se que o pico referente ao espaçamento basal deslocou-se para $8,81^\circ$, que indica que houve a entrada da amina no espaço entre as lamelas, porém em quantidade insuficiente para aumentar o espaçamento interlamelar em relação à matriz sódica original.

A temperatura utilizada no processo de calcinação foi alta demais para este material, o que acarretou no colapso das lamelas e conseqüente formação de uma estrutura mais densa (curva d).

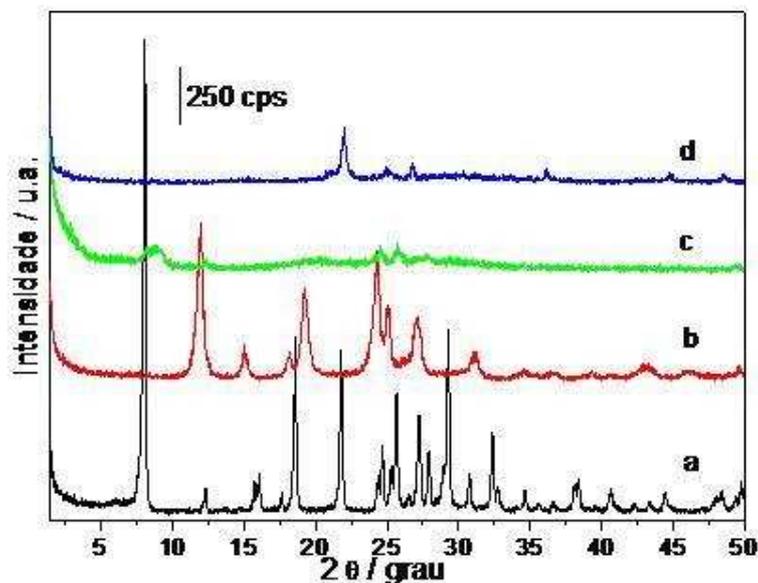


Figura 71: DRX da a) Na-Ile-216, b) H-Ile-216, c) Ti-octilamônio-Ile-216 e d) Ti-Pil-Ile-216 a 973 K.

As curvas de TG e DTG da amostra Ti-Octilamônio-Ile-216 estão mostradas na Figura 72. A primeira perda de massa (dois primeiros picos no DTG) é

referente à água adsorvida e a segunda perda massa é referente à decomposição da octilamina, que corresponde a cerca de 16 % em massa do material.

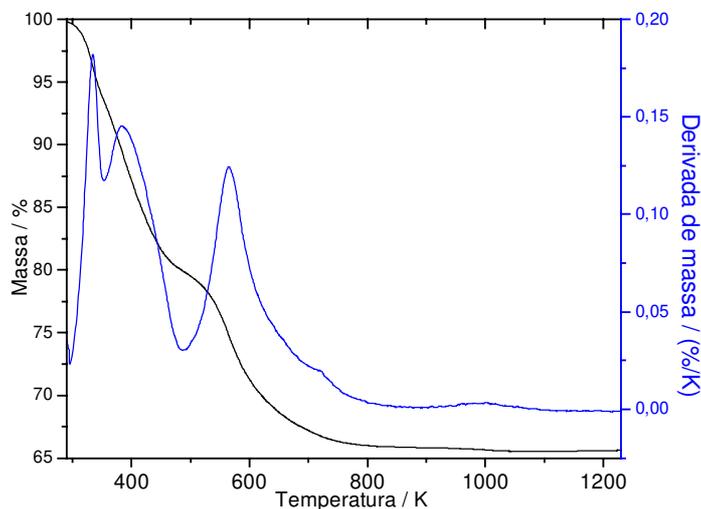


Figura 72: TG e DTG da Ti-octilamônio-Ile-216.

Nas pilarizações realizadas, dependendo das condições utilizadas, diferentes graus de intercalação, bem como a inserção dos precursores de titânio ocorrem em variados graus de ordenação. Alguns destes resultados são mostrados a seguir.

Os difratogramas de raios X de algumas amostras de Na-Ilerita contendo ou não titânio, pilarizadas ou apenas com distintos agentes espaçadores preparadas pelo método direto à temperatura ambiente são mostrados nas Figuras 73 e 74. Observou-se que a utilização do CTAB nestas condições leva a resultados similares para a ilerita com ou sem titânio em sua estrutura (curvas a da Figura 73), uma mistura de materiais intercalados em dois graus distintos e ilerita não intercalada, conforme indicam os três primeiros picos a baixo ângulo, correspondentes às distâncias de 1,1; 1,5 e 2,9 nm. Com a adição direta do isopropóxido de titânio, ocorre uma grande desestruturação das lamelas, isto pode ser verificado pelo desaparecimento quase total dos picos referentes às distâncias basais, bem como pela mudança dos picos a médio ângulo, o que significa uma

considerável esfoliação do material lamelar ou até mesmo alguma perda de estrutura interna de cada lamela.

Utilizando as aminas lineares como agente espaçador nessas condições, observou-se que as intercalações ocorreram de modo não homogêneo, no caso da ilerita silícica, ou não ocorreu, no caso da ilerita contendo titânio. O que pode ser verificado pela presença dos picos em baixo ângulo, que indicam distâncias de 1,0; 1,7 e 3,1 nm. Dois principais fatores explicam o porquê dessa intercalação incompleta: primeiramente há um equilíbrio entre a quantidade de moléculas intercalantes dentro e fora do material lamelar, que com as quantidades utilizadas à temperatura ambiente não levam à intercalação em todas as partículas de ilerita. Outro motivo que leva à obtenção de um material desorganizado é a adição do alcóxido de forma direta, que em um pH neutro ou básico, tende a hidrolisar e a condensar muito rapidamente, o que leva a uma inserção desordenada de partículas de TiO_2 nos espaços interlamelares e na superfície das lamelas da ilerita em vez da formação de pilares regulares.

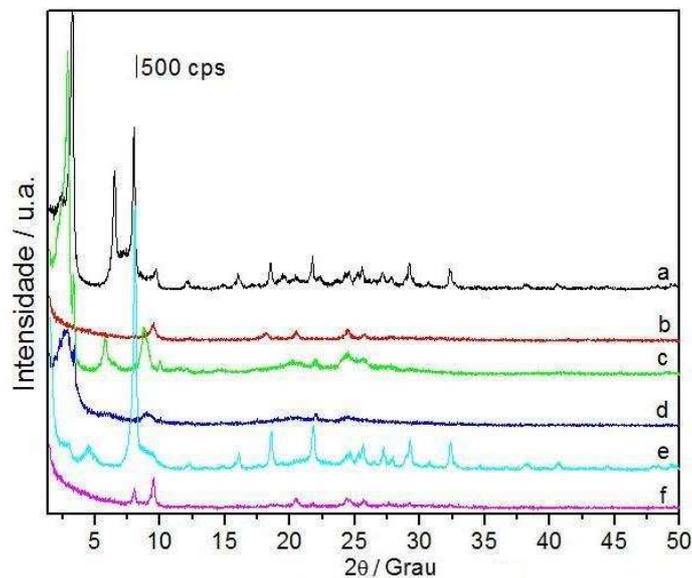


Figura 73. DRX das amostras Na-Ilerita intercalada com: a) CTAB; b) CTAB e pilarizada; c) octilamina; d) octilamina e pilarizada; e) octadecilamina e f) octadecilamina e pilarizada.

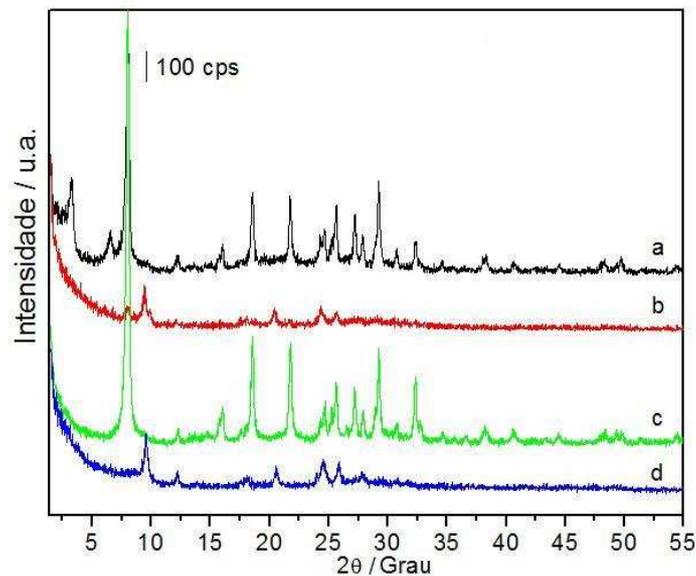


Figura 74. DRX das amostras Na-[Ti]illerita intercalada com: a) CTAB; b) CTAB e pilarizada; c) octilamina; d) octilamina e pilarizada.

Os difratogramas de raios X de amostras de magadeíta pilarizadas pelo mesmo método utilizado com a ilerita e também usando o acetilacetato (ACAC) como agente peptizante do alcóxido de titânio são mostrados nas Figuras 75 e 76.

Para as amostras de magadeíta pilarizadas com a adição direta do alcóxido, subsequente à adição dos agentes espaçadores, observou-se um comportamento bastante similar ao da ilerita, ou seja, intercalações incompletas ou com distintas formas de intercalação, que visualizamos pelos picos em baixo ângulo.

A utilização do ACAC como agente peptizante leva à formação de materiais mais homogêneos, embora uma pequena parte do material lamelar continue na forma não intercalada, conforme podemos verificar pelos picos em 2θ 6,7°. Para cada amostra de magadeíta observa-se que a intensidade é inversamente proporcional à resolução dos sinais em ângulos com valores intermediários, fato comumente observado em processos de pilarização, onde há rotação ou inclinação de uma lamela em relação a outra. Este grau de intercalação está diretamente relacionado com a carga residual presente em cada lamela, que por composição seguem a ordem $\text{TiSiO} < \text{SiO} < \text{AlTiSiO} < \text{AlSiO}$.

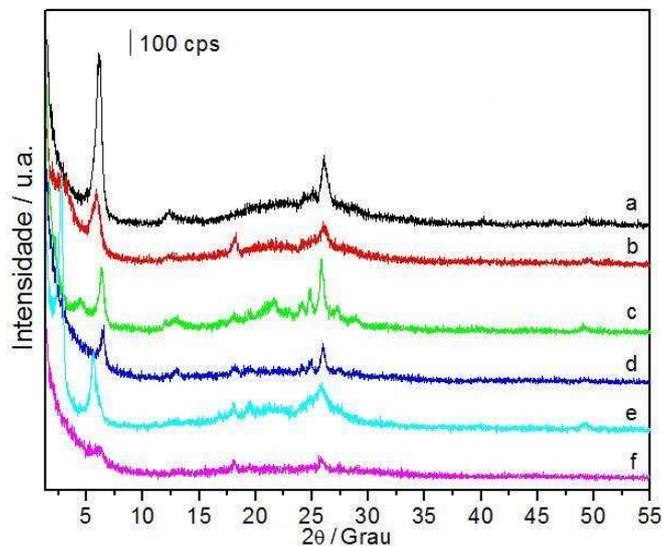


Figura 75. DRX das amostras Na-[Ti]Magadeíta intercalada com: a) CTAB; b) CTAB e pilarizada; c) octilamina; d) octilamina e pilarizada; e) octadecilamina; f) octadecilamina e pilarizada.

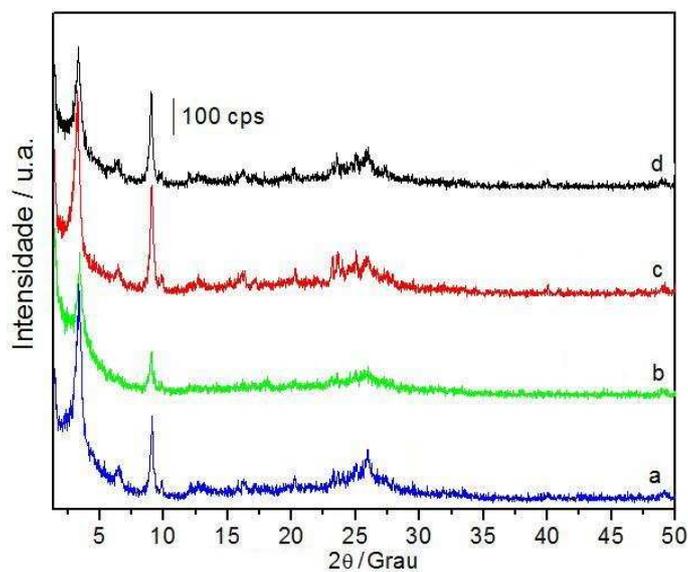


Figura 76. DRX das amostras CTA-Magadeíta pilarizada com ACAC e TiO_2 : a) Na-Mag[Al1,Ti0,5]-24, b) NaH-Mag[Ti0,5]-24, c) Na-Mag[Al1]-24 e d) Na-Mag-72.

Os difratogramas de raios X de amostras de magadeíta intercaladas sob refluxo e as subseqüentes amostras pilarizadas com titânio a partir destas, também sob refluxo são mostrados nas Figuras 77 e 78.

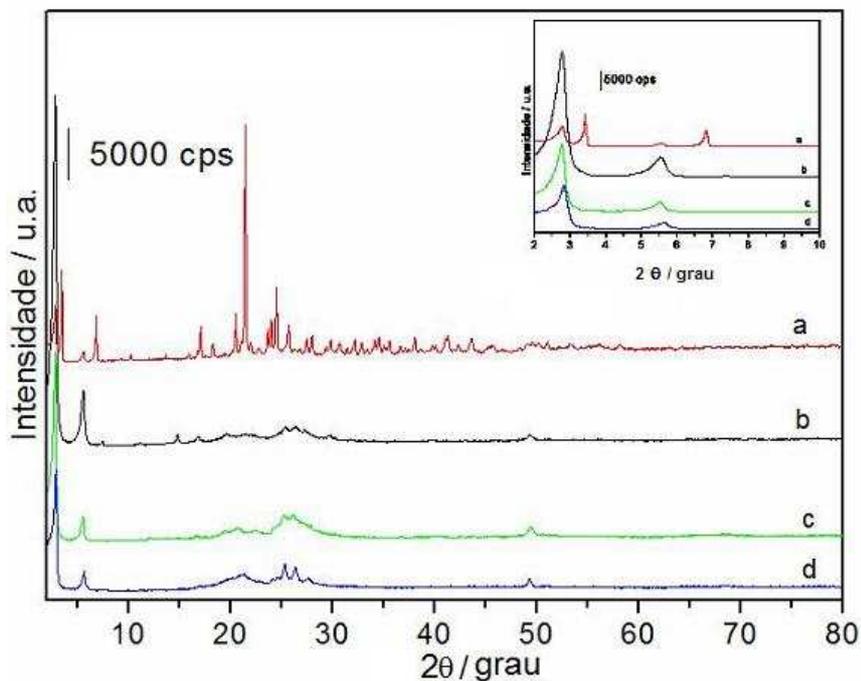


Figura 77. DRX das amostras de magadéite intercaladas: a) na presença de HCl, b) Na-Mag, c) Na-[Al]Mag e d) Na-[Ti]Mag. No canto superior direito a ampliação da região de baixo ângulo.

Exceto no caso da amostra que foi preparada em condições ácidas, curva a da Figura 77, que apresenta alguns picos a mais, temos um perfil bem similar para todas as amostras intercaladas, independente da composição da lamela. O mesmo foi observado após a pilarização propriamente dita, exceto quando uma quantidade bem maior do isopropóxido de titânio foi utilizada como na curva f da Figura 78.

Após a calcinação destes materiais algumas diferenças são ressaltadas, principalmente no caso da amostra com maior quantidade de titânio, como mostra a Figura 79, na curva f, onde pode-se observar que o aquecimento leva à formação de anatásia.

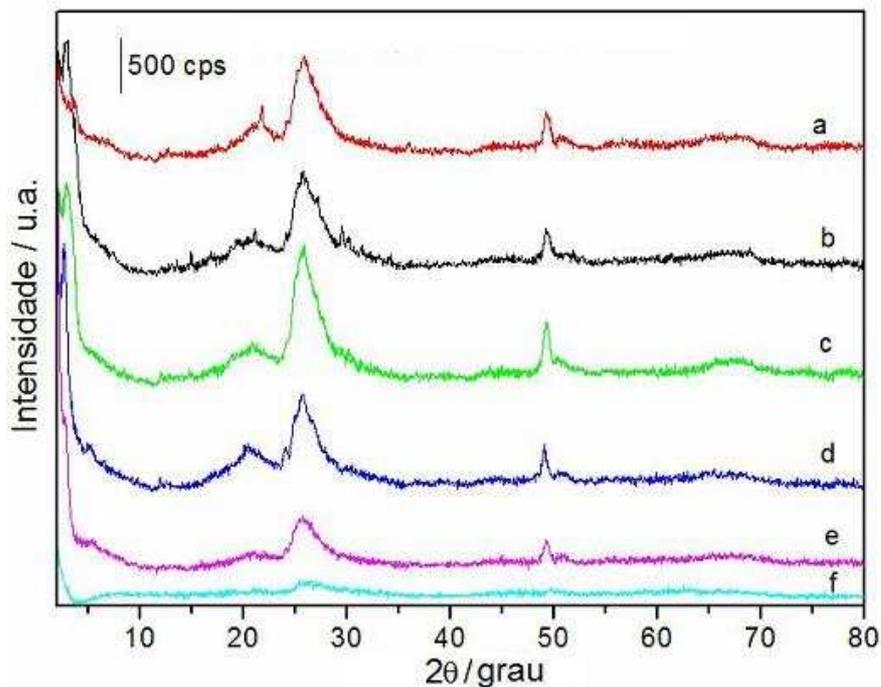


Figura 78. DRX das amostras de magadeíta pilarizadas a 1:1,5 com TiO_2 : a) na presença de HCl, b) Na-Mag, c) Na-[Al]Mag, d) Na-[Ti]Mag, e) Na-Mag 1:0,5 Ti e f) Na-Mag 1:3 Ti.

Uma grande limitação da difração de raios X na caracterização de materiais pilarizados é que apenas amostras com um altíssimo grau de organização por vários nanômetros tem seus sinais evidenciados nos difratogramas, o que geralmente não é observado para esses sistemas, logo se faz necessário o uso de técnicas mais definitivas, como a adsorção de gases a baixa temperatura, que pode descrever um sistema poroso de forma muito mais eficiente. Resultados sobre os espaços basais e obtidos das isotermas de adsorção são mostrados na Tabela 7.

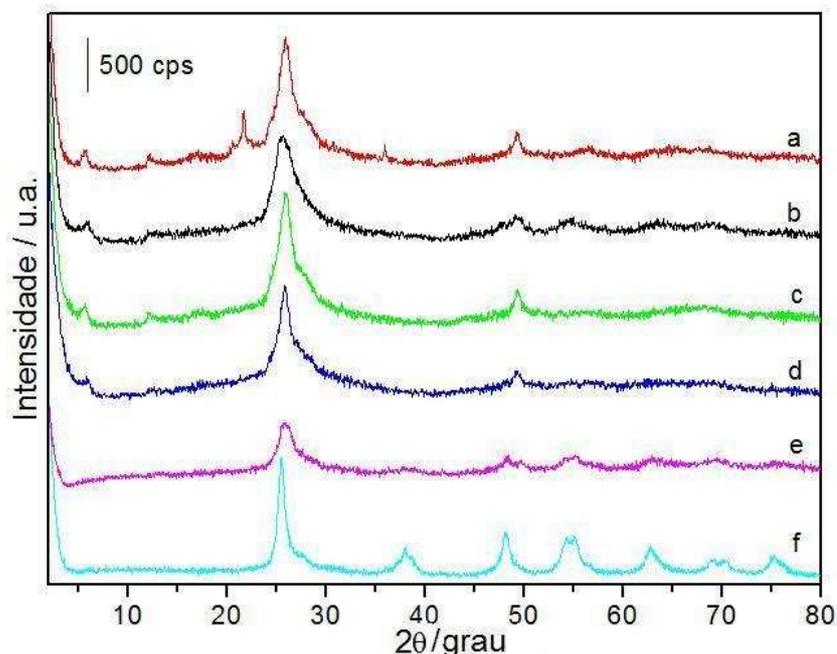


Figura 79. DRX das amostras de magadeíta pilarizadas a 1:1,5 com TiO_2 e calcinadas: a) na presença de HCl, b) Na-Mag, c) Na-[Al]Mag; d) Na-[Ti]Mag; e) Na-Mag 1:0,5 Ti e f) Na-Mag pilarizada 1:3 Ti.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio de uma amostra magadeíta pilarizada bem representativa dos resultados gerais (referente à amostra da curva b, nas Figuras 80) e sua respectiva distribuição de poros são mostradas na Figura 81. Pelo aspecto geral, inflexões da isoterma, temos um material com mesoporos e área externa predominantemente, que está comprovada na distribuição de poros, centrada em cerca de 3,7 nm.

As áreas superficiais obtidas pelos materiais lamelares variaram de 120 a 250 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, comparando com a área inicial da magadeíta cerca de 30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ nota-se um aumento considerável, porém ainda baixo, se comparado a outros sistemas pilarizados. O considerável aumento no volume de poros também é um indicativo que o processo de pilarização e formação de poros foi obtida.

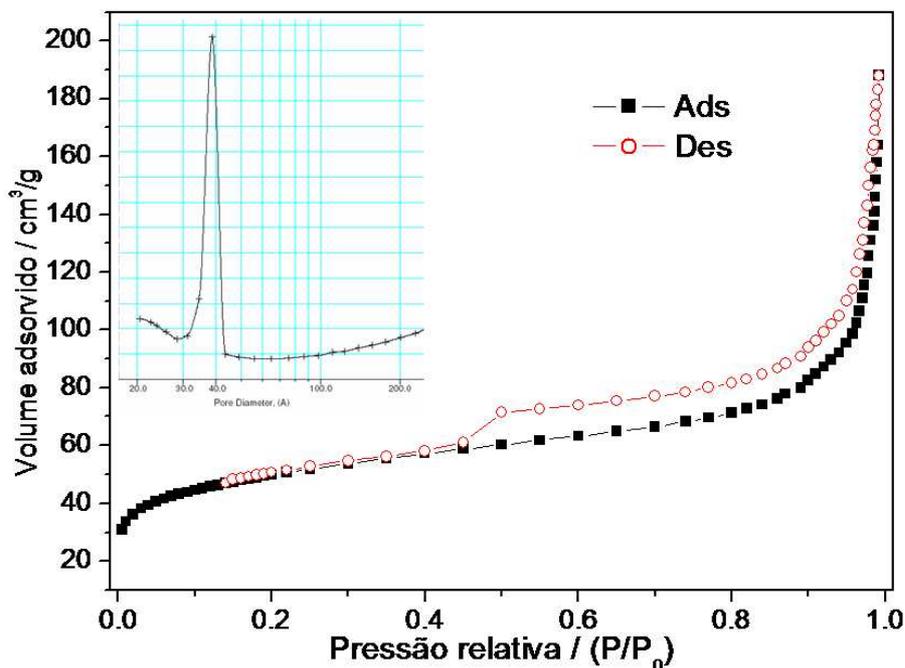


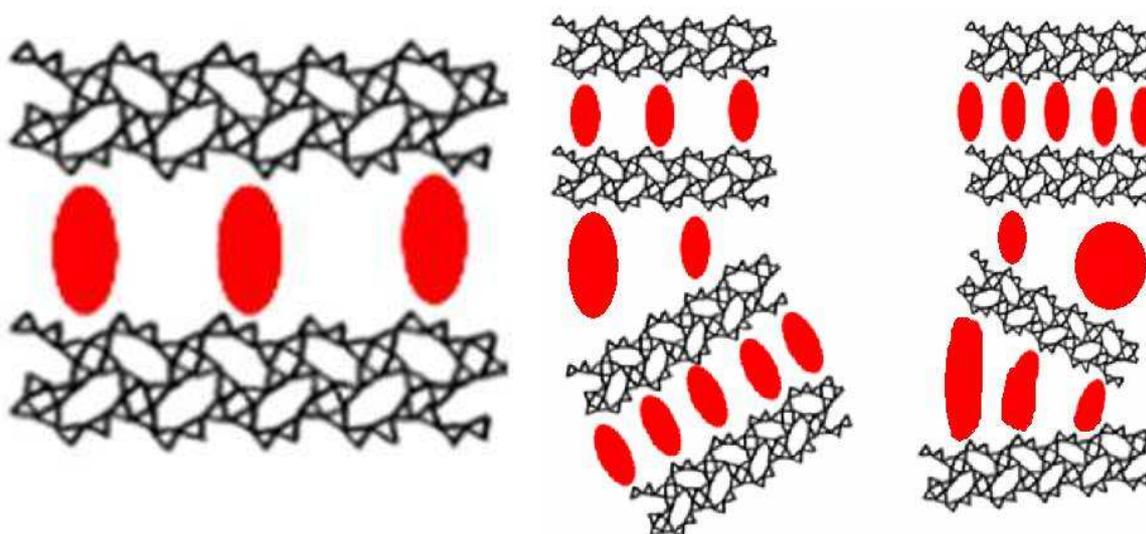
Figura 80. Adsorção de nitrogênio da amostra de magadeíta Na-Mag-72 pilarizada com TiO_2 e calcinada a 813 K.

Tabela 7. Parâmetros texturais das amostras lamelares e pilarizadas com distintas razões entre material lamelar e Ti. Distancia basal d_{001} (nm), área superficial S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e volume de poro V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

Amostra	d_{001}	S_{BET}	V_p
Na-Mag-72	1,5	31	0,12
Na-Ile-216	1,1	18	0,06
Pil Mag-72 1:1.5 Ti	3,6	169	0,29
Pil Mag-72 1:0.5 Ti	3,5	156	0,26
Pil Mag-72 1:3 Ti	3,3	121	0,22
Pil [Al]Mag-36 1:1.5 Ti	3,4	167	0,37
Pil [Ti]Mag-24 1:1.5 Ti	3,7	246	0,32
Pil ACAC-Mag-72 1:0.5 Ti	2,7	206	0,31
Pil Ile-216 1:1.5 Ti	2,7	145	0,26
Pil Ile-216 1:3 Ti	2,6	126	0,23

Comparando os dados da Tabela 7 verifica-se que o processo de pilarização na magadeíta aumenta o espaço basal das amostras em aproximadamente dois nanômetros. A amostra Pil ACAC-Mag-72 1:0.5 Ti diverge desse comportamento com um aumento menor no espaço basal, de apenas 1,2 nm. Isto é devido a distinta metodologia que não utilizou refluxo na fase de preparação. Para a ilerita foi observado um aumento médio de 1,5 nm.

A partir dos resultados obtidos verificou-se que um material perfeitamente organizado não foi obtido e sim uma estrutura pilarizada mesoporosa similar a mostrada no Esquema 5.



Esquema 5. Modelos ideais e reais das magadeítas pilarizadas.

4.5. Impregnação dos corantes

Os fotosensibilizadores trifenil-pirílio (TPP) e trifenil-tiopirílio (TPTP) foram impregnados em amostras de [Al]Mag e [Ti]Mag pilarizadas com TiO₂, Pi-[Al]Mag e Pi-[Ti]Mag respectivamente. Estas amostras foram estudadas fotofisicamente e testadas na degradação do pesticida metidation.

a) Análise elementar

De modo a caracterizar o TPTP que foi sintetizado e também quantificar o corante adsorvido nas estruturas pilarizadas, análises elementares foram realizadas e os resultados são mostrados na Tabela 8.

Os valores indicam uma razão C/S próxima a teórica, indicando um possível sucesso na síntese. Os percentuais de incorporação dos corantes nas amostras pilarizadas calculado pelo percentual de enxofre ou carbono variou entre 21 % para o TPTP-Pi-[Ti]Mag e 11 % para o TPTP-Pi-[Al]Mag.

Tabela 8. Composição das amostras analisadas por CHNS.

Amostra	% C	%H	%S
TPP	56	3,6	0,0
TPTP	47	3,3	6,6
Pi-[Al]Mag	0,25	1,0	0,0
Pi-[Ti]Mag	0,26	1,1	0,0
TPTP-Pi-[Al]Mag	7,3	1,1	0,0
TPP-Pi-[Al]Mag	9,9	1,3	0,8
TPP-Pi-[Ti]Mag	8,1	1,3	0,0
TPTP-Pi-[Ti]Mag	12	1,4	1,4

b) UV-Vis

Os espectros de DRS UV-Vis das amostras impregnadas, bem como da matriz e do corante puro são mostrados na Figura 81. Absorções características de materiais baseados em óxido de silício e titânio são observados em torno de 250 nm. As bandas referentes aos corantes orgânicos são largas estão localizadas em torno 400 nm e a intensidade e resolução do espectro é naturalmente bem maior na amostras de TPP pura.

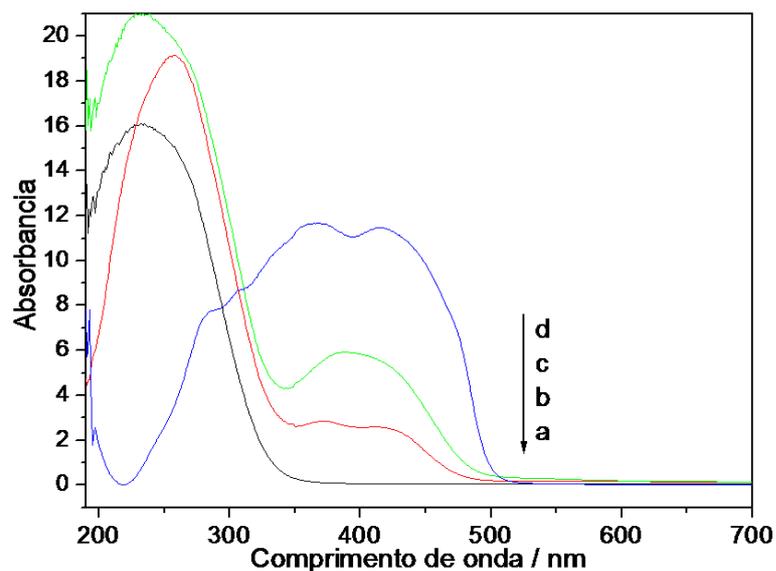


Figura 81. DRS UV-Vis das amostras: a) Pi-[Ti]Mag, b) TPP-Pi-[Ti]Mag, c) TPTP-Pi-[Ti]Mag e d) TPP em acetonitrila $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

c) Emissão

Os espectros de emissão dos materiais impregnados com TPP e TPTP são mostrados na Figura 82. As amostras contendo TPP, curvas a, b e d, foram excitadas em 370 nm e emitem entre 490 e 495 nm, variando consideravelmente a intensidade, em relativa concordância com as quantidades que foram impregnadas, tendo em consideração a uniformidade de distribuição e agregação dos corantes na matriz inorgânica e que também está relacionado com sua área superficial e ordenamento dos poros.

As amostras contendo TPTP, curvas c e e, foram excitadas em 400 nm e emitem em 510 e 525 nm, variando a intensidade de forma amena em relação as amostras contendo TPP, mas também em concordância com as quantidades que foram impregnadas e a área superficial da matriz inorgânica.

Os espectro de fluorescência das amostras Pi-[Al]Mag e TPTP-Pi-[Al]Mag são mostrados na Figura 83, bem como o espectro referente apenas a contribuição orgânica da emissão, que é obtido a partir da subtração dos outros espectros. Ao realizar esta operação a curva obtida é bastante similar ao espectro

do TPTP em solução, indicando que o corante está relativamente bem dispersado, visto que há pouca supressão de fluorescência por semelhante.

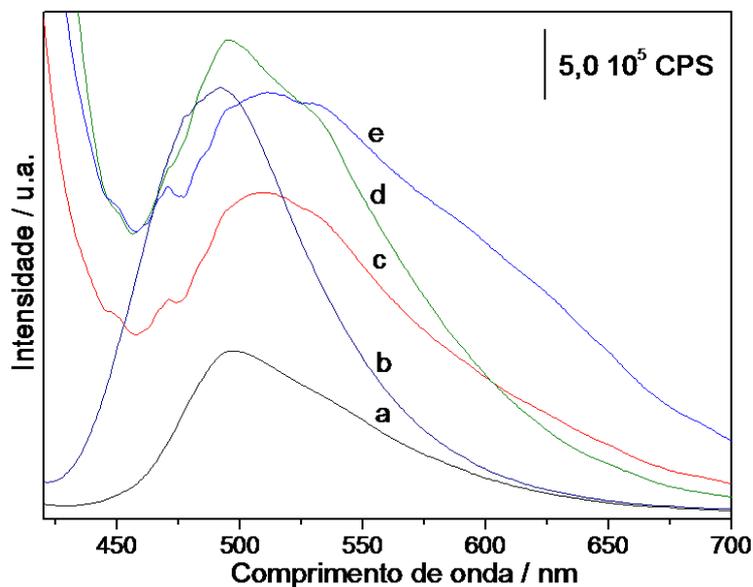


Figura 82. Espectros de emissão das amostras: a) TPP-Pi-[Al]Mag, b) TPP-Sílica gel, c) TPTP-Pi-[Al]Mag, d) TPP-Pi-[Ti]Mag e e) TPTP-Pi-[Ti]Mag. Excitação em 370 nm para os TPP e 400 nm para os TPTP.

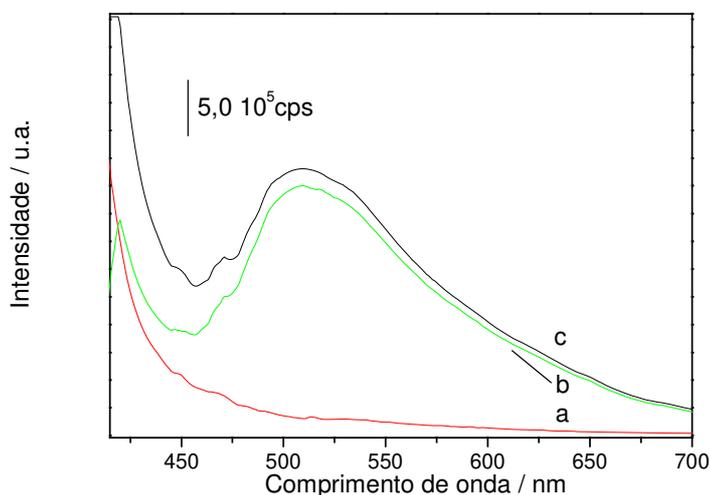


Figura 83. Espectros de emissão das amostras: a) Pi-[Al]Mag, b) espectro da TPTP-Pi-[Al]Mag subtraído a componente de espalhamento inorgânica e c) TPTP-Pi-[Al]Mag. Excitação em 400 nm.

As absorções e emissões destes materiais permitem a sua utilização em processos de fotocatalise, como está descrito adiante.

4.6. Degradação de Pesticidas

O estudo da fotodegradação do pesticida metidation, cuja espectro de absorção é mostrado na Figura 84, foi acompanhado por análise de HPLC, de modo a quantificar o biocida a cada determinado tempo de irradiação, bem como seus fotoprodutos. Na Figura 85 é mostrada a cinética de degradação do metidation utilizando distintos catalisadores em um fotoreator. O teste controle (curva a), demonstra que embora exista alguma fotodegradação direta do pesticida (sem a adição de nenhum catalisador), esta não é expressiva, menos de 9 % em 300 min.

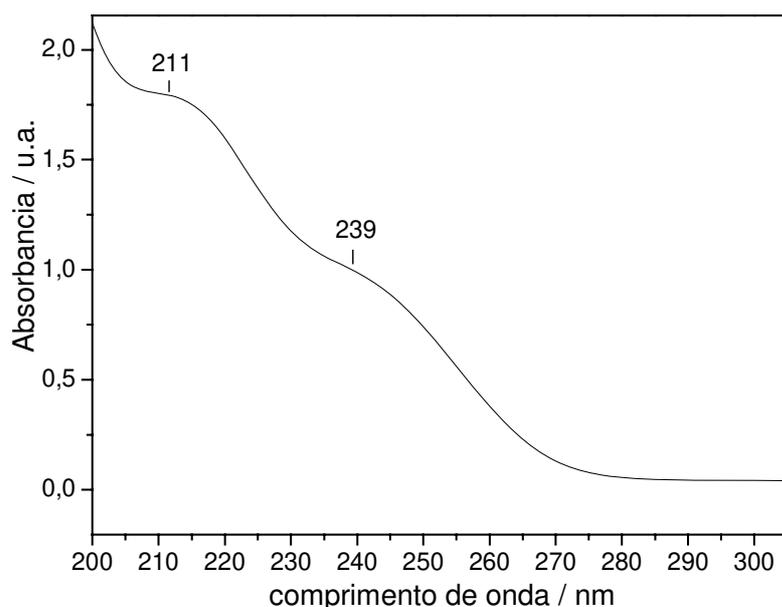


Figura 84. Espectro de absorção no UV-Vis do metidation.

Para a amostra de magadeíta pilarizada com titânio e impregnada com TPP observou-se um grau de degradação relativamente baixo, comparado com os outros fotocatalisadores, com uma degradação mais lenta, que a 180 min chega a 60 % e logo parece desativar-se.

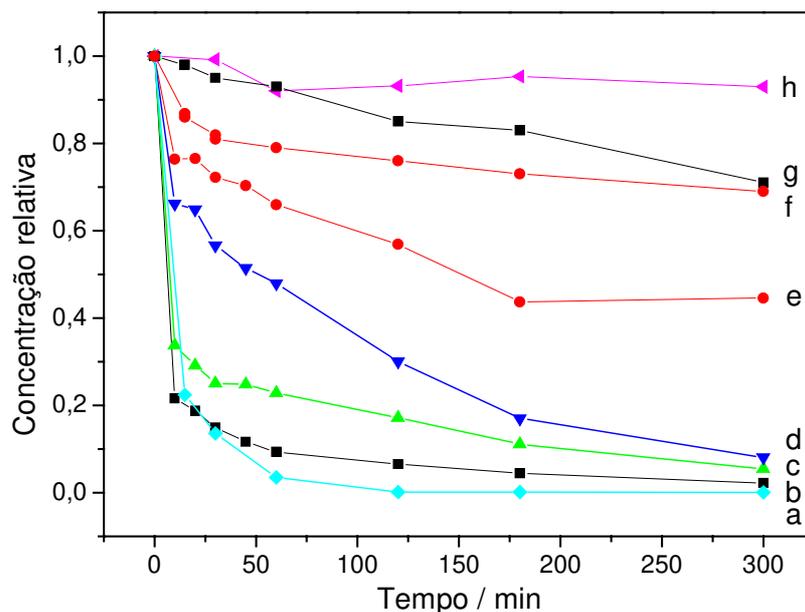


Figura 85. Cinética de fotodegradação do pesticida metidation com diferentes catalisadores: a) TiO_2 degussa, P25, b) TPTP-Pi-[Ti]Mag, c) TPTP, d) TPP, e) TPP-Pi-[Ti]Mag, f) Pi-[Ti]Mag, g) Pi-[Al]Mag e h) controle, nenhum fotocatalisador.

Um comportamento inicial similar também foi observado para o TPP, porém com uma eficiência bem mais acentuada e continuada, levando a degradação quase completa, 91 % em 300 min.

Os outros três catalisadores possuem uma cinética de degradação muito similar, sendo que o TPTP possui uma eficiência um pouco inferior aos demais e a degradação final do P25 foi a mais alta encontrada. Nos três casos observamos uma degradação inicial bem acentuada, de 67 a 79 % em apenas 10 min, culminando em uma degradação quase completa, 95 a 99 % em 300 min.

Esta ordem da capacidade de degradação de cada catalisador pode ser relacionada com a área superficial, à difusibilidade do pesticida pelo material e à absorção do material na região do UV e do azul.

Os principais intermediários obtidos na fotodegradação do metidation identificados por HPLC com espectrometria de massa acoplada são mostrados na Figura 86, com seus respectivos picos em cromatograma padrão de uma fotodegradação com a amostra TPTP-Pi-[Ti]Mag. Conforme a eficiência de cada

catalisador esses produtos são convertidos a sulfato, fosfato, dióxido de carbono e nitrogênio gasoso.

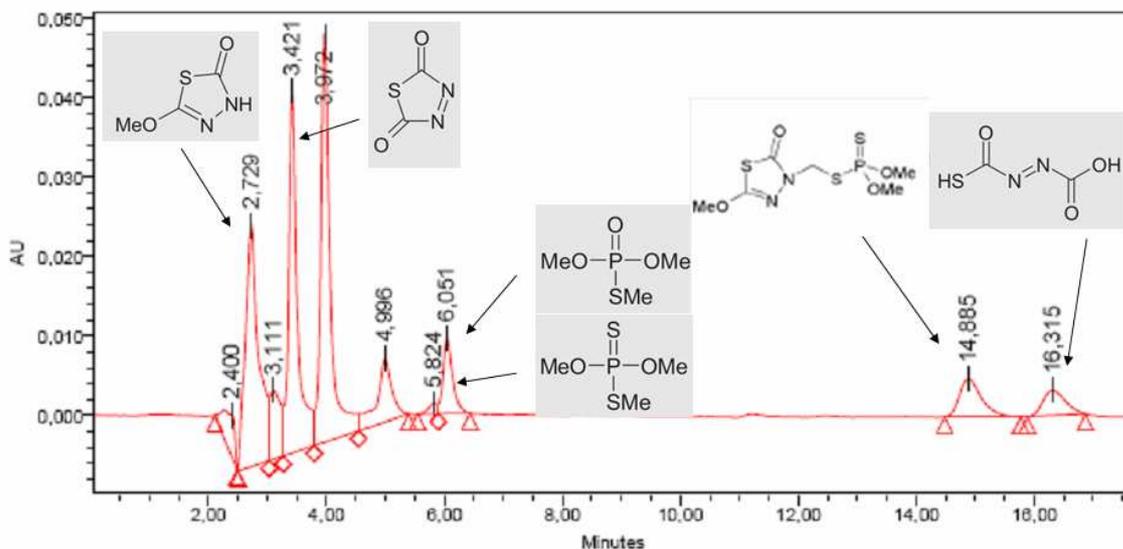


Figura 86. Intermediários formados na fotodegradação do metidation.

A utilização de cada catalisador favorece também distintos caminhos formando mais ou menos de cada intermediário.

Com o conjunto de resultados obtidos podemos inferir que nas reações que utilizam os corantes como fotosensibilizantes o mecanismo de fotodegradação do tipo II (Figura 29) descreve bem o sistema, no qual o enxofre fora do ciclo é o principal sítio reativo. Por outro lado o mecanismo transferência eletrônica de semicondutores (Figura 30) é o mais indicado para as amostras que possuem TiO_2 como fotocatalisador, no qual os dois enxofres da molécula são sítios reativos. A amostra TPTP-Pi-[Ti]Mag degrada o pesticida por meio dos dois mecanismos.

5. Conclusões

O conjunto de dados fornecidos pelas diversas análises feitas nas amostras de magadeíta e ilerita demonstra que a substituição isomórfica com alumínio ou titânio pode ser realizada, porém, com os sistemas da kaneíta o mesmo êxito não foi obtido, com apenas uma amostra contendo alumínio em pequena concentração sintetizada sem a presença de contaminantes.

A cinética de cristalizações estudadas demonstrou as transições das fases obtidas, amorfa, a fase de interesse, as fases termodinamicamente mais estáveis, geralmente tridimita e cristobalita e as suas misturas. A introdução de metais na síntese dos silicatos lamelares acelera a cristalização do sistema, como verificado em todos os casos. Para a ilerita a formação de tridimita e cristobalita não chega a acontecer, devido a temperatura de tratamento hidrotérmico insuficiente para a formação das mesmas.

A observação das partículas de diversas fases observadas nos microscópios eletrônicos, incluindo a visualização das lamelas de magadeíta está em perfeita concordância com os resultados obtidos por DRX e com a morfologia normalmente observada para esta classe de materiais.

A observação dos difratogramas de elétrons de algumas partículas de diversas fases aproximam a possibilidade de resolução total da estrutura da magadeíta e os resultados obtidos até agora estão em perfeita concordância com os resultados obtidos por DRX.

Com a união das informações obtidas por diversas técnicas como RMN ^{27}Al e ^{29}Si , IV, DRS UV-Vis e XPS foi confirmada a inserção ou não dos metais na estrutura silícica. A quantificação dos metais foi realizada por EDS e FRX com a utilização de um modelo PLS para os cálculos.

Embora as primeiras tentativas de pilarização, que foram realizadas a temperatura ambiente não tenham obtido resultados muito promissores, o método do refluxo com a utilização de CTAB e TBAOH como agentes direcionadores mostrou-se bem eficiente. Entretanto materiais com propriedades superiores possivelmente possam ser obtidos.

A impregnação dos corantes TPP e TPTP nas amostras de magadeíta pilarizada com dióxido de titânio foi realizada com êxito, verificado com análise elementar, espectroscopia de absorção no UV-Vis e fluorimetria.

A fotodegradação do pesticida metidation apresentou ótimos resultados, principalmente para a magadeíta pilarizada e impregnada com TPTP, que possui maior atividade que o TPTP puro.

Portanto o presente trabalho estabeleceu de modo sistematizado uma metodologia de síntese de ácidos silícicos lamelares contendo titânio e alumínio em suas estruturas. A caracterização química e estrutural dos materiais obtidos foi realizada com profundidade indicando as condições ótimas para síntese de amostras com as propriedades desejadas. De modo similar um estudo sobre a pilarização destes materiais lamelares com dióxido de titânio foi realizado de modo extensivo e amostras pilarizadas foram obtidas. O conjunto de amostras preparado compõem uma grande quantidade de estruturas inéditas. Por fim um estudo sobre a degradação fotocatalítica do pesticida metidation foi conduzido, dentre os catalisadores testados estavam corantes, magadeítas pilarizadas e combinações de ambos. A melhor amostra testada apresentou resultados competitivos com o melhor catalisador comercial.

6. Sugestões para futuros trabalho

1. Otimização dos processos de fotocatalise utilizando os materiais preparados.
2. Testes catalíticos com variadas reações, em especial no setor de combustíveis.
3. Elucidação estrutural dos ácidos silícicos, através da difração de elétrons.

7. Referências

1. Krüger, H., Kahleberg, 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; Tagusagawa, C., Takagaki, A., Takanabe, K., Ebitani, K., Hayashi, S., Domen, K., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 17421.
3. Feng, F., Balkus Jr., K J., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 69, 85; Dailee J. S.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* 4, **1992**, 855.
4. Pinnavaia T.J., *ACS Adv. Chem. Syr.*, **1995**, 245, 283.
5. Mott C. J. B., Ed. R. Burch, *Catal. Today*, **1988**, 2, 199.
6. Tamura. K., Nakazawa. M., *Clays Clays Miner.*, **1996**, 44 (4), 501.
7. Kwon B. Y., Jeong S. Y., Suh J.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 177, 677.
8. Bratley G.J.J., Ed. R. Burch. *Catal. Today*, **1988**,2, 233.
9. Bradley S. M., Kydd R. A., *J. Catal.*, **1993**, 141, 239.
10. Yamanaka S., Hattori M., Ed. R. Burch, *Catal. Today*, **1988**, 2, 261.
11. Castillo, H.L., Grauge P., *Appl. Catal. A*, **1994**, 103, 23.
12. Endo T., Mortland M.M., Pinnavaia T. J., *Clays Clays Miner.*, **1980**, 28, 105.
13. Pinnavaia T. J., *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*, Ed. R. Setton, **1986**, 151.
14. Gonzalez F., Pesquera C., Benito I., Mendiozoro S., *Appl. Catal.*, **1991**, 77, 303.
15. Rey Garcia F., Tese de Doutorado, Universidade Autônoma de Madrid, Faculdade de Ciências, **1992**.
16. Cavan, F., Trifiró.F and Vaccari. A., *Catal. Today*, **1991**, 11, 173.
17. Chibwe M., Vlaim J.B., Jones W., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **1994**, 244, 155.
18. Drezdon M.A., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4628.
19. Tatsumi T., Tajma H., Yamamoto K., Tominaga, H., *Chem. Lette.*, **1992**, 815.

20. Kwon T., Pinnavaia T.J., *J. Mol. Catal.*, **1992**, 74, 23.
21. Troup J.M., Clearfield A., *Inorg. Chem.*, **1997**, 16, 3311.
22. Clearfield A., Roberts B.D., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3237.
23. Ferragina. C., Massucci, M.A., Patrono, P., La Ginestra, A., Tomlinson, A.A.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1986**, 265.
24. Massuci, M.A., La Ginestra, A., Tomlinson, A.A.G, Ferragina. C., Patrono. P, & Cafarelli, P., *Pillared Layered Structures-Current Trends and Applications* – Mitchell, I. V. Ed, **1990**, 127.
25. Alberti, G., Constatino. U., Alluli, S. & Tomassini, N. *Journal Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, 40, 1113; Pastor P.O., Rodriguez J. M., Torres P.M., Castellon E.R., Lopez A.J., *Mater. Chem.*, **1994**, 4,179.
26. Gonzalez J.S., Lopez A.J., Lara M.M., *J. Solid State Chem.*, **1995**, 120, 381.
27. Hou W., Yan Q., Fu, X., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1371.
28. Roberts M.A., Sankar G., Thomas J.M., *Nature*, **1996**, 381, 401.
29. Konde J.N., Shibata S., Ebina Y., Domen. K., Tamaka A., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 16043.
30. Nunes L.M., Cardoso V.D.A., Airoldi, C., *Mater. Res. Bull.*, **2006**, 41, 1089.
31. Kooli. F., Sasaki T., Watanabe M., *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1991**, 211.
32. Choy J.-H., Lee, H.-C., Jung H., Kim H., Boo H., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2486.
33. Fan F., Feng Z., Sun K., Guo M., Guo Q., Song Y., Li W., Li C. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, 126, 26.
34. U.S. Patent 4440871. **1984**.
35. Wilson.S.T., Flanigen. E.M., Eur. Patent 132708. **1985**.
36. Kuperman, A., Nadimi, S., Oliver, S., Ozin, G.A., Garces, J.M., Olken, M.M., *Nature*, **1993**, 365, 239; McCusker L. B., Baerlocher C., *Stud. Surf. Sci Catal.*, **2001**, 137, 37.

37. Sayai, A., Karra, V.R., Reddy, J.S., Moudra-Kouski, I.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 411.
38. Dion M., Ganne M., Tornaux M., *Mat. Res. Bull.*, **1981**, 16, 1429.
39. Jacobson A.J., Johnson J.W., Lewandowski J.T., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 3727.
40. Guo C.X., Hou W.H., Yan Q.J., Chen Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 801.
41. Hou W.H., Yan Q.J., Peng B.C., Fu X.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1141.
42. Lagaly, G., *Solid State Ionics*, **1986**, 22, 43.
43. Whittingham M.S., Jacobson A.J., *Intercalation Chemistry*, Academic Press, **1982**.
44. Breck D., Ed. J. Wiley. **1974**.
45. Corma A., Corell C., Perez- Pareiente., Guill J.M., Guill Lopez R., Nicolopoulos S., Gonzalez-Calbet J., Vallet-Regí M., *Zeolites*, **1996**, 16, 7.
46. Leonowicz M.E., Lawton J.A., Lawton S.L., Rubin M.K., *Science*, **1994**, 264, 1910.
47. Minilli R., Perego G., Parker W.O., Bellussi G., Carluccio L., *Microporous Mater.*, **1995**, 4, 221.
48. Rubin M.K, U.S Patente, 49454325, **1990**.
49. Puppee L., Weisser J., U.S. Patente 4439409, **1984**.
50. Zones S.I., Patente Europea, 231860, **1987**.
51. Chan I.Y., Labun A.P., Pan M, Zones S.I., *Microporous Mesoporous Mater.*, **1995**, 3, 409.
52. Nicolopoulos S., Gonzalez- Calbet J.M., Vallet-Regí M., Camblor M.A., Corell C., Corma A., Díaz – Cabañas M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119,11000.
53. Camblor M.A, Díaz Cabañas M.J., Corell C., Corma A., Patente Espanhola, P9501553, **1995**.
54. Camblor M.A., Corell C., Corma A., Diaz Cabañas M.J., Nicolopoulos S., Gonzalez Calbet J.M., Valet Regí M., *Chem, Mater.*, **1996**, 8, 2415.

55. Díaz Cabañas M.J., Tese de Doutorado, Instituto de Tecnologia Química, Universidade Politécnica de Valência, **1999**.
56. Jacobson P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1987**, 33, 217.
57. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher C.H., *Zeolites*, **1997**, 17, 107.
58. Pasquale G.M., Murray B.D., Patente Mundial, WO/9640587, **1996**.
59. Barri S.A.I. Patente Europeia, 0353915, **1990**.
60. Lowton S.L., Bennet J.M., Schlenker J.L., Rubin M.K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1993**, 894.
61. Zholobenko V.L., Lukyanov D.B., Dwyer J., Barri S.A.I., Smith W.J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 197.
62. Valyocsik E.W., Page N.M., Patente Europeia 0174121, **1985**.
63. Lee S.M., Lee D.K., Shin C.H., Paik W.C., Lee W.M., Hong S.B., *J. Catal.*, **2000**, 196, 158.
64. Ernst S., Weitkamp J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 65, 645.
65. Schelenker J.L., Higgins J.B., Valyocsik E.W., *Zeolites*, **1990**, 10, 293.
66. Planck C.J., Rosinsky J.E., Rubin M.K., U.S. Patente 4046859, **1977**; Schereyck L., Caullet P., Mougénel J.C., Guth J.L., Marlet B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2187; Schereyck L., Caullet P., Mougénel J.C., Guth J.L., Marlet B., *Microporous Mater.*, **1996**, 6, 259.
67. Corma A., Diaz U., Fornes V., Patente Espanhola P200100268, **2000**.
68. Kloprogge, J.T., *J. Porous Mater.*, **1998**, 5, 5.
- 69 Bodoardo, S.; Figueras, F.; Garrone, E., *J. Catal.*, **1994**, 147, 223.
- 70 Kooli, F.; Rives, V.; Ulibarri, M. A. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5114.
- 71 Schoonheedt, R. A. *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **1991**, 58, 201.
72. Pinnavaia, T. J., Tzou, M.-S., Andau, S. D., Raethatha, R. H., *J. Mol. Catal.*, **1984**, 27, 195.
73. Yang, H., Wilsão, M., Fairbridge, C., Ring, Z., *Energy Fuels*, **2002**, 16, 855.
74. Gil, A.; Gandia, L. M.; Vicente, M. A., *Catal. Rev.*, **2000**, 42, 145.
75. Toriea, S., Tamura, E., Takei, T., Fuji, M., Watanabe, T., Chikazawa, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 255, 171.

76. Kresge C.T., U.S. Patente 5229341, **1993**.
77. Van Olphen H., *A Wiley – Interscience Publication*, Ed. John Wiley & Sons, **1963**.
78. Jacobson A.J., *Mater. Sci. Forum*, **1994**, 1, 152.
79. Mallouk K.S., Gavin J.A., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 209.
80. Schereyeck L., Caultet P., Mougénel J.C., Guth J.L., Marler B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 2187.
81. Suslick K.S., Price G.J., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, 29, 295.
82. Corma A., Fornés V., Guil J.M., Pergher S.B.C., Maesen Th.L., Buglass J.G., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 38, 301.
83. Corma A., Díaz U., Domine M.E., Fornés V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2804.
84. Roos, K., Liepold, A., Koch, H., Reschetilowski, W., *Chem. Eng. Technol.*, **1997**, 20, 326.
85. Eugster H.B., *Science*, **1967**, 157, 1177.
86. McCulloch, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2453.
87. Fletcher R.A., Bibby D.M., *Clays Clay Miner.*, **1987**, 35; Beneke K., Lagaly G., *Am. Mineral*, **1983**, 60, 818; Greig J.W., *Am. J. Sci. Ser 5*, **1927**, 13, 1; Beneke K., Lagaly G., *Am. Mineral*, **1997**, 62, 763.
88. Bergk K-H., Jurkschat J., Schwieger W., *Acta Hydrochim Hydrobiol*, **1986**, 14, 5; Beneke K., Lagaly G. *Am. Mineral*, **1989**, 74, 224; Schwieger W., Heyer W., Wolf F, Bergk K-H., *Am. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 548; Schwieger W., Werner P., Bergk K-H., *Colloid Polym. Sci.*, **1991**, 269.
89. Lagaly G., Beneke K., Weiss A., *Zaturforsch Teil B*, **1973**, 28, 234.
90. Beneke K., Thiesen and Lagaly P., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 900.
91. Graces J.M., Rocke S.C., Crowder C. E., Hasha D.L., *Clays Miner.*, **1988**, 36, 409.
92. Blake A. J., Franlin K. R., Lowe B.M., *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2513.
93. Nesbitt G.J., Tese de doutorado, Universidade de Durham, **1986**; Bradt, A., Schwieger W., Bergk K-H., *Rev. Chim. Miner.*, **1987**, 24, 564. Bradt, A.,

Schwieger W., Bergk K-H., *Cryst. Res. Technol*, **1988**, 23, 1201. Schwieger W., Heideman K, Bergk K-H., *Rev. Chim. Miner*, **1985**, 22, 639; Garces, J.M., Rocke S.C., Crowder, C.E., Hasha, D.L., *Clays Clay Miner.*, **1988**, 36, 409; Pinnavaia, T.J., Johnson, I.D., Lipsicas, M.J., *Solid State Chem.*, **1986**, 63, 118.

94. Rojo M.J., Sanz J., Ruiz- Hitzky E., Serratosa J.M.Z., *Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 540, 227. Borbely G., Beyer H.K., Karge H.G. *Clays Clay Miner.*, **1991**, 39, 490.

95. Brindley G.W., *Am. Miner*, **1969**, 54, 1583.

96. Lazarev N., *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*; Consultantants Bureau. New York, **1972**.

97. Annehed H., Falth L., Lincoln F.J., *Z. Kristallorg.*, **1982**, 159, 203.

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

99. Bergk K-H, Schwieger W., Porsch M., *Chem. Techonol.*, **1987**, 39, 459.

100. Lagaly G., Beneke K., Weiss A., *Am. Mineral*, **1975**, 60, 642; Beneke K., Lagaly G., *Am. Mineral*, **1983**, 68, 818.

101. Schwieger W., Heidemann D., Bergk K-H., *Rev. Chim. Miner.*, **1985**, 22, 639.

102. Harris R.K., Nesbitt G. J., *J. Magn. Reson.*, **1988**, 78, 245.

103. Almond G.G., Harris R.K., Franklin K.R., Graham P., *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 843.

104. Pinnavaia T. J., Johnson I. D., Lipsicas, M., *J. Solid State Chem.*, **1986**, 63, 118.

105. Endo T., Mortland M.M., Pinnavaia T. J., *Clays Clays Miner.*, **1980**, 28, 105.

106. Bradt A., Schwieger W., Bergk K-H., *Rev. Chim. Miner.*, **1987**, 24, 564; Brandt A., Schwieger W., Bergk K-H., Grabner P., Porsch M., *Crystal Res. Technol.*, **1989**, 24, 47.

107. Almond G.G., Harris R. K., Graham P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 851.

108. Apperley D. C., Hudson M. J., Keene M. T. J., Knowles J. A., *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 577.

109. Almond G.G., Harris R. K., Franklin K. R., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 681.
Blake A. J., Franklin K. R., Lowe B. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2513.
110. Andrews, S.J., Papiz, M. Z., McMeeking R., Blake A. J., Franklin K. R., Lowe, B. M., *Acta. Crystallogr.*, **1971**, 94, 15.
111. Peng S., Gao Q., Wang Q., Shi J., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2675.
112. Huang E., Jiang Z., Schwieger W., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1210.
113. Kim S. J., Kim E. J., Kang T. B., Jung K-D., Joo O-S., Shin C-H., *J. Porous Mater.*, **2006**, 13, 27.
114. Vaia R., Jandt K. D., Kramer E. J., Giannelis E. P., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2628.
115. Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol Gel Sci.*, Academic Press Inc., New York, **1990**.
116. Deng Z.Q., Lambert J. F., Fripiat J.J., *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 375; Lagaly G., Beneke K, Weiss A., *Am. Mineral*, **1975**, 60, 642.
117. Shelesh S., Singh A. P., *J. Catal.*, **2004**, 228, 333.
118. He E., Wu E., Chen T., Weng W., Wan H., *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 268.
119. Xiaog Y., Zhu X., Xu L., *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 218.
120. Aboul-Gheit A. K., Aboul-Fotouh, S. M., Abdel-Hamid S. M., Aboul-Gheit N. A. K., *J. Mol. Catal. A - Chem.*, **2006**, 15, 245.
121. Mantzavinos D., Psilakis E., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2004**, 79, 431.
122. Muñoz I., Peral I. J., Aellón J., Maato S., Passarinho P., Domenech X., *Water Res.*, **2006**, 40, 3533.
123. Yun S. K., Maier J., *Inorg Chem.*, 38, **1999**, 545.
124. Beneke K., Thiesen P., Agale G., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 900.
- 125 Döring J., Agale G., Beneke K., Dékàne I., *Colloids Surf. A*, **1993**, 71, 219.
126. Wang E. R., Wang, S. F., Chang L. C., *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 33, 73.
127. Kooli F., Mianhui L., Alshahateet S. F., Chen F., Einghuai Z., *J. Phes. Chem. Solids*, **2006**, 67, 926.
128. Feng F. X., Balkus K. J., *J. Porous Mater.*, **2003**, 10, 5.

129. Peng S., Gao Q., Du Z., Shi J., *Appl. Cae Sci.*, **2006**, 31, 229.
130. Homminga D., Goderis B., Dolbnea I., Groeninckx G., *Polymer*, **2006**, 47, 1620.
131. Fujimoto E., Shimojima A., Kuroda K., *Langmuir*, **2005**, 21, 7513.
132. Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559.
133. Jaber M., Miehe-Brendle J., Le Dred R., *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39, 1489.
134. Albuquerque A., Marchese L., Lisi L., Pastore H. O., *J. Catal.*, **2006**, 241, 367.
135. Fan W., Wub P., Namba S., Tatsumi T., *J. Catal.*, **2006**, 243, 183.
136. Mier M. V., Callejas R. L. P., Gher R., Cisneros B. E. J. N., Alvarez P. J. J., *Wat. Res.*, **2001**, 35, 373.
137. Kosuge K., Tsunashima A., *Langmuir*, **1996**, 12, 1124.
138. Ferraris G., *Solid State Phenom.*, **2006**, 111, 47.
139. Airoidi C., De Farias R. F., *Quim. Nova*, **2004**, 27, 84.
140. Ukrainczek L., Bellman R. A., Anderson A. B., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 531.
141. Barrer R. M., Macleod D. M., *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1290.
142. Warburton C. I., *Catal. Today*, **1988**, 2, 271.
143. Giannelis E. P., Rightor E. G., Pinnavaia T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 3880.
144. Gil A., Guiu G., Grange P., Montes M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 301.
145. Johnson T. D., Werpe T. A., Pinnavaia T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8545.
146. Kosuge K., Singh P. S., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 421.
147. Relatório do Dia Mundial da Água e Cultura. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. UNESCO, **2006**.
148. Relatório do Water for people, Water for Life. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. UNESCO, **2003**.

149. Barrenetxea C. O., Serrano A. P., Delgado M. N. G., Vidal F. J. R., Blanco J. M. A., **2003**, Thompson Editores.
150. Conell D. W., *Basic concepts of environmental chemistry*. 2nd Edition. **2005**, Ed. Boca Ratón.
151. Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. R., Cater, S. R., *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1996**, 1, 18.
152. Glaze S. R., Kang J. W., Chapin, D. H., *Ozone Sci. Eng.*, **1987**, 9, 335.
153. Center for Environmental Research Information. National Risk Management Research Laboratory. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. *Handbook. Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Cincinnati, Ohio 45266, **1998**.
154. Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J., *J. Photochem. Photobiol. C*, **2006**, 7, 127.
155. García-Ripoll A., Amat A. M., Arques A., Vicente R., Lopez M. F., Oller I., Maldonado M. I., Gernjak W., *Chemosphere*, **2007**, 68, 293; Chen P. J., Linden K. G., Hinton D. E., Kashiwada S., Rosenfeld E. J., Kullman S. W., *Chemosphere*, **2006**, 65, 1094.
156. Hua G., Reckhow D. A., *Water Research*, **2007**, 41, 1667; Oguz E., Keskinler B., *Dyes Pig.*, **2007**, 74, 329; Sano N., Yamamoto T., Yamamoto D., Kim S. I., Eiad-Ua A., Shinomiya H., Nakaiwa M., *Chem. Eng. Proces.*, **2007**, 46, 513.
157. Braslavsky S. E., Houk K. N., Werhoeven J. W., *Int. Pure Appl. Chem.*, **2005**.
158. Chatterjee D., Dasgupta S., *J. Photochem. Photobiol. C*, **2005**, 6, 186; Marugán J., López-Muñoz M. J., van Grieken R., Aguado J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 7605; Adán C., Bahamonde A., Fernández-García M., Martínez-Arias A., *Appl. Catal. B: Environmental*, **2007**, 72, 11.
159. Pignatello J. J., Oliveros E., McKay A., *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.*, **2006**, 36, 1; Kusic H., Bozic A. L., Koprivanac N., *Dyes Pig.*, **2007**, 74, 380; Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarín C., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**, 186, 34; Martínez F., Calleja G., Melero J. A., Molina R., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 70, 452; Wang S., *Dyes Pig.*, **2008**, 76, 714.
160. Song S., He Z., Chen J., *Ultrasonics Sonochemistry*, **2007**, 14, 84; Berberidou C., Poullos I., Xekoukoulotakis N. P., Mantzavinos D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 74, 63; Sangave P. C., Gogate P. R., Pandit A. B., *Chemosphere*, **2007**, 68, 42.

161. Liu Y., Sun D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 72, 206; Lopes R. J. G., Silva A. M. T., Quinta-Ferreira R. M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 73, 193; Garg A., Mishra I. M., Chand S., *Chemosphere*, **2007**, 66, 1799.
162. Gogate P. R., Pandit A. B., *Adv. Env. Res.*, **2004**, 8, 501.
163. Gogate P. R., Pandit A. B., *Adv. Env. Res.*, **2004**, 8, 553.
164. Foote C.S., *Photochem. Photobiol.*, **1991**, 54, 659.
165. Clifford J. N., Yahioglu G., Milgrom L. R., Durrant J. R., *Chem. Commun.*, **2002**, 1260.
166. DeRosa M. C., Crutchley R. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233-234, 351.
167. Kabatc J., Paczkowsky J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**, 184, 184; Farsari M., Filippidis G., Sambani K., Drakakis T. S., Fotakis C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2006**, 181, 132.
168. Paci I., Johnson J. C., Chen X., Rana G., Popovic D., David D. E., Nozic A. J., Ratner M. A., Michl J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16546; Nonomura K., Loewenstein T., Michaelis E., Wöhrle D., Yoshida T., Minoura H., Schlettwein D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 3867; Yamazaki E., Murayama M., Nishikawa N., Hashimoto N., Shoyama M., Kurita O., *Solar Energy*, **2007**, 81, 512.
169. Menezes P. F., Bernal C., Imasato H., Bagnato V. S., Perussi J. R., *Laser Phys.*, **2007**, 17, 468; Staskowiak E., Dudkowiak A., Wiktorowicz K., Cofta J., Frackowiak D., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**, 169, 15; Bonnett R., Krysteva M. A., Lalov I. G., Artarsky S. V., *Water Res.*, **2006**, 40, 1269; McCullagh C., Robertson P. K. J., *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **2006**, 83, 63.
170. Miranda M. A., Galindo F., Amat A. M., Arques A., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**, 28, 127.
171. Williams A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2733.
172. Miranda M. A., García H., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1053; Climent J., Miranda M. A., Roth H. D., *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1563.
173. Miranda M. A., Marín M. L., Amat A. M., Arques A., Seguí S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2002**, 35, 167.
174. Amat A. M., Arques A., Bossman S. H., Braun A. M., Miranda M. A., Vercher R. F., *Catal. Today*, **2005**, 101, 383; Amat A. M., Arques A., Bossman

S. H., Braun A. M., Göb S., Miranda M. A., *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1653; Arques A., Amat A. M., Santos-Juanes L., Vercher R. F., Marín M. L., Miranda M. A., *J. Mol.r Catal. A: Chem.*, **2007**, 271, 221.

175. Morlet-Savary F., Parret S., Fouassier J. P., Inomata K., Matsumoto T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 745.

176. Jayanthi S. S., Ramamurthy P., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 511.

177. Wagner S. J., Skripchenko A., Salata J., Cardo L. J., *Vox Sanguinis*, **2006**, 91, 178.

178. Miranda M. A., Izquierdo M. Á., Galindo F., *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 4138.

179. Fouassier J. P., Allonas X., Burget D., *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 47, 16.

180. Petrucelli G. C., Meirinho M. A., Macedo T. R., Airoldi C., *Thermochim. Acta*, **2006**, 450, 16.

181. Wang Z., Pinnavaia T. J., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2127.

182. Parka K-W., Jeongb S-Y., Kwon O-Y., *Appl. Clay Sci.*, **2004**, 27, 21.

183. Agale G.; Beneke K., Weiss A., *Am. Mineral*, **1975**, 60, 650.

184. Eepert-Baison C., Sauzeat E., Pelletier M., Michot L. J., Villiéras F., Humbert B., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1480.

185. Kooli F., Mianhui L., Alshahateet S. F., Chen F., Yinghuai Z., *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, 67, 926.

186. Kubelka P., Munk F. Z., *Tech. Phys.*, **1931**, 12, 593; Kubelka P., *J. Opt. Soc. Am.*, **1948**, 38, 448.

187. Ficha catalográfica JCPDS # 42-1350.

188. Ficha catalográfica PDF # 18-1170.

189. Ficha catalográfica PDF # 39-1425.

190. Pan D., Tan L., Qian K., Zhou L., Fan Y., Yu C., Bao, X. *Mater. Lett.*, **2010**, 64, 1543.

191. Kuznicki S. M., Bell V. A., Nair S., Hillhouse H. W., Jacobinas R. M., Braunbarth C. M., Tobe B. H., Tsapatsis M., *Nature*, **2001**, 412, 720.

192. Perales, F., Soto, D., de las Heras, C., *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 4221.
193. Ishii R., Ikeda T., Mizukami F., *J. Colloid Interface. Sci.*, **2009**, 331, 417.
194. Ficha catalográfica PDF # 20-1157.
195. Pál-Borbele G., Auroux A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 94, 55.
196. Kholdeeva O. A., Mel'gunov M. S., Shmakov A. N., Trukhan N. N., Kriventsov V. V., Zaikovskii V. I., Maleshev M. E., Romannikov V. N., *Catal. Today*, **2003**, 205.
197. Bhaumik A., Tatsumi T., *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **2000**, 34, 1.
198. Luches A., Perrone A., Dubreuil B., Rousseau B., Boulmer-Leborgne C., Blondiaux G., Estrade H., Hermann J., Debrun J. L., Degiorgi M. L., Martino M., Brault P., *Appl. Surf. Sci.*, **1992**, 54, 349.
199. Wagner C. D., Moulder J. F., Davis L. E., Riggs W. M., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*.

8. Apêndice 1 – Tabela das amostras

Amostra	Fases	%Crist.	Obs.
Na-Mag-8	A, M	47,4	Com semente
Na-Mag-18	M, T	66,1	Com semente
Na-Mag-24	A	-	
Na-Mag-24b	A	-	403 K
Na-Mag-24c	T, M	22,5	Com semente
Na-Mag-36	A	-	
Na-Mag-48	A	-	
Na-Mag-48b	A	-	403 K
Na-Mag-60	M	78,5	
Na-Mag-72	M	89,4	
Na-Mag-72b	M	90,3	403 K
Na-[Al0,5]Mag-18	A	-	
Na-[Al0,5]Mag-24	A	-	
Na-[Al0,5]Mag-60	M	88,1	
Na-[Al0,5]Mag-66	M, T	67,3	
Na-[Al0,5]Mag-72	T, M	33,5	
Na-[Al1]Mag-24	M	77,8	
Na-[Al1]Mag-30	M	95,7	
Na-[Al1]Mag-36	M	98,6	
Na-[Al1]Mag-42	M	95,3	
Na-[Al1]Mag-48	M	73,2	
Na-[Al1]Mag-54	M, T	70,8	
Na-[Al1]Mag-60	M, T	52,0	
Na-[Al1]Mag-66	T, M	33,2	
Na-[Al2]Mag-12	A, M	45,1	
Na-[Al2]Mag-18	M, A	61,6	
Na-[Al2]Mag-24	M	78,5	
Na-[Al2]Mag-30	M	84,7	

Na-[Al2]Mag-36	M	91,5
Na-[Al2]Mag-42	M, T	60,5
Na-[Al2]Mag-48	M, T	52,6
Na-[Al2]Mag-54	T, M	20,3
Na-[Al2]Mag-60	T, M	18,8
Na-[Al2]Mag-72	T, M	9,5
Na-[Al4]Mag-18	M	81,5
Na-[Al4]Mag-24	M, T	68,4
Na-[Al4]Mag-36	T, M	46,2
Na-[Al4]Mag-48	T, M	25,9
Na-[Al4]Mag-72	T	-
Na-[Ti0,5]Mag-12	A	-
Na-[Ti0,5]Mag-18	A, M	40,6
Na-[Ti0,5]Mag-24	A, M	55,1
Na-[Ti0,5]Mag-30	M, T	62,0
Na-[Ti0,5]Mag-36	M, T	60,2
Na-[Ti0,5]Mag-48	T, M	43,8
NaH-[Ti0,5]Mag-60	T, M	37,8
NaH-[Ti0,5]Mag-12	A	-
NaH-[Ti0,5]Mag-24	A, M	45,2
NaH-[Ti0,5]Mag-30	M, A	68,8
NaH-[Ti0,5]Mag-36	M	88,2
NaH-[Ti0,5]Mag-48	M, T	60,4
NaH-[Ti0,5]Mag-60	T, M	30,3
Na-[Ti1]Mag-18	A, M	66,1
Na-[Ti1]Mag-24	M, T	42,2
Na-[Ti1]Mag-30	M, T	41,8
Na-[Ti1]Mag-36	T, M	37,4
Na-[Ti1]Mag-54	T	-
Na-[Ti1]Mag-60	T	-
NaH-[Ti1]Mag-18	M, A	67,8

NaH-[Ti1]Mag-24	M	76,6
NaH-[Ti1]Mag-30	M	81,5
NaH-[Ti1]Mag-36	M	78,4
NaH-[Ti1]Mag-54	M, T	56,4
NaH-[Ti1]Mag-60	T, M	26,7
Na-[Ti2]Mag-12	M, T	55,0
Na-[Ti2]Mag-18	T, M	29,3
Na-[Ti2]Mag-24	T, M	27,3
Na-[Ti2]Mag-36	T	-
Na-[Ti2]Mag-48	T	-
NaH-[Ti2]Mag-12	M	79,1
NaH-[Ti2]Mag-18	M	81,2
NaH-[Ti2]Mag-24	M, T	61,8
NaH-[Ti2]Mag-36	M, T	50,4
NaH-[Ti2]Mag-42	T, M	48,4
Na-[Ti2]Mag-48	T, M	35,7
Na-[Ti2]Mag-60	T	-
Na-[Ti2]Mag-72	T	-
Na-[Ti0,5,Al1]Mag-24	M, A	86,5
Na-[Ti0,5,Al1]Mag-36	M, T	75,4
Na-[Ti0,5,Al1]Mag-48	T, M	74,3
Na-[Ti0,5,Al1]Mag-60	T, M	51,6
Na-[Ti0,5,Al1]Mag-66	T, M	45,8
Na-[Ti0,5,Al1]Mag-72	T, M	28,9
Na-[Al1, Ti0,5]Mag-24	M	80,7
Na-[Al1, Ti0,5]Mag-36	M	91,1
Na-[Al1, Ti0,5]Mag-48	M	100
Na-[Al1, Ti0,5]Mag-54	M	85,2
Na-[Al1, Ti0,5]Mag-60	M	64,6
Na-[Al1, Ti0,5]Mag-72	M, T	42,5
