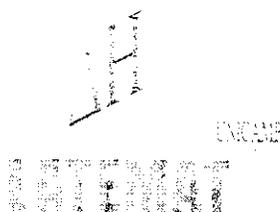


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Termoquímica de Materiais



FOSFATO DE BÁRIO, INTERCALAÇÃO E TERMOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Margarete Oliveira Machado

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Julho - 2004



| | | |
|------------|--------------------------|---------------------------------------|
| UNIDADE | IUA | |
| Nº CHAMADA | UNICAMP | |
| | M18f | |
| V | EX | |
| TOMBO BC/ | 61845 | |
| PROC. | 16-86-05 | |
| C | <input type="checkbox"/> | D <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO | 11,00 | |
| DATA | 10-2-05 | |
| Nº CPD | | |

Bil. id. 349355

ii

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

M18f

Machado, Margarete Oliveira.

Fosfato de bário, intercalação e termoquímica /
Margarete Oliveira Machado. -- Campinas,
SP: [s.n], 2004.

Orientador: Cláudio Airoidi.

Dissertação (Mestrado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. *Lamelar. 2. *Amina. 3. Calorimetria.
4. *Isotermas. I. Airoidi, Cláudio. II. Universidade
Estadual de Campinas. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pela orientação e confiança demonstrada.

Ao Stephen e Genita, por me apoiarem em Campinas.

Ao Ilauro, por sua amizade.

Aos colegas do laboratório.

À Angélica, por sua disponibilidade.

Ao Robson, pela ajuda ao início do trabalho.

Ao Roberto, por sua solidariedade.

Ao Muftah, pelos cálculos teóricos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — CAPES, pela bolsa concedida.

DEDICATÓRIA

***À Luciene e ao Sidney Junior por
seu admirável senso de justiça.
Por sua amizade e pela
solidariedade para comigo.
Ao Sidney pela compreensão.***

***Os jovens se cansam e se fatigam,
os moços de exaustos caem, mas
os que esperam no Senhor
renovam as suas forças, sobem
com asas como águias, correm e
não se cansam, caminham e não
se fatigam.
(Isaiás 40:30,31)***

Súmula Curricular

1. Formação Acadêmica

Licenciatura Plena em Química
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES.

2. Produção Científica

2.1. Resumos

Margarete O. Machado, Angélica M. Lazarin e Claudio Airoidi; Termoquímica de Intercalação de n-Alquilmonoaminas em Fosfato de Bário Lamelar, IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas, MG, 11 a 16 de abril de 2004; Livro de Resumos, 67.

Angélica M. Lazarin, Margarete O. Machado e Claudio Airoidi; Estudo Calorimétrico do composto Lamelar Fenilfosfonato de Bário Hidratado Intercalado com n-Alquilmonoaminas; IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas, MG, 11 a 16 de abril de 2004; Livro de Resumos, 65.

Margarete O. Machado, Robson F. de Farias e Claudio Airoidi; Síntese em Meio Aquoso de Compostos de Fosfato de Vanadila com Bases de Lewis: 2, 3 e 4-cianopiridina, dodecilamina, acetanilida, nicotinamida, hexametilenotetramina, aminopiridina e 2-amino-4-metilpiridina; 26ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 26 a 29 de maio de 2003, QI-110.

Margarete O. Machado, Robson F. de Farias e Claudio Airoidi; Reação em Estado Sólido: Uma Nova Metodologia Para Deslaminação do Fosfato de Vanadila; 26ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 26 a 29 de maio de 2003, QM-155.

2.2. Publicações

Margarete O. Machado, Robson F. de Farias and Claudio Airoidi; Two Different Synthetic Routes Involving the Reaction of Dodecylamine or Nicotinamide with Crystalline Lamellar Vanadylphosphate; J. Phys. Chem. of Solids, 65, 1697 (2004).

Margarete O. Machado, Angélica M. Lazzarin and Claudio Airoidi; Structural and Thermodynamic Features Associated with Intercalation of Some n-Alkylmonoamines into Barium Phosphate; J. Solid State Chem., submetido.

3. Monitoria Acadêmica

Química Orgânica Experimental II, Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, março a dezembro de 1999.

4. Experiência Profissional

Professor de ciências, ensino fundamental, EPSG Almirante Barroso, Vitória – ES; 2000.

Professor de Química, ensino médio, EPSG Almirante Barroso, Vitória – ES; 2000, 2001 e fevereiro a julho de 2002.

Professor de Química, ensino médio, EPSG Professora Ilda Miranda do Nascimento, Serra – ES; fevereiro a julho de 2002.

RESUMO

Título: Fosfato de bário, intercalação e termoquímica

Aluna: Margarete Oliveira Machado

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras Chaves: Lamelar, intercalação, amina, calorimetria

O composto lamelar fosfato de bário, $Ba(H_2PO_4)_2$, foi sintetizado e utilizado como suporte para reações de intercalação com alquilmonoaminas ($CH_3(CH_2)_nNH_2$, $n = 1$ a 4) e alquildiaminas ($NH_2(CH_2)_nNH_2$, $n = 2$ a 5). Os compostos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise de área superficial.

As isotermas de tempo e de concentração em função da amina sobrenadante, realizadas pelo método de batelada, permitiram determinar as condições ótimas para a saturação da matriz inorgânica.

Os comportamentos energéticos dos processos de intercalação foram acompanhados através de titulação calorimétrica, efetuada com injeções sucessivas de $10 \mu l$ de solução $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de cada amina em estudo, sobre uma suspensão de $10,0 \text{ mg}$ da matriz. Diluições do titulante e da matriz também foram efetuadas para completar o ciclo termoquímico.

O número de moles de amina intercalada por unidade de massa da matriz foi determinado por uma isoterma realizada no laboratório, mantidas as condições do calorímetro.

Os valores exotérmicos de entalpia e variações negativas de energia livre de Gibbs apresentam dependência linear com o número de carbonos da cadeia alquílica. As variações de entropia são todas positivas e independentes do tamanho da cadeia carbônica da amina para ambas séries de aminas.

Os valores das grandezas termodinâmicas obtidos a partir dos dados da titulação calorimétrica indicam que, para as aminas estudadas, o processo de intercalação é espontâneo e energeticamente favorecido para ambas séries de aminas.

ABSTRACT

Title: Barium phosphate, intercalation and thermochemistry

Author: Margarete Oliveira Machado

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Keywords: Lamellar, intercalation, amine, calorimetry

The lamellar barium phosphate compound, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, was synthesized and used as support for alkylmonoamines ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n = 1$ to 4) and alkyldiamines ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n = 2$ to 5). The intercalated compounds were characterized for elemental analyses, X ray diffraction patterns, infrared spectroscopy and surface area.

The time or concentration versus supernatant amine isotherms performed by batch method, enable the determination of the best condition to the amine to saturate the inorganic matrix.

The intercalation energetic processes were followed through calorimetric titration, in which a sequence of $10\ \mu\text{l}$ of $0.50\ \text{mol dm}^{-3}$ of each amine was added to $10.0\ \text{mg}$ of support suspended in water. Dilutions of titrant and matrix were also considered in order to complete the thermochemical cycle.

The number of moles of intercalated amine per gram of matrix was also determined through a laboratory isotherm, maintained the same calorimetric condition.

The exothermic enthalpic values and the negative Gibbs free energies correlate linearly with the number of carbon atoms of the alkyl chains. The entropy values are all positive and independent on the alkyl chains for both series of amines.

The thermodynamic data obtained from calorimetric titration are in agreement with a spontaneous intercalation process and energetically favorable for both series of amines.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Percentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), obtidas através da análise elementar, para o fosfato de bário (BaP) e seus compostos de intercalação com n-alkilmonoaminas, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n = 1 a 4)..... | 32 |
| Tabela 2. Percentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), obtidas através da análise elementar, para o fosfato de bário (BaP) e seus compostos de intercalação com n-alkildiaminas $(\text{CH}_2)_n(\text{NH}_2)_2$ (n = 2 a 5)..... | 33 |
| Tabela 3. Áreas superficiais obtidas para o fosfato de bário (BaP) e compostos de intercalação com alkilmonoaminas $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ (n = 1a 4)..... | 33 |
| Tabela 4. Áreas superficiais obtidas para o fosfato de bário (BaP) e compostos de intercalação com n-alkildiaminas $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n = 2 a 5)..... | 34 |
| Tabela 5: Comprimento (L), volume (V) e densidade de carga (d) sobre os átomos de nitrogênio para as monoaminas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n = 1 a 4) e as diaminas $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n = 2 a 5)..... | 35 |
| Tabela 6: Dados da titulação calorimétrica de 0,0102 g de fosfato de bário com etilamina $0,5061\text{mol dm}^{-3}$, sendo representados os efeitos térmicos de titulação (Σh_{tit}), de diluição (Σh_{dil}), resultante (Σh_{res}) e o número de moles adicionados (N_{ad}).. | 47 |
| Tabela 6: Dados da titulação calorimétrica de 0,0102 g de fosfato de bário com etilamina $0,5061\text{mol dm}^{-3}$, sendo representados os efeitos térmicos de titulação (Σh_{tit}), de diluição (Σh_{dil}), resultante (Σh_{res}) e o número de moles adicionados (N_{ad}).. | 53 |
| Tabela 8. Valores de número de moles intercalados (N_i), número de moles máximo intercalado (N_s) e entalpia de intercalação da monocamada ($\Delta_{\text{int}h}$) para os compostos de fosfato de bário (BaP) com as n-alkildiaminas..... | 54 |
| Tabela 9: Dados termodinâmicos da intercalação das monoaminas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n = 1 a 4) em fosfato de bário a $298,15 \pm 0,02\text{ K}$ | 64 |
| Tabela 10: Dados termodinâmicos de intercalação das alkildiaminas $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n = 2 a 5) em solução aquosa para o fosfato de bário a $298,15 \pm 0,02\text{ K}$ | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Ilustração esquemática de um sólido lamelar..... | 4 |
| Figura 2: Representação da estrutura da grafita..... | 6 |
| Figura 3: Representação esquemática de possíveis orientações de espécies convidadas em sólido lamelar..... | 8 |
| Figura 4: Representação esquemática da formação de uma bicamada no interior de um sólido lamelar, evidenciando também a interpenetração de camadas e a disposição perpendicular entre moléculas..... | 9 |
| Figura 5: Representação esquemática dos possíveis estágios num processo de intercalação em sólido lamelar..... | 11 |
| Figura 6: Representação esquemática dos possíveis estágios fracionários num processo de intercalação em sólido lamelar..... | 12 |
| Figura 7: Representação da estrutura cristalina do α -fosfato de zircônio..... | 15 |
| Figura 8: Representação da estrutura cristalina do fenilfosfonato de zircônio..... | 16 |
| Figura 9: Diagrama do calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277..... | 25 |
| Figura 10: Torre de titulação calorimétrica do sistema LKB 2277..... | 26 |
| Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho de $(\text{NH}_4)_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_2$ (a), e $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (b)..... | 28 |
| Figura 12: Difratoograma de raios X para o fosfato de bário | 30 |
| Figura 13: Espectro de RMN ^{31}P para o fosfato de bário..... | 30 |
| Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura do fosfato de bário..... | 31 |
| Figura 15: Representação esquemática do comprimento das moléculas de etilamina (a) e 1,2-diaminoetano (b)..... | 36 |
| Figura 16: Difratoograma de raios X do fosfato de bário (a) e do composto de intercalação com butilamina (b)..... | 37 |
| Figura 17: Difratoograma de raios X do fosfato de bário (a) e dos compostos de intercalação com 1,2-diaminoetano (b), 1,3-diaminopropano (c), 1,4-diaminobutano (d) e 1,5-diaminopentano (e)..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 18: Espectro na região do infravermelho do fosfato de bário intercalado com 1,2-diaminoetano (a) e etilamina (b)..... | 39 |
| Figura 19: Isotermas de tempo para a intercalação de etilamina em concentração $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em fosfato de bário lamelar..... | 41 |
| Figura 20 Isoterma com variação de concentração para intercalação de fosfato de bário com etil (■), propil (□), butil (▲) e pentilaminas (▼)..... | 42 |
| Figura 21: Isoterma de concentração para intercalação de fosfato de bário com 1,2-diaminoetano (■), 1,3-diaminopropano (●), 1,4-diaminobutano (▲) e 1,5-diaminopentano (▼)..... | 43 |
| Figura 22: Curva potência versus tempo da titulação de 0,0103 g de fosfato de bário com solução de 1,4-diaminobutano $0,4973 \text{ mol dm}^{-3}$. A região expandida mostra um pico a ser integrado e corresponde à terceira adição do titulante..... | 44 |
| Figura 23: Curvas da titulação calorimétrica da interação de etilamina $0,5061 \text{ mol dm}^{-3}$ com 0,0101g de fosfato de bário, apresentando os efeitos térmicos de titulação $\sum Q_r$ (■), diluição $\sum Q_{dil}$ (●) e resultante da interação $\sum Q_{int}$ (▲)..... | 48 |
| Figura 24: Isoterma de intercalação de butilamina $0,4846 \text{ mol dm}^{-3}$ em 0,0103 g de fosfato de bário, indicando os valores de números de moles fixos (N_f) versus concentração (C_s). A reta obtida por C_s / N_f em função C_s é a forma linearizada da isoterma..... | 50 |
| Figura 25: Calorimetria da intercalação de etilamina $0,5061 \text{ mol dm}^{-3}$ com 0,0101 g de fosfato de bário, representada pelo gráfico de $\Delta_r h$ versus X. A linearização é dada por $X/\Delta_r h$ versus X..... | 52 |
| Figura 26: Correlação linear entre a entalpia do processo de intercalação (ΔH) e número de carbonos da cadeia alifática das monoaminas etil, propil, butil e pentilaminas..... | 57 |
| Figura 27: Correlação linear entre a entalpia de intercalação (ΔH) e número de carbonos da cadeia alifática das diaminas 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano e 1,5-diaminopentano..... | 58 |
| Figura 28: Correlação linear entre ΔG e número de carbonos da cadeia alifática das monoaminas etil, propil, butil e pentilaminas..... | 61 |
| Figura 29: Correlação linear entre ΔG e número de carbonos da cadeia alifática | |

| | |
|--|----|
| das diaminas 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano e 1,5-diaminopentano..... | 62 |
|--|----|

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Compostos de intercalação..... | 1 |
| 1.2. Sólidos lamelares..... | 3 |
| 1.3. Processo de intercalação..... | 4 |
| 1.3.1. Aspectos históricos..... | 4 |
| 1.3.2. Grafita..... | 5 |
| 1.3.3. Comportamento de intercalação..... | 7 |
| 1.3.4. Estágios de intercalação..... | 10 |
| 1.4. Fosfatos e fosfonatos lamelares..... | 12 |
| 1.4.1. Aspectos gerais..... | 12 |
| 1.4.2. Fosfato de zircônio..... | 13 |
| 1.5. Moléculas intercalantes..... | 17 |
| 2. Objetivo..... | 18 |
| 3. Parte experimental..... | 19 |
| 3.1. Reagentes..... | 19 |
| 3.2. Soluções..... | 19 |
| 3.2.1. Ácido clorídrico..... | 19 |
| 3.2.2. Aminas..... | 19 |
| 3.3. Síntese do fosfato de bário..... | 20 |
| 3.4. Caracterização | 21 |
| 3.4.1. Determinação de bário e fósforo..... | 21 |
| 3.4.2. Análise elementar..... | 21 |
| 3.4.3. Espectroscopia de absorção..... | 21 |
| 3.4.4. Área superficial..... | 22 |
| 3.4.5. Difratomia de raios X..... | 22 |
| 3.4.6. Microscopia eletrônica de varredura..... | 22 |
| 3.4.7. Ressonância magnética nuclear | 22 |
| 3.5. Intercalação e Isotermas..... | 22 |
| 3.5.1. Isotermas de tempo..... | 23 |
| 3.5.2. Isotermas de concentração..... | 24 |

| | |
|---|----|
| 3.5.3. Método de intercalação e titulação calorimétrica..... | 24 |
| 4. Resultados e discussão..... | 27 |
| 4.1. Fosfato de bário..... | 27 |
| 4.2. Compostos de Intercalação com Fosfato de Bário..... | 32 |
| 4.2.1. Análise elementar..... | 32 |
| 4.2.2. Área superficial..... | 33 |
| 4.2.3. Difratomia de raios X..... | 36 |
| 4.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 39 |
| 4.3. Calorimetria | 40 |
| 4.3.1. Curva potência versus tempo..... | 44 |
| 4.3.2. Entalpia integral e entalpia padrão..... | 49 |
| 4.3.3. Constante K e energia livre de Gibbs..... | 59 |
| 5. Conclusão..... | 64 |
| 6. Bibliografia..... | 66 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Compostos de intercalação

A terminologia compostos de intercalação vem sendo associada a um vasto grupo de compostos os quais exibem grande variabilidade de composição, bem como de propriedades físicas e químicas [1]. Sua característica comum diz respeito ao modelo estrutural que os descreve como possuindo dois constituintes, que são a matriz geralmente denominada hospedeiro e uma outra espécie chamada convidada, que pode se alojar no interior da matriz. A espécie convidada pode ser um átomo, íon ou uma molécula neutra [1,2]. A matriz, por sua vez, deve reunir determinadas características que a tornem adequada na ação como hospedeira [2], sendo a grande maioria das matrizes estudadas formada por compostos que apresentam alto grau de cristalinidade [1].

Quanto à dimensionalidade da estrutura, um material pode ser classificado como uni, bi, ou tridimensional, conforme seja construído em uma, duas ou três dimensões, respectivamente, havendo ainda alguns materiais que são classificados como estruturas de dimensionalidade zero. Dentre os representantes de todas essas classes de materiais têm sido descritas matrizes hospedeiras, cujos empregos em reações de intercalação tem conduzido a experiências bem sucedidas. O processo de intercalação, entretanto, para uma dada estrutura escolhida sofrerá as restrições impostas pelas peculiaridades de cada uma delas [1,3].

Um material de estrutura tridimensional, contendo canais isolados ou interconectados poderá atuar como matriz hospedeira. Nesse tipo de estrutura, contudo, a escolha de uma espécie convidada será limitada às entidades cujas dimensões sejam compatíveis com o raio dos canais. Um material representativo desse tipo de estrutura é a zeólita, que contém canais inter cruzados e fórmula geral $M_{2/n}O[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].aH_2O$, em que n é a valência do cátion metálico M^+ que participa da estrutura, o qual é geralmente Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , x e y referem-se à estequiometria das espécies AlO_2 e SiO_2 , respectivamente e a é o número de

moles de água de hidratação, o qual pode apresentar valores variáveis [3,4]. A maior parte das intercalações nesse tipo de retículo só tem sido viável para incorporação ou troca de espécies convidadas catiônicas, contudo, cátions como o amônio e seus derivados com volume maior podem ser intercalados, desde que se encontrem abaixo da secção transversal crítica para uma zeólita em particular. Essa aparente desvantagem imposta pelas dimensões dos canais confere a esses materiais um caráter altamente seletivo, o qual é responsável por seu emprego na interessante função de peneira molecular, na adsorção de gases e líquidos [3,4].

Em anos recentes a reação de metais alcalinos com fulereno (C_{60}) vem sendo discutida em termos de intercalação em matriz de dimensionalidade efetiva zero [3], sendo conhecidos compostos de intercalação com moléculas neutras como P_4 e I_2 , obtidos mediante reação direta sob vácuo [3]. Os compostos de intercalação com fórmula geral M_3C_{60} foram caracterizados e apresentam propriedades de condutores. O primeiro a ser descoberto foi o sal de potássio, K_3C_{60} , com T_c de 18 K, vindo a seguir Rb_2CsC_{60} e Ba_3C_{60} , com T_c de 32 e 7 K, respectivamente [4]. As estruturas construídas em uma única dimensão podem ser encontradas para materiais inorgânicos que formam cadeias. Devido à grande flexibilidade estrutural podem acomodar espécies convidadas de diferentes tamanhos e geometrias entre suas cadeias, o que provocará algum afastamento entre elas. Poucos têm sido os estudos dedicados às matrizes unidimensionais, porém alguns exemplos são bastante ilustrativos, sendo fato conhecido que íons lítio podem ser intercalados na estrutura em cadeia do trisseleneto de nióbio, $NbSe_3$, e, também, o polímero inorgânico unidimensional politiazil, $(SN)_x$, que apresenta condução similar a um condutor metálico, pode intercalar bromo para dar origem a compostos com diferentes estequiometrias e com aumento da condutividade, em relação ao composto original [3].

Dentre todos os tipos de estruturas descritos, os sólidos inorgânicos lamelares são reconhecidamente os materiais mais importantes, sendo objeto do maior número de estudos no campo das reações de intercalação. Atuam como

matrizes hospedeiras, devido à inerente propriedade de expansão da cavidade interlamelar, com conseqüente afastamento das lamelas, o que ocorre graças às fracas interações interlamelares, que permitem às espécies convidadas um livre acesso à cavidade existente entre as lamelas [5].

1.2. Sólidos lamelares

Os sólidos lamelares compreendem uma grande variedade de materiais argilosos, grafita, filossilicatos e uma vasta gama de outros compostos como os derivados dos óxidos, sulfetos, fosfatos e fosfonatos metálicos [5,6]. Caracterizam-se por um arranjo bidimensional em que os átomos ligam-se covalentemente, organizados em cadeia infinita, formando um plano, que assim constituído denomina-se lamela [2]. Nos sólidos lamelares cada camada inorgânica é mantida através de efeito interativo com as camadas adjacentes, através de interações fracas do tipo de interações de van der Waals [7], o que leva à uma disposição em seqüência de empilhamento de lamelas. Assim, um sólido somente exibirá características lamelares se as interações entre os átomos de um mesmo plano forem muito mais acentuadas que aquelas existentes entre os átomos de planos vizinhos [6].

Uma das mais importantes propriedades dos sólidos lamelares é a alta capacidade de incorporação de espécies entre as camadas inorgânicas originando os compostos denominados de intercalação [8]. Essa propriedade está associada a aspectos estruturais característicos dos sólidos lamelares, os quais podem ser melhor compreendidos através da observação da ilustração esquemática contida na Figura 1 [6], que engloba muito bem as principais características físicas de um sólido lamelar. Na ilustração pode-se visualizar a região interlamelar, que é o espaço entre dois planos adjacentes e a espessura lamelar, determinada pelo arranjo de átomos na formação da lamela. A distância interplanar, d , corresponde ao valor da distância entre os pontos médios das espessuras de duas lamelas vizinhas.

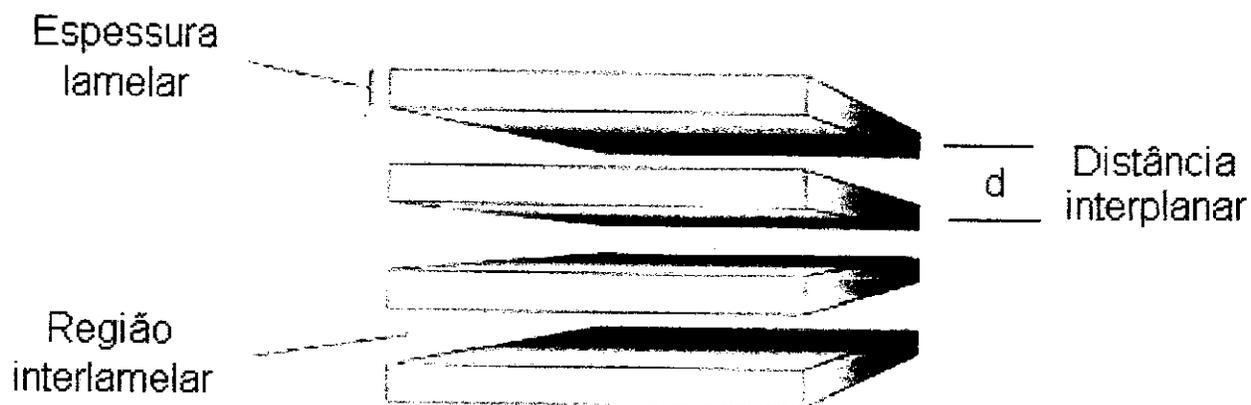


Figura 1: Ilustração esquemática de um sólido lamelar.

Os sólidos lamelares, devido às suas características estruturais específicas são utilizados em diversas aplicações químicas, atuando por exemplo como catalisadores [9,10], trocadores iônicos [10,11], condutores de prótons [12] e adsorventes [13,14]. Apresentam-se também como excelentes matrizes em reações de intercalação [15,16,17,18], inserindo-se perfeitamente no moderno contexto da química dos materiais, por revelarem uma enorme vocação para atuarem como precursores em novos compostos químicos, o que os tornam de grande interesse do ponto de vista da pesquisa de matérias, de um modo geral.

1.3. Processo de intercalação

1.3.1. Aspectos históricos

O fenômeno de intercalação foi descoberto, provavelmente, pelos chineses, na fabricação de porcelanas, mediante a intercalação de íons de metais alcalinos em alguns materiais de ocorrência natural como feldspato e caolim [3].

O primeiro composto de intercalação registrado em literatura científica foi produzido em 1840, como consequência da tentativa feita por Schafhäütl em

dissolver grafita em ácido sulfúrico. Já em 1926, Fredenhagen e Gadenbach descreveram a inserção de vapor de mercúrio em grafita, atraindo, assim, o interesse dos pesquisadores para o campo das reações de intercalação. Desde então muita atenção se tem dado ao estudo dessas reações, com vasto número de publicações que descrevem sínteses, caracterizações e estruturas dos novos compostos inorgânicos de intercalação [3].

O crescente aumento no interesse pelo estudo das intercalações de moléculas convidadas em hospedeiros lamelares está nas possibilidades de se introduzirem modificações tanto de natureza física, como na reatividade química de um dos materiais envolvidos, seja a matriz ou o intercalante, ou de ambos. Tais modificações podem conduzir a propriedades interessantes, possibilitando o emprego dos materiais modificados no desempenho de funções em aplicações tecnológicas avançadas, seja como eletrônicos, fotoquímicos, sensores ou catalisadores, por exemplo [19,20,21].

1.3.2. Grafita

A grafita, sendo o primeiro hospedeiro lamelar citado na literatura sobre os compostos de intercalação, tem sua inegável importância histórica, contudo, continua sendo objeto de investigações, devido à versatilidade de seu comportamento, e à variedade dos tipos de material a que pode dar origem.

Dentre as formas alotrópicas do carbono, a grafita é a que apresenta maior estabilidade do ponto de vista da termodinâmica. Possui estrutura lamelar, cujos planos são constituídos de átomos de carbono em anéis hexagonais. A disposição das camadas adjacentes ocorre de tal forma que o centro do hexágono de uma camada coincide com um carbono da camada seguinte. O afastamento entre as camadas é de 335 pm, valor aproximadamente igual à soma dos raios de van der Waals, indicando que os efeitos interativos entre elas são relativamente fracos [3,22]. É observado que os átomos de carbono de cada plano são ligados a apenas três outros, e a distância entre eles é de 142 pm. Esta distância é um pouco maior que aquela encontrada para o benzeno, 135

pm. Comparando-se estas distâncias, torna-se consistente o valor de ordem de ligação proposto para a grafita, de 1,3, já que para o benzeno o valor encontrado é 1,5 [3,22]. A grafita é um composto altamente suscetível à intercalação, sendo fato conhecido que com os metais alcalinos potássio, rubídio e césio, os halogênios cloro e bromo e uma grande variedade de haletos, óxidos e sulfetos, como, por exemplo, FeCl_3 , UCl_4 , FeS_2 e MoO_3 forma compostos de intercalação espontaneamente [3,22]. A estrutura da grafita pode ser vista através da representação esquemática, apresentada na Figura 2, na qual se observam os anéis hexagonais de átomos de carbono, a distância entre os planos de átomos e a distância entre os átomos no anel.

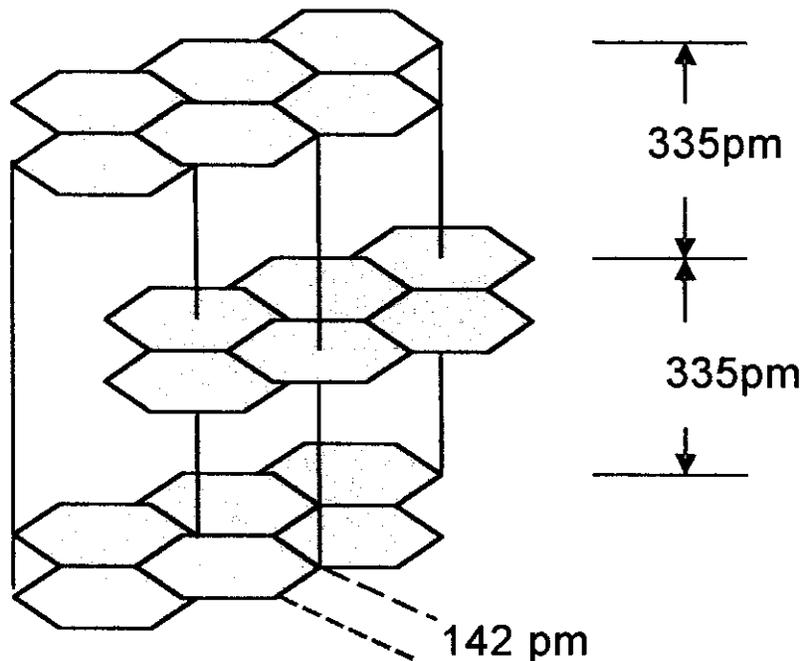


Figura 2: Representação da estrutura da grafita.

A grafita pode apresentar dois tipos de comportamentos de intercalação, formando os assim chamados compostos doadores ou receptores. Os doadores

são aqueles nos quais a espécie convidada doa elétrons aos planos da grafita em orbital antiligante. Os compostos receptores são aqueles nos quais ocorre transferência na direção inversa, ou seja, do interior da estrutura lamelar da grafita para a espécie convidada. Esse comportamento torna a grafita particularmente interessante como matriz hospedeira, o que tem mantido o ativo interesse de várias correntes de pesquisas. Em particular, os metais alcalinos formam compostos do tipo doador, o que é consistente com o fato de que em tais compostos intercalados ocorre, geralmente, um grande aumento da condutividade [3,22,23].

1.3.3. Comportamento de intercalação

O processo de intercalação envolve a inserção reversível de espécies químicas convidadas no interior da matriz, a qual mantém sua integridade estrutural ao longo da intercalação ou desintercalação [24,25].

O processo de intercalação pressupõe a interação do grupo funcional da espécie convidada com os sítios ativos disponíveis na superfície da lamela, bem como o aumento gradual do espaço interlamelar, no qual a espécie convidada pode acomodar-se [7]. Esse aumento contudo, nem sempre será observado, em virtude das possíveis diferentes orientações do intercalante na cavidade interlamelar da matriz [26].

Quanto à orientação, a espécie convidada poderá assumir três diferentes comportamentos, os quais podem ser exemplificados pela Figura 3. As propriedades do convidado, tais como dimensões e polaridade determinarão o tipo de ajuste necessário à sua acomodação na cavidade interlamelar. Uma molécula poderá posicionar-se paralelamente ao plano inorgânico, e nesse caso pequena ou mesmo nenhuma expansão será requerida. Se, contrariamente a isso, orientar-se de maneira inclinada ou perpendicularmente poderá haver a necessidade de um maior ou menor afastamento das lamelas.

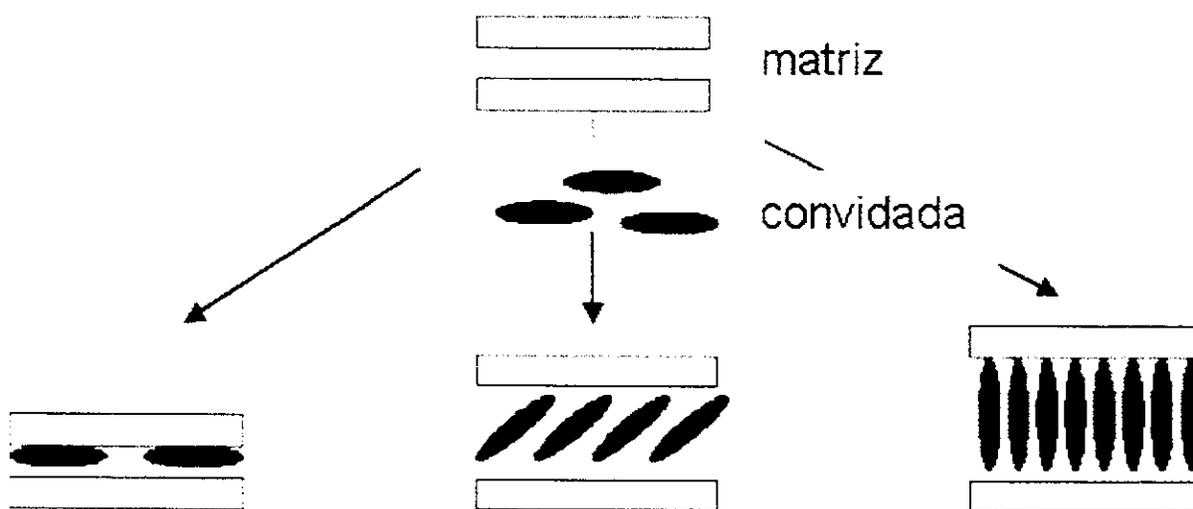


Figura 3: Representação esquemática de possíveis orientações de espécies convidadas em sólido lamelar.

As orientações representadas na Figura 3 dizem respeito à formação de uma monocamada de intercalante no interior da cavidade interlamelar. Entretanto, outra situação será possível, dependendo da natureza das interações entre a superfície do suporte inorgânico e as moléculas do convidado. As próprias interações intermoleculares, existentes na espécie a ser inserida, ou ainda as interações de ambos, hospedeiro e convidado, com o solvente empregado poderão direcionar para que se tenha uma acomodação na forma de uma bicamada de intercalante, durante o processo de intercalação [3].

As moléculas intercalantes poderão guardar diferentes distâncias entre suas extremidades ou mesmo algum grau de interpenetração das camadas, dependendo da presença de diferentes grupos funcionais que possam conter em suas estruturas. Um interessante estudo de intercalação em fosfato de vanadila, apoiado por simulações moleculares, demonstrou que moléculas de tetraidropirano podem fixar-se diferentemente ao alto e abaixo, numa mesma galeria, de modo a formarem entre si um ângulo de 90° [27]. As diferentes possibilidades de organização da bicamada são ilustradas através da Figura 4.

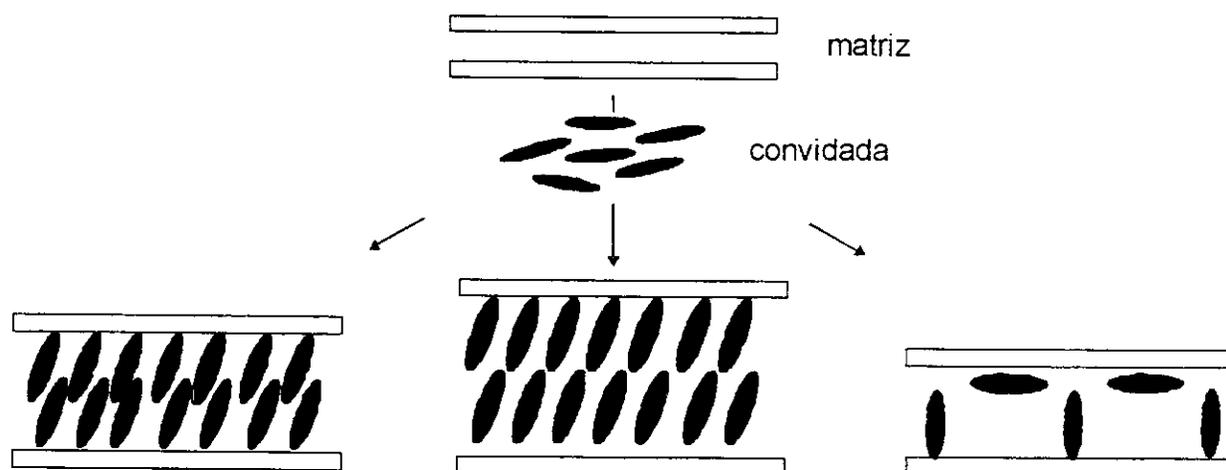


Figura 4: Representação esquemática da formação de uma bicamada no interior de um sólido lamelar, evidenciando também a interpenetração de camadas e a disposição perpendicular entre moléculas.

O comportamento de intercalação num dado composto depende, principalmente, das propriedades da espécie convidada, porém, condições experimentais, como a temperatura ou o tipo de solvente, podem interferir no processo [2,28].

Os avanços nos estudos de intercalação têm conduzido a diversos tipos de síntese, dentre os quais alguns têm encontrado aplicações específicas, merecendo grande atenção por parte dos grupos de pesquisa. Os processos mais conhecidos são as intercalações diretas [29,30], as reações de troca iônica [31,32], as reações com intercalação prévia, ou por substituição [33,34], a esfoliação [35,36] e a polimerização intercalativa [37].

A intercalação prévia e troca iônica estão entre os processos mais utilizados. Algumas moléculas podem ser inseridas diretamente na matriz, esse é o processo chamado de intercalação direta, enquanto outras requerem intercalação anterior de uma espécie adequada, a qual possibilite a ampliação prévia do espaço interlamelar, facilitando assim o ajuste de uma nova espécie convidada na cavidade entre as lamelas. A intercalação dar-se-á, então, pela substituição da primeira espécie convidada [33]. Este é um procedimento que

tem sido muito empregado na intercalação de convidados volumosos [34]. No processo de troca iônica, uma vez ocorrendo a intercalação de um íon, este convidado poderá ser substituído por imersão do material intercalado em solução que contém um outro íon de interesse, sendo a reação dirigida pelo excesso do íon a ser trocado [3]. Esse procedimento também é útil como pré-tratamento, ampliando a distância interplanar para viabilizar a intercalação posterior de moléculas maiores. O processo de intercalação pode ainda, em alguns casos, possibilitar que uma polimerização ocorra no interior de uma matriz, dando origem, assim, a um composto de intercalação em que o convidado é um polímero. Esse método, denominado polimerização intercalativa, foi descrito, por exemplo, para a intercalação de 3,4-dimetilpirrol entre as lamelas do $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [37].

1.3.4. Estágios de intercalação

A incorporação de uma possível espécie convidada em uma matriz inorgânica envolve uma reação heterogênea, pois normalmente, o polímero cristalino lamelar é insolúvel nos solventes empregados na intercalação. Desta forma, a termodinâmica global do processo será influenciada por seus aspectos cinéticos [3].

Na reação de intercalação existe um rompimento de ligações no hospedeiro devido à aproximação da espécie convidada e, numa etapa posterior ocorre a formação de novas ligações entre hospedeiro e convidado.

O afastamento das lamelas durante o processo implica em teor variável da demanda de energia, tanto que para compostos nos quais as interações interlamelares são mais acentuadas, as intercalações são sempre mais difíceis. Essa demanda de energia do processo de intercalação pode ser minimizada, segundo tem sido proposto, pelo fenômeno de formação de estágios durante a intercalação [1,3]. Esses estágios se caracterizam por conterem diferentes concentrações do hospedeiro entre os diferentes planos da matriz, podendo então, haver regiões totalmente vazias, e outras, parcial ou totalmente

ocupadas. Para o fenômeno se define uma ordem do estágio, caracterizada pelo número de lâminas entre duas regiões ocupadas [3], como está ilustrado no diagrama apresentado na Figura 5. Compostos de intercalação da grafita com potássio, por exemplo, podem possuir diferentes estequiometrias, cada uma delas associada a um diferente estágio durante a intercalação, que se completa a uma estequiometria definida após sucessivas etapas, as quais dependem das condições experimentais, sendo a variável tempo importante nesses processos.

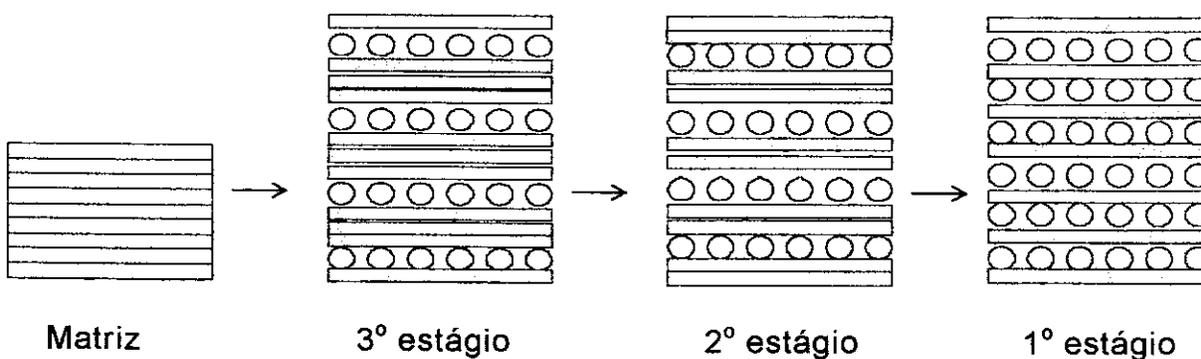


Figura 5: Representação esquemática dos possíveis estágios num processo de intercalação em sólido lamelar.

Um modelo mais refinado para o fenômeno de formação de estágios foi proposto por Daumas e Hérold, no qual durante todo o processo de intercalação a ocupação ocorre entre todas as lamelas, porém com concentrações diferenciadas da espécie convidada nas diversas regiões do espaço interplanar [38], definindo assim estágios fracionários, como representa a Figura 6.

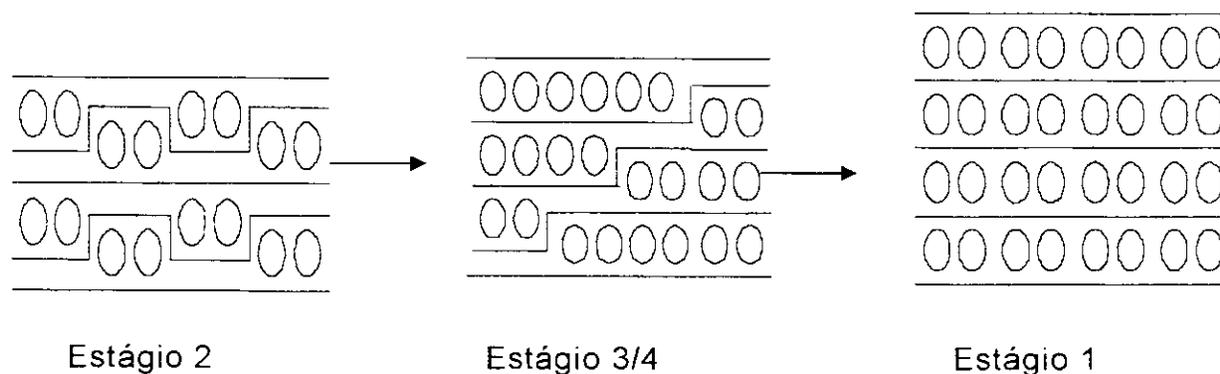


Figura 6: Representação esquemática dos possíveis estágios fracionários num processo de intercalação em sólido lamelar.

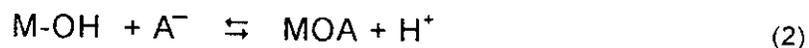
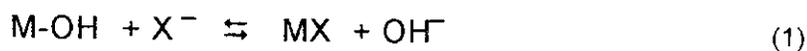
1.4. Fosfatos e fosfonatos lamelares

1.4.1. Aspectos gerais

O advento e a proliferação da tecnologia nuclear conduziu a uma crescente busca por materiais capazes de realizar troca iônica, para uso no tratamento de águas, utilizadas na refrigeração de reatores em usinas nucleares. Estes trocadores deveriam reter os isótopos radioativos presentes na água, necessitando ainda serem estáveis a temperaturas superiores a 423 K, em campos com altos níveis de radiação [39].

Nessa direção, historicamente, os primeiros estudos desenvolvidos para trocadores iônicos se baseavam nas pesquisas de alguns óxidos hidratados, dentre os quais se destacam $ZrO_2 \cdot aH_2O$ e $SrO_2 \cdot aH_2O$. Estes materiais, entretanto, demonstraram possuir baixa capacidade de troca iônica e, além disso, por apresentarem na superfície os grupos OH, não possuíam seletividade,

podendo funcionar tanto como trocadores de ânions, como de prótons, dependendo das condições do meio reacional, como está ilustrado pelas equações 1 e 2, ocorrendo a primeira reação em solução ácida e a segunda em meio ligeiramente alcalino [39].



Como resultado destas pesquisas concluiu-se que, por combinação dos óxidos com alguns ânions como fosfatos, arsenatos, vanadatos e molibdatos ou antimoniatos, poderiam conseguir-se materiais com maior capacidade de troca iônica. Os materiais obtidos, que despertaram maior interesse foram os fosfatos de metais tetravalentes, principalmente os compostos de zircônio e de titânio, que se apresentaram inicialmente amorfos, eram hidrolisáveis em meio alcalino ou em água quente, e as sínteses eram de difícil reprodutibilidade [39].

As dificuldades até então encontradas estimularam a continuidade das pesquisas nessa área até 1964, quando a química dos fosfatos lamelares teve seu início, marcado pela síntese de uma fase cristalina do fosfato de zircônio cristalino [40].

1.4.2. Fosfato de zircônio

Os estudos de Abraham Clearfield envolvendo o fosfato de zircônio amorfo redundaram, em 1964, na síntese de uma forma cristalina, o α -fosfato de zircônio, obtido por refluxo do próprio fosfato de zircônio amorfo em ácido fosfórico [40].

As principais fases cristalinas do fosfato de zircônio são as formas alfa e gama, cujas ocorrências são regidas pelas condições de síntese. São suas fases bem definidas e estáveis, sendo a forma alfa a mais estável entre ambas [41].

A forma gama caracteriza-se pela presença simultânea de grupos ortofosfato e dihidrogenofosfato, segundo determinações de ressonância magnética nuclear do núcleo de fósforo 31, a qual indica a presença de dois ambientes químicos diferentes para esse átomo. Na estrutura, o átomo de zircônio coordena-se a quatro átomos de oxigênio de quatro grupos ortofosfato, completando a coordenação octaédrica com outros dois oxigênios de dois diferentes grupos dihidrogenofosfato [42].

O termo c de zircônio distingue-se por compreender estruturas lamelares de diferentes distâncias interplanares, as quais podem surgir através de diferentes procedimentos de síntese ou por tratamento térmico [42].

O α -fosfato de zircônio é modelo de estrutura para os fosfatos lamelares de metais tetravalentes. É formado por planos de átomos do metal, ligados entre si por pontes de grupos fosfato, com ligações P-O dirigidas para o interior da lamela. Cada átomo de metal está coordenado a seis grupos fosfatos. Na estrutura assim formada, dos quatro átomos de oxigênio de cada fosfato três ligam-se a três diferentes átomos de zircônio e o último deles liga-se a um próton, projetando-se para o interior da lamela, onde forma ligação de hidrogênio com a água [2,43]. A substituição isomórfica do átomo de zircônio da estrutura por outro metal tetravalente dá origem a uma série isoestrutural de fórmula geral $M(HXO_4)_2 \cdot H_2O$, no qual M além de zircônio pode ser titânio, estanho, cálcio, háfnio, chumbo, silício, entre outros e X sendo fósforo ou arsênio [25].

Todo o trabalho inicial com os fosfatos lamelares evidenciou seu comportamento em troca iônica, pois como se sabe, foi a necessidade de trocadores que motivou os primeiros estudos. Porém alguns anos depois surgiram as pesquisas envolvendo a intercalação de moléculas inorgânicas polares, sendo incluídas as aminas [25]. A razão pela qual o fosfato de zircônio tem merecido grande destaque é o fato de que sua estrutura, já bem resolvida, serve como modelo para os demais fosfatos. Na Figura 7 encontra-se a representação esquemática da estrutura cristalina do α -fosfato de zircônio.

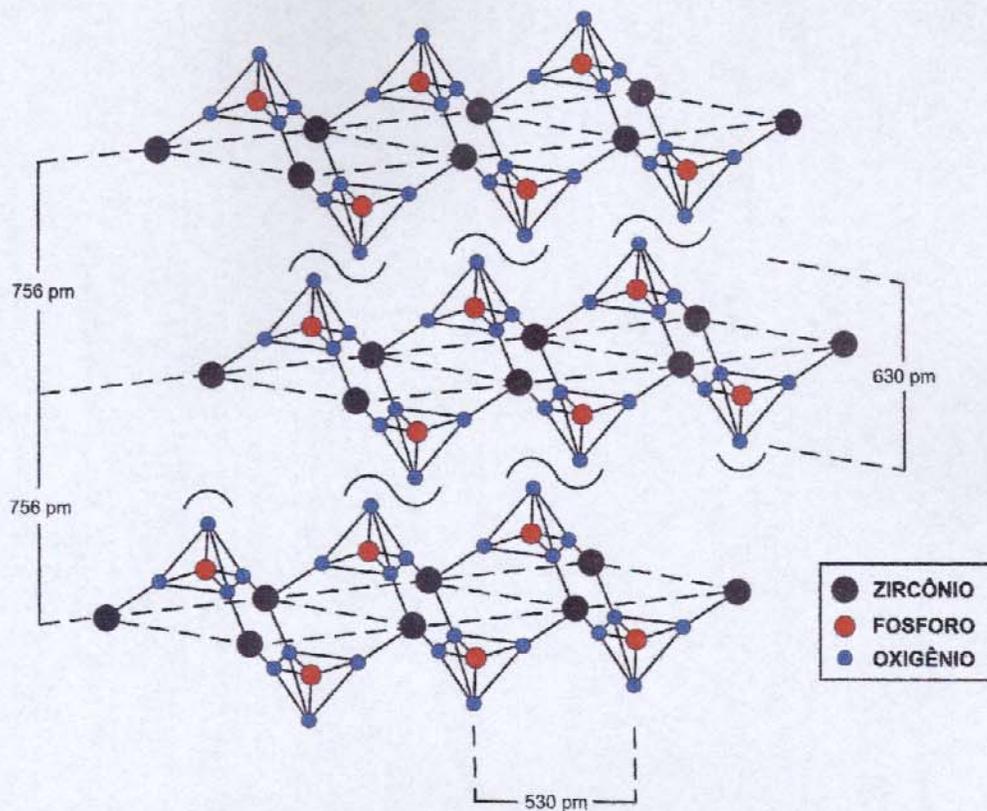


Figura 7: Representação da estrutura cristalina do α -fosfato de zircônio.

Mais recentemente, surgiu um outro grupo de materiais com estrutura análoga à dos fosfatos. São compostos também lamelares, possuindo estrutura inorgânica básica semelhante à dos fosfatos, tendo porém, o grupamento hidroxila da região interplanar substituído por um grupamento orgânico. Neste caso, o composto se caracteriza como um organofosfato, por ser sintetizado a partir de um derivado do respectivo ácido, tendo então, um átomo de carbono ligado diretamente a um átomo de fósforo. Por exemplo, o fenilfosfonato de zircônio foi um dos primeiros fosfonatos metálicos conhecidos e tem um grupo fenila em substituição à hidroxila do ácido. Nessa estrutura o átomo metálico apresenta-se octaedricamente coordenado a seis grupos fosfonatos, aos quais se liga através de átomos de oxigênio [44], conforme ilustra a Figura 8.

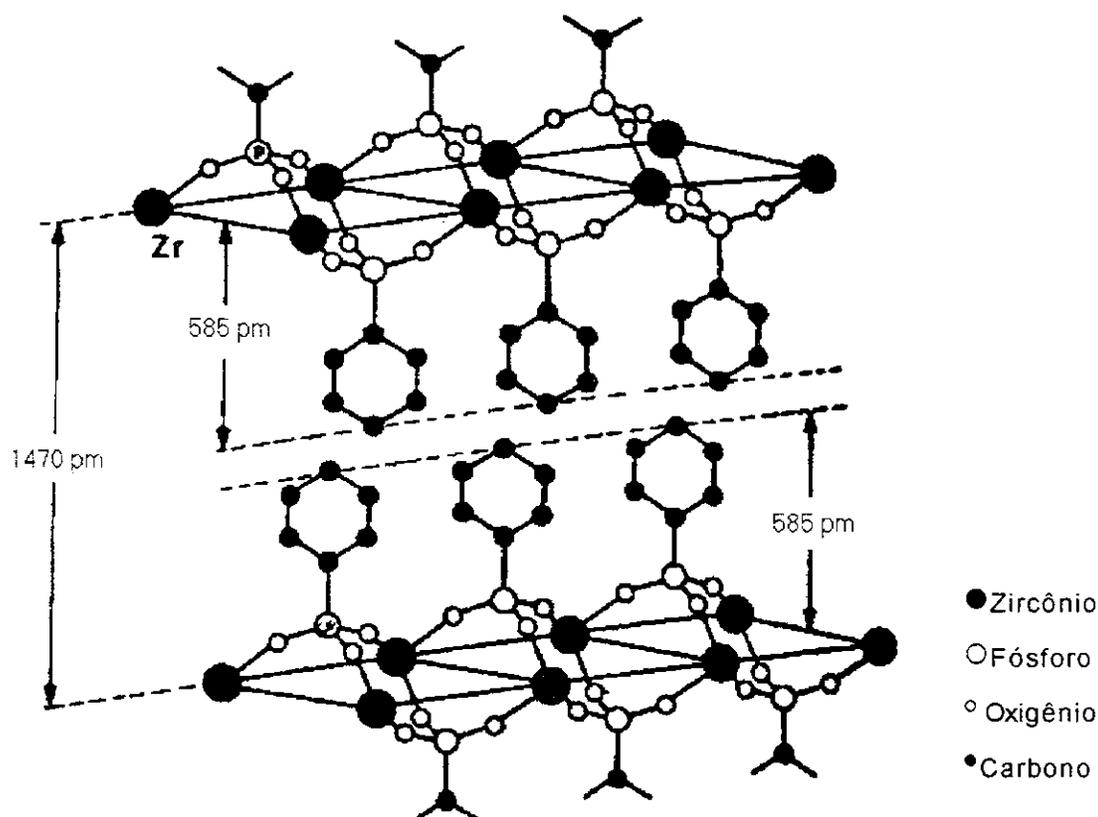


Figura 8: Representação da estrutura cristalina do fenilfosfonato de zircônio.

Como para os fosfatos lamelares, o enfoque dado aos fosfonatos tem-se concentrado nos compostos de metais tetravalentes, os quais também formam uma série isoestrutural cuja fórmula geral é $M(O_3PR)_2$, ($M = Ti, Zr, Sn, Th$ etc), sendo que os compostos de zircônio e titânio são os mais estudados. São também conhecidas as famílias com metais trivalentes (Ce, La , entre outros) e uma série com metais divalentes, para a qual a fórmula geral é $M(O_3PR) \cdot H_2O$ ($M = Mg, Ca, Mn, Zn, Ba$ etc) [42].

Os fosfonatos metálicos são materiais interessantes por poderem ser sintetizados através de rotas químicas brandas envolvendo soluções aquosas e baixas temperaturas. Estas condições são muito favoráveis e requeridas pela nova Química de materiais. Sobretudo, atendem às expectativas das modernas direções da química, como também requerem os princípios da "chemie douce", além de propiciar a efetivação da alta habilidade em associação, formando grandes aglomerados denominados de supramoléculas [42], despertando assim

um crescente interesse, devido às aplicações em catálise, troca iônica e intercalação.

1.5. Moléculas intercalantes

Dentre os fatores que regem as reações de intercalação, a natureza dos sítios ativos é, sem dúvida o mais determinante.

As aminas, devido à presença do nitrogênio em suas moléculas, são bons receptores de prótons. Esse caráter básico de Brønsted tem despertado grande interesse sobre essas moléculas e motivado muitos estudos de seu emprego como espécies convidadas. Os materiais inorgânico-orgânicos obtidos pela intercalação de diferentes aminas têm sido sintetizados e descritos com o objetivo de prover novos esclarecimentos sobre o processo de intercalação [8,45].

Os dihidrogenofosfatos são sólidos lamelares com caráter ácido de Brønsted devido às hidroxilas dos grupos fosfato, cujos hidrogênios ácidos são sítios ativos convenientes para reações ácido-base [25]. É de se supor, portanto, que para reações em meio aquoso, a intercalação em fosfato de bário seja favorecida para espécies convidadas, cujo caráter básico seja mais pronunciado que o da água. As n-alquilaminas satisfazem essa condição. Conhecer algumas de suas propriedades e como elas variam para uma série homóloga de moléculas pode ser útil para a compreensão do processo de intercalação.

No presente trabalho foram estudadas as intercalações de fosfato de bário com as n-alquilmonoaminas de fórmula geral $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, ($n = 1$ a 4) e as n-dialquilaminas de fórmula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2$ a 5), cujos compostos intercalados foram caracterizados e os efeitos interativos foram determinados através de titulação calorimétrica, para as reações que ocorrem na interface sólido-líquido.

2. Objetivo

- Sintetizar o composto cristalino lamelar fosfato de bário e caracterizá-lo.
- Empregá-lo como suporte para reações de intercalação com as séries homólogas das alquilmonoaminas: etil, propil, butil e pentilaminas e das alquildiaminas: 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano e 1,5-diaminopentano.
- Caracterizar os compostos de intercalação.
- Estudar o comportamento de intercalação da matriz hospedeira e das espécies convidadas.
- Determinar através de titulações calorimétricas os efeitos térmicos das interações entre matriz hospedeira e aminas convidadas e calcular os valores das grandezas termodinâmicas dos processos de intercalação.
- Estudar o processo de intercalação do ponto de vista da termodinâmica, a partir das grandezas obtidas.

Duas motivações principais conduziram à escolha do fosfato de bário. Primeiramente, o fato de que os fosfatos de metais divalentes têm sido pouco estudados em comparação ao volume de estudos envolvendo os compostos de metais tetravalentes, sendo, portanto, de interesse prover dados também sobre estes. Além disso, o fosfato de bário, como os demais hidrogenofosfatos lamelares, pertence à categoria dos sólidos ácidos, materiais que vêm despertando grande interesse entre os pesquisadores, devido à sua compatibilidade com a crescente demanda por tecnologias limpas, especialmente no campo dos catalisadores ambientais, aspecto este que vai de encontro aos princípios estabelecidos pela Química verde [46,47,48].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

O cloreto de bário diidratado, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e o fosfato de amônio dibásico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Qeel) utilizados na síntese do fosfato de bário possuem grau analítico e não sofreram qualquer purificação adicional. A água desionizada foi utilizada, sempre que requerida.

As aminas, pentilamina e 1,3-diaminopropano, foram destiladas, devido ao seu aspecto de coloração amarelada e as demais foram utilizadas sem quaisquer tratamentos prévios.

3.2. Soluções

3.2.1. Ácido clorídrico

As soluções de ácido clorídrico, requeridas para a padronização das soluções de aminas, foram obtidas por diluição do ácido concentrado, de grau analítico e padronizadas por titulação com solução previamente padronizada de hidróxido de sódio [49].

3.2.2. Aminas

Todas as aminas utilizadas nas reações de intercalação e nos procedimentos de calorimetria foram usadas em soluções aquosas. Em todos os casos preparou-se uma solução estoque, aproximadamente $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, cuja concentração foi rigorosamente determinada. A solução padronizada foi utilizada nos experimentos de titulação calorimétrica e sua concentração empregada nos cálculos concernentes à calorimetria. A partir dessa solução estoque foram preparadas as diversas soluções empregadas, cujas concentrações variaram entre $2,5 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, sendo que uma delas foi utilizada para a

isoterma de tempo e todas usadas nas isotermas de concentração. Todas estas soluções foram padronizadas mediante titulação com solução padrão de ácido clorídrico. O indicador utilizado é formado por uma mistura de verde de bromocresol e vermelho de metila, na proporção 5:1.

As aminas utilizadas como espécies convidadas no processo de intercalação em fosfato de bário estão relacionadas abaixo, indicando as fórmulas e o fornecedor, entre parênteses.

n-monoalquilaminas

etilamina (Fluka) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

propilamina (Fluka) - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

butilamina (Riedel) - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

pentilamina (Acros) - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$

n-dialquilaminas

1,2-diaminoetano (Across) - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

1,3-diaminopropano (Fluka) - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

1,4-diaminobutano (Acros) - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$

1,5-diaminopentano (Fluka) - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$

3.3. Síntese do Fosfato de Bário

O composto fosfato de bário foi sintetizado segundo o procedimento descrito para o correspondente composto de cálcio. Assim, adicionou-se lentamente $25,0 \text{ cm}^3$ de uma solução $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloreto de bário diidratado a 60 cm^3 de uma solução $1,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de fosfato de amônio dibásico aquecida a 363 K . Observou-se imediatamente a precipitação de um sólido branco e a suspensão formada foi agitada durante 1 h . O sólido foi separado por filtração e seco a 323 K , sendo posteriormente aquecido a 433 K , durante 48 h , para eliminação da amônia.

3.4. Caracterização

3.4.1. Determinação de bário e fósforo

As porcentagens de bário foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, usando um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 5100 e métodos espectrofotométricos, usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo MultiSpec-1501.

A porcentagem de fósforo foi determinada por precipitação com molibdato de amônio. Para tanto uma massa de 100,0 mg de fosfato de bário foi dissolvida em ácido nítrico. Adicionaram-se 12,0 cm³ de uma solução de nitrato de amônio 1,0 mol dm⁻³. Aqueceu-se a 323 K e adicionou-se uma solução de molibdato de amônio 0,025 mol dm⁻³ até não mais haver a formação de um precipitado amarelo. O sólido foi separado por filtração, sendo lavado com uma mistura de volumes iguais de nitrato de amônio 0,125 mol dm⁻³ e ácido nítrico 3,20 mol dm⁻³. O precipitado amarelo formado foi seco e pesado, para que se calculasse o teor do elemento fósforo, separado sob a forma de fosfomolibdato de amônio [49].

3.4.2. Análise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas em aparelho Perkin-Elmer, modelo PE 2400.

3.4.3. Espectroscopia de absorção

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro Bomem, modelo MB, com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, por dispersão das amostras em pastilhas de KBr, em 30 varreduras.

3.4.4. Área superficial

As medidas das áreas superficiais dos compostos foram obtidas no medidor de área superficial da Micromeritics, modelo Flowsorb II, usando a adsorção de nitrogênio gasoso sobre a superfície a 77 K, utilizando-se o modelo BET.

3.4.5. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em temperatura ambiente, em um aparelho Shimadzu XD-3A, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ (35 kV, 25 mA), com velocidade de varredura de $3,33 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$.

3.4.6. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi efetuada em um aparelho JEOL, modelo JSTM-300 F, de resolução de 1,2 nm em 15 kV e voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram preparadas por dispersão de uma fina camada de material sobre uma fita de carbono aderida a um suporte metálico. O material foi metalizado, mediante a exposição ao vapor de ouro durante um intervalo de tempo de 400 s, num metalizador Balzer, modelo MED 020.

3.4.7. Ressonância magnética nuclear

O espectro de ressonância magnética nuclear do átomo de fósforo 31 (^{31}P) foi obtido pela técnica de CP/MAS, em um espectrômetro AC 300/P Bruker, operando a 121 MHz, com intervalo entre pulsos de 3s e tempo de contato de 3 ms, tendo como padrão externo o ácido fosfórico.

3.5. Intercalação e Isotermas

No processo de intercalação das aminas no hospedeiro fosfato de bário explorou-se uma seqüência de experimentos, realizadas pelo método de batelada,

os quais definem as isotermas de tempo e de concentração. As isotermas visam determinar as condições necessárias para o processo de intercalação atingir a saturação e sua interpretação se fundamenta no equilíbrio da interface sólido-líquido [50].

O método de batelada consiste em adicionar massas de cerca de 40 mg da matriz em uma série de erlenmeyers, seguindo-se a adição de 10,0 cm³ de solução aquosa da amina a ser intercalada. As substâncias foram mantidas em contato, sob agitação orbital contínua, em banho termostatizado a 298 ± 1 K.

O número de moles de amina intercalado na matriz (N_f), é calculado pela diferença entre o número de moles adicionados (n_i) e o número de moles que permanece no sobrenadante (n_s), sendo em todos os casos, normalizados pela massa (m) da matriz, expressa em gramas [51], como descreve a equação 3.

$$N_f = (n_i - n_s) / m \quad (3)$$

Em ambas as isotermas os valores de n_s foram determinados através da análise do sobrenadante, sendo, para cada ponto da isoterma, retiradas três alíquotas, as quais foram tituladas com solução padrão de ácido clorídrico [51].

3.5.1. Isotermas de tempo

As isotermas de tempo foram obtidas fixando-se a concentração da amina em estudo e variando o tempo de contato hospedeiro/convidado entre 1 a 12 h. O procedimento experimental é idêntico ao anterior e tem como objetivo determinar o tempo ótimo de reação para o qual a intercalação da molécula convidada é máxima. Dessa forma foram encontrados os valores de N_f para cada uma das aminas, nas concentrações empregadas, em função do tempo. Os valores de N_f foram determinados, da forma já descrita. O patamar encontrado, então, através do gráfico de N_f em função de t define o tempo ótimo para a realização dessas isotermas.

3.5.2. Isotermas de concentração

Com o tempo de intercalação fixado em 6 h foram realizadas as isotermas com as aminas em diferentes concentrações para avaliar a influência da concentração nas quantidades máximas intercaladas. Verificou-se que N_r aumenta com a concentração até um limite, quando os sítios disponíveis para intercalação são saturados. Este comportamento é observado quando se traça o gráfico de N_r em função da concentração, com a formação de um patamar bem definido, que reflete a saturação dos sítios.

3.5.3. Método de intercalação e titulação calorimétrica

Conhecidas as condições de tempo e concentração necessárias para que a reação atinja a saturação, foram realizadas as intercalações pelo método de batelada, já descrito. As soluções das n-alquilmonoaminas e n-alquildiaminas em concentração $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ foram deixadas em contato com fosfato de bário em erlenmeyers por 24 h, sob agitação contínua. A suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado com água e seco em estufa $323 \pm 1 \text{ K}$ durante 24 h.

Os efeitos térmicos resultantes da intercalação das moléculas convidadas na matriz foram acompanhados por titulação calorimétrica, em micro-escala, através de um microcalorímetro isotérmico LKB 2277, do tipo diferencial.

Este calorímetro é interfaciado a um microcomputador para coleta contínua de dados. Os sensores térmicos deste tipo de calorímetro são termopilhas, componentes fixos localizados na parte interna do cilindro de medida, onde também se localizam os trocadores de calor. A temperatura do cilindro é mantida através de um banho termostatizado a $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$. O microcalorímetro possui ainda uma haste, provida de um motor de agitação, que sustenta um agitador e uma cela de titulação, ambos removíveis, na extremidade inferior. Através desta haste, chamada torre de titulação, é fixada uma cânula, a qual conduz a solução titulante até o material a ser titulado. As Figuras 9 e 10 ilustram o calorímetro e a torre de titulação respectivamente.

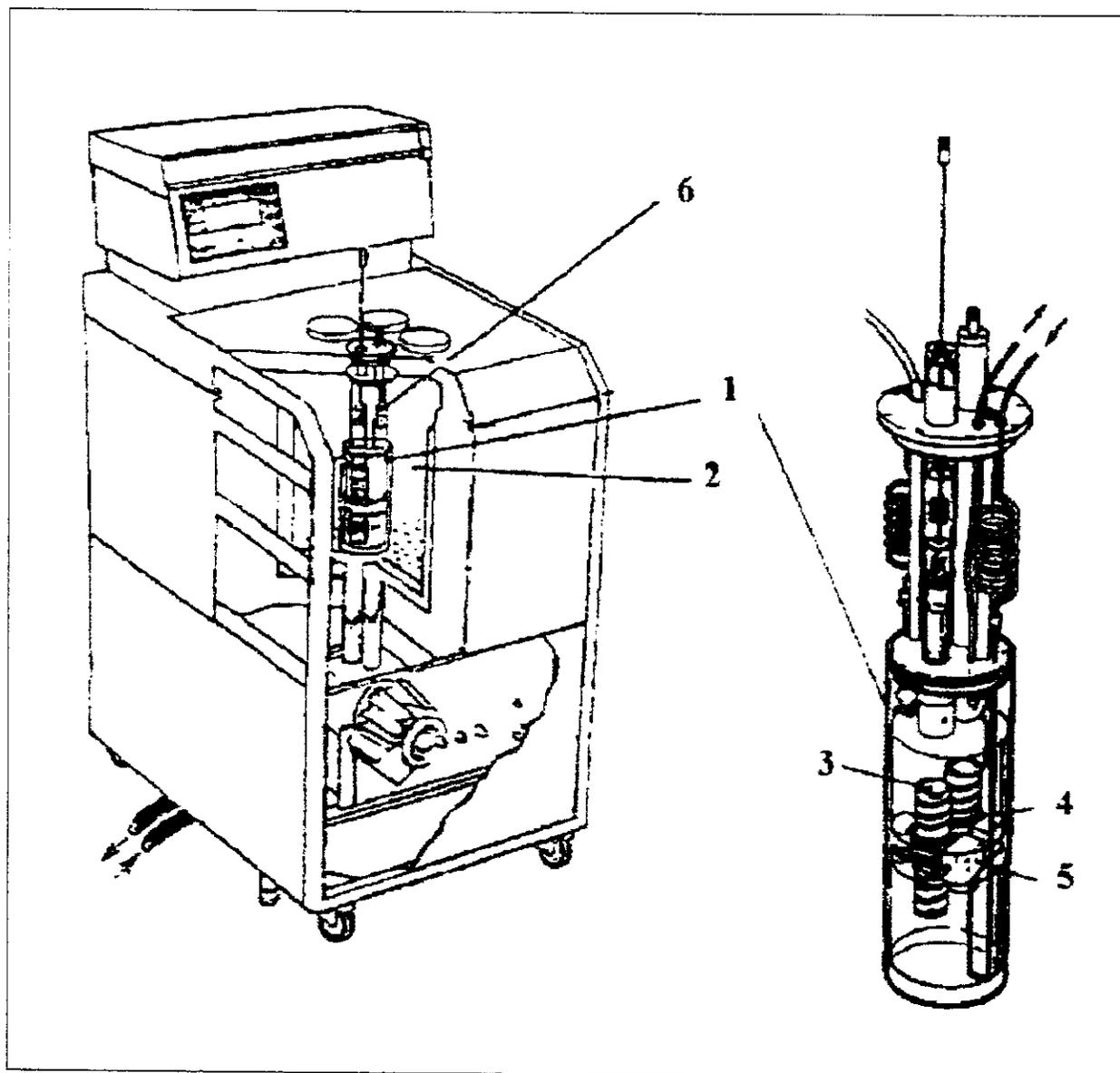


Figura 9: Diagrama do calorímetro isotérmico de condução de calor modelo LKB 2277: (1) cilindro de medida, (2) banho de água termostatizado, (3) cela de reação, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostatizado e (6) trocador de calor.

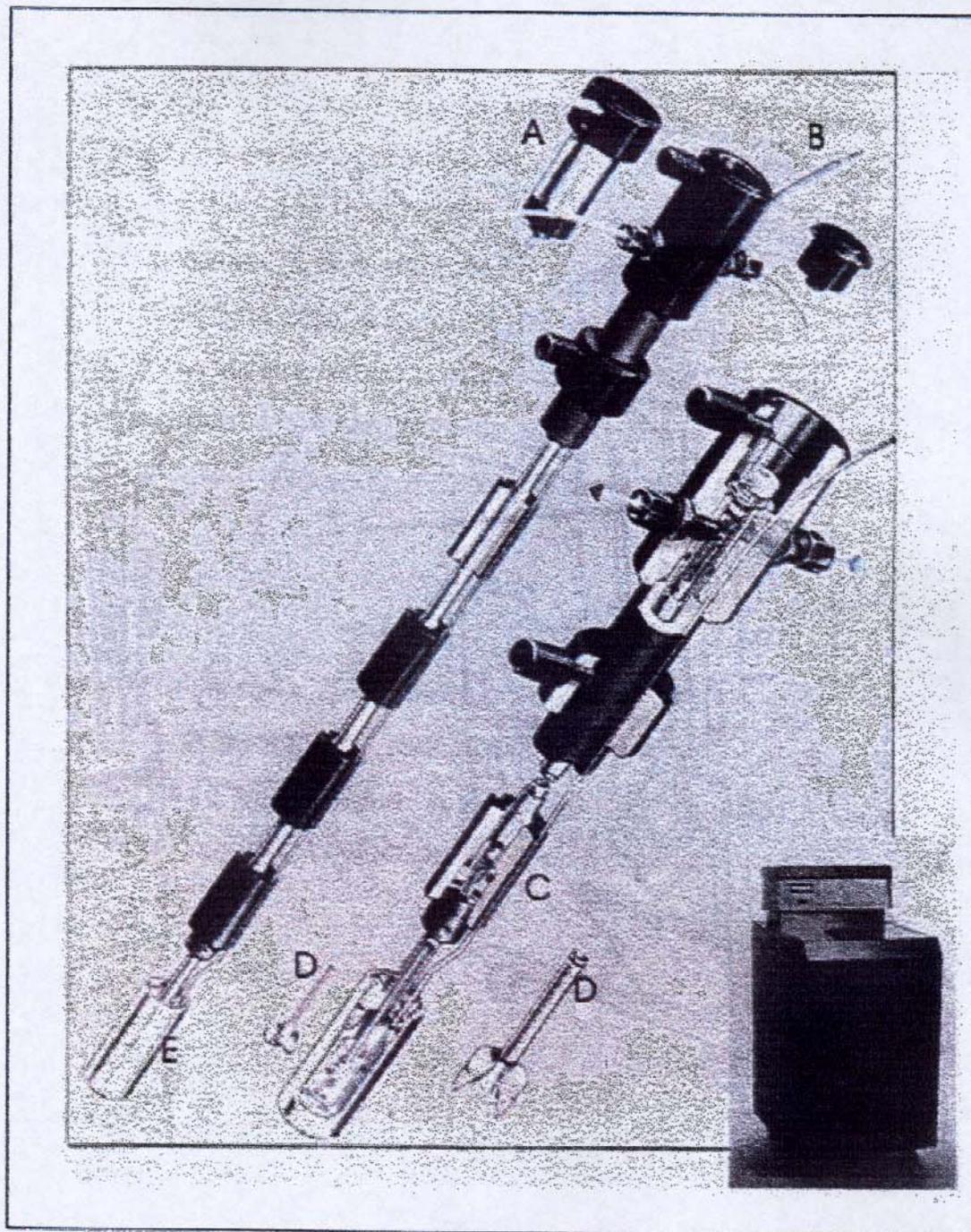


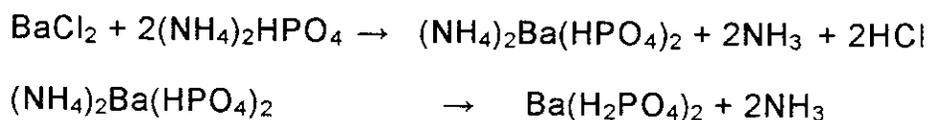
Figura 10: Torre de titulação calorimétrica do sistema LKB 2277. Motor de agitação (A), cânula para adição de titulante (B), trocadores de calor (C), agitador (D) e recipiente de titulação (E).

Na titulação calorimétrica uma massa de cerca de 10 mg da matriz hospedeira foi colocada na cela de titulação e suspensa em 2,0 cm³ de água. A cela foi conectada à haste do calorímetro e introduzida no cilindro de medida para termostatar. Com a amostra em posição de medida, a agitação foi ligada e o aparelho calibrado, após a estabilização da linha base. A solução da amina em estudo foi introduzida através de uma microseringa Hamilton, com capacidade de 500 µL, acoplada a uma cânula, sendo adicionados incrementos sucessivos de 10 x 10⁻⁶ dm³ (10 µl) em intervalos regulares de tempo. A técnica de titulação calorimétrica consiste em acompanhar, ponto a ponto, o efeito térmico da interação hospedeiro-convidado, o qual se manifesta mediante as injeções sucessivas do titulante. O registro é obtido em forma de uma curva potência versus tempo [52] e as áreas obtidas por integração dos picos da curva, fornecem o efeito térmico em cada ponto.

4. Resultados e Discussão

4.1. Fosfato de bário

As porcentagens de bário e fósforo obtidas para o composto fosfato de bário sintetizado foram 40,9 e 18,2 %, respectivamente, valores estes que determinam uma razão de átomos de fósforo e bário igual a 2. A partir desses resultados é estabelecida para a matriz sintetizada, a fórmula Ba(H₂PO₄)₂, para a qual os valores calculados são 41,5 e 18,7 %, para bário e fósforo, respectivamente, portanto, muito próximos dos encontrados para o composto sintetizado. A partir dessa fórmula as reações envolvidas nas etapas de síntese podem ser escritas:



Os espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos $(\text{NH}_4)_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_2$ e $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ são mostrados na Figura 11. Para ambos os compostos a banda intensa e larga na região de 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos OH do fosfato, sendo a banda próxima a 1550 cm^{-1} associada à deformação do mesmo grupo. As bandas entre 1080 e 980 cm^{-1} são características dos grupamentos PO_4 , sendo associadas às ligações P-O deste grupo [53,54]. As bandas adicionais bem fracas que aparecem na Figura 12 em 2930 e 2850 cm^{-1} são atribuídas à ligação N-H do cátion amônio.

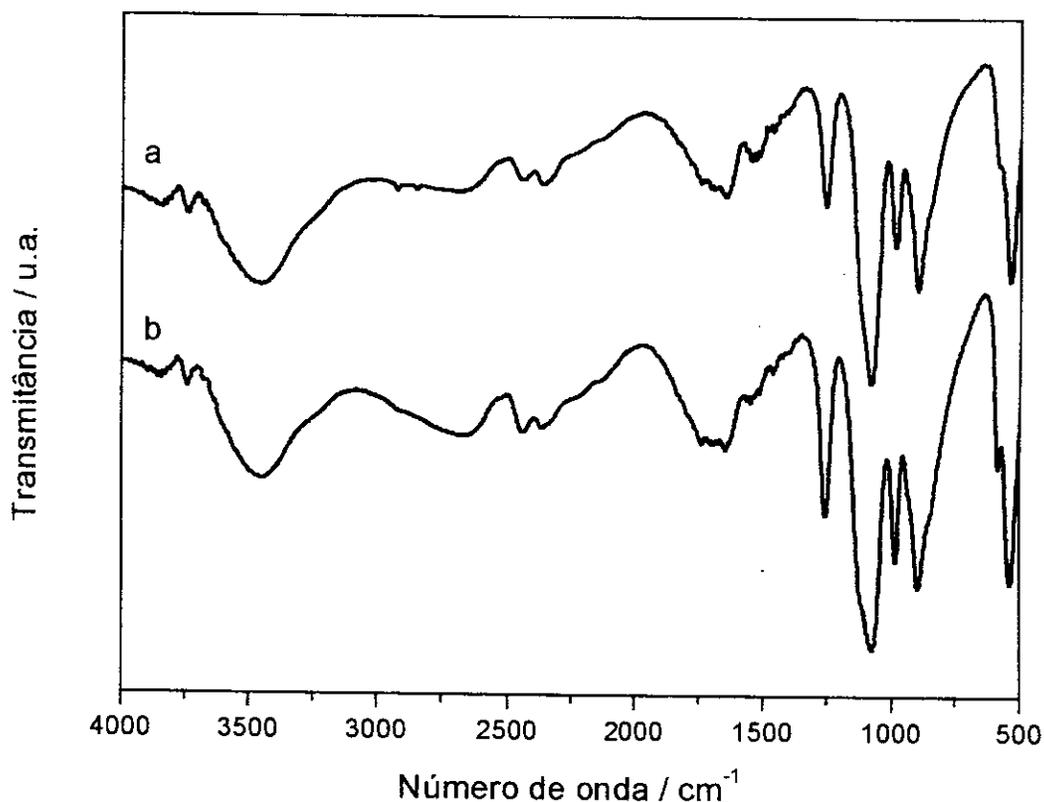


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho de $(\text{NH}_4)_2\text{Ba}(\text{HPO}_4)_2$ (a), e $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (b).

A difração de raios X através de cristais é um fenômeno importante porque pode informar a respeito das posições relativas dos átomos num sólido. Desse modo o resultado dos estudos de raios X contribuem para a compreensão sobre a estrutura e como ela se relaciona com as propriedades químicas e físicas [55]. A reflexão de raios X a partir dos planos de um cristal é uma radiação X virtualmente monocromática e a relação entre o comprimento de onda do feixe, o ângulo de difração θ , e a distância, d , entre cada série de planos de átomos do retículo é dada pela equação de Braag [56].

$$\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4)$$

O difratograma de raios X do fosfato de bário é mostrado na Figura 12 e apresenta picos bem definidos, os quais indicam um determinado grau de cristalinidade do composto. Através do valor de $2\theta = 12,76^\circ$ calculou-se a distância interplanar do fosfato de bário que é igual a 692 pm. As informações obtidas através desta técnica permitem considerar o composto sintetizado como material adequado para atuar como hospedeiro em reações de intercalação e pilarização, as quais podem conduzir a compostos finais também com algum grau de cristalinidade, após a efetivação das respectivas reações.

O espectro de ressonância magnética nuclear do átomo fósforo 31 apresenta um pico em -2,4 ppm, como mostra a Figura 13, indicando a existência de grupos fosfato em forma protonada, com vizinhança uniforme entre eles. As bandas dispostas simetricamente em ambos os lados do pico central, bandas satélite, sugerem caráter anisotrópico para o composto [57,58].

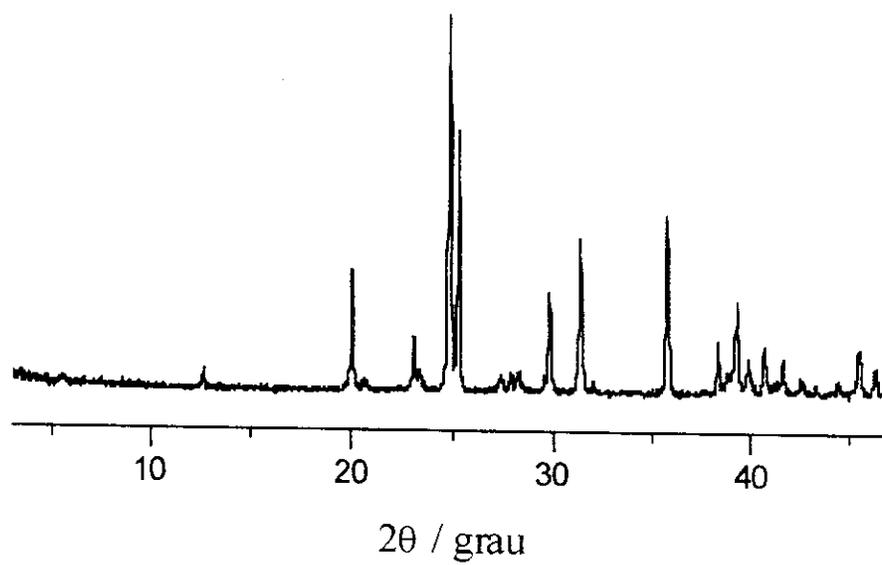


Figura 12: Difratoograma de raios X para o fosfato de bário .

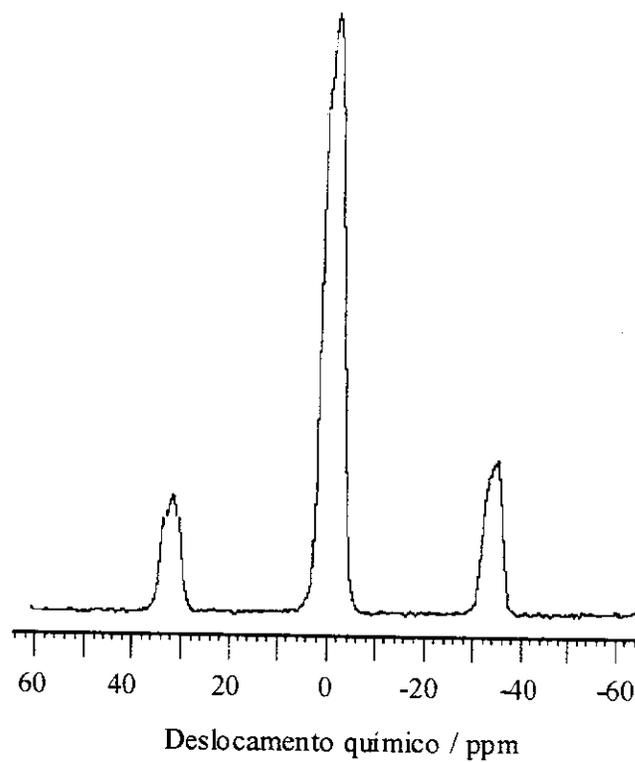


Figura 13: Espectro de RMN ^{31}P para o fosfato de bário.

A imagem apresentada na Figura 14 foi obtida através de microscopia eletrônica de varredura e representa aspectos referentes à morfologia do fosfato de bário cristalino. Esta técnica permite avaliar a estrutura microscópica de uma superfície. O fosfato de bário, como se pode observar, apresenta uma superfície plana, bem definida, na qual se podem ver seguimentos característicos em forma de tabletes.

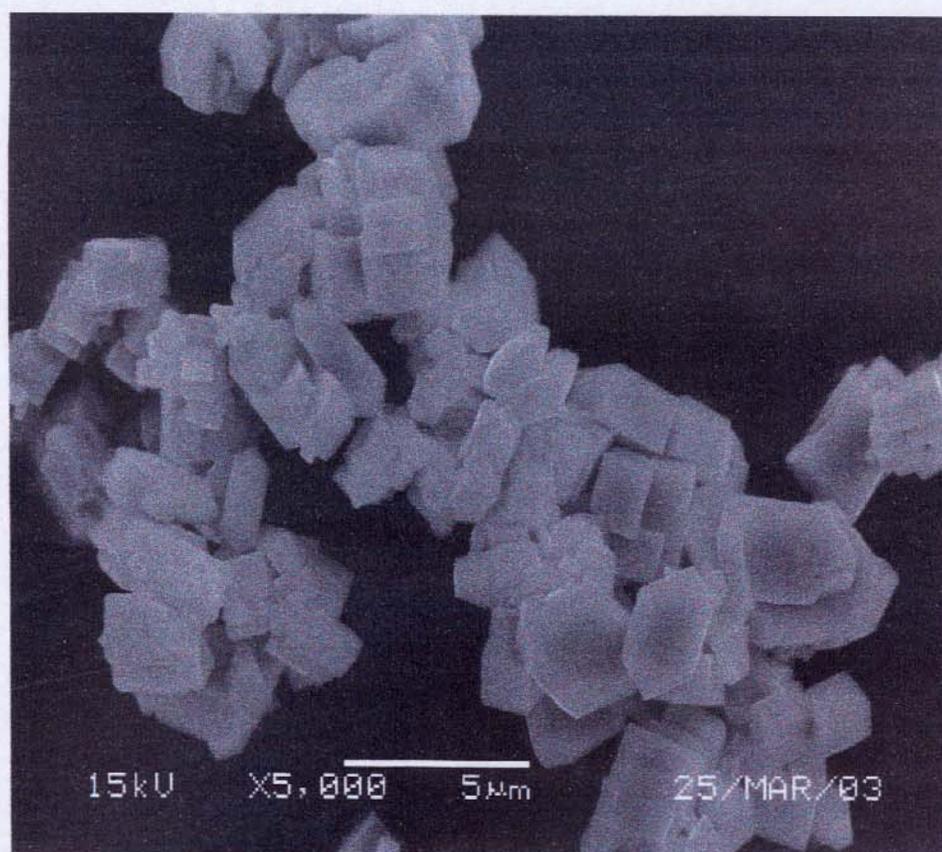


Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura do fosfato de bário.

4.2. Compostos de Intercalação com Fosfato de Bário

4.2.1. Análise elementar

Os dados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, para os compostos de intercalação de fosfato de bário com as alquilmono e alquildiaminas estão resumidos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Em todos os casos ocorre, como previsto, aumento das porcentagens de carbono e hidrogênio, com o aumento do número de carbonos da cadeia alquílica. Paralelamente, as porcentagens de nitrogênio decrescem, já que apenas as quantidades de carbono e hidrogênio aumentam, sem que haja variação no número de átomos de nitrogênio.

Tabela 1. Percentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), obtidas através da análise elementar, para o fosfato de bário (BaP) e seus compostos de intercalação com n-alquilmonoaminas, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (n = 1 a 4).

| Composto | C / % | H / % | N / % |
|--|-------|-------|-------|
| BaP | - | 3,0 | - |
| BaP. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 6,42 | 1,89 | 2,9 |
| BaP. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ | 9,30 | 2,33 | 2,6 |
| BaP. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | 11,97 | 2,72 | 2,4 |
| BaP. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ | 14,95 | 3,20 | 2,3 |

Tabela 2. Percentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), obtidas através da análise elementar, para o fosfato de bário (BaP) e seus compostos de intercalação com n-alquildiaminas $(\text{CH}_2)_n(\text{NH}_2)_2$ ($n = 2$ a 5).

| Composto | C / % | H / % | N / % |
|---|-------|-------|-------|
| BaP | - | 3,0 | - |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂ | 6,15 | 2,01 | 6,9 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂ | 8,97 | 2,44 | 6,2 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ | 11,55 | 2,80 | 5,2 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ | 14,95 | 3,25 | 5,1 |

4.2.2. Área superficial

A área superficial da matriz lamelar fosfato de bário (BaP) é igual a $6,62 \pm 0,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Após as reações de intercalação de aminas na matriz este valor diminui linearmente com o aumento da cadeia alquílica, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Áreas superficiais obtidas para o fosfato de bário (BaP) e compostos de intercalação com alquilmonoaminas $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ($n = 1$ a 4).

| Composto | S / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
|---|---------------------------------|
| BaP | $6,62 \pm 0,05$ |
| BaP.CH ₃ CH ₂ NH ₂ | $5,72 \pm 0,03$ |
| BaP.CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂ | $4,82 \pm 0,04$ |
| BaP.CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂ | $4,02 \pm 0,03$ |
| BaP.CH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₂ | $3,12 \pm 0,05$ |

A área superficial, medida por adsorção de nitrogênio, reflete o maior ou menor volume que o nitrogênio possa ocupar no espaço livre da lamela. A diminuição observada sugere que depois da intercalação o volume disponível é menor que o anterior, como é de se esperar, devido ao fenômeno da intercalação. Contudo, qualquer afirmação referente a este aspecto tem que ser examinada com cuidado devido à pequena variação de área, mas, nota-se que existe uma tendência no decréscimo da área conforme aumenta o tamanho da cadeia alquílica da amina.

Para as diaminas, os valores estão reunidos na Tabela 4.

Tabela 4. Áreas superficiais obtidas para o fosfato de bário (BaP) e compostos de intercalação com n-alquildiaminas $H_2N(CH_2)_n NH_2$ (n = 2 a 5).

| Composto | S / m ² g ⁻¹ |
|---|------------------------------------|
| BaP | 6,62 ± 0,05 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂ | 5,04 ± 0,05 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂ | 4,74 ± 0,03 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ | 3,86 ± 0,02 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ | 3,14 ± 0,05 |

O decréscimo nos valores de área superficial é linear com o aumento da cadeia alquílica, sendo todos valores muito próximos aos encontrados para as monoaminas. Tal fato parece estar em perfeito acordo com os valores de volume propostos a partir dos cálculos que constam da Tabela 5.

Essa tabela apresenta os valores de algumas propriedades que podem influenciar o comportamento de intercalação das aminas. Os dados foram obtidos via método *ab initio*, em nível, para a otimização da geometria das moléculas estudadas neste trabalho, através da distribuição de carga (Mulliken). Os parâmetros calculados são, além do volume já citado, o comprimento da cadeia da amina, e a densidade de carga sobre os átomos de nitrogênio. O

comprimento de uma cadeia é ilustrado para a etilamina e 1,2-diaminoetano, na Figura 15. O parâmetro aqui designado por volume não deve ser entendido de acordo com a concepção usual de volume, mas diz respeito a um mapeamento que contempla os raios de van der Waals de todos os átomos envolvidos, sendo por essa causa expresso em unidade de comprimento.

Tabela 5: Comprimento (L), volume (V) e densidade de carga (d) sobre os átomos de nitrogênio para as monoaminas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 1$ a 4) e as diaminas $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2$ a 5).

| Amina | L/pm | V/pm | d |
|--|------|------|-------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 380 | 360 | 0,512 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ | 389 | 359 | 0,482 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | 509 | 409 | 0,474 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ | 645 | 425 | 0,472 |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ | 249 | 385 | 0,505 |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | 499 | 388 | 0,477 |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ | 635 | 414 | 0,471 |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ | 759 | 432 | 0,471 |

Nota-se pelos volumes das mono e diaminas, que as mesmas crescem com o aumento do tamanho das cadeias. Desta forma, é esperado que na seqüência de intercalação de aminas, deva diminuir o espaço para que o nitrogênio ocupe, durante o processo de medida de área superficial e conseqüentemente, o valor da área. Este comportamento é observado identicamente para ambas as séries de aminas, também porque os valores são paralelos para as aminas com mesmo número de átomos de carbonos, o que deve levar a valores bem paralelos de áreas superficiais para os compostos intercalados .

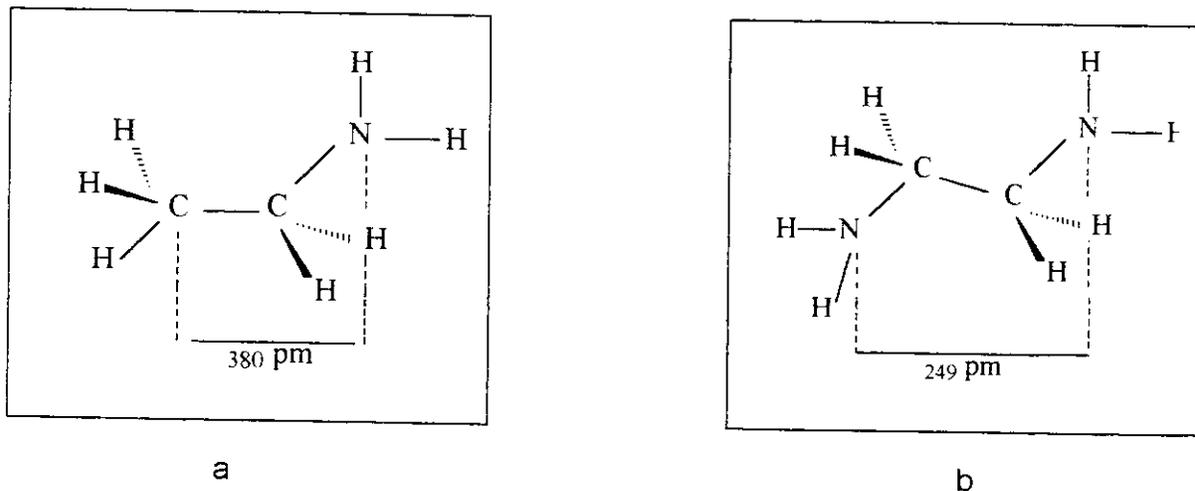


Figura 15: Representação esquemática do comprimento das moléculas de etilamina (a) e 1,2-diaminoetano (b).

4.2.3. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X do fosfato de bário e do composto de intercalação com a butilamina são mostrados na Figura 16. O composto intercalado apresenta picos bem definidos indicando uma boa cristalinidade do material, o que também se verifica para os demais compostos de intercalação. Para o fosfato de bário há um pico em $2\theta = 12,76^\circ$ que se desloca para $5,81^\circ$ após a intercalação da butilamina, sugerindo que houve inserção da molécula convidada na cavidade disponível entre os planos do suporte inorgânico. Os novos valores de 2θ observados são os mesmos para todas as monoaminas, com aumento da distância interlamelar de 697 pm para 1519 pm. Esse fato surpreende, porém pode ser explicado de algumas formas. Primeiramente, como já foi observado na discussão dos valores de N_f , pode-se admitir que o comportamento de intercalação esteja sendo regido pela matriz, sofrendo pouca influência da espécie convidada. Por outro lado, como também já foi visto na introdução as moléculas do intercalante podem adotar orientações diferentes. Contudo, por uma ou outra forma é difícil explicar um aumento de distância interlamelar tão intenso, e o comportamento independente para as diferentes

espécies convidadas. Pode-se entretanto, afirmar que a intercalação ocorreu e que os produtos gerados permanecem cristalinos.

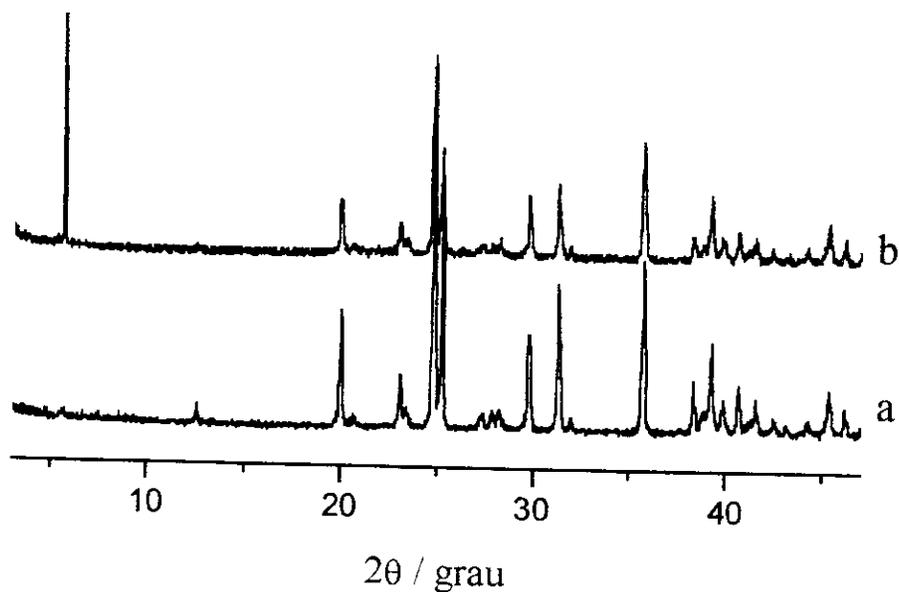


Figura 16: Difratoograma de raios X do fosfato de bário (a) e do composto de intercalação com butilamina (b).

As diaminas ao intercalarem mostraram comportamento um pouco diferente. Embora os valores de 2θ tenham também sofrido um aumento muito grande, os difratogramas mostram alguma diferença entre si. Os espectros para os compostos de intercalação de fosfato de bário com as diaminas estão mostrados na Figura 17. Os valores de 2θ para os compostos são 5,82 para 1,2-diaminoetano e 1,3-diaminopropano e, 6,42 e 6,87 para 1,4-diaminobutano e 1,5-diaminopentano, respectivamente. Os valores da distância interlamelar são calculados pela lei de Bragg, já representada pela equação 4, da qual se deriva $d = \lambda / 2\sin\theta$, para $\lambda = 154$ pm. Para as diaminas com 2 e 3 carbonos o valor é 1516 pm, para as convidadas com 4 e 5 carbonos, 1376 e 1285 pm, respectivamente.

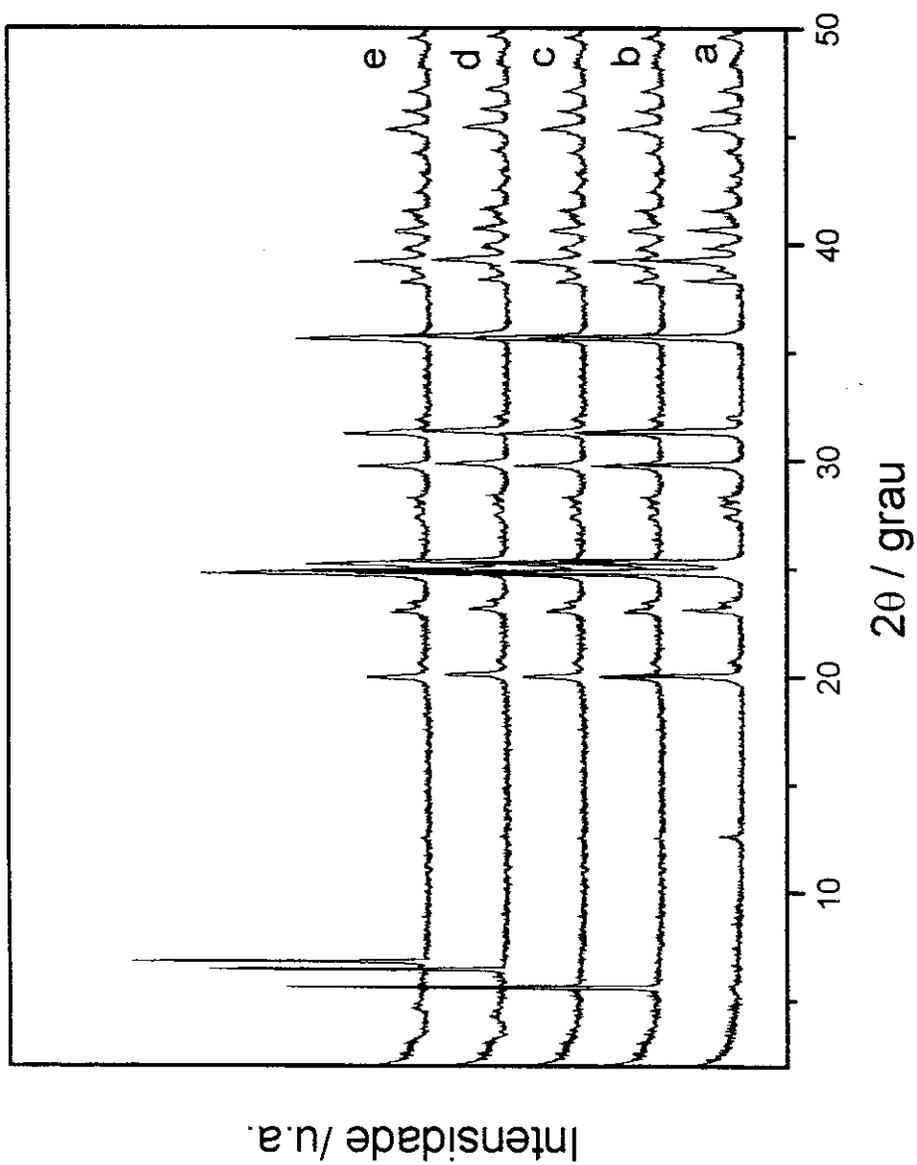


Figura 17: Difratoograma de raios X do fosfato de bário (a) e dos compostos de intercalação com 1,2-diaminoetano (b), 1,3-diaminopropano (c), 1,4-diaminobutano (d) e 1,5-diaminopentano (e).

4.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para o fosfato de bário intercalado com 1,2-diaminoetano (a) e etilamina (b) estão mostrados na Figura 18.

As bandas fracas em 2920 e 2850 cm^{-1} são devidas ao grupamento CH e a ligação C-C é caracterizada pela banda em 1408 cm^{-1} , embora não muito bem definida para a intercalação da 1,2-diaminoetano.

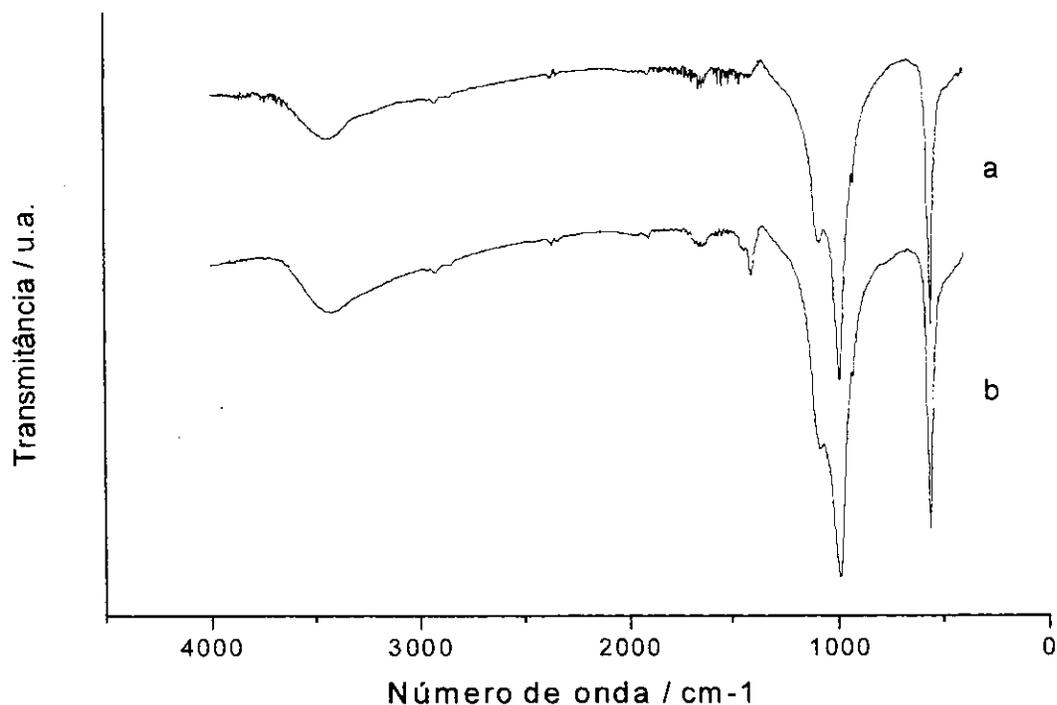


Figura 18: Espectro na região do infravermelho do fosfato de bário intercalado com 1,2-diaminoetano (a) e etilamina (b).

4.3. Calorimetria

O processo de intercalação envolve uma reação num sistema heterogêneo, ou seja, interação de espécies na interface sólido-líquido. A energética envolvida abrange o balanço líquido dos efeitos interativos do sistema hospedeiro-convidado, podendo ser acompanhada através de procedimentos calorimétricos.

A intercalação de aminas em fosfato de bário pode ser interpretada como uma reação ácido-base, ocorrendo entre os sítios ácidos do fosfato $\{O_2P-(OH)_2\}$ e os grupamentos básicos das aminas. A reação global pode ser considerada como uma protonação da amina [7].

A saturação da matriz seria a situação limite em que dois moles de monoamina estariam intercalados por mol de matriz. Quanto às diaminas podem, em princípio, interagir com dois grupos fosfatos localizados em camadas inorgânicas adjacentes, através dos dois centros básicos de uma mesma amina [7].

Na interpretação dos resultados obtidos através da calorimetria, os primeiros dados a considerar são as isotermas de tempo e concentração advindas do método em batelada.

A Figura 19 mostra a isoterma de variação de tempo para a intercalação de fosfato de bário com etilamina em concentração $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, no intervalo de tempo de 1 a 12 h, operando com massa constante da matriz.

Esta etapa experimental tem como objetivo determinar o tempo necessário para a saturação dos sítios ácidos da matriz pelas moléculas básicas convidadas. O procedimento já foi descrito, porém cabe detalhar que, a cada hora devem ser retirados do agitador os frascos correspondentes àquele ponto específico da isoterma. Como mostra a Figura 19, o tempo adequado para a reação é determinado pelo patamar alcançado no gráfico de número de moles fixos, N_f , em função do tempo. Para o exemplo em questão o tempo adequado é após 6 h de equilíbrio do intercalante com o hospedeiro.

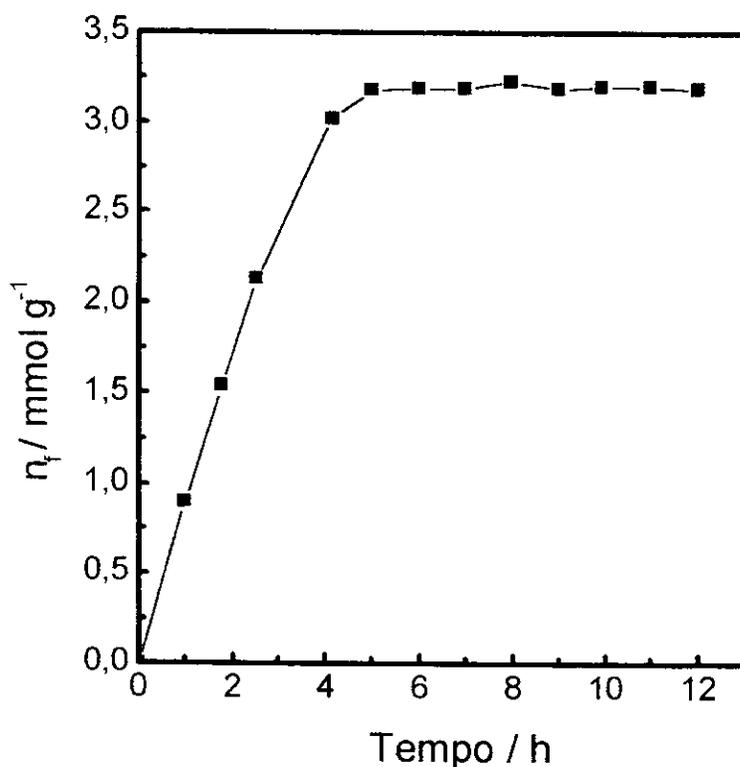


Figura 19: Isotermas de tempo para a intercalação de etilamina em concentração $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em fosfato de bário lamelar.

As isotermas com variação de concentração são úteis para se estabelecerem as condições de trabalho, ou seja, a faixa de concentração adequada para a calorimetria. Porém, a principal função, a qual as torna imprescindíveis, é a determinação do número máximo de moles intercalados na matriz, N_f , em função da concentração, pois essa quantidade é fundamental para a efetivação dos cálculos das grandezas termodinâmicas. As quantidades máximas de monoaminas intercaladas em fosfato de bário são 3,19; 3,66; 3,69 e $3,20 \text{ mmol g}^{-1}$ para etil, propil, butil e pentilaminas, respectivamente. O gráfico N_f em função de C_s pode ser visto através da Figura 20.

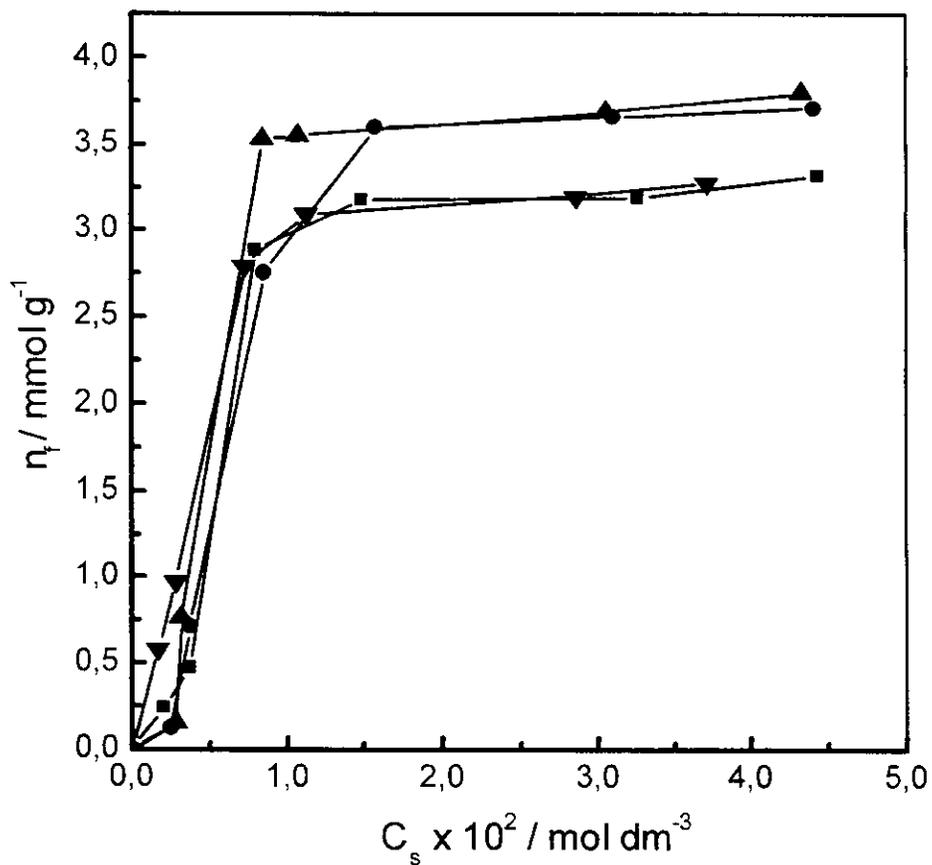


Figura 20 Isotherma com variação de concentração para intercalação de fosfato de bário com etil (■), propil (●), butil (▲) e pentilaminas (▼).

Para a seqüência das alquildiaminas as quantidades intercaladas são de 3,90; 4,00; 4,10 e 3,50 mmol g⁻¹ para as moléculas convidadas contendo de 2 a 5 átomos de carbono, como mostra a Figura 21

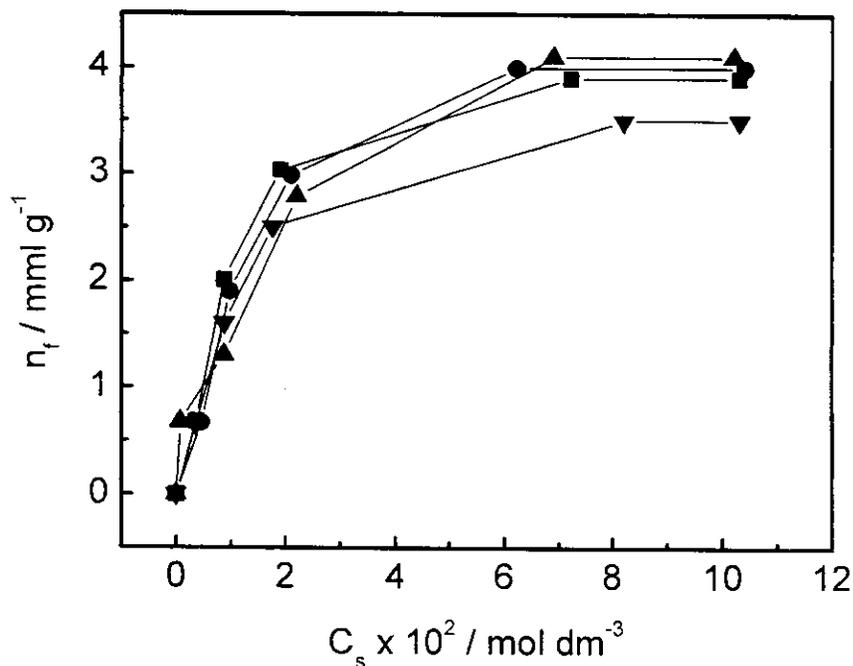


Figura 21: Isoterma de concentração para intercalação de fosfato de bário com 1,2-diaminoetano (■), 1,3-diaminopropano (●), 1,4-diaminobutano (▲) e 1,5-diaminopentano (▼).

Seria esperado um decréscimo de N_f , com o aumento do tamanho da cadeia alquílica, o que não acontece. Estes dados parecem sugerir que a intercalação depende mais da matriz que do intercalante.

No processo de intercalação um mol de amina coordena-se a um mol de sítios da estrutura inorgânica através de um átomo de nitrogênio. Podem-se explicar os valores de N_f , admitindo-se que a matriz apresente espaçamento interplanar suficientemente grande para permitir a inserção de moléculas convidadas pequenas, para as quais não estejam envolvidas grandes demandas estéricas. Neste caso, a intercalação não depende do tamanho da cadeia, mas somente do número de sítios de coordenação existentes na matriz. Contudo, os valores obtidos para intercalantes com número crescente de átomos de carbono sugerem que, para moléculas maiores a intercalação em fosfato de bário passa a depender mais intensamente da molécula convidada.

4.3.1. Curva potência versus tempo

Através da técnica de titulação calorimétrica, os efeitos térmicos de todos os eventos que ocorram no sistema sob investigação podem ser registrados sem que haja perturbação do processo, por meio da curva dq/dt (μW) versus tempo (horas) chamada curva potência versus tempo [59]. Os picos registrados representam os efeitos térmicos produzidos em cada ponto da titulação e as áreas a eles associadas fornecem o valor de cada efeito. O programa do calorímetro possibilita calcular as áreas, através da integração dos sinais registrados — $\text{energia}(\text{mJ}) = \int (dq/dt)dt$, sendo o efeito térmico total determinado pelo somatório dos efeitos em cada ponto da titulação calorimétrica.

A Figura 22 ilustra um registro de efeitos térmicos através de uma curva potência versus tempo. A figura inserida é uma região expandida, exemplo da área a ser considerada.

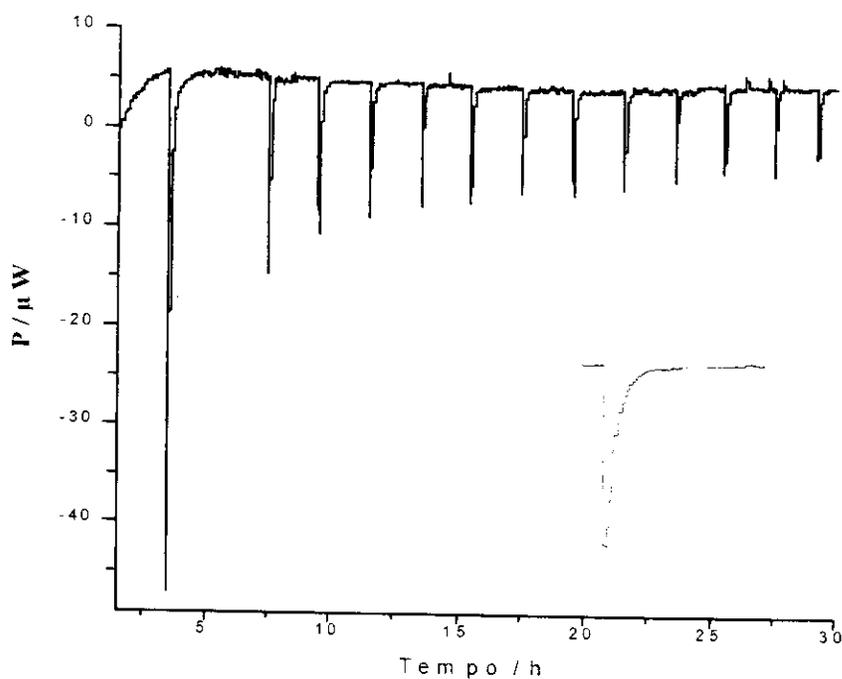


Figura 22: Curva potência versus tempo da titulação de 0,0103 g de fosfato de bário com solução de 1,4-diaminobutano $0,4973 \text{ mol dm}^{-3}$. A região expandida mostra um pico a ser integrado e corresponde à terceira adição do titulante.

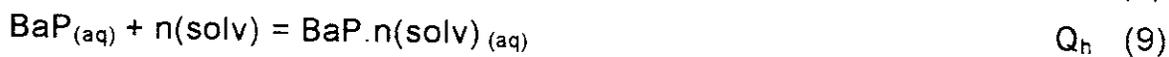
O princípio termodinâmico que norteia estes estudos calorimétricos fundamenta-se na quantidade de efeito térmico liberado ou absorvido em um sistema, devido a um evento químico ou físico. Estes efeitos são proporcionais à quantidade de massa envolvida. Assim, quando a potência (P) de uma dada interação é medida, sob pressão constante, o efeito térmico (Q) pode ser determinado [51], através da equação 5, que expressa a integração da área sob a curva potência versus tempo.

$$Q = Pt \quad (5)$$

Se o sistema é bem conhecido, as quantidades das substâncias envolvidas no processo podem ser traduzidas em números de moles (n), o que permite calcular a entalpia de um dado processo, através da equação 3. A partir do valor da entalpia de interação obtido, podem ser conhecidas as variações de grandezas termodinâmicas como energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS).

$$\Delta H = Q/n \quad (6)$$

Para obtenção da entalpia de intercalação é necessário estabelecer-se um ciclo termoquímico, conforme mostram as etapas de 7 a 9. Para tanto, são necessários três experimentos independentes para o mesmo sistema. As três etapas experimentais consistem na adição de solução de amina sobre a matriz, para dar o efeito interativo ácido-base, Q_r , a diluição da solução da espécie convidada (RNH_2) no próprio solvente (solv), dando o efeito térmico Q_d , e, finalmente, a adição de solvente sobre a matriz fosfato de bário (BaP), que produz um efeito nulo (Q_h) [60]. A sequência das titulações calorimétricas é indicada a seguir, como resume a equação 10.



Os efeitos mencionados são registrados, ponto a ponto, para cada incremento da titulação colorimétrica. Assim, o efeito térmico (Q_{int}) da interação hospedeiro-convidado, em cada ponto da titulação é dado pela equação 11, a qual se reduz à equação 12, uma vez que o efeito térmico de hidratação, Q_h , é nulo.

$$Q_{int} = Q_r - Q_d - Q_h \quad (11)$$

$$Q_{int} = Q_r - Q_d \quad (12)$$

Pela combinação destes experimentos pode-se determinar o efeito térmico integral da interação (ΣQ_{int}), que é dado pela diferença entre os somatórios dos efeitos térmicos da titulação (ΣQ_r) e dos efeitos térmicos da diluição (ΣQ_{dil}), através da equação 13.

$$\Sigma Q_{int} = \Sigma Q_r - \Sigma Q_{dil} \quad (13)$$

A entalpia particular de um processo específico, $\Delta_r h$, está associado a uma titulação calorimétrica envolvendo uma massa determinada da matriz e a solução de amina numa concentração particular. Do ponto de vista do experimento, $\Delta_r h$ é obtido a partir das informações da curva potência versus tempo. O efeito térmico em cada ponto da titulação é obtido pela integração dos picos, e o seu somatório, $\Delta_{res} h$, é o balanço líquido dos efeitos registrados, ou seja, a diferença dos efeitos térmicos individuais de titulação e diluição. Dividindo-se esse valor pela massa do hospedeiro, obtém-se $\Delta_r h$, como na equação 14.

$$\Delta_{res} h/m = \Delta_r h \quad (14)$$

A Tabela 6 apresenta os valores dos efeitos térmicos produzidos na titulação de fosfato de bário com etilamina $0,5061 \text{ mol dm}^{-3}$. Estão também

representados os números de moles adicionados, os quais são calculados, conhecendo-se a concentração do titulante e o volume adicionado em cada ponto da titulação.

Tabela 6: Dados da titulação calorimétrica de 0,0102 g de fosfato de bário com etilamina $0,5061 \text{ mol dm}^{-3}$, sendo representados os efeitos térmicos de titulação (Σh_{tit}), de diluição (Σh_{dil}), resultante (Σh_{res}) e o número de moles adicionados (N_{ad}).

| $n_{\text{ad}} \times 10^2 / \text{mol}$ | $-\Sigma h_{\text{tit}} / \text{mJ}$ | $-\Sigma h_{\text{dil}} / \text{mJ}$ | $-\Sigma h_{\text{res}} / \text{mJ}$ |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1,01 | 16,87 | 1,68 | 15,19 |
| 2,02 | 22,90 | 2,62 | 20,44 |
| 3,03 | 27,56 | 2,77 | 24,80 |
| 4,04 | 29,72 | 3,17 | 26,55 |
| 5,06 | 31,62 | 3,34 | 28,28 |
| 6,07 | 32,75 | 3,53 | 29,22 |
| 7,09 | 33,35 | 3,74 | 29,61 |
| 8,10 | 33,72 | 3,73 | 29,98 |
| 9,11 | 33,92 | 3,62 | 30,30 |
| 10,12 | 34,04 | 3,74 | 30,29 |
| 11,13 | 34,14 | 3,74 | 30,40 |
| 12,15 | 34,27 | 3,74 | 30,53 |
| 13,16 | 34,27 | 3,74 | 30,53 |

A Figura 23 mostra as curvas de titulação calorimétrica, e representa a soma dos efeitos térmicos de interação, de titulação e de diluição, obtidos para a intercalação de etilamina em fosfato de bário, de acordo com os dados listados na Tabela 6.

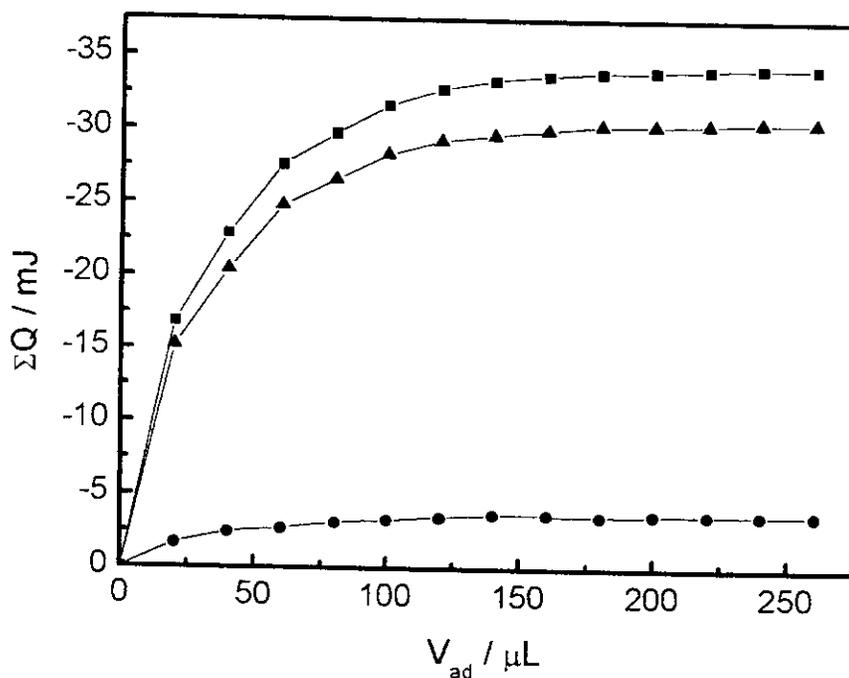


Figura 23: Curvas da titulação calorimétrica da interação de etilamina $0,5061 \text{ mol dm}^{-3}$ com $0,0101\text{g}$ de fosfato de bário, apresentando os efeitos térmicos de titulação ΣQ_r (■), diluição ΣQ_{dil} (●) e resultante da interação ΣQ_{int} (▲).

4.3.2. Entalpia integral e entalpia padrão

Para determinar a entalpia integral do processo de intercalação utiliza-se uma equação de Langmuir modificada [61], equação 15.

$$\frac{X}{\Delta_r h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int} h} + \frac{X}{\Delta_{int} h} \quad (15)$$

Nesta equação, x é a fração molar da amina na solução após ter atingido o equilíbrio do processo; $\Delta_r h$ é a entalpia integral da reação, expressa em $J g^{-1}$, K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e $\Delta_{int} h$ é a entalpia específica do processo interativo. O valor de X não pode ser inferido diretamente, não somente por restrições experimentais impostas pelo pequeno volume de trabalho, mas principalmente por restrições cinéticas, pois interferir sobre o sistema seria perturbar o equilíbrio a todo momento. O valor da fração molar, X , pode ser calculado, contudo, através de uma isoterma realizada no laboratório pelo método em batelada, mantendo-se as mesmas condições da titulação calorimétrica. Os dados dessa isoterma, são então, ajustados a uma outra equação modificada de Langmuir, que é expressa pela equação 16 [62].

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{bN_s} \quad (16)$$

na qual C_s é a concentração da amina no sobrenadante, após a intercalação, ou seja, em equilíbrio com o sólido; N_f é o número de moles intercalados; N_s é a quantidade máxima de soluto por grama do intercalante e b é uma constante. A representação gráfica de C_s/N_f contra C_s é a linearização da curva de Langmuir expressa pela equação 16, a qual permite calcular, a partir dos coeficientes linear e angular da reta, os valores de N_s , número de moles necessários para a formação de uma monocamada, que é o pressuposto do modelo de Langmuir e também da constante b . O gráfico está ilustrado na Figura 24. Os valores de N_s assim calculados serão usados para os cálculos das variações de entalpia (ΔH).

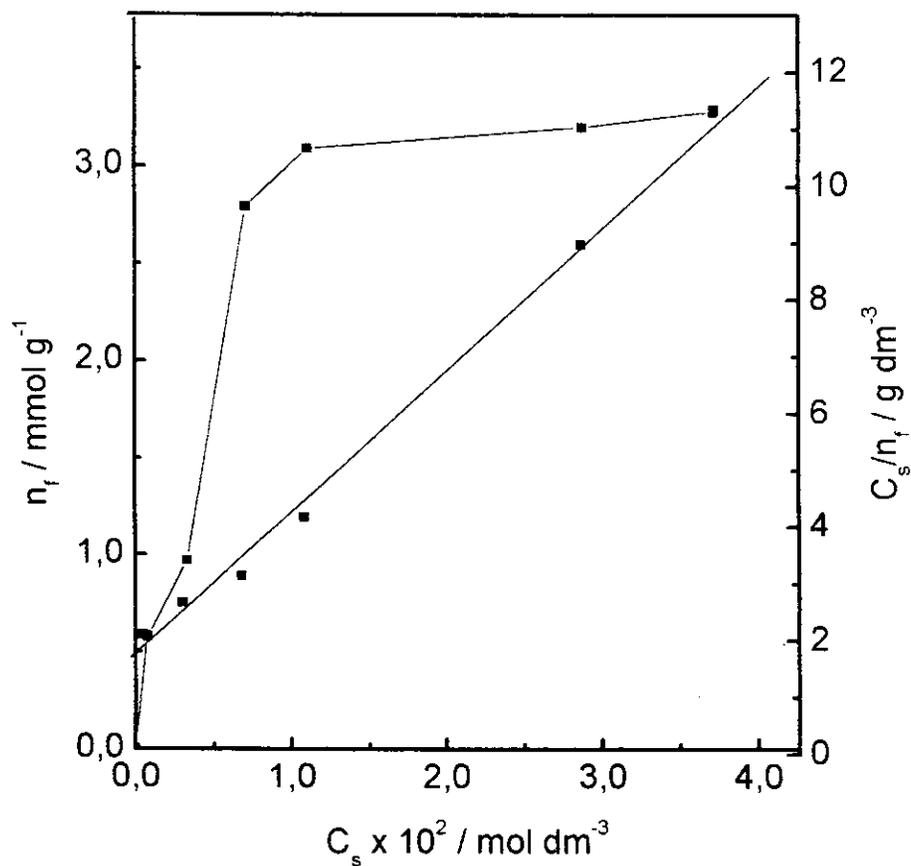


Figura 24: Isotherma de intercalação de butilamina $0,4846 \text{ mol dm}^{-3}$ em $0,0103 \text{ g}$ de fosfato de bário, indicando os valores de números de moles fixos (N_f) versus concentração (C_s). A reta obtida por C_s / N_f em função C_s é a forma linearizada da isoterma.

Para calcular o valor da fração molar em cada ponto da titulação calorimétrica utilizou-se a equação 16 numa forma rearranjada, que corresponde à equação 17.

$$\alpha n_{\text{sob}}^2 + (m - \alpha n_{\text{ad}} + \beta V) n_{\text{sob}} - \beta V n_{\text{ad}} = 0 \quad (17)$$

sendo α e β os coeficientes angular e linear da curva de Langmuir definida pela equação 15, os quais são expressos em g mol^{-1} e g dm^{-3} , respectivamente; n_{ad} é o somatório do número de moles adicionados no ponto específico da titulação e V é o volume total, também de valor acumulativo e definido para cada ponto.

Depois de determinado o valor de n_{sob} , a fração molar (X) será dada pela equação 18.

$$X = n_{\text{sob}} / (n_{\text{sob}} + n_{\text{água}}) \quad (18)$$

Ajustando-se, então, os valores de X e $\Delta_r h$ à equação 15, são obtidos os valores de $\Delta_{\text{int}h}$, entalpia do processo de intercalação, bem como o valor de K , uma constante que engloba a constante de equilíbrio, mediante a linearização da curva, através dos parâmetros da reta, dados pela pelas equações

$$1/\alpha = \Delta_{\text{int}h} \quad (19)$$

$$\beta = 1/(K-1) \Delta_{\text{int}h} \quad (20)$$

A representação gráfica de $\Delta_r h$ em função de X estabelece o valor do efeito interativo do processo de intercalação. A linearização dessa curva, dada pelo gráfico de $X/\Delta_r h$ versus X permite determinar a entalpia integral da intercalação, $\Delta_{\text{int}h}$, bem como a constante de equilíbrio, K , através dos coeficientes angular e linear, respectivamente, pela aplicação da equação 16. Estas representações são mostradas na Figura 25, através dos dados obtidos na calorimetria da intercalação de etilamina em fosfato de bário.

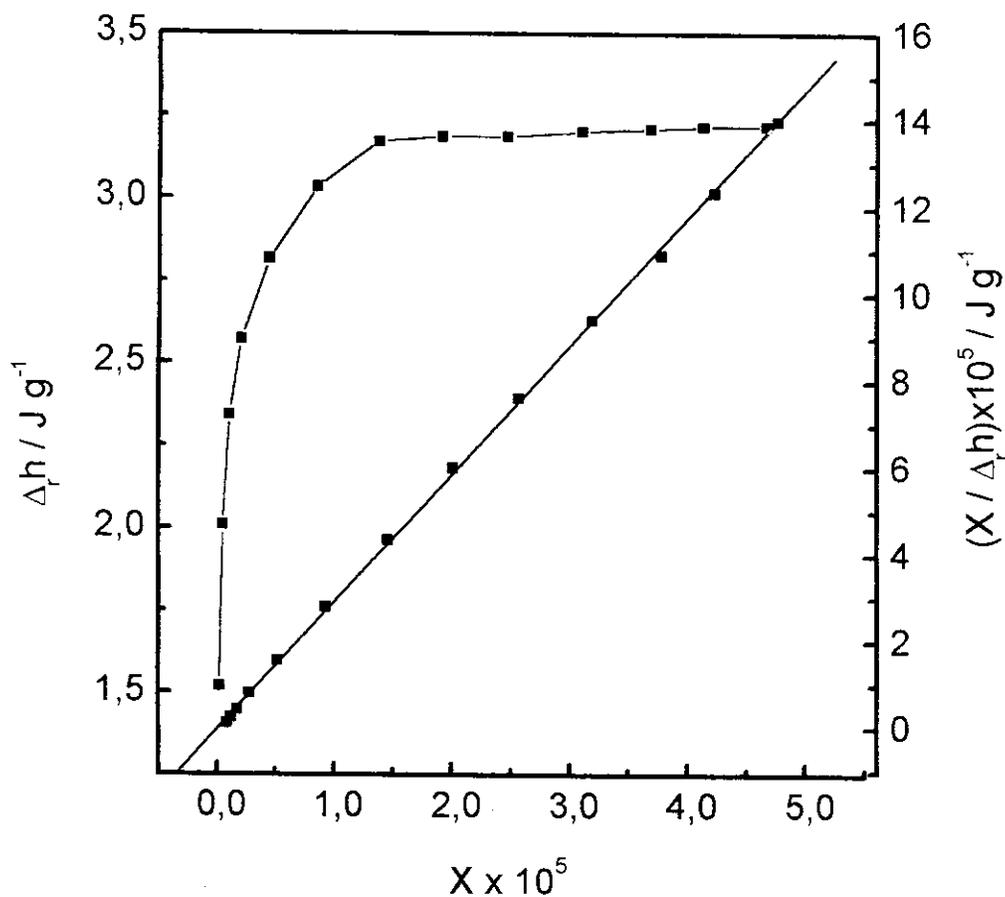


Figura 25: Calorimetria da intercalação de etilamina $0,5061 \text{ mol dm}^{-3}$ com $0,0101 \text{ g}$ de fosfato de bário, representada pelo gráfico de $\Delta_r h$ versus X . A linearização é dada por $X/\Delta_r h$ versus X .

A Tabela 7 mostra os valores de N_f , N_s , das entalpias integrais, $\Delta_{\text{int}}h$, e também das entalpias padrão dos processos de intercalação de fosfato de bário com a seqüência de monoaminas. As variações dessas grandezas apresentam entre si os mesmos comportamentos, seguindo a tendência observada para o número de moles intercalados (N_f), o que é esperado, já que esse parâmetro é dependente de N_s .

Tabela 7. Valores de número de moles intercalados (N_f), número de moles máximo intercalado (N_s) e entalpia de intercalação da monocamada ($\Delta_{int}h$) para os compostos de fosfato de bário (BaP) com as n-alquilmonoaminas.

| Composto | $N_f / \text{mmol g}^{-1}$ | $N_s / \text{mmol g}^{-1}$ | $-\Delta_{int}h / \text{J g}^{-1}$ | $-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|---|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| BaP.CH ₃ CH ₂ NH ₂ | 3,19 | 3,62 ± 0,03 | 50,55 ± 0,34 | 13,96 ± 0,12 |
| BaP.CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂ | 3,66 | 3,75 ± 0,02 | 52,50 ± 0,32 | 14,00 ± 0,48 |
| BaP.CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂ | 3,69 | 4,20 ± 0,02 | 66,15 ± 0,40 | 15,75 ± 0,23 |
| BaP.CH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₂ | 3,20 | 3,98 ± 0,03 | 63,87 ± 0,49 | 16,96 ± 0,11 |

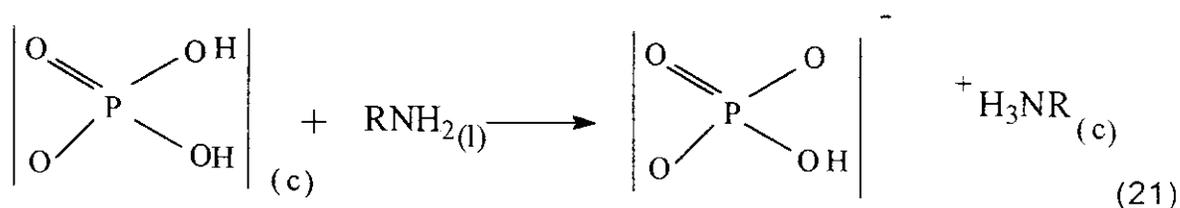
Todas as grandezas aqui representadas apresentam um comprometimento linear com a cadeia alquílica da etil até a butilamina, mas a tendência de aumento se inverte da butil para a pentilamina. Como este estudo não se entendeu às aminas de cadeias maiores, não se pode dizer qual seja a tendência de comportamento do fosfato de bário a partir da pentilamina. Muito embora é de se esperar que o aumento da cadeia deva dificultar a distribuição das moléculas dentro da lamela, o que é comprovado pelo número de moles intercalados. Contudo, pode-se afirmar que o processo de intercalação em fosfato de bário é favorável para todas as aminas estudadas, já que todos os valores de entalpias são exotérmicos. As diaminas apresentam os mesmos comportamentos quanto a N_f e N_s , apresentando da mesma forma entalpias exotérmicas. Os dados da Tabela 8 referem-se às diaminas.

Tabela 8. Valores de número de moles intercalados (N_f), número de moles máximo intercalado (N_s) e entalpia de intercalação da monocamada ($\Delta_{int}h$) para os compostos de fosfato de bário (BaP) com as n-alkildiaminas.

| Composto | $N_f / \text{mmol g}^{-1}$ | $N_s / \text{mmol g}^{-1}$ | $-\Delta_{int}h / \text{J g}^{-1}$ | $-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|---|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂ | 3,90 | 4,44 ± 0,03 | 122,49 ± 0,70 | 27,59 ± 0,12 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂ | 4,00 | 4,67 ± 0,03 | 130,76 ± 0,42 | 28,00 ± 0,09 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ | 4,10 | 4,85 ± 0,02 | 152,73 ± 0,69 | 31,49 ± 0,13 |
| BaP.H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ | 3,50 | 3,81 ± 0,02 | 122,30 ± 0,67 | 32,49 ± 0,10 |

Torna-se importante ressaltar que dentre todos os dados obtidos até agora, apenas N_f e os efeitos térmicos são resultados do experimento, obtidos de forma direta. Os demais, X , N_s e $\Delta_{int}h$ são obtidos através de cálculos, mediante o ajuste ao modelo adotado. Esse conjunto de valores será utilizado para o cálculo das variações das grandezas termodinâmicas entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

As medidas dos efeitos térmicos obtidos através da calorimetria para reações em temperatura e pressão constantes, exploram uma quantificação direta das variações de entalpia que acompanham o processo. Certamente, essas transformações dependem de variáveis como temperatura em que a transformação ocorre e a composição dos reagentes envolvidos. Dependem também da extensão em que o fenômeno acontece e do tipo de transformação inerente a cada processo. No caso da intercalação de uma amina em fosfato de bário o aspecto que em maior extensão contribuirá para as variações de entalpia, provavelmente, será a etapa de protonação proposta para a amina [7]. A equação 21 ilustra a protonação de uma amina, à qual está associada uma entalpia de protonação, $\Delta_{pro}H$.



Os valores das variações de entalpia dos processos de intercalação de aminas em fosfato de bário lamelar foram obtidos pelo quociente entre os valores da entalpia integral, $\Delta_{\text{int}}h$, e o número de moles da monocamada, N_s .

$$\Delta H = \frac{\Delta_{\text{int}}h}{N_s} \quad (22)$$

Os valores de entalpia padrão de intercalação em fosfato de bário encontram-se na Tabela 7 para as alquilmonoaminas etil, propil, butil e pentilaminas e a Tabela 8 apresenta os dados relativos à série de alquildiaminas com número de átomos de carbono variando de 2 a 5.

As entalpias mostraram-se todas exotérmicas para ambas as séries de aminas. Esses valores exotérmicos aumentam à medida que aumenta o tamanho da cadeia alquílica da amina. Comparando essa tendência com a variação do número de moles intercalados, observa-se uma mudança no comportamento nas duas séries de aminas, já que a variação agora é linear, não acontecendo a interrupção da regularidade, como se observou para os valores de N_f . Assim, para as aminas com cinco átomos de carbono uma menor quantidade intercalada resultou em maior variação de entalpia, sugerindo que nas moléculas maiores pode haver algum termo capaz de compensar a baixa intercalação, o que só poderá ser avaliado a partir de estudos com uma série maior de aminas.

As variações de entalpia são pequenas devido às características envolvidas na intercalação. Só para se ter uma idéia, uma titulação de etil, n-propil e n-butilamina com brometo de hidrogênio tem uma variação de entalpia da ordem de 110 kJmol^{-1} [63] o que é esperado no caso da reação direta de um

ácido forte com uma base. Contudo, na intercalação não estamos tratando de ácido forte, além disso é de se esperar uma grande demanda de energia para o afastamento das lamelas e que deve ser suprida.

O exame de alguns estudos anteriormente descritos para intercalação em algumas matrizes lamelares semelhantes permite observar resultados que abrangem uma faixa relativamente ampla. Um estudo relatando a intercalação de monoaminas em metilfosfonato de cálcio [28] apresentou os valores de entalpia relacionados abaixo para etil, propil, butil e pentilaminas: $-3,04 \pm 0,01$; $-4,09 \pm 0,01$; $-4,10 \pm 0,01$ e $-3,50 \pm 0,01$ kJ mol⁻¹, respectivamente. Como se pode observar, esses valores encontram-se numa faixa muito abaixo daquela encontrada no presente trabalho.

Um outro estudo descrito na literatura para a intercalação de monoaminas em α -fosfato de titânio [25], apresenta para etil, propil e butilaminas valores de ΔH iguais a $-47,99 \pm 0,27$; $-44,79 \pm 0,11$ e $-42,50 \pm 0,15$ kJ mol⁻¹, respectivamente, valores, portanto, muito mais altos que os obtidos para o fosfato de bário.

A Figura 26 mostra a correlação entre os valores de entalpia (ΔH) e o número de átomos de carbono (N_c) para a intercalação de n-alquilmonoaminas em fosfato de bário. Nele o coeficiente angular da reta representa cada carbono adicionado à cadeia alifática da alquilamina e a correlação linear pode ser matematicamente expressa pela equação 23, da qual se pode depreender que a entalpia de intercalação sofre um acréscimo de 1 kJmol⁻¹, para cada grupo metileno que se acrescenta à cadeia, como mostra a equação 23.

$$\Delta H = -(12,133 \pm 0,83477) - (0.802 \pm 0.2272)N_c \quad (23)$$

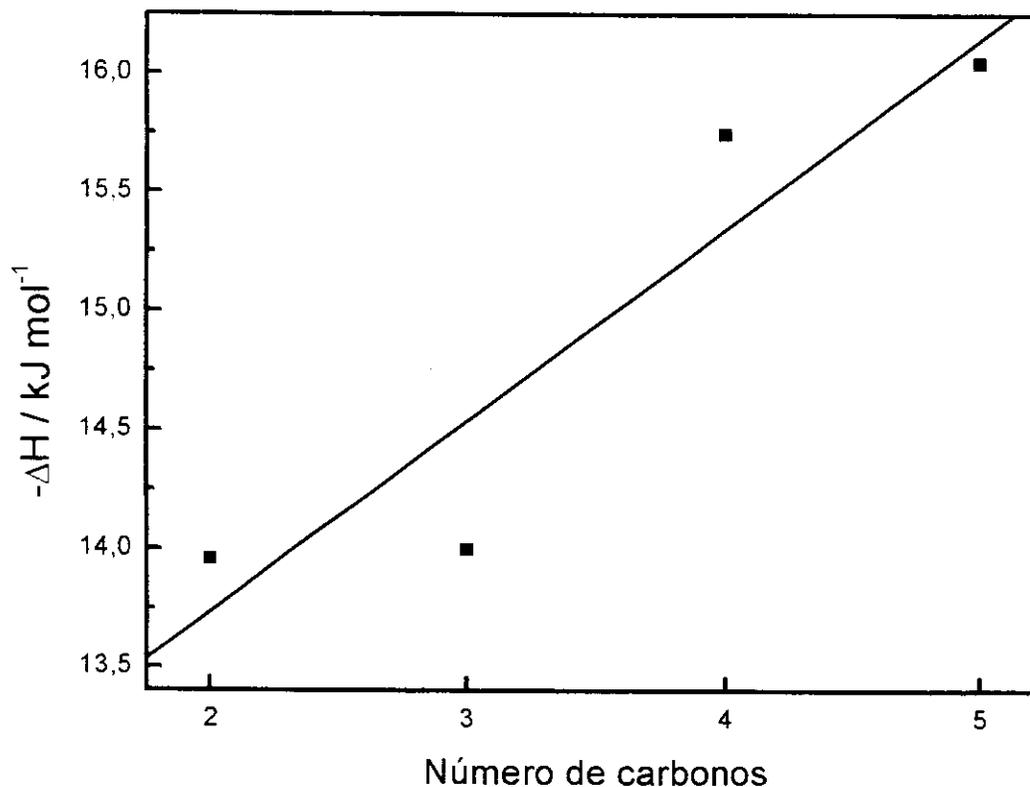


Figura 26: Correlação linear entre a entalpia do processo de intercalação (ΔH) e número de carbonos da cadeia alifática das monoaminas etil, propil, butil e pentilaminas.

As reações de intercalação de diaminas em fosfato de bário apresentaram um comportamento semelhante ao das monoaminas, sendo todas as variações de entalpia exotérmicas. Os resultados demonstram que um aumento no número de carbono da cadeia da molécula convidada induz um aumento de exotermicidade da entalpia de intercalação, ou seja, a entalpia padrão de intercalação está linearmente correlacionada com o número de carbonos da cadeia da amina. Esse comportamento pode ser visto através do gráfico da Figura 27 e se traduz na equação 24. A equação denota que, com respeito às diaminas, a entalpia de intercalação será acrescida de 2 kJmol^{-1} ,

aproximadamente, para cada átomo de carbono a mais na cadeia alifática. Observe-se ainda que o processo de intercalação para as diaminas é significativamente mais favorável que para as monoaminas, do ponto de vista termodinâmico.

$$\Delta H = -(23.838 \pm 1.55281) - (1.702 \pm 0.42262)N_c \quad (24)$$

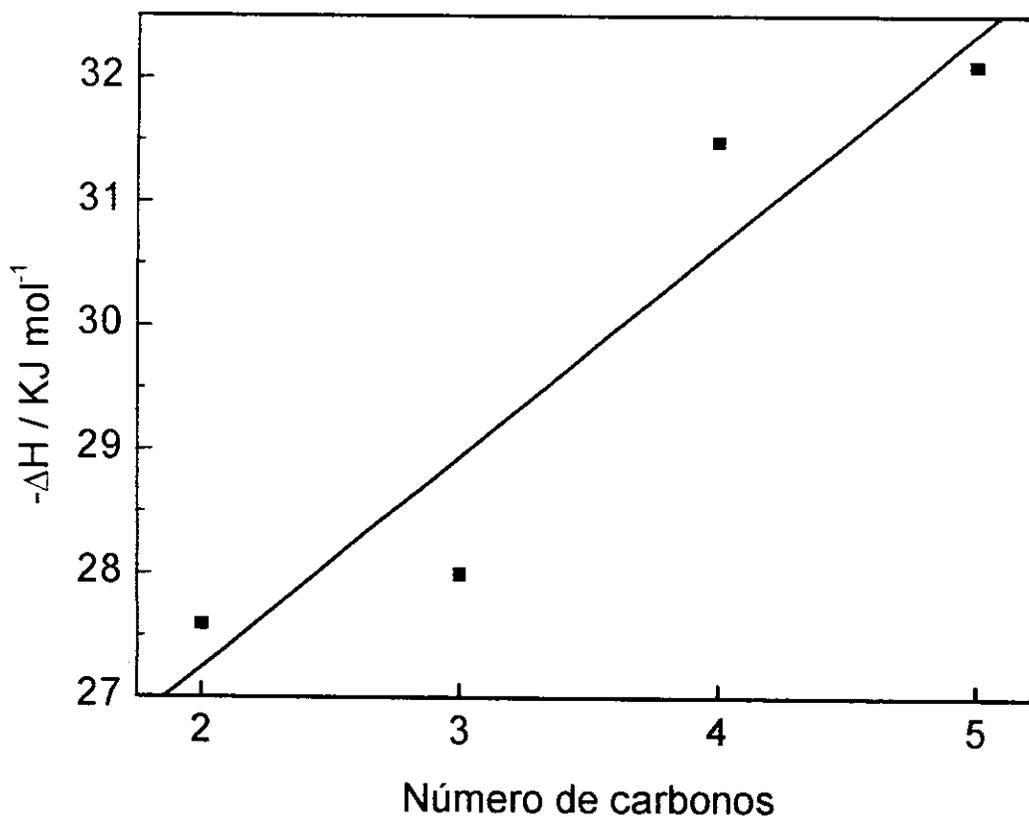


Figura 27: Correlação linear entre a entalpia de intercalação (ΔH) e número de carbonos da cadeia alifática das diaminas 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano e 1,5-diaminopentano.

Um estudo da intercalação de diaminas na matriz cristalina lamelar α -fosfato de titânio foi descrito na literatura [7] e apresentou os valores

exotérmicos de entalpia de $-60,37 \pm 1,99$; $-61,91 \pm 4,99$; $-63,81 \pm 2,07$ e $-66,70 \pm 4,31$ kJ mol⁻¹, para 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano e 1,5-diaminopentano, respectivamente. Esses resultados são ilustrativos das faixas de valores de entalpia encontradas para diversas matrizes, contudo não podem ser parâmetro para avaliação do fosfato de bário, uma vez que cada matriz exibirá um comportamento particular, como reflexo de suas propriedades intrínsecas.

Observa-se em ambos os casos, que a correlação linear não é boa, sendo os coeficientes de correlação 0.92828 e 0.94501, para as mono e diaminas, respectivamente.

Entretanto, recorrendo novamente aos valores da tabela 5, pode-se observar que os volumes propostos para as moléculas das aminas, a partir dos cálculos, também não apresentam boa linearidade com o aumento do número de átomos de carbono. Os fatores de correlação são 0,93477 e 0,9648 para as mono e diaminas, respectivamente. Esses dados são coerentes quando se considera que ao aumentar um grupo metileno na cadeia as diversas interações intramoleculares são afetadas, principalmente em seus aspectos eletrônicos. Veja-se, por exemplo, que para os dois grupos de aminas a diferença de densidade eletrônica sobre o átomo de nitrogênio é mais acentuada entre as duas de menor número de carbono em cada série pesquisada e surpreendentemente, o valor dessa propriedade é o mesmo para etilamina e 1,2-diaminoetano.

4.3.3. Constante K e energia livre de Gibbs

Os valores da constante K foram obtidos por linearização do gráfico do somatório dos calores resultantes ($\sum \Delta_r h$) versus fração molar (X), cujos parâmetros de reta foram ajustados à equação 15. Esses valores estão representados por seus logaritmos neperianos nas Tabelas 9 e 10 para as mono e diaminas, respectivamente. Mediante a obtenção desses valores fica evidenciado o valor dos métodos calorimétricos na determinação das constantes

termodinâmicas. Geralmente o objetivo dos cálculos termoquímicos na síntese de materiais é obter a constante para o equilíbrio em questão, contudo uma avaliação por método direto seria muitas vezes inviável, já que medidas diretas da constante envolveriam medir as concentrações relativas das próprias substâncias envolvidas em cada etapa de um processo [64]. O método de titulação calorimétrica permite calcular a constante, e através dela obter a variação da energia livre de Gibbs, podendo então se prever a espontaneidade de uma determinada reação [65]. A constante está relacionada com a extensão em que uma reação vai se processar, logo, a reação de intercalação de aminas em fosfato de bário lamelar é altamente favorável do ponto de vista da formação de produtos mostrando elevados valores de K.

Se o valor de K é conhecido, pode-se calcular ΔG , pois ambas as grandezas se relacionam através da temperatura e da constante universal dos gases ($K = e^{-\Delta G / RT}$). ΔG , por seu turno, relaciona-se com as variações de entalpia e entropia pela equação simplificada de Gibbs-Helmholtz [64].

Os valores calculados das variações de energia livre de Gibbs são todos negativos crescendo em valor absoluto com o número de carbonos da cadeia alifática da amina. A variação de energia livre de Gibbs é o parâmetro termoquímico que determina sobre o progresso de uma reação, logo, o processo de intercalação de aminas em fosfato de bário é espontâneo, havendo uma boa afinidade entre a matriz, ácido de Brønsted, e as moléculas que apresentam um caráter básico e, portanto, dispõem de pares de elétrons e funcionam como bases, na recepção de um próton. Os valores de energia livre de Gibbs crescem para ambas as séries de compostos, com o número de átomos de carbono da cadeia alquílica, muito embora de maneira bastante lenta, refletindo, é claro, os próprios valores das constantes, como prova dos efeitos interativos favoráveis, com o aumento das cadeias das mono e diaminas.

As figuras 28 e 29 expressam a correlação linear entre ΔG e o número de carbonos da cadeia alquila para a seqüência de mono e diaminas, respectivamente, sendo as linearizações representadas pelas equações 25 e 26.

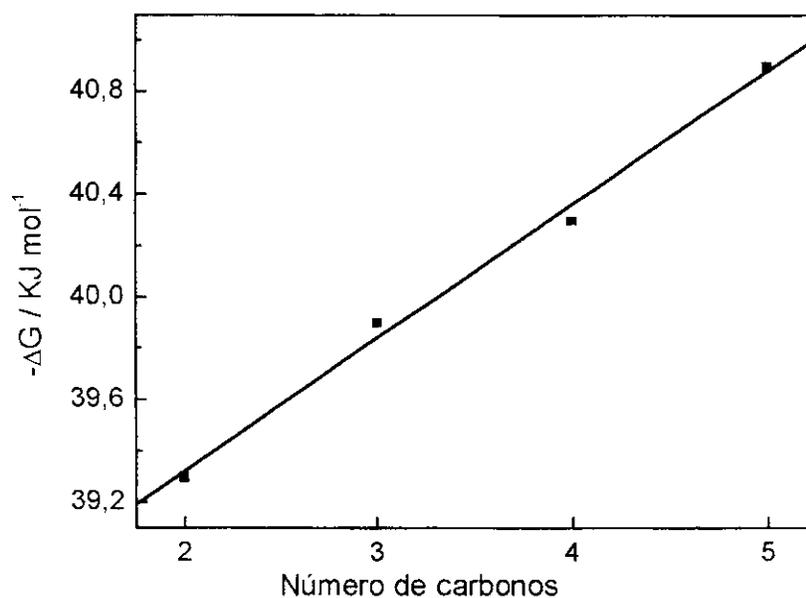


Figura 28: Correlação linear entre ΔG e número de carbonos da cadeia alifática das monoaminas etil, propil, butil e pentilaminas.

$$\Delta G = -(38,28 \pm 0,10392) - (0,52 \pm 0,02828)N_c \quad (25)$$

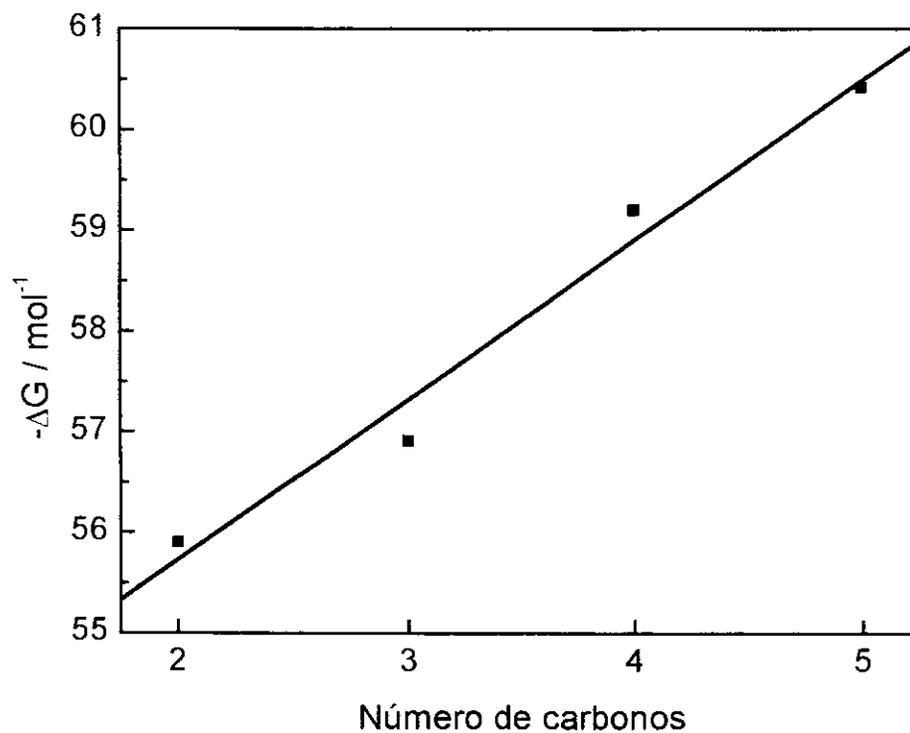


Figura 29: Correlação linear entre ΔG e número de carbonos da cadeia alifática das diaminas 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano e 1,5-diaminopentano.

$$\Delta G = -(52,566 \pm 0,61385) - (1,584 \pm 0,16707)N_c \quad (26)$$

Os valores de entropia não guardam qualquer regularidade com respeito ao número de carbonos da espécie convidada. Todos os valores são positivos, o que também é indício de favorecimento do processo de intercalação, já que as entalpias exotérmicas e o termo entrópico positivo mutuamente se reforçam na direção de um valor negativo de ΔG .

Vale acrescentar alguns comentários sobre os valores positivos de entropia para ambas as séries de compostos. Muito embora os valores não guardem qualquer regularidade, encontram-se dentro de uma faixa 84 ± 3 e $94 \pm 3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para as mono e diaminas, respectivamente.

Os valores entrópicos refletem a presença de espécies livres em solução, no decorrer do processo de intercalação. Assim, a matriz inorgânica quando em suspensão é solvatada e durante as várias etapas de intercalação, até atingir o equilíbrio na interface sólido/líquido, as moléculas de solvente são liberadas ao meio de reação, para que se efetive a ligação molécula convidada/hospedeiro. Acrescente-se ainda que, as moléculas de água, que inicialmente solvatam os grupos amínicos através de ligação de hidrogênio, devem também ser liberadas para que se efetive a ligação com os centros ácidos da matriz. Desta forma, ambas as contribuições cooperam com o aumento das moléculas de solvente livres ao meio, acarretando os valores entrópicos positivos, como mostram as Tabelas 9 e 10.

Todas as grandezas termodinâmicas determinadas estão resumidas nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9: Dados termodinâmicos da intercalação das monoaminas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 1$ a 4) em fosfato de bário a $298,15 \pm 0,02$ K.

| Amina | $-\Delta H /$ kJ mol^{-1} | $\ln K$ | $-\Delta G /$ kJ mol^{-1} | $\Delta S /$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|---|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | $13,96 \pm 0,12$ | 15,85 | $39,3 \pm 0,2$ | 86 ± 1 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ | $14,00 \pm 0,48$ | 16,10 | $39,9 \pm 0,1$ | 87 ± 1 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | $15,75 \pm 0,23$ | 16,17 | $40,1 \pm 0,3$ | 82 ± 1 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ | $16,05 \pm 0,11$ | 16,49 | $40,9 \pm 0,1$ | 83 ± 1 |

Tabela 10: Dados termodinâmicos de intercalação das alquildiaminas $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2$ a 5) em solução aquosa para o fosfato de bário a $298,15 \pm 0,02$ K.

| Amina | $-\Delta H /$ kJ mol^{-1} | $\ln K$ | $-\Delta G /$ kJ mol^{-1} | $\Delta S /$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|--|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|---|
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ | $27,59 \pm 0,12$ | 22,55 | $55,9 \pm 0,3$ | 95 ± 1 |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | $28,00 \pm 0,09$ | 22,96 | $56,9 \pm 0,2$ | 97 ± 2 |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ | $31,49 \pm 0,13$ | 23,87 | $59,2 \pm 0,3$ | 93 ± 1 |
| $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ | $32,10 \pm 0,10$ | 24,37 | $60,4 \pm 0,2$ | 93 ± 1 |

5. Conclusão

O fosfato de bário foi sintetizado, caracterizado e empregado como matriz hospedeira em reações de intercalação. O composto é cristalino e apresenta fórmula mínima $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, proposta a partir da determinação da razão

fósforo/bário igual a dois, corroborada pela evidência de que os grupos fosfato se encontram protonados.

A matriz cristalina, fosfato de bário, foi utilizada como hospedeira em reações de intercalação com alquilmonoaminas e alquildiaminas. O fosfato de bário revelou ter boa habilidade em intercalar moléculas convidadas polares com caráter ácido, o que se depreende pelos resultados das análises de raios X e também pelas quantidades de amina intercaladas.

Através da difratometria de raios X foi possível verificar o aumento do espaço interlamelar durante o processo de intercalação, pelo deslocamento dos picos do fosfato de bário para valores menores de 2θ , nos compostos obtidos pelas reações com as aminas convidadas.

A titulação calorimétrica permitiu calcular os valores de grandezas termodinâmicas como ΔG , ΔS e ΔH , sendo que as variações de entalpia de energia livre de Gibbs correlacionam-se linearmente com o tamanho da cadeia alquílica, enquanto que para ΔS , os valores foram aleatórios.

Os valores das grandezas termodinâmicas apresentam variações pouco significativas para cada uma das séries de aminas investigadas.

Os valores exotérmicos de entalpia, assim como os valores negativos de energia livre de Gibbs possibilitaram ao cálculo dos valores positivos de entropia. Esse conjunto de dados termodinâmicos, juntamente com a constante K , a qual engloba a constante de equilíbrio, caracteriza a interação molécula convidada/hospedeiro como sendo um processo energeticamente favorecido, que acontece na interface sólido-líquido.

Todas as síntese foram efetuadas através de rotas brandas, o que é, também favorável, segundo as tendências da "chemie douce"

Assim, a presente pesquisa envolvendo o fosfato de bário revelou dois aspectos muito positivos – o favorecimento termodinâmico do processo e as rotas brandas de síntese. Esses fatores mutuamente se reforçam no sentido de atribuir relevância a este projeto de pesquisa e, também, apontam para atraentes perspectivas de futuras pesquisas com o composto.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Schöllhorn, R.; **Intercalation Compounds** in Inclusion Compounds, Vol.1, Atwood J. L.; Davies, J. E. D.; Macnicol D. D., Edit., Academic Press, London 1984.
2. Nunes, L. M.; Airoidi, C.; **Quim. Nova**, 24, 799 (2001).
3. O'Hare, D.; **Inorganic Intercalation Compounds** in Inorganic Materials, 2nd Ed., Edit., Bruce, D. W.; O'Hare, D.; John Wiley & Sons, Chichester (1993).
4. Bond, G. C.; **Inorganic Materials as Catalysts for Chemical Processing** in Insights Into Speciality Inorganic Chemicals, Thompson, D., Editor, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1995).
5. Steed, J. W.; Atwood, J. L.; **Supramolecular Chemistry**, John Wiley & Sons, Chichester (2000).
6. Alberti, G.; Bein, T.; Editor, **Comprehensive Supramolecular Chemistry**, 1st Ed, Vol. 7, New York, Pergmon Press (1996).
7. Airoidi, C.; Roca, S.; **J. Mater. Chem.**, 6, 1963 (1996)
8. Nunes, L. M.; Airoidi, C.; **J. Solid State Chem.**, 154, 557 (2000).
9. Jansen, W. P. A.; Ruitenbeek, M.; v.d.Gon, A. W. D.; Geus, J. W.; Brongersma, H. H.; **J. Catalysis**, 196, 379 (2000).
10. Ide, Y.; Ogawa, M.; **Chem. Comm.**, 1262 (2003).
11. Alfaya, A. A. S.; Gushikem, Y.; **Chem. Mater.**, 10, 909 (1998).
12. Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Peraio, A.; Rega, T.; **J. Mater. Chem.**, 5, 1809 (1995).
13. Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; **Mater. Res. Bull.**, 36, 277 (2001).
14. Airoidi, C.; Monteiro, Jr. O. A. C.; **J. Appl. Polym. Sci.**, 77, 797 (2000).
15. Beneš, L.; Zima, V.; Melánová, K.; Trchová, M.; Matějka, P.; **J. Incl. Phenom.**, 43, 95 (2002).
16. Yamamoto, N.; Okuhara, T.; Nakato, T.; **J. Mater. Chem.**, 11, 1858 (2001).
17. Nakato, T.; Furumi, Y.; Okuhara, T.; **Chem. Lett.**, 611 (1998).
18. Gardolinski, J. E.; Martins Filho, H. P.; Wypych, F.; **Quim. Nova**, 26, 30, (2003).
19. de Farias, R. F.; de Souza, J.M.; de Melo, J. V.; Airoidi, C.; **J. Colloid Interface Sci.**, 227, 147 (2000).
20. De Stefanis, A.; Folia, S.; Tomlinson, A. A. G.; **J. Mater. Chem.**, 5, 475 (1995).
21. Nakato, T. Furumi, Y.; Okuhara, T.; **Chem. Lett.**, 611 (1998).
22. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; **Advanced Inorganic Chemistry**, John Willey & Sons, New York (1972).
23. Billaud, D.; Thevenot, L.; **Electrochim. Acta**, 45, 59 (1999).
24. Čapková, P.; Schenk, H.; **J. Incl. Phenom.**, 47, 1 (2003).
25. Airoidi, C.; de Oliveira, S. F.; **Structr. Chem.**, 2, 41 (1991)
26. Votinský, J.; Beneš, L.; Kalousová, J.; Klikorka, J.; **Inorg. Chim. Acta**, 126, 19 (1987).
27. Zima, V.; Melánová, K.; Beneš, L.; Čapková, P.; Trchová, M.; Matějka, P.; **Chem. Eur. J.**, 8, 1703 (2002).

28. Lima, C. B. A.; Airoidi, C.; *Inter. J. Inorg. Mater.*, 3, 907 (2001).
29. Airoidi, C.; Nunes, L. M.; de Farias, R. F.; *Mater. Res. Bull.*, 35, 2081 (2000).
30. Lima, C. B. A.; Airoidi, C.; *Solid State Sci.*, 4, 1321 (2002)
31. Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.*, 240, 229 (2001).
32. Bortun, A. I.; Khainakov, S. A.; Bortun, L. N.; Jaimez, E.; Garcia, J. R.; Clearfield, A.; *Mater. Res. Bull.*, 34, 921 (1999).
33. Beneš, L.; Melánová, K.; Vitězslav, Z.; Kalousová, J.; Votinský, J.; *Inorg. Chem.*, 36, 2850 (1997).
34. Beneš, L.; Vitězslav, Z.; Melánová, K.; Trchová, M.; Čapková, P.; Koudelka, B.; Matějka, P.; *Chem. Mater.*, 14, 2788 (2002).
35. Yamamoto, N. Hiyoshi, N.; Okuhara, T.; *Chem. Mater.*, 14, 3882 (2002).
36. Nakato, T.; Furumi, Y.; Terao, N.; Okuhara, T.; *J. Mater. Chem.*, 10, 737, (2000).
37. Matsubayashi, G.; Nakajima, H.; *Chem. Lett.*, 31 (1993)
38. Okino, F. Touhara, H.; *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, 1st Ed., Japão (1996).
39. Clearfield, A.; *Chem. Rev.*, 125 (1988).
40. Clearfield, A.; Stynes, J. A.; *J. Inorg. Chem.*; 26, 117 (1964).
41. Clearfield, A.; Costantino, U.; *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, 1st Ed. (1996).
42. Clearfield, A.; *Progr. Inorg. Chem.*, 47, 371 (1998).
43. Costantino, U.; Curini, M.; Marmottini, F. Rosati, O.; Pisani, E.; *Chem. Lett.*, 2215 (1994).
44. Okuno, S.; Matsubayashi, G.; *Inorg. Chim. Acta*, 223, 173 (1995).
43. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, John Willey & Sons, New York (1972).
44. Billaud, D.; Thevenot, L.; *Electrochim. Acta*, 45, 59 (1999).
45. Machado, M. O.; de Farias, R. F.; Airoidi, C.; *J. Phys. Chem. Solids.*, 65, 1697 (2004).
46. Taguchi, J.; Yoshinaga, Y.; Okuhara, T.; *Chem. Lett.*, 2 112 (2001),
47. Yamashita, H.; Maekawa, K.; Park, J. I.; *Chem. Lett.*, 32,939 (2003).
48. Prado, A. G. S.; *Quim. Nova*, 26, 738 (2003)
49. Vogel, A., *A text-book of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed., London, 1978.
50. Poojary, D. M.; Zhang, B.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Clearfield, A.; *J. Mater. Chem.*; 6, 639 (1996).
51. Arakaki, L. N. H.; Nunes, L. M.; Simoni, J. A.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 228 (2000).
52. Lima, I. S.; Airoidi, C.; *Thermochim. Acta*, 21, 125 (2004).
53. Clearfield, A.; Wang, J. D.; Tian, Y.; Stein, E.; Bhardwaj, C.; *J. Solid State Chem.*, 117, 275 (1995)
54. Göni, A.; Rius, J.; Lezama, L. M.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T.; *Chem. Mater.*, 8, 1052 (1996)
55. Willard, H. H.; Merrit, Jr L. L.; Dean, J. A.; Settle, Jr., F. A.; *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, Belmont, 1988.
56. Skoog, A. D.; Leary, J. J.; *Principles of Instrumental Analysis*, 4th edition, Saunders publishing, New York, 1992.

57. D. J. Machlan, K. R. Morgan. **J. Phys. Chem.**, 94, 7656 (1990).
58. Cheetham, A. K.; Clayden, N. J.; Dobson C. M.; Jakeman, R. J. B.; **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 195 (1986).
59. Volpe, P. L. O.; **Quim. Nova**, 11, 4 (1988).
60. Arakaki, L. N. H.; Nunes, L M.; Simoni, J. A.; Airoidi, C.; **J. Colloid Interface Sci**; 228, 46 (2000).
61. Chiron, N.; Guilet, R.; Deydier, E.; **Water Res.**, 37, 3080 (2003).
62. Prado, A. G. S.; Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2206 (2001).
63. Tyrrell, H. J. V.; Beezer, A. E.; **Thermometric Titrimetry**, Chapman and Hall Ltd, London (1968).
64. Kubaschewski, O.; Alcock, C. B.; Spencer, P. J.; **Materials Thermochemistry**, Pergamon Press, 6ª Edição, New York (1993).
65. Dasent, W. E.; **Inorganic Energetics**, Penguin, Book Ltd, Harmonds Worth, England (1970).