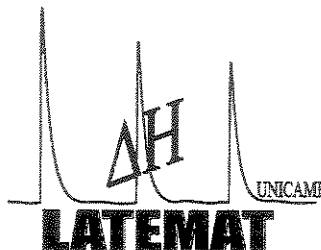


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ



Laboratório de Termoquímica de Materiais

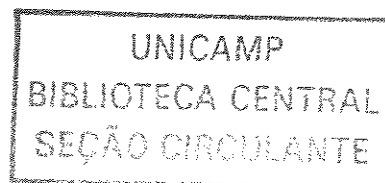
TESE DE DOUTORADO

**INTERCALAÇÃO DE AMINAS EM FENILFOSFONATOS E FENILARSONATO
METÁLICOS LAMELARES, UM ENFOQUE TERMOQUÍMICO**

Aluna: Vanusa da Silva Oliveira Ruiz

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas / SP
Fevereiro / 2004



UNIDADE	SC
Nº CHAMADA	TIV/unicamp
	R859i
V	EX
TOMBO BC/	59645
PROC.	16.227-04
C ☐	D ☒
PREÇO	12.100,00
DATA	23-08-04
Nº CPD	

CM00198305-7

Bib. d: 317476

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

R859i

Ruiz, Vanusa da Silva Oliveira.

Intercalação de aminas em fenilfosfonatos e
fenilarsenato metálicos lamelares: um enfoque
termoquímico. / Vanusa da Silva Oliveira Ruiz. --
Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Claudio Airoidi

Tese (doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Compostos lamelares. 2. Intercalação.
3. Aminas. 4. Calorimetria. I. Airoidi, Claudio.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo, *Juan A. C. Ruiz*

**O importante é aquilo que você aprende
depois de achar que já sabe tudo.
(autor desconhecido)**

AGRADECIMENTOS

•Ao prof. Dr. **Claudio Airoidi**, em primeiro lugar, por ter me aceito no seu grupo de pesquisa e acreditado sempre no meu trabalho; depois, por estar diariamente sempre a disposição em orientar o trabalho e por suas sugestões que levaram a conclusão da tese de doutorado. Meu muito obrigada.

•A **Neusa Couto**, técnica do laboratório, pelo apoio técnico e, principalmente, pelas palavras de força e incentivo durante esses quatro anos. Muito obrigada.

•Aos **professores** do Instituto de Química da UNICAMP que sempre contribuem para a nossa formação, seja nas disciplinas ou mesmo em discussões sobre o trabalho.

•À **coordenação de pós-graduação** (CPG) pelo apoio.

•Aos **técnicos** do Instituto de Química da UNICAMP pelo serviço que prestam.

•Aos meus **colegas** de ontem e hoje pela companhia nessa jornada tão árdua e pela descontração tão importante no ambiente de trabalho.

•Ao órgão de fomento à pesquisa, **FAPESP**, pelo apoio financeiro.

CURRÍCULO RESUMIDO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Farmácia, pelo Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, 1993/1997.

Pós-Graduação: Mestre em Físico-Química, pelo Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal/RN, 1998/2000.

Título: Síntese, caracterização e avaliação termogravimétrica de compostos de trifluoroacetatos de lantanídeos com o ligante hexametilfosforamida.

Órgão de fomento: CAPES

PUBLICAÇÕES

- 1) Ruiz, V.S.O. Ribeiro, A. S. and Airoidi, C. A new elemental analysis procedure based on an ICP OES technique to determine arsenic, phosphorus and titanium in titanium phenylphosphonate or titanium phenylarsonate, *Solid State Sci*, **enviado**.
- 2) Ruiz, V.S.O. and Airoidi, C. Thermochemical data for n-alkylmonoamines surface adsorption into crystalline lamellar zirconium phenylphosphonate, *Thermochim. Acta*, **aceito**.
- 3) Ruiz, V.S.O. Dias, S.L.P. Gushikem, Y. Bruns, R.E. and Airoidi, C. Full factorial design applied to intercalation of amines in lamellar titanium phenylphosphonate and phenylarsonate, *J. Solid State Chem*, **In press**.
- 4) Ruiz, J.A.C. Ruiz, V. S.O. Airoidi, C. and Pastore, H. O. Total acidity calculation for ETS-10 by calorimetry, thermogravimetry and elemental analysis. *Appl. Catal. A: General*, **In press**.
- 5) Ruiz, J.A.C. Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. and Pastore, H.O. Thermochemistry of n-alkylamines interaction with ETS-10 titanunsilicate. *Thermochim. Acta*, 411, 133 (2004).
- 6) Ruiz, V.S.O. and Airoidi, C. n-alkylmonoamine into crystalline lamellar titanium phenylphosphonate. Intercalation enthalpies, Gibbs free energies and entropies. *J. Therm. Anal. Cal.* 71, 459 (2003).
- 7) Bombieri, G. Benetollo, F. Del Pra, A. Oliveira, V.S. Melo, D.M.A. Zinner, L.B. and Vicentini, G. Structural characterization of $[Ln(TFA)_3(HMPA)_3]$ ($Ln=La, Nd, Er$) complexes. *J. Alloy Compd.* 323, 181 (2001).
- 8) Pimentel, PM. Oliveira, V.S. Silva, Z.R. Melo, D.M.A. Zinner, L.B. Vicentini, G. and Bombieri, G. Synthesis, properties of lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclonononone and X-ray crystal structure of $[Sm(CF_3COO)_3(AZA)_2(H_2O)_2 \cdot 2AZA]$. *Polyhedron* 20, 2651 (2001).
- 9) Oliveira, V.S. Melo, D.M.A. Silva, Z.R. Zinner, L.B. and Zinner, K. Preparation and properties of complexes between rare earth trifluoroacetates and hexamethylphosphoramide (HMPA) *J. Alloy Compd.* 303, 157 (2000).

CONGRESSOS

1) Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. *Thermochemical Data of N-alkylmonoamines Surface Adsorption Into Crystalline Lamellar Zirconium Phenylphosphonate*, 6th MEDITERRANEAN CONFERENCE ON CALORIMETRY AND THERMAL ANALYSIS (MEDICTA), P2-23, Porto-Portugal 27 a 30 de julho de 2003.

2) Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. *Intercalação de Aminas Alifáticas no Composto Lamelar Fenilarsenato de Titânio-Dados Estruturais e Calorimétricos*, 26^A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, QI-138, 26 a 29 de maio de 2003.

3) Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. *Determinação e Comparação do Número de Moles Fixos de N-alquilaminas no Composto Lamelar Fenilfosfonato de Titânio Através da Titulação do Sobrenadante, Termogravimetria e Análise Elementar*, 96;

Ruiz, V.S.O. Ribeiro, A.S. Airoidi C. *Determinação de Arsênio e Titânio por ICP OES para Caracterização de Fenilarsenato de Titânio*, 80;

•CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS (CBECIMAT), Natal, 09 a 13 de novembro de 2002.

4) Ruiz, V.S.O. Dias, S.L.P. Gushikem, Y. Bruns, R.E. Airoidi, C. *Full Factorial Design Applied to Intercalation of Amines in Lamellar Titanium Phenylphosphonate and Titanium Phenylarsenate*, XI BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, MN008, Ouro Preto, 01 a 04 de setembro de 2002.

5) Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. *Impedimento da Esfoliação na Intercalação do $Ti(O_3PC_6H_5)_2$ nos Solventes Água, Etanol e 1,2-dicloroetano*, QI-100;

Ruiz, V.S.O. Ribeiro, A.S. Airoidi, C. *Determinação de P e Ti por ICP OES para Caracterização de Fenilfosfonato de Titânio*, QI-101;

Ruiz, J.A.C. Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. Pastore, H.O. *Estudo da Interação Termoquímica de N-alquilaminas com o Titanossilicato ETS-10*, QI-134;

•25^A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, 20 a 23 de maio de 2002.

6) Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. *Estudo Calorimétrico e da Decomposição Térmica do Composto Lamelar Fenilfosfonato de Titânio Intercalado com Aminas*, 87;

Ruiz, J.A.C. Ruiz, V.S.O. Airoidi, C. Pastore, H.O. *Cálculo da Acidez Total do Titanossilicato ETS-10 por Termogravimetria, Calorimetria e Análise Elementar*, 85;

•3^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, Poços de Caldas, 07 a 11 de abril de 2002.

7) Oliveira, V.S. Airoidi, C. and Silva, V.P. *Preparação, Caracterização e Intercalação de n-Alquilaminas em Fenilfosfonato de Titânio*, 24^A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas, QI-046, 28 a 31 de maio de 2001.

8) Bombieri, G. Benetollo, F. Del Pra, A. Oliveira, V.S. Melo, D.M.A. Zinner, L.B.Vicentini, G. *Structural Characterization of $[Ln(TFA)_3 (HMPA)_3]$ ($Ln = La, Nd, Er$) Complexes*;

Oliveira, V.S. Melo, D.M.A. Zinner, L.B. Vicentini, G. Pimentel, P.M. Lima, F.J.S. *Synthesis and Properties of Lanthanide Trifluoroacetate Complexes With 2-azacyclononanone*;

•4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS (I CFE'4), Madrid, 17 a 21 de setembro de 2000.

9) Oliveira, V.S. Melo. DM.A. Ruiz, J.A. *Influência da Atmosfera e da Razão de Aquecimento na Decomposição Térmica dos Compostos $[Ln(TFA)_3 (HMPA)_3]$* , 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, Poços de Caldas, 209, 09 a 13 de abril de 2000.

10) Oliveira, V.S. Melo. DM.A. Silva, Z.R. Zinner, L.B. Zinner, K. *Preparation and Properties of Complexes Between Rare Earth Trifluoroacetates and Hexamethylphosphoramide*, TWENTY SECOND RARE EARTH RESEARCH CONFERENCE, Illinois, 10 a 15 de julho de 1999.

11) Oliveira, V.S. Melo. DM.A. Silva, Z.R. Zinner, L.B. *Avaliação Termogravimétrica de Compostos de Trifluoroacetato de Lantanídeos e a Hexametilfosforamida*, 1^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, Poços de Caldas, 29, 29 de março a 02 de abril de 1998.

RESUMO

Título: Intercalação de aminas em fenilfosfonatos e fenilarsonato metálicos lamelares, um enfoque termoquímico

Aluna: Vanusa da Silva Oliveira Ruiz

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Airoidi

Palavras Chave: compostos lamelares, intercalação, aminas, calorimetria

Os compostos lamelares isoestruturais fenilfosfonato de titânico (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ) foram sintetizados, intercalados com alquilmonoaminas (metil- a heptilaminas), alquildiaminas (diaminoetano e diaminobutano) e aminas aromáticas (lutidina e α -picolina) e caracterizados por análise elementar, difração de raios X, ressonância magnética nuclear do núcleo ^{31}P no estado sólido, análise de superfície e porosidade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Constatou-se, através de bateladas e das técnicas de caracterização, que as matrizes eram destruídas ao se intercalar as aminas em solução aquosa e os difratogramas de raios X não mostraram aumento significativo de distâncias interlamelares. A intercalação foi comprovada por técnicas como a termogravimetria que indicou a região de perdas e pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura, com modificação da morfologia das matrizes. A condição ideal de intercalação foi efetuada com injeções de 30,0 μL da amina 0,50 mol dm^{-3} em suspensão de 10,0 mg das matrizes. Os números de moles intercalados com as alquilmonoaminas e alquildiaminas seguiram uma ordem aleatória em relação ao aumento da cadeia alifática, assim como os valores entálpicos deram $-16,19 \pm 0,22$; $-18,72 \pm 0,19$; $-23,72 \pm 0,24$; $-18,31 \pm 0,22$; $-9,20 \pm 0,16$; $-10,17 \pm 0,10$; $-15,14 \pm 0,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as alquilmonoaminas e $-10,27 \pm 1,40$; $-9,48 \pm 1,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as alquildiaminas, quando intercaladas em FFT, e também comportamento semelhante com FAT e FFZ. Com as aminas aromáticas não ocorreu um efeito térmico significativo nas intercalações, fato que foi atribuído ao grande volume do grupo fenila presente no interior das lamelas.

ABSTRACT

Title: Intercalation of amines into lamellar metallic phenylphosphonate and phenylarsonates, a thermochemical focus

Author: Vanusa da Silva Oliveira Ruiz

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Key words: lamellar compounds, intercalation, amine, calorimetry

The isostructural lamellar compounds titanium phenylphosphonate (FFT), titanium phenylarsonate (FAT) and zirconium phenylphosphonate (FFZ) were synthesized and intercalated with alkylmonoamines (methyl- to heptylamines), alkyldiamines (diaminoethane and diaminobuthane) and aromatic amines (lutidine and α -picoline). They were characterized through elemental analysis, X ray diffraction, ^{31}P nuclear magnetic resonance in the solid state, surface analysis, porosity, infrared spectroscopy, thermogravimetry and electronic scanning microscopy. Batch adsorption studies and characterization techniques showed that the matrices were destroyed during the intercalation process and the X ray diffractograms did not show significant increases in the interlamellar distances. The intercalation was confirmed by a thermogravimetric technique that indicated the mass loss intervals and also by scanning electronic microscopy, which showed modification of the matrices morphology. The ideal intercalation was established by adding increments of $30.0\ \mu\text{L}$ of $0.50\ \text{mol dm}^{-3}$ amine into $10.0\ \text{mg}$ of the matrices in alkylmonoamines suspension. The number of moles intercalated with alkylmonoamines and alkyldiamines followed an aleatory order in relation to the increase of the aliphatic chain, as the enthalpic values gave -16.19 ± 0.22 ; -18.72 ± 0.19 ; -23.72 ± 0.24 ; -18.31 ± 0.22 ; -9.20 ± 0.16 ; -10.17 ± 0.10 ; $-15.14\pm 0.30\ \text{kJ mol}^{-1}$ for alkylmonoamines and -10.27 ± 1.40 ; $-9.48\pm 1.50\ \text{kJ mol}^{-1}$ for alkyldiamines, when intercalated in FFT. Similar behavior with FAT and FFZ was also observed. With aromatic amines the thermal effect did not detect a significant value for intercalation, which is attributed to the large volume of the phenyl group in the interior of the lamella.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	v
AGRADECIMENTOS	ix
CURRÍCULO RESUMIDO	xi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xix
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxv
LISTA DE TABELAS	xxix
LISTA DE FIGURAS	xxxiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Sólidos lamelares	1
1.2. Processo de intercalação	2
1.3. Grafita	6
1.4. Fosfatos lamelares	8
1.5. Fosfonatos lamelares	11
1.6. Alquilmonoaminas	14
1.7. Retrospectiva das pesquisas desenvolvidas com os organofosfonatos	17
2. OBJETIVOS	20
3. PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1. Reagentes	20
3.2. Sínteses dos compostos lamelares FFT, FAT e FFZ	22
3.3. Análise elementar	24
3.4. Isotermas de intercalação	25
3.4.1. Isotermas de potências versus tempo	25
3.4.2. Isotermas de concentração	27
3.4.3. Isotermas calorimétricas	28
3.5. Influência do solvente na intercalação	35
4. CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES LAMELARES	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Análise elementar	37
5.2. Escolha da metodologia de síntese	39
5.3. Influência do solvente na intercalação	43
5.3.1. Calorimetria	44
5.3.2. Difração de raios X	48
5.3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	52
5.3.4. Termogravimetria	57
5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura	61
5.4. Ressonância magnética nuclear de ^{31}P no estado sólido	63
5.5. Isotermas de intercalação	65

5.5.1. Isotermas de tempo das alquilmonoaminas	65
5.5.2. Isotermas de tempo das alquildiaminas.....	67
5.5.3. Isotermas de concentração das alquilmonoaminas	70
5.5.4. Isotermas de concentração das alquildiaminas	73
5.6. Análise de superfície e porosidade (ASAP)	76
5.7. Calorimetria	81
5.8. Difractometria de raios X.....	87
5.9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	94
5.10. Termogravimetria	100
5.11. Microscopia eletrônica de varredura	109
6. CONCLUSÕES.....	112
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APÊNDICE I	117
Dados sobre a intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em fenilfosfonato de titânio (FFT).....	117
APÊNDICE II	127
Dados sobre a intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em fenilarsonato de titânio (FAT)	127
APÊNDICE III.....	137
Dados sobre a intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em fenilfosfonato de zircônio (FFZ).....	137
APÊNDICE IV	147
Dados sobre a intercalação das aminas aromáticas em fenilfosfonato de titânio (FFT)	147
APÊNDICE V.....	149
Dados sobre a intercalação das aminas aromáticas em fenilarsonato de titânio (FAT)	149
APÊNDICE VI	151
Dados sobre a intercalação das aminas aromáticas em fenilfosfonato de zircônio (FFZ)	151

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área superficial
b	Constante de equilíbrio
BDDT	Classificação Brunauer, Deming, Deming e Teller
c	Espécie hóspede
Calc	Calculada
C_i	Concentração inicial das aminas
cps	Contagem por segundo
C_s	Concentração das aminas (mol dm ⁻³) remanescentes em solução
C₆H₅	Grupo fenila
d	Distância interplanar
D	Tamanho de uma amina alifática
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada da termogravimetria
E	Etapas
EDXRF	Fluorescência de raios X de energia dispersiva
Exp.	Experimental
f	Fraco
F	Forte
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GICs	Compostos de intercalação da grafita
h	Hora
H_t	Efeito térmico diferencial
g	Gramas
ICP OES	Espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente
J	Joule
K	Temperatura em Kelvin
K_e	Constante de equilíbrio
KHz	Quilohertz
m	Massa
M	Metal
Me	Médio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	Megahertz
min	Minuto
mJ	MiliJoule
Mol	Mol
n	Número de sítios ocupados
n_c	Número de átomos de carbono
N_f	Número de moles intercalados
n_i	Número de moles iniciais
n_s	Número de moles finais
N_s	Quantidade máxima de soluto por grama do intercalante

Pa	Pascal
PE	Ponto de ebulição
pm	Picômetro
P_t	Potência
r	Coeficiente de correlação
R	Constante dos gases ideais
RMN	Ressonância magnética nuclear
rpm	Rotações por minuto
RSD	Desvios padrões relativos
Ref.	Referência
s	Segundo
S_{BET}	Área superficial pela equação de Brunauer, Emmett e Teller
Sol	Solvente
t	Tempo
T	Temperatura
TG	Termogravimetria
u.a	Unidade arbitrária
V_p	Volume de poros
W	Watts
x	Fração Molar
y	Número de sítios vazios da matriz hospedeira
$\alpha - \text{ZrP}$	α - fosfato de zircônio
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia molar
$\Delta_{\text{int}}h$	Variação de entalpia de interação
$\Delta_R h$	Entalpia integral de reação
ΔS	Variação de entropia
ΔT	Variação de temperatura
$\gamma - \text{ZrP}$	γ - fosfato de zircônio
μL	Microlitro (10^{-6} dm^{-3})
μW	Micro Wats
λ	Comprimento de onda
Θ	Sítios vazios da matriz hospedeira
$\Theta_y[h]$	Matriz hospedeira
Σ	Somatório
ΣQ_{dil}	Somatório do efeito térmico integral da diluição
ΣQ_R	Somatório do efeito térmico integral resultante
ΣQ_{tit}	Somatório do efeito térmico integral da titulação
$\text{\AA}$	Ângstron
°	grau

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns derivados orgânicos do fosfato de zircônio e do fosfonato de zircônio com suas distâncias interplanares (d) [28].....	14
Tabela 2: Retrospectiva sobre os fosfonatos metálicos ao longo dos anos.....	18
Tabela 3: Etapas (E) do programa do forno de microondas com potência (P_t), para digestão das amostras em tempo (t) variável.....	24
Tabela 4: Dados calorimétricos da intercalação da butilamina em fenilfosfonato de titânio (FFT), onde estão representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_R , usando-se 10,0 mg de massa e adições (Ad) de 10,0 μL da amina 0,5453 mol dm^{-3}	31
Tabela 5: Percentuais (%) analíticos para os elementos fósforo (P), arsênio (As), titânio (Ti) e zircônio (Zr) no fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ) pelas técnicas EDXRF, ICP OES e análise elementar de carbono (C) e hidrogênio (H) cujos valores obtidos são comparados com os esperados (VE), apresentando também suas massas molares (MM).....	38
Tabela 6: Resultados de área específica (A) determinada por BET e volume de poros (V_P) em fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ) e desses compostos intercalados com butilamina 0,50 mol dm^{-3} em solução etanólica.....	77
Tabela 7: Dados termoquímicos de intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em solução etanólica 0,50 mol dm^{-3} em fenilfosfonato de titânio (FFT) a 298,15 $\pm$ 0,02 K.....	84
Tabela 8: Dados termoquímicos de intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em solução etanólica 0,50 mol dm^{-3} em fenilarsonato de titânio (FAT) a 298,15 $\pm$ 0,02 K.....	85
Tabela 9: Dados termoquímicos de intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em solução etanólica a 0,50 mol dm^{-3} em fenilfosfonato de zircônio (FFZ) a 298,15 $\pm$ 0,02 K.....	86
Tabela 10: Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier em fenilfosfonato de titânio (FFT) e desse composto intercalado com amina.....	97
Tabela 11: Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier em fenilarsonato de titânio (FAT) e desse composto intercalado com amina.....	98
Tabela 12: Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier em fenilfosfonato de zircônio (FFZ) e desse composto intercalado com amina.....	99
Tabela 13: Resultados das análises das curvas termogravimétricas em fenilfosfonato de titânio (FFT) e intercalado com alquilmonoaminas e alquildiaminas, com a variação de temperatura (ΔT), perda de massa (m) e atribuições (At) calculada (Calc) e esperada (Exp).....	102

Tabela 14: Resultados das análises das curvas termogravimétricas em fenilarsonato de titânio (FFT) e intercalado com alquilmonoaminas e alquildiaminas, com a variação de temperatura (ΔT), perda de massa (m) e atribuições (At) calculada (Calc) e esperada (Exp).....	105
---	-----

Tabela 15: Resultados das análises das curvas termogravimétricas em fenilfosfonato de zircônio (FFT) e intercalado com alquilmonoaminas e alquildiaminas, com a variação de temperatura (ΔT), perda de massa (m) e atribuições (At) calculada (Calc) e esperada (Exp).....	108
---	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática de um sólido lamelar [1].....	1
Figura 2: Representação esquemática da intercalação de uma espécie hóspede em um material lamelar [24].....	3
Figura 3: Desenho esquemático da estrutura cristalina da grafita hexagonal, mostrando a cela unitária e a seqüência das lamelas ABA... [33].....	6
Figura 4: Representação esquemática da transição de um estágio 2 para o estágio 1. O estágio fracionário é também indicado [43].....	8
Figura 5: Estrutura do fosfato de zircônio. Zircônio (●), Fósforo (●) e Oxigênio (●) [45].....	9
Figura 6: Estrutura de um cristal idealizado de fenilfosfonato de zircônio. Zircônio (●), Fósforo (O), Oxigênio (o) e Carbono (●) [12].....	12
Figura 7: Projeção das estruturas intercalantes, propilamina (a) e butilamina (b), em fenilfosfonato de zinco [60].....	16
Figura 8: Desenho esquemático, mostrando o arranjo da pentilamina entre os grupos fenila, em fenilfosfonato de zinco [60].....	17
Figura 9: Desenho esquemático do fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ).....	19
Figura 10: Esquema de uma seqüência de trabalho no calorímetro, mostrando a adição da amostra na ampola (a); adição do solvente (b); ampola sendo conectada à haste (c); haste (d); microcalorímetro (e) e o computador, local em que os sinais são registrados (f).....	27
Figura 11: Esquema de uma seqüência de trabalho no laboratório. Adição 30,0 mg da amostra no erlenmeyer (a); adição de 6,0 cm ³ do solvente (etanol) (b); adição de 30,0 µL da amina 0,50 mol dm ⁻³ em etanol (c); sistema de agitação (d).....	28
Figura 12: Ilustração da curva potência versus tempo, sendo observados os efeitos térmicos resultantes da titulação (a) e da diluição (b) correspondentes aos dados da hexilamina em fenilfosfonato de zircônio (FFZ), usando-se 10,0 mg de massa e adições de 10,0 µL da amina 0,4465 mol dm ⁻³	29
Figura 13: Curvas da titulação calorimétrica representadas pela soma do efeito térmico da titulação $\sum Q_{tit}$ (■), efeito térmico resultante $\sum Q_r$ (▲) e efeito térmico da diluição $\sum Q_{dil}$ (●), correspondentes aos dados da intercalação da butilamina em fenilfosfonato de titânio (FFT), usando-se 10,0 mg de massa e adições de 10,0 µL da amina 0,5453 mol dm ⁻³	30
Figura 14: Isoterma de intercalação da pentilamina em fenilfosfonato de titânio (FFT), onde estão apresentados os números de moles intercalados (N_f) versus a concentração da amina no equilíbrio (C_s), usando-se 30,0 mg de massa e adições de 30,0 µL da amina 0,4683 mol dm ⁻³ . A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9989.....	32
Figura 15: Isoterma de intercalação calorimétrica da butilamina em fenilarsonato de titânio (FAT), mostrada no gráfico de $\Delta_r h$ versus x, usando-se 10,0 mg de massa e adições de 10,0 µL da amina 0,5453 mol dm ⁻³ . A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9991.....	34

Figura 16: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT).....	40
Figura 17: Difrátograma de raios X do fenilarsonato de titânio (FAT).....	41
Figura 18: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de zircônio (FFZ).....	42
Figura 19: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a), fenilarsonato de titânio (FAT-b) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ-c), em destaque de 3 a 8°.....	43
Figura 20: Titulação calorimétrica da intercalação de butilamina em solução aquosa nas concentrações 0,010 (a); 0,050 (b); 0,10 (c) e 0,50 mol dm ⁻³ (d) em fenilfosfonato de titânio (FFT).....	45
Figura 21: Titulação calorimétrica da intercalação de butilamina em solução etanólica nas concentrações 0,010 (a); 0,050 (b); 0,10 (c) e 0,50 mol dm ⁻³ (d) em fenilfosfonato de titânio (FFT).....	46
Figura 22: Titulação calorimétrica da intercalação de butilamina em 1,2- dicloroetano nas concentrações 0,010 (a); 0,050 (b); 0,10 (c) e 0,50 mol dm ⁻³ (d) em fenilfosfonato de titânio (FFT).....	47
Figura 23: Difrátogramas de raios X da intercalação de butilamina em solução aquosa em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	49
Figura 24: Difrátogramas de raios X da intercalação de butilamina em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	50
Figura 25: Difrátogramas de raios X da intercalação de butilamina em 1,2- dicloroetano em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	51
Figura 26: Difrátogramas de raios X da intercalação de butilamina pura em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) em diferentes tempos de contato 01 (b); 02 (c); 03 (d) e 04 dias (e).....	52
Figura 27: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina em solução aquosa em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	54
Figura 28: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,10 (b) e 0,50 (c).....	55
Figura 29: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina no solvente 1,2-dicloroetano em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	56
Figura 30: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina pura em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) em diferentes tempos de contato 01 (b); 02 (c); 03 (d) e 04 dias (e).....	57
Figura 31: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada em solução aquosa em concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	58
Figura 32: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada em solução etanólica em concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	59

Figura 33: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada no solvente 1,2-dicloroetano em concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm ⁻³ (e).....	60
Figura 34: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada em diferentes tempos de contato 01 (b); 02 (c); 03 (d) e 04 dias (e).....	61
Figura 35: Micrografias eletrônicas de varredura do fenilfosfonato de titânio (FFT-I) (tamanho da micrografia 16x12 µm, aumento de 7500 vezes, 30°) e FFT em solução aquosa da amina a 0,50 mol dm ⁻³ (II) (tamanho da micrografia 63x47 µm, aumento de 2000 vezes).....	62
Figura 36: Espectros de RMN de ³¹ P do composto lamelar Ti(O ₃ PC ₆ H ₅) ₂	64
Figura 37: Espectros de RMN de ³¹ P do composto lamelar Zr(O ₃ PC ₆ H ₅) ₂	64
Figura 38: Isotermas com variação de tempo na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►), 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT).....	65
Figura 39: Isotermas com variação de tempo na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►), 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilarsonato de titânio (FAT).....	66
Figura 40: Isotermas com variação de tempo na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►), 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de zircônio (FFZ).....	67
Figura 41: Isotermas com variação de tempo na intercalação da diaminoetano (a); diaminobutano (b); α-picolina (c) e lutidina (d) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT).....	68
Figura 42: Isotermas com variação de tempo na intercalação da diaminoetano (a); diaminobutano (b); α-picolina (c) e lutidina (d) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilarsonato de titânio (FAT).....	69
Figura 43: Isotermas com variação de tempo na intercalação da diaminoetano (a); diaminobutano (b); α-picolina (c) e lutidina (d) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de zircônio (FFZ).....	70
Figura 44: Isotermas de concentração na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT).....	71
Figura 45: Isotermas de concentração na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilarsonato de titânio (FAT).....	72
Figura 46: Isotermas de concentração na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de zircônio (FFZ).....	73
Figura 47: Isotermas de concentração na intercalação da diaminoetano (a) e diaminobutano (b), em fenilfosfonato de titânio (FFT) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica, sendo apresentados o número de moles intercalados (N _f) versus a concentração do sobrenadante (C _s).....	74

Figura 48: Isotermas de concentração na intercalação da diaminoetano (a) e diaminobutano (b), em fenilarsonato de titânio (FAT) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica, sendo apresentados o número de moles intercalados (N _i) versus a concentração do sobrenadante (C _s).....	75
Figura 49: Isotermas de concentração na intercalação da diaminoetano (a) e diaminobutano (b), em fenilfosfonato de zircônio (FFZ) 0,50 mol dm ⁻³ em solução etanólica, sendo apresentados o número de moles intercalados (N _i) versus a concentração do sobrenadante (C _s).....	76
Figura 50: Isotermas de adsorção(■)/dessorção(●) de nitrogênio gasoso em fenilfosfonato de titânio (FFT-A) e em fenilfosfonato de titânio com butilamina (B).....	79
Figura 51: Isotermas de adsorção(■)/dessorção(●) de nitrogênio gasoso em fenilarsonato de titânio (FAT-A) e em fenilarsonato de titânio com butilamina (B).....	80
Figura 52: Isotermas de adsorção(■)/dessorção(●) de nitrogênio gasoso em fenilfosfonato de zircônio (FFZ-A) e em fenilfosfonato de zircônio com butilamina (B).....	81
Figura 53: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).....	88
Figura 54: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d), em destaque de 4-10°.....	88
Figura 55: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e com variação de temperatura, temperatura Ambiente (a), 673 (b); 793 (c); 983 (d) e 1073 (e).....	90
Figura 56: Difrátogramas de raios X do fenilarsonato de titânio (FAT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).....	91
Figura 57: Difrátogramas de raios X do fenilarsonato de titânio (FAT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d), em destaque de 4-7°.....	92
Figura 58: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).....	93
Figura 59: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d), em destaque de 5-7°.....	94
Figura 60: Espectros de absorção na região do infravermelho do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).....	95
Figura 61: Espectros de absorção na região do infravermelho do fenilarsonato de titânio (FAT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).....	96
Figura 62: Espectros de absorção na região do infravermelho do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).....	96

Figura 63: Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e intercalado com as aminas metil- (b); etil- (c); propil- (d); butil- (e); pentil- (f); hexil- (g); heptilamina (h), diaminoetano (i) e diaminobutano (j).....	101
Figura 64: Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) do fenilarsonato de titânio (FAT-a) e intercalado com as aminas metil- (b); etil- (c); propil- (d); butil- (e); pentil- (f); hexil- (g); heptilamina (h), diaminoetano (i) e diaminobutano (j).....	104
Figura 65: Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) e intercalado com as aminas metil- (b); etil- (c); propil- (d); butil- (e); pentil- (f); hexil- (g); heptilamina (h), diaminoetano (i) e diaminobutano (j).....	107
Figura 66: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de titânio (FFT) 16x12 μm , 7500 vezes, 30°.....	109
Figura 67: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de titânio (FFT) intercalado com butilamina 16x12 μm , 7500 vezes.....	109
Figura 68: Micrografia eletrônicas de varredura do fenilarsonato de titânio (FAT) 12,7x9,5 μm , 10.000 vezes, 30°.....	110
Figura 69: Micrografia eletrônica de varredura do fenilarsonato de titânio (FAT) intercalado com butilamina 36x27 μm , 3500 vezes, 30°.....	110
Figura 70: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de zircônio (FFZ) 197x147 μm , 750 vezes.....	111
Figura 71: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de zircônio (FFZ) intercalado com butilamina 25x19 μm , 5000 vezes, 50°.....	111

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sólidos lamelares

Um sólido exibe uma estrutura lamelar, somente, quando as ligações entre átomos da mesma lamela são muito mais fortes como, por exemplo, em ligações covalentes, no que difere das interações entre átomos de lamelas adjacentes que são do tipo van der Waals. No estado sólido existem muitos compostos que apresentam propriedades dos materiais lamelares ou bidimensionais, que se caracterizam pelo fato de que nas estruturas inorgânicas os átomos que as constituem estão ligados de maneira covalentes, organizados de modo a formar camadas ou lamelas [1] e, dentro do conjunto de matrizes, as mais usadas são os silicatos poliméricos [2], as argilas naturais [3], a grafita [4], os ácidos silícicos cristalinos [5], os fosfatos e fosfonatos metálicos [1,6,7], os filossilicatos [8], os hidróxidos duplos [9], os óxidos de metais de transição [10], dentre outros.

Nestes sólidos lamelares, a distância interplanar é o espaço compreendido entre os baricentros de duas lamelas adjacentes e a região interlamelar é o espaço existente entre essas mesmas lamelas adjacentes, como pode ser observado através da ilustração esquemática da Figura 1 [1].

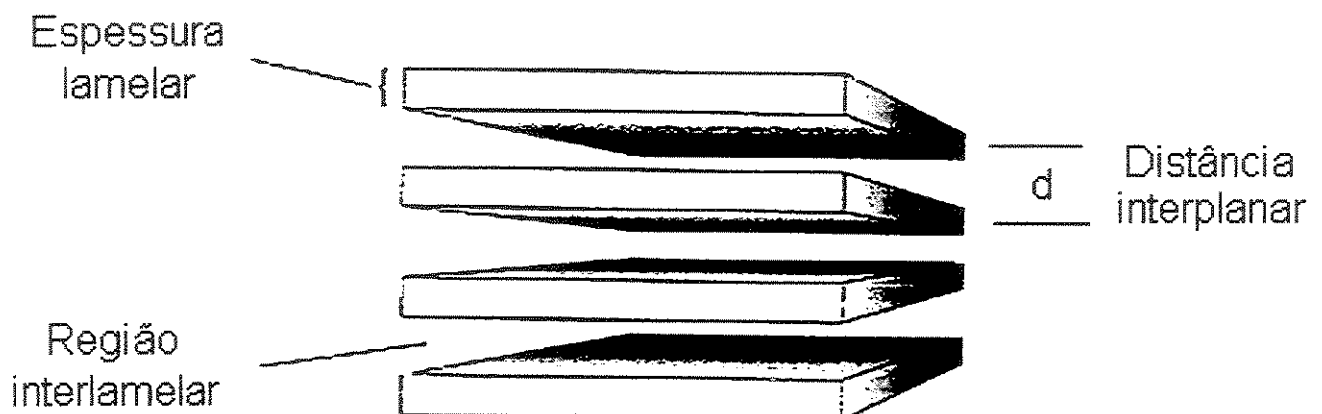


Figura 1: Ilustração esquemática de um sólido lamelar [1].

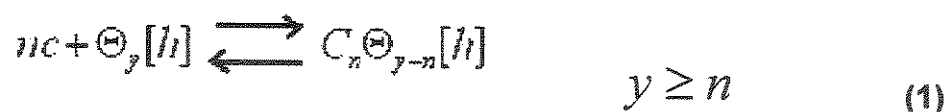
Estes sólidos são organizados em camadas, os quais desempenham papel importante na adsorção, na troca iônica, na atuação como catalisadores, na condução de prótons e íons, além disso, são também convenientes matrizes para modificações químicas. Estão associada a estas matrizes inorgânicas uma alta estabilidade térmica e seletividade a certos íons e moléculas [1]. Uma das mais importantes propriedades inerentes a estes tipos de materiais em camadas diz respeito ao fato de que podem expandir a distância interplanar, quando mantidos em contato com espécies convidadas, cujo processo é denominado de intercalação [1,6,7].

1.2. Processo de intercalação

O processo de intercalação, em sólidos lamelares, foi descoberto pelos chineses, cerca de 600-700 a.C. na fabricação de porcelana. Sendo que, em 1840, a química de intercalação teve início com o relato de Schafhäütl [11], tentando dissolver grafita em ácido sulfúrico. Entretanto, o processo de intercalação só foi devidamente explorado após 1960 [1,11-14], quando químicos inorgânicos, orgânicos e organometálicos estudaram, intensivamente, esse assunto e muitas revisões, livros e publicações foram dedicados a esse campo. Além de, nos últimos quarenta anos [12,15-20] até 1992, mais de 5000 artigos científicos foram publicados descrevendo as sínteses, reatividades e caracterizações desses compostos.

Porém, o processo de intercalação depende de vários fatores para acontecer, como o tamanho e o pKa da espécie convidada, temperatura, solventes que muitas vezes podem acelerar ou diminuir o processo de intercalação e outros [21,22].

Este processo consiste na inserção reversível das espécies convidadas (íon, átomo ou molécula) dentro da região interlamelar de um hospedeiro lamelar (grafita, fosfatos, fosfonatos etc), sendo que a efetivação desse processo na região interlamelar dá-se devido à interação da espécie convidada com os sítios ativos que estão presentes na superfície do hospedeiro [1]. A integridade estrutural desse hospedeiro é conservada no curso dos dois sentidos da reação, conforme Equação 1 [11,23]:



Sendo que: C é a espécie convidada, $\Theta_y[h]$ é a matriz hospedeira, $\ominus$ são os sítios vazios da matriz hospedeira, $c_n\Theta_{y-n}[h]$ representa a matriz hospedeira contendo n sítios, anteriormente vazios, ocupados pela espécie convidada, formando, assim, o composto intercalado. Como pode ser observado através da equação 1, os sítios vazios do hospedeiro podem ou não ser totalmente ocupados pela espécie convidada, abrindo a possibilidade de formação de compostos não estequiométricos.

Existem, basicamente, três diferentes maneiras de uma espécie convidada ser acomodada no espaço livre entre as camadas de um sólido lamelar, sendo que a espécie convidada determina a necessidade de haver um aumento neste espaço [24]. Tanto é, que o aumento da distância interplanar depende da orientação de intercalação das moléculas convidadas. No caso da molécula ficar orientada paralelamente à lamela, o que determinará o afastamento será o menor diâmetro da espécie convidada. No caso em que a mesma permanece na posição perpendicular ou inclinada, em relação às lamelas, há necessidade de um aumento na distância interplanar para que aconteça a respectiva acomodação, como esquematizado na Figura 2.

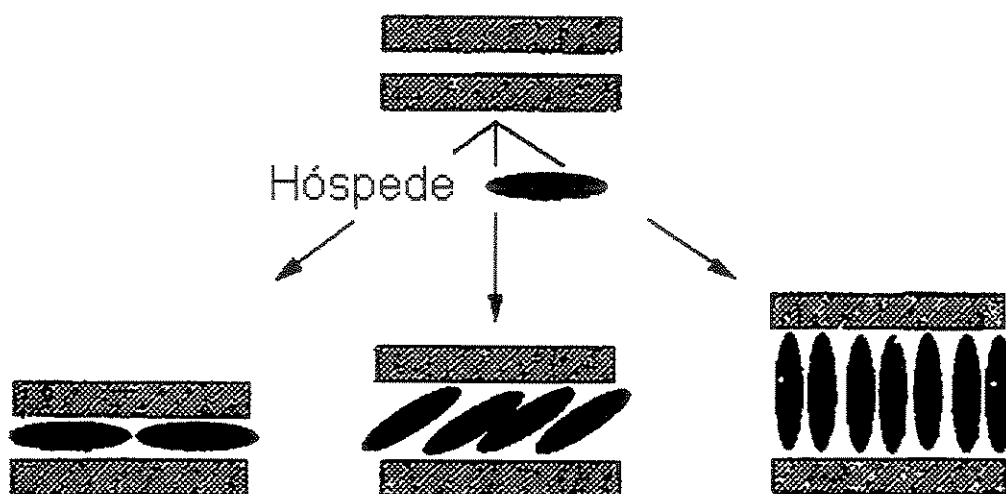


Figura 2: Representação esquemática da intercalação de uma espécie hóspede em um material lamelar [24].

Do ponto de vista da ligação envolvendo moléculas ou átomos, três maneiras distintas podem ocorrer em uma superfície sólida: adsorção física, química ou troca iônica: a) na adsorção física, também chamada fisissorção, há uma interação do tipo van der Waals entre a espécie convidada e o hospedeiro. Valores típicos da variação de entalpia para este tipo de interação estão na faixa de 20 kJ mol^{-1} . Essa pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas e, por isso, uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, b) na adsorção química, também chamada quimissorção, as moléculas ou átomos ligam-se à superfície do hospedeiro por típicas ligações químicas, usualmente covalentes, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem a máxima ocupação. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física e, os valores representativos estão na faixa de 200 kJ mol^{-1} . Considerando as características dos centros interativos, a distância entre a superfície do hospedeiro e o átomo mais próximo do convidado, verifica-se que é menor na adsorção química [25,26] e que no processo ou fenômeno de troca iônica há uma troca reversível de íons existentes na solução com íons de um determinado sólido, no qual este pouco sofre mudanças perceptíveis na sua estrutura. Trocas iônicas, muito conhecidas, são realizadas em solos e em processos usados para tratamento de água, mas também são muito empregadas em processos químicos como separações simples e cromatográficas, catálise e em química analítica [27].

As intercalações são, geralmente, acompanhadas por um aumento na distância interplanar da matriz hospedeira, para que haja uma perfeita acomodação da espécie convidada e, essa distância, pode ser calculada subtraindo-se do valor da distância interplanar do material intercalado, o valor da distância interplanar do composto de origem [11,28]. Desta forma, através da difratometria de raios X, que é um dos métodos mais importantes nestes tipos de determinações, é possível acompanhar uma reação de intercalação, monitorando a variação da distância interplanar, quando da sucessiva entrada de espécies convidadas, fato que pode ser perfeitamente seguido pelo deslocamento do pico referente ao plano das lamelas.

Em compostos com estrutura lamelar, o pico que ocorre em menores valores de ângulo 2θ corresponde à distância entre os planos da lamela. Com a intercalação, ocorre um enfraquecimento das interações existentes entre as lamelas, devido ao

aumento da distância entre as mesmas, fazendo com que ocorram deslocamentos em uma nova posição de equilíbrio, com conseqüente formação de novos planos de difração [11,28,29].

Vale ressaltar que várias outras técnicas permitem obter informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, podendo-se citar como exemplos, aquelas mais usadas para caracterizar os compostos intercalados como espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de elétrons Auger (AES), espectroscopia de fotoelétrons (XPS ou ESCA), espectroscopia Raman (R), espectroscopia de impedância (EIS), área superficial específica: Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia de força atômica (AFM), ressonância magnética nuclear (RMN), calorimetria, termogravimetria (TG), análise elementar etc [11].

O acompanhamento de uma intercalação também pode ser feito através de isotermas e as mais conhecidas são as de Langmuir [1], cujo modelo foi deduzido do ponto de vista cinético [25,30]: (a) as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do hospedeiro em sítios definidos e localizados; (b) cada sítio pode acomodar uma, e apenas uma, espécie convidada e (c) o efeito interativo da espécie convidada é o mesmo em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras espécies convidadas nos sítios vizinhos.

A flexibilidade de uma estrutura lamelar, com sua habilidade em se adaptar à geometria das espécies convidadas, inseridas por livre ajuste na separação interplanar, é responsável pela grande ocorrência de compostos intercalados [11] e o gasto energético envolvido na separação das lamelas é compensado pela estabilidade adicional decorrente das interações existentes entre o hospedeiro e o convidado na formação do composto final.

Como se pode verificar, a preparação e a caracterização dos compostos intercalados são um dos desafios importantes desta área, sendo fundamental para o seu desenvolvimento, não só no que se refere às propriedades, como também às aplicações destes sistemas, pois a intercalação de espécies orgânicas ou inorgânicas, em compostos lamelares, é um processo adequado para a síntese de novos materiais

que podem ser usados como adsorventes, catalisadores seletivos, trocadores iônicos, dentre outros [1].

Nem sempre é necessário se preparar materiais totalmente cristalinos, principalmente, quando o objetivo for direcionado às reações de intercalação e de troca iônica, pois, um menor grau de cristalinidade pode ser preferido, isto porque compostos menos cristalinos têm tamanhos de partículas menores e as interações de van der Waals entre as lamelas são menores, facilitando as reações [31].

Um destaque introdutório maior, dentre os muitos compostos lamelares pesquisados, nos últimos anos, será dado à grafita, aos fosfatos e aos fosfonatos.

1.3. Grafita

A estrutura da grafita consiste de lamelas de átomos de carbono, dispostas em anéis hexagonais, normalmente empilhadas na seqüência ABAB... [32,33], como está bem ilustrada na Figura 3 [33]. As lamelas são mantidas juntas através de forças fracas do tipo van der Waals, de modo que, a separação entre as mesmas, tem uma distância de d_0 igual a 335 pm.

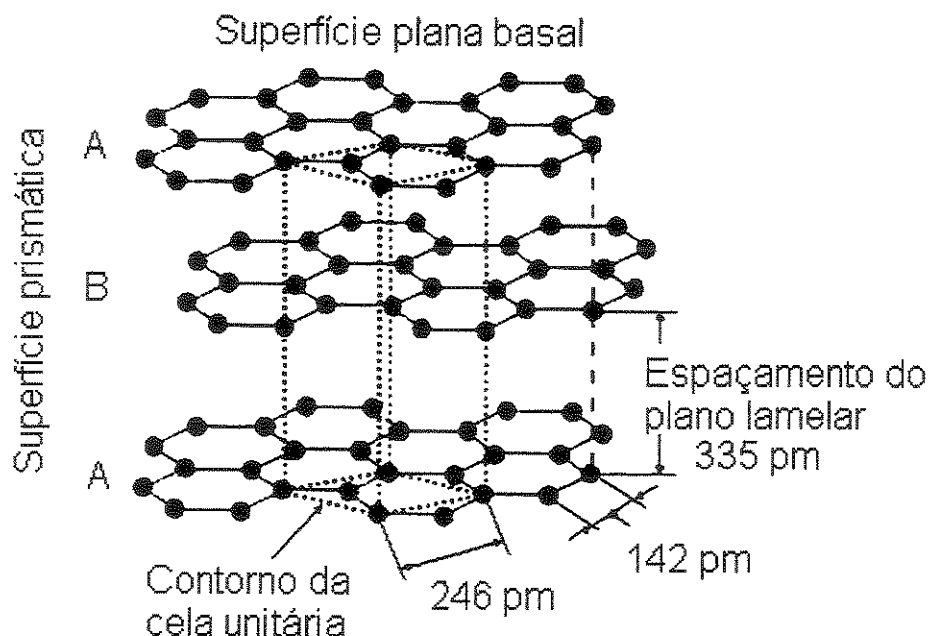


Figura 3: Desenho esquemático da estrutura cristalina da grafita hexagonal, mostrando a célula unitária e a seqüência das lamelas ABA... [33].

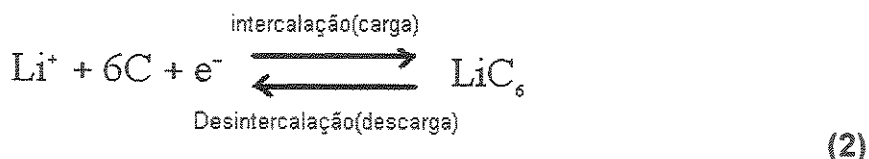
Desde o século dezenove, sabe-se que certos átomos e moléculas contribuem para encher e aumentar a massa na grafita. Nas últimas décadas, este fenômeno é explicado em termos de intercalação das espécies químicas convidadas entre as lamelas das camadas de carbono da grafita.

Uma grande variedade de átomos e moléculas, como metais alcalinos terrosos [34], halogênios, haletos de metais, óxidos metálicos e ácidos [35], elementos das terras raras [36] e metais alcalinos [37], pode ser intercalada com um aumento na distância das lamelas dos carbonos vizinhos, as quais são afetadas pelo tamanho da espécie convidada.

Os compostos intercalados da grafita (GICs) são freqüentemente classificados, tendo como critério a dependência da direção da transferência de elétrons. O termo doador refere-se a compostos nos quais a espécie convidada doa elétrons para as lamelas do carbono durante o processo de intercalação. Os compostos formados, devido à transferência de elétrons na direção oposta, são chamados receptores. Em geral, os metais alcalinos representam a espécie convidada do tipo doador. Desse modo, os métodos de intercalação são classificados em três grupos como seguem: (a) intercalação de uma fase de vapor, em que a grafita fica exposta a uma atmosfera do vapor da espécie convidada; (b) intercalação de uma fase líquida, processada quando a espécie convidada está no estado líquido ou pode também estar dissolvida em um solvente inerte e (c) intercalação eletroquímica, quando a corrente elétrica é usada como o motivo da intercalação, o processo na fase líquida, especificamente, é referido como intercalação eletroquímica [37,38].

No processo de intercalação eletroquímica do lítio, em eletrodo de grafita, o lítio é intercalado nas lamelas através da carga elétrica e é desintercalado em condições de descarga elétrica. A intercalação eletroquímica ocorre na interface do eletrodo de grafita e a solução eletrolítica que está em contato com o eletrodo [39].

Em geral, a composição química desses materiais é dada como o número de hospedeiro, grafita, por uma partícula da espécie convidada, como exemplo C_6Li [32,40,41] C_6La [36] etc, e pode ser exemplificada como a reação eletroquímica, representada na Equação 2.



Porém, o mecanismo da reação é mais complicado que aqui apresentado, devido à transição de fases que ocorre nesse processo [32,42]. A observação de estágios não integrais permite a interpretação de transições de estágios como mostra o modelo Daumas-Hérol. Estágios referem-se a situações nas quais certas regiões interlamelares são totalmente vazias na presença de outras parcialmente ou totalmente ocupadas pela espécie convidada. Vários estudos sobre transformação dos estágios nos compostos intercalados da grafita, com grande variedade de espécie convidada, sustentam o modelo proposto [43]. A representação esquemática da transição de fase ou, transição de um estágio em outro, encontra-se na Figura 4.

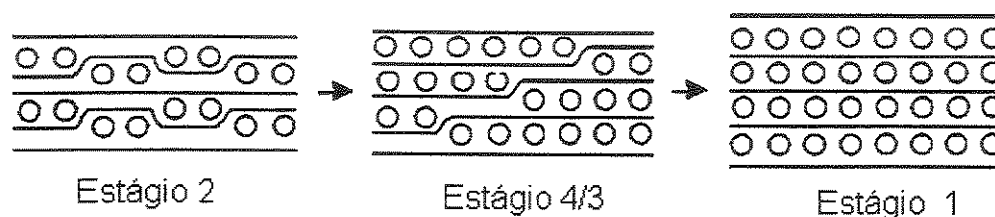


Figura 4: Representação esquemática da transição de um estágio 2 para o estágio 1. O estágio fracionário é também indicado [43].

1.4. Fosfatos lamelares

A química de fosfatos lamelares de metais tetravalentes teve início em 1964, quando o primeiro representante cristalino, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, foi obtido pelo refluxo de fosfato de zircônio em ácido fosfórico [29,44] e a estrutura lamelar foi estabelecida como mostra a Figura 5 [45].

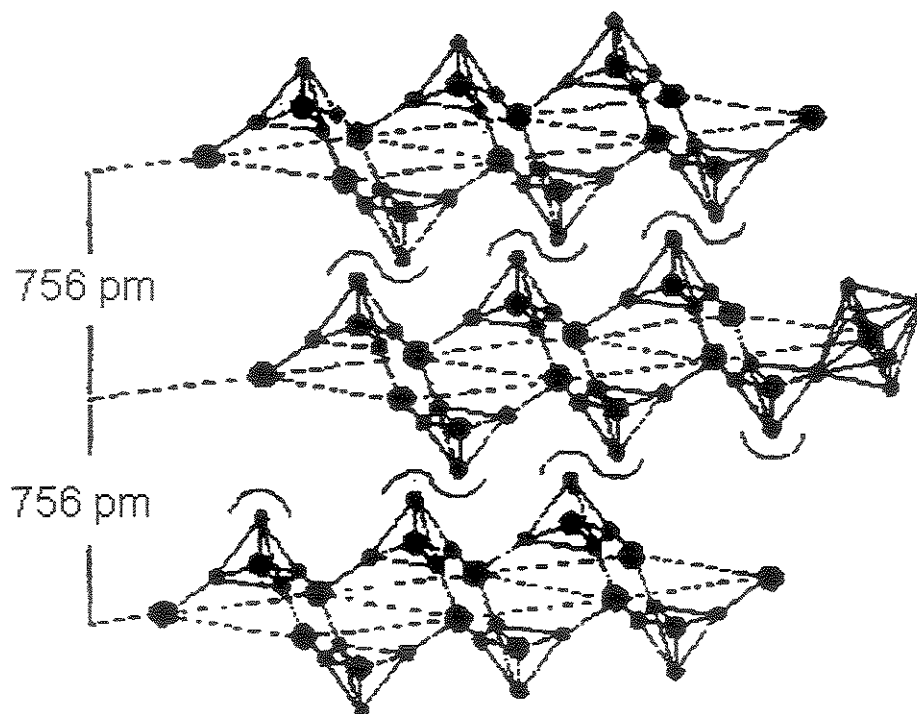


Figura 5: Estrutura do fosfato de zircônio. Zircônio (●), Fósforo (●) e Oxigênio (●) [45].

Os fosfatos de metais tetravalentes são os mais comuns e explorados, dentre aqueles preparados em laboratório, dando uma série de compostos de fórmula geral $M(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Zr, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, Hf$ etc). As lamelas consistem de átomos metálicos octaédricamente coordenados com seis grupos fosfato ligados via pontes de oxigênio [1,6,24,29,46]. Dos quatro oxigênios de cada fosfato, três estão ligados a três diferentes átomos do metal. Neste arranjo, um grupo fosfato está ligado a um próton, o que o deixa dirigido a região interlamelar, formando ligação de hidrogênio com a molécula de água no interior da lamela. Os sítios ativos do hospedeiro podem interagir com as moléculas da espécie convidada para estabelecer uma composição estequiométrica, fato que acontece quando os sítios ativos são exatamente cobertos pelas espécies convidadas. Os compostos lamelares com substituição isomórfica do metal são isoestruturais, sendo considerados como excelentes matrizes para reações tanto de troca iônica como de intercalação [1,29,46-49].

Há dois tipos principais de fosfatos de zircônio, o α -fosfato $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ e o γ -fosfato $Zr(PO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ referenciados como $\alpha-ZrP$ e $\gamma-ZrP$, sendo o

primeiro mais estável que o segundo. A forma $\gamma - ZrP$ frequentemente se converte na forma $\alpha - ZrP$ por tratamentos químicos hidrotêmicos ou por tratamentos com ácidos fortes. Para estabilizar a forma $\alpha - ZrP$ a temperatura deve ser mantida baixa em soluções diluídas de ácido fosfônico [28].

O termo α -fosfato de zircônio refere-se a estruturas lamelares isoestruturais do tipo α com diferentes distâncias interplanares, sendo essas diferenças obtidas em consequência de mudanças no procedimento de síntese, no tratamento térmico e no processo de intercalação/desintercalação. Esse fenômeno é atribuído ao deslocamento das lamelas [31].

Embora o $\gamma - ZrP$ tenha sido descoberto há muitos anos, sua estrutura só foi definida recentemente devido a dificuldades em se obter cristais. Essa estrutura era conhecida por espectro de RMN do núcleo de ^{31}P no estado sólido, técnica de muito valor na elucidação de estruturas [28]. Os dois grupos fosfatos são diferentes e atribuídos como ortofosfato e dihidrogenofosfato. A estrutura das lamelas foi determinada para $\alpha - ZrP$ e mais tarde, usando-se os dados de difração de raios X do pó, foi elucidada a estrutura completa, incluindo as moléculas de água. O composto obtido para tal determinação foi sintetizado pelo refluxo de uma solução de um sal de zircônio solúvel em ácido fosfórico, para dar o $\gamma - ZrP$.

O átomo de zircônio é octaedricamente coordenado por quatro átomos de oxigênio de quatro diferentes grupos PO_4^{3-} e dois átomos de oxigênio de dois diferentes grupos $H_2PO_4^-$ [28]. Os metais tetravalentes, Ti e Zr, são capazes de formar fosfatos do tipo γ , cujo interesse é dirigido não só devido a razões de pesquisas como também cristalográficas. A estrutura γ é muito mais complexa que a do tipo α e uma razão ótima, entre as dimensões dos átomos metálicos tetravalentes e aqueles dos grupos fosfatos, deve ser alcançada para se construir a estrutura.

Toda a atenção aos fosfatos foi direcionada inicialmente ao comportamento de troca iônica, sem qualquer menção ao comportamento de intercalação nestes materiais até 1975 [50], quando a partir da década de oitenta, apareceram as publicações que trataram do processo de intercalação de aminas nessas matrizes [28,29,51].

A energética de intercalação pode ser perfeitamente seguida através da técnica calorimétrica em um sistema denominado heterogêneo, por envolver, a reação, na interface sólido/líquido. Os efeitos energéticos interativos determinados correspondem aos valores entálpicos ácido-base que ocorrem entre o hospedeiro e a espécie convidada. Este comportamento já foi esclarecido para os fosfatos de titânio [52] e hidrogenossulfato férrico [53], quando da interação com alquilmonoaminas [54]. Nesta interação, o mecanismo proposto indica que o grupo nitrogênio básico em todas as aminas é inicialmente protonado pelo hidrogênio ácido da matriz inorgânica. Nestes sistemas, um comportamento linear foi obtido entre os valores entálpicos e a distância interplanar ou com o número de carbono da cadeia alifática. A partir destas correlações lineares, pode-se inferir o comportamento energético interativo de outras aminas, bastando saber apenas a distância interplanar, através da difração de raios-X, uma vez que, esta técnica é comumente obtida nestes tipos de experimentos [53,55].

1.5. Fosfonatos lamelares

A química dos fosfonatos metálicos é de origem recente, pois, somente na década de setenta [12,28] foi investigada uma reação entre um fosfato de zircônio e um óxido de etileno, formando um éster de fosfato. Depois se preparou um fosfonato de zircônio e derivados do éster fosfato pela reação direta de $Zr(IV)$ com ácidos fosfônicos e ésteres de ácidos fosfóricos. Estes compostos eram também lamelares e suas estruturas tinham grande semelhança com o fosfato de zircônio $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, pois, como é de se esperar, os fosfonatos têm estruturas muito parecidas a dos fosfatos. Porém, há mais precipitação de compostos amorfos nos fosfonatos do que nos fosfatos, devido ao ácido fenilfosfônico ser atraído mais facilmente pelo Ti^{4+} do que o ácido fosfórico, fazendo com que a reação com o ácido fenilfosfônico seja mais rápida, obtendo-se materiais cristalinos, somente, se a velocidade da reação for controlada [28].

Esses compostos têm duas propriedades atrativas que estimulam, até hoje, o interesse, por parte dos estudiosos em pesquisa. Primeiramente por serem sintetizados a baixas temperaturas, em solução aquosa, onde as interações entre as moléculas são mantidas, permitindo a obtenção de sólidos com uma boa ordenação, uma vez que, a maioria das reações em estado sólido requer temperatura muito elevada para se conseguir a dissolução das fases. Depois, por esses sólidos terem um alto potencial de associação, formando moléculas maiores, chamadas de supramoléculas [28].

Um dos primeiros fosfonatos sintetizados foi o fenilfosfonato de zircônio $Zr(O_3Ph)_2$, em 1978, pelo processo hidrotérmico, cujo sucesso deu-se devido à presença de ácido fluorídrico na síntese. Neste caso, a estrutura básica inorgânica é idêntica aos fosfatos, porém, no método de síntese, um grupo fenila substitui assim, o grupo hidroxila na região interlamelar [18,19,56-58]. O átomo metálico é octaédricamente coordenado por seis fosfonatos via ligação de oxigênio, conforme mostra a Figura 6.

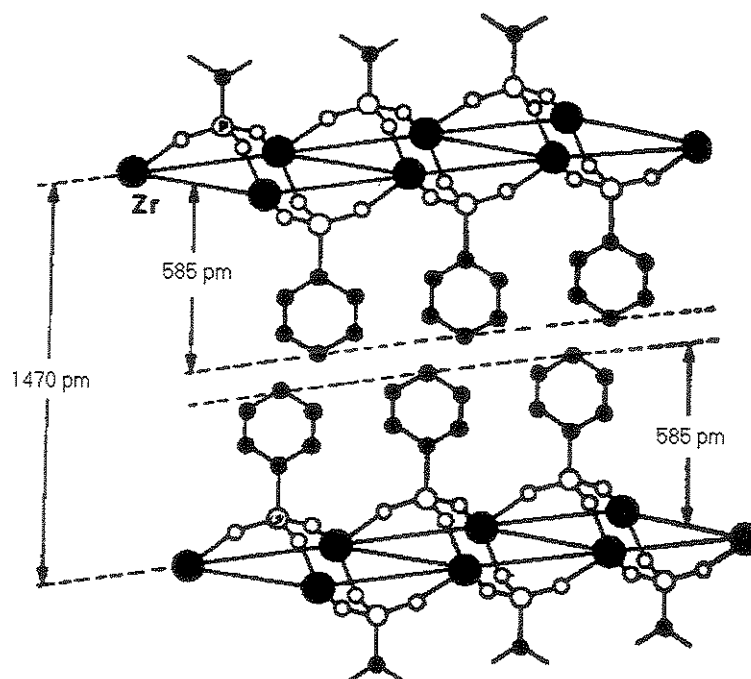
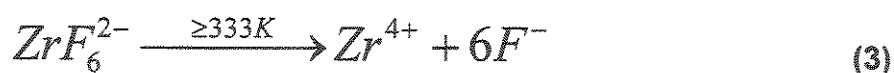


Figura 6: Estrutura de um cristal de fenilfosfonato de zircônio. Zircônio (●), Fósforo (O), Oxigênio (o) e Carbono (●) [12].

Fato curioso é que essa estrutura só foi resolvida recentemente com distância interplanar de 1482 pm [28]. O fenilfosfonato de zircônio pode ser considerado como um composto modelo dos fosfonatos derivados dos metais do grupo IV. Todos os lamelares desse grupo, preparados por precipitação direta, têm a estrutura α , pois a forma γ não é possível de ser obtida [28].

Um procedimento que foi utilizado para aumentar a cristalinidade nesse composto foi o emprego do ácido fluorídrico que forma intermediariamente o íon hexafluorzirconato (IV), que é estável à temperatura ambiente. Entretanto, aquecendo acima de 333 K libera o cátion Zr^{4+} , conforme é proposto na Equação 3.



A lenta liberação do íon zircônio forma produtos microcristalinos por um processo de precipitação homogêneo. Porém, uma rápida precipitação da solução produz materiais amorfs com um fino tamanho de partículas. Então, a omissão do ácido fluorídrico, nessas sínteses, resulta em produtos amorfs ou pobremente cristalinos [28]. Em geral, os compostos amorfs são mais reativos, menos estáveis termicamente e têm uma área superficial cerca de 10-15 vezes maior que os compostos cristalinos. Estes dados são muito importantes do ponto de vista da adsorção e catálise, mas os possíveis usos e aplicações dos fosfonatos amorfs não são objetos de estudo nesse trabalho.

Durante a inserção de moléculas, em quaisquer destes compostos cristalinos lamelares, ocorre uma reação interativa devido à entrada da espécie convidada dentro do espaço disponível do hospedeiro. O conhecimento deste aspecto interativo contribui para o entendimento do comportamento do composto lamelar, pois qualquer fenômeno que possa afetar a distância interplanar com seu aumento, diminuição ou nenhuma alteração, sempre é acompanhado de efeitos térmicos [55].

Há, desta forma, muito interesse no estudo de organofosfonatos metálicos. Inicialmente, as pesquisas foram focalizadas em organofosfonatos metálicos com valência IV, como acontece para Zr, Ti, Sn, Th etc. Desta forma, dez anos após a descoberta dos fosfonatos tetravalentes, uma nova série de fenilfosfonatos lamelares

de metal de transição divalentes como Mg, Zn, Co, Ni, Mn e trivalentes como Y, La, Ce, Pr, Nd [1] foi preparada pela reação entre solução de íons metálicos e ácidos fenilfosfônico [28]. A composição dos fosfonatos divalentes é geralmente $M(O_3PR)_2 \cdot H_2O$, dentre os quais, a estrutura cristalina do composto de zinco foi resolvida, revelando que a mesma se apresentava em forma de lamelas, com grupos fenila pendentes na região interlamelar [15].

Uma lista com alguns derivados orgânicos do fosfato de zircônio e do fosfonato de zircônio com suas distâncias interplanares é apresentada na Tabela 1, contendo uma variedade de grupos funcionais, pois se unindo grupos funcionais à parte inorgânica ou orgânica, diferentes tipos de propriedades químicas podem ser concedidas aos compostos resultantes [28].

Tabela 1: Alguns derivados orgânicos do fosfato de zircônio e do fosfonato de zircônio com suas distâncias interplanares (d) [28].

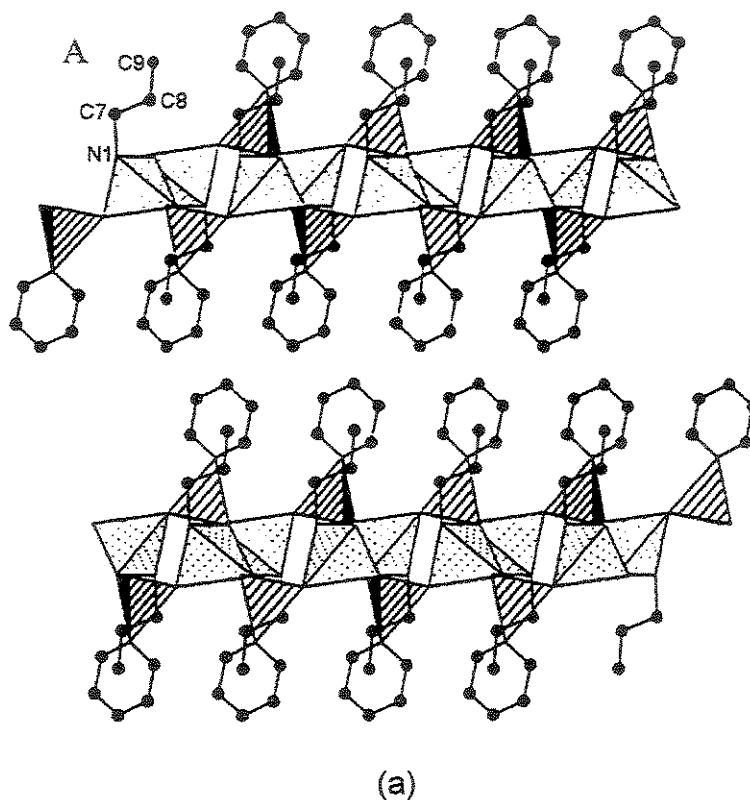
Compostos	d / pm	Compostos	d / pm
$\alpha\text{-Zr}(\text{HOCH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1010	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	1110
$\alpha\text{-Zr}(\text{HOCH}_2\text{PO}_3)_2$	920	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	1280
$\alpha\text{-Zr}(\text{HOOCCH}_2\text{PO}_3)_2$	1111	$\text{Zr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}]_2$	1480
$\alpha\text{-Zr}(\text{PhPO}_3)_2$	1470	$\text{Zr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}]_2$	1680
$\alpha\text{-Zr}(\text{EtOPO}_3)_2$	1170	$\text{Zr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}]_2$	1900
$\alpha\text{-Zr}(\text{BuOPO}_3)_2$	1590	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	1260
$\alpha\text{-Zr}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_3)_2$	3270	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}=\text{CH}_2)_2$	1060
$\alpha\text{-Zr}(\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{OPO}_3)_2$	2070	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{S}_3\text{SEt})_2$	1460
$\gamma\text{-Zr}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1840	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{AsPh})_2$	1430
$\gamma\text{-Zr}\{[(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OPO}_3)(\text{HPO}_4)]\}$	2140	$\text{Zr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]_2$	1550
$\gamma\text{-Zr}(\text{PhOPO}_3)(\text{HPO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$	1640	$\text{Zr}[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{PO}_3]_2$	1730
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{Cl})_2$	1005	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$	1770
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PH})_2$	561	$\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OPh}_5)_2$	1900
$\text{Zr}(\text{O}_3\text{Ph}_5)_2$	1500	$\alpha\text{-Ti}(\text{PhPO}_3)_2$	1520

1.6. Alquilmonoaminas

Como os compostos fenilfosfonato de titânio, fenilarsonato de titânio e fenilfosfonato de zircônio, pesquisados neste trabalho de tese, são sólidos ácidos lamelares, logo se espera que em presença de uma amina, que é base de Lewis mais

forte que a água, deva favorecer o processo de intercalação. Este processo começa com uma forte reorganização do sólido, ocasionando um aumento na distância interplanar [59]. A composição dos compostos intercalados depende do comprimento da cadeia das aminas. Então, com o aumento no número de átomos de carbono (n_c) maior que seis, as aminas tendem a assumir um arranjo mais complexo [31].

A Figura 7 mostra que o fenilfosfonato de zinco lamelar pode acomodar a molécula da propilamina sem qualquer expansão das lamelas. O átomo de carbono terminal dessa amina não se estende até o fim do átomo de carbono do grupo fenila (a), enquanto que o comprimento da cadeia da butilamina vai até esse grupamento (b) [60], como estão ilustrados na parte superior esquerda dos esquemas.



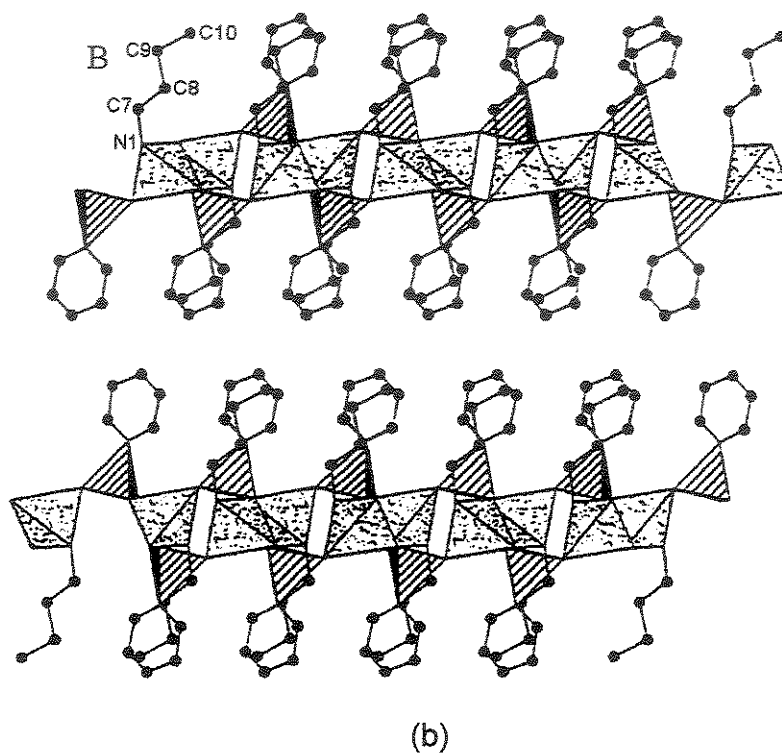


Figura 7: Projeção das estruturas intercalantes, propilamina (a) e butilamina (b), em fenilfosfonato de zinco [60].

Os grupos fenila e a cadeia alquila das aminas em compostos lamelares são projetados em direção a região interlamelar, conforme mostra a Figura 8 [60]. Nota-se que a cadeia longa da amina, a partir de cinco carbonos, projeta-se além do final da cadeia do grupo fenila, preso à estrutura inorgânica.

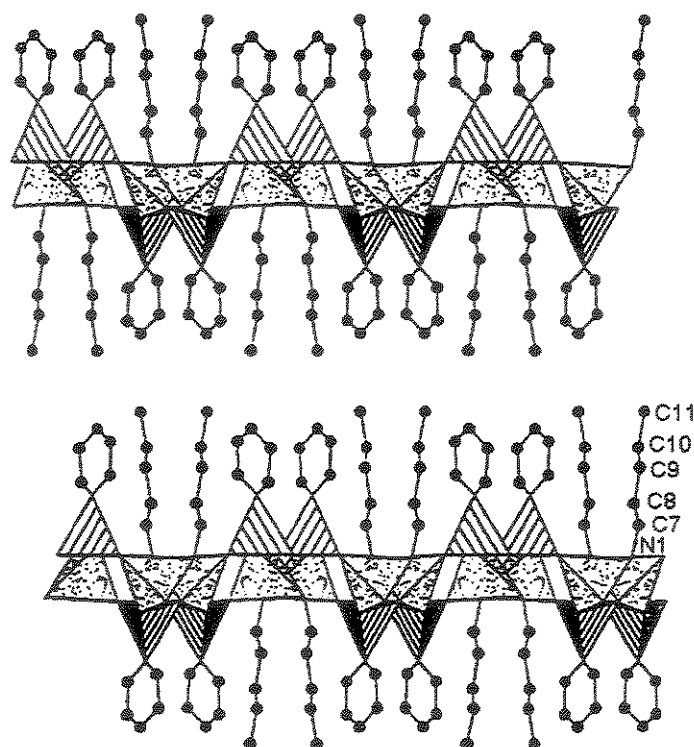


Figura 8: Desenho esquemático, mostrando o arranjo da pentilamina entre os grupos fenila, em fenilfosfonato de zinco [60].

O tamanho de uma amina alifática e não ramificada pode ser calculado pela equação 4 [61], onde n_c é o número de átomos de carbono presente na amina.

$$D = [(n_c - 1) \cdot 1,26 + 1,25 + 1,50 + 2,00] \text{ \AA} \quad (4)$$

1.7. Retrospectiva das pesquisas desenvolvidas com os organofosfonatos

Desde o início dos estudos sobre organofosfonatos lamelares até a atualidade, uma vasta revisão do assunto e, também, uma variedade de métodos de preparação e de intercalação foram publicados, dando continuidade ao tema, que sem dúvida, tem

suas aplicações e com isto contribui para o avanço tecnológico. Isto porque, pesquisadores atuando em vários países, como Austrália, Brasil, Espanha, Estados Unidos das Américas, França, Itália, Japão, México, dentre outros, estão, a cada dia, descobrindo novos materiais lamelares, como pode ser comprovado pelos seguintes temas a respeito dos organofosfonatos, mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Retrospectiva sobre os fosfonatos metálicos ao longo dos anos.

Temas	Ref.
•Preparação de compostos cristalinos de fenilfosfonato de zircônio.	[12]
•Investigação espectroscópica de fenilfosfonatos e fenilarsonatos.	[1,14]
•Estrutura do fenilfosfonato de zinco.	[62]
•Síntese e caracterização de fosfonatos de cálcio e lantânio.	[63]
•Reações de intercalação de fosfonatos de zinco e cobalto.	[16,64]
•Síntese e intercalação de aminas em fosfonato de cádmio.	[17]
•Síntese e caracterização das misturas em fenilfosfonato.	[65]
•Dados cristalográficos do fenilfosfonato de zinco.	[60]
•Influência do método de preparação na área superficial e porosidade em fenilfosfonato de titânio.	[66]
•Intercalação de aminas em fenilfosfonatos de zinco hidratados e desidratados.	[67]
•Síntese, caracterização e intercalação de butilamina em fosfato-fenilfosfonato de titânio.	[59]
•Determinação estrutural do fenilfosfonato de bário e chumbo.	[68,69]
•Intercalação do fenilfosfonato em lamelas de argila e sílica.	[70]
•Síntese e modificação de fosfonatos de alumínio.	[71]
•Fosfonatos com grupos metila e aminobenzila.	[56]
•Novas intercalações em fosfato-fenilfosfonato de titânio.	[72]
•Novos estudos sobre porosidade e área em fenilfosfonato de titânio.	[73]
•Novo estudo de intercalação em fosfonato de cádmio.	[19]
•Novo estudo sobre fosfonatos de alumínio.	[58]
•Síntese e caracterização de fosfonatos de gálio e índio.	[74]
•Estudo de RMN em fosfonatos.	[75]
•Intercalação de aminas em fenilfosfonato de cálcio e dados termodinâmicos.	[23,76]
•Estrutura do fenilfosfonato de gálio.	[77]
•Novos estudos de fosfonatos, argila e sílica.	[78]
•Novos estudos sobre fosfonatos de cálcio.	[79]

Estes temas fazem parte de uma intensa revisão bibliográfica em artigos científicos ao longo deste estudo que dispõe de interesse neste assunto. Porém, apesar de alguns estudos de intercalação com os organofosfonatos, estes destacam apenas aspectos estruturais e pouco ou nenhum enfoque é dado aos valores termodinâmicos dessas reações. Por isso, os dados termodinâmicos encontrados neste trabalho são, principalmente, relacionados com os organofosfonatos de cálcio e fosfatos preparados, caracterizados e intercalados por este grupo de pesquisa.

Nesta tese de doutorado estão apresentadas as sínteses de três compostos isoestruturais lamelares, o fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e o fenilfosfonato de zircônio (FFZ), cujos desenhos esquemáticos são mostrados na Figura 9.

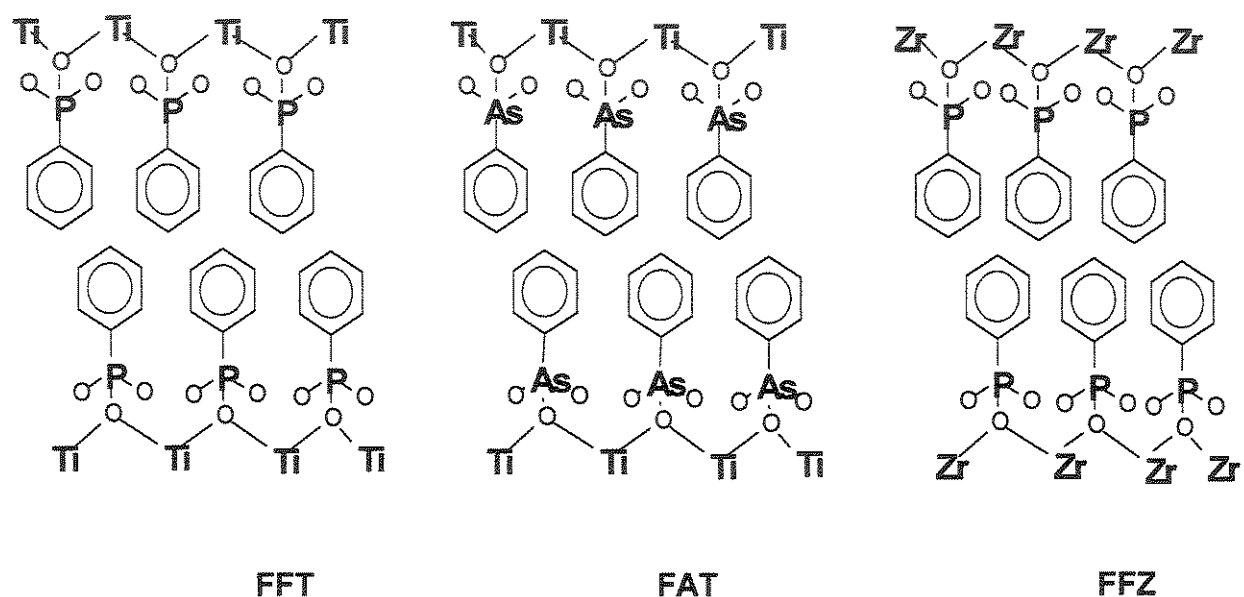


Figura 9: Desenho esquemático do fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ).

Também serão destacadas suas caracterizações, todo o processo de intercalação de alquilmonoaminas, alquildiaminas e aminas aromáticas, assim como, o acompanhamento da energética via calorimetria. O maior interesse em se estudar esses sistemas foi devido ao fato de não haver, na literatura, a incorporação de

moléculas orgânicas, como as aminas em organofosfonatos ou organoarsonatos tetravalentes como os aqui estudados, havendo relatos desses compostos intercalados, somente quando da fusão de um fosfonato com um fosfato, como exemplo:

$Ti(H_2PO_4)_{1,25}(HPO_4)_{0,12}(C_6H_5PO_3)_{1,25}0,5H_2O$ [72]; $Ti(C_6H_5PO_3)_x(HOPO_3)_{2-x}YH_2O$ [59], $Zr(HPO_4)_{1,15}(O_3PPh_5)_{0,85}0,84H_2O$, $Zr(O_3PC_6H_4SO_3H)_x(HPO_4)_{2-x}$ [28] $Zr(O_3PC_6H_4SO_3H)_2$ [80].

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos consistem em a) sintetizar três matrizes isoestruturais: fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ); b) pesquisar a melhor condição de intercalação, através da calorimetria, como massa dos compostos, volume e concentração das aminas, para se investigar a interação das aminas nas matrizes s; c) intercalar alquilmonoaminas, alquildiaminas e aminas aromáticas nessas matrizes, alterando as propriedades do sólido original; d) caracterizar as matrizes hospedeiras assim como os materiais intercalados e e) comparar tanto essas matrizes quanto os materiais intercalados através de técnicas geralmente usadas nesse tipo de estudo como difração de raios X, termogravimetria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, dentre outras, apontado semelhanças e diferenças encontradas nesses materiais isoestruturais submetidos a condições idênticas de pesquisa.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

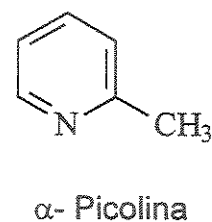
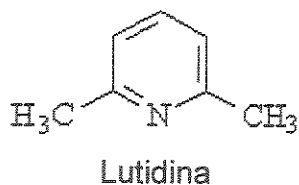
Os reagentes utilizados nas sínteses dos compostos como o tricloreto de titânio $[TiCl_3]$ (Aldrich); ácido fenilfosfônico $[C_6H_5PO(OH)_2]$ (Aldrich); oxiclreto de zircônio octa-hidratado $[ZrOCl_2 \cdot 8H_2O]$ (Riedel); ácido fluorídrico concentrado 48% (HF) e o ácido fenilarsônico $[C_6H_5AsO(OH)_2]$ (Aldrich) foram utilizados sem quaisquer purificações prévias.

As aminas metil- PE=-6,3 °C (Acros) e etil- PE=16,6 °C (Fluka), utilizadas nas preparações das soluções etanólicas, foram previamente destiladas antes do uso, em um sistema de destilação que continha uma coluna com hidróxido de sódio sólido, com a finalidade de reter os possíveis vapores de água [9,52], já que as mesmas se encontravam em solução aquosa de concentrações 1,34 e 12,47 mol dm⁻³, respectivamente. As propil- PE=48,0 °C (Fluka), butil- PE=78,0 °C (Riedel), pentil- PE=104,0 °C (Acros), hexil- 131,1 (Fluka) e heptilaminas PE=154,2 °C (Fluka) também foram destiladas, por apresentarem colorações bastante amareladas. À medida que as aminas passavam pelo processo de destilação, as mesmas eram recuperadas no solvente de escolha deste trabalho, o etanol. As diaminoetano (Riedel), diaminobutano (Aldrich), lutidina (Really Chemicals) e α -picolina (Aldrich) foram usadas sem purificações prévias.

A padronização das soluções de aproximadamente 0,50 mol dm⁻³ dessas aminas foi obtida através de titulação com solução padronizada 0,50 mol dm⁻³ de ácido clorídrico, tendo como indicador, uma mistura de verde de bromo cresol e vermelho de metila 5:1 [81]. As soluções de ácido clorídrico foram preparadas por diluição do ácido concentrado e padronizadas com solução padrão de hidróxido de sódio, usando fenolftaleína como indicador.

As estruturas das aminas utilizadas no processo de intercalação e os tamanhos das cadeias [61] estão representadas abaixo.

CH₃-NH₂	CH₃-CH₂-NH₂	CH₃-(CH₂)₂-NH₂
Metilamina (475 pm)	Etilamina (601 pm)	Propilamina (727 pm)
CH₃-(CH₂)₃-NH₂	CH₃-(CH₂)₄-NH₂	CH₃-(CH₂)₅-NH₂
Butilamina (853 pm)	Pentilamina (979 pm)	Hexilamina (1105 pm)
CH₃-(CH₂)₆-NH₂	H₂N(CH₂)₂NH₂	H₂N(CH₂)₄NH₂
Heptilamina (1231 pm)	Diaminoetano	Diaminobutano



3.2. Sínteses dos compostos lamelares FFT, FAT e FFZ

Duas amostras sólidas do fenilfosfonato de titânio FFT foram sintetizadas seguindo diferentes procedimentos, como se segue [66]:

1) O FFT1 foi sintetizado pela reação de $60,0 \text{ cm}^3$ de uma solução $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido fenilfosfônico com $25,0 \text{ cm}^3$ de uma solução ácida $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de tricloreto de titânio. O béquer, contendo essa mistura de solução, permaneceu envolto por banho de areia mantido a 353 K em agitação por sete dias, sempre mantendo o volume da solução constante, com água destilada, durante esse tempo. A oxidação do Ti^{3+} foi favorecida através do fluxo periódico de ar diretamente na solução. A frequência da adição do ar nessa solução foi por fluxo contínuo de $2,08 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. O Ti^{3+} oxida-se lentamente a Ti^{4+} na presença de agentes oxidantes suaves, como o ar, e rapidamente com oxidantes mais fortes, como o oxigênio [28]. A solução formada com $\text{pH} \sim 1$ foi lavada várias vezes com água destilada, através de centrifugação, a 2450 rpm até $\text{pH} \sim 4$, com a finalidade de eliminar o excesso de ácido. Depois, o sólido obtido foi seco a 323 K , em estufa, por cerca de 2 dias e mantido em frasco de polietileno.

2) A segunda preparação FFT2 foi obtida pelo tratamento de $2,0 \text{ g}$ de hidróxido de titânio, preparado pela dissolução do TiCl_4 em água destilada, em posterior precipitação com $40,0 \text{ cm}^3$ de solução $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido fenilfosfônico. Essa mistura foi mantida sob agitação por sete dias a 373 K , envolto também por um banho de areia. O sólido obtido foi lavado da mesma forma.

As duas amostras foram analisadas por difração de raios X e a amostra FFT1 apresentou picos mais intensos nos difratogramas, indicando uma maior cristalinidade. Logo, o procedimento dessa amostra foi o escolhido para dar seguimento ao trabalho.

O procedimento de síntese do fenilarsonato de titânio FAT é o mesmo ao descrito para a amostra FFT1, com a substituição do ácido fenilfosfônico por fenilarsônico, produzindo a amostra sólida FAT1.

Já o fenilfosfonato de zircônio FFZ foi sintetizado a partir de três procedimentos distintos, sendo o primeiro já descrito [12].

1) A primeira preparação sólida FFZ1 consistiu na adição de oxicloreto de zircônio octa-hidratado à solução $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido fenilfosfônico, em bquer de polietileno. A seguir, o ácido fluorídrico foi adicionado lentamente a essa suspensão. Os reagentes seguiram as proporções $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2/\text{Zr}=10$ e $\text{F}/\text{Zr}=30$. A suspensão foi lavada e centrifugada com água destilada até separação completa do produto. Este procedimento foi repetido várias vezes até que a suspensão atingisse o pH ~ 4 . O sólido obtido foi seco em estufa, por cerca de 2 dias. O complexo de zircônio com flúor Zr-F foi lentamente formado pelo aquecimento da solução, em banho de areia, a 333 K em uma placa de agitação/aquecimento. Preparações subseqüentes FFZ2 e FFZ3 utilizaram o procedimento anterior com modificações.

2) Na preparação FFZ2, o procedimento de síntese foi o mesmo do FFZ1, porém o ácido fluorídrico foi introduzido, lentamente, após 2 dias de iniciada a síntese, não prejudicando a cristalinidade.

3) Com FFZ3 a síntese ocorreu em ausência desse ácido, o que resultou em um composto com baixa cristalinidade.

As amostras destas preparações foram analisadas por difração de raios X e a FFZ1 apresentou picos mais intensos nos difratogramas. Logo, escolheu-se o procedimento de síntese desse composto para dar seguimento ao trabalho, mas poder-se-ia ter usado o FFZ2, por apresentar também picos intensos no difratograma de raios X, indicando cristalinidade.

A adição do ácido fluorídrico, um agente complexante forte e que solubiliza o material, torna mais fácil a reação, devido à formação do complexo ZrF_6^{2-} . No decurso da preparação, este complexo, solúvel no meio reacional, facilita a interação com o ácido fenilfosfônico [82], aumentando a cristalinidade da matriz obtida [73].

3.3. Análise elementar

Massas de aproximadamente 50,0 mg das matrizes foram colocadas nos frascos de OSTAFRON® de polietileno do próprio aparelho de microondas com volume de 100 cm³. Em seguida, foi adicionado aos frascos 2,0 cm³ de ácido nítrico concentrado, 2,0 cm³ de ácido fluorídrico concentrado e 1,0 cm³ de peróxido de hidrogênio concentrado.

O sistema foi fechado e colocado no suporte do forno de microondas. Posteriormente, foi acionado um programa para a decomposição das amostras sintetizadas, sendo que esse programa foi otimizado de tal maneira que um menor tempo possível fosse suficiente para a perfeita mineralização das amostras, que envolveu 18 minutos, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Etapas (E) do programa do forno de microondas com potência (P_t), para digestão das amostras em tempo (t) variável.

E	P _t / W	t / min
1	320	1
2	0	2
3	320	5
4	520	5
5	740	5

Após a decomposição, os frascos foram resfriados à temperatura ambiente e, às soluções, foi adicionado 1,0 g de ácido bórico à aproximadamente 343 K em chapa de aquecimento/agitação, para uma completa eliminação do ácido fluorídrico presente, evitando assim, que o ácido danificasse a tocha de quartzo do espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado induzido (ICP OES). Em seguida, as soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 250 cm³ e os volumes foram completados com água desionizada. O procedimento de mineralização foi realizado em triplicata e os padrões de fósforo, arsênio, titânio e zircônio foram preparados simultaneamente em faixas de concentração variando de 10 a 200 ppm. As medidas de concentração no ICP OES também foram realizadas em

triplicatas para as amostras preparadas no microondas e os resultados apresentados são a média das concentrações obtidas.

A técnica de ICP OES, ao contrário da EDXRF, quando a amostra é preparada convenientemente, como a mineralização por ataque ácidos, uma simples calibração com padrões aquosos ou com ácidos diluídos, como foi feito, mostrou-se conveniente para este tipo de análise [83-85]. Para mineralização das amostras, inicialmente, definiu-se que o procedimento de abertura por microondas em sistema fechado seria utilizado, uma vez que o arsênio é um elemento volátil e quando os procedimentos de decomposição são em frasco aberto, a possível perda pode ocorrer por volatilização. Alguns ácidos separados ou em misturas foram avaliados, sendo a solução resultante verificada visualmente. A mistura de ácido nítrico, fluorídrico e peróxido de hidrogênio também se mostrou adequada, pois na solução final não se observou a presença de resíduos.

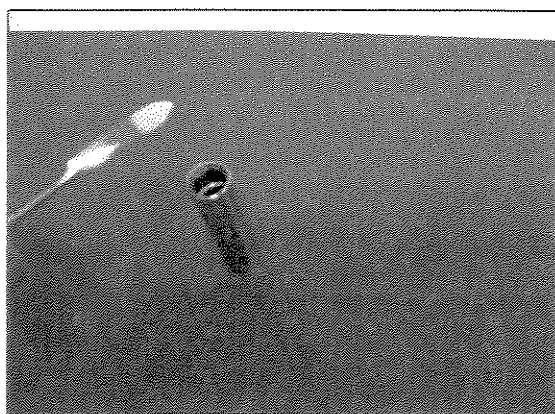
A determinação dos percentuais esperados dos elementos fósforo e zircônio no FFZ, tanto por ICP OES, quanto por fluorescência de raios X, não foi possível, devido à interferência que um elemento tem no outro, quando presentes na mesma amostra, identificadas na hora da leitura.

3.4. Isotermas de intercalação

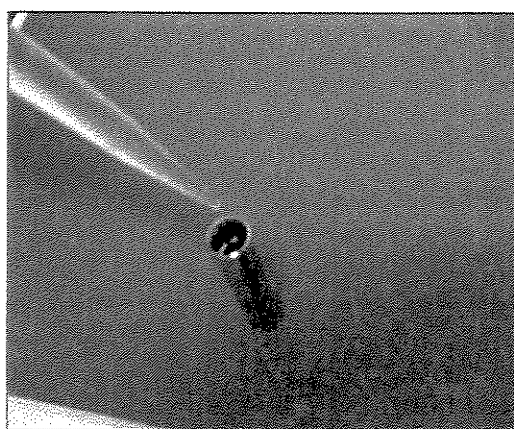
3.4.1. Isotermas de potências versus tempo

No processo de titulação calorimétrica, uma amostra do sólido de aproximadamente 10,0 mg é posta em uma ampola de medida de aço inox, como na Figura 10 a, e posteriormente o sólido é suspenso em 2,0 cm³ de etanol, mostrado na Figura 10 b. A ampola é conectada à haste na qual está preso, na parte inferior, um pequeno agitador confeccionado em ouro, Figura 10 c. Essa haste, que contém um motor de agitação removível e três trocadores de calor, Figura 10 d, é então introduzida, em três etapas de descida com cerca de 15 min em cada operação, no cilindro de medida do calorímetro que está mantido à temperatura de $298,15 \pm 0,02$ K, através de um banho termostatizado. Ao atingir a posição, na qual se encontram as termopilhas é ligada a agitação em 90 rpm. Depois de estabelecido o equilíbrio térmico,

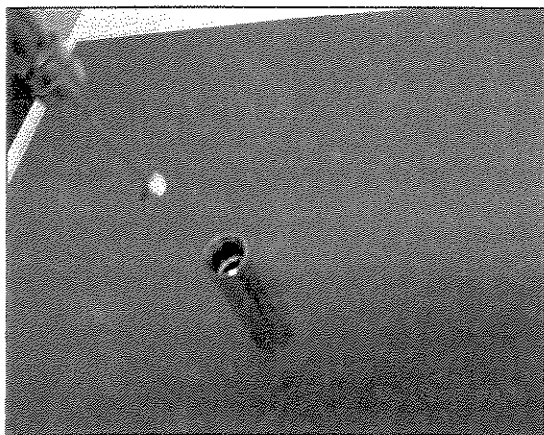
uma microseringa Hamilton de $0,25 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$, na qual está a solução do titulante, é conectada ao sistema de reação por meio da cânula de aço. Quando não se observa variação na linha base, alíquotas de $10,0 \text{ }\mu\text{L}$ da solução do titulante são adicionadas sucessivamente à solução, em intervalo de tempo de aproximadamente 2 h. Para cada incremento de solução adicionada, o efeito térmico é detectado, enviando um sinal elétrico ao sistema microcalorimétrico isotérmico LKB 2277 como já descrito [54], mostrado na Figura 10 e, que é ampliado e registrado pelo computador, Figura 10 f. No presente caso, quando a titulação envolve a amina, a sua concentração é de $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$.



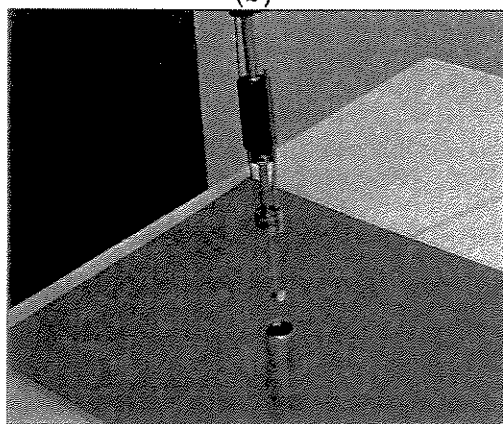
(a)



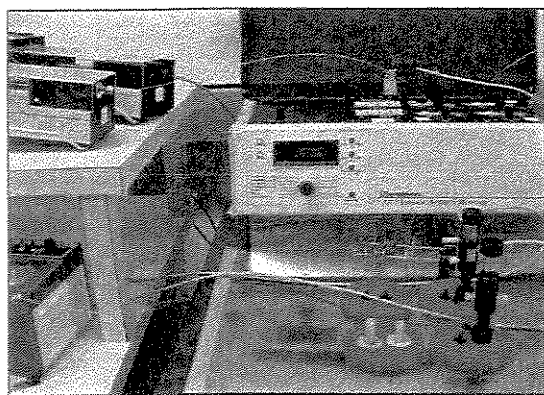
(b)



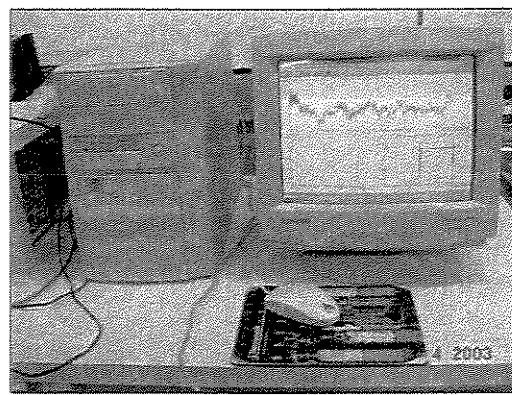
(c)



(d)



(e)

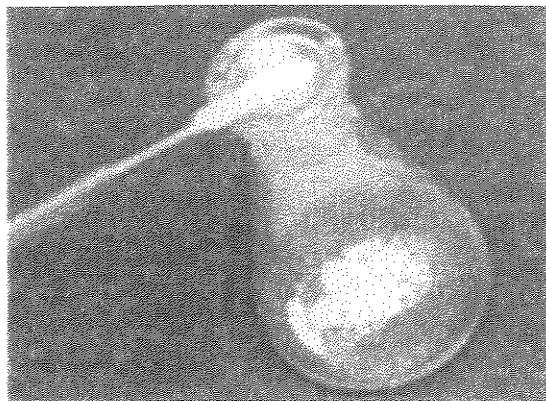


(f)

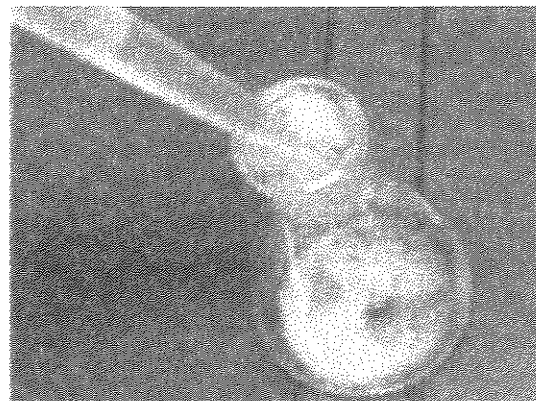
Figura 10: Esquema de uma sequência de trabalho no calorímetro, mostrando a adição da amostra na ampola (a); adição do solvente (b); ampola sendo conectada à haste (c); haste (d); microcalorímetro (e) e o computador, local em que os sinais são registrados (f).

3.4.2. Isotermas de concentração

Amostras de aproximadamente 30,0 mg dos compostos, como mostrado na Figura 11 a, foram suspensas em 6,0 cm³ de etanol, Figura 11 b. Incrementos sucessivos de 30,0 µL de solução 0,50 mol dm⁻³ de uma amina em etanol foram adicionados através de microseringa, utilizando-se uma média de dez pontos, Figura 11 c. As amostras foram agitadas através de agitação orbital contínua em banho termostatzado a 298±1 K, Figura 11 d, e o equilíbrio do processo foi alcançado em aproximadamente 15 h.



(a)



(b)

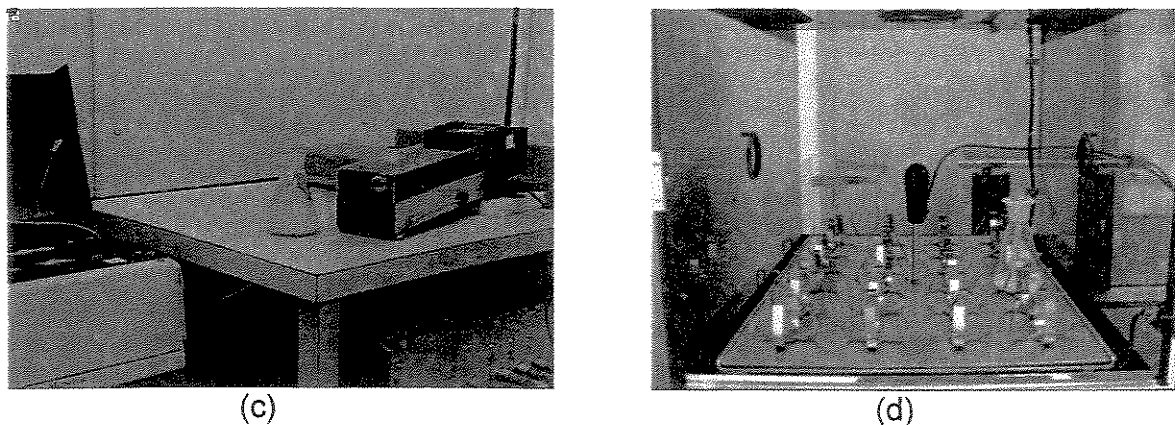


Figura 11: Esquema de uma seqüência de trabalho no laboratório. Adição 30,0 mg da amostra no erlenmeyer (a); adição de 6,0 cm³ do solvente (etanol) (b); adição de 30,0 µL da amina 0,50 mol dm⁻³ em etanol (c); sistema de agitação (d).

Para cada ponto da isoterma, alíquotas de 1,0 cm³ foram removidas da solução sobrenadante e a quantidade de amina remanescente foi determinada por titulação com ácido clorídrico 0,0169 mol dm⁻³. Dessa forma, nota-se que as proporções de massa, volume e concentração, usadas no calorímetro, foram mantidas na obtenção das isotermas via batelada, o que garantiu uma maior confiabilidade dos processos de reação em ambas as técnicas [67,79,86].

O número de moles intercalados (N_f) é obtido através da Equação 5, sendo, n_i e n_s os números de moles iniciais e finais da amina, respectivamente, e m é a massa utilizada, em gramas.

$$N_f = (n_i - n_s) / m \quad (5)$$

3.4.3. Isotermas calorimétricas

O efeito térmico, relativo a cada incremento de titulação, é obtido através da integração da área sob a curva, expressa pela Equação 6:

$$H_t = P_t t \quad (6)$$

em que H_t é o efeito térmico diferencial e P_t é a potência registrada no tempo t . O registro é obtido em forma de uma curva potência (μW) versus tempo (h), como mostra a Figura 12, usando-se um fundo de escala de $300 \mu\text{W}$ em todas as medidas.

As curvas potências (μW) versus tempo (h), assim como todos os dados experimentais do FFT, FAT e FFZ intercalados com alquilmonoaminas, estão apresentados nos Apêndices I, II e III, respectivamente, que se encontram no final deste trabalho.

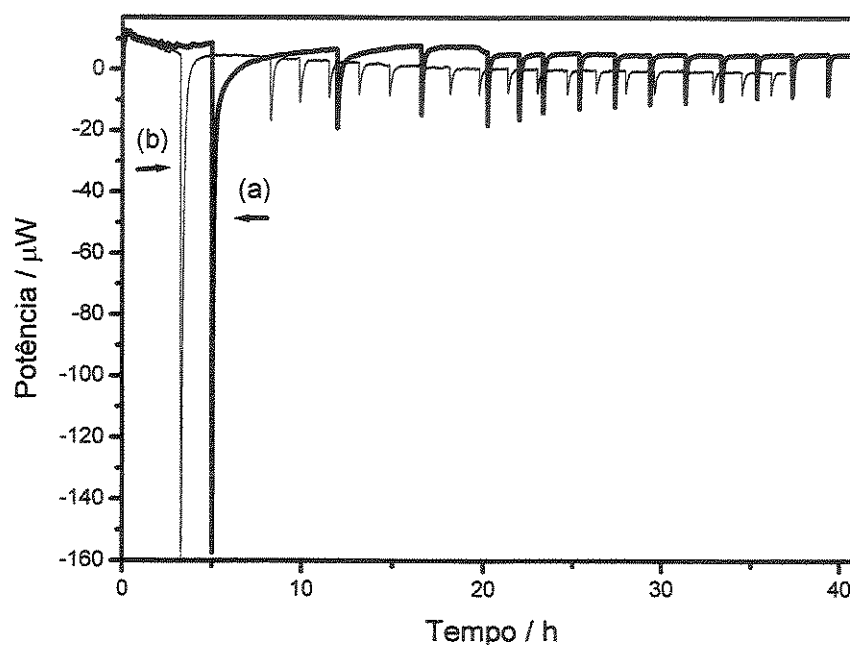


Figura 12: Ilustração da curva potência versus tempo, sendo observados os efeitos térmicos resultantes da titulação (a) e da diluição (b) correspondentes aos dados da hexilamina em fenilfosfonato de zircônio (FFZ), usando-se $10,0 \text{ mg}$ de massa e adições de $10,0 \mu\text{L}$ da amina $0,4465 \text{ mol dm}^{-3}$.

Dois outros experimentos foram feitos para descontar o efeito térmico da reação, que são, o da adição do solvente sobre as matrizes, que produz efeito nulo e a diluição da solução da amina no próprio solvente, para que o ciclo termodinâmico seja completado. Um exemplo deste procedimento pode ser visto na Figura 13.

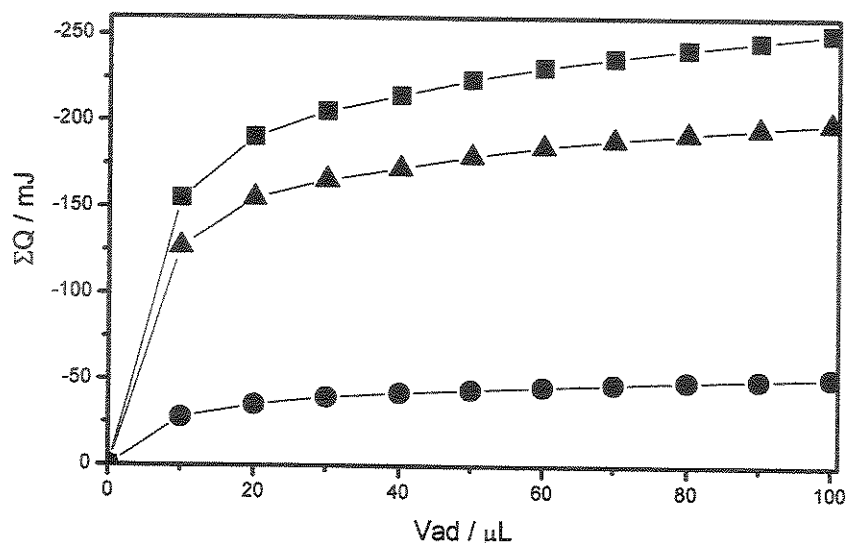


Figura 13: Curvas da titulação calorimétrica representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_r (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), correspondentes aos dados da intercalação da butilamina em fenilfosfonato de titânio (FFT), usando-se 10,0 mg de massa e adições de 10,0 μL da amina 0,5453 mol dm^{-3} .

Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico resultante da interação pode ser determinado pela Equação 7, através dos somatórios dos efeitos térmicos da titulação menos da diluição, cujos resultados para a titulação da butilamina no FFT são mostrados na Tabela 4 e na equação 8, que descrevem esse processo de intercalação.

$$\Sigma Q_r = \Sigma Q_{tit} - \Sigma Q_{dil} \quad (7)$$

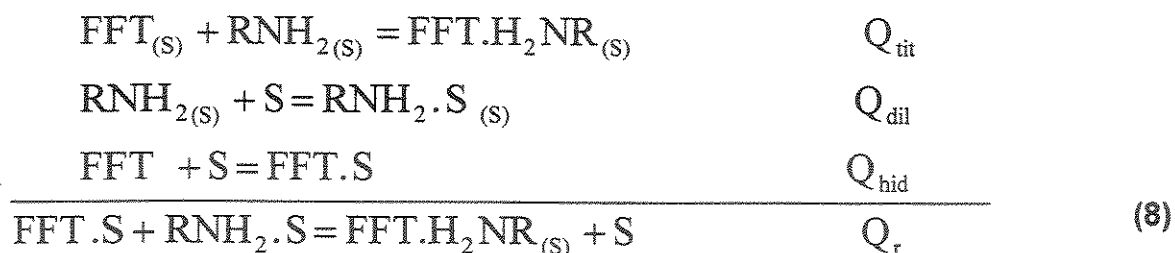


Tabela 4: Dados calorimétricos da intercalação da butilamina em fenilfosfonato de titânio (FFT), onde estão representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_R , usando-se 10,0 mg de massa após adições sucessivas (Ad) de 10,0 μL da amina $0,5453 \text{ mol dm}^{-3}$.

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_R/\text{mJ}$	Ad/ μL
155,31	28,17	127,14	10
190,81	35,54	155,27	20
205,81	39,84	165,97	30
215,13	42,37	172,76	40
224,22	44,30	179,92	50
231,30	45,92	185,38	60
236,82	47,63	189,19	70
241,97	49,18	192,79	80
246,36	50,31	196,05	90
250,94	51,84	199,10	100

A entalpia integral (J g^{-1}) é calculada pelo quociente entre o efeito térmico integral resultante (J) e a massa (g) da matriz utilizada no processo: $\Delta_R h = Q_{\text{int}}/m$, cujos dados são ajustados à equação de Langmuir modificada, Equação 9 [79,86-88]:

$$\frac{x}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K_e - 1)\Delta_{\text{int}} h} + \frac{x}{\Delta_{\text{int}} h} \quad (9)$$

em que x é a fração molar da amina na solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante, $\Delta_R h$ é a entalpia integral de reação (J g^{-1}), K_e é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e $\Delta_{\text{int}} h$ é a entalpia específica do processo interativo. O valor de x nessa equação é obtido indiretamente por não ser possível determiná-lo experimentalmente, devido ao pequeno volume de adição em cada etapa não sendo

possível retirar alíquotas para titular e, conseqüentemente, saber-se o número de moles no sobrenadante. Assim, uma isoterma é obtida no laboratório, através do processo de batelada e nas mesmas condições efetuada a titulação calorimétrica. Os dados obtidos são ajustados a uma outra equação modificada de Langmuir [89], conforme mostra a Equação 10, onde C_s é a concentração das aminas (mol dm^{-3}), remanescentes em solução, após a intercalação em equilíbrio com o sólido, N_f é o número de moles intercalados (mol g^{-1}), N_s é a quantidade máxima de soluto por grama do intercalante (mol g^{-1}) e b é uma constante.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{(N_s \cdot b)} \quad (10)$$

Na representação gráfica de C_s/N_f em função de C_s , tem-se a linearização da isoterma de concentração da qual se obtém os coeficientes angular e linear da reta, possibilitando o cálculo das constantes N_s e b , conforme mostra a Figura 14.

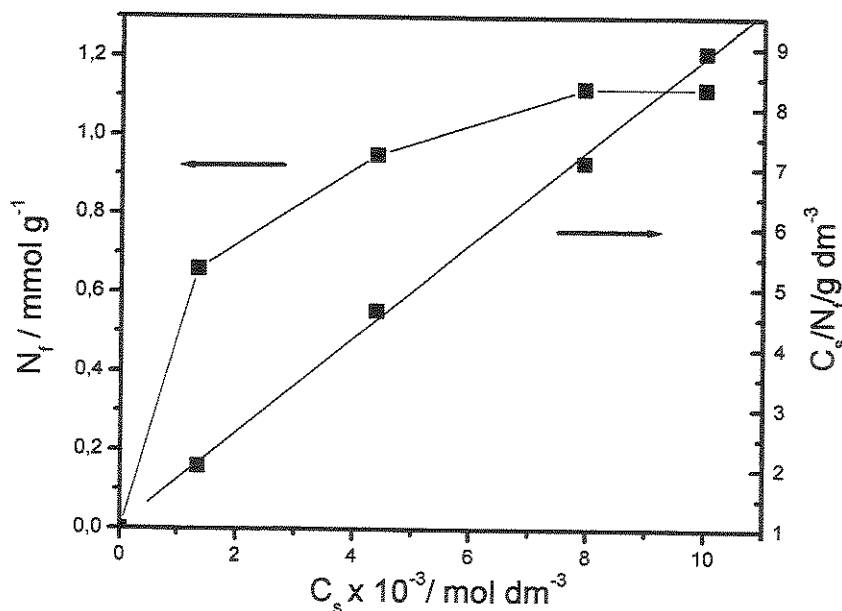


Figura 14: Isotherma de intercalação da pentilamina em fenilfosfonato de titânio (FFT), onde estão apresentados os números de moles intercalados (N_f) versus a concentração da amina no equilíbrio (C_s), com adições de 30,0 μL da amina 0,4683 mol dm^{-3} . A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9989.

Isolando-se o valor de N_f a partir da equação 10, tem-se que: $N_f = \frac{C_s}{A + BC_s}$, onde

$A = \frac{1}{N_s b}$ e $B = \frac{1}{N_s}$ que são os coeficientes da equação de Langmuir. Substituindo o

valor de N_f , na equação que determina N_{sob} , tem-se:

$$N_{sob} = N_{ad} - \left(\frac{C_s}{A + BC_s} \right) \quad (11)$$

O valor de C_s depende do volume total de solução no vaso de reação V_{tot} e do número

de aminas presentes, ou seja, $C_s = \frac{N_{sob}}{V_{tot}}$, aplicando-se esse valor na Equação 11 e,

rearranjando-a obtem-se a Equação 12 de segundo grau em N_s :

$$BN_{sob}^2 + N_{sob}(AV_{tot} - N_{ad}B + m) - V_{tot}N_{ad}A = 0 \quad (12)$$

Pela determinação da raiz positiva na equação acima, os valores de x são estimados e o gráfico de $\Delta_R h$ em função da fração molar x pode ser representado estabelecendo a isoterma calorimétrica do processo. A linearização dessa curva, através do gráfico de $x/\Delta_R h$ em função de x , permite determinar $\Delta_{int} h$ e K_e através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente, conforme Figura 15.

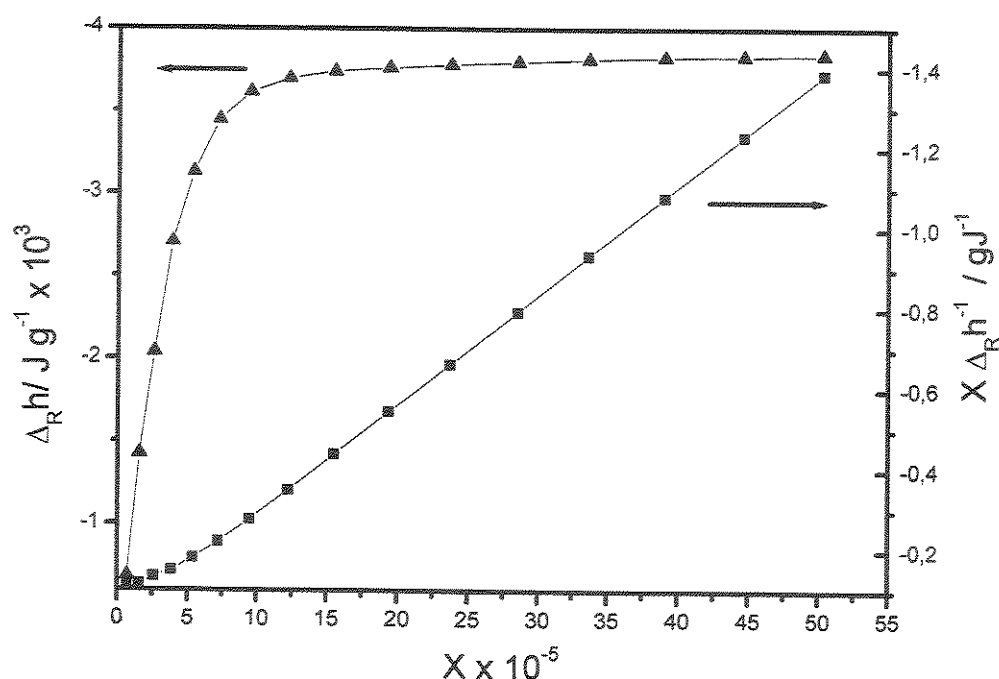


Figura 15: Isoterma de intercalação calorimétrica da butilamina em fenilarsonato de titânio (FAT), mostrada no gráfico de $\Delta_R h$ versus x , com adições de $10,0 \mu\text{L}$ da amina $0,5453 \text{ mol dm}^{-3}$. A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9991.

Diante desses dados obtidos, a variação de entalpia molar do processo é calculada pela Equação 13.

$$\Delta H = \frac{\Delta_{\text{int}} h}{N_s} \quad (13)$$

As variações de energia livre de Gibbs e entropia podem ser calculadas pelas Equações 14 e 15 [90], respectivamente, em que T é a temperatura em escala absoluta $298,15 \text{ K}$ e R é a constante dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J K}^{-1}$.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

Cada medida experimental tem um erro, que advém da precisão do método utilizado nas medidas individuais. Diante disso, os erros de N_s foram calculados usando-se um programa que levava em conta todos os dados usados nas medidas, tanto calorimétricas, quanto em bateladas realizadas no laboratório, como coeficiente linear e angular das retas, concentração inicial das aminas, volume total utilizado nas bateladas, massa etc.

3.5. Influência do solvente na intercalação

Inicialmente, as isotermas de intercalação das aminas foram obtidas em solução aquosa, através dos resultados do registro da titulação calorimétrica das curvas potências versus tempo, dados que foram retirados no calorímetro. Para isto, foram utilizadas amostras de aproximadamente 10,0 mg dos compostos, suspensas em 2,0 cm³ de água e tituladas com incrementos sucessivos de 10,0 µL da solução aquosa 0,50 mol dm⁻³ das aminas com vigorosa agitação.

Porém, devido ao problema de destruição das lamelas dos compostos, quando se intercalava amina em solução aquosa, a partir de uma determinada concentração, resolveu-se testar outros solventes como etanol e 1,2-dicloroetano, aproveitando também para se saber o comportamento do estudo com amina pura.

Foram observadas as influências do solvente, no comportamento das isotermas, via calorimetria, assim como nas análises de difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura.

4. CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES LAMELARES

Para obtenção dos percentuais dos elementos titânio, zircônio, fósforo e arsênio, as amostras foram tratadas em um sistema de digestão ácida, utilizando-se 2,0 cm³ de ácido nítrico (65%), 2,0 cm³ de ácido fluorídrico (48%) e 2,0 cm³ de peróxido de hidrogênio (30%) em um sistema DGT 100 Plus da Provecto Analítica (microondas), equipado com tubos de digestão de OSTAFLO[®].

Um aparelho da Perkin-Elmer, modelo OPTIMA 3000 DV foi utilizado nas medidas de espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado induzido (ICP OES).

As medidas de fluorescência de raios X para determinação de titânio, zircônio, fósforo e arsênio foram realizadas em um espectrofotômetro TRACOR Northern 5000, equipado com janela de berílio, tendo como padrão o óxido de titânio.

As análises de superfície e porosidade (ASAP) foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micromeritics a 77 K. As amostras sofreram um pré-tratamento a 373 K em ar por 24 h. Em seguida, foram submetidas ao vácuo a 298 K até atingir pressão residual de 10⁻⁴ Pa.

As medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de ³¹P, no estado sólido, para FFT e FFZ foram obtidas pela técnica Magic Angle Spinning (MAS), em um equipamento Varian Inova 500, operando em 202,4 MHz para fósforo, com frequência de rotação de 10 kHz e tempo de aquisição de 0,05 segundos, operando com sonda Doty (DOTY Scientific). O intervalo entre os pulsos utilizado para o fósforo foi de 2 segundos e o padrão externo de fósforo foi o ácido fosfórico 85 %.

O aparelho utilizado na obtenção dos difratogramas de raios X foi um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, na faixa de 2 θ = 1,4 a 70 °, com radiação de Cu K α que corresponde a 1,54060 Å. Os difratogramas com variação de temperatura foram realizados com uma razão de aquecimento de 0,167 K s⁻¹, desde a temperatura ambiente até 1073 K, com paradas nas temperaturas 673, 793, 983 e 1073 K, onde em cada uma dessas temperaturas houve intervalos de 10 min.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro FTIR de marca Bomem, modelo MB-Series, pelo método de pastilhas autosuportadas em KBr, obtidas por pressão. Foram feitas 50 varreduras na

região entre 4000 e 400 cm^{-1} , com registros em intervalos de 4 cm^{-1} nas medidas efetuadas.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em termobalança da TA Instruments 5100, Módulo TGA 2050, com razão de aquecimento de 0,167 K s^{-1} , sob fluxo de 30 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ de ar sintético, variando de 300 a 1200 K, com massa de, aproximadamente, 10,0 mg de sólido.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram suspensas em acetona, postas sobre um vidro colado ao suporte de ouro e metalizadas com um camada de ouro por 400 s. Para isto utilizou-se um microscópio Jeol JSTM-300.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise elementar

Com a finalidade de obtenção da relação molar P:Ti, As:Ti e P:Zr, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF). Alguns testes foram feitos para verificar se esta técnica poderia ser empregada na análise das amostras sintetizadas e o resultado dos percentuais em massa é apresentado na Tabela 5, onde são mostrados, também, os percentuais de arsênio, fósforo, titânio e zircônio, obtido por ICP OES nas amostras sintetizadas. Esse equipamento foi calibrado com soluções padrões desses elementos e todas as curvas de calibração apresentaram bons coeficientes de correlação linear ($r > 0,999$) com exceção do FFZ. Com isto, os resultados obtidos por ICP OES foram mais concordantes com os valores esperados para as amostras sintetizadas, que os valores de fluorescência de raios X. Portanto, concluiu-se que a metodologia desenvolvida para as análises por ICP OES mostrou-se a mais adequada e eficiente para quantificação dos elementos em amostras desta natureza.

Tabela 5: Percentuais (%) analíticos para os elementos fósforo (P), arsênio (As), titânio (Ti) e zircônio (Zr) no fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ) pelas técnicas EDXRF, ICP OES e análise elementar de carbono (C) e hidrogênio (H) cujos valores obtidos são comparados com os esperados (VE), apresentando também suas massas molares (MM).

Técnicas / FFT	P/%	Ti/%	C/%	H/%	MM / g mol⁻¹
EDXRF	31,0	20,0			
ICP OES	15,3	11,9			
CH			39,1	2,55	
VE	17,2	13,3	40,0	2,78	359,90
Técnicas / FAT	As/%	Ti/%	C/%	H/%	MM / g mol⁻¹
EDXRF	45,0	15,0			
ICP OES	35,3	11,3			
CH			29,2	2,66	
VE	37,4	10,7	32,0	2,23	447,70
Técnicas / FFZ	P/%	Zr/%	C/%	H/%	MM / g mol⁻¹
EDXRF	33,6	9,2			
ICP OES	17,0	5,2			
CH			35,5	2,22	
VE	15,4	22,6	35,7	2,48	403,20

Os valores obtidos no ICP foram de $0,153 \pm 0,017$ (P) e $0,119 \pm 0,003$ (Ti) g g⁻¹ com desvios padrões relativos (RSD) 11,1 e 2,5 % no FFT. Para o FAT os valores obtidos de concentração foram $0,353 \pm 0,008$ (As) e $0,113 \pm 0,003$ (Ti) g g⁻¹, com desvios padrões relativos (RSD) 2,3 e 2,7 % e para o FFZ os valores foram $0,170 \pm 0,015$ (P) e de $0,052 \pm 0,1$ (Zr) g g⁻¹ com RSD 2,6 e 16 %.

Apesar de se obter, em geral, maior desvio para o P, a média foi calculada com segurança, uma vez que três replicatas foram suficientes para obtenção da média da concentração e a relação entre as espécies não foi comprometida. Por outro lado, é comum apresentar maiores desvios em determinações de P por ICP OES, pois se trata de um elemento não metálico, sujeito a maiores flutuações dos sinais no plasma, em relação aos elementos metálicos [83-85].

De acordo com os resultados obtidos, pôde-se calcular o número de moles das espécies estudadas nas amostras 4,94 (P) 2,48 (Ti); 4,71 (As) 2,36 (Ti) e 5,49 (P) e

0,57 (Zr) mmol g⁻¹ para FFT, FAT e FFZ, respectivamente. Dessa maneira, conclui-se que o FFT e FAT apresentam uma proporção molar entre o P ou As com o Ti de 2:1, podendo dessa forma estabelecer as fórmulas mínimas das amostras sintetizadas como sendo Ti(O₃PC₆H₅)₂ e Ti(O₃AsC₆H₅)₂, para o FFT e FAT, respectivamente.

A metodologia proposta para decomposição ácida assistida por microondas nos FFT e FAT, com posterior determinação de P, As e Ti por ICP, mostrou-se adequada, reprodutível e relativamente simples. Essas análises forneceram informações elementares que propiciaram a determinação precisa da estequiometria dos compostos sintetizados, o que não foi possível com o FFZ.

5.2. Escolha da metodologia de síntese

As medidas associadas à difração de raios X tiveram como objetivo, em um primeiro momento, informar sobre a cristalinidade e distâncias interplanares das matrizes obtidas, possibilitando a escolha da melhor síntese. Esta mesma técnica também foi escolhida para se comprovar o processo de intercalação, ou seja, sabe-se que a metodologia da síntese utilizada é marcante para a obtenção de matrizes com maior organização lamelar, conseqüentemente, maior cristalinidade [73].

É interessante destacar que após as sínteses dos fosfonatos e arsonato foi obtido um produto na forma de pó, o que impede obter as dimensões da cela unitária e o sistema cristalino. Para isto, seria necessário monocristais para que se pudesse elucidar as estruturas.

Para os dois produtos obtidos no fenilfosfonato de titânio, o FFT1 e FFT2, observa-se que, como mostrado na Figura 16, o FFT1 aparece bem mais cristalino que o FFT2 e, como explicado, essa amostra foi a escolhida para continuar o trabalho. A intensidade dos picos sugere uma estrutura lamelar bem ordenada e a distância interplanar é representada no FFT pela presença de um pico fino e intenso característico de sólidos lamelares atribuído ao plano 002 em ângulo de reflexão baixo $2\theta = 5,9^\circ$ [23,76], correspondente à distância de 1503 pm calculada pela equação de Bragg, Equação 16 [12,56,59,66,73,74,91]. As outras reflexões também justificam a cristalinidade do composto.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (16)$$

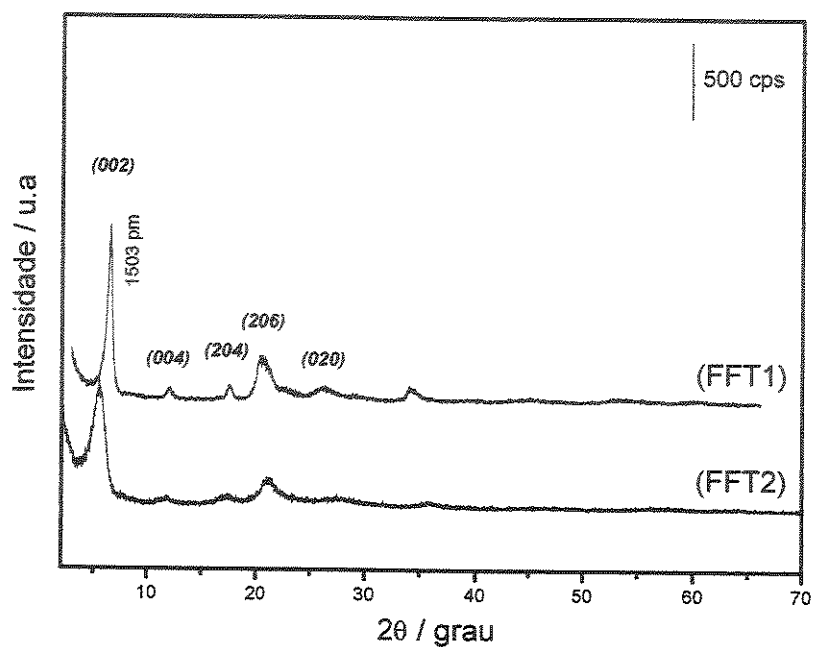


Figura 16: Difratomogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT).

O FAT foi preparado através de uma única síntese, já que, na primeira tentativa, foi obtido um difratograma com boa resolução dos picos finos e intensos, característico deste sólido lamelar, nomeado como FAT1, como mostra a Figura 17. Esse composto possui o pico de difração, correspondente à distância interplanar de 1573 pm no plano 002 em $2\theta = 5,7^\circ$.

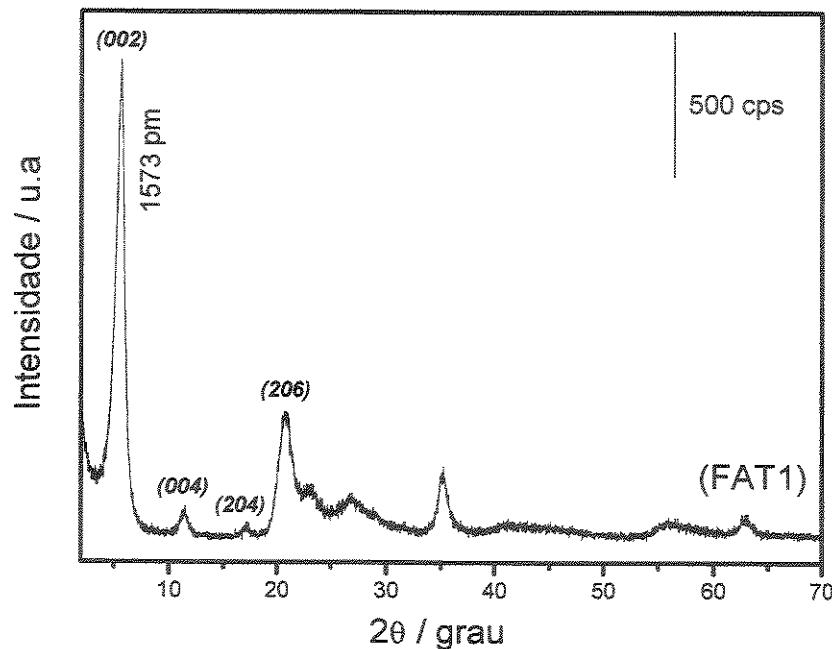


Figura 17: Difratoograma de raios X do fenilarsonato de titânio (FAT).

No FFZ houve a possibilidade de se tentar três procedimentos de sínteses diferentes, representados pelo FFZ1, FFZ2 e FFZ3, cujos difratogramas são ilustrados na Figura 18. Diante dos três difratogramas, conclui-se que as duas primeiras sínteses são idênticas, podendo-se escolher qualquer um dos dois procedimentos. Desta forma, foi escolhida a amostra FFZ1 para continuar o trabalho. Porém, a amostra FFZ3 apresentou um difratograma com baixa cristalinidade devido à ausência do ácido fluorídrico na síntese, como mostrado na parte experimental, sendo logo descartada nesse trabalho. Também se observou que esse composto possuía o pico de difração, correspondente a um composto lamelar em $2\theta = 5,7^\circ$, correspondente a uma distância 1473 pm.

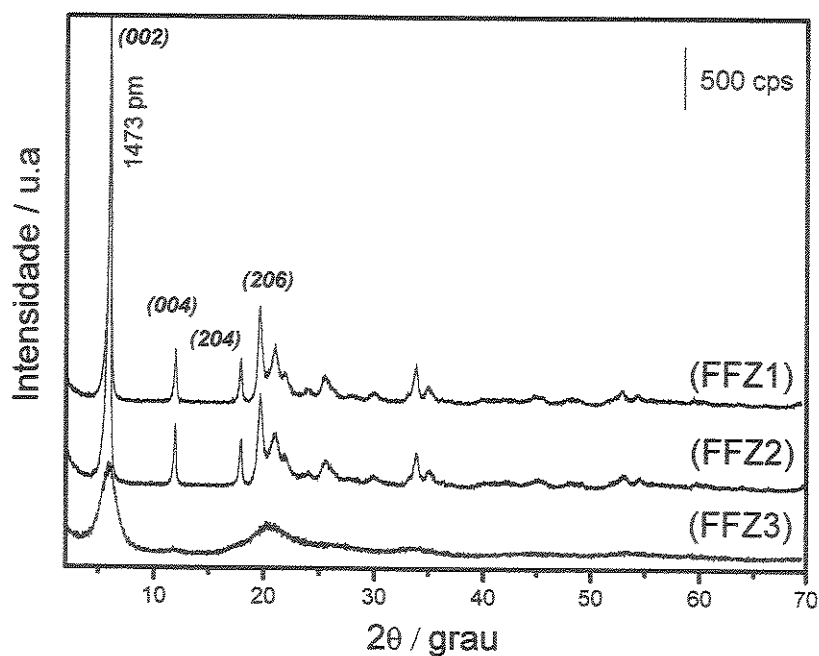


Figura 18: Difratomogramas de raios X do fenilfosfonato de zircônio (FFZ).

Os picos em valores menores de 2θ , nos compostos estudados, podem ser vistos em detalhe de 3 a 8° , como mostra a Figura 19. Aqui é interessante observar que os três difratogramas têm intensidades diferentes, em que os picos do FFZ aparecem bem mais intensos que os outros dois compostos. Nesse destaque, observa-se bem mais claro a diferença de distância interplanar dos três compostos, sendo o $FAT > FFT > FFZ$, confirmando que, mesmo sendo isoestruturais, por apresentarem difratogramas parecidos, esses compostos têm suas características próprias por possuírem átomos diferentes, com ângulos diferentes nas ligações químicas.

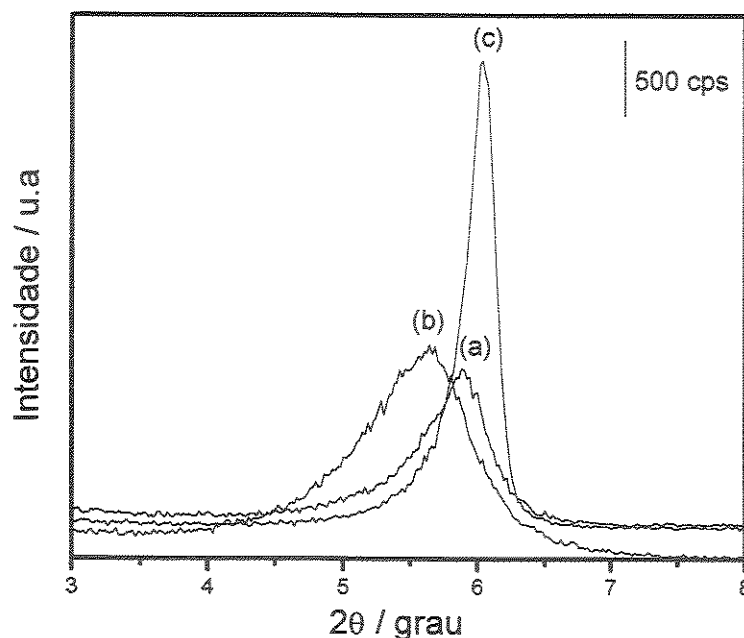


Figura 19: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a), fenilarsonato de titânio (FAT-b) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ-c), em destaque de 3 a 8°.

5.3. Influência do solvente na intercalação

Após um criterioso exame dos resultados de intercalação das alquilmonoaminas em solução aquosa $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, verificou-se a destruição das matrizes. Essa destruição dificultava a interpretação dos resultados, pois os compostos, depois de intercalados e secos, não apresentavam mais a massa original, podendo ser constatado mesmo visualmente, através de uma massa preta. Os resultados são aqui relatados para o FFT, mas esse mesmo problema também aconteceu com o FAT e FFZ. Diante disto, a primeira iniciativa foi realizar testes com os compostos também nos solvente etanol e 1,2-dicloroetano com adições sucessivas de $20,0 \mu\text{L}$ de butilamina nas concentrações $0,010$; $0,050$; $0,10$ e $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ e butilamina pura, para saber se o problema de destruição era devido somente ao solvente ou se a concentração usada de $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em água estaria influenciando os resultados. Em princípio, pensou-se que o problema fosse devido ao uso dessa concentração. A procura pela melhor

condição foi realizada com a butilamina, por cerca de seis meses de trabalho, através da observação dos dados de calorimetria, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Através dos dados coletados e representados em gráficos, serão mostradas todas as condições realizadas no processo calorimétrico e bateladas que permitiram a escolha de uma condição para se trabalhar com todas as outras aminas selecionadas.

5.3.1. Calorimetria

A Figura 20 mostra os resultados dos experimentos de titulação calorimétrica em solução aquosa em diferentes concentrações. Nas concentrações $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ (a), $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ (b) e $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ (c) observam-se que não houve um efeito térmico significativo ao longo das adições da amina na matriz, ocorrendo a destruição das lamelas das matrizes pesquisadas, como detectado por outras técnicas, que serão mostradas adiante. Um efeito térmico não significativo é aquele que se confunde com o efeito térmico de diluição, onde esses valores são próximos de zero. Porém, na concentração $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ (d) é observado o favorecimento da reação ao longo da adição da amina, ou seja, obtém-se um efeito térmico significativo. Contudo, as análises de caracterização comprovaram a destruição das lamelas. Devido a esse comportamento desfavorável, descartou-se o uso da água e pesquisou-se outros solventes.

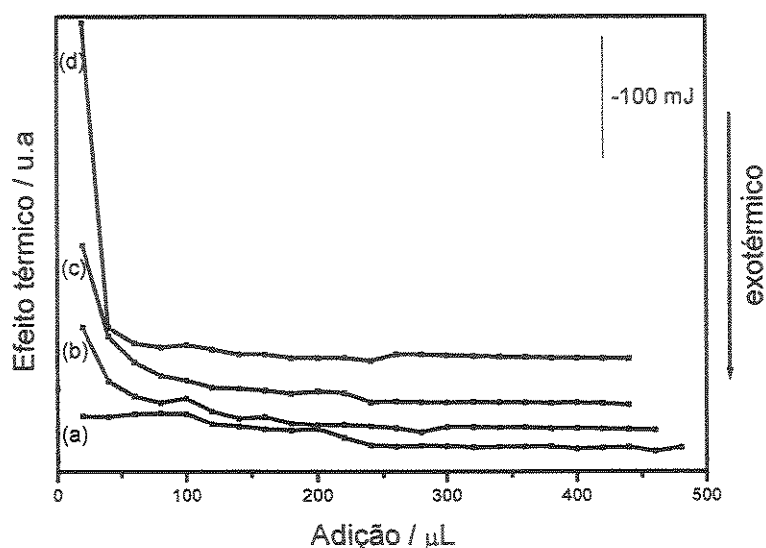


Figura 20: Titulação calorimétrica da intercalação de butilamina em solução aquosa nas concentrações 0,010 (a); 0,050 (b); 0,10 (c) e 0,50 mol dm⁻³ (d) em fenilfosfonato de titânio (FFT).

Na Figura 21, têm-se as mesmas condições, utilizadas anteriormente, agora tendo como solvente o etanol, em várias concentrações das aminas. Como pode ser observado, na concentração 0,010 mol dm⁻³ (a) não houve um efeito térmico significativo, então essa concentração foi logo descartada. Em princípio, escolheu-se a concentração 0,050 mol dm⁻³ (b), por apresentar efeito térmico significativo. Porém, por essa concentração ser baixa, houve dificuldade na determinação do ponto de viragem nas titulações para a determinação quantitativa das aminas. Observa-se pelas curvas dos efeitos térmicos em função da adição da amina que, poder-se-ia ter escolhido as concentrações 0,10 (c) ou 0,50 mol dm⁻³ (d) por apresentarem efeitos térmicos significativos. Mas optou-se pela concentração 0,50 mol dm⁻³ (d), a qual era maior, e com isso, facilitaria o trabalho experimental, tanto no calorímetro, quanto nas determinações quantitativas das aminas em solução.

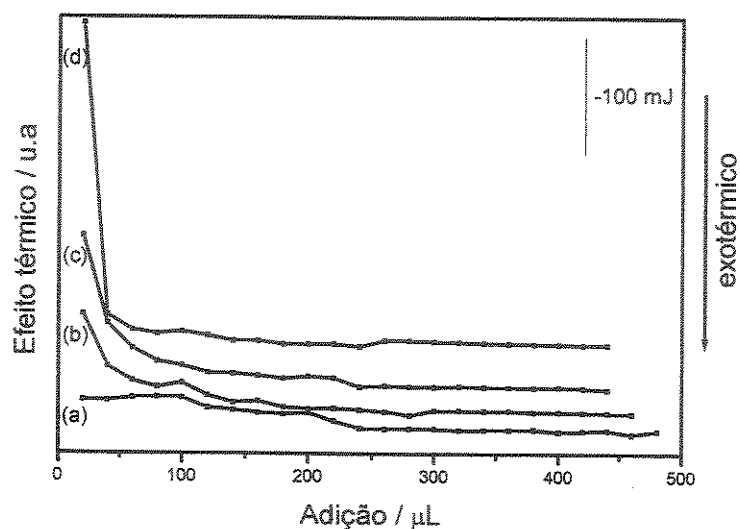


Figura 21: Titulação calorimétrica da intercalação de butilamina em solução etanólica nas concentrações 0,010 (a); 0,050 (b); 0,10 (c) e 0,50 mol dm⁻³ (d) em fenilfosfonato de titânio (FFT).

Os efeitos térmicos das intercalações, utilizando-se o solvente 1,2-dicloroetano, estão representados na Figura 22. As curvas (a) e (c) apresentaram um comportamento não esperado, com elevado valor endotérmico de efeito térmico, já na primeira adição, para decrescer na seguinte, estabilizando após várias adições. Este comportamento difere bruscamente das curvas (b) e (d) que apresentam aproximadamente uma reta. Diante destes comportamentos não regulares, esse solvente foi descartado nesta pesquisa porque, dessa forma, não foi possível retirar dados calorimétricos dessa interação.

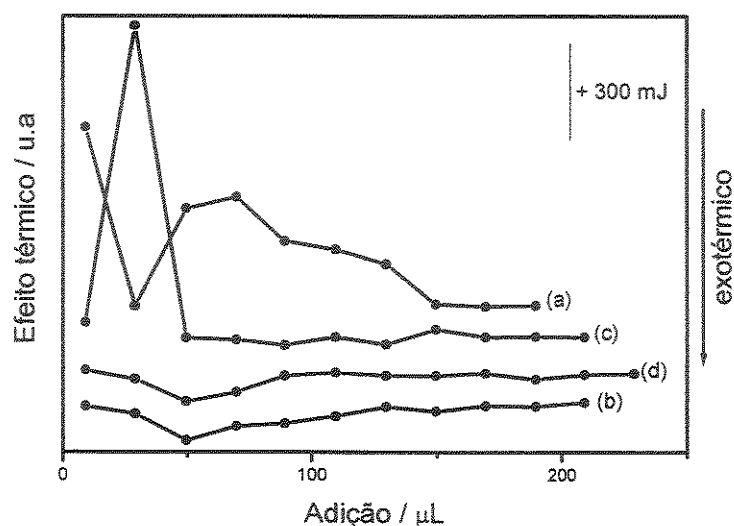
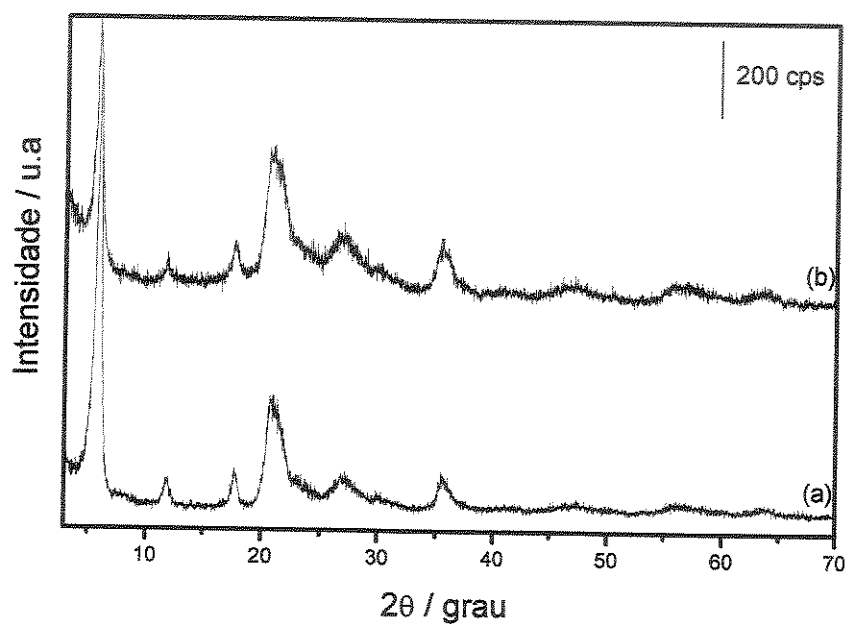


Figura 22: Titulação calorimétrica da intercalação de butilamina em 1,2-dicloroetano nas concentrações 0,010 (a); 0,050 (b); 0,10 (c) e 0,50 mol dm^{-3} (d) em fenilfosfonato de titânio (FFT).

Em investigações realizadas nesse grupo de pesquisa foram encontrados resultados muito bons, quando se intercalou alquilmonoaminas nesse solvente na matriz hidrogenofosfato de titânio, obtendo-se entalpias decrescentes, mostrando excelentes correlações com o número de carbono da cadeia alifática das aminas [52]. Em termos de titulações calorimétricas, fato semelhante aconteceu quando foram feitas adições de solução aquosa de hidróxido de sódio em hidróxidos duplos lamelares, com o intuito de se decidir a respeito das melhores condições de trabalho [92]. É importante salientar que cada pesquisador pode encontrar, através de várias tentativas, a condição ideal para o seu trabalho. Este fato torna cada pesquisa dessa área diferenciada, mesmo quando se utilizam materiais semelhantes.

5.3.2. Difração de raios X

Na Figura 23, observa-se que os picos de difração da matriz (a) permanecem após a intercalação da amina, somente em baixa concentração aquosa da mesma, ou seja, em $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ (b). Porém, a partir da concentração $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ (c), os difratogramas apresentam baixa cristalinidade [66,93], desaparecendo, desta forma, os picos de difração que caracterizam um material lamelar nas concentrações $0,10$ (d) e $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ (e).



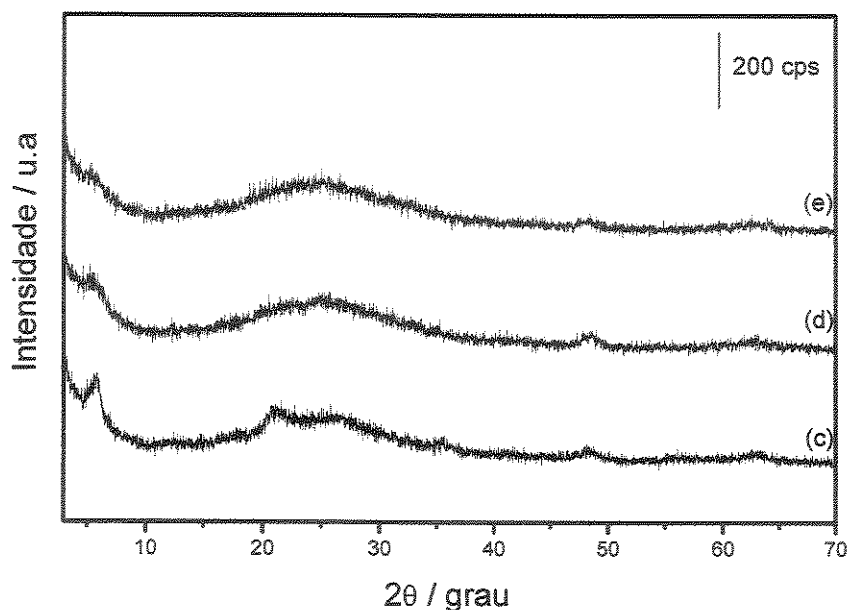


Figura 23: Difrátogramas de raios X da intercalação de butilamina em solução aquosa em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Na Figura 24, observa-se que em todas as concentrações estudadas, na intercalação da amina, em solução etanólica, não há perda da cristalinidade. Estes dados reforçam toda a sistemática desenvolvida na calorimetria, onde se obteve efeitos térmicos significativos.

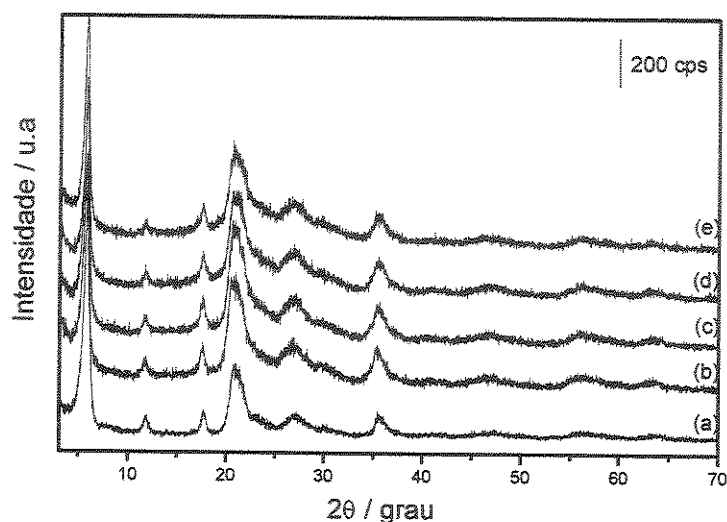


Figura 24: Difratogramas de raios X da intercalação de butilamina em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT)-(a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Na Figura 25, observa-se os difratogramas da intercalação da amina no solvente 1,2-dicloroetano e, apesar de na calorimetria não se detectar reações exotérmicas, que, aliás, foi esse o motivo de não se trabalhar com esse solvente, os difratogramas são todos cristalinos, em todas as concentrações usadas, e contêm todos os picos de difração presentes na matriz. O que se conclui que a dificuldade em se trabalhar com esse solvente está na calorimetria, onde não se conseguiria retirar dados para os cálculos termodinâmicos, mas outras informações através de diferentes técnicas seriam obtidas, com certeza.

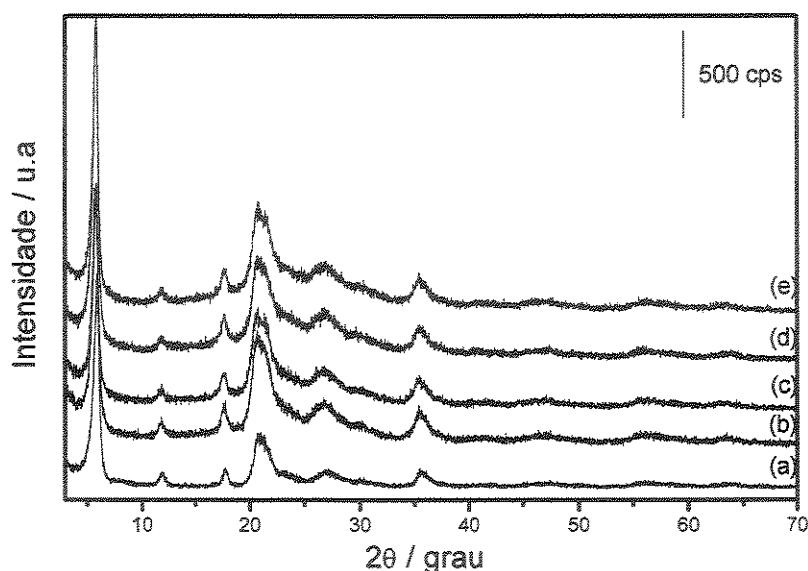


Figura 25: Difrátogramas de raios X da intercalação de butilamina em 1,2-dicloroetano em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Também se resolveu que seria interessante a observação do comportamento das matrizes frente ao contato com amina pura, já que em concentrações baixas, em solução aquosa, essas matrizes não se apresentavam com o mesmo aspecto. E, como pode ser constatado na Figura 26, todos os picos de difração da matriz também estão presentes nos materiais postos em contato com a amina pura por vários dias. Dessa forma, nem a amina pura e nem a exposição prolongada destruíram as matrizes. Porém, devido a problemas de exposição constante com essas aminas puras no ambiente onde estava instalado o calorímetro, no qual o ambiente é fechado e sempre refrigerado, não se continuou estudos mais profundos, com essas aminas puras.

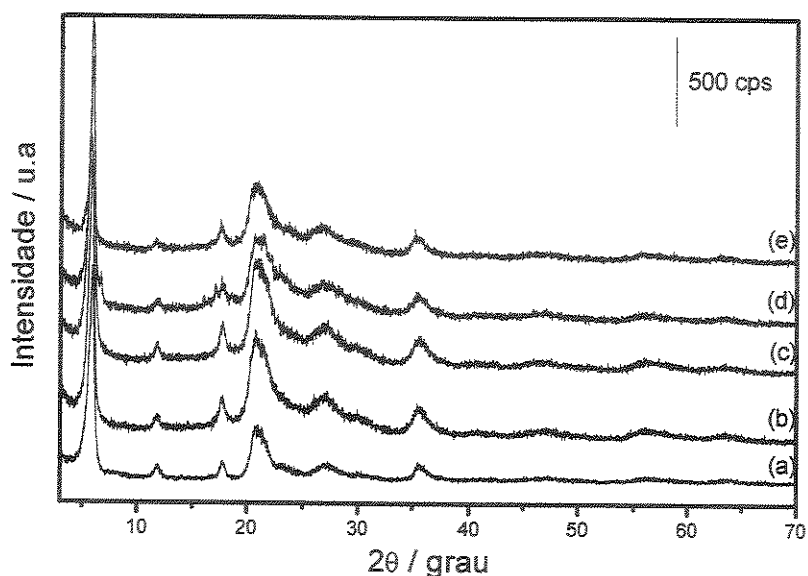
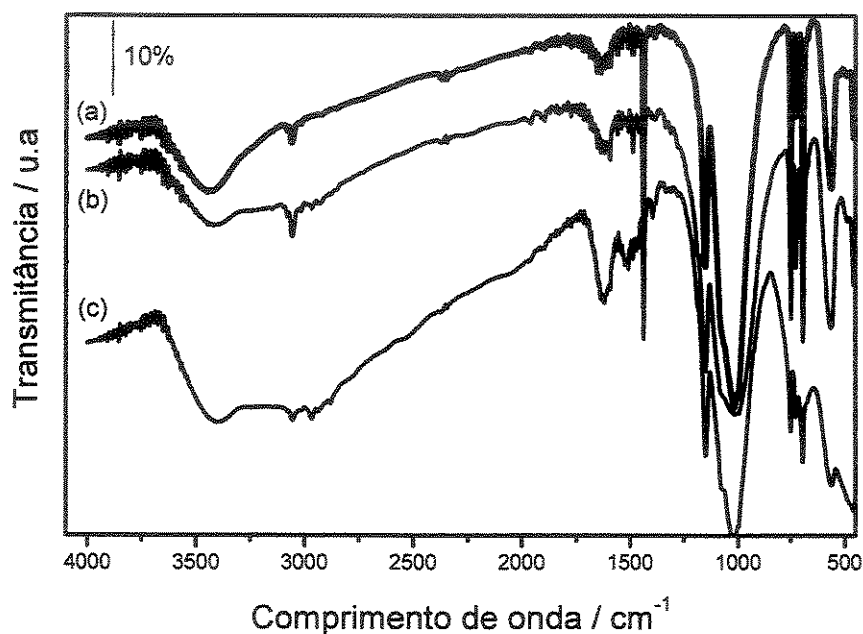


Figura 26: Difrátogramas de raios X da intercalação de butilamina pura em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) em diferentes tempos de contato 01 (b); 02 (c); 03 (d) e 04 dias (e).

5.3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

Através das Figuras 27-30, que seguem, é possível observar os espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes intercaladas com amina. Os espectros obtidos permitiram obter os modos de vibração da amina que não eram observados antes da intercalação [65]. Na Figura 27, nota-se o alargamento dos picos entre aproximadamente 3500 e 2750 cm^{-1} para os espectros intercalados em diferentes concentrações de solução aquosa, que vão de (b) a (e). Esse alargamento é devido à presença do grupo N-H da amina, assim como, na região de, aproximadamente, 1600 cm^{-1} em concentrações acima de $0,010\text{ mol dm}^{-3}$ [86]. As vibrações correspondentes aos grupos C-H da amina, embora pouco pronunciadas, são observadas na região de aproximadamente 2790 cm^{-1} . O estiramento C=C do grupo fenila em 1428 cm^{-1} se modifica, a partir da concentração $0,10\text{ mol dm}^{-3}$ (d), identificando assim, a destruição

da matriz, devido ao uso desse solvente e dessa concentração em diante. Uma completa modificação do espectro é observada na região de 1500 a 500 cm^{-1} , a partir da concentração 0,050 mol dm^{-3} (c), o que torna difícil qualquer tentativa de identificação dos grupos PO_3 e também do grupo fenila presentes no material intercalado e na matriz, nesta região. Os dados obtidos evidenciam claramente que a matriz sofre destruição, quando se intercala amina em solução aquosa, corroborando com os resultados obtidos por difração de raios X. Como pode ser constatada, mais uma técnica comprova que a intercalação em solução aquosa, a uma determinada concentração, modifica a matriz original, não servindo, portanto, para esse estudo específico de intercalação.



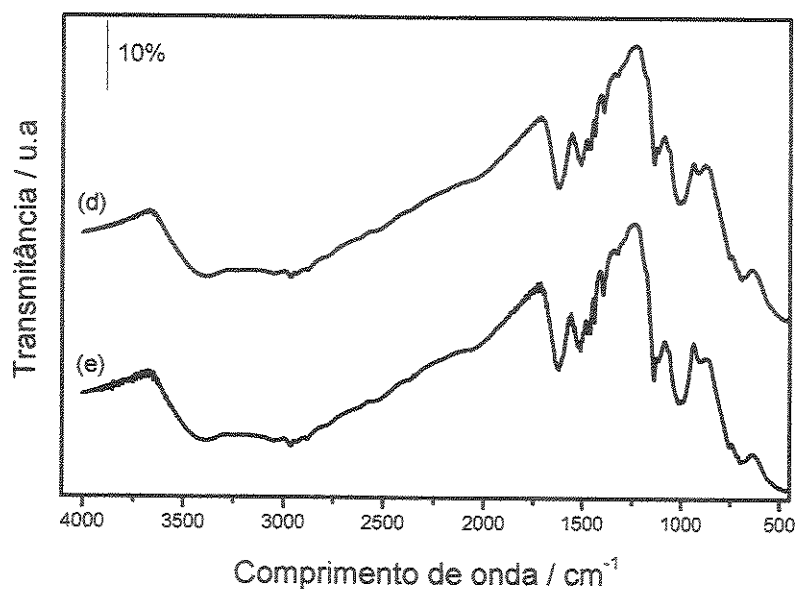


Figura 27: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina em solução aquosa em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Na Figura 28, observa-se que, ao contrário dos resultados em solução aquosa, não há destruição do grupo fenila e também da estrutura inorgânica, quando se intercala amina em solução etanólica na matriz, visto que os espectros dos materiais intercalados contêm todos os estiramentos da matriz. Destaca-se também o grupo N-H da amina na região de, aproximadamente, 2990 a 2837 cm⁻¹, bem visível em todas as concentrações testadas, o que concorda com o que foi dito anteriormente na calorimetria e difração de raios X, ou seja, esse solvente é o ideal nesse estudo de intercalação para estes compostos.

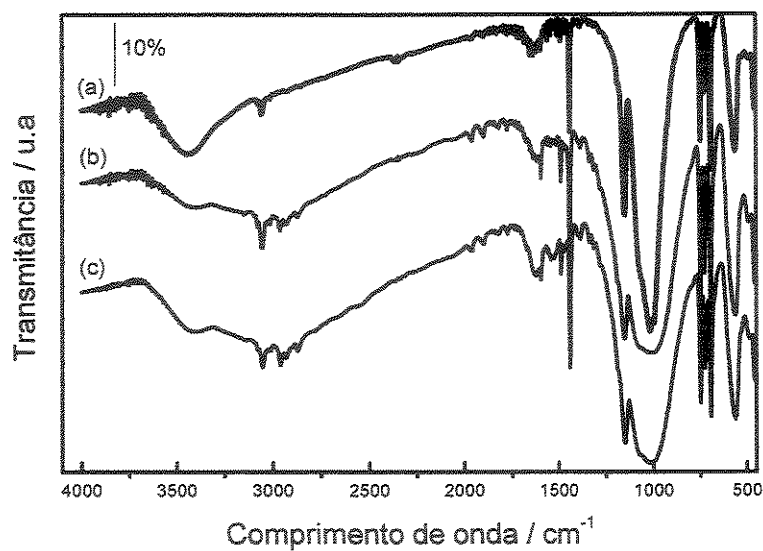


Figura 28: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,10 (b) e 0,50 (c).

Na Figura 29, quando do uso do solvente 1,2-dicloroetano, também não se observam irregularidades nos espectros. É possível comprovar a banda C-H da amina com maior destaque na região compreendida entre 3000 a 2440 cm⁻¹, nas concentrações maiores 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e), o que está de acordo com os comentários feitos anteriormente sobre o uso desse solvente.

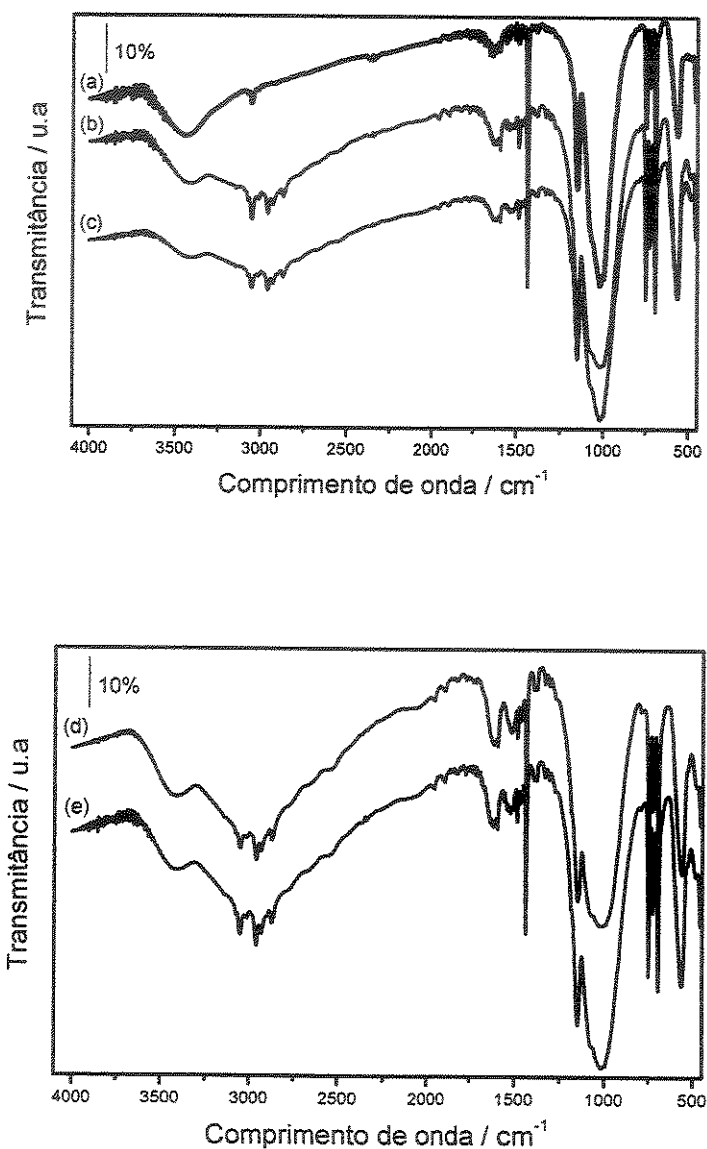


Figura 29: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina no solvente 1,2-dicloroetano em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Na Figura 30, quando se utiliza amina pura, comportamento semelhante é visto ao do espectro com o uso do solvente 1,2-dicloroetano, destacando que a banda da amina é mais pronunciada, quando pura, onde a região do estiramento C-H da amina se encontra bem mais larga em 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e). Também é bem visível a

presença do estiramento N-H em aproximadamente 1600 cm^{-1} , principalmente depois de três dias de contato (d).

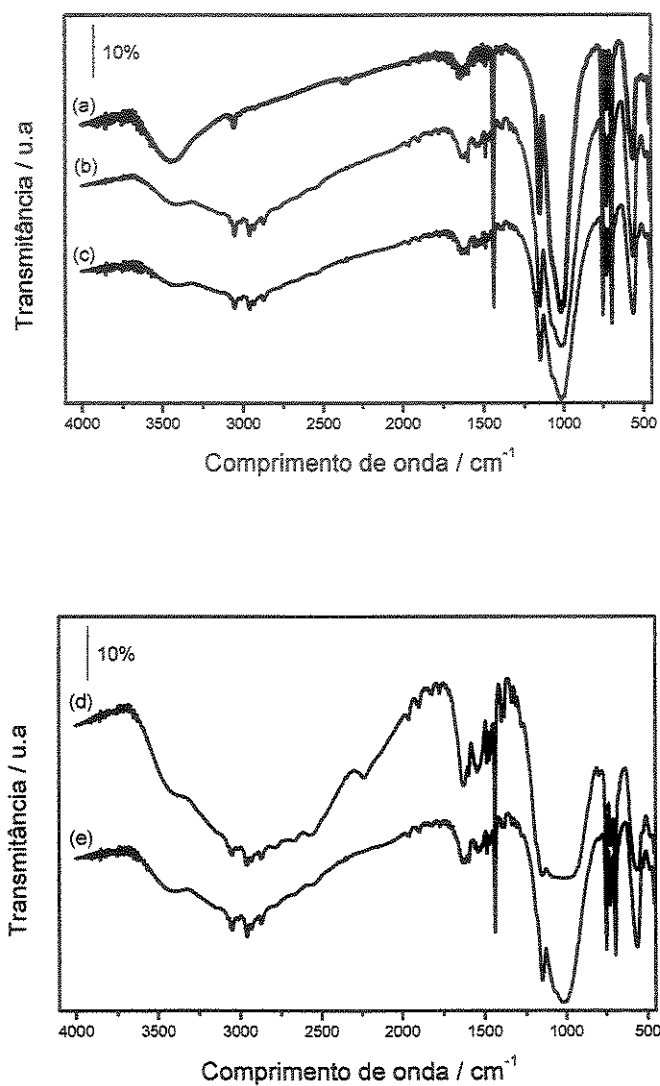


Figura 30: Espectros de absorção na região do infravermelho da intercalação de butilamina pura em fenilfosfonato de titânio (FFT-a) em diferentes tempos de contato 01 (b); 02 (c); 03 (d) e 04 dias (e).

5.3.4. Termogravimetria

Na Figura 31, têm-se em (a) a curva termogravimétrica do composto lamelar original FFT, verificando-se uma alta estabilidade térmica desse material até 670 K. A alta estabilidade é atribuída, principalmente, ao grupo fenila, rigidamente colocado entre as lamelas do composto. Da curva termogravimétrica da matriz, cabe também concluir que o material é anidro, muito provavelmente devido à presença desse grupo fenila altamente hidrofóbico [66,71,74]. A partir de 670 K, observa-se uma perda de 38% correspondente à decomposição do grupo fenila com formação do resíduo pirofosfato de titânio, tendo início em 820 K. O percentual calculado de perda do grupo fenila é de 43 %. Porém, sua perda experimental de 38%, um pouco menor, foi devido à combustão incompleta do material orgânico, fato este comum nesse tipo de composto [74]. Nos compostos intercalados em solução aquosa em diferentes concentrações foram observadas mudanças nos perfis de perda de massa, nas curvas termogravimétricas, em relação à matriz. Na concentração 0,010 mol dm⁻³ (b), a saída da amina é detectada até 720 K, seguida de uma decomposição de 24 % do grupo fenila. Nas curvas (c,d,e) não se observa com clareza a região de saída da amina e os materiais passam a ser mais estáveis termicamente.

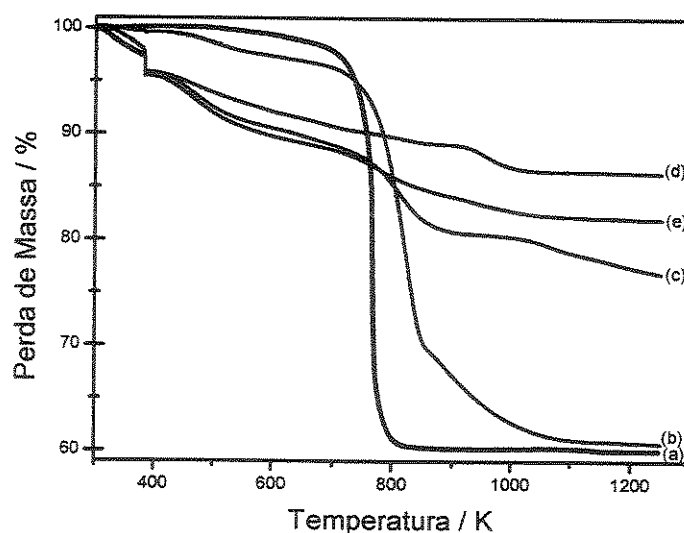


Figura 31: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada em solução aquosa em concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Na Figura 32, em etanol, percebe-se até aproximadamente 720 K a saída da amina e essa saída é mais intensa em 0,50 mol dm⁻³ (e). Nota-se que as curvas dos materiais intercalados são parecidas com a matriz com uma diferença da curva (d), onde o percentual de perda do grupo fenila foi bem menor, cerca de 15 %. Mas essas mudanças são devido à presença da amina no interior da matriz, que normalmente forma compostos não estequiométricos.

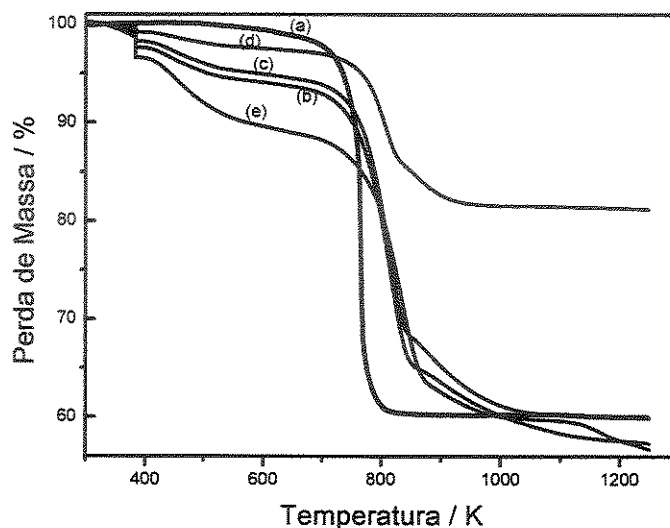


Figura 32: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada em solução etanólica em concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Na intercalação da amina no solvente 1,2-dicloroetano, apresentada na Figura 33, observa-se que quanto maior a concentração mais acentuada é a perda da amina, sendo bem clara essa atribuição. Diante das técnicas analisadas, verifica-se que, com exceção dos dados calorimétricos, seria possível trabalhar com esse solvente na intercalação de aminas.

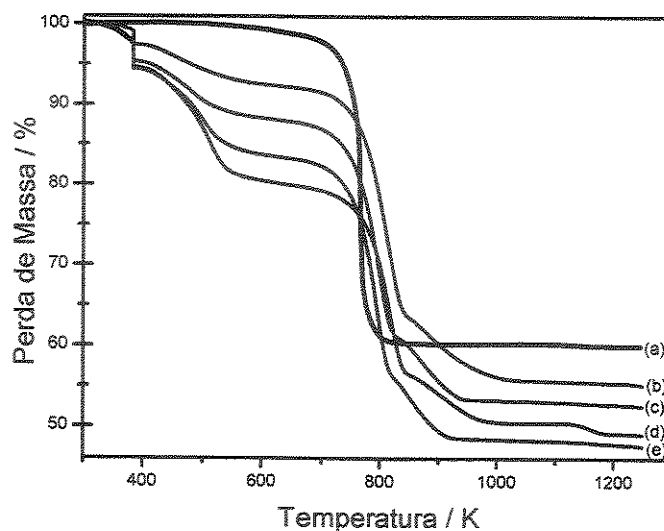


Figura 33: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada no solvente 1,2-dicloroetano em concentrações 0,010 (b); 0,050 (c); 0,10 (d) e 0,50 mol dm⁻³ (e).

Observando-se as curvas termogravimétricas dos compostos intercalados com amina pura na Figura 34, verificam-se curvas muito parecidas com as dos compostos intercalados com o solvente 1,2-dicloroetano, fato que pode também ser comprovado através das técnicas descritas anteriormente. Também se constata que o estudo de intercalação com amina pura é interessante, visto que a matriz não foi destruída, quando em contato por alguns dias, porém, há o inconveniente de se trabalhar a amina nessas condições por longos períodos, devido à toxicidade e também corrosão das seringas usadas nas medidas calorimétricas.

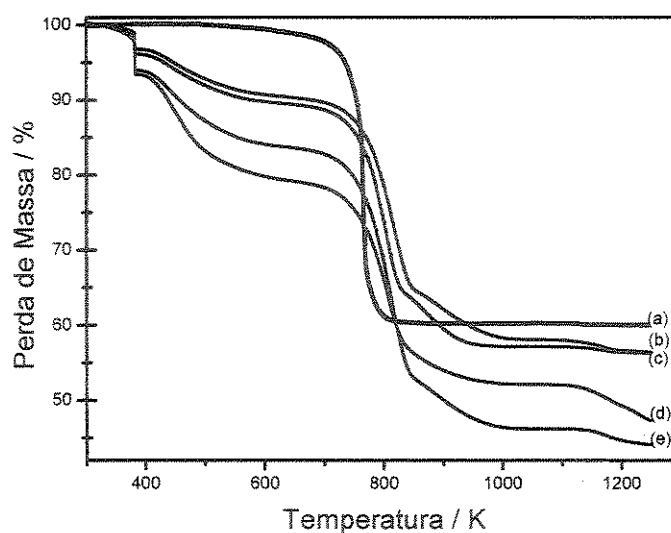
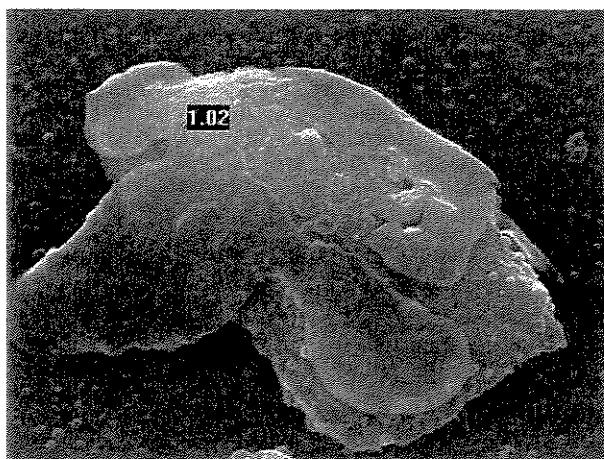


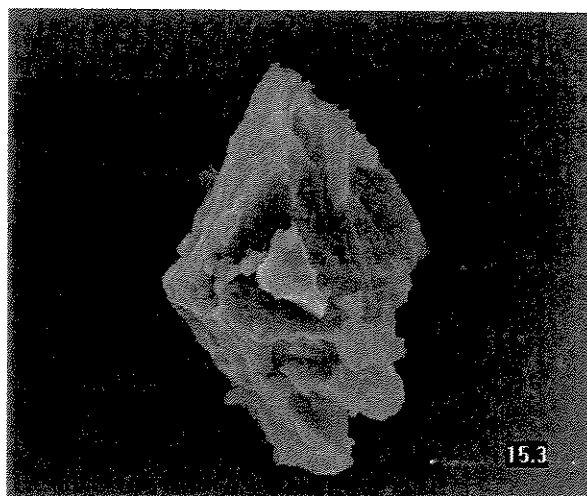
Figura 34: Curvas termogravimétricas do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) com butilamina intercalada em diferentes tempos de contato 01 (b); 02 (c); 03 (d) e 04 dias (e).

5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura, como mostra a Figura 35, foi possível observar a morfologia do FFT (a), quando intercalado com butilamina, em solução aquosa, onde se observa que a superfície do material parece comprometida, devido a sua destruição (b).



(a)



(b)

Figura 35: Micrografias eletrônicas de varredura do fenilfosfonato de titânio (FFT-I) (tamanho da micrografia 16x12 μm , aumento de 7500 vezes, 30°) e FFT em solução aquosa da amina a 0,50 mol dm^{-3} (II) (tamanho da micrografia 63x47 μm , aumento de 2000 vezes).

Diante de todo esse estudo em busca de uma condição ideal de intercalação de aminas nos fosfonatos e arsonato, conclui-se que o solvente e a concentração de escolha para se continuar o trabalho foram o etanol com adições sucessivas de 10,0 μL da amina 0,50 mol dm^{-3} . Em água, com concentrações acima de 0,010 mol dm^{-3} seria impossível continuar a pesquisa porque o objetivo era intercalar aminas nas matrizes e, uma condição primária para que ocorresse a intercalação era que o material de partida não deveria ser modificado quanto a sua estrutura, sendo que, os testes mostraram que os materiais foram destruídos, onde o meio alcalino favoreceu a hidrólise.

A escolha de um solvente pode ser de vital importância para o sucesso de muitas reações. A seleção pelo solvente ideal foi determinado experimentalmente [11], sendo que, para esta pesquisa, o solvente etanol foi o ideal, acelerando o processo de intercalação sem destruição da matriz.

5.4 Ressonância magnética nuclear de ^{31}P no estado sólido

Os espectros de RMN do núcleo de ^{31}P , no estado sólido, do FFT e FFZ são mostrados nas Figuras 36 e 37, respectivamente. Do ponto de vista estrutural, os compostos sintetizados neste trabalho são similares aos descritos na literatura através dos dados de RMN [73]. No espectro do FFT, Figura 36, um pico principal de alta intensidade centrado em -6 ppm e outro pico de menor intensidade centrado em 2 ppm, com bandas laterais (*), estão de acordo com os átomos de fósforos dispostos em lamelas inorgânicos. A presença desses dois picos sugere que, para o composto, existem dois ambientes para os átomos de fósforos, nas estruturas inorgânicas. O pico centrado em -6 ppm encontra-se em um ambiente químico (C- PO_3) [73,94] e o pico centrado em 2 ppm, provavelmente, em ambiente (PO_3OH), ambos tetraédricos. Esse segundo pico, proposto para os átomos de fósforo, pode ser devido a uma hidrólise ocorrida na síntese do material, pois o composto é preparado em meio aquoso. Tentou-se, sem sucesso, a obtenção do espectro de RMN de ^{47}Ti no estado sólido das amostras antes e após intercalação para uma possível comparação em deslocamento químico deste metal pós-intercalação e confirmar, assim, a interação metal ligante, já que a natureza dessa ligação, em geral, não é bem entendida [95]. Já no FFZ, como mostra a Figura 37, um pico principal de alta intensidade centrado em (-6 ppm) [28,59] com bandas laterais (*), está de acordo com os átomos de fósforos dispostos em ambiente químicos tetraédricos (C- PO_3), como já foi comprovado anteriormente [28,73].

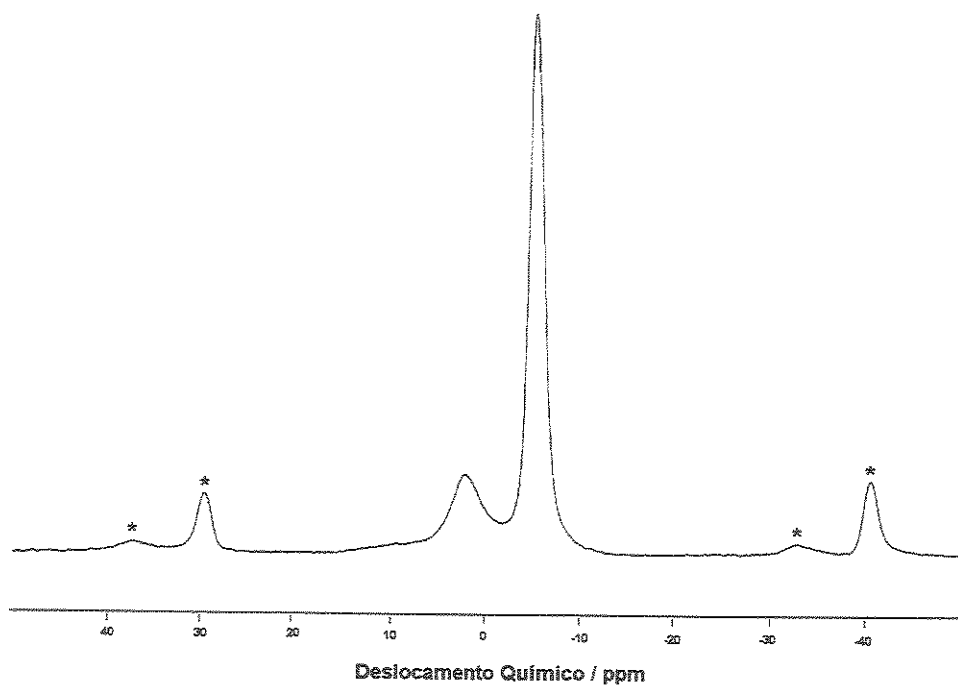


Figura 36: Espectros de RMN de ^{31}P do composto lamelar $\text{Ti}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$.

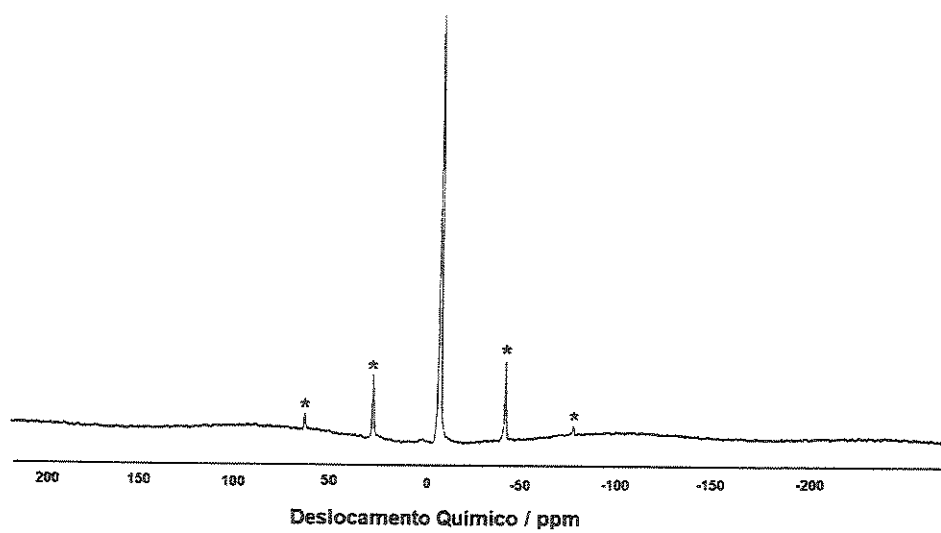


Figura 37: Espectros de RMN de ^{31}P do composto lamelar $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$.

5.5. Isotermas de intercalação

5.5.1. Isotermas de tempo das alquilmonoaminas

A Figura 38 ilustra as isotermas de tempo para o FFT empregadas nas intercalações das alquilmonoaminas, através dos efeitos térmicos versus o tempo, obtido através da calorimetria. Analisando-se essas isotermas, verifica-se que o tempo ótimo para a saturação da matriz é de aproximadamente 50 h para a metil- e de 7 h para as etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil- e heptilaminas. Nota-se, realmente, que o comportamento da metilamina é um pouco diferente das outras aminas, nos três compostos estudados. Talvez, devido ao seu menor tamanho a metilamina tenha mais facilidade em se acomodar nos espaços interlamelares dos composto e também a sua maior volatilidade, onde deve demorar mais para entrar em equilíbrio.

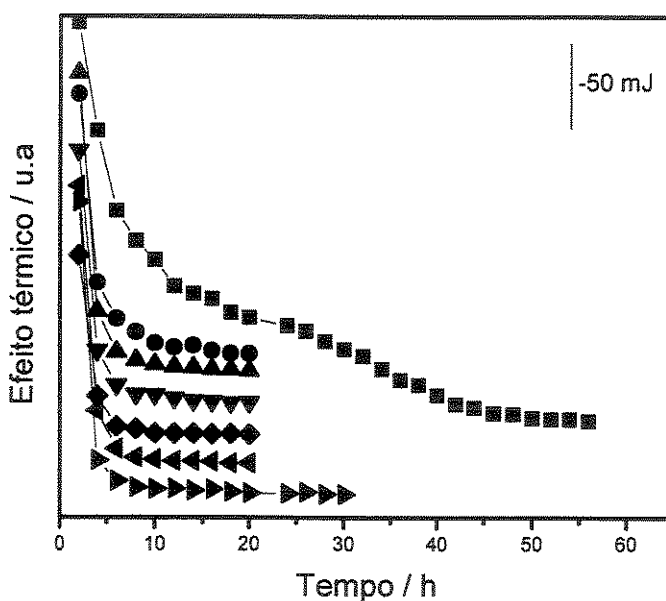


Figura 38: Isotermas com variação de tempo na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►), 0,50 mol dm⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT).

Em FAT, Figura 39, o tempo ótimo para a saturação da matriz é de, aproximadamente, 50 h para a metil-, onde se observa comportamento bastante semelhante ao FFT e tempo, um pouco maior, de 10 h, para as etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil- e heptilaminas.

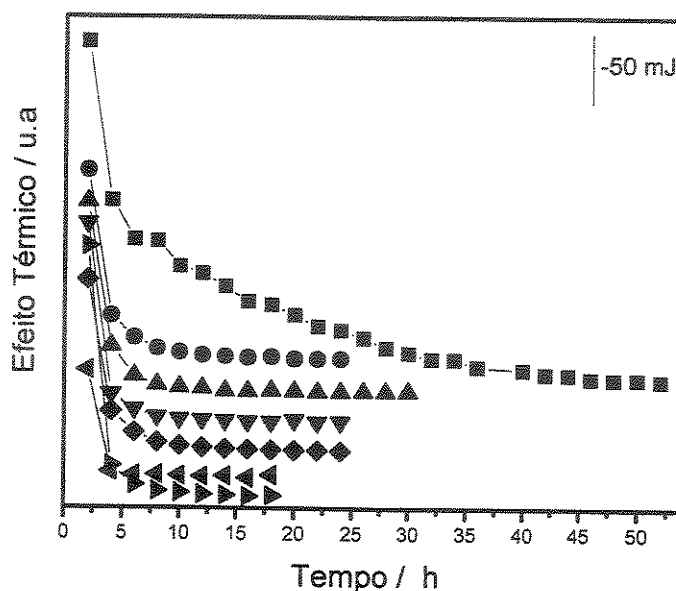


Figura 39: Isotermas com variação de tempo na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►), 0,50 mol dm⁻³ em solução etanólica em fenilarsonato de titânio (FAT).

Em FFZ, Figura 40, o tempo ótimo para a saturação da matriz é de, aproximadamente, 50 h para a metil-, também, e de um tempo menor de 5 h para as etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil- e heptilaminas.

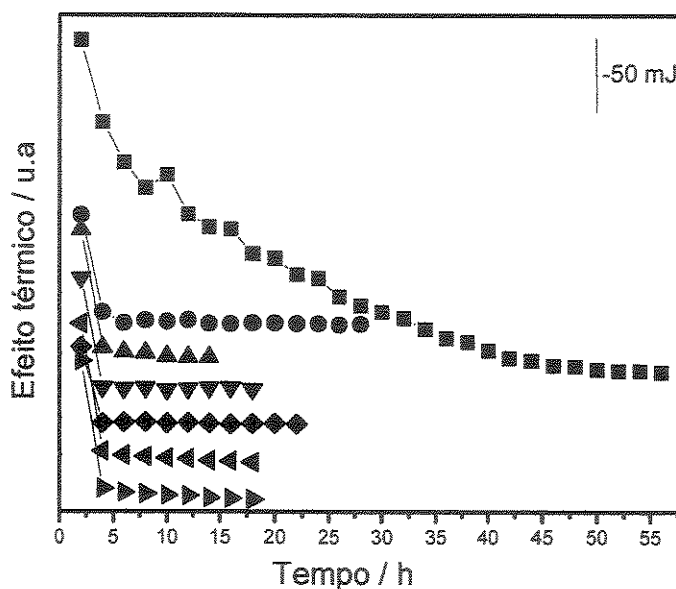


Figura 40: Isotermas com variação de tempo na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►), $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica em fenilfosfonato de zircônio (FFZ).

Como é possível observar em FAT, as aminas demoraram um pouco mais para atingirem a saturação em relação ao FFT, o que é concordante com um maior número de moles fixos encontrado por batelada em FAT, enquanto que em FFZ, praticamente, na primeira adição da amina, o composto atinge seu máximo de intercalação, concordando com um número pequeno de moles fixos. Os números de moles fixos serão mostrados nos tópicos seguintes.

5.5.2. Isotermas de tempo das alquildiaminas

As alquildiaminas como diaminoetano (a) e diaminobutano (b) intercaladas em FFT, mostradas na Figura 41, atingem a saturação em aproximadamente 10 h. Observa-se que a diaminoetano (a) tem um efeito térmico mais pronunciado que a diaminobutano (b), provavelmente, essa amina encontra mais mobilidade na matriz que a diaminobutano que, por sua vez, tem efeito térmico menor. A partir desses resultados

calorimétricos de tempo, todas as isotermas de concentração com as alquilmonoaminas e alquildiaminas foram realizadas respeitando-se esse tempo, através do processo de batelada. Porém, nas aminas aromáticas como α -picolina (c) e lutidina (d) observam-se que não há um efeito térmico significativo, apenas efeitos muito pequenos da ordem de -6 mJ, confundindo-se com efeitos constantes de diluição, como pode ser visto no Apêndice IV. Esses efeitos, tão pequenos, talvez sejam devido ao impedimento estérico do grupo fenila a amina. Descartou-se o estudo com tais aminas porque também não se obteve isotermas para as interpretações e cálculos necessários.

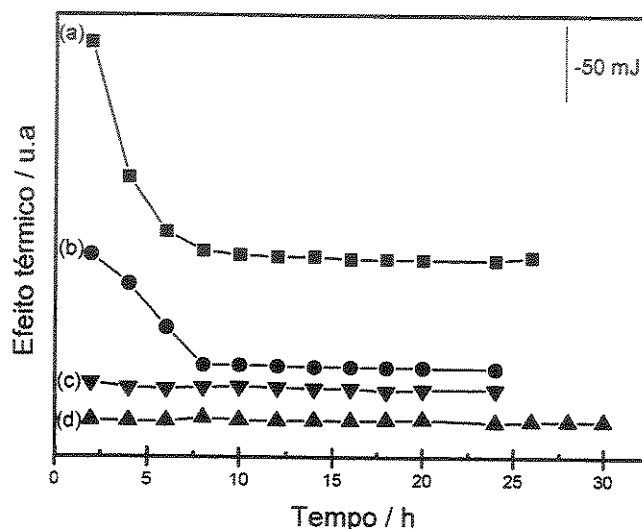


Figura 41: Isotermas com variação de tempo na intercalação da diaminoetano (a); diaminobutano (b); α -picolina (c) e lutidina (d) $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT).

Como pode ser observado na Figura 42, que apresenta os resultados de tempo de saturação do FAT, quando intercalado com as alquildiaminas e aminas aromáticas, o comportamento das curvas são os mesmos que em FFT com 10 h para intercalação das alquildiaminas, concluindo-se que as aminas aromáticas também não são intercaladas nesse composto. As curvas das aminas aromáticas, com este composto, podem ser constatadas no Apêndice V.

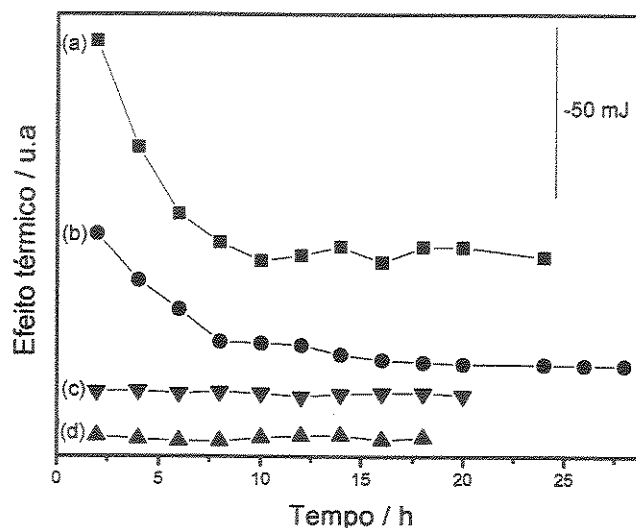


Figura 42: Isotermas com variação de tempo na intercalação da diâminoetano (a); diâminobutano (b); α-picolina (c) e lutidina (d) 0,50 mol dm⁻³ em solução etanólica em fenilarsonato de titânio (FAT).

É interessante notar que em FFZ, intercalado com as alquildiaminas e aminas aromáticas, como mostra a Figura 43, não se percebe diferença entre as diâminoetano e diâminobutano entre si, assim como também, entre as α-picolina e lutidina. Um tempo de intercalação de, aproximadamente, 5 h é suficiente para uma completa intercalação desse composto com alquildiaminas. Já as aminas aromáticas não são intercaladas, fato constatado pela ausência de um efeito térmico significativo e os dados podem ser acompanhados no Apêndice VI.

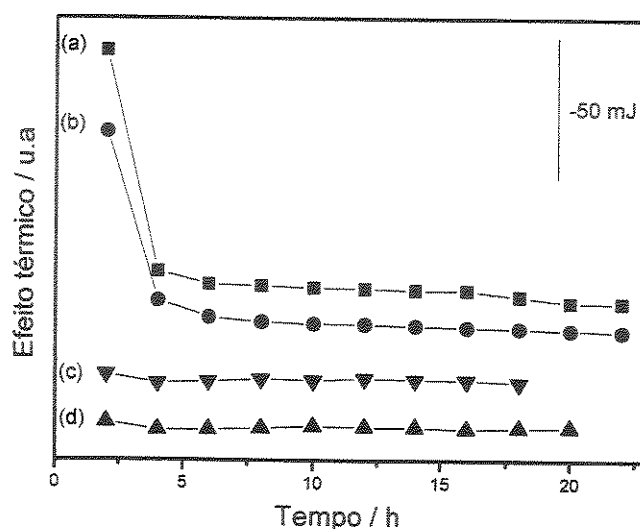


Figura 43: Isotermas com variação de tempo na intercalação da diâminoetano (a); diâminobutano (b); α -picolina (c) e lutidina (d) $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica em fenilfosfonato de zircônio (FFZ).

Como nas aminas aromáticas, nos três compostos pesquisados não se obteve resultados significativos, ou seja, o estudo com aminas aromáticas não produziram a reação de intercalação, desta forma, a pesquisa com tais aminas não alcançou o sucesso, pois não foi possível extrair qualquer outra informação. Por isso, os dados seguintes são referentes apenas as alquilmonoaminas e as alquildiaminas.

5.5.3. Isotermas de concentração das alquilmonoaminas

A Figura 44 mostra as isotermas de concentração obtidas pelo método de batelada da metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil- e heptilaminas intercaladas em FFT. Dos dados coletados, através da titulação do sobrenadante, observa-se que o composto intercalou no máximo $1,65 \text{ mmol g}^{-1}$, pois nesse ponto não ocorre mais variação, significando que ocorreu saturação do composto, mostrando também que a matriz tem preferência pela metilamina [79]. Porém, é observado que depois da etilamina a ordem

de intercalação não é obedecida, notando-se um comportamento aleatório, devido à dificuldade normal na entrada das aminas maiores no composto e, no caso particular, o grupo fenila pode estar impedindo uma maior mobilidade dessas aminas. Através dessas isotermas, observa-se um aumento do número de moles fixos (N_f) com a concentração do sobrenadante (C_s) para cada amina.

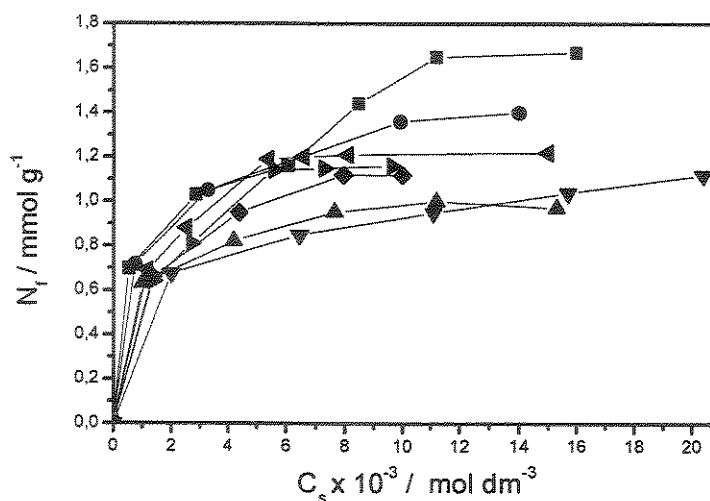


Figura 44: Isotermas de concentração na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►) 0,50 mol dm⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de titânio (FFT).

Na Figura 45, que trata do FAT, observa-se que a butilamina foi intercalada com 1,88 mmol g⁻¹, cujo valor é maior do que nas outras aminas. É constatado que todas as moléculas intercalantes têm comportamento semelhante e que o FAT consegue, de uma forma geral, intercalar mais que o FFT e FFZ. Talvez devido a essa maior intercalação é que o tempo tenha sido um pouco maior para se atingir a saturação, como foi mostrado na Figura 42.

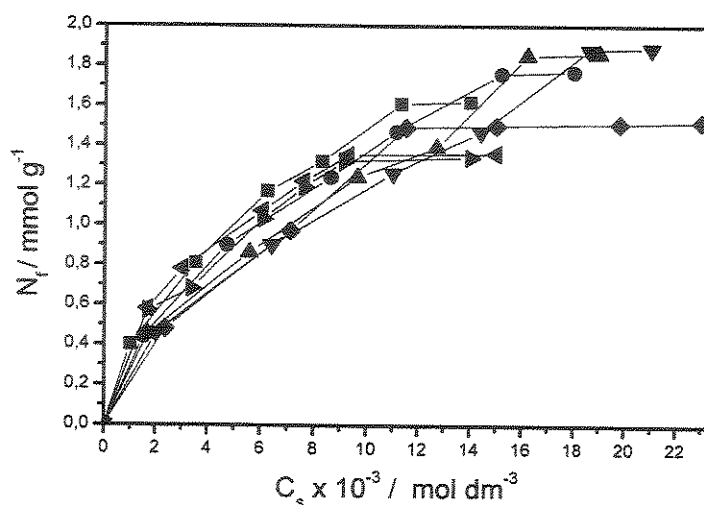


Figura 45: Isotermas de concentração na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►) $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica em fenilarsonato de titânio (FAT).

Como pode ser visto na Figura 46, o FFZ intercalou no máximo $0,42 \text{ mmol g}^{-1}$ com a heptilamina, valor bem menor que o atingido no FFT e FAT. Neste composto, também não se observou uma seqüência de intercalação, muito pelo contrário, as amins de cadeia maiores conseguiram se fixar mais, ou seja, uma completa desordem de intercalação das amins nessa matriz. Porém, um tempo de apenas 5 h foi suficiente para atingir a saturação, o que revela uma baixa intercalação. É importante observar que a seqüência em distância interplanar segue a ordem $\text{FAT} > \text{FFT} > \text{FFZ}$ e a seqüência que esses compostos atingiram em número de moles fixos da amina foi a mesma $\text{FAT} > \text{FFT} > \text{FFZ}$. Fato este, onde se pode concluir que uma maior distância interplanar também pode contribuir, nesse caso, para uma maior intercalação.

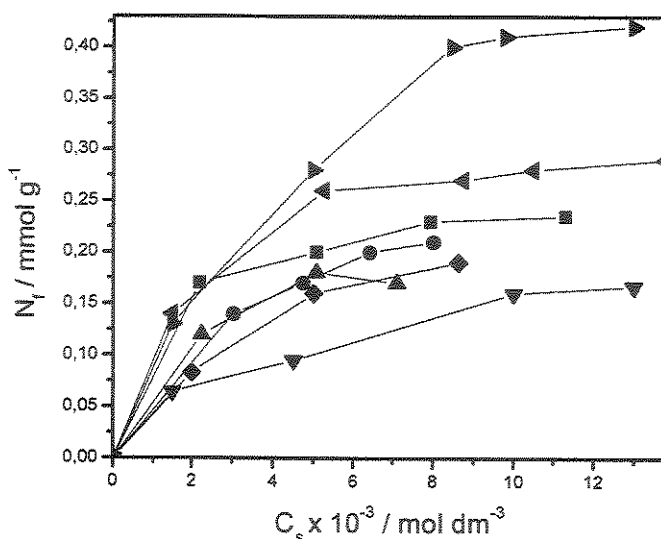


Figura 46: Isotermas de concentração na intercalação de metil- (■); etil- (●); propil- (▲); butil- (▼); pentil- (◆); hexil- (◄) e heptilaminas (►) 0,50 mol dm⁻³ em solução etanólica em fenilfosfonato de zircônio (FFZ).

5.5.4. Isotermas de concentração das alquildiaminas

Nas alquildiaminas, como mostra a Figura 47, observa-se uma intercalação de 2,3 mmol g⁻¹ em FFT, ou seja, a diaminoetano é intercalada um pouco mais que a diaminobutano. O decréscimo na quantidade de alquildiamina intercalada, com aumento da cadeia, pode estar relacionado com o próprio tamanho da cadeia, pois, como é de se esperar, alquildiaminas maiores têm menos liberdade em se difundirem no espaço interlamelar [55]. Porém, de um modo geral, as alquildiaminas fixam-se mais que as alquilmonoaminas nos compostos pesquisados, quando era esperada, teoricamente, uma menor intercalação nas primeiras. Pois, em considerando que as aminas interagem com os centros ácidos do composto como o titânio cujo valor é 2,48 mmol g⁻¹, as alquildiaminas atingiram quase que a totalidade dos sítios disponíveis. Considera-se que uma alquilmonoamina interage com um sítio livre e que uma alquildiamina interage com dois sítios livres e, supondo que todos os sítios são

ocupados, teoricamente tem-se duas vezes mais moléculas de alquilmonoamina, interagindo nos compostos, que as alquildiaminas.

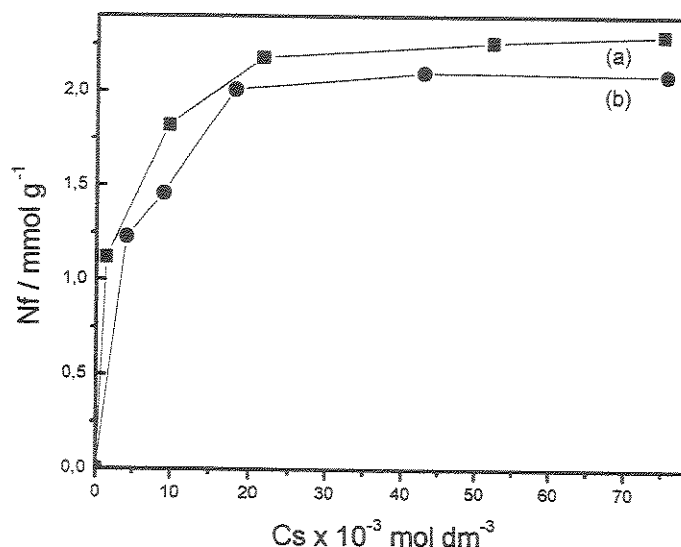


Figura 47: Isotermas de concentração na intercalação da diaminoetano (a) e diaminobutano (b), em fenilfosfonato de titânio (FFT) $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica, sendo apresentados o número de moles intercalados (N_f) versus a concentração do sobrenadante (C_s).

O composto lamelar FAT, quando intercalado com as alquildiaminas, mostra as isotermas na Figura 48. Observa-se um comportamento semelhante ao encontrado no FFT, só que, a diferença de intercalação nas duas aminas é maior. Esse composto conseguiu intercalar $2,13 \text{ mmol g}^{-1}$ com a diaminoetano, valor muito próximo do encontrado no FFT. A quantidade de centros ácidos (titânio) é $2,36 \text{ mmol g}^{-1}$, então, as alquildiaminas atingiram, também nesse composto, a saturação quase total, quando se considera o titânio o centro ácido receptor de bases.

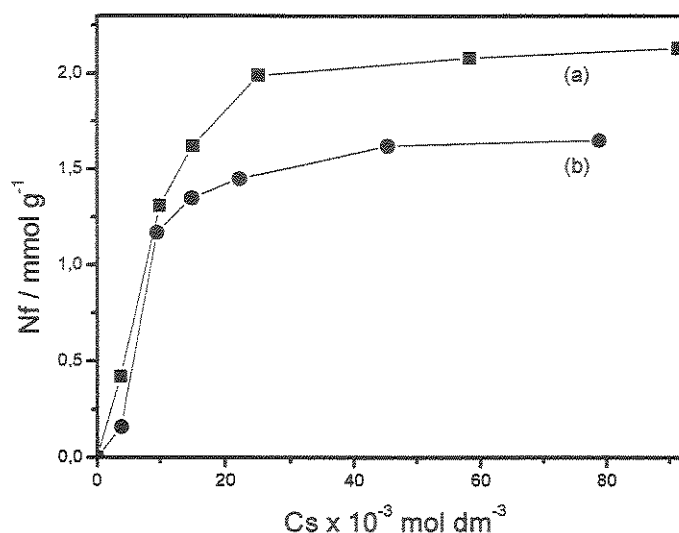


Figura 48: Isotermas de concentração na intercalação da diaminoetano (a) e diaminobutano (b), em fenilarsonato de titânio (FAT) $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica, sendo apresentados o número de moles intercalados (N_f) versus a concentração do sobrenadante (C_s).

Como aconteceu com as alquilmonoaminas em FFZ, as alquildiaminas fixaram-se menos nesse composto também, como mostra a Figura 49. O composto atingiu $1,43 \text{ mmol g}^{-1}$ com a diaminoetano e a diferença de intercalação entre essa e a diaminobutano já é bem maior que no FFT e FAT. Mais uma vez, observa-se que o composto de menor distância interplanar e menor área intercala menos que aqueles com distância interplanar maior.

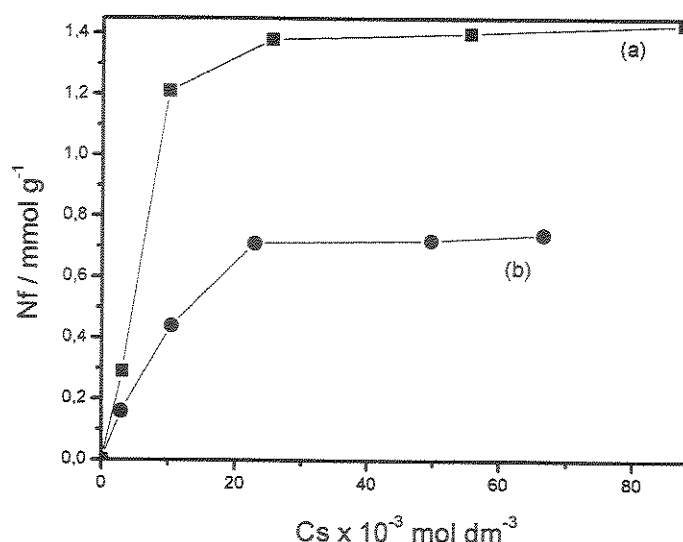


Figura 49: Isotermas de concentração na intercalação da diaminobutano (a) e diaminobutano (b), em fenilfosfonato de zircônio (FFZ) $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica, sendo apresentados o número de moles intercalados (N_f) versus a concentração do sobrenadante (C_s).

5.6. Análise de superfície e porosidade (ASAP)

O composto lamelar FFT apresentou alta área superficial de $229,6 \pm 4,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, obtida pela equação BET (S_{BET}). Esse alto valor deve-se, provavelmente, à lenta oxidação do Ti (III), pois o modo de preparação do material afeta sua textura e área e, que depois de intercalado com butilamina $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em solução etanólica, manteve praticamente a mesma área $228,6 \pm 10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Uma área superficial alta é vantajosa, pois aumenta a superfície de contato da matriz com a amina, ou seja, a intercalação é proporcional à área [73]. Por outro lado, esperava-se que a área diminuísse com a entrada da amina, como já observado em outros trabalhos [92]. O FAT apresentou uma área de $129,6 \pm 5,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, menor que a do seu composto isoestrutural anterior, mas considerada uma alta área superficial também, e depois de intercalado nas mesmas condições que o FFT, teve uma diminuição para $113,3 \pm 4,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [93]. Essa diminuição de área é esperada e pode ser devido ao modo como as aminas estão intercaladas na

superfície do composto. Fato que pode ser ilustrado quando a molécula intercalante encontra-se inclinada em relação ao plano inorgânico, dificultando a adsorção do nitrogênio gasoso na superfície. Um fato interessante é que o FFZ foi sintetizado com uma área de $42 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, bem menor que a do FFT e FAT e normalmente os compostos mais cristalinos têm área pequena [28] e é possível observar nos difratogramas de raios X da Figura 18 que o FFZ é mais cristalino que os demais. Essa menor área pode justificar a baixa intercalação, observada pelas várias técnicas utilizadas, em comparação aos outros compostos, pois a intercalação só é significativa, quando o sólido apresenta uma elevada superfície. Depois de intercalado, a área desse composto aumentou para $52,5 \pm 3,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, talvez devido a um conseqüente aumento do espaço interlamelar, dando assim, condição para aumentar a entrada de nitrogênio na superfície do composto. Esses resultados podem ser conferidos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados de área específica (A) determinada por BET e volume de poros (V_P) em fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e fenilfosfonato de zircônio (FFZ) e desses compostos intercalados com butilamina $0,50 \text{ mol dm}^3$ em solução etanólica.

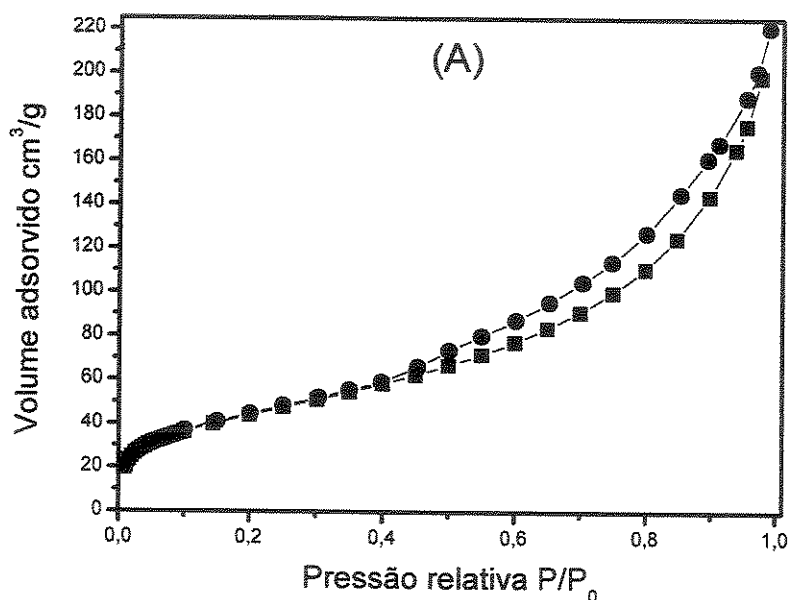
Amostra	A / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	V_P / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
FFT	$229,6 \pm 4,6$	0,342
FFT + Butilamina	$228,6 \pm 10,6$	0,324
FAT	$129,6 \pm 5,2$	0,183
FAT + Butilamina	$113,3 \pm 4,4$	0,026
FFZ	$42,0 \pm 0,2$	0,441
FFZ + Butilamina	$52,5 \pm 3,3$	0,422

É importante salientar que a intenção era obter área de todos os compostos intercalados com todas as aminas estudadas, porém isso não foi possível devido a pequenas massas utilizadas na intercalação, pois essa análise exige massas maiores e, também, devido a dificuldades técnicas na realização dessas medidas.

As Figuras 50-52 mostram, respectivamente, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do FFT, FAT e FFZ e desses compostos intercalados com aminas. As isotermas apresentam duas inflexões, a primeira entre $P/P_0=0$ e $P/P_0=0,05$ devido à formação de uma monocamada de gás adsorvido e a segunda entre $P/P_0=0,1$ e

$P/P_0=0,9$ devido ao preenchimento de gás condensado em mesoporos, seguido de uma condensação de nitrogênio na superfície externa entre as partículas do pó denominados macroporos. Os mesoporos têm largura entre 2 e 50 nm [96] e podem ser caracterizados por condensação de nitrogênio, mostrando histereses em média e alta pressão. Na Figura 50 (A) e (B), as formas das isotermas se correspondem com o tipo H3 e H2, respectivamente, da classificação BDDT [73]. Na Figura 51 (A), a forma da isoterma se corresponde com o tipo H2 e em B não se observa histerese, assim como na Figura 52 tanto em (A) quanto em (B).

Em relação ao diâmetro médio dos poros, apresentados também na Tabela 6, percebe-se que os valores são menores nos materiais intercalados, indicando que a presença das aminas contraiu os volumes dos poros, isto porque, a amina pode provocar uma obstrução no acesso do nitrogênio a todos os poros.



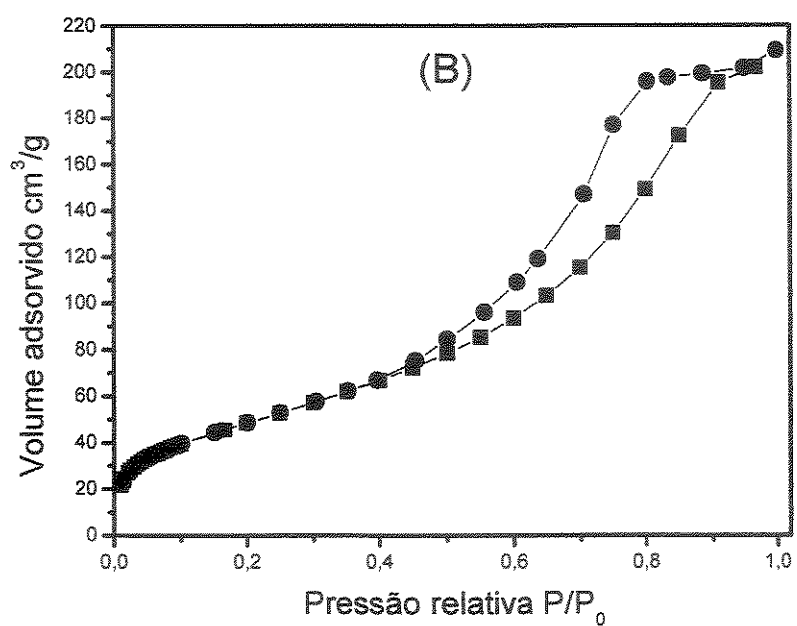


Figura 50: Isotermas de adsorção(■)/dessorção(●) de nitrogênio gasoso em fenilfosfonato de titânio (FFT-A) e em fenilfosfonato de titânio com butilamina (B).

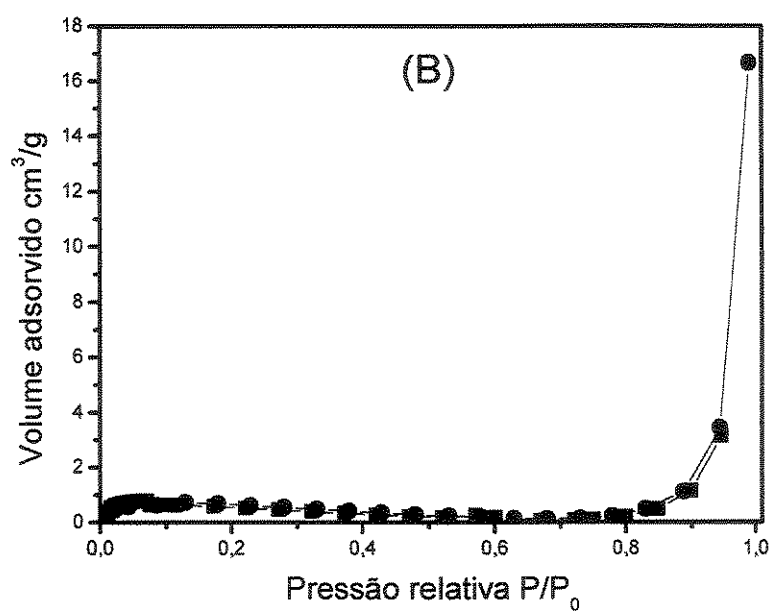


Figura 51: Isotermas de adsorção(■)/dessorção(●) de nitrogênio gasoso em fenilarsonato de titânio (FAT-A) e em fenilarsonato de titânio com butilamina (B).

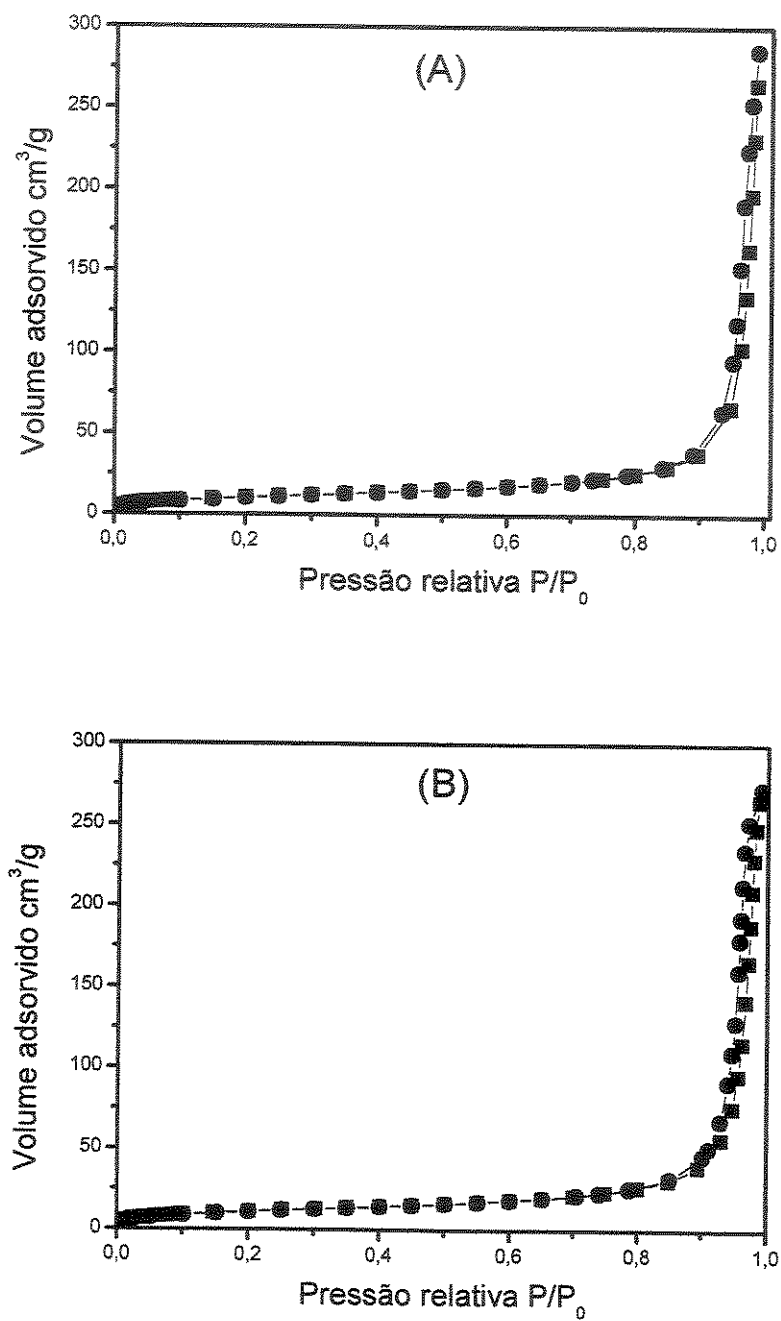


Figura 52: Isotermas de adsorção(■)/dessorção(●) de nitrogênio gasoso em fenilfosfonato de zircônio (FFZ-A) e em fenilfosfonato de zircônio com butilamina (B).

5.7. Calorimetria

Todos os dados termoquímicos dos compostos cristalinos lamelares FFT, FAT e FFZ, mostrados nas Tabelas 7-9, respectivamente, foram obtidos em um Instrumento Microcalorimétrico Isotérmico por meio de titulações, como já descrito na parte experimental. A técnica calorimétrica é usada como um método direto para se obter a variação de entalpia, cujo modelo de cálculo permite a obtenção da constante de equilíbrio. Com estes valores termodinâmicos, pôde-se calcular a variação de energia livre e a variação de entropia encontrados na intercalação das aminas. Os efeitos térmicos exotérmicos obtidos com a entalpia representam a interação das bases empregadas com as matrizes, para uma melhor compreensão dos processos interativos. Como é possível observar nas Tabelas 7-9, a seqüência dos valores de variação de entalpia de todas as aminas em uma matriz são exotérmicos e não obedecem a uma ordem bem definida, quanto ao aumento da cadeia alifática [76]. Estes dados são concordantes com as isotermas obtidas através do processo de batelada, situação em que não foi observada também a mesma seqüência esperada com o número de moles fixos, como mostram as Figuras 44, 45 e 46.

Se o leitor observar com cuidado, as isotermas potências versus tempo, com os respectivos efeitos térmicos, encontradas nos Apêndices I, II e III do FFT, FAT e FFZ, que são mostradas no final desse trabalho, isotermas estas primárias a todos os dados obtidos, verá que os efeitos térmicos do FFT, FAT e FFZ em contato com as aminas não obedecem a uma ordem bem definida. Por exemplo, no FFT, como mostrado no Apêndice I, os efeitos térmicos encontrados na primeira adição das aminas, quando se aumenta a cadeia, sempre se considerando da metil- a heptilamina e as diaminas, não segue uma ordem lógica como pode ser observado nesses números: -239, -159, -181, -155, -109, -170, -179, -158, -83 mJ. No FAT, Apêndice II, a seqüência é também aleatória como segue: -245, -141, -138, -145, -126, -191, -183, -69, -41 mJ. No FFZ, Apêndice III, observa-se a seqüência aleatória -238, -105, -93, -43, -57, -103, -98, -92, -73 mJ.

Ainda, observando os Apêndices, de um modo geral, percebe-se que os efeitos térmicos do FFT e FAT são mais pronunciados e próximos entre si, comparando-se

com os valores menores no FFZ, o que concorda com os valores pequenos de área superficial e de intercalação encontrados para este composto.

Esses resultados nos indicam que o FFT e FAT são mais favoráveis à intercalação de aminas. Da mesma forma, os valores das entalpias específicas dos processos interativos ($\Delta_{int}h$) não seguem uma ordem linear com o aumento da cadeia carbônica e esses valores seguem a ordem dos compostos $FFT > FAT > FFZ$, ou seja, enfatizando, o composto com menor área obteve a menor entalpia específica, como pode ser visto na segunda coluna das Tabelas 7-9.

É possível observar que, de uma forma geral, sem levar em consideração o aumento da cadeia alifática, os valores de entalpia do FFT são um pouco maiores que no FAT e menores que no FFZ, principalmente, nas primeiras aminas estudadas. Isto significa que há um ligeiro favorecimento entálpico quando da interação amina-FFT em relação amina-FAT. Em FAT e FFZ as variações entálpicas são linearmente correlacionadas com o número de carbono das diaminas [55].

Acredita-se que interferências da amina no espaço interlamelar desses compostos, causadas talvez pelo volumoso grupo fenila e pelo próprio aumento da cadeia, que assume um arranjo mais complexo, contribuam para uma não ordenação dos valores encontrados.

Como todos os valores de variação de entalpia calculados nesse trabalho foram menores que 200 kJ mol^{-1} , considera-se que esteja havendo uma interação física da amina na superfície dos compostos.

Os valores da energia livre dos sistemas foram negativos, indicando que a reação entre os compostos e as aminas é energeticamente favorecida. Também é observado que esses valores não seguem uma sequência, em um mesmo composto, como acontece com a variação de entalpia e são muito próximos entre si, com pequena flutuação. Mas essa energia é só um pouco maior em FFT, indicando que nesses sistemas não há um mais espontâneo que o outro.

Da mesma forma, a maioria dos valores positivos de entropia, calculados através dos valores de variação de entalpia e energia livre, também indica um favorecimento do sistema durante o efeito interativo. Esses valores positivos devem-se à substituição das moléculas do solvente ligados à matriz inorgânica ou mesmo às moléculas do solvente

ligadas às moléculas convidadas, que são liberadas ao meio após a intercalação, aumentando-se assim a entropia do sistema. No caso contrário, em que acontece a diminuição de entropia, o processo de intercalação passa a ordenar o sistema. Alguns valores negativos de variação de entropia no FFZ parecem ser compensados pelos valores entálpicos mais favoráveis [86].

A interpretação dos dados calorimétricos para as interações que ocorrem na interface sólido/solução do sistema heterogêneo é bastante complexa, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para a energética dos processos envolvidos [97].

Tabela 7: Dados termoquímicos de intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em solução etanólica 0,50 mol dm⁻³ em fenilfosfonato de titânio (FFT) a 298,15 ± 0,02 K.

R-NH ₂	-Δ _{int} h/ Jg ⁻¹	N _t / mmol g ⁻¹	N _s / mmol g ⁻¹	-ΔH ^o _m / kJ mol ⁻¹	K x 10 ⁴	ln K	-ΔG ^o _m / kJ mol ⁻¹	ΔS ^o _m / J K ⁻¹ mol ⁻¹
CH ₃ -	26,72	1,65±0,05	1,65±0,03	16,19±0,22	8,01	11,29	28,0±0,1	40±1
CH ₃ -CH ₂ -	25,46	1,36±0,04	1,36±0,03	18,72±0,19	11,90	11,69	29,0±0,3	34±2
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	23,72	1,00±0,01	1,00±0,01	23,72±0,24	13,50	11,81	29,3±0,1	19±1
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	20,50	1,12±0,02	1,12±0,03	18,31±0,22	5,84	10,97	27,2±0,5	30±1
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -	11,78	1,12±0,02	1,28±0,02	9,20±0,16	16,70	12,02	29,8±0,6	69±1
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -	21,06	1,59±0,03	2,07±0,05	10,17±0,10	15,70	11,96	29,7±0,5	65±1
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -	23,02	1,23±0,03	1,52±0,01	15,14±0,30	9,64	11,48	28,5±0,4	45±1
H ₂ N(CH ₂) ₂ -	23,93	2,30±0,06	2,33±0,09	10,27±1,40	21,90	12,30	30,5±0,1	67±2
H ₂ N(CH ₂) ₄ -	20,38	2,09±0,08	2,15±0,08	9,48±1,50	7,60	11,24	27,9±0,1	61±1

Tabela 8: Dados termoquímicos de intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em solução etanólica 0,50 mol dm⁻³ em fenilarsonato de titânio (FAT) a 298,15±0,02 K.

R-NH ₂	-Δ _{int} h/ Jg ⁻¹	N _f / mmol g ⁻¹	N _s / mmol g ⁻¹	-ΔH / kJ mol ⁻¹	K x 10 ⁴	ln K	-ΔG / kJ mol ⁻¹	ΔS / J K ⁻¹ mol ⁻¹
CH ₃ -	14,78	1,61±0,01	1,61±0,01	9,18±0,07	5,66	10,94	27,1±0,2	60±1
CH ₃ -CH ₂ -	21,29	1,76±0,01	1,76±0,01	12,10±0,20	1,53	9,63	23,9±0,4	40±1
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	14,08	1,85±0,01	1,85±0,01	7,61±0,02	7,40	11,21	27,8±0,1	68±1
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	12,93	1,88±0,01	1,88±0,01	6,88±0,01	8,48	11,35	28,1±0,1	71±1
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -	14,40	1,52±0,01	1,52±0,01	9,47±0,03	1,89	9,85	24,4±0,3	50±1
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -	17,47	1,36±0,01	1,36±0,01	12,84±0,10	39,00	12,87	31,9±0,1	63±1
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -	19,81	1,34±0,01	1,34±0,01	14,78±0,10	13,30	11,80	29,3±0,1	48±1
H ₂ N(CH ₂) ₂ -	8,47	2,30±0,01	2,31±0,01	3,66±0,30	2,77	10,23	25,3±0,2	72±1
H ₂ N(CH ₂) ₄ -	21,96	1,65±0,01	2,01±0,01	10,92±1,50	20,80	12,24	18,9±0,1	27±1

Tabela 9: Dados termoquímicos de intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em solução etanólica a 0,50 mol dm⁻³ em fenilfosfonato de zircônio (FFZ) a 298, 15±0,02 K.

R-NH ₂	$-\Delta_{\text{int}h} / \text{Jg}^{-1}$	$N_r / \text{mmol g}^{-1}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$K \times 10^4$	$\ln K$	$-\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CH ₃ -	9,84	0,23±0,01	0,24±0,01	41,00±1,00	1,70	9,74	24,1±0,5	-56±1
CH ₃ -CH ₂ -	6,99	0,21±0,01	0,21±0,01	33,28±0,50	39,00	12,87	31,9±0,1	-5±1
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	6,19	0,17±0,01	0,18±0,01	34,40±0,80	10,40	11,55	28,6±0,2	-19±1
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	1,97	0,17±0,01	0,19±0,01	10,40±0,40	2,58	10,16	25,2±0,1	50±1
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -	2,61	0,19±0,01	0,21±0,01	12,40±0,42	3,81	10,55	26,2±0,1	46±1
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -	4,82	0,29±0,01	0,30±0,01	16,10±0,08	9,40	11,45	27,3±0,3	37±4
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -	4,33	0,42±0,01	0,62±0,01	7,00±0,04	49,60	13,11	30,2±0,1	78±1
H ₂ N(CH ₂) ₂ -	4,49	1,43±0,04	1,51±0,03	2,97±0,01	77,00	13,55	33,6±0,5	102±1
H ₂ N(CH ₂) ₄ -	13,11	0,74±0,2	0,80±0,02	16,39±0,02	3,80	10,54	26,1±0,1	33±2

5.8. Difratometria de raios X

Através da difração de raios X é possível acompanhar uma reação de intercalação, monitorando se há variação ou não na distância interplanar, quando da entrada da amina.

Como ocorre com a grande maioria dos compostos lamelares, em FFT o processo de intercalação não afetou a estrutura inorgânica original, este fato é constatado pelos difratogramas na Figura 53, em que para a matriz original (a) e quando intercalada com heptilamina (b), diaminoetano (c) e diaminobutano (d) são similares.

Este composto cristalino lamelar apresentou uma distância interplanar de 1503 pm em $2\theta = 5,90^\circ$, cujo valor está bem próximo ao encontrado na literatura [1,73] e atingiu 1519 pm em $2\theta = 5,84^\circ$ na intercalação com a heptilamina, resultando em um aumento interplanar pouco significativo de 16 pm, como pode ser comprovado pelo destaque no difratograma de 4 a 10° , visto na Figura 54, pois sem o destaque no pico que caracteriza a expansão lamelar, os compostos de intercalação de aminas são análogos à matriz.

Nota-se, pelos dados, que houve uma pequena variação interplanar com o estudo das aminas de cadeias maiores como a heptilamina. Esses resultados diferem de um processo normal de intercalação, em que a amina é inserida na região interlamelar, causando um aumento significativo na distância interplanar [55].

O esperado é que realmente as distâncias através da entrada de aminas maiores aumentassem, isto porque a expansão lamelar só foi observada para a pentilamina e aminas de cadeia maiores, cuja distância da cadeia ultrapassa o valor do grupo fenila [60,67] e esses valores podem ser comprovados na parte experimental deste trabalho.

Nota-se que, quando essa matriz é intercalada com as alquildiaminas, os difratogramas apresentam as reflexões em baixo ângulo, característico de sólido lamelar, bem mais definidas [66]. Essa reação de intercalação favoreceu a ordenação dos materiais com o aparecimento de um novo plano basal em ângulos altos em $2\theta = 7,38^\circ$ e $7,74^\circ$, o que confere um valor de distância de 1202 e 1142 pm, em diaminoetano (c) e diaminobutano (d), respectivamente, provavelmente devido à intercalação em

monocamadas. Nestes casos, a intercalação das alquildiaminas favoreceu a ordenação do material.

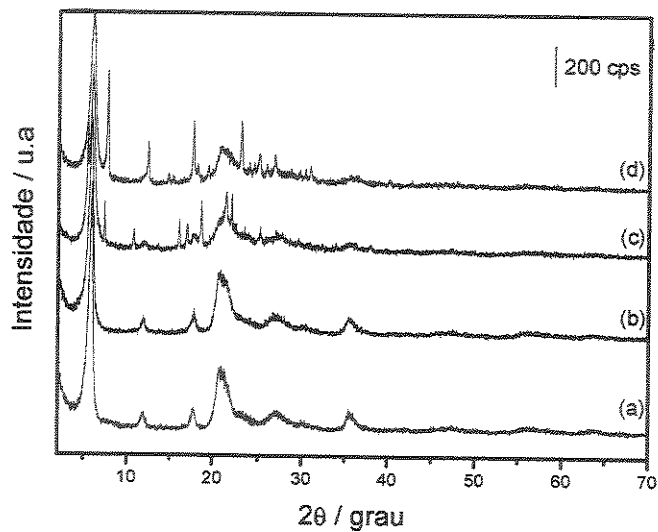


Figura 53: Difratomogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).

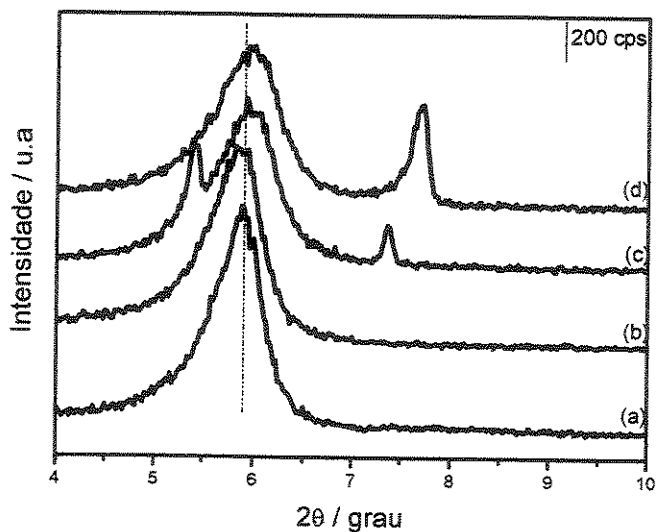
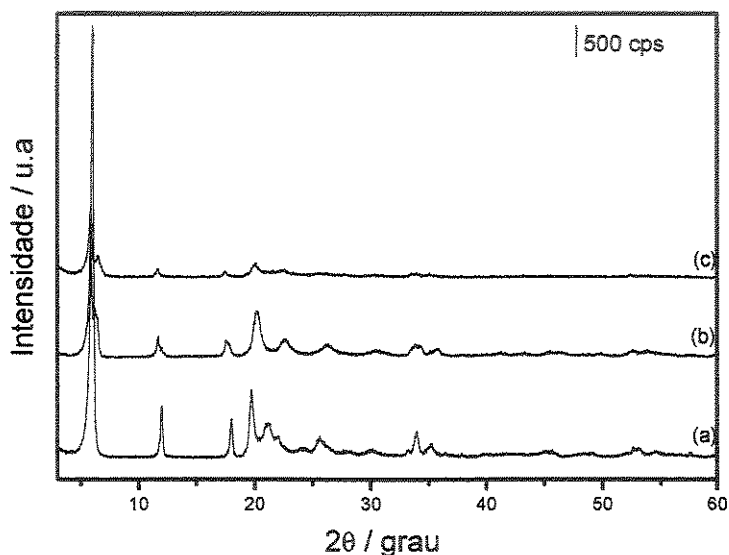


Figura 54: Difratomogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d), em destaque de 4-10°.

Através dos difratogramas de raios X com variação de temperatura, no composto FFT, mostrados na Figura 55, observa-se que até 673 K (b) a estrutura do material é mantida, onde o pico de difração a baixo ângulo, correspondente a um composto lamelar, não sofreu modificação. Porém, em 793 K (c) é observado a diminuição de intensidade dos picos característicos do FFT, o que é atribuído à decomposição do grupo fenila, com perda da estrutura lamelar, a uma temperatura não tão alta [98]. Em temperaturas maiores, observa-se a ausência dos picos o que mostra uma desorganização das lamelas. Este comportamento também pode ser comprovado nos estudos térmicos dos compostos. A Figura 55 apresenta os resultados dos difratogramas do FFT, mas é representativa dos difratogramas do FAT e FFZ.



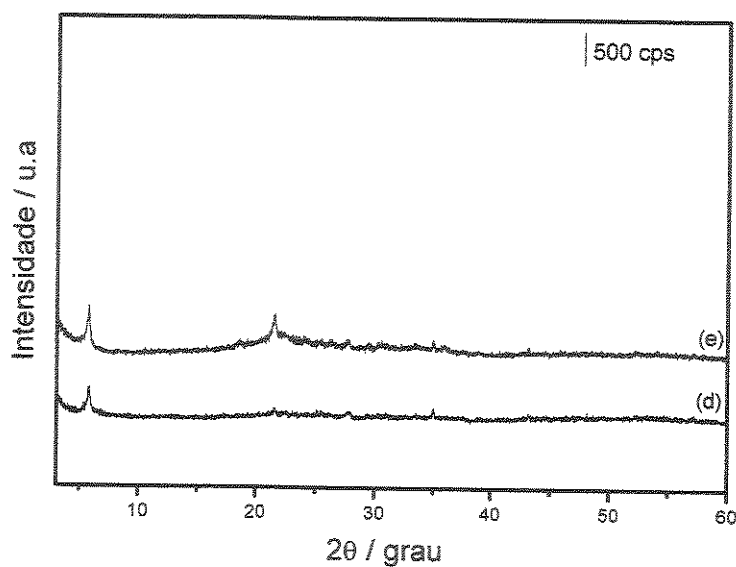


Figura 55: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e com variação de temperatura. Temperatura Ambiente (a), 673 (b); 793 (c); 983 (d) e 1073 K (e).

Em FAT, Figura 56, observa-se que os difratogramas permanecem com os mesmos planos de difração, depois da intercalação, e uma possível identificação da expansão lamelar só será possível, também, destacando-se o pico em menor valor de 2θ , que caracteriza o material lamelar.

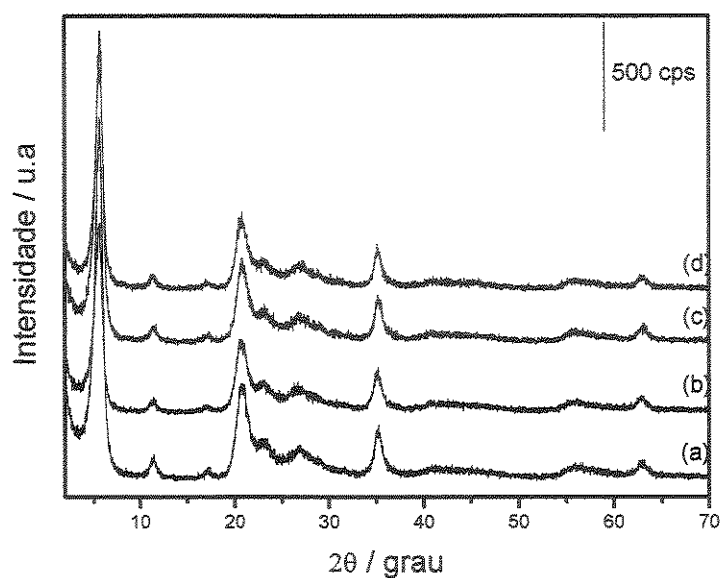


Figura 56: Difrátogramas de raios X do fenilarsonato de titânio (FAT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).

Nos difratogramas em destaque de $4-7^\circ$, na Figura 57, observa-se uma expansão lamelar ainda menor no FAT de que no FFT. Pois, de uma distância 1573 pm em $2\theta = 5,66^\circ$ [74] o FAT passou para 1582 pm em $2\theta = 5,52^\circ$ com um aumento de 9 pm na heptilamina. Nota-se que o pico em menor valor de 2θ do material intercalado com esta amina está um pouco deslocado mais para a esquerda em relação aos intercalados com diaminoetano e diaminobutano, caracterizando, assim, a expansão lamelar.

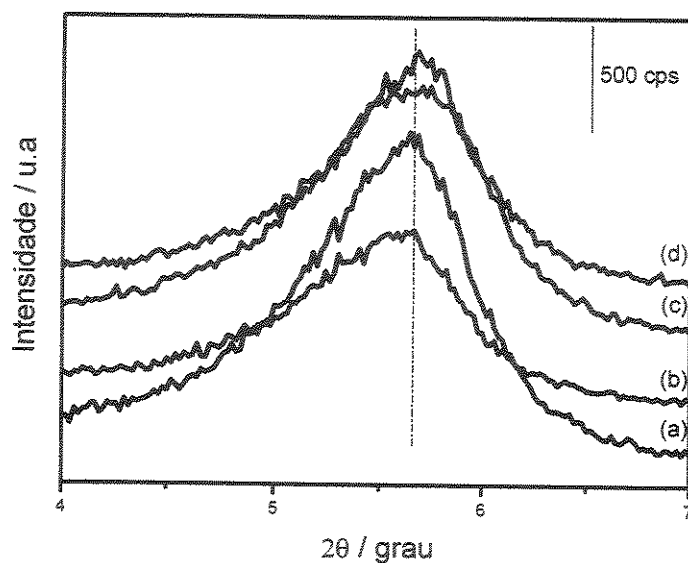


Figura 57: Difratogramas de raios X do fenilarsonato de titânio (FAT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d), em destaque de 4-7°.

Em FFZ, observa-se na Figura 58, que os difratogramas não apresentam mudança na cristalinidade, quando se intercalam as aminas e também fica claro uma maior cristalinidade dessa matriz em relação ao FFT e FAT, destacando-se que o sólido está bem ordenado. É notório que, sem um destaque, também, do pico de difração em menores valores de 2θ não é possível verificar se houve aumento na distância interplanar com a entrada das aminas.

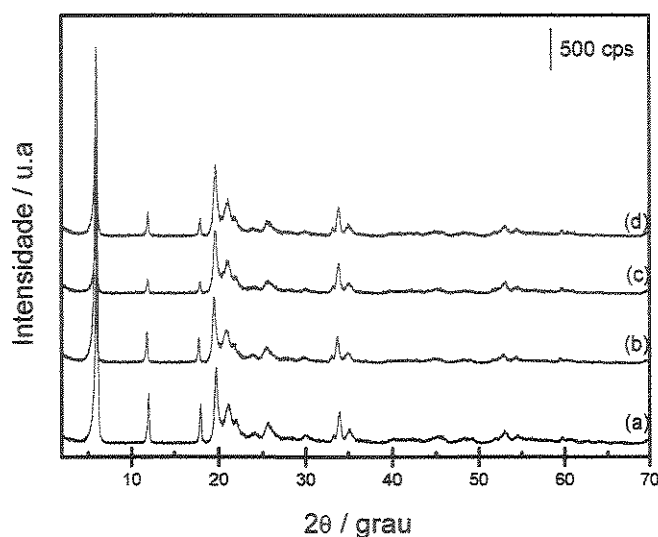


Figura 58: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).

Sem dúvida, na Figura 59, é observada em FFZ uma maior expansão lamelar, quando se intercala heptilamina, em relação ao FFT e FAT. Este composto, com distância original de 1473 pm em $2\theta = 6,04^\circ$ [11,12,28,62,65,91] alcançou 1502 pm em $2\theta = 5,88^\circ$ com um aumento de 29 pm, como visto no destaque de 4-7°. É importante destacar que, quando se intercala as aminas da metil- a hexilamina, não se observa variação interplanar nenhuma [65], por isso, destaca-se apenas a heptilamina, diaminoetano e diaminobutano nos três compostos pesquisados, nas quais é possível observar um pouco melhor essa expansão lamelar.

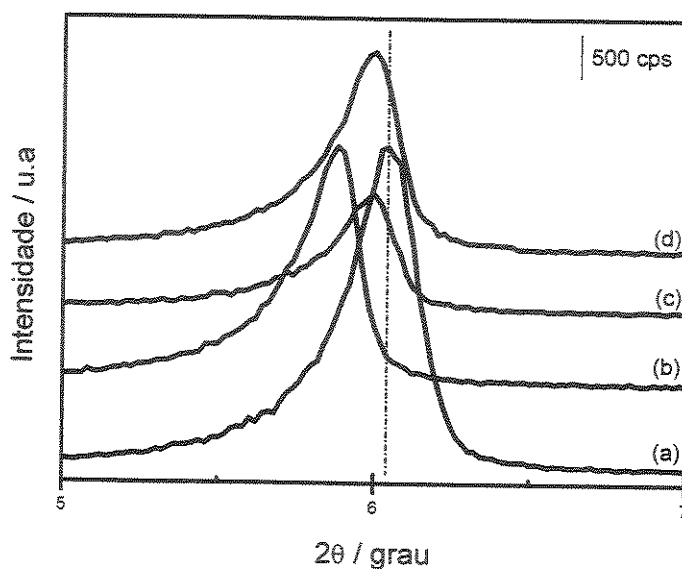


Figura 59: Difrátogramas de raios X do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) intercalado com heptil (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d), em destaque de 5-7°.

5.9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros selecionados nas Figuras 60-62 são representativos dos compostos cristalinos lamelares, quando intercalados com heptilamina, diaminoetano e diaminobutano. Em geral, esses três compostos pesquisados apresentam espectros similares na região do infravermelho, obtendo-se pouca informação estrutural com o uso dessa técnica [59] que foi, então, usada para identificar os grupos funcionais presentes nos sólidos. As atribuições das bandas dos compostos encontram-se nas Tabelas 10-12. Os espectros desses compostos são similares aos fosfatos, cujas bandas foram atribuídas como seguem [67,73]:

Em $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ uma banda larga fraca, devido à umidade superficial, está presente nas matrizes. Essa pode se acumular nas amostras durante a preparação das pastilhas de KBr [67,71,74]. Como os compostos são anidros, logo não deveriam apresentar sinal de O-H, mas esse fato foi comprovado por um tratamento térmico até 353 K e também

pela realização dos espectros em Nujol. Essa região é modificada, nos materiais intercalados, em relação às matrizes, devido à presença de banda N-H das aminas, provocando um alargamento das bandas nessa região [19,60,65,67] que se confirma em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ [67]. Em ~ 2984 a 2824 cm^{-1} são observados os modos vibracionais do C-H da amina [60,67], quando se nota que, nessa região, tanto a intensidade quanto o número dessas bandas aumenta com o aumento na cadeia [67]. Um pico pequeno em $\sim 3047\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao C-H do grupo fenila, é confirmado em $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ por um pico fino e intenso e também por picos em 748 a 690 cm^{-1} [28,59,67,69,71-74] e em $\sim 1147\text{-}1033\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as vibrações associadas com o grupo PO_3 [19,28,67,72-74].

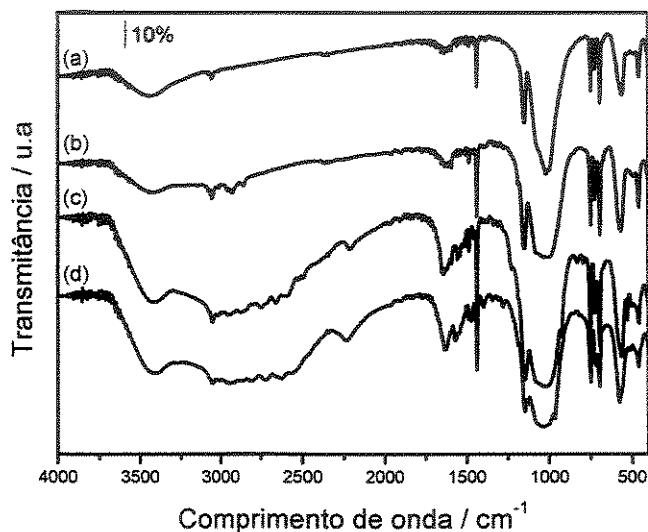


Figura 60: Espectros de absorção na região do infravermelho do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminoetano (c) e diaminobutano (d).

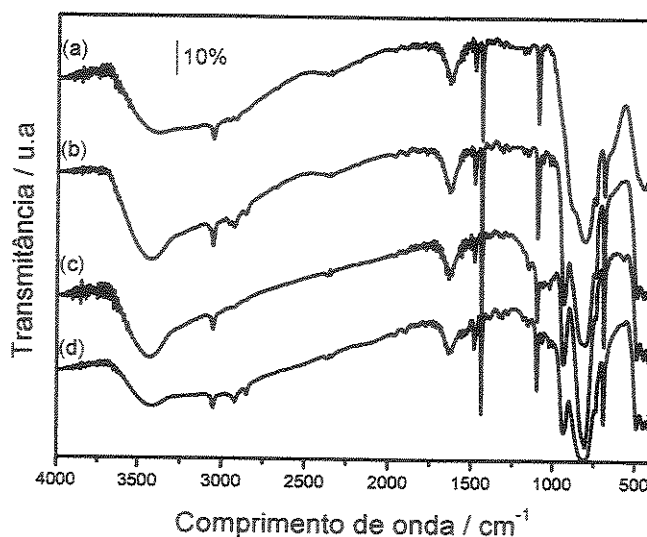


Figura 61: Espectros de absorção na região do infravermelho do fenilarsonato de titânio (FAT-a) intercalado com heptilamina (b); diaminooetano (c) e diaminobutano (d).

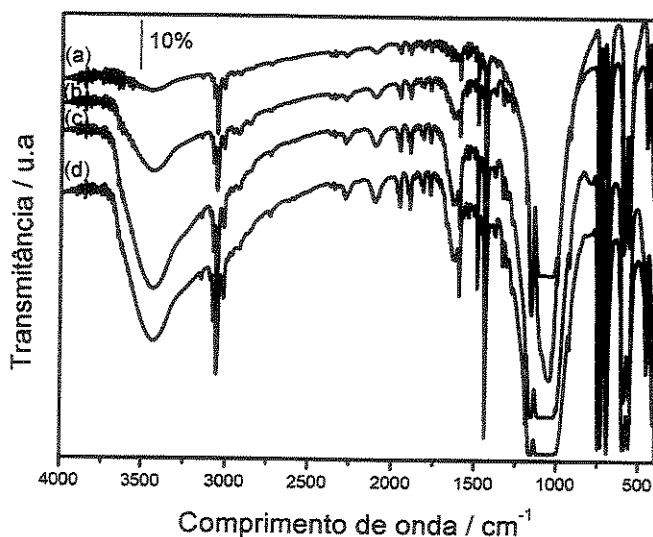


Figura 62: Espectros de absorção na região do infravermelho do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) intercalado com heptilamina (b); diaminooetano (c) e diaminobutano (d).

Tabela 10: Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier em fenilfosfonato de titânio (FFT) e desse composto intercalado com amina.

Composto	Atribuição-Região / cm^{-1}					
	OH	C-H (C_6H_5) ₂	C=C (C_6H_5) ₂	PO ₃	N-H	C-H
$\text{Ti}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$	3670 a	3049, (f)	1430 (Me)	1143,		
	3125, (f)	748 a		1021 (F)	-	-
	1600 (f)	690 (Me)				
$\text{Ti}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 + \text{R-NH}_2$		Similar à	Similar à	Similar à	3680 a	2984 a
		matriz	matriz	matriz	3114, (f)	2392 (f)
					1624 (Me)	

(F) forte; (f) fraco; (Me) médio

Tabela 11: Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier em fenilarsenato de titânio (FAT) e desse composto intercalado com amina.

Composto	Atribuição-Região / cm^{-1}					
	OH	C-H (C_6H_5) ₂	C=C (C_6H_5) ₂	AsO ₃	N-H	C-H
$\text{Ti}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_5)_2$	3686 a	3052, (f)	1440 (F)	1087,		
	3090, (Me)	677 a		940,	-	-
	1624 (f)	450 (Me)		808 (F)		
$\text{Ti}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_5)_2 + \text{R-NH}_2$					3676 a	2984 a
		Similar à	Similar à	Similar	3140	2828 (f)
		matriz	matriz	à	(Me)	
				matriz		

(F) forte; (f) fraco; (Me) médio

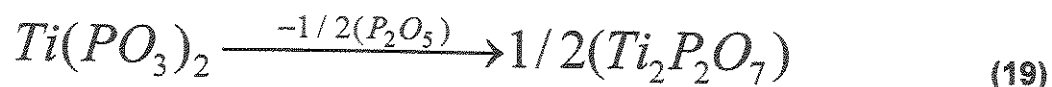
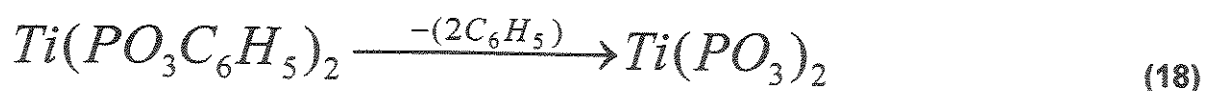
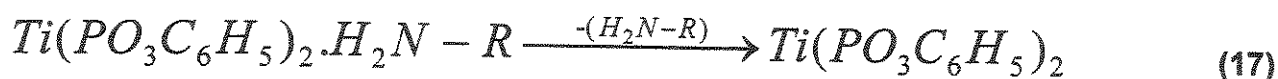
Tabela 12: Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier em fenilfosfonato de zircônio (FFZ) e desse composto intercalado com amina.

Composto	Atribuição-Região / cm ⁻¹					
	OH	C-H (C ₆ H ₅) ₂	C=C (C ₆ H ₅) ₂	PO ₃	N-H	C-H
Zr(O ₃ PC ₆ H ₅) ₂	3686 a	3049,	1430 (F)	1145,		
	3128, (f)	(Me)		1060	-	-
	1624 (f)	756 a		(F)		
Zr(O ₃ PC ₆ H ₅) ₂ + R-NH ₂		463 (F)				
					3733 a	
		Similar à matriz	Similar à matriz	Similar à matriz	3140, (Me) 1624 (f)	não se destaca

(F) forte; (f) fraco; (Me) médio

5.10. Termogravimetria

De uma forma geral, as curvas termogravimétricas do FFT e intercalado com as alquilmonoaminas, mostradas na Figura 63, sugerem a saída da amina seguida da decomposição do grupo fenila [60,68,74,81,86] com formação de um produto estável iniciando em 800 K, o pirofosfato de titânio [59]. As atribuições propostas nas Equações 17-19 são para o FFT, sendo possível também se estabelecer atribuições similares para o FAT e FFZ.



De acordo com a Figura 63, as curvas termogravimétricas do FFT e intercalado com as alquilmonoaminas, têm comportamento de perda do grupo fenila diferente das curvas termogravimétricas dos compostos intercalados com alquildiaminas. Nas curvas das alquilmonoaminas, a decomposição desse grupo ocorre a temperatura mais alta, em relação à curva da matriz (a), cerca de 303 K acima, da metil- a butilamina, condição em que as curvas são praticamente superponíveis e de 373 K acima, da pentil- a heptilamina. Já nas curvas com as alquildiaminas intercaladas, essa decomposição ocorre na mesma faixa de temperatura da matriz. Ainda, observa-se nas curvas de todas as aminas, a formação de compostos não estequiométricos.

Na Tabela 13, observa-se que o percentual calculado de perda de massa do grupo fenila é maior que o experimental, tanto na curva da matriz, quanto nas curvas dos compostos intercalados. Esse comportamento é comum nesses tipos de compostos, devido à combustão incompleta do grupo fenila [70,74]. Por isso, considera-se os dados experimentais bastante satisfatórios.

Nas curvas dos compostos intercalados com alquilmonoaminas, até a butilamina, observa-se um percentual de perda experimental gradativo, porém, a partir da pentilamina essa perda gradativa não mais acontece.

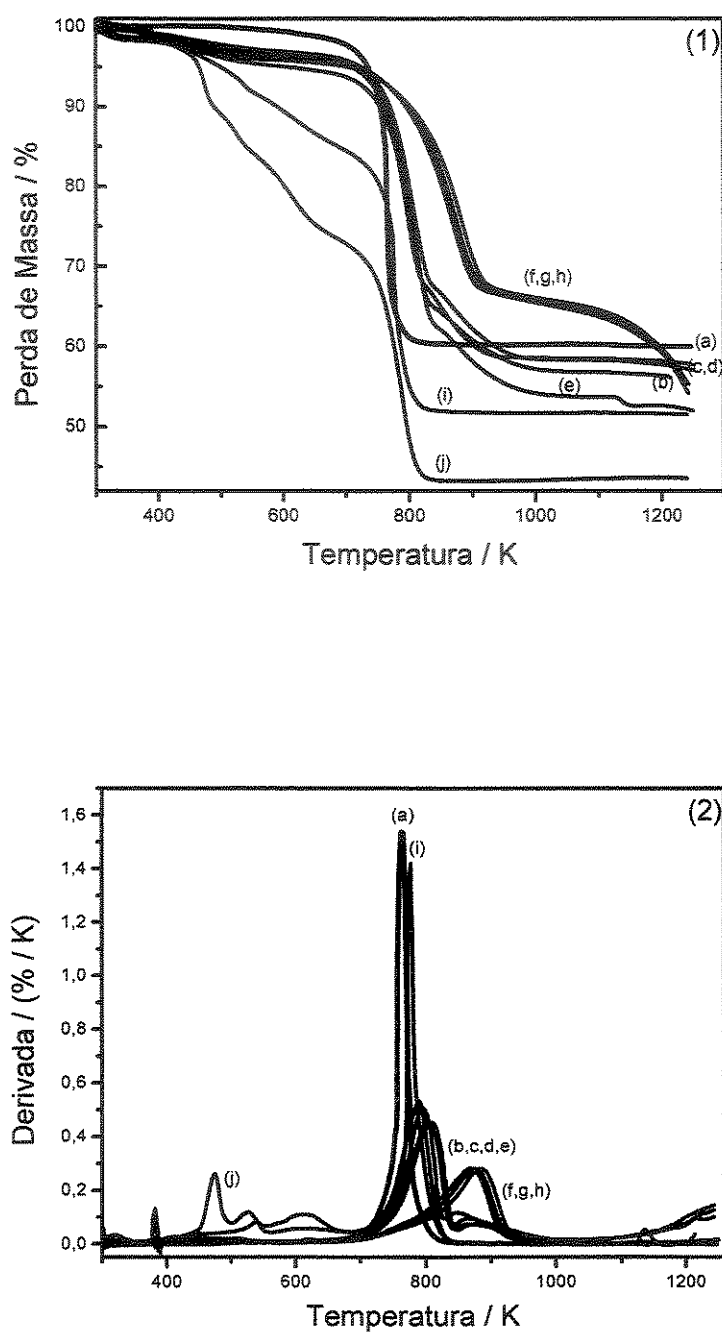


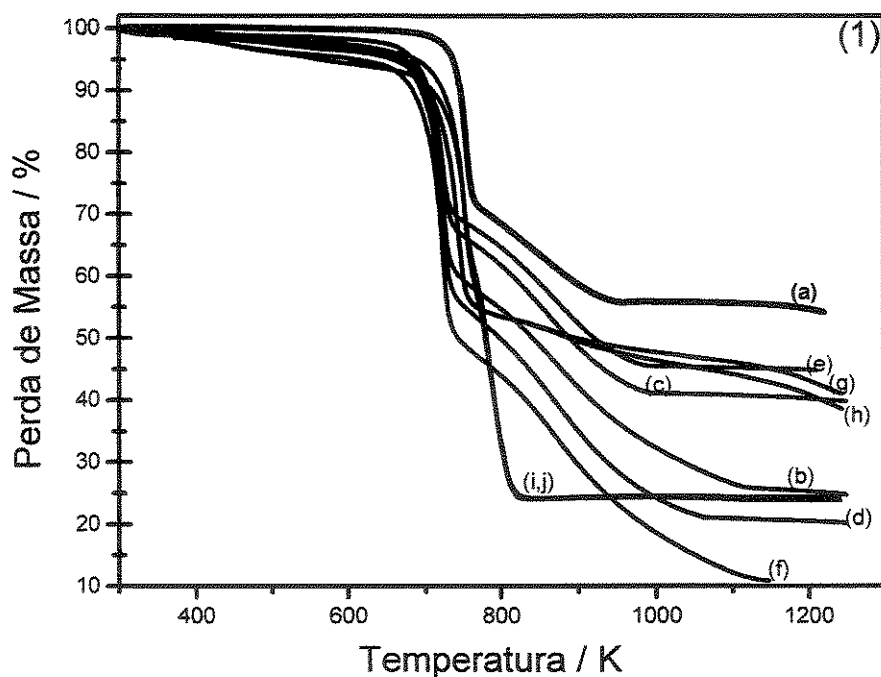
Figura 63: Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) do fenilfosfonato de titânio (FFT-a) e intercalado com as aminas metil- (b); etil- (c); propil- (d); butil- (e); pentil- (f); hexil- (g); heptilamina (h), diaminoetano (i) e diaminobutano (j).

Tabela 13: Resultados das análises das curvas termogravimétricas em fenilfosfonato de titânio (FFT) e intercalado com alquilmonoaminas e alquildiaminas, com a variação de temperatura (ΔT), perda de massa (m) e atribuições (At) calculada (Calc) e experimental (Exp).

Composto	$\Delta T / K$	m / %		At
		Calc	Exp	
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$	670-800	43	38	$(C_6H_5)_2$ TiP_2O_7
	800-1244	-	-	
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + metilamina	300-670	8	3,5	CH_3-NH_2
	670-1000	43	42	$(C_6H_5)_2$
	1000-1250	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + etilamina	300-670	11	3,7	$CH_3-CH_2-NH_2$
	670-980	43	38	$(C_6H_5)_2$
	980-1240	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + propilamina	300-670	14	4,3	$CH_3-(CH_2)_2-NH_2$
	670-930	43	37	$(C_6H_5)_2$
	930-1240	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + butilamina	300-670	17	5,73	$CH_3-(CH_2)_3-NH_2$
	670-990	43	37	$(C_6H_5)_2$
	990-1240	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + pentilamina	300-670	19,5	4,16	$CH_3-(CH_2)_4-NH_2$
	670-910	43	29	$(C_6H_5)_2$
	910-1240	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + hexilamina	300-670	22	4,77	$CH_3-(CH_2)_5-NH_2$
	670-920	43	28	$(C_6H_5)_2$
	920-1240	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + heptilamina	300-670	24	4,48	$CH_3-(CH_2)_6-NH_2$
	670-990	43	29	$(C_6H_5)_2$
	990-1240	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + diaminoetano	300-670	11	14	$H_2N(CH_2)_2$
	670-830	43	34	$(C_6H_5)_2$
	830-1230	-	-	TiP_2O_7
$Ti(O_3PC_6H_5)_2$ + diaminobutao	300-670	16	25	$H_2N(CH_2)_4$
	670-990	43	30	$(C_6H_5)_2$
	990-1240	-	-	TiP_2O_7

As curvas termogravimétricas do FAT intercalado com alquilmonoaminas e alquildiaminas, de acordo com a Figura 64, têm comportamento de perda de massa do grupo fenila em temperaturas mais baixas em relação à curva da matriz, comportamento oposto do que aconteceu com o FFT.

Na Tabela 14, ao contrário do observado no FFT, o percentual calculado de perda do grupo fenila é menor que o experimental, tanto na curva da matriz quanto nas curvas dos compostos intercalados, onde, provavelmente, as aminas estejam saindo em temperaturas maiores nesse composto, juntamente com o grupo fenila, formando compostos não estequiométricos. Nessas curvas também não se observa uma sequência de decomposição das aminas, quando do aumento da cadeia, fato que foi comprovado na pesquisa do número de moles fixos e variação de entalpia, onde não foram detectadas seqüências desses valores com a cadeia carbônica.



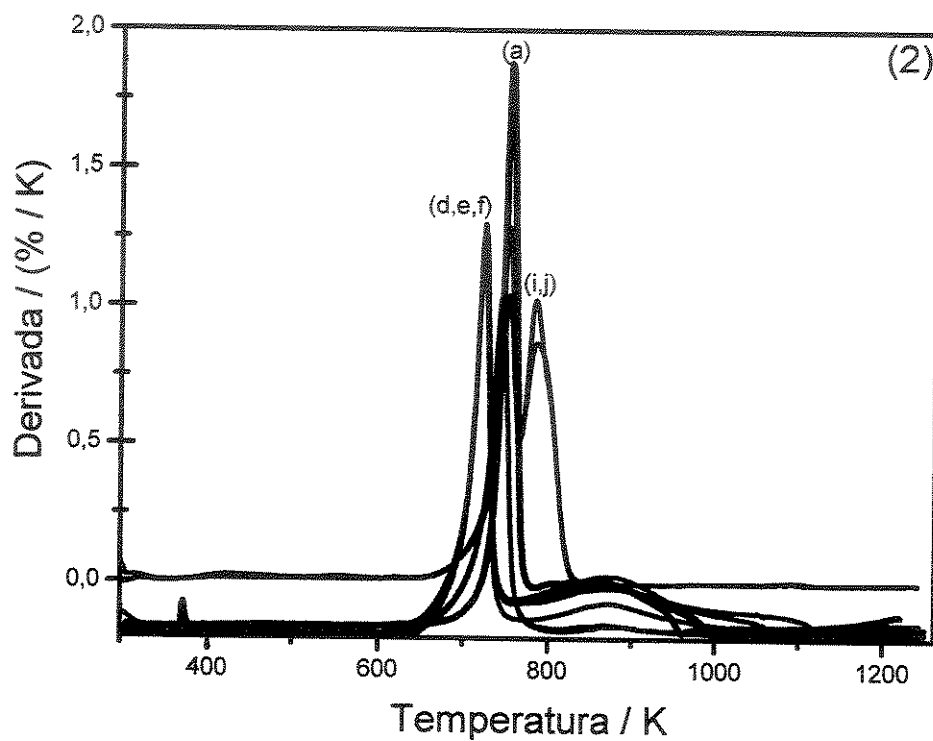


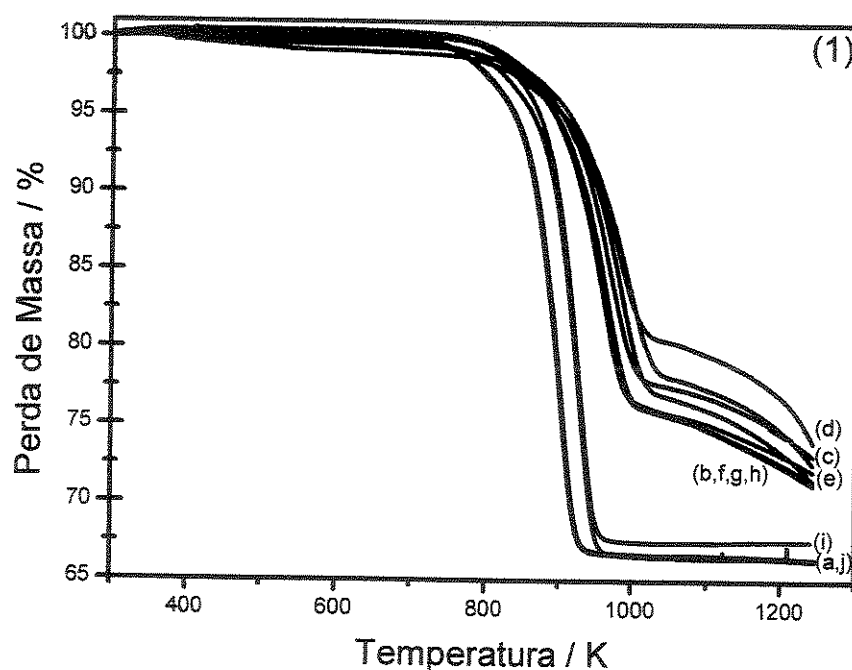
Figura 64: Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) do fenilarsonato de titânio (FAT-a) e intercalado com as aminas metil- (b); etil- (c); propil- (d); butil- (e); pentil- (f); hexil- (g); heptilamina (h), diaminoetano (i) e diaminobutano (j).

Tabela 14: Resultados das análises das curvas termogravimétricas em fenilarsonato de titânio (FFT) e intercalado com alquilmonoaminas e alquildiaminas, com a variação de temperatura (ΔT), perda de massa (m) e atribuições (At) calculada (Calc) e experimental (Exp).

Composto	$\Delta T / K$	m / %		At
		Calc	Exp	
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$	670-950	34	43	$(C_6H_5)_2$
	950-1240	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + metilamina	300-670	6,5	4,8	CH_3-NH_2
	670-1110	34	69	$(C_6H_5)_2$
	1110-1240	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + etilamina	300-670	9	3,4	$CH_3-CH_2-NH_2$
	670-990	34	56	$(C_6H_5)_2$
	990-1240	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + propilamina	300-670	11,6	5,2	$CH_3-(CH_2)_2-NH_2$
	670-1060	34	74	$(C_6H_5)_2$
	1060-1250	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + butilamina	300-670	14	4,5	$CH_3-(CH_2)_3-NH_2$
	670-970	34	50	$(C_6H_5)_2$
	970-1200	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + pentilamina	300-670	16	8	$CH_3-(CH_2)_4-NH_2$
	670-970	34	71	$(C_6H_5)_2$
	970-1140	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + hexilamina	300-670	18	5,7	$CH_3-(CH_2)_5-NH_2$
	670-920	34	45	$(C_6H_5)_2$
	920-1240	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + heptilamina	300-670	20,5	5,7	$CH_3-(CH_2)_6-NH_2$
	670-970	34	47	$(C_6H_5)_2$
	970-1240	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ + diaminoetano	300-670	9	4,5	$H_2N(CH_2)_2$
	670-820	34	71	$(C_6H_5)_2$
	820-1230	-	-	$TiAs_2O_7$
$Ti(O_3AsC_6H_5)_2$ +diaminobutao	300-670	14	7,3	$H_2N(CH_2)_4$
	670-830	34	68	$(C_6H_5)_2$
	830-1240	-	-	$TiAs_2O_7$

As curvas termogravimétricas do composto lamelar FFZ e dos compostos intercalados estão mostradas na Figura 65. As curvas dos compostos intercalados com alquilmonoaminas e alquildiaminas têm comportamento de perda de massa do grupo fenila a temperatura mais alta em relação à curva da matriz, fato semelhante ocorreu com FFT.

Na Tabela 15, observa-se que o percentual calculado de perda de massa do grupo fenila é maior de que o experimental, tanto na curva da matriz, quanto nos compostos intercalados, como observado em FFT. Nas curvas dos compostos intercalados, também se observa que não há o percentual de perda experimental das aminas, na região de 300 a 750 K. Mas, um baixo percentual de perda da diaminobutano é observado na curva. O fato de não se constatar a perda da amina na curva desse composto concorda com um número de moles fixos pequeno intercalado dessas aminas na matriz.



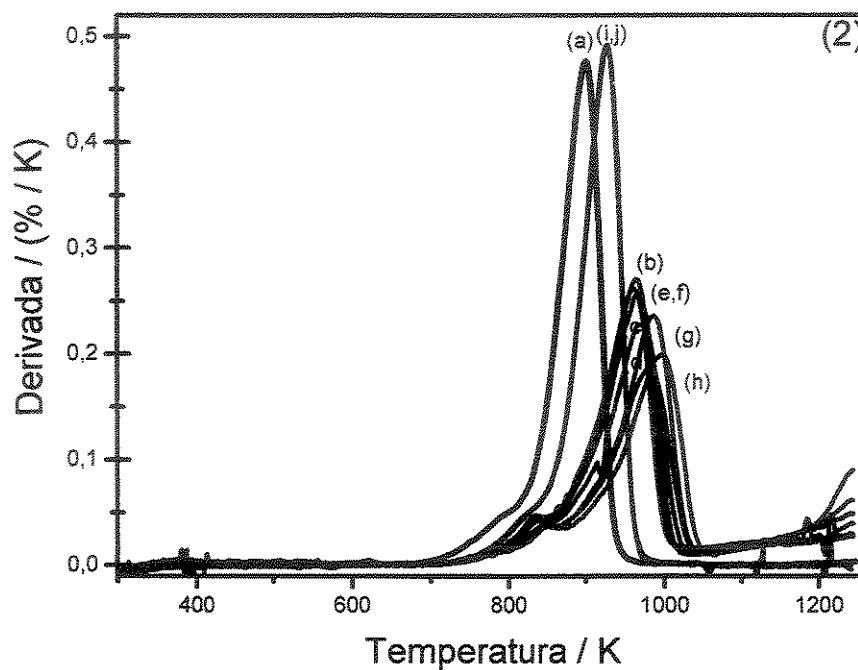


Figura 65: Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) do fenilfosfonato de zircônio (FFZ-a) e intercalado com as aminas metil- (b); etil- (c); propil- (d); butil- (e); pentil- (f); hexil- (g); heptilamina (h), diaminoetano (i) e diaminobutano (j).

Tabela 15: Resultados das análises das curvas termogravimétricas em fenilfosfonato de zircônio (FFT) e intercalado com alquilmonoaminas e alquildiaminas, com a variação de temperatura (ΔT), perda de massa (m) e atribuições (At) calculada (Calc) e experimental (Exp).

Composto	$\Delta T / K$	m / %		At
		calc	Exp	
$Zr(O_3PC_6H_5)_2$	715-950	38	33	$(C_6H_5)_2$
	950-1230	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{metilamina}$	300-750	7	-	CH_3-NH_2
	750-1000	38	24	$(C_6H_5)_2$
	1000-1250	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{etilamina}$	300-750	10	-	$CH_3-CH_2-NH_2$
	750-1030	38	22	$(C_6H_5)_2$
	1030-1240	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{propilamina}$	300-750	13	-	$CH_3-(CH_2)_2-NH_2$
	750-1040	38	20	$(C_6H_5)_2$
	1040-1240	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{butilamina}$	300-750	15	-	$CH_3-(CH_2)_3-NH_2$
	750-1020	38	24	$(C_6H_5)_2$
	1020-1240	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{pentilamina}$	300-750	18	-	$CH_3-(CH_2)_4-NH_2$
	750-1010	38	24	$(C_6H_5)_2$
	1010-1240	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{hexilamina}$	300-750	20	0,8	$CH_3-(CH_2)_5-NH_2$
	750-1040	38	22	$(C_6H_5)_2$
	1040-1240	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{heptilamina}$	300-750	22	1,2	$CH_3-(CH_2)_6-NH_2$
	750-1050	38	21	$(C_6H_5)_2$
	1050-1240	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{diaminoetano}$	300-750	10	-	$H_2N(CH_2)_2$
	750-970	38	33	$(C_6H_5)_2$
	970-1240	-	-	ZrP_2O_7
$Zr(O_3PC_6H_5)_2 + \text{diaminobutao}$	300-750	15	0,75	$H_2N(CH_2)_4$
	750-960	38	33	$(C_6H_5)_2$
	960-1240	-	-	ZrP_2O_7

5.11. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias, apresentadas nas Figuras 66-71, mostram que as superfícies das matrizes cristalinas lamelares são lisas e não apresentam uma forma bem definida. Os compostos intercalados apresentam-se em forma esférica, destacando também que possuem a superfície com mais falhas, quando comparados à matriz. Tais resultados indicam que a intercalação, neste caso, afetou a morfologia e textura dos compostos [17].

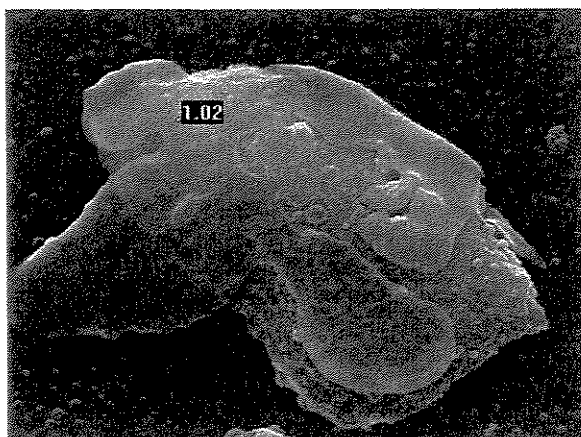


Figura 66: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de titânio (FFT) 16x12 μm , 7500 vezes, 30°.

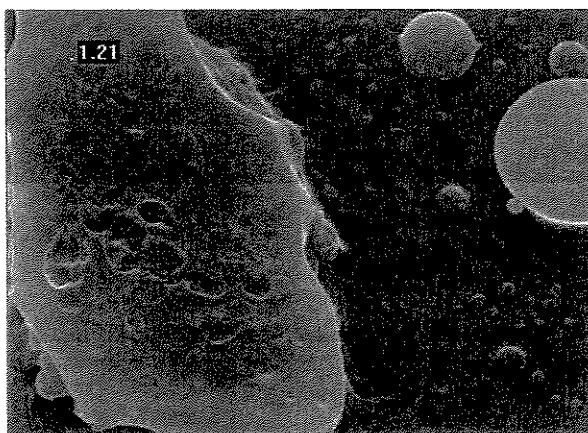


Figura 67: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de titânio (FFT) intercalado com butilamina 16x12 μm , 7500 vezes.

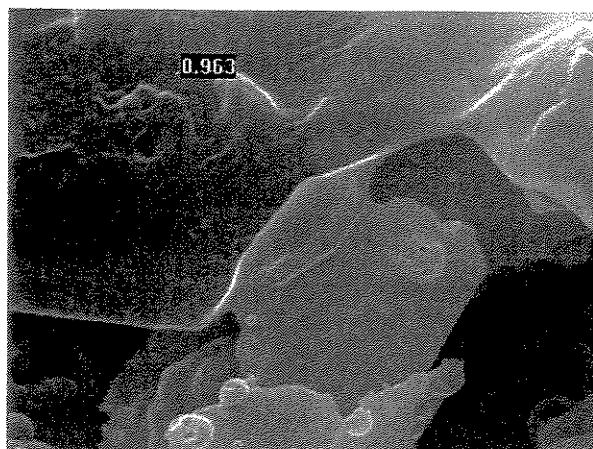


Figura 68: Micrografia eletrônica de varredura do fenilarsonato de titânio (FAT) 12,7x9,5 μm , 10.000 vezes, 30°.

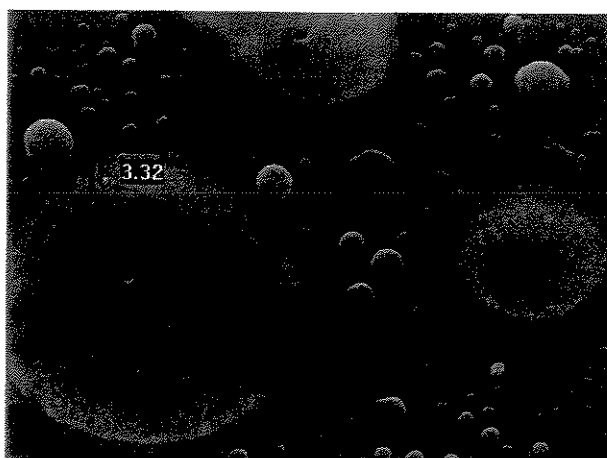


Figura 69: Micrografia eletrônica de varredura do fenilarsonato de titânio (FAT) intercalado com butilamina 36x27 μm , 3500 vezes, 30°.

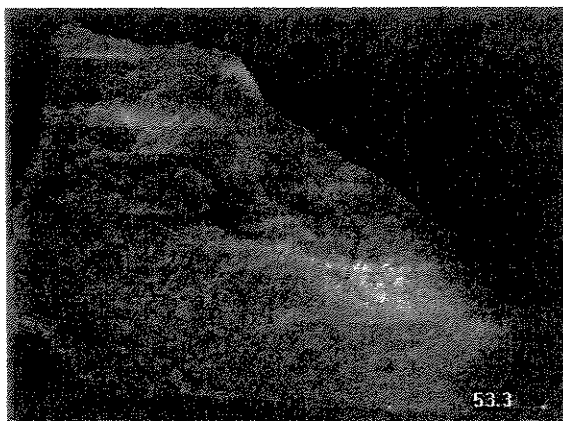


Figura 70: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de zircônio (FFZ) 197x147 μm , 750 vezes.

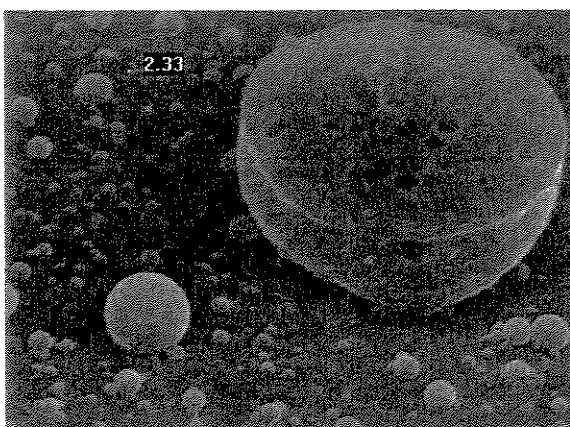


Figura 71: Micrografia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de zircônio (FFZ) intercalado com butilamina 25x19 μm , 5000 vezes, 50°.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados três compostos lamelares isoestruturais, o fenilfosfonato de titânio (FFT), fenilarsonato de titânio (FAT) e o fenilfosfonato de zircônio (FFZ) com a finalidade de intercalar moléculas orgânicas, como as alquilmonoaminas, alquildiaminas e aminas aromáticas. Constatou-se, através de técnicas como difração de raios X, termogravimetria, infravermelho etc, à procura de condições ótimas de intercalação que **a)** as matrizes foram destruídas, quando se intercalou amina em solução aquosa, diante disto, o etanol foi o solvente de escolha na intercalação, depois de testes prévios que comprovaram sua eficiência; **b)** As fórmulas estruturais do FFT e FAT foram obtidas graças à abertura das amostras através de um programa de microondas para mineralização, para que se obtivesse os resultados elementares através de ICP OES. Porém, a fórmula estrutural do FFZ não foi possível de ser obtida em virtude da dificuldade em se determinar a concentração dos metais nessa amostra pelo ICP OES, pois quando o fósforo e o zircônio estão juntos em uma mesma amostra, um elemento interfere na leitura do outro. Mas, todos os resultados obtidos desse composto foram comparados com os dados da literatura através de técnicas como TG, DRX, IV e RMN de fósforo; **c)** as isotermas calorimétricas e de bateladas, nos três compostos, foram determinadas em um tempo ótimo de aproximadamente 10 h, sendo que o FAT intercalou mais que os outros compostos; **d)** os valores de variação de entalpia exotérmicos de todas as aminas com a matriz foram próximos entre si não obedecendo a uma seqüência, quando do aumento da cadeia alifática, assim como os números de moles fixos; **e)** uma diminuição de área em FAT intercalado foi observada através das medidas de área superficial, ao contrário do FFT, onde a área do material intercalado permaneceu como na matriz. Mas, já no FFZ um aumento da área foi observado depois de intercalado e através das isotermas de adsorção/dessorção foi possível saber que os compostos são mesoporosos; **f)** em FFT dois ambientes de fósforo diferentes foram observados no espectro de RMN de ^{31}P e apenas um ambiente no FFZ, o que já era esperado de acordo com a literatura; **g)** como através dos difratogramas de raios X não foi possível observar um aumento de distância interlamelar significativo e as variações de entalpia são pequenas, concluiu-se

que a amina pode estar adsorvida fisicamente na superfície, não restando dúvida sobre a presença da mesma, que foi identificada também através da termogravimetria que indicou a região de perdas e, pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura, onde ficou claro que a intercalação afetou a morfologia das matrizes e h) entretanto, chegou-se à conclusão que, apesar de se trabalhar com matrizes isoestruturais e nas mesmas condições experimentais, como testadas nesta tese de doutorado, esses materiais têm peculiaridades próprias diferentes, comprovadas pelos diferentes resultados obtidos, o que tornou o trabalho muito mais interessante e intrigante, uma vez que, em um primeiro momento, pensava-se que os compostos responderiam igualmente a condições idênticas de pesquisa.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O objetivo do próximo plano de pesquisa é desenvolver a síntese e caracterização do ácido silícico kaneíta e posteriormente funcionalizá-la com agentes sililantes. Após o ancoramento, os centros básicos serão explorados na interação com cátions divalentes, cuja caracterização será feita por análise elementar (CHN), difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido, análise de superfície e porosidade (ASAP), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O uso dessas técnicas permitirá estabelecer, também, comparação entre a kaneíta funcionalizada e outros tipos de matrizes inorgânicas derivadas utilizadas para esta finalidade e, através da calorimetria, será obtida a energética envolvida na complexação dos cátions e, com isto, a efetividade da adsorção. Além de verificar como os cátions interagem com as cadeias pendentes dentro do espaço interlamelar.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Alberti, G. Bein, T. Editor, 1st Ed. **Comprehensive Supramolecular Chemistry**, Vol. 7, New York: Pergmon Press (1996).
- [2] Yanagisawa, T. Kuroda, K. Kato, C. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 61, 3743 (1988).
- [3] Kuyendall, V. Thomas, J.K. **Langmuir** 6, 1346 (1990).
- [4] Dailey, J.A. Pinnavaia, T. **J. Chem. Mater.** 4, 855 (1992).

- [5] Endo, K. Sugahara, Y. Kuroda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67, 3352 (1994).
- [6] Peeters, K. Grobet, P. Vansant, E.F. *J. Mater. Chem.* 6, 239 (1996).
- [7] Hoppe, R. Alberti, G. Costantino, U. Dionigi, C. Ekloff, G.S. Vivani, R. *Langmuir* 13, 7252 (1997).
- [8] Pergher, S.B.C. Corma, A. Fornés, V. *Quim. Nova* 22, 693 (1999).
- [9] Prevot, V. Porano, C.F. Besse, J.P. *J. Mater. Chem.* 9, 155 (1999).
- [10] Feng, Q. Kanoh, H. Ooi, K. *J. Mater. Chem.* 9, 319 (1999).
- [11] Bruce, D.W. O'hare, D. *Inorganic Materials*, John Wiley, 2^a Ed. London (1988).
- [12] Alberti, G. Costantino, U. Allulli, S. Tomassini, N. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 1113 (1978).
- [13] Cunningham, D. Hennelly, P.J.D. *Inorg. Chim. Acta* 37, 95 (1979).
- [14] Cunningham, D. Firtear, P. Molloy, K.C. Zuckerman, J.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1523 (1983).
- [15] Kevin, J.M. Philip, J.S. Abraham, C. *Inorg. Chim. Acta* 155, 7 (1989).
- [16] Cao, G. Mallouk, T.E. *Inorg. Chem.* 30, 1434 (1991).
- [17] Cao, G. Lynch, V.M. Yacullo, L.N. *Chem. Mater.* 5, 1000 (1993).
- [18] Guang, C. Vincent, M.L. Leonard, N.Y. *Chem. Mater.* 5, 1000 (1993).
- [19] Fredoueil, F. Massiot, D. Janvier, P. Gingl, F. Doeuff, E.M.B. Clearfield, A. Bujoli, B. *Inorg. Chem.* 38, 1831 (1999).
- [20] Alberti, G. Marmottini, F. Cavalaglio, S. Severi, D. *Langmuir* 16, 4165 (2000).
- [21] Danjo, M. Baba, Y. Tsuhako, M. Nariai, H. Motooka, I. *Phosphorus Res. Bull.* 3, 25 (1993).
- [22] Hasegawa, Y. Akimoto, T. Kojima, D. *J. Inclusion. Phenom.* 20, 1 (1995).
- [23] Lima, C.B.A. Airoidi, C. *Solid State Sci.* 4, 1321 (2002).
- [24] Ogawa, M. Kuroda, K. *Chem. Rev.* 95, 399 (1995).
- [25] Caneda, R.V. Ducilo, S.A. Aires, B. *Cinética Química*, Washington (1978).
- [26] Atkins, P.W. *Físico-Química*, Tradução: Horácio Macedo, 6^a Ed. Rio de Janeiro, LTC (1999).
- [27] Harland, C.E. *Ion Exchange: Theory and Practice* 2^a Ed. Cambridge, RSC (1994).
- [28] Clearfield, A. *Progr. Inorg. Chem.* 47, 371 (1998).
- [29] Clearfield, A. *In Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1982).
- [30] Ciola, R. *Fundamentos da Catálise*, Ed. da USP, Moderna, São Paulo (1981).
- [31] Clearfield, A. Costantino, U. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol 7, 1st Ed. (1996).
- [32] Jiang, Z. Alamgir, M. Abraham, K.M. *J. Electrochem. Soc.* 142, 333 (1995).
- [33] Winter, M., Novak, P. Monnier, A. *J. Electrochem. Soc.* 145, 428 (1998).
- [34] Schulke, W. Berthold, A. Schrepping, H. Gabriel, J.K. Geiser, T.V. Güntherodt, J.H. *Solid State Commun.* 79, 661 (1991).
- [35] Avdeev, V.V. Monyakina, L.A. Nikolskaya, I.V. Nakajima, T. Namba, M. *Carbon* 30, 825 (1992).
- [36] Molodtsov, S.L. Laubschat, C. Richter, M. Gantz, T.H. Shikin, A.M. *Phys. Rev. b* 53, 16621 (1996).
- [37] Shioyama, H. *Synth. Met.* 114, 1 (2000).
- [38] Hartwigsen, C. Witschel, W. *Phys. Rev.* 55, 4953 (1997).

- [39] Inaba, M. Yoshida, H. Ogumi, Z. *J. Electrochem. Soc.* 142, 20 (1995).
- [40] Vondrak, J. Sedlarikova, M. Liedermann, K. *Collect. Czech. Chem.* 63, 57 (1998).
- [41] Billaud, D. Thevenot, L. *Electrochim. Acta* 45, 59 (1999).
- [42] Piao, T. Park, S.M. Doh, C.H. Moon, S. *J. Electrochem. Soc.* 146, 2794 (1999).
- [43] Okino, F. Touhara, H. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol 7, 1st Ed. Cap. 2, Japão (1996).
- [44] Clearfield, A. Stynes, J. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 117 (1964).
- [45] Makoto, O. Kazuyuki, K. *Chem. Rev.* 95, 399 (1995).
- [46] Bruque, S. Aranda, M.A.G. Losilla, E.R. Pastor, P.O. Torres, P.M. *Inorg. Chem.* 34, 893 (1995).
- [47] Hitzky, E.R. Rojo, J.M. *Nature* 287, 28 (1980).
- [48] Pastor, P.O. Torres, P.M. Castellon, E.R. Lopez, A. *J. Chem. Mater.* 8, 1758 (1996).
- [49] Suárez, M. Rodríguez, M.L. Llavona, R. Barcina, L.M. Veja, A. Rodrigues, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 163 (1997).
- [50] Yamanaka, S. Koizumi, *Clays Clay Miner.* 477, 23 (1975).
- [51] Blumenfeld, L. Golub, A.S. Protsenko, G. Novikov, Y.N. Casciola, M. Bruce, D.W. O'hare, D. *Inorganic Materials*, John Wiley, 2^a Ed., London (1994).
- [52] Airoidi, C. Oliveira, S.F. *Struct. Chem.* 2, 41 (1990).
- [53] Airoidi, C. Prandini, D.S. *Thermochim. Acta* 328, 25 (1999).
- [54] Nunes, L.M. Airoidi, C. *Chem. Mater.* 11, 2069 (1999).
- [55] Airoidi, C. Roca, S. *J. Mater. Chem.* 6, 1963 (1996).
- [56] Amicangelo, J.C. Leenstra, W.R. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6181 (1998).
- [57] Mallouk, T.E. Gavin, J.A. *Acc. Chem. Res.* 31, 209 (1998).
- [58] Hix, G.B. Carter, V.J. Wragg, D.S., Morris, R.E. Wright, P.A. *J. Mater. Chem.* 9, 179 (1999).
- [59] Jaimez, E. Bortun, A. Hix, G.B. García, J.R. Rodríguez, J. Slade, R.C.T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2285 (1996).
- [60] Poojary, D.M. Clearfield, A. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 11278 (1995).
- [61] Zarbin, A.J.G. Davanzo, C.U. *Quim. Nova*, 18, 494 (1985).
- [62] Martin, K.J. Squattrito, P.J. Clearfield, A. *Inorg. Chim. Acta* 155, 7 (1989).
- [63] Cao, G. Lynch, V.M. Swinnea, J.S. Mallouk, T.E. *Inorg. Chem.* 29, 2112 (1990).
- [64] Frink, K.J. Wang, R. Colón, J.L. Clearfield, A. *Inorg. Chem.* 30, 1438 (1991).
- [65] Scott, K.J. Zhang, Y. Wang, R.C. Clearfield, A. *Chem. Mater.* 7, 1095 (1995).
- [66] García, M.A.V. Jaimez, E. Bortun, A. García, J.R. Rodrigues, J. *J. Porous Mat.* 2, 85 (1995).
- [67] Zhang, Y. Scott, K.J. Clearfield, A. *J. Mater. Chem.* 5, 315 (1995).
- [68] Cabeza, A. Aranda, M.A.G. Lara, M.M. Bruque, S. Sanz, J. *Acta Cryst.* 52, 982 (1996).
- [69] Poojary, D.M. Zhang, B. Cabeza, A. Aranda, M.A.G. Bruque, S. Clearfield, A. *J. Mater. Chem.* 6, 639 (1996).
- [70] Raki, L. Detellier, C. *Chem. Commun.* 2475 (1996).
- [71] Haky, J.E. Brady, B. Dando, N. Weaver, D. *Mater. Res. Bull.* 32, 297 (1997).

- [72] Jaimez, E. Bortun, A.I Khainakov, S.A. *J. Mater. Res.* 13, 323 (1998).
- [73] Anillo, A.A. García, M.A.V. Llavona, R. Suárez, M. Rodríguez, *J. Mater. Res. Bull.* 34, 627 (1999).
- [74] Morizzi, J. Hobday, M. Rix, C. *J. Mater. Chem.* 10, 1693 (2000).
- [75] Sasaki, D.Y. Alam, T.M. *Chem. Mater.* 12, 1400 (2000).
- [76] Lima, C.B.A. Airoidi, C. *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 907 (2001).
- [77] Loiseau, T. Neeraj, S. Cheetham, A.K. *Acta Crystallogr.* 58, 379 (2002).
- [78] Wypych, F. Schreiner, W.H. Mattoso, N. Mosca, D.H. Marangoni, R. Bento, C.A.S. *J. Mater. Chem.* 13, 304 (2003).
- [79] Lima, C.B.A. Airoidi, C. *Thermochim. Acta* 400, 51 (2003).
- [80] Zhang, B. Poojary, D.M. Clearfield, A. *Chem. Mater.* 8, 1333 (1996).
- [81] Suárez, M. García, J.R. Rodríguez, *J. Mater. Chem. Phys.* 451, 8 (1983).
- [82] Thompson, M.E. *Chem. Mater.* 6, 1168 (1994).
- [83] Duffy, M. Thomas, R. *Atomic Spect.* 17, 128 (1996).
- [84] Krengel-Rothensee, K. Richter, U. Heitland, P.J. *Anal. Atom. spectrom.* 14, 699 (1999).
- [85] Knauthe, B. Otto, M. *Fres. J. Anal. Chem.* 371, 1052 (2001).
- [86] Nunes, L.M. Airoidi, C. *J. Solid State Chem.* 154, 557 (2000).
- [87] Jaroniec, M. Madey, R. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solid*, Elsevier, New York, (1988).
- [88] Fonseca, M.G. Airoidi, C. *Thermochim. Acta* 359, 1 (2000).
- [89] Airoidi, C. Alcântara, E.F.C. *J. Chem. Thermodynamics* 27, 623 (1995).
- [90] Prado, A.G.S. Airoidi, C. *Thermochim. Acta* 332, 71 (1999).
- [91] Williams, P.A. Hudson, M.J. *Recent Developments in Ion Exchange*, New York (1987).
- [92] Israëli, Y. Taviot-Guého, C. Besse, J. Morel, J. Desrosiers, N. *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* 791 (2000).
- [93] Liu, Z. Ooi, K. Kanoh, H. Tang, W. Yang, X. Tomida, T. *Chem. Mater.* 13, 473 (2001).
- [94] Clayden, N.J. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* 1877 (1987).
- [95] Dines, M.B. *J. Chem. Educ.* 51, 221 (1974).
- [96] Everett, D.H. *Pure Appl. Chem.* 31, 579 (1972).
- [97] Kosmulski, M. *Colloids Surf.* 83, 273 (1994).
- [98] He, N. Yue, Y. Gao, Y. *Micropor. Mesopor. Mater.* 52, 1 (2002).

APÊNDICE I

**Dados sobre a intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em
fenilfosfonato de titânio (FFT)**

Tabela I-1: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** em etanol 0,4090 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
239,71	130,09	109,62
414,73	239,80	174,93
541,76	340,82	200,94
650,87	432,76	218,11
748,49	517,30	231,19
830,48	595,94	234,54
908,02	668,51	239,51
982,49	736,38	246,11
1048,77	797,18	251,59
1111,87	853,42	258,45
1170,18	903,78	266,40

Tabela I-2: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **metilamina** em etanol 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio** com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração (Cs) do sobrenadante (Cs), $r = 0,99893$.

Adição / μL	m / g	Cs $\times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0302	3
60	0,0301	29
90	0,0301	61
120	0,0302	85
-	-	-
240	0,0301	112

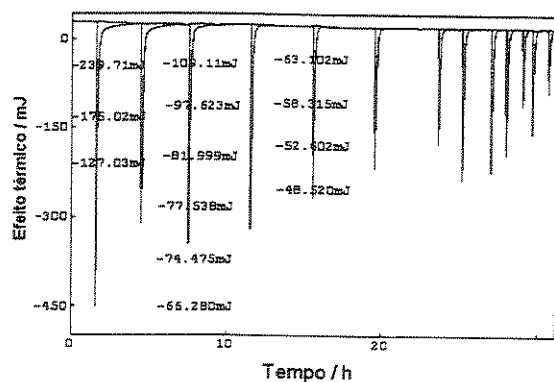


Figura I-1: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** em etanol 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

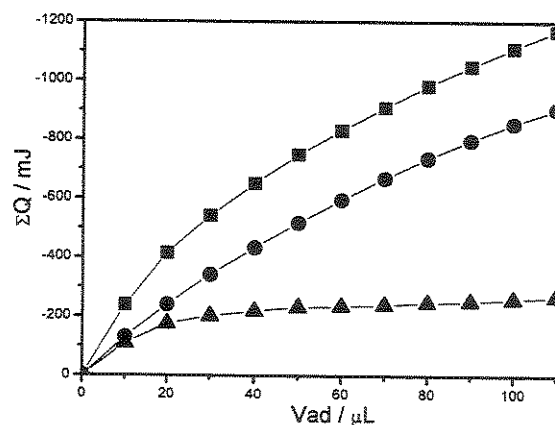


Figura I-2: Curvas da titulação calorimétrica de intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** em etanol 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio** representadas pelo soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■) efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99893$.

Tabela I-3: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** em etanol 0,4382 mol dm^{-3} , em 10,2 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
159,90	20,31	139,59
207,06	27,75	179,31
232,65	31,23	201,42
250,08	33,61	216,47
261,11	35,34	225,77
269,60	37,42	232,18
279,21	39,04	240,17
285,76	40,60	245,16
290,71	41,86	248,85
295,44	43,23	252,21

Tabela I-4: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **etilamina** em etanol 0,4382 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio** com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,99958$.

Adição / μL	m / g	$C_s \times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0301	7
60	0,0304	33
90	0,0302	56
120	0,0303	99
-	-	-
240	0,0303	104

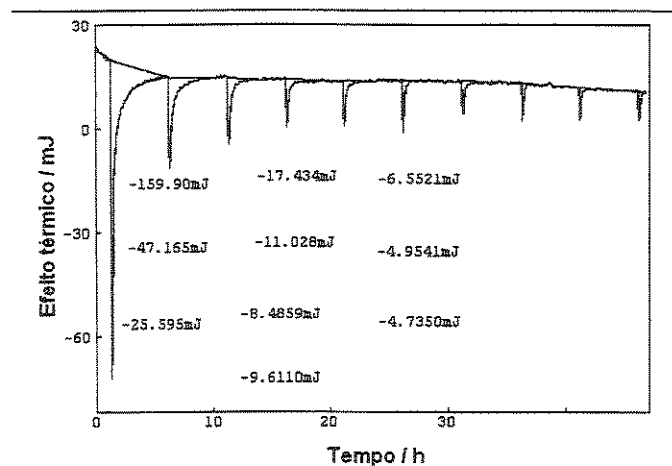


Figura I-3: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** em etanol 0,4382 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

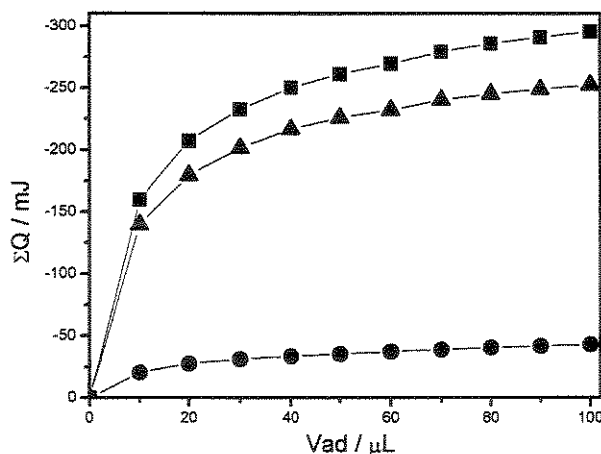


Figura I-4: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** em etanol 0,4382 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99914$.

Tabela I-5: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** em etanol 0,4252 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_R .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_R/\text{mJ}$
181,62	22,04	159,58
220,94	27,32	193,62
235,88	30,16	205,72
245,64	32,02	213,62
253,24	33,62	219,62
259,23	34,63	224,60
264,86	35,73	229,13
269,63	36,86	232,77
274,06	37,72	236,34
277,83	38,97	238,86

Tabela I-6: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **propilamina** em etanol a 0,4252 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,99589$.

Adição / μL	m / g	Cs $\times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0303	10
60	0,0303	42
90	0,0300	76
120	0,0305	112
-	-	-
240	0,0303	153

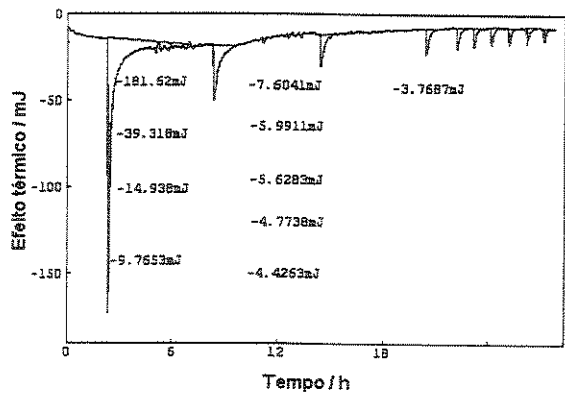


Figura I-5: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** em etanol 0,4252 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

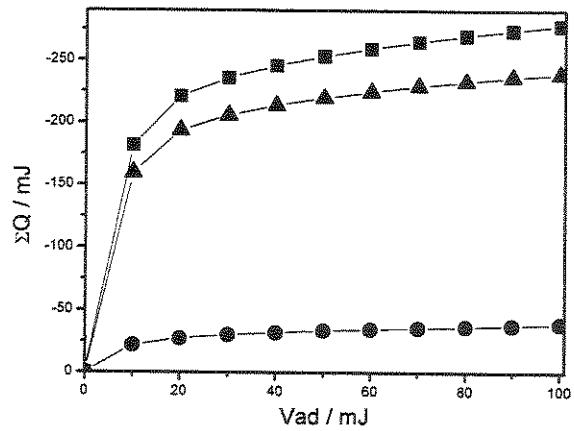


Figura I-6: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** em etanol 0,4252 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_R (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99958$.

Tabela I-7: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** em etanol 0,5453 mol dm^{-3} , em 10,2 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
155,31	28,17	127,14
190,81	35,54	155,27
205,81	39,84	165,97
215,13	42,37	172,76
224,22	44,30	179,92
231,30	45,92	185,38
236,82	47,63	189,19
241,97	49,18	192,79
246,36	50,31	196,05
250,94	51,84	199,10

Tabela I-8: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **butilamina** em etanol 0,5453 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,99948$.

Adição / μL	m / g	$C_s \times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0302	20
60	0,0301	64
90	0,0303	111
120	0,0301	157
-	-	-
240	0,0300	204

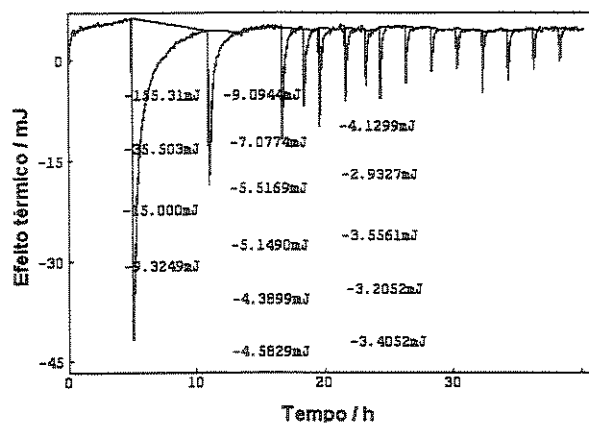


Figura I-7: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** em etanol 0,5453 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

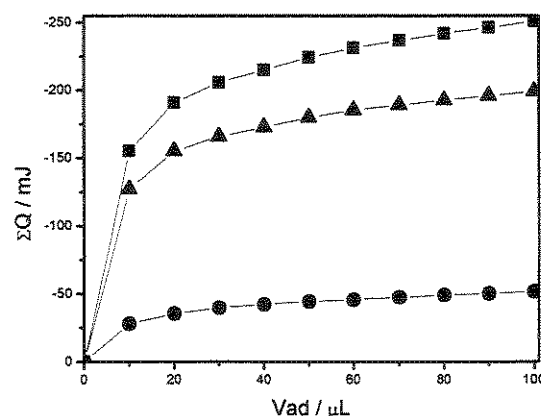


Figura I-8: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** em etanol 0,5453 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99909$.

Tabela I-9: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **pentilamina** em etanol 0,4683 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_R .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_R/\text{mJ}$
109,38	42,23	67,15
134,70	45,67	89,03
141,76	46,57	95,19
147,46	47,37	100,09
150,54	48,07	102,47
153,34	48,67	104,67
156,14	49,17	106,97
158,66	49,57	109,09
161,36	49,87	111,49
163,70	50,07	113,63

Tabela I-10: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **pentilamina** em etanol a 0,4683 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,99898$.

Adição / μL	m / g	$C_s \times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0300	13
60	0,0303	44
90	0,0301	79
120	0,0303	108
-	-	-
240	0,0302	138

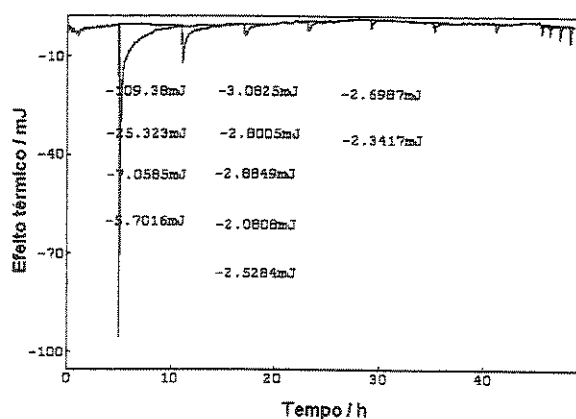


Figura I-9: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , da **pentilamina** em etanol 0,4683 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

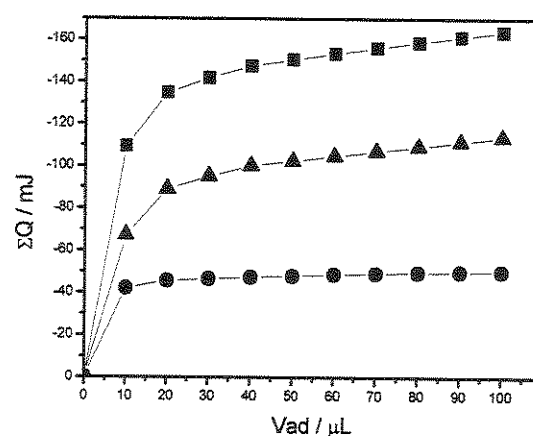


Figura I-10: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , da **pentilamina** em etanol 0,4683 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_R (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99954$.

Tabela I-11: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **hexilamina** em etanol 0,4465 mol dm^{-3} , em 10,3 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
170,45	35,74	134,71
206,38	40,52	165,86
219,74	44,34	175,40
227,80	47,16	180,64
234,62	49,72	184,90
240,71	51,82	188,89
246,74	54,70	192,04
252,37	57,21	195,16
257,04	59,51	197,53
261,65	61,27	200,38

Tabela I-12: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **hexilamina** em etanol 0,4465 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,97207$

Adição / μL	m / g	$C_s \times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
3		
30	0,0302	12
60	0,0303	25
90	0,0306	54
120	0,0301	66
-	-	-
240	0,0302	81

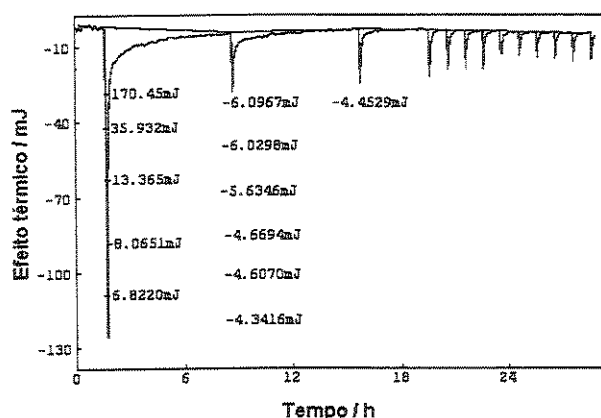


Figura I-11: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , da **hexilamina** em etanol 0,4465 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

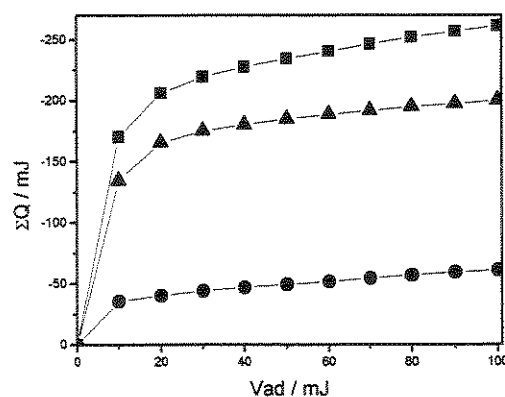


Figura I-12: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , da **hexilamina** em etanol 0,4465 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99977$.

Tabela I-13: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** em etanol 0,4324 mol dm^{-3} , em 10,2 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
179,39	37,09	142,30
204,33	42,37	161,96
216,99	45,69	171,30
225,77	48,46	177,31
233,48	50,93	182,55
241,37	53,22	188,15
248,27	55,59	192,68
255,86	57,40	198,46
261,86	59,30	202,56
267,18	60,91	206,27
272,35	62,50	209,85
278,21	63,99	214,22
282,91	65,45	217,46
287,40	66,74	220,66

Tabela I-14: Dados da isoterma de intercalação (30,0 μL , por adição, da **heptilamina** em etanol 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s ; $r = 0,99586$).

Adição / μL	m / g	$C_s \times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0301	13
60	0,0304	27
90	0,0301	56
120	0,0306	73
-	-	-
240	0,0300	96

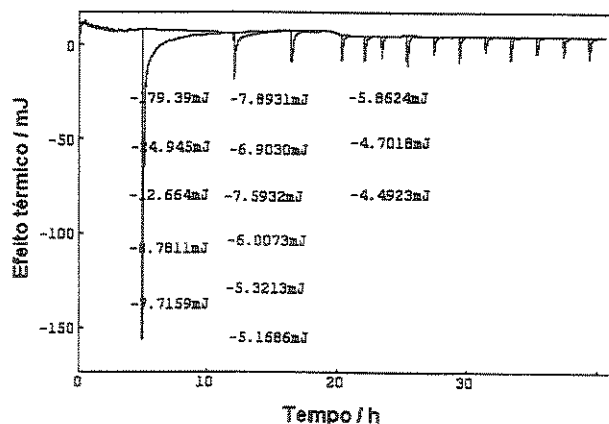


Figura I-13: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** em etanol 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

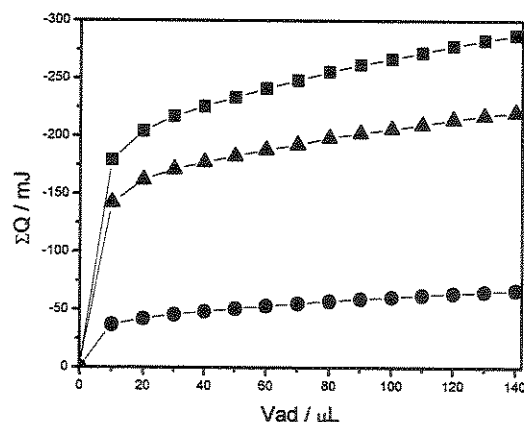


Figura I-14: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** em etanol 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,998$.

Tabela I-15: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** em etanol 0,5061 mol dm^{-3} , em 10,2 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
158,99	54,68	104,31
224,96	65,18	159,78
253,29	71,34	181,95
268,51	77,00	191,51
281,18	83,31	197,87
292,32	89,62	202,70
303,79	94,02	209,77
313,36	99,27	214,09
322,81	104,48	218,33
331,95	109,12	222,83
340,61	113,93	226,68
351,57	116,57	235,00

Tabela I-16: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **diaminoetano** em etanol 0,5061 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (g) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,99958$.

Adição / μL	m / g	$C_s \times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0302	13
60	0,0301	97
90	0,0301	216
120	0,0302	482
-	-	-
240	0,0301	523

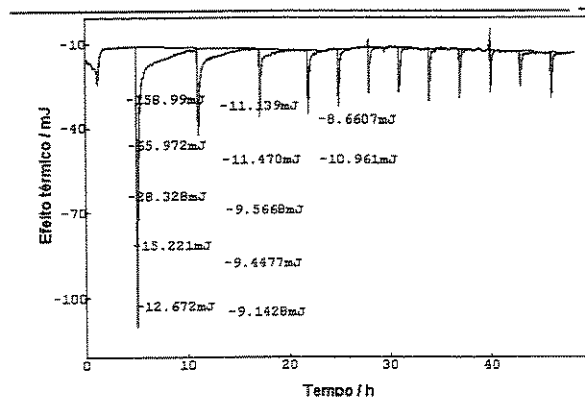


Figura I-15: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** em etanol 0,5061 a 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

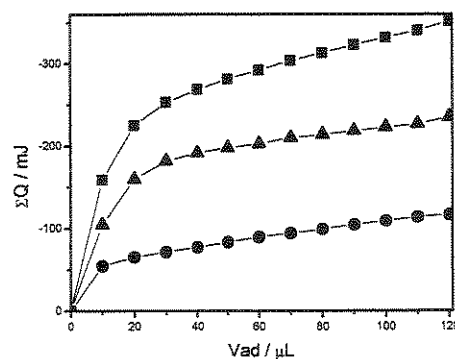


Figura I-16: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** em etanol 0,5061 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99576$.

Tabela I-17: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminobutano** em etanol 0,4879 mol dm^{-3} , em 10,4 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_R .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_R/\text{mJ}$
83,77	25,28	58,49
147,40	33,51	113,89
180,85	39,18	141,67
188,41	41,92	146,49
196,04	44,12	151,92
203,04	46,28	156,76
209,49	48,21	161,28
215,94	49,68	166,26
221,94	51,15	170,79
227,88	52,34	175,54
233,10	53,32	179,78

Tabela I-18: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **diaminobutano** em etanol 0,4879 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (g) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,99864$.

Adição / μL	m / g	$C_s \times 10^{-4} / \text{mmol dm}^{-3}$
30	0,0302	40
60	0,0301	89
90	0,0301	181
120	0,0302	429
-	-	-
240	0,0301	757

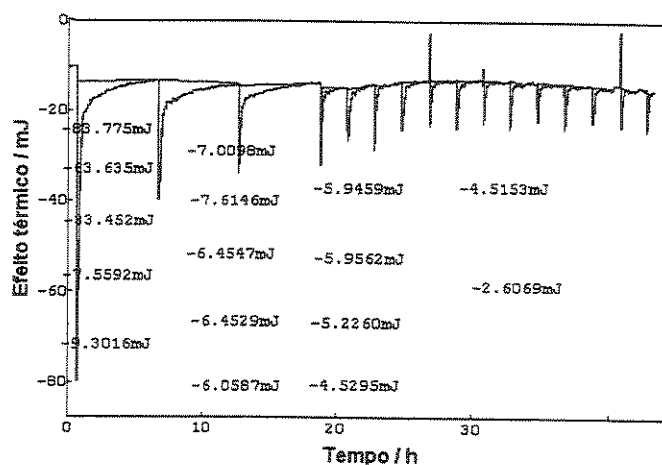


Figura I-17: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminobutano** em etanol 0,4879 mol dm^{-3} , em 10,3 mg de **fenilfosfonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

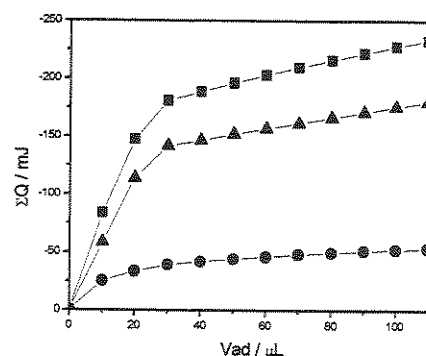


Figura I-18: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminobutano** em etanol 0,4879 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} ($\blacksquare$), efeito térmico resultante ΣQ_R ($\blacktriangle$) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} ($\bullet$), $r = 0,99606$.

APÊNDICE II

**Dados sobre a intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em
fenilarsonato de titânio (FAT)**

Tabela II-1: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
245,46	130,12	115,34
376,39	243,07	133,32
479,25	344,44	134,81
580,80	437,71	143,09
664,25	523,49	140,76
742,73	600,81	141,92
811,84	670,21	141,63
870,13	731,46	138,67
926,12	785,62	140,50
974,87	832,07	142,80
1015,36	872,58	142,78
1052,71	907,49	145,22

Tabela II-2: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,97946$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0303	0,0010
60	0,0301	0,0035
90	0,0304	0,0062
120	0,0306	0,0083
-	-	-
240	0,0308	0,0113

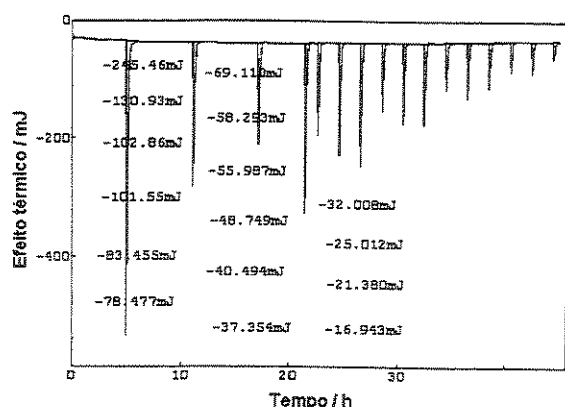


Figura II-1: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

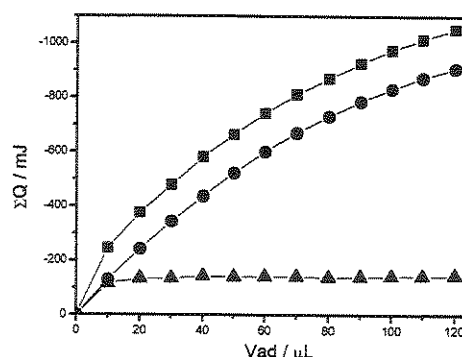


Figura II-2: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99949$.

Tabela II-3: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** 0,4382 mol dm^{-3} , em 10,3 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
141,02	-24,73	116,29
177,12	31,87	145,25
197,48	35,82	161,66
210,10	38,43	171,67
220,00	40,99	179,01
227,90	42,77	185,13
234,97	44,52	190,45
241,24	46,13	195,11
248,06	47,77	200,29
253,36	49,34	204,02
258,55	50,65	207,90
263,87	51,95	211,92

Tabela II-4: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **etilamina** 0,4382 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,9849$

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0306	0,0015
60	0,0306	0,0047
90	0,0303	0,0086
120	0,0302	0,011
-	-	-
240	0,0300	0,0152

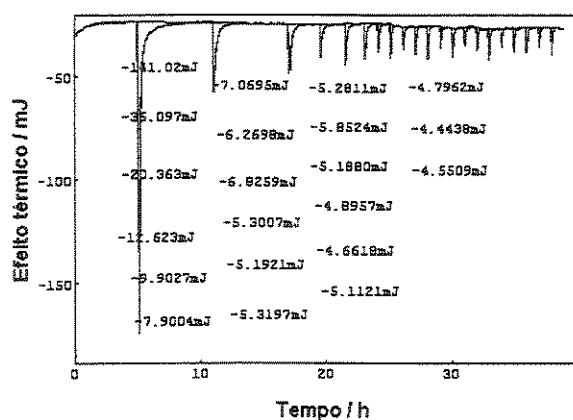


Figura II-3: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** 0,4382 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

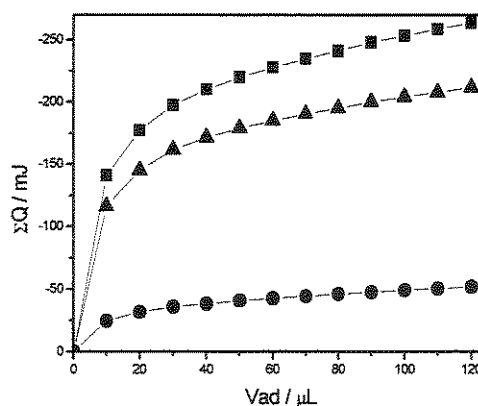


Figura II-4: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** 0,4382 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99885$.

Tabela II-5: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_R .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_R/\text{mJ}$
138,47	31,76	106,71
172,62	42,01	130,61
185,41	46,63	138,78
191,84	50,34	141,50
196,58	53,12	143,46
200,74	55,71	145,03
203,08	58,09	144,99
205,17	60,26	144,91
207,98	62,36	145,62
210,04	64,23	145,81
211,46	66,13	145,33
213,03	67,86	145,17
214,86	69,44	145,42
216,44	70,84	145,60
218,41	72,44	145,97

Tabela II-6: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,93418$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0306	0,0017
60	0,0304	0,0056
90	0,0303	0,0096
120	0,0307	0,012
-	-	-
240	0,0308	0,0162

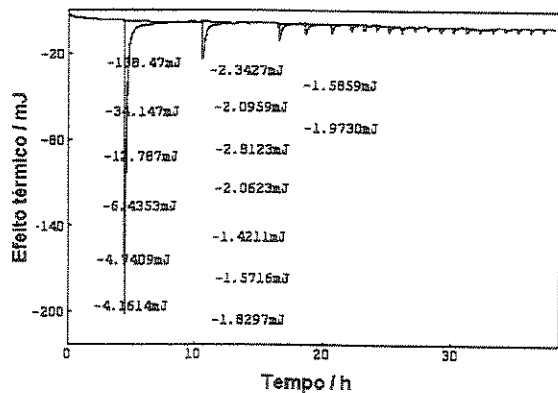


Figura II-5: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

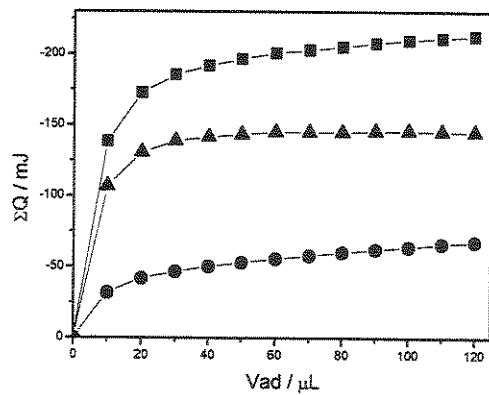


Figura II-6: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_R (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99994$.

Tabela II-7: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} , em 10,4 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
145,23	35,46	109,77
167,01	45,77	121,24
177,81	50,39	127,42
183,20	53,95	129,25
186,91	57,12	129,79
190,00	59,66	130,34
192,67	61,87	130,80
194,76	63,98	130,78
196,95	66,32	130,63
200,27	68,34	131,93
202,18	70,46	131,72
204,31	72,45	131,86

Tabela II-8: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (g) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,9499$.

Adição / μL	m / g	$C_s / \text{mol dm}^{-3}$
30	0,0308	0,0020
60	0,0301	0,0064
90	0,0309	0,0110
120	0,0303	0,0144
-	-	-
240	0,0306	0,0186

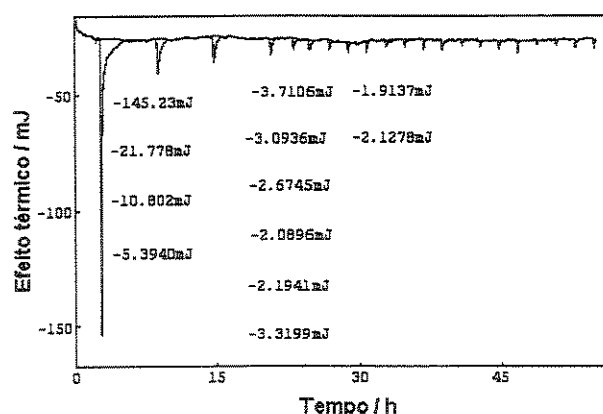


Figura II-7: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

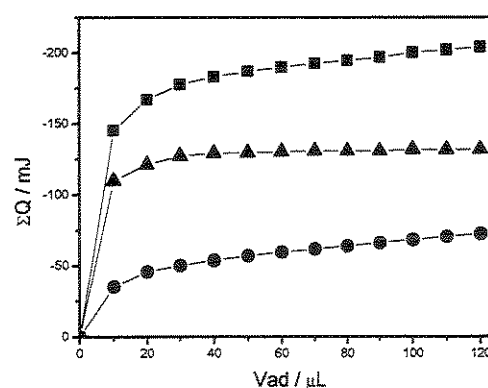


Figura II-8: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{r} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99998$.

Tabela II-9: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} , em 10,0 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
126,03	33,65	92,38
156,86	44,76	112,10
172,58	49,75	122,83
181,16	53,09	128,07
187,12	55,03	132,09
191,89	56,94	134,95
195,92	59,12	136,80
199,38	60,83	138,55
202,51	62,23	140,28
205,46	63,43	142,03
208,21	64,83	143,38
210,44	66,07	144,37

Tabela II-10: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,93422$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0307	0,0024
60	0,0305	0,0071
90	0,0306	0,0115
120	0,0304	0,0150
-	-	-
240	0,0300	0,0198

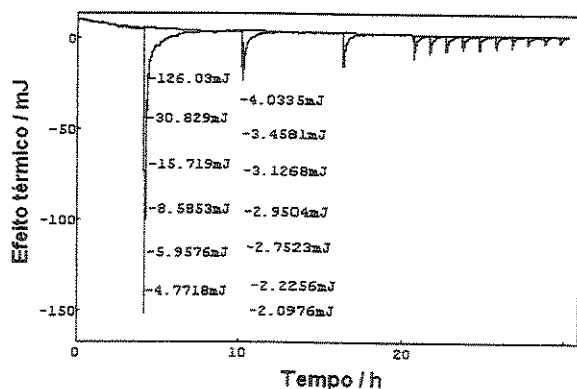


Figura II-9: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

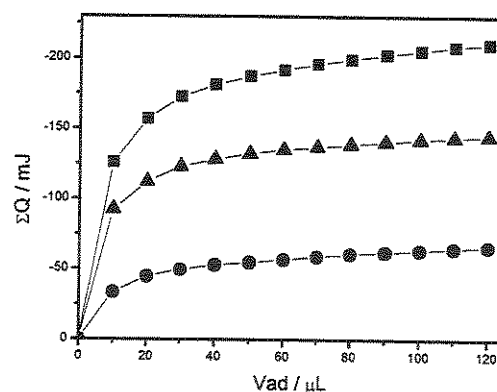


Figura II-10: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{r} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99987$.

Tabela II-11: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} , em 10,3 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
191,00	43,75	147,25
227,00	56,01	170,99
239,00	65,46	173,54
248,83	71,70	177,13
256,13	78,94	177,19
262,59	86,57	176,02
268,42	93,09	175,33
273,73	99,03	174,70
278,08	105,16	172,92

Tabela II-12: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,99255$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0304	0,0017
60	0,0300	0,0030
90	0,0303	0,0061
120	0,0305	0,0076
-	-	-
240	0,0303	0,0161

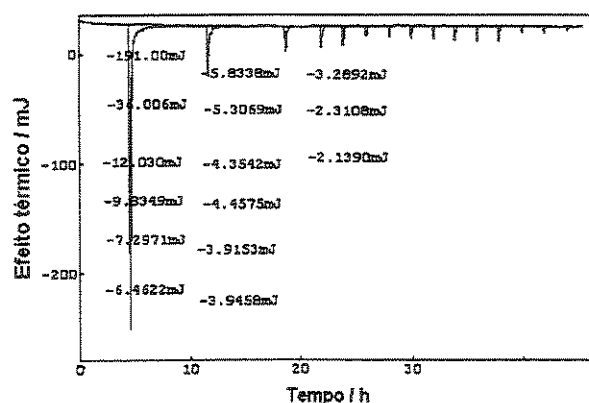


Figura II-11: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

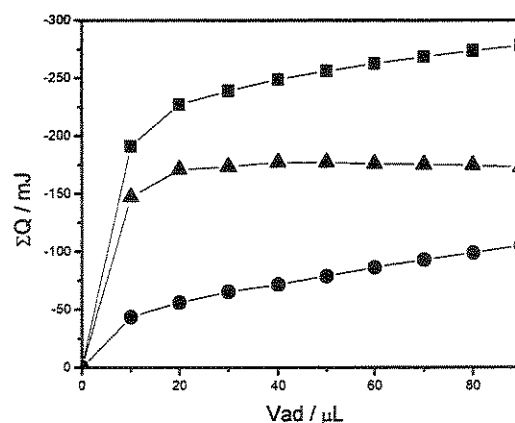


Figura II-12: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99135$.

Tabela II-13: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
183,23	52,25	130,98
207,90	63,79	144,11
218,50	68,65	149,85
224,84	76,04	148,80
229,83	78,55	151,28
233,52	83,00	150,52
236,76	86,95	149,81
239,17	90,51	148,66
242,03	91,96	150,07

Tabela II-14: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,95694$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0303	0,0017
60	0,0303	0,0034
90	0,0303	0,0061
120	0,0303	0,0076
-	-	-
240	0,0304	0,0091

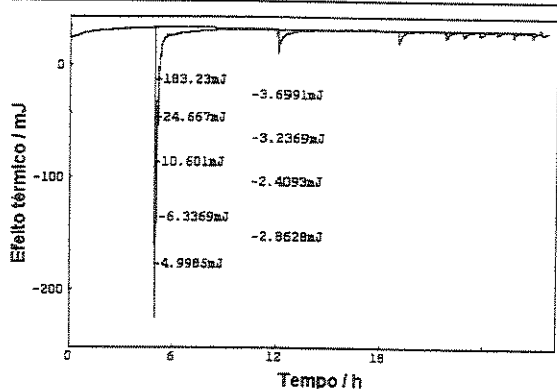


Figura II-13: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

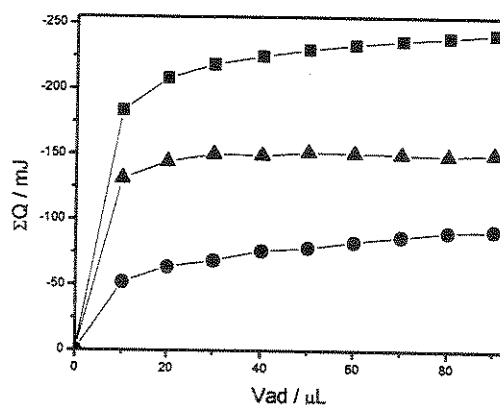


Figura II-14: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99982$.

Tabela II-15: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** 0,5061 mol dm^{-3} , em 10,2 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
69,79	54,68	15,11
108,29	65,18	43,11
127,25	71,34	55,91
137,89	77,00	60,89
143,06	83,31	59,75
149,89	89,62	60,27
159,29	94,02	65,27
164,03	99,27	64,76
173,41	104,48	68,93
182,64	109,12	73,52
188,94	113,93	75,01

Tabela II-16: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **diaminoetano** 0,5061 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,9882$.

Adição / μL	m / g	$C_s / \text{mol dm}^{-3}$
30	0,0302	0,0038
60	0,0301	0,0099
90	0,0301	0,0151
120	0,0302	0,0251
-	-	-
240	0,0301	0,0584

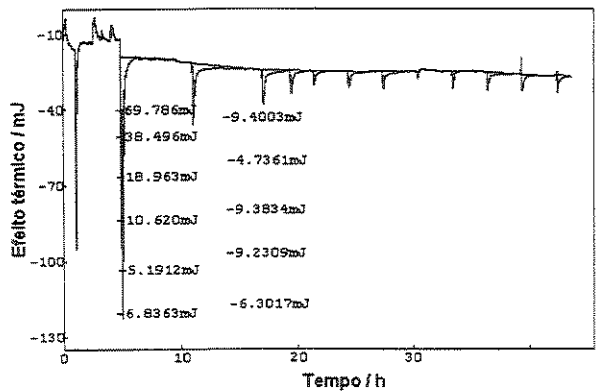


Figura II-15: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** 0,5061 a 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

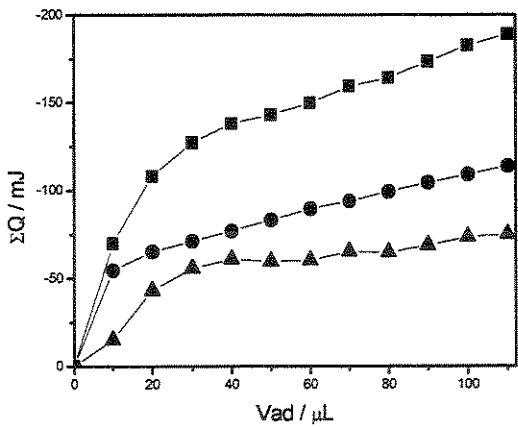


Figura II-16: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** 0,5061 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,95722$.

Tabela II-17: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminobutano** 0,4879 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_R .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_R/\text{mJ}$
41,62	39,18	2,44
69,63	41,92	27,71
89,10	-44,12	44,98
99,06	46,28	-52,78
108,53	48,21	-60,32
117,42	49,68	67,74
123,56	51,15	72,41
128,13	52,34	75,79
131,97	53,32	78,65

Tabela II-18: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **diaminobutano** 0,487 mol dm^{-3} , em **fenilarsonato de titânio**, com variação da concentração, sendo apresentada massa (m) e a concentração do sobrenadant (Cs), $r = 0,88461$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0302	0,0039
60	0,0301	0,0095
90	0,0301	0,0149
120	0,0302	0,0220
-	-	-
240	0,0301	0,0454

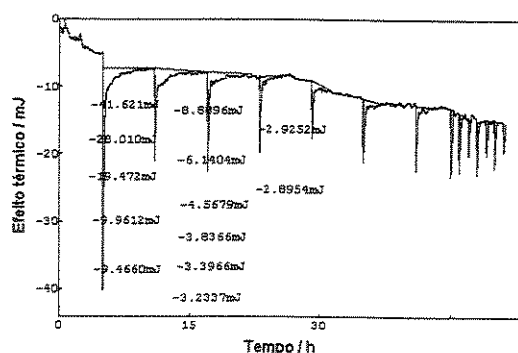


Figura II-17: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminobutano** 0,4879 mol dm^{-3} , em 10,3 mg de **fenilarsonato de titânio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

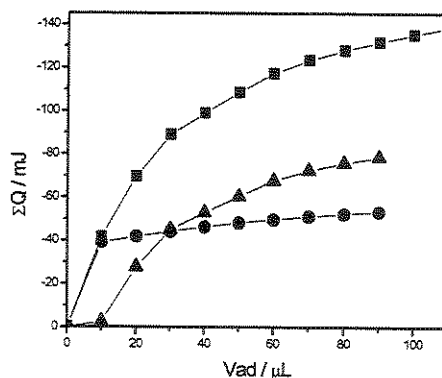


Figura II-18: intercalação de 10,0 μL , por adição, d **diaminobutano** 0,4879 mol dm^{-3} , em **fenilarsonat de titânio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_R (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,990$.

APÊNDICE III

Dados sobre a intercalação das alquilmonoaminas e alquildiaminas em
fenilfosfonato de zircônio (FFZ)

Tabela III-1: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} em 10,1 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
238,80	367,04	47,01
418,87	522,93	47,86
569,94	660,84	47,90
702,73	782,06	63,03
845,09	892,67	66,31
958,98	992,97	70,91
1063,88	1085,35	81,90
1167,25	1168,99	84,02
1253,01	1243,44	91,94
1335,38	1311,55	94,64
1406,19	1370,56	103,81
1474,37	1423,54	105,90
1529,44	1471,05	107,36
1578,41	1510,04	112,62

Tabela III-2: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,99522$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0303	0,0022
60	0,0305	0,0039
90	0,0306	0,0051
120	0,0304	0,0079
-	-	-
240	0,0304	0,0113

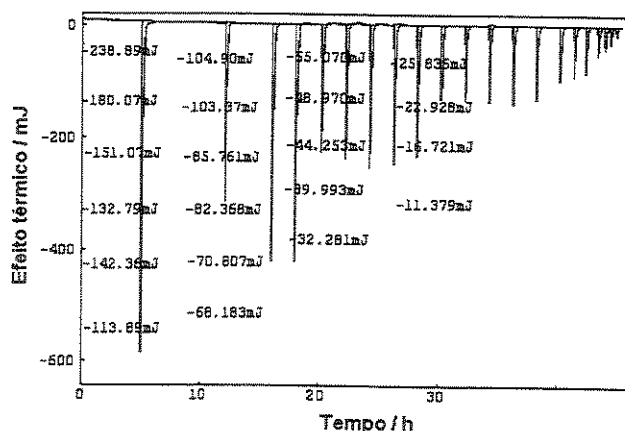


Figura III-1: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

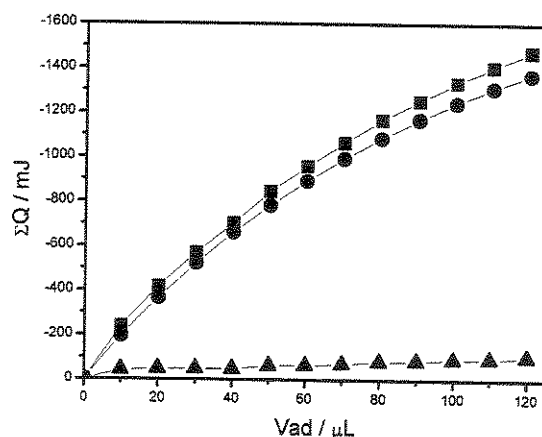


Figura III-2: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **metilamina** 0,4090 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio** representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,90345$.

Tabela III-3: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** 0,4382 mol dm^{-3} em 10,2 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
105,80	12,20	93,60
118,88	17,74	101,14
125,54	22,20	103,34
131,01	25,54	105,47
135,43	29,23	106,20
139,45	34,43	105,02
143,42	37,39	106,03
147,29	40,52	106,77
151,07	43,05	108,02
154,59	45,71	108,88
157,63	47,83	109,80
160,47	50,43	110,04
163,18	53,10	110,08

Tabela III-4: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **etilamina** 0,4382 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,97502$.

Adição / μL	m / g	C_s / mol dm^{-3}
30	0,0305	0,0030
60	0,0304	0,0047
90	0,0306	0,0064
120	0,0303	0,0093
-	-	-
240	0,0307	0,0125

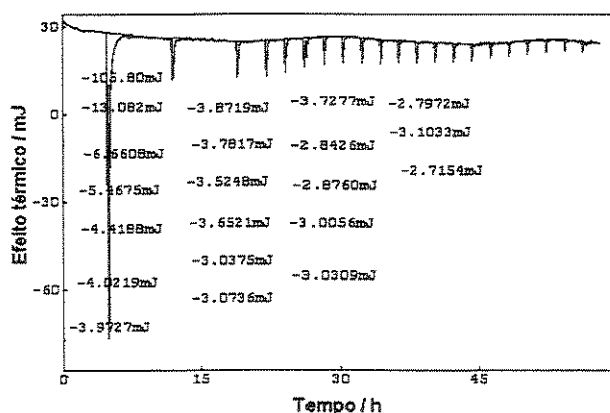


Figura III-3: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** a 0,4382 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

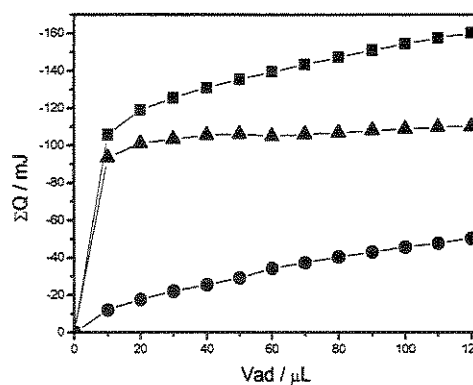


Figura III-4: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **etilamina** a 0,4382 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r=0,99992$.

Tabela III-5: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} em 10,1 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
93,34	43,55	49,79
102,83	48,03	54,80
108,95	51,30	57,65
114,54	54,47	60,07
117,65	56,93	60,72
120,06	59,28	60,78
122,46	61,13	61,33

Tabela III-6: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,98577$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0309	0,0034
60	0,0303	0,0051
90	0,0302	0,0071
120	0,0305	0,0103
-	-	-
240	0,0308	0,0168

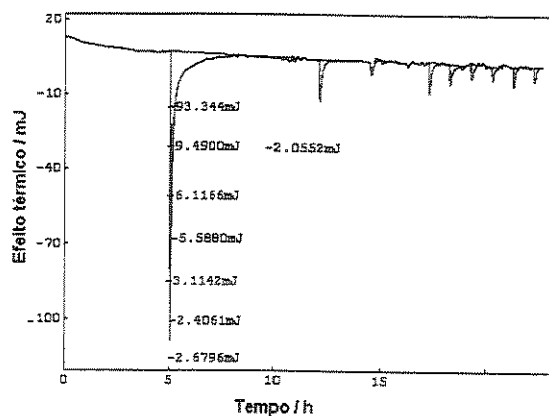


Figura III-5: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

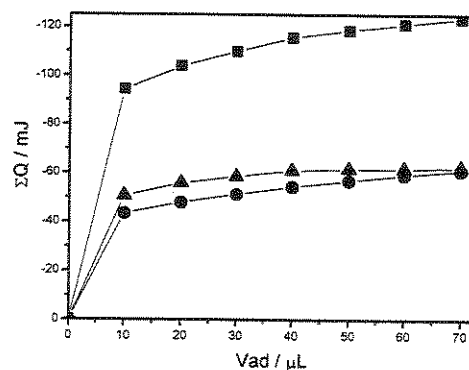


Figura III-6: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **propilamina** 0,4252 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99856$.

Tabela III-7: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} em 10,0 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
43,80	16,26	27,54
47,56	21,50	26,06
50,94	26,06	24,88
53,81	28,78	25,03
56,63	31,15	25,48
59,34	34,33	25,01
61,68	38,11	23,57
64,68	41,94	22,74
67,00	45,93	21,07
69,94	48,67	21,27
72,33	51,68	20,65

Tabela III-8: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,9598$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0307	0,0041
60	0,0305	0,0062
90	0,0305	0,0083
120	0,0303	0,0123
-	-	-
240	0,0305	0,0160

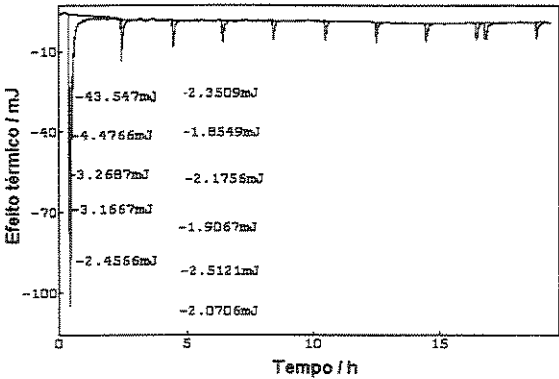


Figura III-7: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

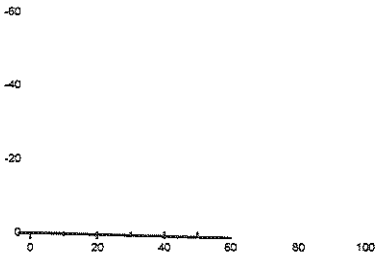


Figura III-8: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **butilamina** 0,5453 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{r} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99483$.

Tabela III-9: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} em 10,1 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
57,10	32,17	24,93
59,99	39,34	20,65
63,30	41,28	22,02
66,80	43,78	23,02
69,56	46,24	23,32
72,71	48,03	24,68
75,24	49,96	25,28
77,18	51,90	25,28
79,55	54,26	25,29
82,03	56,35	25,68
84,22	58,16	26,06

Tabela III-10: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (C_s), $r = 0,94622$.

Adição / μL	m / g	C_s / mol dm^{-3}
30	0,0303	0,0044
60	0,0303	0,0064
90	0,0303	0,0086
120	0,0304	0,0127
-	-	-
240	0,0306	0,0166

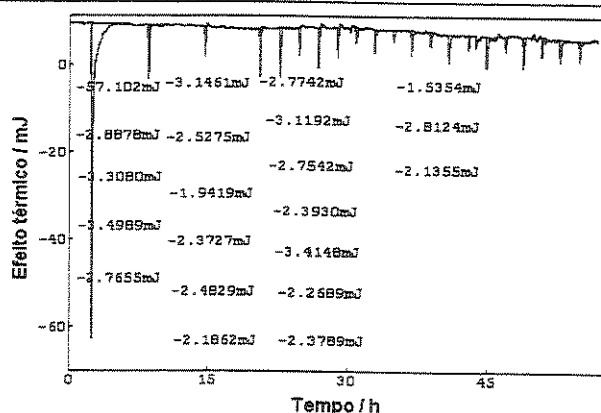


Figura III-9: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

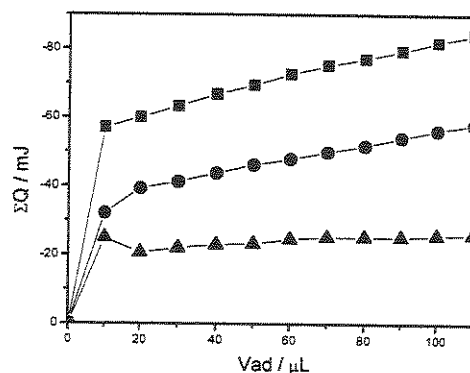


Figura III-10: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **pentilamina** 0,4683 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{r} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99815$.

Tabela III-11: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} em 10,4 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
103,72	68,96	34,76
116,47	78,28	38,19
126,17	85,73	40,44
134,94	92,12	42,82
142,70	98,62	44,08
150,09	103,86	46,23
155,96	108,86	47,10
161,35	113,59	47,76
165,98	117,97	48,01

Tabela III-12: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,99893$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0300	0,0027
60	0,0303	0,0042
90	0,0301	0,0071
120	0,0301	0,0086
-	-	-
240	0,0304	0,0099

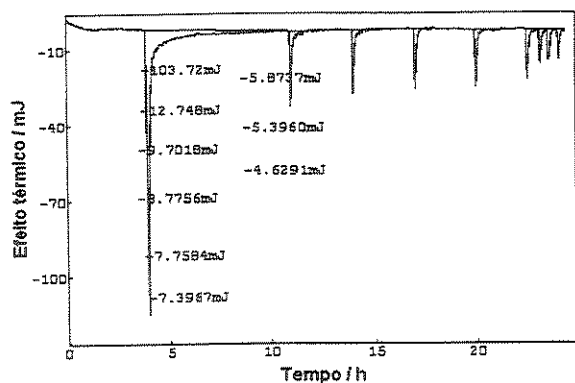


Figura III-11: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

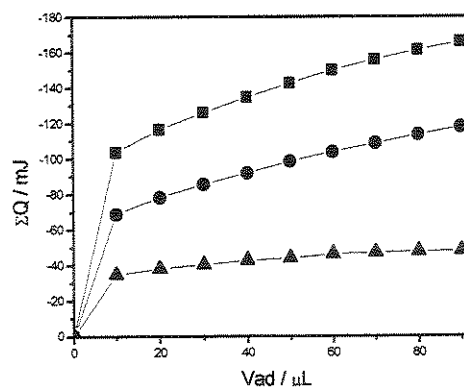


Figura III-12: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **hexilamina** 0,4465 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{r} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,9991$.

Tabela III-13: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} em 10,1 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
98,68	61,69	36,99
111,95	71,67	40,28
121,98	80,50	41,48
128,50	90,14	42,00
134,37	98,30	43,00

Tabela III-14: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,9529$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0300	0,0027
60	0,0304	0,0042
90	0,0305	0,0072
120	0,0303	0,0084
-	-	-
240	0,0303	0,0099

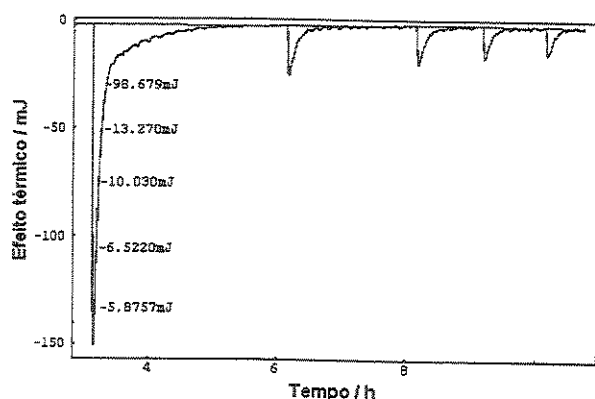


Figura III-13: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

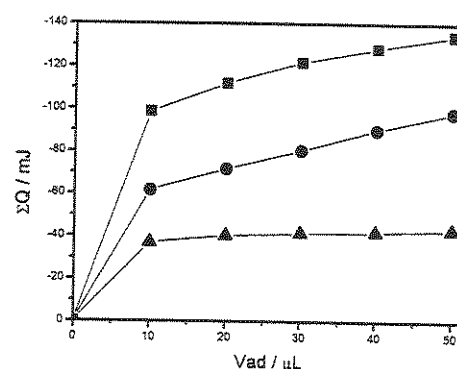


Figura III-14: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **heptilamina** 0,4324 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99989$.

Tabela III-15: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** 0,5061 mol dm^{-3} em 10,2 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
92,76	54,68	38,08
105,52	65,18	40,34
113,59	71,34	42,25
121,13	77,00	44,13
127,98	83,31	44,67
134,51	89,62	44,89
140,53	94,02	46,51
146,40	98,43	47,97
150,11	102,63	47,48
151,68	106,82	44,86
153,09	11099,00	42,10

Tabela III-16: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **diaminoetano** 0,5061 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,99186$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0302	0,0031
60	0,0301	0,0101
90	0,0301	0,0254
120	0,0302	0,0556
-	-	-
240	0,0301	0,0878

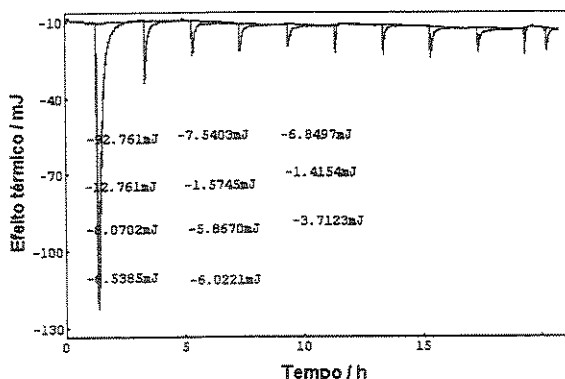


Figura III-15: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetano** 0,5061 a 0,4324 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

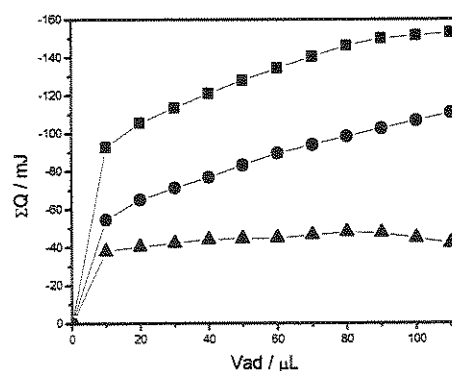


Figura III-16: Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminoetan** 0,5061 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,99571$.

Tabela III-17: Dados calorimétricos da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminobutano** 0,4879 mol dm^{-3} em 10,1 mg de **fenilfosfonato de zircônio**, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_{R} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}}/\text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{R}}/\text{mJ}$
73,53	39,18	34,35
150,19	41,92	108,27
156,45	44,12	112,33
161,05	46,28	114,77
165,02	48,21	116,81
168,79	49,68	119,11
172,00	51,15	120,85
174,67	52,34	122,33
177,00	53,32	123,68

Tabela III-18: Dados da isoterma de intercalação de 30,0 μL , por adição, da **diaminobutano** 0,4879 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, com a variação da concentração, sendo apresentada a massa (m) e a concentração do sobrenadante (Cs), $r = 0,98878$.

Adição / μL	m / g	Cs / mol dm^{-3}
30	0,0302	0,0029
60	0,0301	0,0105
90	0,0301	0,0229
120	0,0302	0,0497
-	-	-
240	0,0301	0,0665

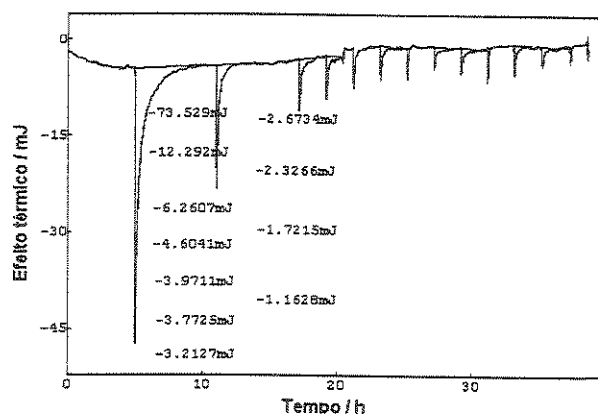


Figura III-17: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da **diaminobutano** 0,4879 mol dm^{-3} , em **fenilfosfonato de zircônio**, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

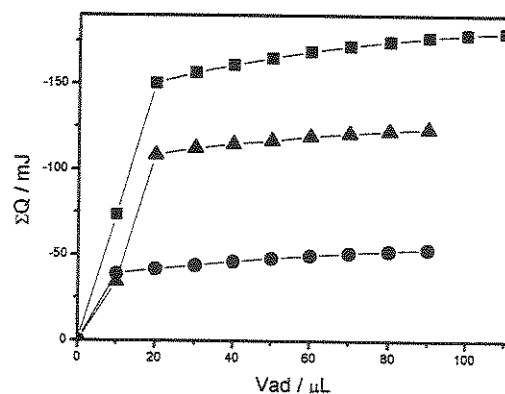


Figura III-18: intercalação de 10,0 μ , por adição, da **diaminobutano** 0,4879 mol dm^{-3} em **fenilfosfonato de zircônio**, representadas pela soma do efeito térmico da titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico resultante ΣQ_{R} (▲) e efeito térmico da diluição ΣQ_{dil} (●), $r = 0,9999$.

APÊNDICE IV

Dados sobre a intercalação das aminas aromáticas em fenilfosfonato de titânio (FFT)

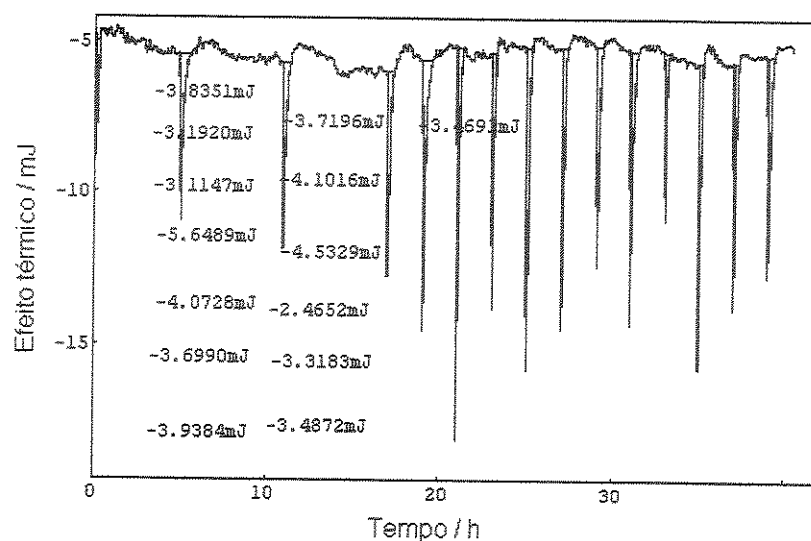


Figura IV-1: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da α -picolina 0,4816 mol dm^{-3} , em 10,1 mg de fenilfosfonato de titânio, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

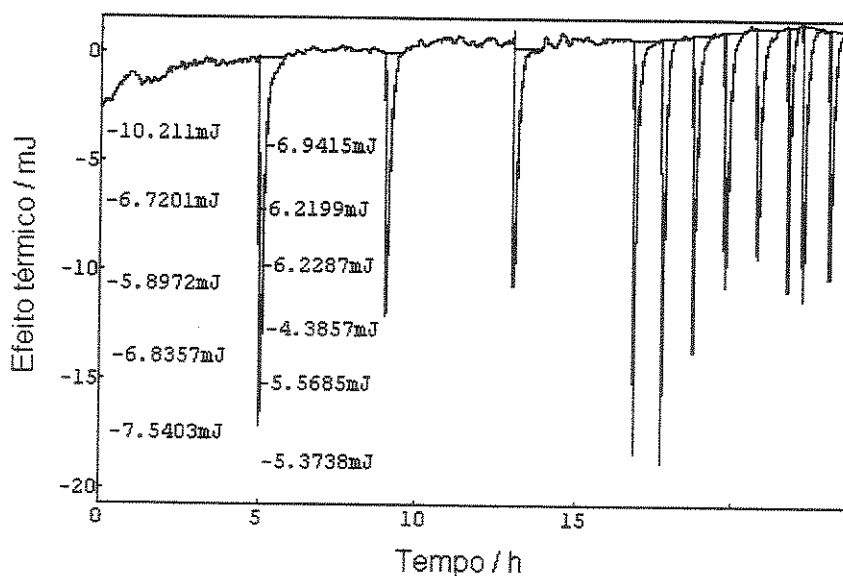


Figura IV-2: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μL , por adição, da lutidina 0,4800 mol dm^{-3} , em 10,2 mg de fenilfosfonato de titânio, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

APÊNDICE V

**Dados sobre a intercalação das aminas aromáticas em fenilarsonato de
titânio (FAT)**

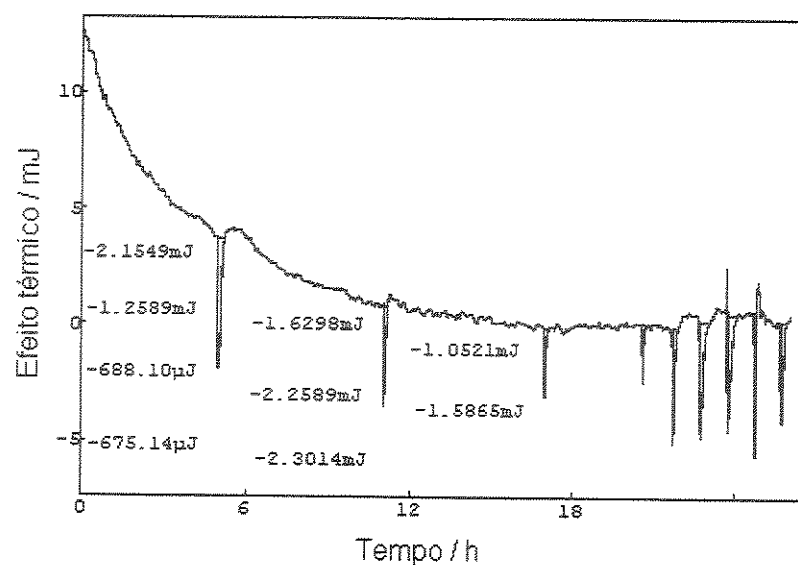


Figura V-1: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de $10,0 \mu\text{L}$, por adição, da α -picolina $0,4816 \text{ mol dm}^{-3}$, em $10,1 \text{ mg}$ de fenilarsonato de titânio, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

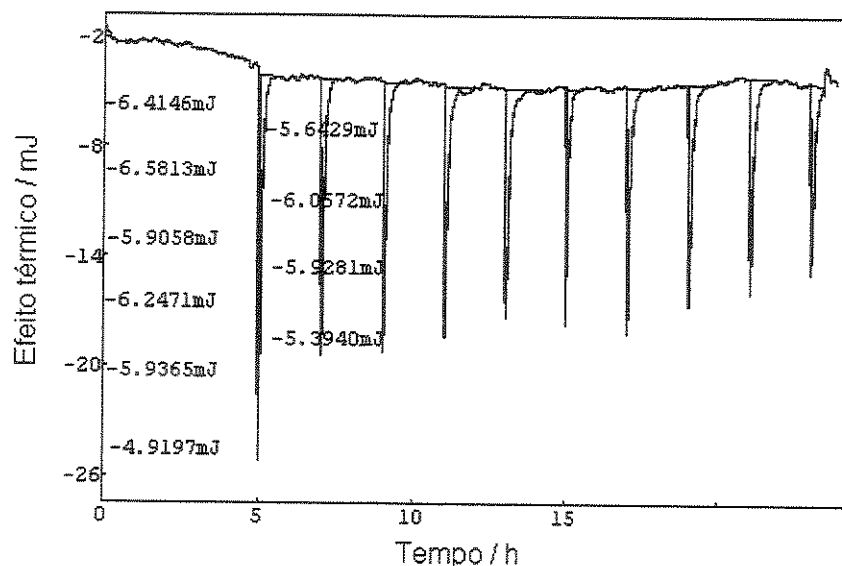


Figura V-2: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de $10,0 \mu\text{L}$, por adição, da lutidina $0,4800 \text{ mol dm}^{-3}$, em $10,4 \text{ mg}$ de fenilarsonato de titânio, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

APÊNDICE VI

Dados sobre a intercalação das aminas aromáticas em **fenilfosfonato de zircônio (FFZ)**

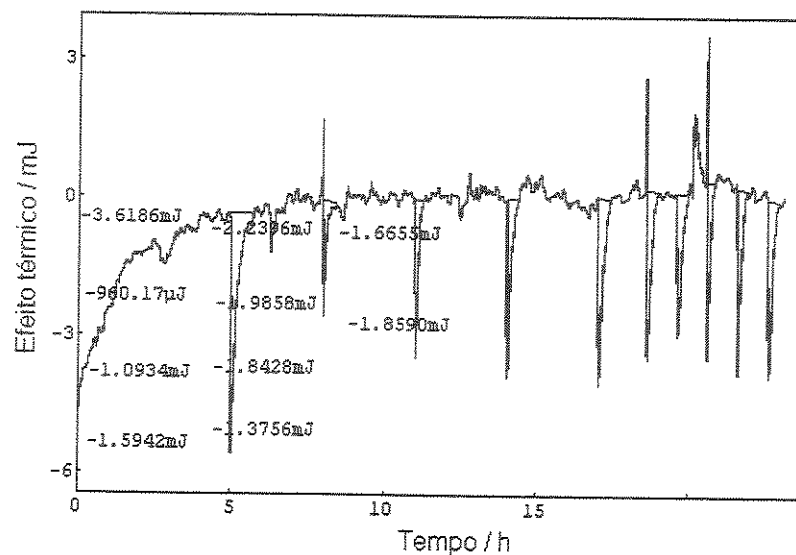


Figura VI-1: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μ L, por adição, da α -picolina 0,4816 mol dm⁻³, em 10,1 mg de fenilfosfonato de zircônio, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.

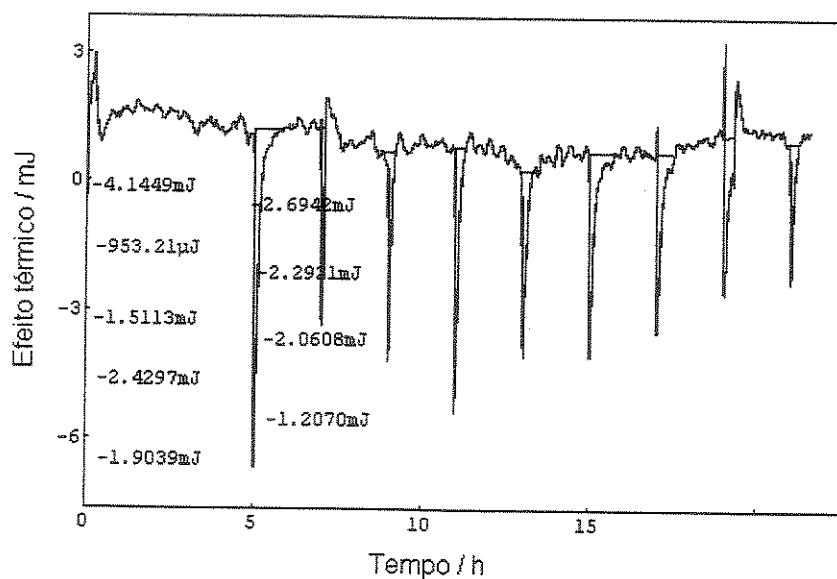


Figura VI-2: Ilustração da curva efeito térmico versus tempo da intercalação de 10,0 μ L, por adição, da lutidina 0,4800 mol dm⁻³, em 10,0 mg de fenilfosfonato de zircônio, sendo observado o efeito térmico resultantes da titulação.