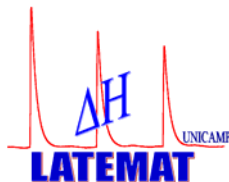


**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica**



Dissertação de Mestrado

**“Intercalação de alquildiaminas alifáticas e aminas
aromáticas em ácido silícico lamelar magadeíta e
termoquímica”**

**Aluna: Thaís Regi Macedo
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi**

Fevereiro/2005

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

M151i

Macedo, Thaís Regi

Intercalação de alquildiaminas alifáticas e aminas aromáticas em ácido silícico lamelar magadeíta e termoquímica / Thaís Regi Macedo. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Claudio Airoidi

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

1. *Filossilicato. 2. *Composto lamelar. 3. Aminas.
4. Calorimetria. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
III. Título.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por mais essa oportunidade em minha vida.

Aos meus pais, Antonio e Cássia, muito obrigada por todo amor e apoio em todos os momentos, sempre me incentivando a estudar e por tudo que fizeram para eu chegar até aqui.

À minha irmã, Paula, muito querida e sempre paciente, pela amizade.

Ao meu namorado, Guilherme, que é uma pessoa muito importante para mim.

Obrigada pelo apoio e compreensão sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Claudio Airoidi pela oportunidade de realização desse trabalho, por tudo que me ensinou e também pela orientação;

À prof^a. Dr^a. Regina Frem, que sempre admirei muito desde a graduação, por suas sugestões e contribuições ao meu trabalho;

Aos professores do Instituto de Química da Unicamp;

À coordenação de pós-graduação do IQ-Unicamp (CPG), também à Bel e Rodrigo, muito prestativos e eficientes;

Ao pessoal do grupo, Almir, Andréa, Angélica, Denise, Fernando, Giovanni, Ilauro, Margarete, Muftah e Vanusa pela convivência e discussões científicas.

Ao Giovanni, que me ajudou muito com suas sugestões no meu trabalho.

Ao pessoal do laboratório, Alzira, André, Camila, Eduardo, Emerson, Fábio, Flávio, Hérica, Suzana, Victor e William, pela convivência.

À Neusa Couto, técnica do laboratório, principalmente pela amizade e carinho demonstrados;

Às minhas amigas, Andréa, Hérica, Tábata e Vanusa, sempre compreensivas, dispostas e sinceras, muito obrigada pela alegria espontânea e que contagia a todos e também pelas palavras de incentivo;

Aos amigos Basolo, Bruno, Gesley, Marco Aurélio e Valéria, pelo apoio quando eu mais precisava.

Aos amigos, Keila, Renato (Chuck) e Thais, embora distantes, mas sempre presentes no meu coração.

À FAPESP pela bolsa e auxílio concedidos.

CURRÍCULO RESUMIDO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Bacharelado em Química Tecnológica –1999/2002

Instituto de Química – Araraquara, UNESP – Universidade Estadual Paulista

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Iniciação Científica

Instituto de Química – Unesp – Araraquara

Projeto desenvolvido: Estudo da bioissorção de lantânio por *Monoraphidium sp.* e *Saccharomyces sp.* em colunas com células imobilizadas.

Instituição financiadora: FAPESP

Período: mar/02 – dez/02

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

Garcia Jr, O.; Macedo, T. R. e Palmieri, M. C., *Estudo da bioissorção de lantânio por Monoraphidium sp. e Saccharomyces sp. em colunas com células imobilizadas*, Presidente Prudente, XIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 22 a 27 de setembro de 2002.

Garcia Jr, O.; Macedo, T. R. e Palmieri, M. C., *Estudo da bioissorção de lantânio por Monoraphidium sp. e Saccharomyces sp. em colunas com células imobilizadas*, Araraquara, XXXII Semana da Química – Instituto de Química – UNESP, 20 a 25 de outubro de 2002.

Macedo, T. R.; Petrucelli, G. C. e Airoidi, C., *Intercalação de alquildiaminas alifáticas em ácido silícico lamelar magadeíta e termoquímica*, XXVI Congresso Latinoamericano de Química – 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, 30 de maio a 2 de junho de 2004.

Macedo, T. R. and Airoidi, C., *Intercalation of heterocyclic amines into magadiite in acid form*, XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, USP – São Carlos, 8 a 11 de setembro de 2004.

Sales, J. A. A., Petrucelli, G. C., Macedo, T. R. and Airoidi, C., *Structural features on organosilane groups grafted in synthetic talc-like phyllosilicate by sol-gel process*, XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, USP – São Carlos, 8 a 11 de setembro de 2004.

OUTROS

Monitoria - Disciplina: **Computação e Estatística** – Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP – Araraquara, no período de fevereiro à maio de 2000.

Bolsista da Capes/Sesu/Mec – **Grupo PET** (Programa Especial de Treinamento) do Instituto de Química da UNESP – Araraquara, no período de maio/2000 a fevereiro/2002.

Experiência Profissional: Curso e Colégio **Pré-Col-Téc**, Campinas – SP, de fevereiro a agosto/2003.

Plantão de Dúvidas e aulas particulares de Química.

RESUMO

Título: Intercalação de alquildiaminas alifáticas e aromáticas em ácido silícico lamelar magadeíta e termoquímica.

Aluna: Thaís Regi Macedo

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras-Chave: magadeíta, filossilicato, intercalação, alquildiaminas alifáticas, aminas aromáticas, termoquímica.

O filossilicato cristalino lamelar magadeíta sintetizado nas formas sódica e ácida apresenta camadas inorgânicas, contendo unidades de ortossilicatos, com grupos silanóis ou cátions sódio entre as lamelas, as quais são mantidas por forças de van der Waals. Os prótons dos grupos silanóis atuam na formação de ligações de hidrogênio no processo de intercalação com n-alquildiaminas alifáticas, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ($n = 2$ a 5), e aminas aromáticas, como piridina, 2,6-lutidina, 2-, 3- e 4-picolinas. O filossilicato magadeíta e todos os compostos intercalados foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios-X, ressonância magnética nuclear dos núcleos carbono-13 e silício-29 no estado sólido, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, área superficial e porosidade. As técnicas de ressonância e raios-X propiciam o conhecimento do ajuste das espécies convidadas na cavidade interlamelar, além da cristalinidade dos compostos. Após a completa caracterização da magadeíta, a mesma foi calorimetricamente titulada em meio heterogêneo com bases, com o intuito de se obter os dados referentes à termodinâmica de intercalação. As grandezas termodinâmicas dos processos de interação indicaram valores entálpicos exotérmicos, energia livre de Gibbs negativas e entropias positivas, caracterizando um comportamento favorável na intercalação. Com estes dados foram estabelecidas correlações envolvendo as distâncias interlamelares (d) dos compostos intercalados, o número de átomos de carbono (n_C) e as entalpias ($\Delta_{\text{int}}H$) para a série de alquildiaminas alifáticas: $d = (1406,6 \pm 1,9) + (20,9 \pm 0,5)n_C$ e $\Delta_{\text{int}}H = (5,96 \pm 0,25) + (0,06 \pm 0,01)n_C$. Estes dados forneceram importantes contribuições ao estudo da energética, principalmente em relação a esta importante classe de compostos cristalinos silícicos lamelares.

ABSTRACT

Title: Intercalation of aliphatic alkyldiamines and cyclic amines into lamellar silicic acid magadiite and thermochemistry.

Author: Thaís Regi Macedo

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Key-Words: magadiite, phyllosilicate, intercalation, aliphatic alkyldiamines, aromatic amines, thermochemistry.

The crystalline lamellar phyllosilicate magadiite synthesized as sodic and acidic forms presents inorganic layers, containing orthosilicate units, with silanol groups or sodium cations between the layers, which are maintained through van der Waals interactions. The protons from the silanol groups act to form hydrogen bonds in the intercalation process with aliphatic n-alkyldiamines, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ($n = 2$ to 5), and aromatic amines such as pyridine, 2,6-lutidine, 2-, 3- and 4-picolines. The synthesized magadiite and all intercalated compounds were characterized by elemental analysis, infrared vibrational spectroscopy, X-ray diffraction, ^{13}C and ^{29}Si nuclear magnetic resonance in the solid state, thermogravimetry, electronic scanning microscopy, surface area and porosity. The resonance and the X ray diffraction techniques enabled the understanding of the accommodation of the invited species into the lamellar cavity, beyond indicating the crystallinity of the compounds. After a complete magadiite characterization, it was calorimetrically titrated in a heterogeneous medium, with the objective to obtain the thermodynamic data of intercalation, which gave exothermic enthalpic, negative free Gibbs energy and positive entropy values that characterize a favorable behavior on intercalation. From these data correlations were established by involving the interlayer distance (d) of the intercalated compounds, the number of carbon atoms (n_{C}) and the enthalpies ($\Delta_{\text{int}}H$) for the series of aliphatic alkyldiamines: $d = (1406.6 \pm 1.9) + (20.9 \pm 0.5)n_{\text{C}}$ and $\Delta_{\text{int}}H = (5.96 \pm 0.25) + (0.06 \pm 0.01)n_{\text{C}}$. These data gave important contributions to the study of the energetics of the process, mainly in relation to this class of crystalline lamellar silicic compounds.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>Compostos Lamelares</i>	1
1.2. <i>Silicatos</i>	2
1.3. <i>Ácidos Silícicos</i>	8
1.4. <i>Aplicações</i>	12
1.5. <i>Intercalação</i>	13
1.6. <i>Calorimetria</i>	16
1.7. <i>Moléculas Intercalantes</i>	17
2. OBJETIVOS	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1. <i>Reagentes</i>	19
3.2. <i>Síntese da Matriz</i>	20
3.3. <i>Caracterização</i>	21
3.4. <i>Intercalação</i>	22
3.5. <i>Calorimetria</i>	24
3.5.1 <i>Isotermas Calorimétricas</i>	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. <i>Magadeíta</i>	33
4.1.1 <i>Difração de Raios X</i>	33

4.1.2	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i>	35
4.1.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	36
4.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	40
4.1.5	<i>Área Superficial e Volume de Poros</i>	41
4.1.6	<i>Termogravimetria</i>	45
4.2.	<i>Compostos de Intercalação</i>	47
4.2.1	<i>Isotermas de Intercalação</i>	47
	<i>A - Isotermas de Tempo</i>	47
	<i>B - Isotermas de Concentração</i>	49
4.2.2	<i>Análise Elementar</i>	54
4.2.3	<i>Difração de Raios X</i>	56
4.2.4	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i>	64
4.2.5	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	67
4.2.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	70
4.2.7	<i>Termogravimetria</i>	72
4.2.8	<i>Calorimetria</i>	76
5.	CONCLUSÕES	80
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados calorimétricos da intercalação da 1,3-propilenodiamina em magadeíta ácida, mostrando os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_r , utilizando-se 15,0 mg de massa de magadeíta ácida após adições (Ad) sucessivas de 10,0 μL da amina 0,5190 mol dm^{-3} _____	29
Tabela 2. Números de moles intercalados (N_f), pka das moléculas estudadas e distâncias interplanares (d)_____	52
Tabela 3. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N)_____	55
Tabela 4. Valores do comprimento da cadeia carbônica da amina (L'), espaçamento basal calculado (d_{calc}) e experimental (d_{exp}), e o ângulo formado entre a amina e a matriz inorgânica (α) para as aminas cíclicas_____	58
Tabela 5. Valores do comprimento da cadeia carbônica da amina (L'), espaçamento basal calculado (d_{calc}) e experimental (d_{exp}), e o ângulo formado entre a amina e a matriz inorgânica (α) para as diaminas_____	61
Tabela 6. Parâmetro β e cristalinidade relativa dos materiais em relação à magadeíta sódica.	63
Tabela 7. Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para a matriz nas formas sódica e ácida e para todos os compostos intercalados em magadeíta ácida_____	66
Tabela 8. Deslocamentos químicos (ppm) obtidos por RMN de ^{29}Si da magadeíta e das formas intercaladas_____	70
Tabela 9. Quantidade de mol de amina por mol de H-magadeíta obtidos por titulação (x_{tit}) e termogravimetria (x_{term}) e quantidade de moles de água (y), para a fórmula geral H-mag.x(amina).y(água)_____	75
Tabela 10. Dados termoquímicos de intercalação das alquildiaminas alifáticas e aminas aromáticas em magadeíta ácida a $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$ _____	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da estrutura lamelar de silicatos_____	3
Figura 2. Tipos de polissilicatos_____	5
Figura 3. Estruturas dos filossilicatos caulinita 1:1 (a) e de apenas uma folha da pirofilita 2:1 (b)_____	6
Figura 4. Estruturas dioctaédrica (a) e trioctaédrica (b)_____	7
Figura 5. Representação estrutural lamelar de camadas da magadeíta sódica_____	9
Figura 6. Estrutura dos silicatos lamelares makatita, octossilicato, magadeíta e keniaíta_____	11
Figura 7. Representação esquemática de orientações possíveis para as moléculas intercalantes em uma matriz lamelar_____	14
Figura 8. Adição de 50 mg da matriz (a); adição de 1,00 a 2,00 cm ³ de solução da amina em estudo e posterior adição de 20,0 cm ³ do solvente (b) e mesa agitadora (c)_____	23
Figura 9. Isoterma de concentração da piridina 0,4765 mol dm ⁻³ intercalada em magadeíta ácida, sendo representados os números de moles fixos (N _f) em função da concentração da amina no equilíbrio (C _s). A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9791_____	24
Figura 10. Esquema de uma seqüência de operações realizadas no calorímetro, mostrando a adição da amostra na ampola (a); adição do solvente (b); ampola conectada à haste (c); haste (d); microcalorímetro (e) e o computador (f), onde os sinais são registrados_____	26
Figura 11. Curva potência versus tempo: titulação (a) e diluição (b), dados da 1,4-butilenodiamina 0,4450 mol dm ⁻³ em 15,0 mg de magadeíta ácida. Os efeitos de hidratação da matriz não foram representados porque resultam em efeitos nulos_____	27

Figura 12. Curvas da titulação calorimétrica representadas pelo somatório do efeito térmico de titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico de diluição ΣQ_{dil} (●) e efeito térmico resultante ΣQ_r (▲). Dados obtidos para a intercalação da 1,3-propilenodiamina $0,5190 \text{ mol dm}^{-3}$ em 15,0 mg de magadeíta ácida, com adições incrementais de 10,0 μL de solução da amina_____	28
Figura 13. Isoterma calorimétrica de intercalação de 1,5-pentilenodiamina em H-mag, como mostra $\Delta_R h$ em função de X, com adições de 10 μL da amina $0,4790 \text{ mol dm}^{-3}$. A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9999_____	31
Figura 14. Difratogramas de raios X para a magadeíta sódica (a) e ácida (b)_____	34
Figura 15. Espectros na região do infravermelho para magadeíta sódica (a) e ácida (b)_____	35
Figura 16. Configurações para os átomos de silício na rede inorgânica_____	37
Figura 17. RMN ^{23}Na para a magadeíta sódica_____	38
Figura 18. RMN ^{29}Si para a magadeíta sódica_____	38
Figura 19. RMN ^{29}Si para a magadeíta ácida_____	39
Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura para a magadeíta na forma sódica (a) e ácida (b)_____	41
Figura 21. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para a magadeíta sódica_____	42
Figura 22. Isoterma BJH para a magadeíta sódica_____	43
Figura 23. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para a magadeíta ácida_____	44
Figura 24. Isoterma BJH para a magadeíta ácida_____	44
Figura 25. Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) para as formas sódica (a) e ácida (b) da magadeíta _____	46
Figura 26. Isotermas de tempo de intercalação de 1,2-etilenodiamina (▼), 1,3-propilenodiamina (▲), 1,4-butilenodiamina (●) e 1,5-pentilenodiamina (■) em magadeíta ácida_____	47

Figura 27. Isotermas de tempo de intercalação de (A) piridina (■), 2-picolina (●), 3-picolina (▲), 4-picolina (▼) e (B) 2,6-lutidina (■) em magadeíta ácida_	48
Figura 28. Isotermas de concentração das aminas cíclicas intercaladas piridina (a), 2-picolina (b), 3-picolina (c), 4-picolina (d) e 2,6-lutidina (e)_____	49
Figura 29. Isotermas de concentração das diaminas intercaladas (a) 1,2-etilenodiamina, (b) 1,3-propilenodiamina, (c) 1,4-butilenodiamina e (d) 1,5-pentilenodiamina_____	51
Figura 30. Quantidade máxima intercalada (N_f) em função do número de carbonos (n_C) de n-alquildiamina_____	54
Figura 31. Difrátogramas de raios X para a magadeíta ácida (a) intercalada com piridina (b), 2-picolina (c), 3-picolina (d), 4-picolina (e) e 2,6-lutidina (f)_	56
Figura 32. Orientação das moléculas intercalantes entre as lamelas da matriz, representação para a 1,3-propilenodiamina_____	57
Figura 33. Orientações propostas para as moléculas das aminas cíclicas na lamela inorgânica_____	59
Figura 34. Difrátogramas de raios X para a magadeíta ácida (a) intercalada com 1,2-etilenodiamina (b), 1,3-propilenodiamina (c), 1,4-butilenodiamina (d) e 1,5-pentilenodiamina (e)_____	60
Figura 35. Orientações propostas para as moléculas das diaminas na lamela inorgânica_____	61
Figura 36. Distância interlamelar (d) em função do número de carbonos (n_C) de n-alquildiamina_____	63
Figura 37. Espectro na região do infravermelho para H-magadeíta (a) intercalada com a 1,2-etilenodiamina (b), 1,3-propilenodiamina (c), 1,4-butilenodiamina (d) e 1,5-pentilenodiamina (e)_____	64
Figura 38. Espectro na região do infravermelho para H-magadeíta (a) intercalada com a piridina (b), 2-picolina (c), 3-picolina (d), 4-picolina (e) e 2,6-lutidina (f)_____	65
Figura 39. RMN ^{13}C para a 1,2-etilenodiamina intercalada em H-magadeíta_	67

- Figura 40.** RMN ^{29}Si para as diaminas intercaladas em H-mag: 1,2-etilenodiamina (a), 1,3-propilenodiamina (b), 1,4-butilenodiamina (c) e 1,5-pentilenodiamina (d)_____ 68
- Figura 41.** RMN ^{29}Si para as amins cíclicas intercaladas em H-mag: piridina (a), 2-picolina (b), 3-picolina (c), 4-picolina (d) e 2,6-lutidina (e)_____ 69
- Figura 42.** Microscopia eletrônica de varredura da magadeíta intercalada com a 1,4-butilenodiamina (a) e com a piridina (b)_____ 71
- Figura 43.** Curvas termogravimétricas **(1)** e suas derivadas **(2)** para H-magadeíta (a) intercalada com a 1,2-etilenodiamina (b), 1,3-propilenodiamina (c), 1,4-butilenodiamina (d) e 1,5-pentilenodiamina (e)_____ 73
- Figura 44.** Curvas termogravimétricas **(1)** e suas derivadas **(2)** para a H-magadeíta (a) intercalada com a piridina (b), 2-picolina (c), 3-picolina (d), 4-picolina (e) e 2,6-lutidina (f)_____ 74
- Figura 45.** Entalpia específica do processo interativo ($\Delta_{\text{int}h}$) em função do número de carbonos (n_C) de n-alquildiamina_____ 77

1. INTRODUÇÃO

1.1. Compostos Lamelares

Uma considerável variedade de compostos inorgânicos cristalinos, com propriedades lamelares, é conhecida em virtude de suas diversas aplicações no campo, tanto da pesquisa acadêmica, como também na indústria químicaⁱ. Dentre essas propriedades destacam-se os comportamentos como trocadores iônicos, compostos de intercalação, aplicações na modificação química de superfície com agentes sililantes, catálise e remoção de substâncias tóxicas do meio ambiente^{1,ii}.

O termo intercalação descreve a inserção reversível de espécies denominadas convidadas, que podem ser moléculas ou íons, no interior da estrutura inorgânica cristalina, definida como estrutura hospedeira. Essa inserção ocorre sem provocar maiores rearranjos na estrutura do hospedeiro inorgânico sólido^{2,iii}. A intercalação é considerada uma rota muito promissora para a síntese de novos materiais híbridos inorgânico-orgânicos supramoleculares que apresentam mudanças controladas em suas propriedades físicas e químicas, melhorando assim as propriedades apresentadas pela matriz inorgânica precursora e também de cada composto intercalado separadamente^{2-iv}.

A combinação adequada do par hospedeiro-convidado é de crucial importância para determinar as propriedades, caracterização estrutural e as aplicações desses sistemas², permitindo assim a obtenção de uma grande variedade de estruturas com uso prático^{v,vi}. Estes materiais podem apresentar um determinado comportamento devido à intercalação de espécies, dentro do espaço definido pela estrutura lamelar do composto de interesse^{vii}. As espécies intercaladas podem ser usadas como adsorventes, catalisadores, produtos farmacêuticos, sensores químicos, condutores iônicos e vários tipos de dispositivos eletroquímicos e opto-eletroquímicos^{2,4,viii-ix}.

É possível interpretar a reação de intercalação de moléculas orgânicas polares em compostos lamelares como uma interação entre as lamelas

hospedeiras e as moléculas orgânicas convidadas; o acompanhamento dessa interação se dá pelo aumento da separação interlamelar da matriz hospedeira após a inserção da molécula convidada, o que pode ser evidenciado através da técnica de difração de raios-X^{3,x}.

Atualmente, um interesse crescente é desenvolvido nesse estudo da auto-organização de moléculas em compostos cristalinos, que podem propiciar uma construção organizada dos materiais obtidos. Normalmente, esse aspecto da Química atual acontece com materiais nanoestruturados, quando uma das fases esteja presente em escala nanométrica¹. Uma classe muito importante que pode ser utilizada como matriz para essa aplicação é a classe dos polissilicatos lamelares⁷.

1.2. Silicatos

Existe uma grande variedade de sólidos cristalinos com propriedades lamelares, como, por exemplo, o fenilfosfonato de titânio^{xi} e o fosfato de bário^{xii}, destacando também nesta classe de compostos os silicatos¹⁰. Os silicatos, dentre os compostos lamelares inorgânicos, ocupam posição de destaque em função da fácil obtenção com diferentes estruturas, controle mais preciso das condições sintéticas e também o conhecimento sobre a química do silício no desenvolvimento de novos materiais^{xiii}.

Na **Figura 1** tem-se uma representação esquemática da estrutura lamelar de silicatos.

Nos silicatos, como em todos os sólidos lamelares, o espaço interlamelar é a distância existente entre as camadas adjacentes de silicato, o espaço basal é a distância compreendida entre o espaço interlamelar e a espessura da lamela. A camada de silicato ou espessura da lamela forma o arranjo de átomos que corresponde à estrutura do sólido inorgânico¹⁰.

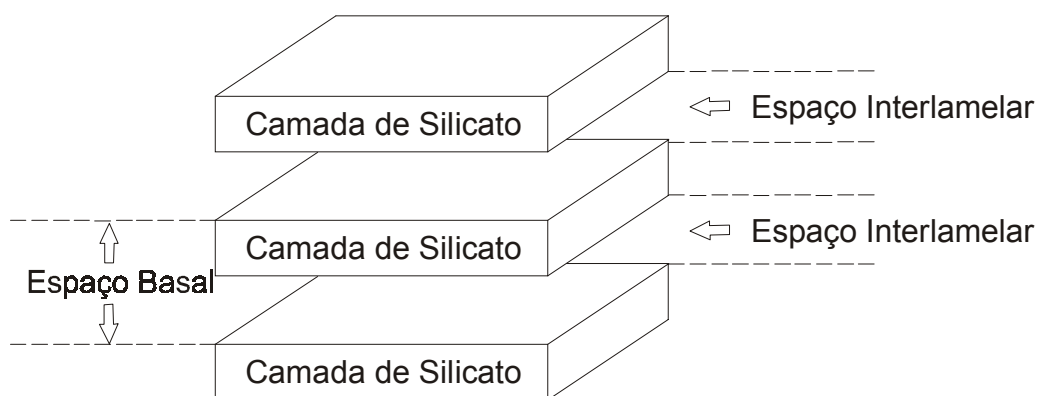


Figura 1. Esquema da estrutura lamelar de silicatos.

Os silicatos representam a principal classe de minerais conhecidos em toda a crosta terrestre e aplicados em diversas áreas do conhecimento acadêmico e tecnológico, sendo que cerca de 25% dos minerais conhecidos e 40% dos minerais comuns são silicatos^{xiv,xv}. Os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições químicas e físicas de sua formação, que se iniciou em diferentes períodos geológicos e ainda continuam em formação, nos diferentes depósitos sedimentares terrestres e aquáticos espalhados por todos os continentes^{14,xvi}.

Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados pelos grupos SiO_4 que, dependendo do tipo de polimerização envolvido, pode formar diferentes grupos de compostos¹⁵. Assim, conforme o arranjo, os silicatos podem ser agrupados em classes e, dentre elas, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais. Inseridos nesta classe, encontram-se os minerais argilosos, que são silicatos que contém basicamente alumínio e magnésio, podendo conter outros elementos como ferro, cálcio, sódio, potássio etc, sendo que na composição geral, quase sempre acompanham moléculas de água e se apresentam em uma estrutura lamelar ou fibrosa^{15,xvii}.

A unidade repetitiva do polímero inorgânico SiO_4 , apresenta o silício estabilizado sob coordenação quatro, assim, a unidade fundamental de um silicato consiste em um cátion central Si^{4+} com quatro ânions O^{2-} nos vértices de um tetraedro regular. O compartilhamento dos oxigênios pode ser feito envolvendo desde um até quatro íons do oxigênio, originando uma variedade muito grande de estruturas cristalinas. Quando este compartilhamento envolve outros átomos de silício ao longo de determinado eixo tem-se estruturas poliméricas de unidades de silicato, conhecidas como polissilicatos^{14,16}.

Conforme o arranjo, os silicatos são agrupados em classes. Assim, os silicatos formados por grupos independentes de tetraedros SiO_4 são chamados de orto ou neossilicatos. Os silicatos formados por unidades do tipo Si_2O_7 , em que dois grupos SiO_4 estão interligados, são conhecidos como sorossilicatos^{14,16}.

A formação de uma estrutura anelar fechada de composição Si_xO_{3x} geralmente ocorre quando se ligam mais de dois tetraedros, e quando os anéis apresentam uma simetria quaternária, a composição é Si_4O_{12} . Esse grupo de silicatos anelares é classificado como ciclossilicatos^{14,16}.

Cadeias simples infinitas com composição unitária SiO_3 formadas pela ligação de tetraedros e cadeias duplas infinitas com razão Si:O de 4:11 são denominados de inossilicatos^{14,16}.

Os silicatos em que três íons oxigênio de um tetraedro são compartilhados com o tetraedro vizinho formando folhas extensas de composição unitária Si_2O_5 são conhecidos como filossilicatos^{14,16}.

Tectossilicatos são os silicatos em que os quatro íons oxigênio de um tetraedro são compartilhados por tetraedros vizinhos, formando estruturas tridimensionais com composição unitária SiO_2 ¹⁴⁻¹⁶. Esses tipos de polissilicatos estão apresentados na **Figura 2**.

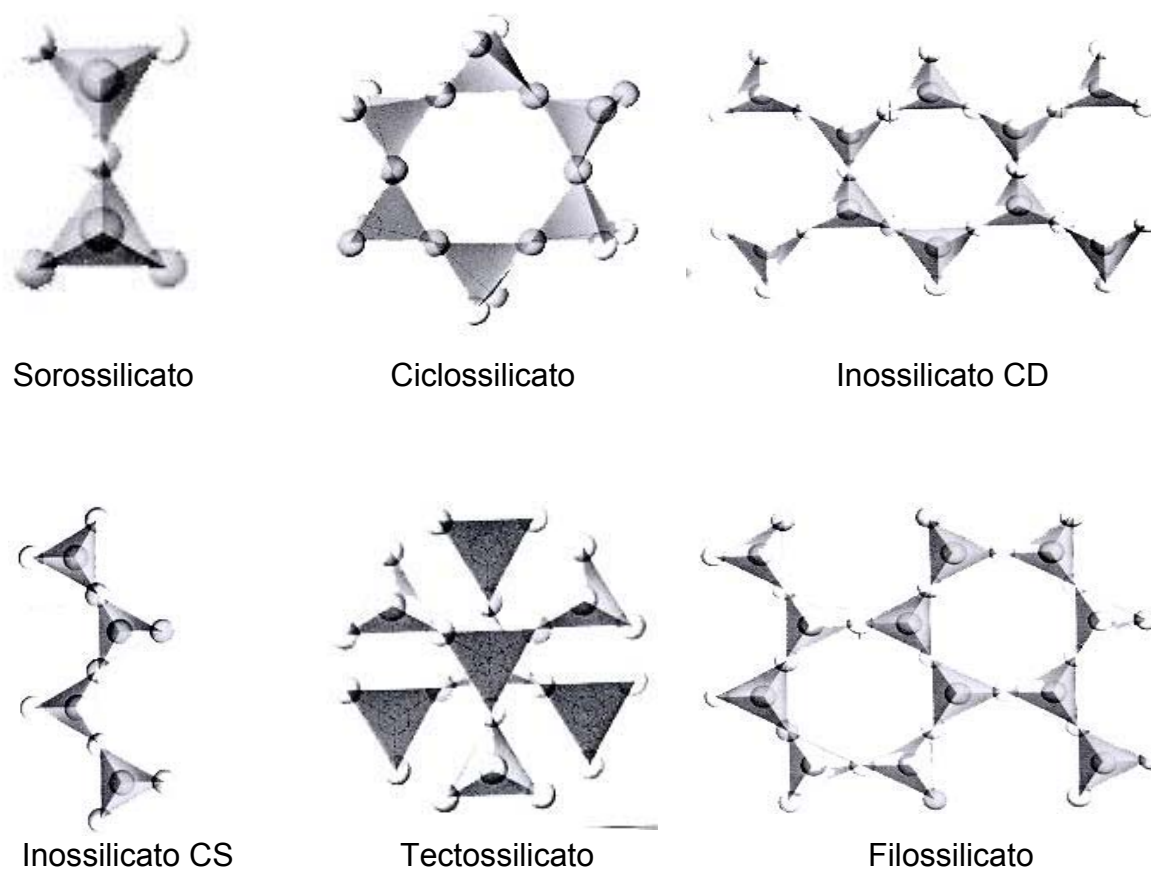


Figura 2. Tipos de polissilicatos.

Todas as classes possuem propriedades químicas interessantes e possuem várias aplicações tecnológicas, porém, destacam-se os filossilicatos por apresentar estruturas bidimensionais e formar compostos lamelares^{xviii}. Os minerais deste grupo apresentam clivagem perfeita ao longo do plano cristalográfico (001). Estas estruturas apresentam flexibilidade e elasticidade nas lamelas em função da dureza e densidade baixas, por isso há extensas folhas de tetraedros de SiO_4 na estrutura, denominadas de folha siloxano. Os filossilicatos apresentam um grupo OH no centro dos anéis formados pelos tetraedros, em posição equivalente ao oxigênio não ligado, sendo que os outros três oxigênios do tetraedro estão compartilhados¹⁴⁻¹⁶.

Os filossilicatos possuem a capacidade de incorporar íons externos a sua estrutura. Estes íons podem se ligar à folha Si_2O_5 , se coordenando a dois oxigênios e um OH, formando um triângulo com a face de um octaedro do tipo XO_6 , em que X pode ser magnésio ou alumínio, normalmente. Assim, tem-se uma estrutura regular de oxigênios apicais e grupos OH com composição $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$ ligados à uma folha de octaedros regulares, nas quais cada octaedro está ligado a um dos seus lados triangulares¹⁴⁻¹⁶.

Os filossilicatos são divididos em subgrupos de acordo com a quantidade de união das folhas. Quando se tem uma folha tetraédrica de $(\text{Si}_2\text{O}_5\text{OH})^{3-}$ e a octaédrica composta pelos íons em questão forma-se uma estrutura 1:1 ou T-O (difórmicos). Quando se tem uma segunda folha tetraédrica ligada ao octaedro forma-se uma estrutura 2:1 ou T-O-T (trifórmicos). Cada uma destas folhas complexas T-O ou T-O-T podem se ligar a outra folha idêntica formando a estrutura lamelar, através de interações de van der Waals. As estruturas 1:1 e 2:1 da caulinita e da pirofilita¹⁴⁻¹⁶ estão ilustradas na **Figura 3**.

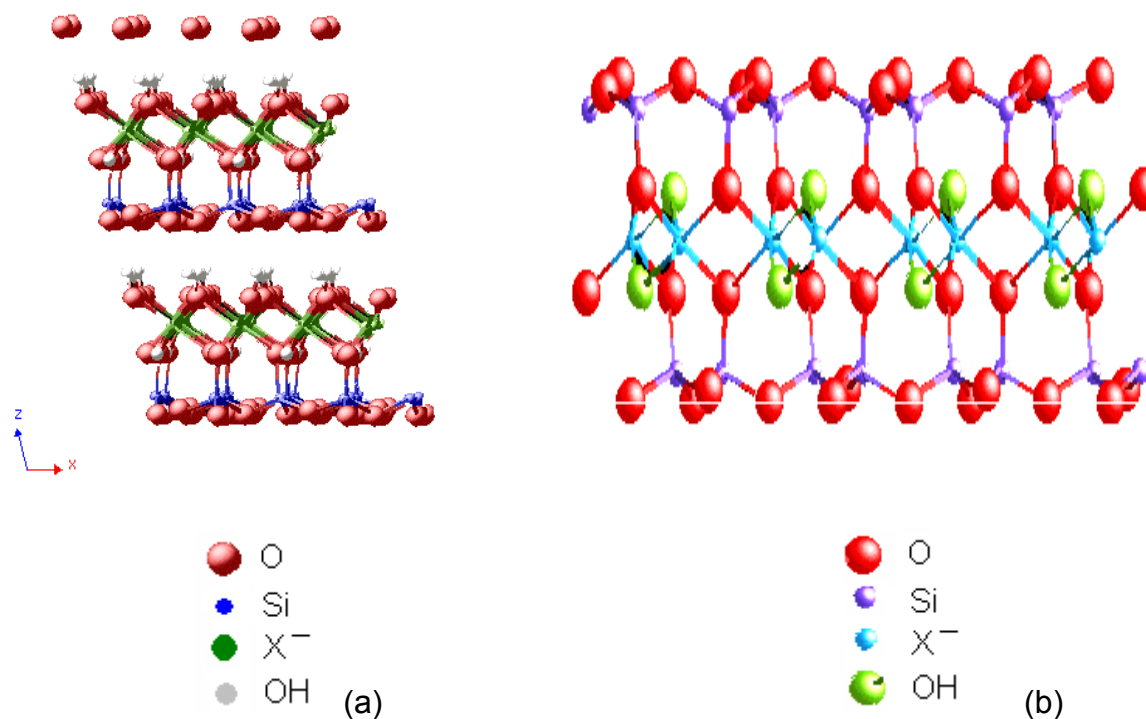


Figura 3. Estruturas dos filossilicatos caulinita 1:1 (a) e de apenas uma folha da pirofilita 2:1 (b).

O tipo de íon formador do sítio octaédrico gera mais duas subdivisões em função da sua capacidade de ser compartilhado dentro da folha octaédrica. Quando o octaedro formado é compartilhado com octaedros adjacentes, de maneira que apenas dois íons estejam presentes para três octaedros formados, tem-se a folha dioctaédrica, comum para íons trivalentes como o alumínio. Quando o compartilhamento permite três íons para cada octaedro tem-se a folha trioctaédrica, configuração comum para a presença de cátions divalentes como o magnésio. A carga alta dos íons trivalentes produz instabilidade na estrutura, caso ocorresse a presença de três íons deste tipo¹⁴⁻¹⁶. As estruturas dioctaédrica e trioctaédrica podem ser observadas na **Figura 4**.

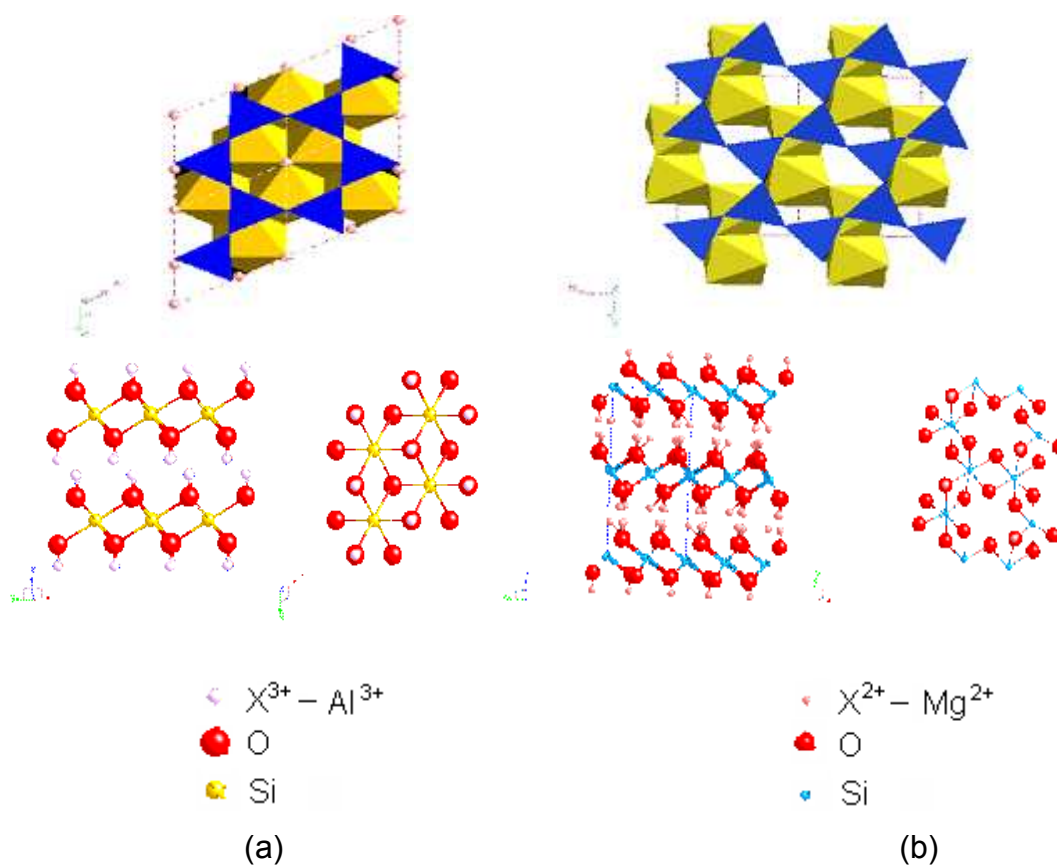


Figura 4. Estruturas dioctaédrica (a) e trioctaédrica (b).

A substituição de silício por alumínio no centro dos tetraedros provoca uma desestabilização de cargas que deve ser compensada por um cátion, geralmente K^+ ou Na^+ para estruturas dioctaédricas e K^+ para as trioctaédricas. Estes cátions entram no espaço interlamelar acentuando as reações de troca iônica, destacando assim a propriedade adsorvente destes materiais¹⁸.

Outras formas de compostos lamelares bidimensionais formados por polímeros de silício são alguns ácidos silícicos lamelares, como a makatita, kanemita, octossilicato, magadeíta e keniaíta. Estas estruturas também possuem clivagem perfeita, porém nem todas no plano (001), que é o caso da kanemita com clivagem no plano (010). Os ácidos silícicos lamelares também diferem dos filossilicatos no que se refere à formação de suas folhas, exclusivamente formadas por silício no sítio tetraédrico. Nestes compostos não ocorre a existência da parte octaédrica da folha^{10,xix}.

Estes ácidos silícicos são bem mais raros que os filossilicatos dentro da natureza e a formação dos respectivos sais desses compostos ocorre em lagos de alta alcalinidade. A magadeíta é a mais utilizada até o momento e apresenta características semelhantes às demais, considerando o ponto de vista químico dos processos de intercalação.

1.3. Ácidos Silícicos

Conforme mencionado anteriormente, um outro grupo de polissilicatos hidratados, cuja utilização tem despertado interesse, compreende uma série de ácidos silícicos^{xx}, que possuem a fórmula geral $Na_2O.(4-22)SiO_2.(5-10)H_2O$, denominados makatita (único membro cuja estrutura é conhecida^{xxi}), kanemita, octossilicato, magadeíta e keniaíta^{10,xxii}. Esta classe de compostos pode ser obtida através de reação hidrotérmica de sílica gel amorfa em meio básico (hidróxido de metal alcalino – MOH, M = Na, Li ou K)^{xxiii}. Pela variação do tempo, pressão, temperatura e relação estequiométrica dos reagentes, diferentes compostos podem ser sintetizados, sendo comum o emprego do hidróxido de sódio, o que possibilita a obtenção do composto na forma sódica^{10,20}.

Nesta série de polissilicatos destaca-se a magadeíta que tem a composição química idealizada $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}^{10, \text{xxiv}}$ e espaçamento basal de 1560 pm^{10} . É um silicato cristalino de ocorrência natural^{22, xxv-xxvi}, que foi descoberto por Eugster em 1967 no lago Magadi no Quênia, porém pode ser sintetizado em laboratório^{xxvii} e a síntese desse composto foi registrada pela primeira vez em 1952^{xxviii}.

A estrutura cristalina correta da magadeíta ainda é desconhecida, porém algumas investigações permitem deduzir que o silicato lamelar inorgânico é formado por efetiva ligação entre as unidades tetraédricas de SiO_4 , possibilitando a existência de sítios básicos do tipo O_3SiO^- como unidade repetitiva em sua superfície e as camadas inorgânicas poliméricas são mantidas por interações fracas do tipo van der Waals, sendo que o oxigênio terminal é neutralizado por íons alcalinos ou prótons²⁶. Portanto, as camadas inorgânicas do polissilicato são separadas pela presença dos cátions de sódio hidratados que ocupam o espaço livre existente entre elas, as quais são mantidas por interações fracas do tipo van der Waals. A **Figura 5** apresenta um esquema geral da estrutura do polissilicato lamelar magadeíta na forma sódica.

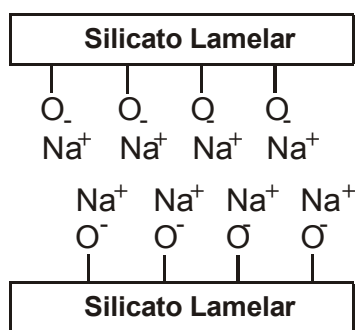


Figura 5. Representação estrutural lamelar de camadas da magadeíta sódica.

A mesma estrutura lamelar é mantida após o tratamento deste material com ácido clorídrico^{20,23}, facilitando assim, a obtenção do ácido silícico lamelar em condições de estudo de intercalação envolvendo moléculas polares orgânicas, que apresentam propriedades básicas.

Outras formas sintéticas desses silicatos, como o octossilicato e a kanemita, de composições $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e com espaçamentos basais de 1100 e 1030 pm¹⁰, respectivamente, também foram sintetizadas e, devido às propriedades de intercalação, a estrutura lamelar desses silicatos passaram a ser melhor conhecidas. Inclusive, um dos primeiros materiais mesoporosos que foi sintetizado, baseou-se nas modificações estruturais do silicato lamelar kanemita.

Porém, as estruturas cristalinas detalhadas destes ácidos silícicos lamelares ainda não foram elucidadas até o momento^{xxix}, diferentemente da makatita, único membro com a estrutura conhecida²¹, cujos modelos são baseados na formulação $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e com espaçamento basal de 903 pm, permitiu a proposição de que apresenta uma fita unitária de tetraedros de silício^{20,29}. Assim, as estruturas propostas para alguns silicatos lamelares estão mostradas na **Figura 6**.

Como essas estruturas possuem tetraedros SiO_4 carregados negativamente^{xxx}, as lamelas são separadas por cátions de sódio hidratados, que podem tornar ácido após o tratamento, como já mencionado. Os silicatos lamelares podem ser teoricamente formados pelas adições de fitas de makatita, que é considerada como um modelo estrutural, podendo se repetir para dar a formação dos outros compostos propostos. Como pode-se notar, a estrutura do octossilicato pode ser representada pela conexão de duas fitas unitárias de makatita. A magadeíta seria formada pela conexão de três fitas unitárias de makatita e a keniaíta pela conexão de cinco fitas. Em cada unidade o átomo de oxigênio forma ponte com átomos de silício, sendo que a parte superficial de cada lamela é coberta por grupos silanóis (SiOH), os quais apresentam acidez superficial^{xxxi}, deixando-os disponíveis para efetuar reações.

Esses silicatos sódicos lamelares modificados mostram um largo campo de aplicação^{29,xxxii-xxxiii}, como na transformação em ácidos silícicos, na troca de cátions, catálise, remoção de substâncias tóxicas como mercúrio, cádmio e chumbo do ambiente aquático etc^{6,xxxiv}.

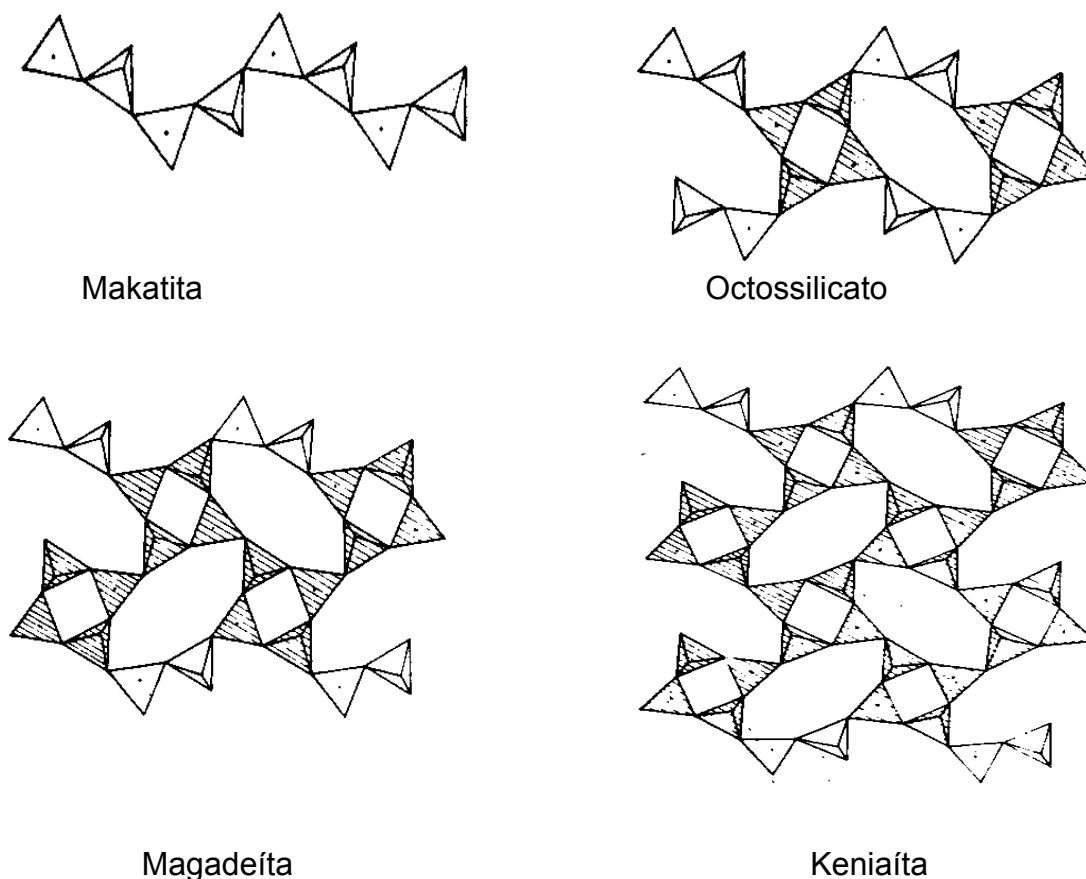


Figura 6. Estrutura dos silicatos lamelares makatita, octossilicato, magadeíta e keniaíta.

É importante ressaltar que há outras suposições e modelos para esclarecer a estrutura desses ácidos silícicos lamelares. Através de comparação de resultados de ressonância magnética nuclear dos núcleos ^{23}Na , ^1H e ^{29}Si foram propostos novos modelos de estruturas. Esta proposição está baseada no conhecimento das estruturas do silicato de potássio anidro (KHSi_2O_5) e do silicato piperazina (EU-19)¹⁰, ao contrário do que outros autores se utilizaram da estrutura do polissilicato hidratado makatita³³, como base de estudo para propor modelos, como apresentado anteriormente. Nesse modelo, considera-se que o silício forma diferentes arranjos de anéis de cinco e seis membros na estrutura lamelar, o que

parece adequado para os estudos de ressonância magnética nuclear desses compostos.

Há ainda outros modelos de estrutura, porém, são suposições, reafirmando-se que, de fato, as estruturas cristalinas detalhadas destes compostos ainda não foram apresentadas até o momento²⁹.

1.4. Aplicações

Conforme descrito anteriormente esses materiais lamelares possuem propriedade de intercalação e troca iônica. As formas obtidas pela troca ou intercaladas têm muitas aplicações. A química de intercalação é bastante estudada na atualidade, a inserção de várias moléculas no interior da matriz lamelar, desde estruturas pequenas como a metilamina, até macromoléculas e polímeros, permitem o conhecimento das propriedades destas matrizes^{10,19}. A capacidade de troca iônica destas estruturas é associada à capacidade de adsorver espécies, de acordo com interesses industriais e ambientais^{7,10}.

A intercalação de surfactantes na kanemita pode ser usada na síntese de peneiras moleculares mesoporosas^{xxxv}. A intercalação de surfactantes na magadeíta é usada para a preparação de nanocompósitos de silicatos lamelares poliméricos^{xxxvi}, a obtenção de magadeíta com substituição isomórfica de alumínio pode ser utilizada no preparo de zeólitos^{xxxvii}. O espaço interlamelar da magadeíta pode ser modificado por organossilanos, criando superfícies organicamente modificadas, com aplicação na cromatografia de fase estacionária^{xxxviii}.

Há um interesse muito grande também na fotoquímica de azobenzenos no espaço interlamelar de silicatos lamelares^{xxxix, xl}, que foi observada quando foi feita a intercalação de corantes catiônicos no espaço interlamelar da magadeíta, acompanhando a fotoisomerização do corante, através de mudança observada no espaçamento basal e no espectro de absorção, o que pode ser considerado como uma nova resposta fotomecânica.

Compostos lamelares pilarizados são considerados precursores para o preparo e caracterização de materiais porosos, que podem ser aplicados em

adsorção e catálise^{xli}. A pilarização ocorre quando os compostos intercalados são submetidos à tratamento térmico, e a estrutura pilarizada se apresenta de maneira organizada. A intercalação de n-hexilamina em magadeíta ácida foi utilizada como precursor para a reação de pilarização com íon de Keggin, permitindo assim a obtenção do material com alta estabilidade térmica e área superficial⁴¹.

A intercalação de substâncias poliméricas no interior de matrizes lamelares permite um crescimento organizado do polímero^{xlii}. Foi desenvolvido um tipo diferente de estrutura esfoliada, em que as lamelas continuam organizadas após a intercalação de aminas (Jefaminas) na magadeíta e também a formação de nanocompósitos intercalados baseando-se em poliuretanas^{xliii}.

1.5. Intercalação

A Química de intercalação consiste na inserção reversível de uma molécula convidada ou hóspede no interior de uma estrutura hospedeira, que é conhecida como matriz lamelar. Esta inserção proporciona à obtenção de estruturas formadas por arranjos sucessivos e alternados de composição inorgânica e orgânica (matriz e molécula convidada), em espaço de dimensão dois^{xliv,xlv}.

Ressalta-se que nesse comportamento de intercalação, uma característica importante é que o processo deve ser reversível e a estrutura cristalina da matriz hospedeira permanece intacta².

A intercalação de uma molécula convidada dentro da camada inorgânica sólida é, portanto, uma maneira de se construir um arranjo supramolecular inorgânico-orgânico. Neste caso, as espécies inserem-se no hospedeiro, ocupando o espaço livre entre as lamelas, de maneira reversível, com manutenção da estrutura original¹⁰.

O processo de intercalação depende de vários fatores para sua efetivação, principalmente das propriedades relacionadas com as moléculas convidadas, como o pka e o tamanho, e também condições experimentais como temperatura, tempo e solventes que podem aumentar ou diminuir a velocidade do processo. Em

muitos casos, todos esses fatores^{xlvi} devem ser analisados, pois podem interferir no processo.

A interação que acontece entre o grupo funcional da espécie convidada e os sítios ativos disponíveis na superfície da matriz polimérica inorgânica pode provocar um aumento gradual do espaço interlamelar, no qual a molécula convidada deve se acomodar^{3,10}. Assim, existem três maneiras possíveis de uma espécie convidada se acomodar no espaço livre entre as camadas de uma matriz lamelar, conforme apresenta a **Figura 7**.

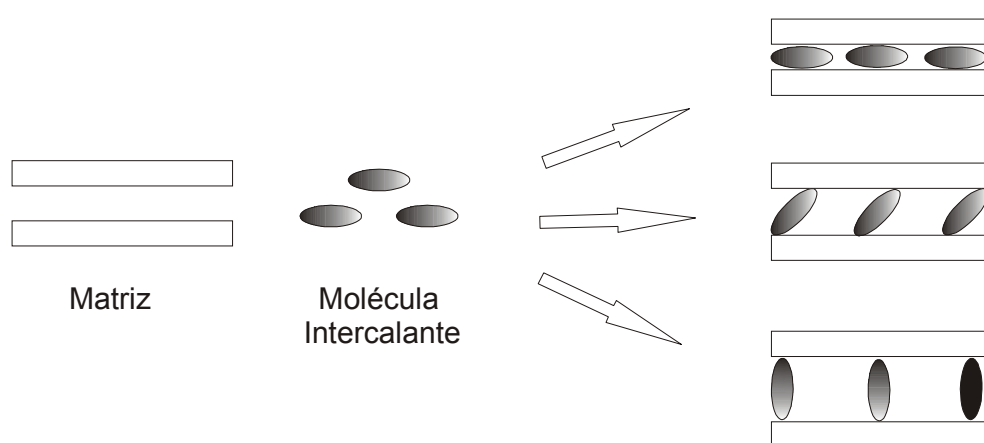


Figura 7. Representação esquemática de orientações possíveis para as moléculas intercalantes em uma matriz lamelar.

O aumento da distância interlamelar depende da orientação das moléculas convidadas no processo de intercalação. As propriedades da molécula convidada, como tamanho e pka determinarão o ajuste adequado a sua acomodação na estrutura do sólido cristalino lamelar. Quando uma molécula fica orientada paralelamente entre os planos das lamelas, pouco ou nenhum afastamento entre as lamelas é necessário. No caso de a mesma orientar-se de forma inclinada ou mesmo perpendicular ao plano das lamelas, poderá ser necessário uma expansão na distância interlamelar para que aconteça a acomodação da molécula.

Conforme a **Figura 7**, a representação se refere à formação de uma monocamada de moléculas intercalantes no interior da estrutura da matriz. É possível ainda que as interações entre o hospedeiro e o convidado provoquem uma acomodação em forma de bicamada de moléculas intercalantes. Neste caso, o afastamento interlamelar pode ser coincidente com o dobro dos tamanhos das cadeias das convidadas. Porém, na maioria dos casos, acontece o ajuste das cadeias pendentes dentro da cavidade lamelar, devido às propriedades semelhantes das cadeias carbônicas das moléculas intercalantes^{xlvi}.

As formas de sorção comumente encontradas que ocorrem entre moléculas ou átomos em uma superfície sólida podem ser física, química ou de troca iônica, da seguinte forma: a) a adsorção física ocorre quando uma espécie é adsorvida na superfície do sólido através de interações fracas tipo van der Waals, b) a adsorção química caracteriza-se pela associação química direta entre íons ou moléculas na fase sólida, como ocorre entre as matrizes inorgânicas que dispõem de centros ácidos para receber as moléculas convidadas e c) a troca iônica em que os metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do sólido^{xlvi}.

A técnica de difração de raios-X é um método importante para a caracterização desses materiais intercalados, pois permite determinar a distância interlamelar do composto que sofreu a intercalação e assim, acompanhar essas reações através da variação na distância interplanar^{3,10}. Com a entrada de moléculas convidadas na estrutura da matriz lamelar há um deslocamento do pico de difração do plano das lamelas.

Em compostos cristalinos lamelares, a determinação da distância interplanar é feita através do pico de difração que ocorre em baixo ângulo 2θ , ou seja, que gera a maior distância e representa, portanto, a distância entre as lamelas. Desta forma, com a reação de intercalação, há um aumento das distâncias entre as lamelas para acomodar a molécula convidada, deslocando o pico para um menor valor de ângulo, que é função de formação de novo plano de difração, e conseqüentemente, encontra-se uma maior distância interlamelar, em relação à distância encontrada para a matriz original.

Muitas outras técnicas também podem ser utilizadas para a caracterização dos compostos intercalados sendo fundamental a análise elementar, destacando-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a ressonância magnética nuclear, a análise da área superficial e do tamanho médio dos poros, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, transmissão e força atômica, termogravimetria e calorimetria, entre outras.

Um método importante para se determinar a capacidade de adsorção das matrizes é através da isoterma, cujo modelo de Langmuir permite o ajuste para que se possa quantificar as moléculas hóspedes no interior da matriz. Experimentalmente, os resultados podem ser obtidos facilmente, na maioria dos casos, através de titulação, dependendo do tipo de molécula convidada.

1.6. Calorimetria

Dentre as técnicas de medidas empregadas neste trabalho, um enfoque especial é dedicado à calorimetria, por possibilitar a determinação quantitativa de interações, fato que é pouco explorado na literatura. Assim, a energética envolvida nas interações hóspede-hospedeiro, que ocorrem na interface sólido/líquido, pode ser devidamente estudada^{xlix}. Esta técnica permite um enfoque quantitativo da reação e através do conhecimento da espécie intercalada e da sua energia de interação fornecem informações sobre as propriedades dos sítios ácidos interativos existentes na matriz. Assim, a termodinâmica do processo pode ser determinada diretamente em um único experimento, daí a importância quantitativa dessa aplicação.

As outras técnicas necessitam de uma série de experimentos em diferentes temperaturas para a obtenção dos mesmos parâmetros termodinâmicos, sempre considerando que estes são independentes da temperatura na faixa estudada^l.

A interpretação dos resultados calorimétricos para as interações que ocorrem na interface sólido/líquido do sistema heterogêneo é muito complexa^{3,15}, uma vez que vários processos químicos e físicos contribuem para a energética dos processos envolvidos^{11,12,li}.

Embora exista um grande volume de estudos com a magadeíta^{36-41,43}, os mesmos se restringem basicamente apenas a aspectos estruturais e nenhum dado relacionado com os valores termodinâmicos dessas reações são descritos.

1.7. Moléculas Intercalantes

Como mencionado, a natureza da interação que acontece entre o grupo funcional da espécie convidada e os sítios ativos disponíveis na superfície da matriz polimérica inorgânica deve ser considerada, pois é de crucial importância para determinar a intercalação e, certamente, interfere no processo⁴⁶.

As aminas possuem caráter básico de Lewis devido à presença do par de elétrons no átomo de nitrogênio em suas moléculas, tornando-as doadoras de elétrons ou receptoras de prótons, de acordo com a denominação de Brønsted. Por isso elas são empregadas como espécies convidadas em reações de intercalação em compostos sólidos ácidos lamelares, com o intuito de esclarecer o processo de intercalação. Poderiam estar envolvidas outras espécies convidadas com a mesma característica polar e caráter básico para a intercalação em sólidos ácidos.

As aminas são bases relativamente fracas, porém, mais fortes que a água^{lii} e quando envolvidas em reações em meio aquoso, como na intercalação em estruturas ácidas, que é o caso da magadeíta, o processo é favorecido. Este processo é favorecido porque as aminas de massa molar baixa são muito solúveis em água, devido às propriedades moderadamente polares⁵².

A magadeíta quando tratada com ácido, apresenta na sua estrutura lamelar os grupos silanóis, cujos hidrogênios são sítios ativos para a efetivação de reações ácido-base. Os nanocompostos inorgânico-orgânicos obtidos pela intercalação de diferentes aminas têm sido sintetizados e caracterizados com o objetivo de facilitar o entendimento do processo de intercalação e da síntese de novos materiais.

Este trabalho de pesquisa visou o estudo calorimétrico da intercalação em magadeíta de espécies polares neutras como n-alquildiaminas alifáticas e aminas

aromáticas derivadas da piridina. Todos os compostos foram caracterizados através de várias técnicas no sentido de propiciar condições para as determinações calorimétricas e conseqüente obtenção das grandezas termodinâmicas da interação espécie convidada-hospedeiro.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho consistem em:

- sintetizar a matriz magadeíta pelo tratamento hidrotérmico e posterior transformação na forma ácida para efetuar o processo de intercalação;
- estudar o processo de intercalação de uma série de n-alquildiaminas alifáticas de fórmula geral $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, $n = 2$ a 5 , e de uma série de aminas aromáticas, como piridina, 2,6-lutidina, 2-, 3- e 4-picolinas;
- caracterizar a matriz hospedeira e os materiais intercalados através de diversas técnicas, normalmente utilizadas neste tipo de estudo;
- obter as grandezas termodinâmicas de intercalação através da calorimetria e
- obter possíveis correlações entre as propriedades estruturais e a intercalação e calorimetria.

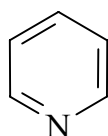
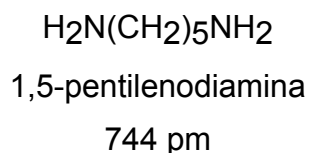
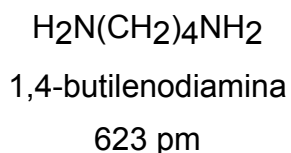
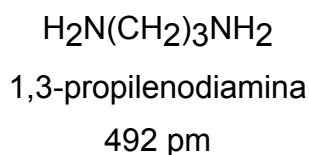
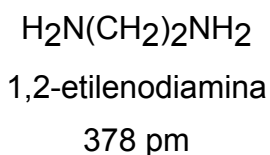
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

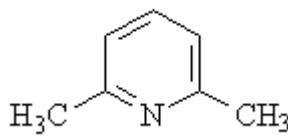
Todas as aminas (Aldrich) foram utilizadas sem purificação prévia. As soluções das aminas foram preparadas em meio aquoso com concentrações aproximadamente $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ e foram padronizadas com ácido clorídrico também previamente padronizado, usando como indicador uma mistura de verde de bromocresol e vermelho de metila na proporção 5:1^{liii}.

As soluções de ácido clorídrico foram preparadas por diluição do ácido concentrado e padronizadas com solução padrão secundário de hidróxido de sódio, usando fenolftaleína como indicador.

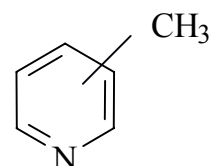
As estruturas das aminas estudadas no processo de intercalação e os tamanhos das cadeias estão representadas abaixo.



piridina
388 pm



2,6-lutidina
279 pm



2,3,4-picolinas
489, 453, 482 pm

3.2. Síntese da Matriz

O silicato lamelar magadeíta foi obtido utilizando-se condição hidrotérmica como já descrita anteriormente^{39,43}. O método preparativo sofreu algumas adaptações, cujo procedimento experimental é descrito a seguir. Em uma autoclave de Teflon, inserida em um recipiente de aço inoxidável, foi adicionada uma suspensão contendo 20,0 g de sílica gel amorfa e 75,0 cm³ de uma solução 0,95 mol dm⁻³ de hidróxido de sódio³³. A autoclave foi então colocada em uma estufa a 423 K durante 72 h.

Em uma segunda etapa, o produto da reação foi separado por filtração, lavado com 20,0 cm³ de uma solução de hidróxido de sódio 0,10 mol dm⁻³, e novamente com água desionizada para remover o excesso de hidróxido de sódio, até que o líquido filtrado apresentasse pH 7,0. Em seguida o produto foi seco em estufa a 323 K durante 24 h.

A terceira etapa consiste na protonação da magadeíta realizada através do tratamento da forma sódica com ácido clorídrico 0,20 mol dm⁻³ até que o pH da solução fosse abaixado a 2,0. A solução foi agitada por 24 h em temperatura de 298 K. A forma ácida foi separada por filtração, lavada com 20,0 cm³ de HCl 0,20 mol dm⁻³, posteriormente lavada com água desionizada até atingir o pH 7,0, para remover o excesso de íons cloreto e seca em estufa a 323 K por 24 h⁴³.

A quantidade máxima de troca da matriz foi determinada através da reação de troca iônica da magadeíta sódica para atingir a forma ácida. Após a reação com o ácido em balão sob agitação durante 24 h conforme descrito, separa-se o sobrenadante da matriz e, por titulação determina-se a concentração final ácida do sobrenadante, através de titulação ou pela fotometria de chama.

Após a reação de acidificação da matriz, o íon sódio trocado pelo próton permanece no sobrenadante e a sua concentração pode ser medida através da fotometria de chama, conforme já mencionado. Assim, a capacidade máxima de troca da matriz obtida é de 8,84 mmol g⁻¹, valor muito próximo ao encontrado na literatura⁴¹, que cita o valor de 7,80 mmol g⁻¹.

3.3. Caracterização

Todos os compostos sintetizados ou modificados quimicamente foram caracterizados através de análise elementar (CHN), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos ^{23}Na (magadeíta sódica), ^{29}Si (magadeíta sódica e ácida e formas intercaladas) e ^{13}C (formas intercaladas), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de superfície e porosidade (ASAP) e termogravimetria (TG).

Um aparelho analisador elementar de CHN da Perkin-Elmer, modelo 2400, foi utilizado para a análise elementar.

Para a obtenção dos difratogramas de raios X foi utilizado um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, na faixa de $2\theta = 1,4$ a 70° , com radiação de $\text{CuK}\alpha$ correspondente a $1,54060 \text{ \AA}$.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro FTIR, Bomem, modelo MB-Series, pelo método de pastilhas formadas pela amostra dispersa na matriz KBr (0,5% da amostra), obtidas a uma pressão de 5 ton cm^{-2} , com 32 varreduras na região $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

As medidas de RMN no estado sólido com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS) foram obtidas em um equipamento AC300/P Bruker, 121 MHz, operando em 79,4 MHz com frequência de rotação de 21 KHz e tempo de aquisição de 0,04 segundos para o núcleo de ^{23}Na ; operando em 59,6 MHz com frequência de rotação de 15 KHz e tempo de aquisição de 0,066 segundos para o núcleo de ^{29}Si e operando em 75,5 MHz com frequência de rotação de 26 KHz e tempo de aquisição de 0,08 segundos para o núcleo de ^{13}C . Para os deslocamentos químicos, foi utilizado o tetrametilsilano (TMS) como referência (0 ppm).

Para a MEV foi utilizado um microscópio Jeol JSM-6360 LV, as amostras foram diluídas em acetona, colocadas sobre um vidro de um suporte de ouro e metalizadas com uma camada de ouro por 400 s.

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micrometric a 77 K.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em termobalança da TA instruments 5100, modelo TGA 2050, com razão de aquecimento de $0,167\text{ K s}^{-1}$, 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 do sólido.

3.4. Intercalação

As isotermas de concentração para a reação de intercalação das aminas foram obtidas pelo método de batelada^{liv,lv}. Neste processo, uma massa de aproximadamente 50 mg da matriz, $20,0\text{ cm}^3$ de água desionizada e volumes crescentes de solução intercalante variando de $1,00$ a $2,00\text{ cm}^3$, foram agitados em dez frascos erlenmeyer, conforme mostra a **Figura 8**. Este procedimento foi realizado através de agitação mecânica orbital contínua, em banho termostatizado a $298 \pm 1\text{ K}$, durante um período de aproximadamente 24 h, definido a partir de isotermas calorimétricas de tempo, para garantir assim uma intercalação máxima.

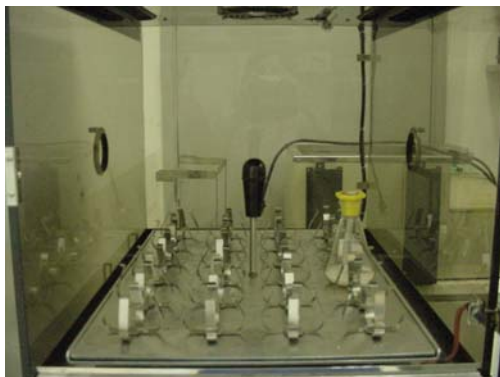
As quantidades intercaladas foram determinadas por titulação com HCl, usando como indicador uma solução de verde de bromocresol e vermelho de metila na proporção 5:1⁵³.



(a)



(b)



(c)

Figura 8. Adição de 50 mg da matriz (a); adição de 1,00 a 2,00 cm³ de solução da amina em estudo e posterior adição de 20,0 cm³ do solvente (b) e mesa agitadora (c).

O valor do número de moles intercalados (N_f) das aminas na estrutura hospedeira é calculado através da diferença entre o número de moles adicionados inicialmente (N_i) e o número de moles que permanece no sobrenadante (N_s), dividido pela massa da matriz empregada (m), conforme a **Equação 1**:

$$N_f = (N_i - N_s)/m \quad (\text{Equação 1})$$

A constante de equilíbrio (b) pode ser obtida através da linearização dos dados de adsorção de acordo com a **Equação 2** que é a expressão modificada de Langmuir^{lvi}:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_{sb}} \quad (\text{Equação 2})$$

sendo C_s a concentração do íon alquilamônio presente no sobrenadante no equilíbrio (mol dm⁻³), N_f o número de moles intercalados (mol g⁻¹), N_s é a quantidade máxima de soluto por grama do intercalante (mol g⁻¹) para a formação da monocamada, e b uma constante.

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 9**.

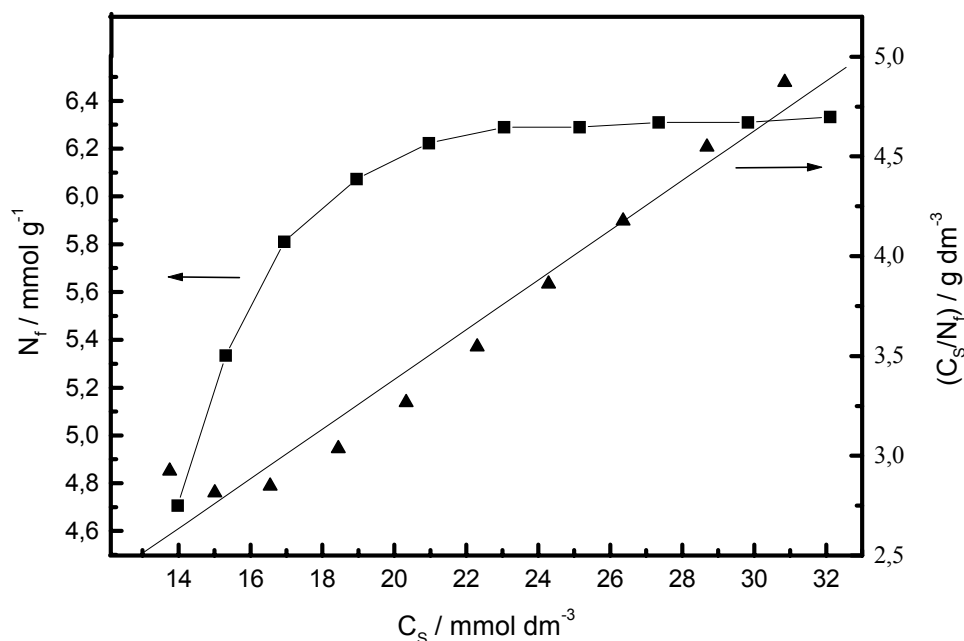


Figura 9. Isoterma de concentração da piridina $0,4765 \text{ mol dm}^{-3}$ intercalada em magadeíta ácida, sendo representados os números de moles fixos (N_f) em função da concentração da amina no equilíbrio (C_S). A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9791.

3.5. Calorimetria

Os efeitos térmicos da reação de intercalação foram acompanhados através da titulação calorimétrica utilizando-se um microcalorímetro isotérmico modelo LKB 2277^{lvii}. Neste processo, uma amostra da matriz de aproximadamente 15 mg foi suspensa em $2,0 \text{ cm}^3$ de água em uma ampola de medida de aço inox. A ampola é conectada à uma haste na qual está preso um agitador de ouro, conforme apresenta a **Figura 10**. Essa haste contém um motor de agitação removível e três trocadores de calor, que é então introduzida no cilindro de medida

do calorímetro, em três etapas de descida com cerca de 15 min cada operação. O cilindro de medida do calorímetro está mantido à temperatura de $298,15 \pm 0,02$ K, através de um banho termostatzado. Ao atingir a posição na qual se encontram as termopilhas é ligada a agitação em 90 rpm.

Depois de estabelecido o equilíbrio térmico, a solução da amina de aproximadamente $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ foi adicionada através de uma microseringa automática de $250 \text{ }\mu\text{L}$ ($0,25 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$), que é conectada ao sistema, através de uma cânula de aço inoxidável. Quando não se observa variação na linha base, alíquotas de $10 \text{ }\mu\text{L}$ ($10 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$) da solução do titulante são adicionadas sucessivamente à solução, em intervalo de tempo de aproximadamente 2 h. Para cada incremento adicionado, o efeito térmico devido à reação de intercalação é detectado, enviando um sinal elétrico ao sistema microcalorimétrico isotérmico LKB 2277, que é ampliado e registrado em um computador.

O efeito foi monitorado até que todos os efeitos térmicos se tornassem constantes, indicando a saturação dos sítios ácidos disponíveis. Outras duas titulações foram feitas com o objetivo de se verificar os efeitos de diluição da amina em água e da matriz. No primeiro caso, colocou-se apenas água desionizada no vaso reacional e a titulação foi feita com a solução da amina desejada, sendo as condições de medida idênticas à titulação de intercalação. Com a matriz suspensa foram adicionados incrementos de água para observar os efeitos de hidratação da matriz.



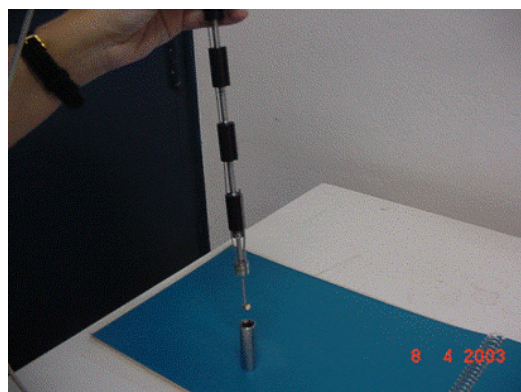
(a)



(b)



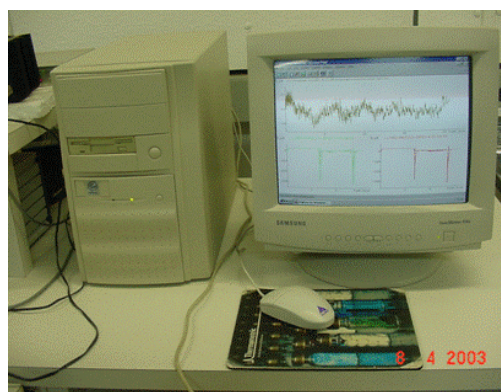
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 10. Esquema de uma seqüência de operações realizadas no calorímetro, mostrando a adição da amostra na ampola (a); adição do solvente (b); ampola conectada à haste (c); haste (d); microcalorímetro (e) e o computador (f), onde os sinais são registrados.

3.5.1 Isotermas Calorimétricas

O efeito térmico, relativo a cada incremento de titulação, é obtido através da integração da área sob a curva expressa pela **Equação 3**:

$$H = Pt$$

(Equação 3)

sendo H o efeito térmico diferencial e P é a potência no tempo t . O registro é obtido em forma de uma curva potência (μW) em função do tempo (h), conforme a **Figura 11**.

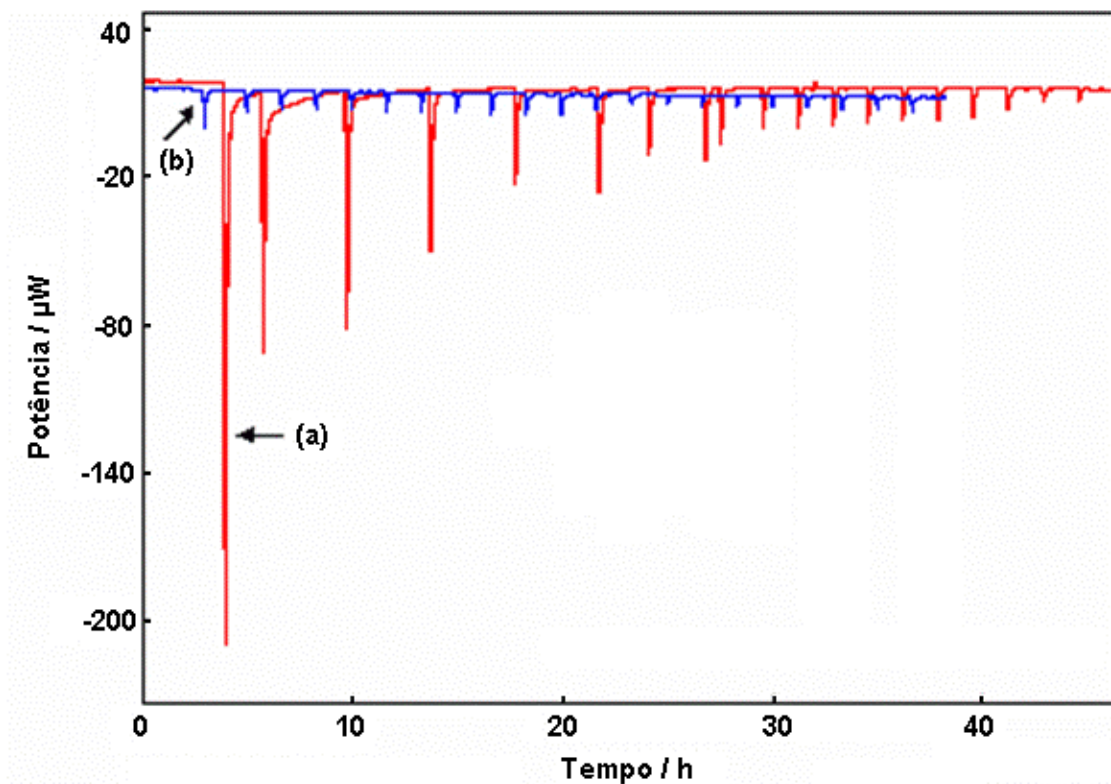


Figura 11. Curva potência versus tempo: titulação (a) e diluição (b), dados da 1,4-butilenodiamina $0,4450 \text{ mol dm}^{-3}$ em 15,0 mg de magadeíta ácida. Os efeitos de hidratação da matriz não foram representados porque resultam em efeitos nulos.

Conforme descrito anteriormente, para cada sistema em estudo, dois outros experimentos foram realizados para subtrair o efeito térmico da reação de intercalação, ou seja, o da adição do solvente sobre a matriz, que resulta no efeito térmico nulo e o de diluição da solução da amina no próprio solvente água, para completar o ciclo termodinâmico. Um exemplo deste procedimento pode ser observado na **Figura 12**.

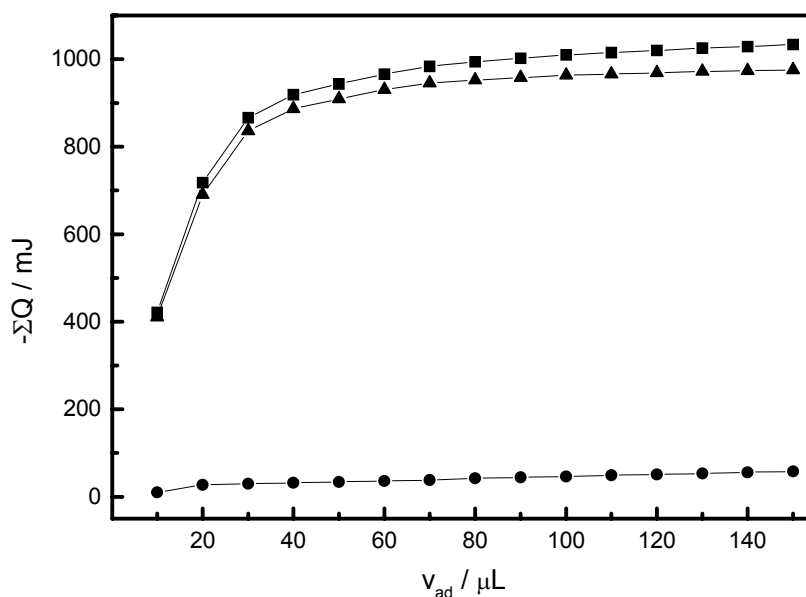


Figura 12. Curvas da titulação calorimétrica representadas pelo somatório do efeito térmico de titulação ΣQ_{tit} (■), efeito térmico de diluição ΣQ_{dil} (●) e efeito térmico resultante ΣQ_r (▲). Dados obtidos para a intercalação da 1,3-propilenodiamina $0,5190 \text{ mol dm}^{-3}$ em $15,0 \text{ mg}$ de magadeíta ácida, com adições incrementais de $10,0 \mu\text{L}$ de solução da amina.

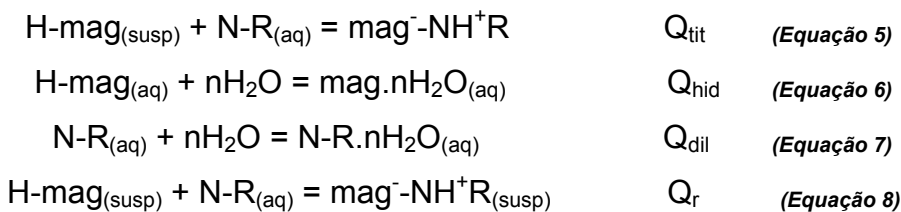
Através da combinação destes experimentos, o efeito térmico resultante da interação pode ser determinado pela **Equação 4**, que descreve o processo de intercalação, com o somatório dos efeitos térmicos da titulação menos o da diluição, cujos resultados para a titulação da 1,3-propilenodiamina $0,5190 \text{ mol dm}^{-3}$ em magadeíta ácida estão apresentados na **Tabela 1**.

$$\Sigma Q_r = \Sigma Q_{tit} - \Sigma Q_{dil} \quad (\text{Equação 4})$$

Tabela 1. Dados calorimétricos da intercalação da 1,3-propilenodiamina em magadeíta ácida, mostrando os efeitos térmicos integrais da titulação ΣQ_{tit} , diluição ΣQ_{dil} e resultante ΣQ_r , utilizando-se 15,0 mg de massa de magadeíta ácida após adições (Ad) sucessivas de 10,0 μL da amina 0,5190 mol dm^{-3} .

$-\Sigma Q_{\text{tit}} / \text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}} / \text{mJ}$	$-\Sigma Q_r / \text{mJ}$	Ad / μL
203,64	4,17	199,47	10
337,75	5,72	332,03	20
422,96	6,47	416,49	30
476,54	7,09	469,45	40
504,15	7,63	496,52	50
524,89	8,06	516,83	60
540,07	8,43	531,64	70
552,24	8,81	543,43	80
612,12	9,09	603,03	90
618,91	9,38	609,53	100
624,68	9,63	615,05	110
630,27	9,95	620,32	120
635,20	10,22	624,98	130
639,63	10,22	629,41	140
643,55	10,22	633,33	150

O efeito líquido da titulação calorimétrica pode ser observado através da seqüência de reações que ocorrem dentro da cela de medida. Neste caso, a magadeíta na forma ácida (H-mag) é intercalada tanto com as n-alquildiaminas alifáticas como com as aminas aromáticas (N-R). O ciclo termodinâmico aplicado à seqüência de titulações é representado pelas **Equações 5 a 8**, notando-se o efeito interativo entre a matriz inorgânica e as aminas (Q_{tit}) e as diluições da matriz (Q_{hid}) e das aminas (Q_{dil}) para obter assim o efeito térmico resultante (Q_r), como exposto:



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: $\Delta_{\text{Rh}} = Q_{\text{int}}/m$, cujos dados são ajustados à Equação de Langmuir^{3,lviii,lix} modificada, **Equação 9**, cujo modelo de ajuste de dados é adequado para descrever vários tipos de sistemas⁴⁸:

$$\frac{X}{\Delta_{\text{Rh}}} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{\text{int}}h} + \frac{X}{\Delta_{\text{int}}h} \quad (\text{Equação 9})$$

em que X é a fração molar da amina em solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante, Δ_{Rh} é a entalpia resultante do processo interativo (J g^{-1}), K é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e $\Delta_{\text{int}}h$ é a entalpia específica da reação. 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 permitir a retirada de alíquotas para titular e assim determinar o número de moles que interagiu.

Dessa forma, uma isoterma é obtida no laboratório, através do processo de batelada e nas mesmas condições é efetuada a titulação calorimétrica. Os dados obtidos no laboratório são ajustados conforme a outra equação modificada de Langmuir⁵⁶ (**Equação 2**), apresentada anteriormente, que através da representação gráfica de $C_{\text{S}}/N_{\text{f}}$ 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 a **Figura 9**.

A partir da **Equação 2**, isolando-se o valor de N_{f} , tem-se que $N_{\text{f}} = C_{\text{S}}/(A + BC_{\text{S}})$, onde $A = 1/N_{\text{S}}b$ e $B = 1/N_{\text{S}}$ que são os coeficientes da equação de Langmuir. Substituindo o valor de N_{f} determina-se N_{Sob} , tem-se a **Equação 10**:

$$N_{\text{sob}} = N_{\text{ad}} - (C_S/A + BC_S) \quad (\text{Equação 10})$$

O valor de C_S depende do volume total de solução no vaso de reação V_{tot} e do número de moles de amina adicionado, ou seja, $C_S = N_{\text{sob}}/V_{\text{tot}}$, aplicando-se esse valor na **Equação 10** e rearranjando-a, obtém-se a **Equação 11** de segundo grau em N_{sob} :

$$BN_{\text{sob}}^2 + N_{\text{sob}} (AV_{\text{tot}} - N_{\text{ad}}B + m) - V_{\text{tot}}N_{\text{ad}}A = 0 \quad (\text{Equação 11})$$

Através da 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 $X/\Delta_R h$ em função de X permite determinar Δ_{inth} e K através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente, conforme a **Figura 13**.

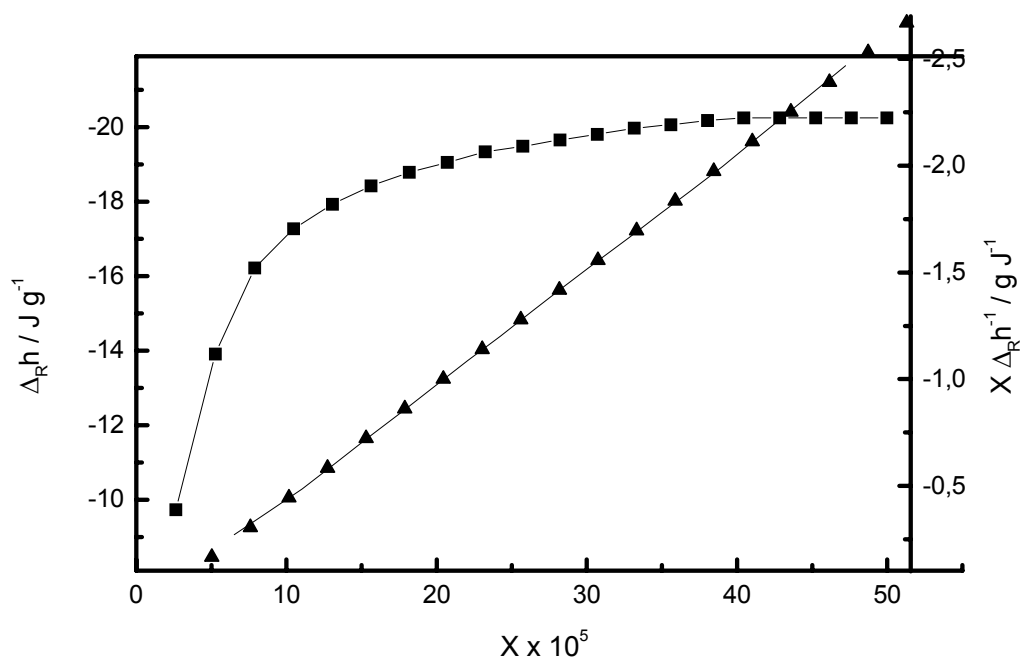


Figura 13. Isotherma calorimétrica de intercalação de 1,5-pentilenodiamina em H-mag, como mostra $\Delta_R h$ em função de X , com adições de 10 μL da amina

0,4790 mol dm⁻³. A reta é a forma linearizada da isoterma com coeficiente de correlação 0,9999.

Com esses resultados obtidos, a variação de entalpia molar do processo é então calculada pela **Equação 12**:

$$\Delta H = \Delta_{\text{int}} h / N_S \quad (\text{Equação 12})$$

As variações de energia livre de Gibbs e entropia podem ser calculadas^{lx} pelas equações 13 e 14, respectivamente, em que T é a temperatura em escala absoluta 298 K e R é a constante dos gases ideais, cujo valor é 8,314 J K⁻¹mol⁻¹:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{Equação 13})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 14})$$

Cada medida experimental tem um erro decorrente da precisão do método utilizado nas medidas individuais. Assim, os erros de N_S foram calculados utilizando-se um programa que considera todos os dados usados nas medidas, tanto calorimétricas, quanto em bateladas realizadas no laboratório, como coeficientes linear e angular das retas, concentração inicial das aminas, volume total utilizado nas bateladas, etc.

Como exposto, um dos objetivos consistiu na aquisição de dados quantitativos que ocorrem na interface sólido/líquido, cujo modelo de ajuste de dados foi desenvolvido no laboratório.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Magadeíta

4.1.1 Difração de Raios X

O uso da equação da Lei de Bragg permite determinar a distância basal considerando o plano de reflexão 001. Como se sabe, a difração de raios X possibilita determinar as posições relativas dos átomos em um sólido existentes na rede cristalina. A reflexão de raios-X a partir dos planos de um cristal é uma radiação monocromática e a relação entre o comprimento de onda do feixe, o ângulo de difração θ , e a distância d , entre cada série de planos de átomos do retículo, é dada pela equação de Bragg^{lxi}:

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 15})$$

A distância da separação entre as camadas de silicatos é de 1555 pm para a magadeíta sódica, esse valor obtido é muito próximo ao valor 1560 pm, encontrado na literatura^{26,33,lxii}. Da mesma forma, a distância encontrada para a magadeíta ácida foi de 1172 pm, também o valor é muito próximo ao valor de 1160 pm encontrado na literatura^{lxiii}. Há picos importantes na região 310 - 390 pm ($2\theta = 28,8 - 22,8^\circ$), que representam sinais típicos dos silicatos de sódio. Estes picos desaparecem na forma ácida do composto⁵¹. Os resultados obtidos através da difração de raios-X para as matrizes sódica e ácida estão mostrados na **Figura 14**.

A troca do íon Na^+ pelo próton diminui o espaçamento basal no polissilicato porque o tamanho do próton é menor que o do íon Na^+ . Esse tem a facilidade em difundir através da água disponível no retículo cristalino. O próton diretamente

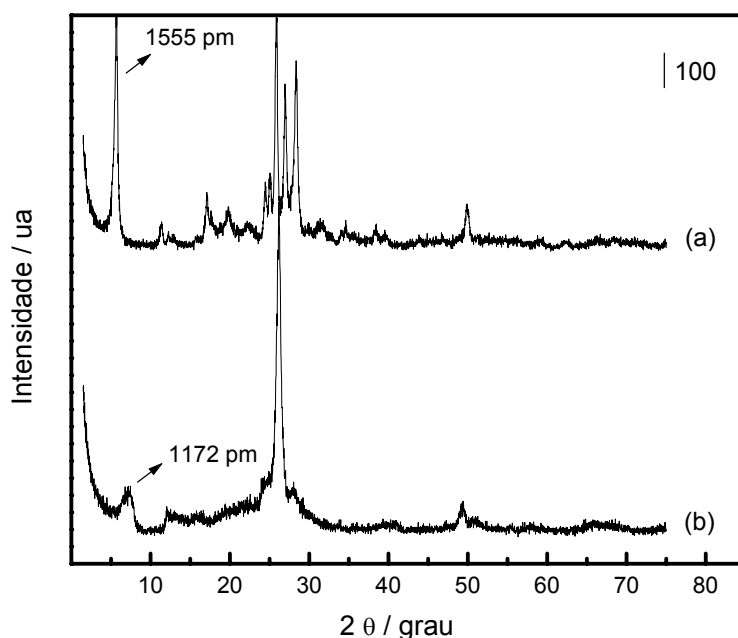


Figura 14. Difratogramas de raios X para a magadeíta sódica (a) e ácida (b).

ligado à lamela tem a propriedade de intensificar as interações do tipo ligação de hidrogênio com as moléculas de água no interior da lamela. Essas interações, mais fortes que as interações de van der Waals encontradas na magadeíta sódica, fazem com que haja um decréscimo na distância interlamelar, diminuindo assim o espaçamento basal. A matriz ácida possui uma quantidade inferior de água no interior da lamela, sendo aproximadamente oito moles para a matriz sódica e um mol para a ácida⁶².

A cristalinidade do material pode ser determinada através da largura à meia altura do primeiro pico (001) de difração. Foi considerado o primeiro pico porque é o que representa a distância basal dos compostos lamelares, conforme citado anteriormente.

A largura à meia altura é o parâmetro β da Equação de Scherrer⁶¹:

$$D_{\text{DRX}} = \lambda K / \beta \cos \theta \quad (\text{Equação 16})$$

em que D_{DRX} é o diâmetro médio do cristalito, λ é o comprimento de onda $CuK\alpha$, K é uma constante de forma, β é a largura à meia altura e θ é o ângulo de difração.

Para determinar a largura à meia altura foi feita a deconvolução do primeiro pico (001) e os valores de β encontrados foram 0,0120 e 0,1326 para a magadeíta sódica e ácida, respectivamente, portanto conforme se observa através dos difratogramas, a magadeíta sódica é mais cristalina, apresenta picos mais estreitos, em relação à ácida.

4.1.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros para a magadeíta sódica e ácida estão apresentados na **Figura 15**.

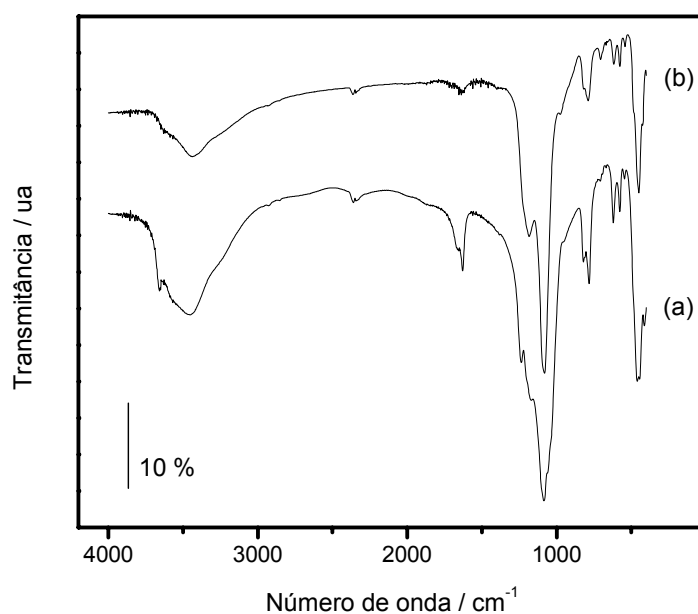


Figura 15. Espectros na região do infravermelho para magadeíta sódica (a) e ácida (b).

O espectro da magadeíta sódica, na região de 3200-3750 cm^{-1} , apresenta uma banda larga atribuída à água, encontrada no interior da lamela, formando ligações de hidrogênio; em 3640-3590 cm^{-1} há uma banda atribuída ao estiramento OH, que corresponde ao hidrogênio fortemente ligado ao grupo silanol e uma banda em 3450 cm^{-1} devido ao estiramento OH do hidrogênio fracamente ligado ao grupo silanol e $\text{H}_2\text{O}^{\text{lxiv}}$. Outros picos característicos para a água interlamelar ocorrem entre 1660-1628 cm^{-1} .

Na região 1400-500 cm^{-1} observa-se as vibrações características do silicato lamelar. De acordo com estudos prévios^{lxv}, essa região do espectro pode ser discutida em três partes. As absorções entre 1000-1250 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos grupos SiO_4 , com forte estiramento assimétrico em 1075 cm^{-1} , devido à ligações Si-O-Si (ν_{as} Si-O-Si) e à ligações Si-O- terminal (ν Si-O-). Na segunda região, entre 950-700 cm^{-1} , há um pico referente à ligação simétrica Si-O-Si (ν_{s} Si-O-Si)^{lxvi}. Entre 700-400 cm^{-1} observa-se deformações características de ligações Si-O-Si e O-Si-O (δ SiO), próprias do esqueleto inorgânico⁶⁶.

Para a magadeíta ácida também se observam picos semelhantes correspondentes ao grupo SiO_4 , mas ocorre um aumento de intensidade do pico em 701 cm^{-1} mostrando a substituição do cátion sódio pelo próton. As bandas obtidas no espectro da forma ácida apresentam estiramentos característicos de grupos silanóis SiOH da superfície da sílica⁵³ na região de 3200-3750 cm^{-1} , mantendo as mesmas vibrações do esqueleto inorgânico. O principal aspecto desse espectro em comparação com a amostra sódica é a diminuição da quantidade de água⁶⁶.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de RMN é muito importante na investigação dessas estruturas²⁹, pois indica o ambiente químico que cada átomo apresenta dentro do esqueleto do composto lamelar inorgânico.

A RMN do núcleo de ^{29}Si permite determinar a configuração do átomo de silício com base nos diferentes deslocamentos químicos. Quando o silício está

ligado ao oxigênio ou ao hidrogênio, os picos são designados pela letra Q. Assim, os picos Q_4 indicam átomos de silício ligados a quatro oxigênios que por sua vez estão ligados a outros átomos de silício. Apresentam o sinal dos silícios da folha do siloxano e, portanto, estes átomos de silício não sofrem reação e ocorrem entre -108 e -120 ppm, porém, podem sofrer pequeno deslocamento quando o silício vizinho sofre reação. O sinal Q_3 ocorre entre -98 e -105 ppm e indica um átomo de silício que está ligado a três oxigênios que estão ligados a outros átomos de silício e um oxigênio ligado a um hidrogênio, formando o grupo silanol que é a parte reativa da superfície. O sinal Q_2 ocorre em região abaixo de -100 ppm e indica um silício ligado a dois oxigênios que estão ligados a outros átomos de silício e dois oxigênios ligados a hidrogênio, que constituem os silanóis. O sinal Q_1 ocorre abaixo de -90 ppm e indica um silício ligado a um oxigênio que está ligado a outros átomos de silício e três oxigênios ligados a hidrogênio, é um sítio muito reativo^{lxvii}. Na **Figura 16** está apresentada a configuração para os átomos de silício.

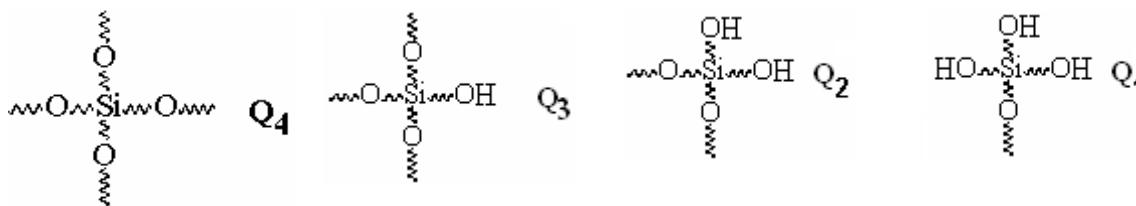


Figura 16. Configurações para os átomos de silício na rede inorgânica.

Para a magadeíta sódica foram obtidos os espectros de ressonância dos núcleos ^{23}Na e ^{29}Si , que estão apresentados nas **Figuras 17 e 18**, respectivamente.

No espectro de RMN de ^{23}Na da magadeíta observa-se apenas um pico em $-1,98$ ppm. Com base no deslocamento químico, o sinal é atribuído ao íon Na^+ ligado com moléculas de H_2O ^{lxviii}. Este fato está coerente com as proposições estruturais em que este cátion está solvatado no interior das lamelas.

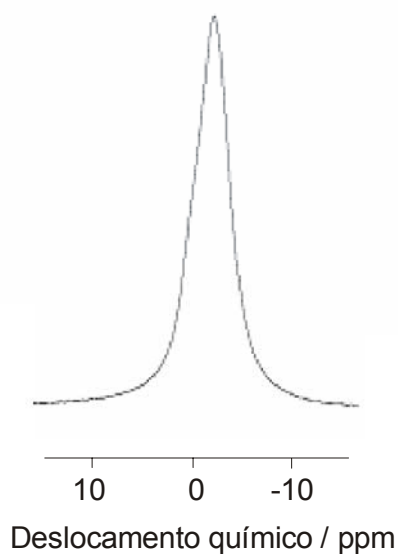


Figura 17. RMN ^{23}Na para a magadeíta sódica.

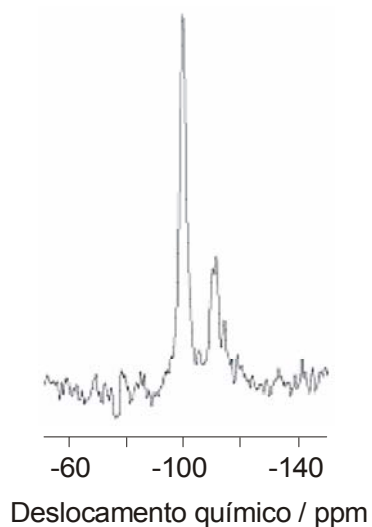


Figura 18. RMN ^{29}Si para a magadeíta sódica.

No espectro de RMN de ^{29}Si da magadeíta sódica observa-se, no mínimo, quatro picos: $-99,2$; $-109,6$; $-111,1$ e $-115,5$ ppm. Com base nos deslocamentos químicos, o primeiro pico é atribuído ao átomo de silício com configuração Q_3 ,

coerente com a espécie $\text{HOSi}(\text{OSi})_3$ ou possível $\text{Na}^+[\text{OSi}(\text{OSi})_3]^-$ e os outros três picos são atribuídos ao silício Q_4 - $\text{Si}(\text{OSi})_4^-$. Tem sido proposto que os três sítios Q_4 existem em função do ângulo de ligação Si-O-Si. O silício se liga de três formas diferentes para formar a estrutura da magadeíta, possivelmente formando anéis de SiO_4 de cinco e de seis membros e o outro pico é do silício Q_4 vizinho do Q_3 , que acarreta um sinal diferente⁴¹.

O método utilizado de polarização cruzada (CP) provoca um aumento de intensidade do sinal Q_3 e um decréscimo de intensidade do sinal Q_4 ⁶⁶.

Identicamente, para a magadeíta ácida foi obtido o espectro, conforme mostra a **Figura 19**.

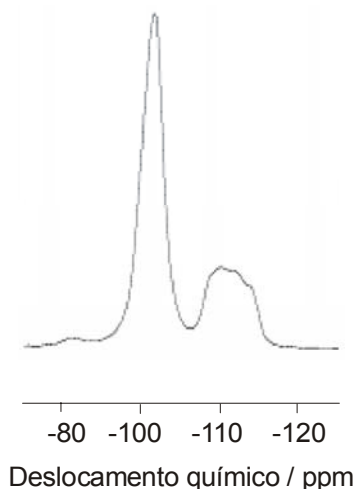


Figura 19. RMN ^{29}Si para a magadeíta ácida.

No caso da magadeíta ácida o espectro exibe um sinal em $-91,1$ ppm, atribuído ao átomo com configuração Q_2 - $\text{HO}_2\text{Si}(\text{OSi})_2$, um sinal Q_3 em $-101,1$ ppm e dois sinais Q_4 em $-110,9$ e $-113,5$ ppm, porém um sinal adicional aparece em $-114,1$ ppm. Há três sinais Q_4 pois existem também três ambientes diferentes para o átomo de silício na estrutura da magadeíta ácida, como para a sódica.

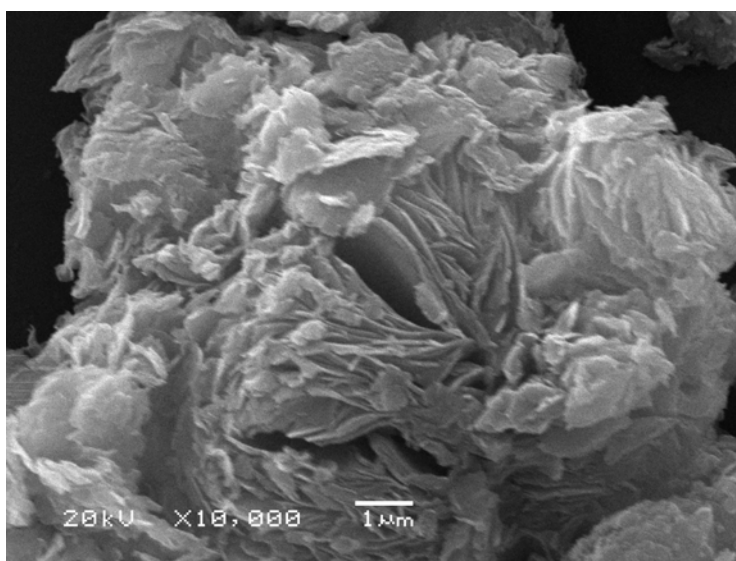
A interpretação para a magadeíta ácida foi a mesma feita para a forma sódica, ou seja, o silício pode formar anéis de SiO_4 de cinco e de seis membros e o outro sinal é atribuído ao silício Q_3 vizinho do Q_4 , caracterizando-se assim os

três sinais Q_4 encontrados. Como acontece para a amostra de magadeíta sódica, o método de CP provoca um aumento de intensidade para o sinal Q_3 . Como comportamento típico para as amostras sódica e ácida observa-se forte interação entre átomos de silício Q_3 e prótons. Esses resultados são plenamente consistentes com dados publicados⁴¹.

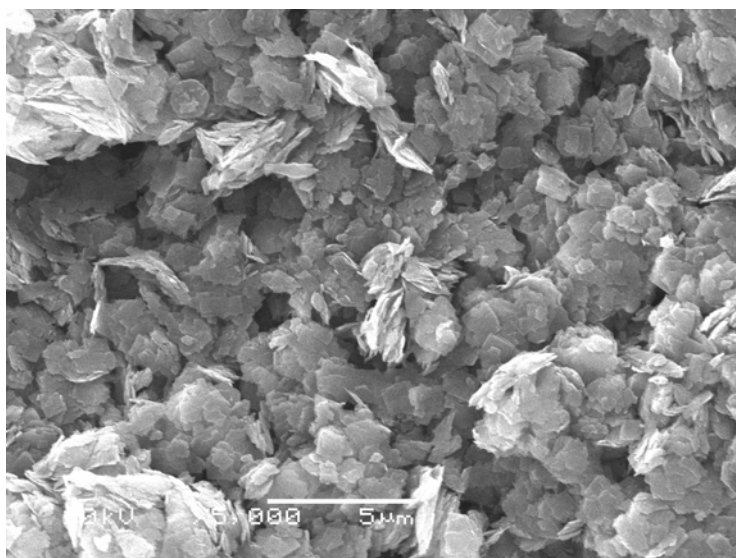
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da microscopia pode-se observar a morfologia e visualizar o tamanho médio das partículas⁶³.

A **Figura 20** mostra as micrografias obtidas para a matriz nas formas sódica e ácida, respectivamente. As partículas exibem a presença de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar³³. A morfologia dos dois sólidos é semelhante; a troca do sódio pelo próton provoca esfoliação^{lxix}, de acordo com o que foi observado pela difração de raios X, através da diminuição da cristalinidade, e diminui também o tamanho de partículas da magadeíta ácida em relação à sódica.



(a)



(b)

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura para a magadêita na forma sódica (a) e ácida (b).

4.1.5 Área Superficial e Volume de Poros

As medidas de área superficial foram feitas para se determinar os valores de área específica e de volume poroso das amostras.

A área superficial foi medida por adsorção de nitrogênio e representa o maior ou menor volume que o nitrogênio possa ocupar no espaço livre existente na lamela. A forma geométrica dos poros pode ser estimada a partir das isotermas de adsorção e dessorção, possibilitando a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros^{lxx}.

Na **Figura 21** observa-se a isoterma de adsorção/dessorção para a matriz na forma sódica.

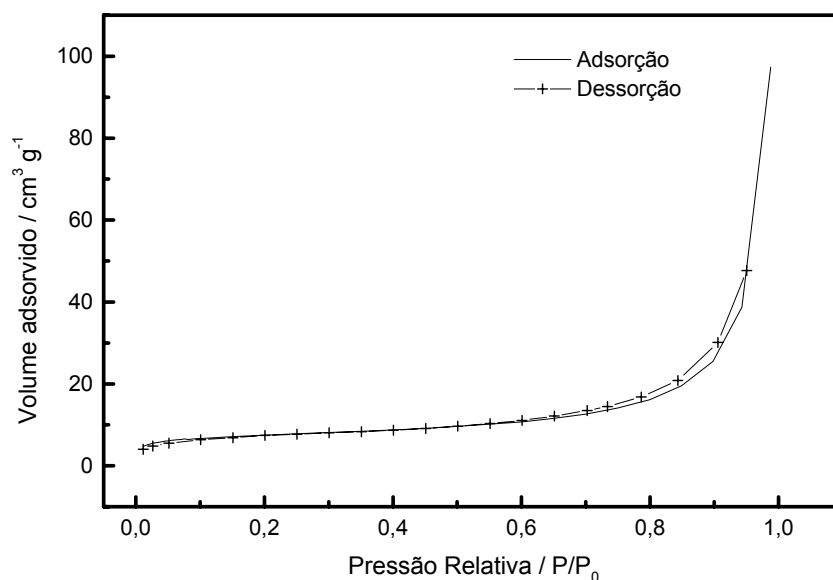


Figura 21. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio para a magadeíta sódica.

O resultado obtido para a área superficial da magadeíta sódica através do modelo de adsorção de BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi de $25,1 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, o que caracteriza o composto como mesoporoso (Classificação de acordo com as recomendações da IUPAC). A isoterma característica para materiais mesoporosos é a isoterma do tipo IV⁷⁰.

A isoterma de adsorção é obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$), condição em que todo o gás é condensado. Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. No caso da matriz sódica, essas curvas não são coincidentes, resultando numa pequena histerese, esta resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada pela geometria dos poros⁷⁰. A histerese é bastante suave, não muito visível, devido, portanto, à forma dos poros.

De acordo com a forma da curva de adsorção e dessorção é possível interpretar o tipo de histerese. Para a magadeíta sódica, observa-se a histerese do tipo H1, ou seja, os poros são formados por cilindros abertos nos dois extremos.

O volume de poros para materiais mesoporosos pode ser determinado através do método BJH (Barret-Joyer-Halenda), pela curva de distribuição de poros, que está apresentada na **Figura 22**.

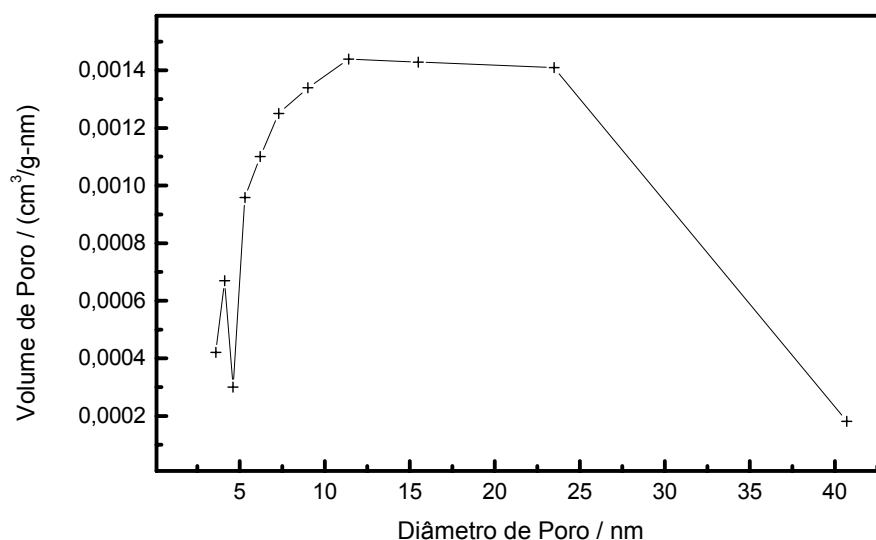


Figura 22. Isotherma BJH para a magadeíta sódica .

Através do método BJH o diâmetro de poro obtido para a magadeíta sódica foi de 25 ± 1 nm, observa-se que a distribuição dos poros não é homogênea.

Para a matriz na forma ácida observa-se uma diminuição na área superficial e no diâmetro de poro, passando para $16,9 \pm 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 19 ± 1 nm, respectivamente, caracterizando o material também como mesoporoso. Nota-se que após a acidificação da matriz o volume disponível é menor que o anterior, pela própria aproximação entre as lamelas que ocorre com a acidificação da magadeíta. Para a magadeíta ácida, observa-se também a isoterma do tipo IV e a histerese do tipo H1, os poros são formados por cilindros abertos nos dois extremos⁷⁰.

A isoterma de adsorção/dessorção para a matriz ácida está apresentada na **Figura 23** e a isoterma BJH na **Figura 24**.

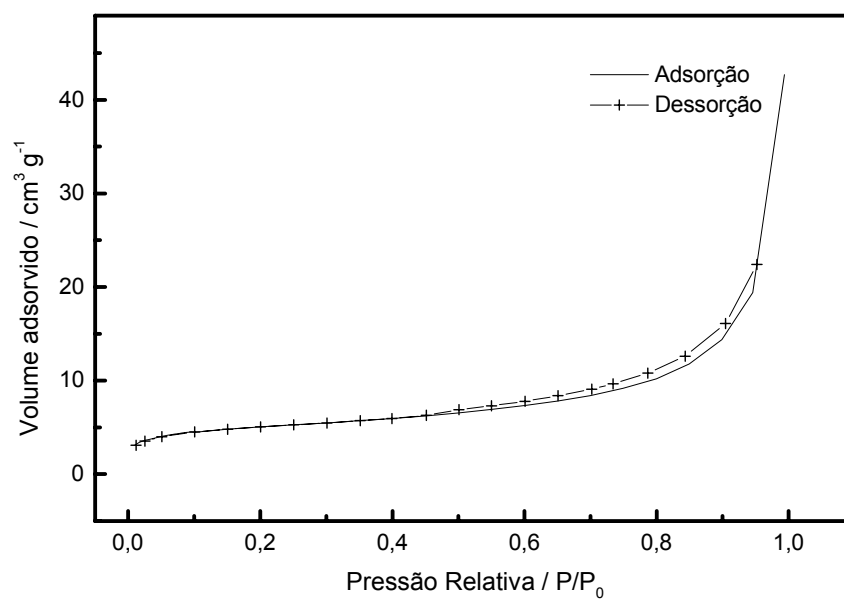


Figura 23. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para a magadeíta ácida.

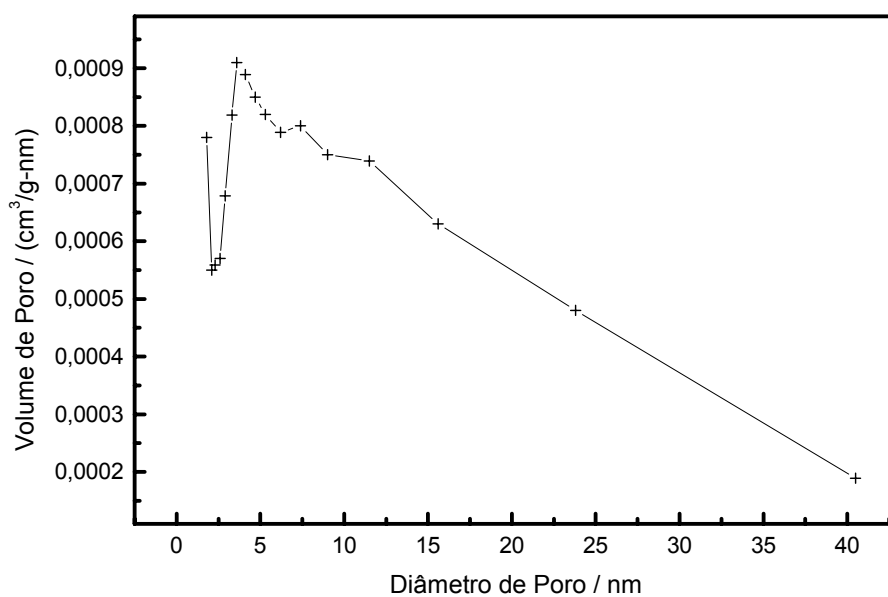


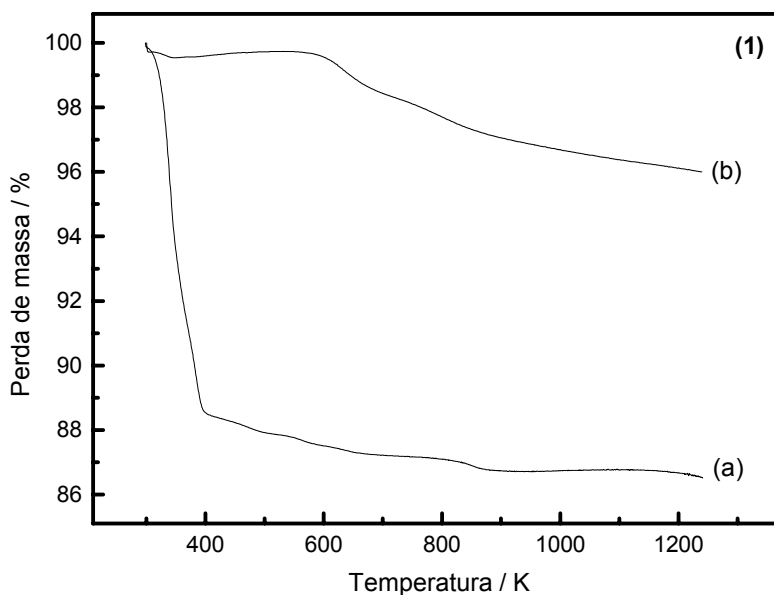
Figura 24. Isoterma BJH para a magadeíta ácida.

4.1.6 Termogravimetria

Através da termogravimetria foi possível observar a estabilidade térmica dos compostos, identificando também que as perdas de massa acontecem quando uma amostra é submetida a um programa de aquecimento em uma atmosfera controlada.

As curvas termogravimétricas e suas derivadas obtidas para as matrizes sódica e ácida estão apresentadas na **Figura 25**.

Para a magadeíta sódica, a curva termogravimétrica apresenta perda de massa em temperaturas inferiores a 466 K, que corresponde a perda de 13 % de água e equivale a 8,2 moles de água de hidratação, sendo que a literatura indica uma perda de 9 moles⁴¹. A região de temperatura entre 467 e 1200 K não revelou nenhuma perda de massa significativa, pois há um decréscimo lento em todo o intervalo^{41,68}.



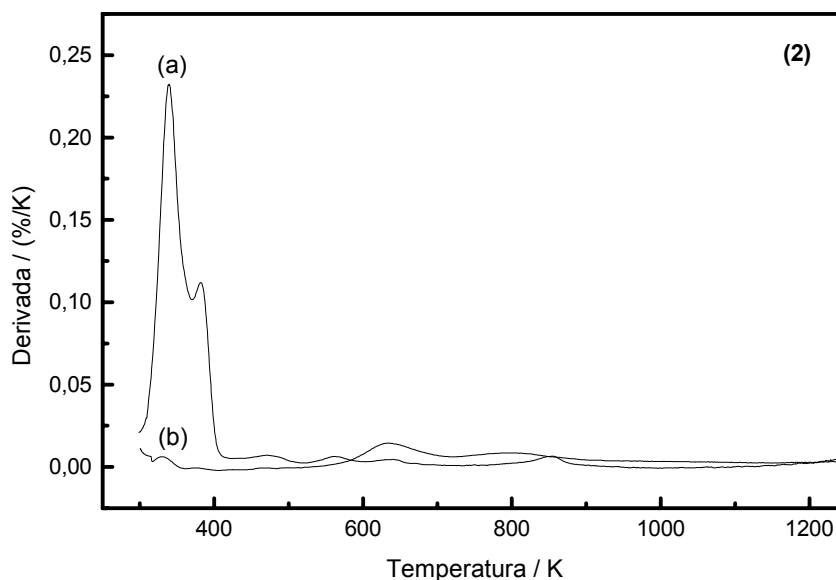


Figura 25. Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) para as formas sódica (a) e ácida (b) da magadeíta.

A curva termogravimétrica da magadeíta ácida apresenta dois estágios de perda de massa, conforme pode ser visto através da curva derivada. Considerando o total de perda de massa de 1,6 % que ocorre em duas etapas, entre 591 e 800 K, observa-se que a primeira e a segunda etapas ocorrem entre 591 a 667 e 775 a 800 K, respectivamente; correspondente a um total de 0,8 moles de água de hidratação ou cristalização, e a literatura⁶⁵ indica para esta faixa uma perda de 1,0 mol, o que está coerente com os dados obtidos. Acima de 800 K a perda de massa não é significativa⁴¹.

4.2. Compostos de Intercalação

4.2.1 Isotermas de Intercalação

A - Isotermas de Tempo

As isotermas de tempo para as diaminas intercaladas são mostradas na **Figura 26**. O efeito térmico obtido na calorimetria é representado em função do tempo.

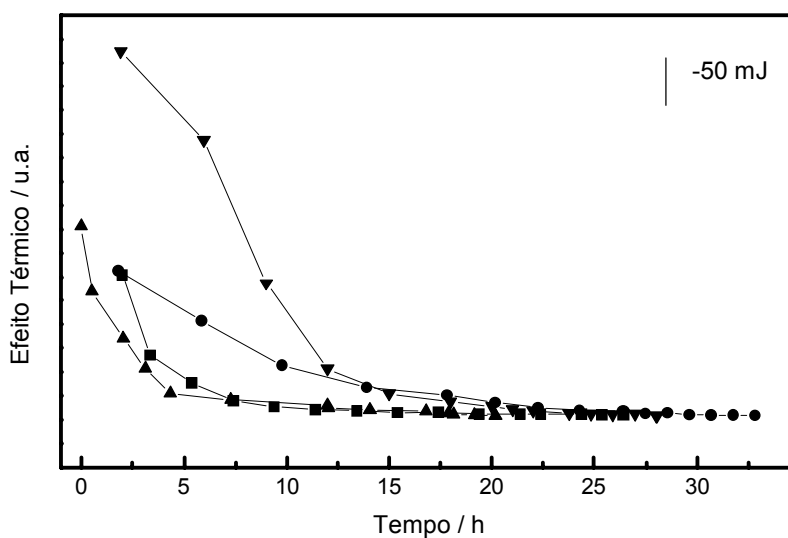


Figura 26. Isotermas de tempo de intercalação de 1,2-etilenodiamina (▼), 1,3-propilenodiamina (▲), 1,4-butilenodiamina (●) e 1,5-pentilenodiamina (■) em magadeíta ácida.

Analisando-se essas isotermas, verifica-se que o tempo adequado para a saturação dos sítios ácidos da matriz é de aproximadamente 15 h para a 1,2-etilenodiamina e 1,4-butilenodiaminas e de 7 h para a 1,3-propilenodiamina e 1,5-pentilenodiamina.

A **Figura 27** ilustra as isotermas de tempo para a intercalação das aminas cíclicas em magadeíta ácida.

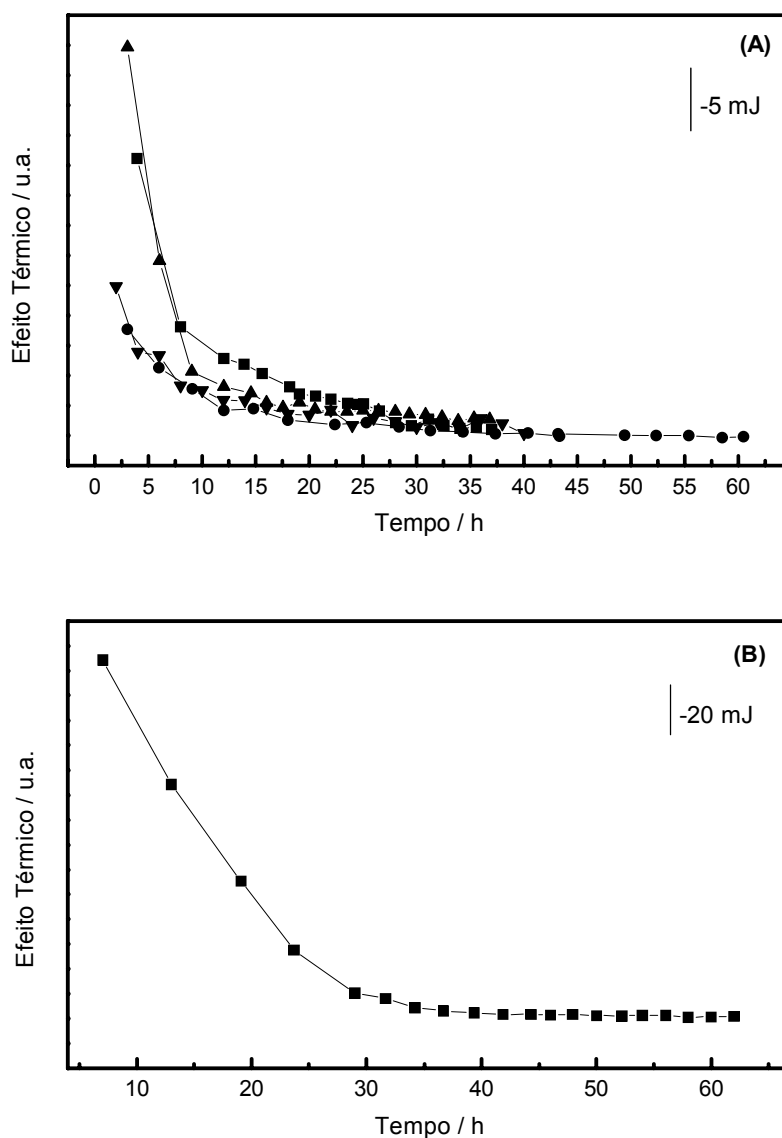


Figura 27. Isotermas de tempo de intercalação de (A) piridina (■), 2-picolina (●), 3-picolina (▲), 4-picolina (▼) e (B) 2,6-lutidina (■) em magadeíta ácida.

Como é possível observar na **Figura 27**, as aminas cíclicas demoraram um pouco mais para atingirem a saturação em relação às diaminas, o que é adequado devido ao maior número de moles fixos encontrados na batelada para as cíclicas.

Assim, o tempo ótimo para a saturação da matriz é de aproximadamente 15 h para piridina, 2-,3- e 4-picolinas. Para a 2,6-lutidina, é necessário um tempo um pouco maior, de 30 h, para a saturação da matriz, devido provavelmente ao impedimento estérico provocado pelos dois grupos metila no anel, que dificulta a acomodação da amina nos espaços interlamelares da matriz e, portanto, demora mais para entrar em equilíbrio.

A partir desses resultados calorimétricos de tempo, todas as isotermas de concentração com as aminas foram realizadas em função desse tempo, através do processo de batelada e, por isso, o tempo ótimo de 24 h para esses experimentos, garantindo-se assim o equilíbrio e a saturação dessas aminas na matriz, com exceção da 2,6-lutidina, que foi utilizado o tempo de 36 horas.

B - Isotermas de Concentração

As isotermas de concentração para as aminas cíclicas intercaladas são mostradas na **Figura 28**. As quantidades de moles intercalados na matriz (N_f) são representados em função da concentração da amina no sobrenadante.

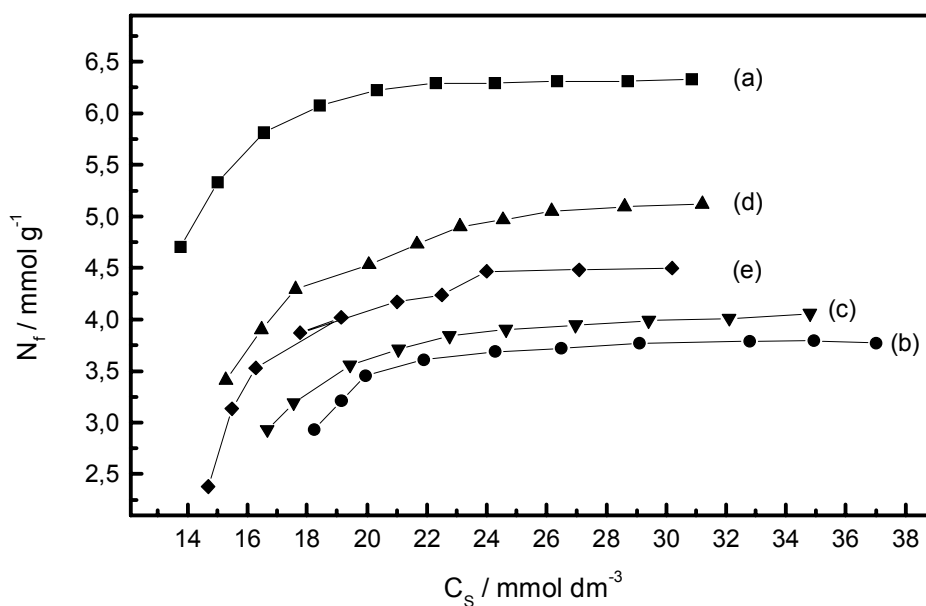


Figura 28. Isotermas de concentração das aminas cíclicas intercaladas piridina (a), 2-picolina (b), 3-picolina (c), 4-picolina (d) e 2,6-lutidina (e).

Como observação geral, a quantidade máxima de aminas intercaladas (N_f), determinada através da linearização da curva de adsorção, foi de $7,13 \text{ mmol g}^{-1}$ no caso da piridina, e ficou abaixo da capacidade máxima de troca da matriz que é $8,84 \text{ mmol g}^{-1}$. Esta quantidade corresponde aos centros ácidos existentes na superfície do sólido inorgânico, os quais são receptores da base.

Poderia ter sido obtida uma intercalação mais efetiva com modificação das condições experimentais, como temperatura e concentração, conforme proposto em alguns sistemas^{46,54,55}.

O comportamento apresentado pelas aminas com a intercalação deve ser relacionado com os seus respectivos valores de basicidade e também devem ser considerados os aspectos característicos da matriz. Um comportamento interessante foi observado para a série de aminas cíclicas estudadas. Pode-se observar a influência do grupo metila na quantidade intercalada, ou seja, além da participação indutiva há o efeito estérico provocada pelo grupo metila no nitrogênio aromático durante a interação hóspede/hospedeiro.

Observa-se pela distribuição das isotermas na **Figura 28**, que o maior efeito indutivo do grupo metila na 4-picolina favorece a intercalação, que decresce para a 3-picolina e que deveria ser maior para a 2-picolina, porém, o grupo metila nesta posição acarreta um efeito estérico maior, causando um valor menor na intercalação. Por outro lado, os efeitos indutivos dos dois grupos metila na 2,6-lutidina também induzem uma intercalação maior, mas torna-se menor que a 4-picolina, devido aos próprios impedimentos estéricos.

Assim, como esperado, a diminuição do efeito estérico induz um aumento na quantidade intercalada. Este fato pode ser ilustrado pelos valores extremos de $3,03$ e $5,07 \text{ mmol g}^{-1}$, para a intercalação de 2- e 4-picolinas apresentando os extremos de efeitos estéricos, ou seja, a posição 2 provoca um maior efeito estérico, enquanto a posição 4, de menor efeito estérico, e assim N_f obtido foi maior.

Na **Figura 29** tem-se as isotermas de concentração para as diaminas intercaladas.

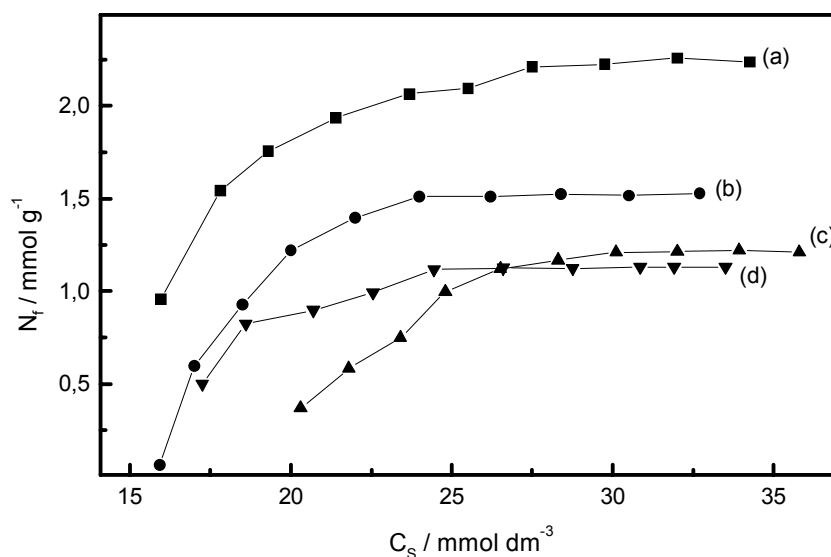


Figura 29. Isotermas de concentração das diaminas intercaladas 1,2-etilenodiamina (a), 1,3-propilenodiamina (b), 1,4-butilenodiamina (c) e 1,5-pentilenodiamina (d).

As diaminas seguem uma ordem de intercalação que indica alguma relação com o tamanho da cadeia. As diaminas menores são favorecidas na intercalação com relação as duas de cadeias maiores. Isto parece estar relacionado com a facilidade de acomodação da molécula no interior da cavidade lamelar. Nota-se que existe uma diferença interplanar de 20 pm quando se passa de uma para outra diamina, na seqüência apresentada, conforme **Tabela 2**. Este fato deve estar diretamente correlacionado com o aumento de grupo CH_2 na cadeia. Comentários semelhantes para as amins cíclicas tornam-se difíceis em função das estruturas das mesmas.

Os dados de intercalação para todas as amins estudadas podem ser analisados através da **Tabela 2**, em que estão listados os valores de basicidade

da amina em termos de pK_a^{lxi} , os números de moles intercalados (N_f) e as distâncias interplanares dos compostos intercalados (d).

Tabela 2. Números de moles intercalados (N_f), pK_a das moléculas estudadas e distâncias interplanares (d).

Amina intercalada	N_f /mmol g ⁻¹	pK_a	d / pm
1,2-etilenodiamina	3,67 ± 0,02	10,71	1449
1,3-propilenodiamina	1,99 ± 0,06	10,94	1469
1,4-butilenodiamina	1,41 ± 0,05	10,80	1489
1,5-pentilenodiamina	1,18 ± 0,01	10,05	1512
Piridina	7,13 ± 0,01	5,25	1605
2-picolina	3,03 ± 0,04	5,97	1646
3-picolina	4,71 ± 0,03	5,68	1632
4-picolina	5,07 ± 0,02	6,02	1472
2,6-lutidina	4,67 ± 0,07	6,65	1666

De acordo com os valores de pK_a das aminas estudadas, observa-se duas classes distintas para esses valores, da ordem de aproximadamente 10 para as diaminas e de 6 para as aminas cíclicas, respectivamente. Entre as aminas cíclicas, esses valores de pK_a de 6 provavelmente não interferem na intercalação, pois são muito próximos entre si, mas observa-se claramente a influência do grupo metila na intercalação das aminas cíclicas, em relação à piridina, conforme já mencionado. Para as diaminas, a variação também é pequena e, de fato, não interfere na intercalação que é influenciada nesse caso pelo próprio tamanho da cadeia alifática da diamina.

Quando se compara a intercalação levando em conta os valores de pK_a , espera-se que as alifáticas, com pK_a superior a 10, deveriam interagir mais facilmente que as aromáticas, que têm valores de pK_a da ordem de 6. Considerando agora os valores dos números de moles intercalados, observa-se

que o fenômeno ocorre de maneira inversa. Como se nota, com exceção da 2-picolina, todos os demais valores intercalam uma quantidade superior à 4,50 mmol g⁻¹, enquanto que somente a 1,2-etilenodiamina tem o maior valor, que é 3,67 mmol g⁻¹. Este comportamento ocorre porque no processo de intercalação devem ser considerados outros fatores, que afetam a interação das moléculas convidadas com os centros ácidos do hospedeiro. Examinando as estruturas das moléculas convidadas, algumas considerações podem ser feitas em relação ao tamanho e volume das aminas. No caso das diaminas, a flexibilidade das cadeias deve influenciar as entradas subsequentes de outras moléculas no espaço interlamelar, porém, a distribuição conformacional das cadeias pode causar impedimentos estéricos, dificultando um teor maior de intercalação. Por outro lado, as aminas aromáticas são mais rígidas do ponto de vista conformacional, o que deve facilitar a disponibilidade do par de elétrons do grupo básico nitrogênio na interação com o centro ácido da lamela.

Para melhor visualizar o comportamento da série de diaminas traduzido no número de moles intercalados, observa-se que a quantidade máxima intercalada (N_f) diminui conforme o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alifática da n-alquildiamina (n_C), o que pode ser observado na **Figura 30** e esta correlação é expressa pela **Equação 17**:

$$N_f = (4,88 \pm 0,85) - (0,81 \pm 0,27)n_C \quad (\text{Equação 17})$$

Através desta correlação é possível determinar a quantidade de diamina intercalada com o aumento do tamanho da cadeia, assim, para diaminas maiores que dificultam o trabalho experimental porque não são solúveis no solvente escolhido água, pode-se estimar essa quantidade teoricamente pela **Equação 16**.

Moléculas maiores têm menos liberdade para difundir no espaço interlamelar e assim a interação com os prótons disponíveis para reação no polímero inorgânico é dificultada. Outro fator é a presença do grupo -NH₂ nas extremidades das cadeias que também interagem entre si provocando repulsão e assim dificultando a acomodação das moléculas.

As moléculas pequenas, ao contrário, difundem com maior facilidade, o que pode ser ilustrado pelos valores extremos de 1,18 e 3,67 mmol g⁻¹, para a intercalação de 1,5-pentilenodiamina e 1,2-etilenodiamina, respectivamente. Na

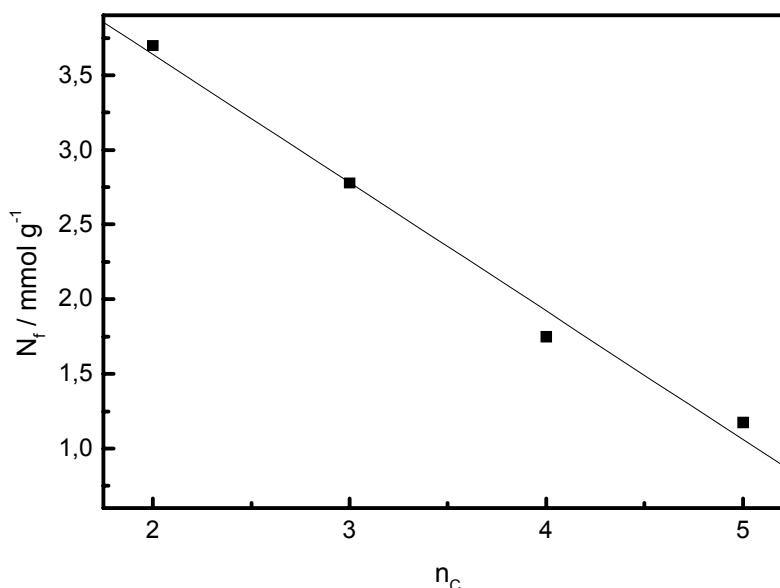


Figura 30. Quantidade máxima intercalada (N_f) em função do número de carbonos (n_c) de n-alquildiamina.

intercalação de monoaminas alifáticas^{lxxii}, a quantidade intercalada (N_f) também diminui com o aumento da cadeia, mas é o dobro do valor obtido para as diaminas, quando se compara moléculas com aproximadamente o mesmo tamanho, por exemplo, a quantidade de n-propilamina (478 pm) intercalada em magadeíta ácida foi de 4,65 mmol g⁻¹ e para a 1,3-propilenodiamina (492 pm) foi de 1,99 mmol g⁻¹, ou seja, quase a metade do valor obtido com relação à monoamina. Isso acontece provavelmente devido ao impedimento estérico provocado pelo grupo -NH₂ na extremidade da cadeia da diamina, uma vez que o tamanho das duas aminas é semelhante. Este comportamento pode ser observado em toda a série estudada.

4.2.2 Análise Elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio tem o objetivo de determinar os teores das moléculas de aminas intercaladas na matriz inorgânica, o que torna possível determinar a composição química dos compostos intercalados. Estes dados são importantes para a caracterização e também a previsão e o entendimento do comportamento dos materiais.

É possível também comparar o valor obtido de N_f pela análise elementar com a titulação, para determinar o número de moles da amina intercalada na matriz. Porém, somente a determinação da composição por análise elementar não é suficiente para analisar a quantidade intercalada, devem ser analisados os resultados obtidos através de outras técnicas em conjunto.

Os resultados obtidos dos compostos intercalados com as aminas apresentaram os valores de análise elementar conforme a **Tabela 3**.

Tabela 3. Percentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N).

Espécie intercalada	C / %	H / %	N / %
$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	3,04	1,28	2,98
$H_2N-(CH_2)_3-NH_2$	5,24	1,80	3,86
$H_2N-(CH_2)_4-NH_2$	4,14	1,53	2,42
$H_2N-(CH_2)_5-NH_2$	5,41	1,79	2,54
Piridina	7,10	0,60	1,66
2-picolina	9,55	2,01	1,98
3-picolina	5,99	0,87	1,13
4-picolina	3,72	0,69	0,73
2,6-lutidina	8,75	3,77	1,46

De uma maneira geral, há um aumento dos percentuais dos elementos que refletem o conteúdo destes elementos nas moléculas intercalantes, sendo mais evidentes para as diaminas. Também é preciso considerar que pode ocorrer a

saída da amina durante a própria análise, contribuindo para um mascaramento dos valores obtidos. Assim, os valores de N_f obtidos através da titulação são mais exatos.

4.2.3 Difração de Raios X

Os difratogramas foram úteis na determinação da cristalinidade do material intercalado obtido, possibilitando a verificação da organização das fases cristalinas presentes nos compostos, e também indicando a distância interlamelar dos mesmos, através do espaçamento basal observado em valores de ângulo 2θ abaixo de 10° , pela aplicação da Lei de Bragg⁶¹.

Para os compostos intercalados com as aminas, os espaçamentos basais são obtidos de forma análoga aos apresentados para a magadeíta sódica e ácida, e os difratogramas das aminas cíclicas intercaladas são mostrados na **Figura 31**.

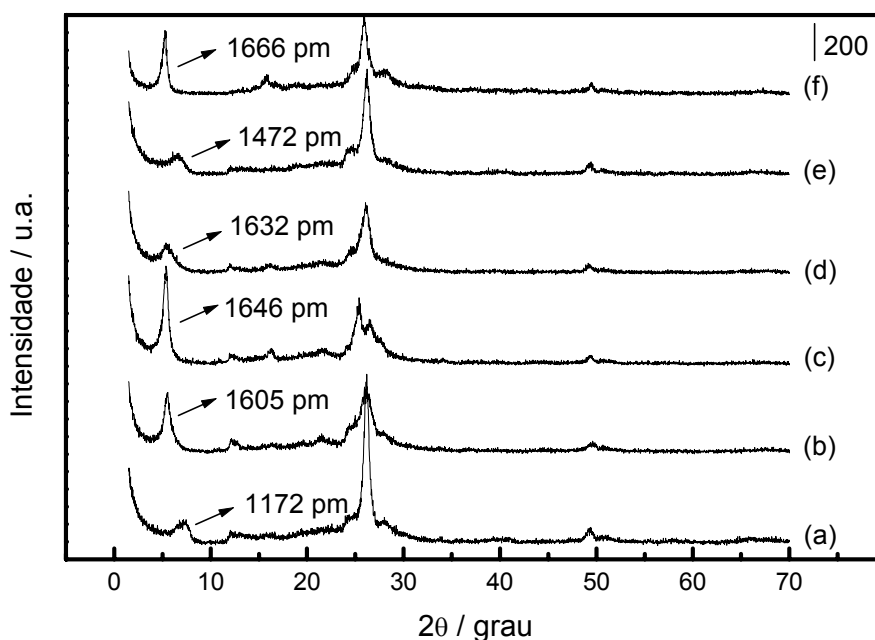


Figura 31. Difratogramas de raios X para a magadeíta ácida (a) intercalada com piridina (b), 2-picolina (c), 3-picolina (d), 4-picolina (e) e 2,6-lutidina (f).

Em todos os casos, os compostos intercalados apresentaram picos bem definidos caracterizando uma boa cristalinidade do material e observa-se que o processo de intercalação ocorreu com aumento da distância interplanar do material. Para a magadeíta ácida há um pico em $2\theta = 7,54^\circ$ que se desloca para $5,30^\circ$ após a intercalação da 2,6-lutidina, aumentando a distância interplanar de 1172 pm para 1666. Esse fato sugere que houve inserção da molécula no espaço interlamelar do polímero inorgânico, e esse deslocamento do primeiro pico de difração para valores de ângulo mais baixo ocorre para a intercalação de todas as aminas estudadas.

Outro parâmetro possível de ser calculado é o ângulo α em graus entre a lamela e a amina intercalada, conforme apresenta a **Figura 32**. Para isto admite-se que o valor calculado para o espaçamento basal (d_{calc}) designa um arranjo perpendicular da amina em relação à superfície da matriz. Quando o valor de espaçamento basal obtido experimentalmente (d_{exp}) excede o calculado admite-se que a amina está alojada de forma perpendicular à matriz. Porém, quando d_{exp} é inferior a d_{calc} , tem-se indício de que a amina esteja alojada de forma inclinada em relação à matriz e esta inclinação pode ser determinada através da **Equação 18**, que representa uma sobreposição vetorial:

$$\alpha = \arcsen(d_{\text{exp}}/d_{\text{calc}}) \quad (\text{Equação 18})$$

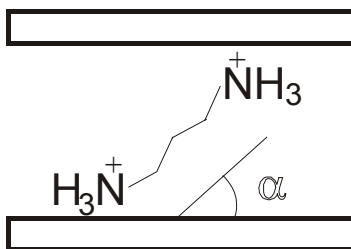


Figura 32. Orientação das moléculas intercalantes entre as lamelas da matriz, representação para a 1,3-propilenodiamina.

Na **Tabela 4** estão listados os valores de d_{calc} , d_{exp} , L' (comprimento da cadeia carbônica da amina) e o valor de α para as aminas cíclicas.

O comprimento da cadeia carbônica da amina (L') foi calculado através do método computacional Ab Initio Orbital Molecular Calculation, para a otimização **Tabela 4**. Valores do comprimento da cadeia carbônica da amina (L'), espaçamento basal calculado (d_{calc}) e experimental (d_{exp}), e o ângulo formado entre a amina e a matriz inorgânica (α) para as aminas cíclicas.

Espécie intercalada	L' / pm	d_{calc} / pm	d_{exp} / pm	α / grau
Piridina	388	1138	1605	90
2-picolina	489	1239	1646	90
3-picolina	453	1203	1632	90
4-picolina	482	1232	1472	90
2,6-lutidina	279	1026	1666	90

da geometria das moléculas estudadas, através da distribuição de cargas (Mulliken). Esse parâmetro se refere a um mapeamento entre os raios de van der Waals de todos os átomos envolvidos.

De acordo com os resultados obtidos é possível determinar a orientação das aminas dentro da estrutura da matriz, como apresenta a **Figura 33**. O arranjo das aminas dentro das lamelas pode ser proposto considerando a relação entre a expansão interlamelar e o tamanho da molécula^{lxxiii}, bem como a espessura da camada de silicato da matriz inorgânica. Para a magadeíta ácida, essa espessura é de aproximadamente 750 pm e esse valor deve ser descontado do valor obtido experimentalmente para a distância basal (d_{exp}) do composto intercalado, por exemplo, d_{exp} obtida para a intercalação da piridina em magadeíta ácida foi de 1605 pm, descontando-se 750 pm tem-se 855 pm que representa o espaço interlamelar em que a molécula de piridina deve se acomodar. Como o comprimento da cadeia carbônica (L') dessa amina é de 388 pm, considera-se

que a piridina assume uma posição perpendicular e, de acordo com o espaço existente, deve ocorrer a formação de uma bicamada de moléculas, conforme a **Figura 33**. Essa mesma consideração foi feita para todas as amins estudadas.

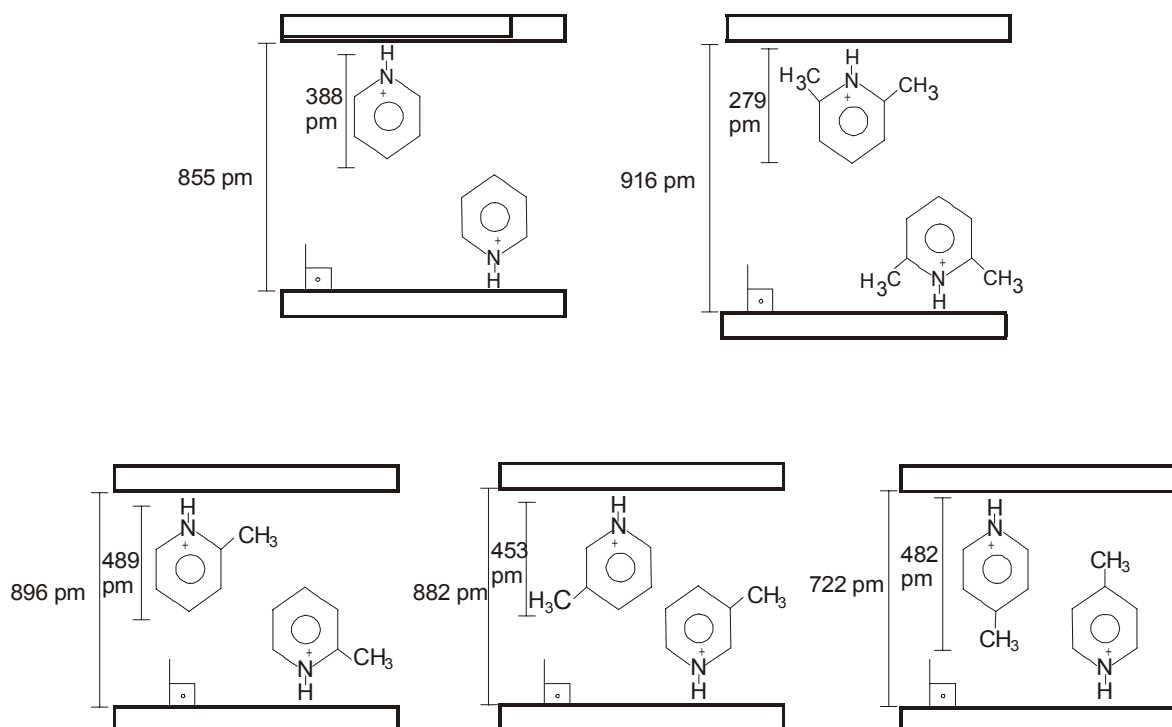


Figura 33. Orientações propostas para as moléculas das amins cíclicas na lamela inorgânica.

Assim, os valores experimentais sugerem que essas moléculas das amins cíclicas assumem posição perpendicular, formando uma bicamada, na maioria dos casos, conforme ilustrado na **Figura 33**, justificando-se assim o alto valor da expansão. Considera-se que a interação ocorre exclusivamente entre o nitrogênio do anel aromático e o centro ácido do grupo silanol da matriz inorgânica.

Quando a molécula de piridina apresenta o grupo metila no anel é preciso considerar o efeito estérico provocado por esse grupo. Por outro lado, conforme apresentado na **Tabela 4**, as amins ainda continuam orientando-se

perpendicularmente em relação ao plano da matriz, independente dos tamanhos diferentes das moléculas e da expansão que elas provoquem.

As diaminas apresentaram um comportamento um pouco diferente, e os difratogramas estão apresentados na **Figura 34**.

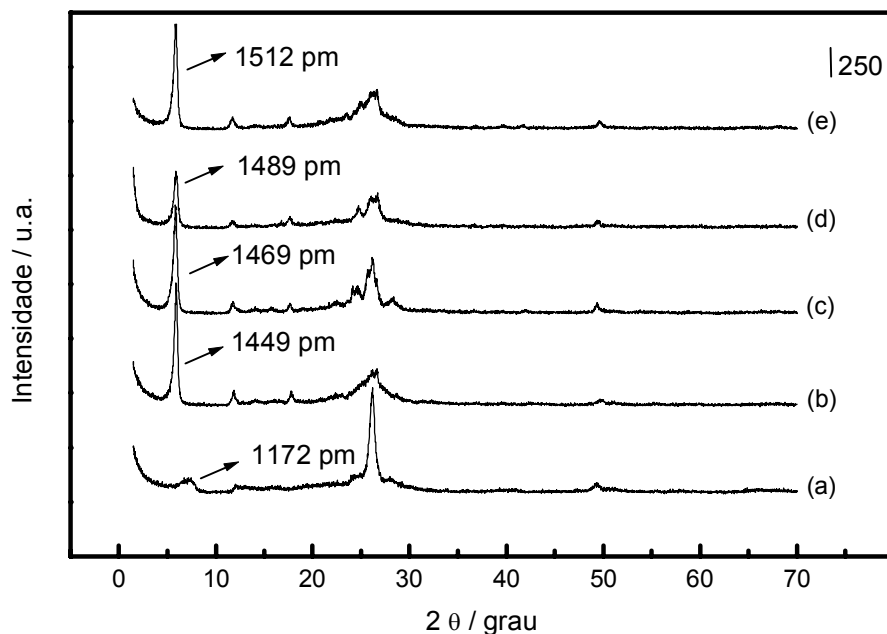


Figura 34. Difratogramas de raios X para a magadeíta ácida (a) intercalada com 1,2-etilenodiamina (b), 1,3-propilenodiamina (c), 1,4-butilenodiamina (d) e 1,5-pentilenodiamina (e).

Os valores de 2θ das diaminas intercaladas também sofreram um deslocamento em relação à matriz, dando $6,09^\circ$; $6,01^\circ$; $5,93^\circ$ e $5,84^\circ$ para 1,2-etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 1,4-butilenodiamina, e 1,5-pentilenodiamina, respectivamente. Esse deslocamento dos valores de 2θ são proporcionais aos tamanhos das cadeias das diaminas. Os valores das distâncias interplanares calculadas pela lei de Bragg também estão apresentados na **Figura 34**, juntamente com os valores calculados para as moléculas que estão listados na **Tabela 5**.

De acordo com os resultados obtidos tem-se a orientação das diaminas dentro da estrutura da matriz, como apresenta a **Figura 35**. O arranjo proposto para as diaminas foi obtido da mesma forma como para as aminas cíclicas.

Tabela 5. Valores do comprimento da cadeia carbônica da amina (L'), espaçamento basal calculado (d_{calc}) e experimental (d_{exp}), e o ângulo formado entre a amina e a matriz inorgânica (α) para as diaminas.

Espécie intercalada	L' / pm	$d_{\text{calc}} / \text{pm}$	$d_{\text{exp}} / \text{pm}$	α / grau
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	378	1128	1449	90
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	492	1242	1469	90
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	623	1373	1489	90
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$	744	1494	1512	90

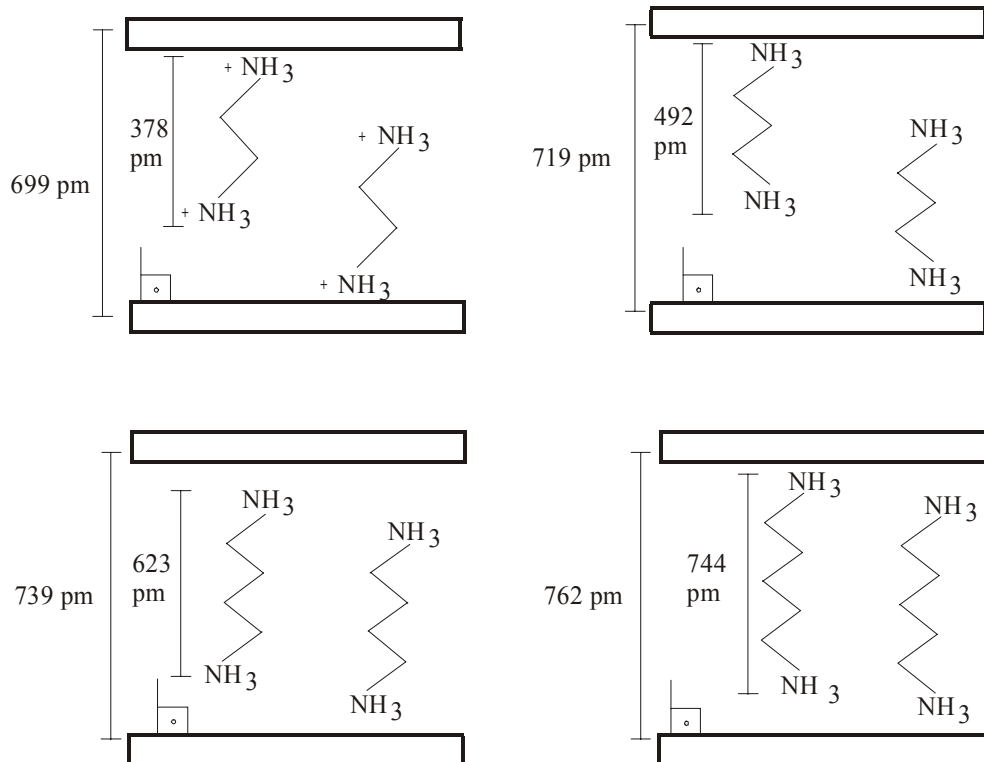


Figura 35. Orientações propostas para as moléculas das diaminas na lamela inorgânica.

Em todos os casos, observa-se que as diaminas se orientam perpendicularmente em relação ao plano da matriz inorgânica. Provavelmente as diaminas ou as aminas maiores teriam dificuldades em se acomodar, ou seja, as moléculas de diaminas maiores se acomodariam de maneira inclinada em relação aos planos das lamelas da matriz. É possível obter maiores espaçamentos entre as lamelas com moléculas espaçadoras e agentes sililantes³⁸, por exemplo, que são usados para esse propósito específico.

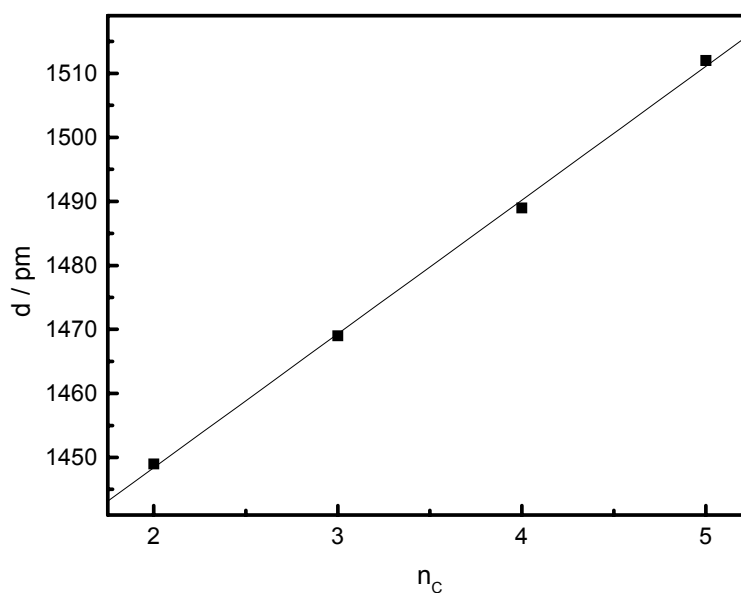
As aminas cíclicas são moléculas menores em comparação com as diaminas e se acomodam com maior facilidade, o que também pode ser observado pelos valores dos números de moles intercalados (N_f) que foram maiores para essas aminas. Considera-se também, conforme mencionado, o impedimento estérico provocado na intercalação pelo grupo $-NH_2$ da extremidade da cadeia da diamina. Por isso os valores menores de número de moles intercalados (N_f) das diaminas em relação às aminas cíclicas.

Ainda com relação à série de diaminas estudadas, é possível estabelecer uma correlação linear entre o número crescente de átomos de carbono (n_C) da cadeia alifática da diamina e a distância interlamelar (d) após intercalação, o que pode ser observado na **Figura 36** e está relacionado na **Equação 19**:

$$d = (1406,6 \pm 1,9) + (20,9 \pm 0,5)n_C \quad (\text{Equação 19})$$

A partir desta correlação linear é possível estimar, teoricamente, os valores de distâncias interlamelares que seriam obtidos caso se intercalassem moléculas maiores, embora, como já mencionado, acredita-se que diaminas maiores e mais volumosas teriam dificuldade em se alojar e não provocariam uma maior expansão das lamelas do que a que foi encontrada para a molécula de 1,5-pentilenodiamina.

Conforme observado, a cristalinidade dos materiais intercalados obtidos foi intermediária entre a cristalinidade da magadeíta sódica e ácida. Foi determinada a cristalinidade relativa de todos os materiais em relação à magadeíta sódica, através da deconvolução do primeiro pico de difração, e os valores estão



apresentados na **Tabela 6**.

Figura 36. Distância interlamelar (d) em função do número de carbonos (n_C) de n -alquildiamina.

Tabela 6. Parâmetro β e cristalinidade relativa dos materiais em relação à magadeíta sódica.

Material	Parâmetro β	Cristalinidade (%)
Na-mag	0,0120	-
H-mag	0,1326	10
1,2-etilenodiamina	0,0149	80
1,3-propilenodiamina	0,0144	83
1,4-butilenodiamina	0,0138	87
1,5-pentilenodiamina	0,0153	78
Piridina	0,0142	85
2-picolina	0,0147	82
3-picolina	0,0144	83
4-picolina	0,0149	81
2,6-lutidina	0,0270	45

4.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho pode-se confirmar, qualitativamente, a presença das moléculas orgânicas nas lamelas da matriz^{lxxiv,lxxv}. Observa-se também a presença de água ligada à rede inorgânica, dos grupos silanóis, e também dos grupos funcionais das moléculas das aminas e assim indicações sobre a efetivação da intercalação^{lxxvi}.

Os espectros para a matriz ácida intercalada com as diaminas são apresentados na **Figura 37**, e com as aminas cíclicas são apresentados na **Figura 38**.

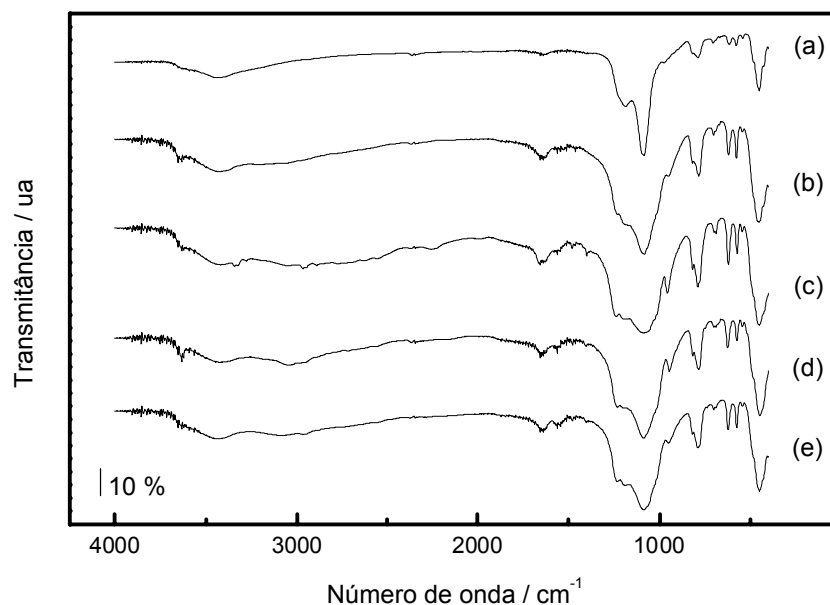


Figura 37. Espectro na região do infravermelho para H-mag (a) intercalada com a 1,2-etilenodiamina (b), 1,3-propilenodiamina (c), 1,4-butilenodiamina (d) e 1,5-pentilenodiamina (e).

Estes espectros apresentam bandas fracas na região 1300-1550 cm⁻¹ indicando a presença das aminas cíclicas e diaminas na matriz lamelar. As bandas

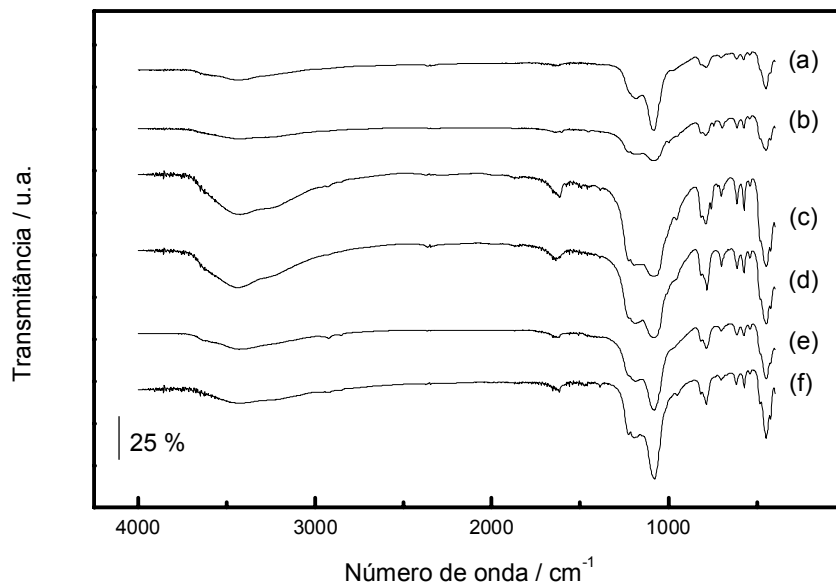


Figura 38. Espectro na região do infravermelho para H-mag (a) intercalada com a piridina (b), 2-picolina (c), 3-picolina (d), 4-picolina (e) e 2,6-lutidina (f).

na região 3400-3650 podem ser atribuídas tanto ao estiramento N-H como ao de O-H remanescente na estrutura^{64,66}.

A região 1300-1550 cm^{-1} apresenta três picos fracos, os dois de maior número de onda são atribuídos à deformação angular assimétrica e simétrica da ligação N-H do grupo NH_3^+ , o pico de menor número de onda próximo a 1300 cm^{-1} é atribuído à deformação da ligação N-H do grupo NH_2 ^{64,66} das aminas.

Os espectros apresentam uma banda fraca em 700 cm^{-1} devido à presença de Si-OH remanescente, indicando que nem todos os sítios reagiram com as aminas. Os espectros também apresentam bandas de absorção características da presença de ligações alifáticas C-H. Os estiramentos são atribuídos ao C-H (sp^3) simétrico e assimétrico, e aparecem na faixa de 2850-2980 cm^{-1} , respectivamente⁶⁴. Os espectros dos materiais intercalados contêm as vibrações associadas à estrutura inorgânica da matriz. As atribuições das vibrações, conforme citadas, estão apresentadas na **Tabela 7**.

Tabela 7. Atribuições das vibrações observadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para a matriz nas formas sódica e ácida e para todos os compostos intercalados em magadeíta ácida.

Composto	Atribuição – Região / cm^{-1}						
	H ₂ O	SiO ₄	Si-O-Si	Si-OH	δ N-H	ν C-H	ν N-H e O-H remanescente na estrutura
Na-magadeíta	3200-3750	1000-1250 ν_{as} 1075 (F)	811-778 ν_{s}		-	-	-
	No interior da lamela 1660-1628						
H-magadeíta		1000-1250		3200-3750 Grupos na superfície	-	-	-
Compostos intercalados em H-mag				~ 700 (f)	1300-1550 (f)	2850-2980 (M)	3400-3650

(F) Forte, (f) Fraco, (M) Médio.

4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear

Para as formas intercaladas com as aminas foram obtidos os espectros de ressonância dos núcleos ^{13}C e ^{29}Si . O espectro de carbono obtido para a 1,2-etilenodiamina intercalada em magadeíta ácida é apresentado na **Figura 39**, e mostra dois sinais em 39,6 e 43,5 ppm, o que leva a se propor que ambos nitrogênios estão coordenados diferentemente na matriz.

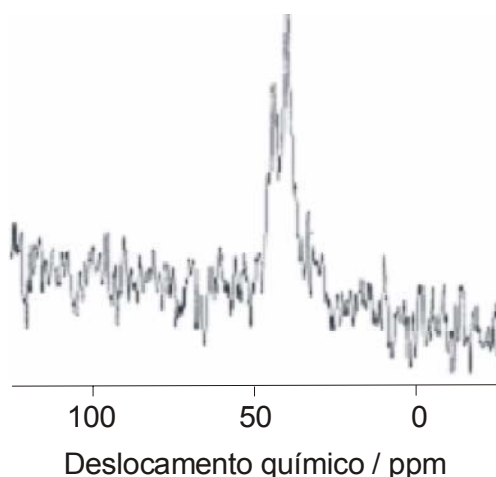


Figura 39. RMN ^{13}C para a 1,2-etilenodiamina intercalada em H-mag.

A ressonância do núcleo de carbono mostra claramente a presença de átomos de carbono das moléculas das aminas intercaladas presas no interior das lamelas. Por outro lado, os sinais são pouco intensos, como consequência da intercalação, como mostra os valores observados através da análise elementar. A quantidade de carbono presente nas amostras é baixa em relação à quantidade de silício, assim, para a análise estrutural das formas intercaladas, optou-se por comparação com os espectros obtidos pelo núcleo de silício.

Os espectros de RMN de ^{29}Si das formas intercaladas podem ser observados nas **Figuras 40 e 41**, para as diaminas e aminas cíclicas intercaladas, respectivamente. Os espectros mostram uma similaridade bastante alta dentro das séries de aminas estudadas.

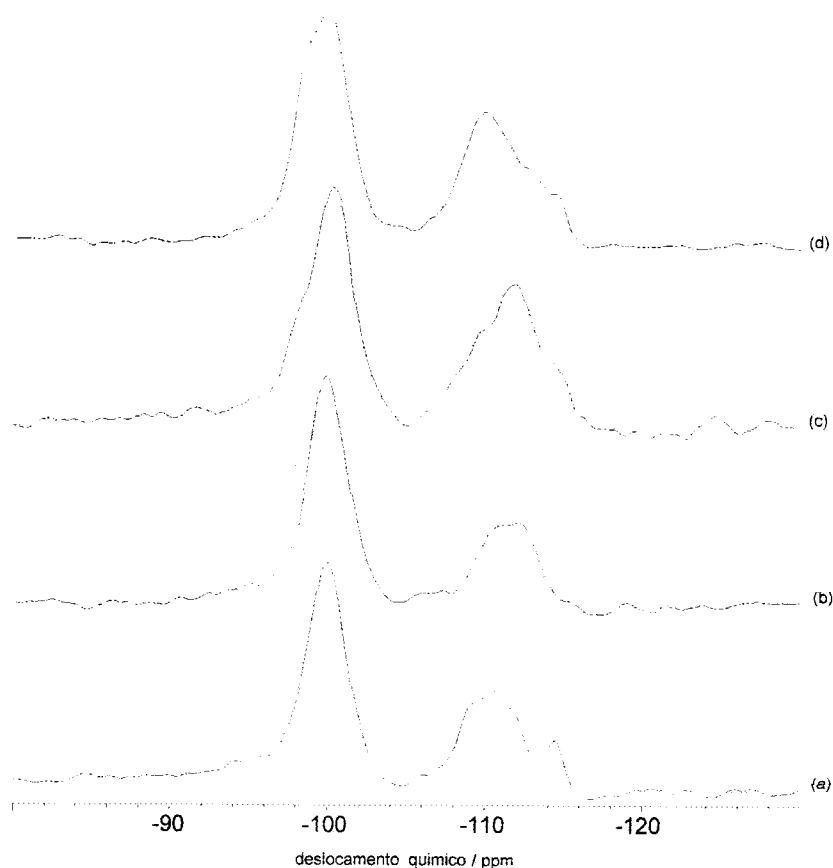


Figura 40. RMN ^{29}Si para as diaminas intercaladas em H-mag: 1,2-etilenodiamina (a), 1,3-propilenodiamina (b), 1,4-butilenodiamina (c) e 1,5-pentilenodiamina (d).

Nos espectros dos materiais intercalados, ocorre uma melhora na qualidade do sinal, em relação ao espectro da matriz, conforme é possível observar quando se compara esses espectros com o da **Figura 19**, que mostra o espectro de RMN ^{29}Si da magadeíta ácida.

Os espectros do núcleo de silício no estado sólido para as formas intercaladas mostram as diferentes vizinhanças do silício. Através da distribuição de grupos na superfície é possível compreender a estrutura dos compostos intercalados⁶⁷.

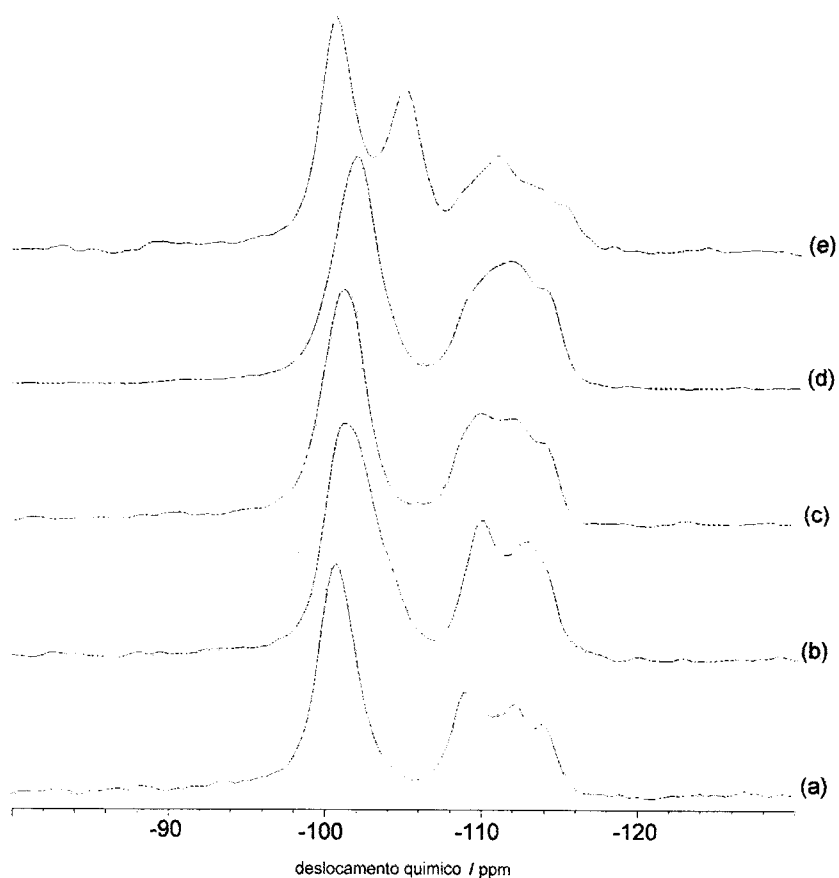


Figura 41. RMN ^{29}Si para as aminas cíclicas intercaladas em H-mag: piridina (a), 2-picolina (b), 3-picolina (c), 4-picolina (d) e 2,6-lutidina (e).

Os resultados obtidos por RMN do núcleo de ^{29}Si da matriz e de todas as formas intercaladas estão resumidos na **Tabela 8**.

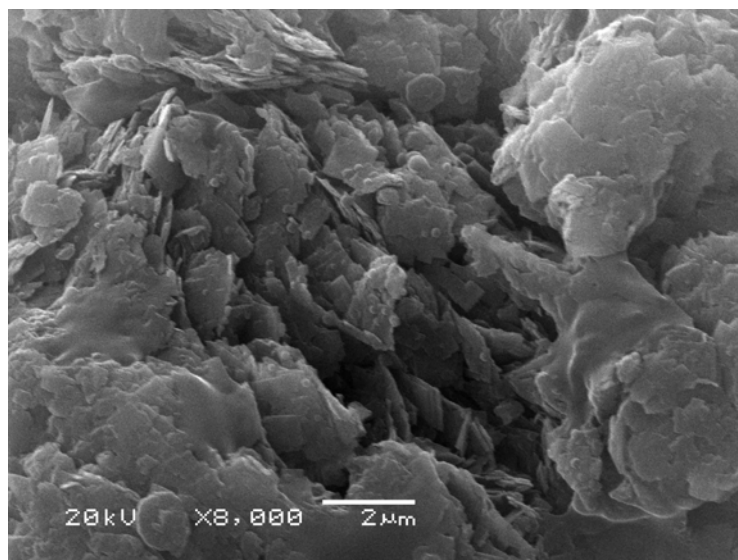
Observa-se os deslocamentos dos sinais após a intercalação, pois ocorre mudança de vizinhança do silício, o sinal Q_3 referente ao silanol reativo na superfície e os três sinais Q_4 , conforme mencionado anteriormente, referentes ao silício formando anéis de SiO_4 de 5 e 6 membros e um do silício Q_4 vizinho ao Q_3 , que é o sítio reativo e portanto, com a intercalação, há um deslocamento desses sinais Q_3 e Q_4 em relação ao obtido para a matriz original, embora os deslocamentos químicos obtidos sejam bastantes semelhantes para os compostos intercalados entre si.

Tabela 8. Deslocamentos químicos (ppm) obtidos por RMN de ^{29}Si da magadeíta e das formas intercaladas.

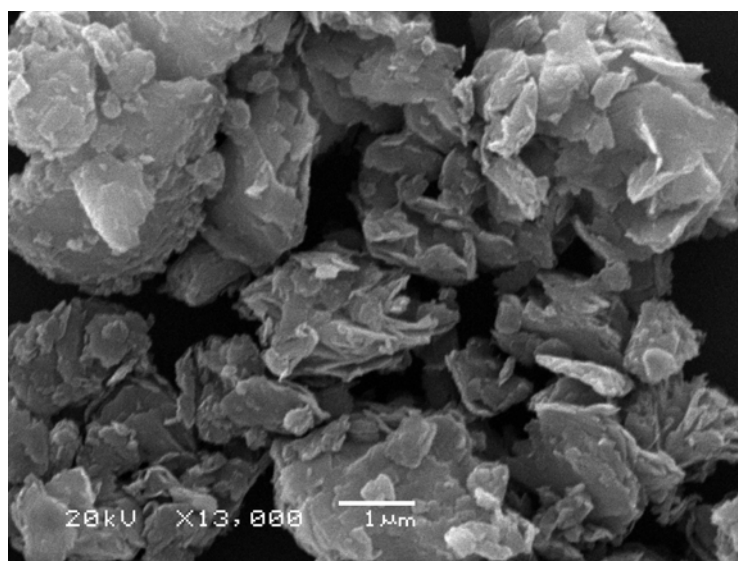
	CP-MAS		
	Q ₂	Q ₃	Q ₄
Na-magadeíta		-99,2	-109,6 -111,1 -115,5
H-magadeíta	-91,1	-101,1	-110,1 -110,9 -113,5
H-mag.1,2-etilenodiamina		-99,9	-110,4 -111,6 -114,3
H-mag.1,3-propilenodiamina		-99,8	-112,1
H-mag.1,4-butilenodiamina		-98,1	-109,4
		-100,2	-112,1 -114,6
H-mag.1,5-pentilenodiamina		-100,0	-110,1 -112,8 -114,6
H-mag.py		-100,7	-108,9 -112,2 -114,1
H-mag.2-pic		-101,2	-109,9 -112,7
H-mag.3-pic		-101,2	-109,9 -111,9 -113,7
H-mag.4-pic		-101,8	-111,6 -113,6
H-mag.2,6-lut		-100,6	-105,2 -111,1

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na **Figura 42** tem-se as micrografias obtidas para os compostos intercalados com a 1,4-butilenodiamina e com a piridina, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura da magadeíta intercalada com a 1,4-butilenodiamina (a) e com a piridina (b).

É possível visualizar as modificações provocadas através da intercalação das aminas no material lamelar. Observa-se também a presença de placas

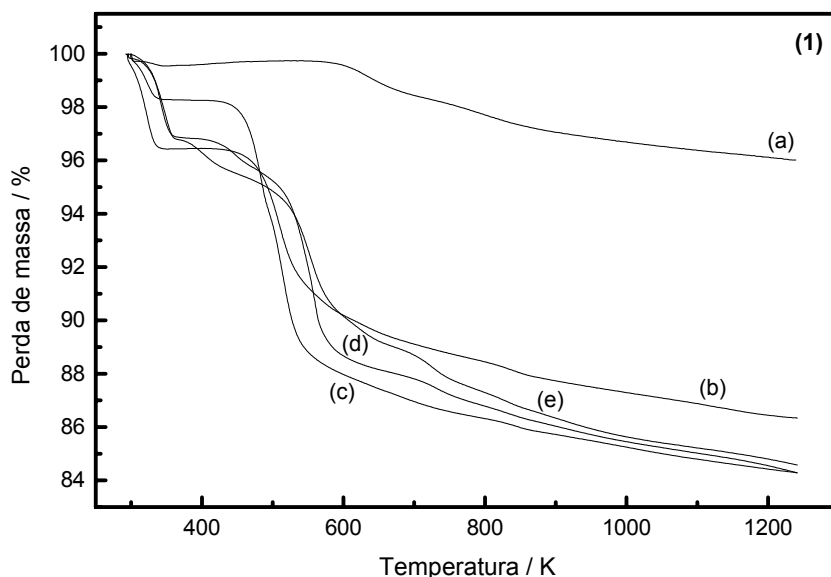
paralelas e, portanto, a morfologia dos compostos intercalados com as aminas obtidos não muda significativamente em relação à matriz original.

4.2.7 Termogravimetria

Através da termogravimetria foi possível observar a estabilidade térmica dos compostos intercalados obtidos, identificando as perdas existentes, acompanhando assim a efetividade das reações sugeridas.

As curvas termogravimétricas e suas derivadas para a matriz ácida intercalada com as diaminas são apresentadas na **Figura 43** e com as aminas cíclicas na **Figura 44**.

Para todos os compostos intercalados com as diaminas, as curvas termogravimétricas apresentaram três estágios de perda de massa, enquanto que a curva termogravimétrica da matriz apresentou apenas dois. O primeiro estágio da perda ocorre entre 315 a 364 K e refere-se a perda de água de hidratação. O segundo estágio inicia-se em 365 K, referente à saída da parte orgânica e a temperatura final depende do intercalante. A última etapa de perda de massa é referente à saída de água provocada pela condensação dos grupos silanóis e, portanto, também depende do grupo amino intercalado.



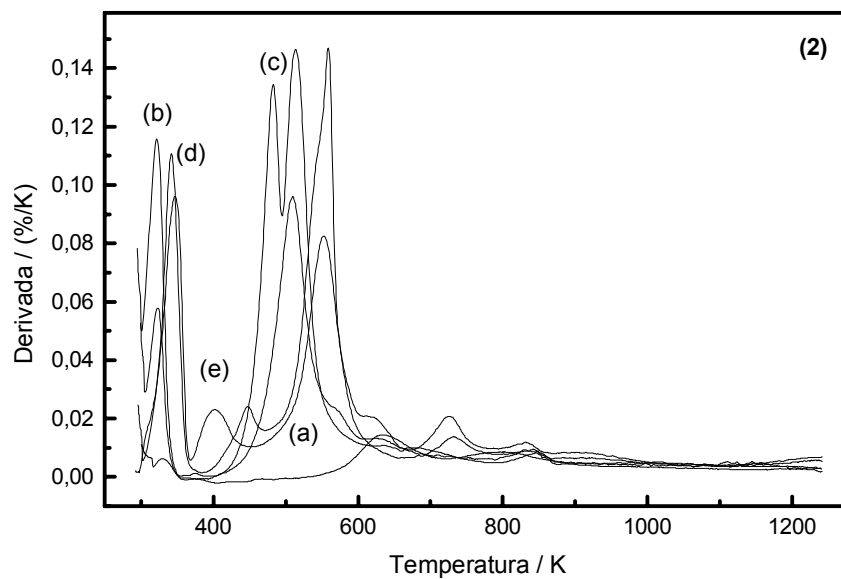
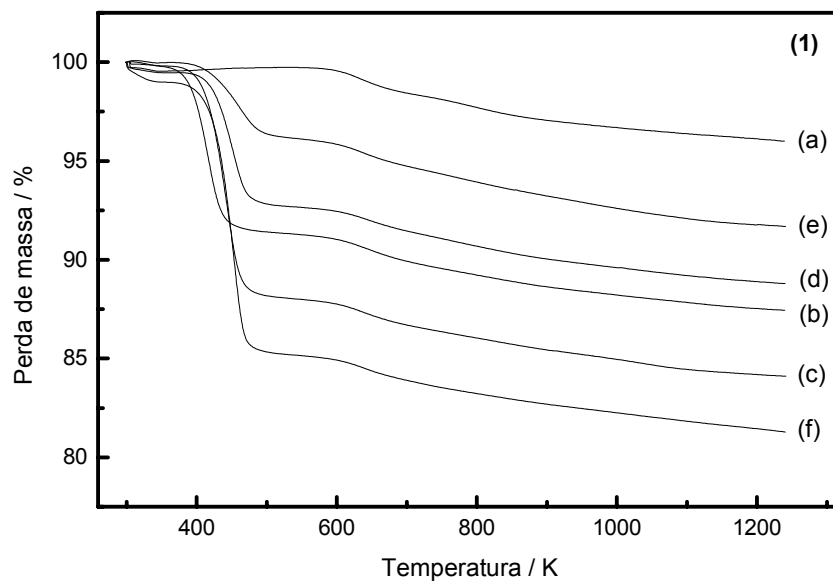


Figura 43. Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) para H-magadeíta (a) intercalada com a 1,2-etilenodiamina (b), 1,3-propilenodiamina (c), 1,4-butilenodiamina (d) e 1,5-pentilenodiamina (e).



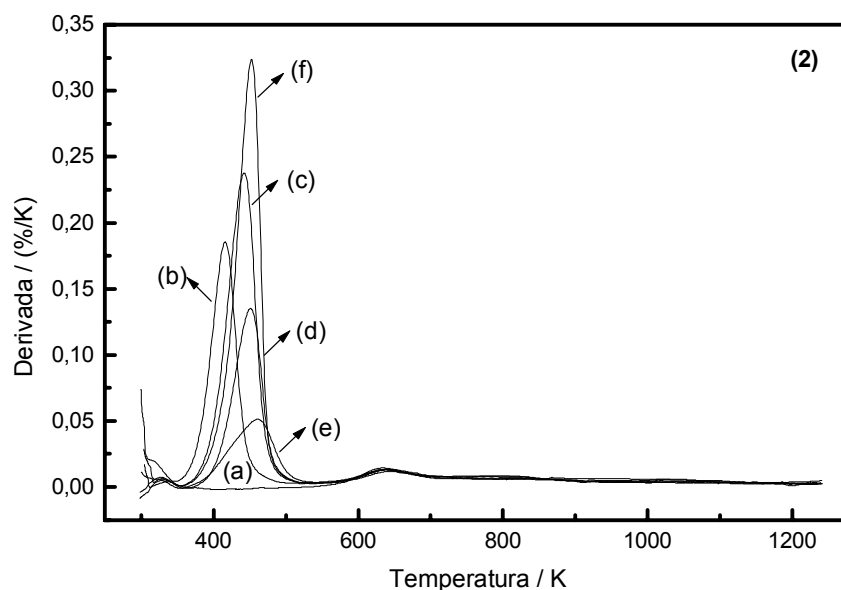


Figura 44. Curvas termogravimétricas (1) e suas derivadas (2) para a H-magadeíta (a) intercalada com a piridina (b), 2-picolina (c), 3-picolina (d), 4-picolina (e) e 2,6-lutidina (f).

O comportamento térmico apresentado pela matriz intercalada com as aminas cíclicas é completamente diferente daquele apresentado pelas diaminas, conforme se observa na **Figura 44**. Os diferentes estágios de perda de massa ocorrem com sobreposição, tornando difícil estabelecer os estágios de decomposição e conseqüentemente quantificar as diferentes perdas existentes. Mas ainda observa-se que as perdas em massa são superiores às perdas das diaminas, confirmando os resultados da intercalação, ou seja, a quantidade intercalada (N_f) foi maior para as aminas cíclicas, de fato.

A quantidade de moléculas orgânicas das diaminas intercaladas foi determinada a partir dos dados de titulação e comparada com o observado na termogravimetria, e estão apresentadas na **Tabela 9**.

Tabela 9. Quantidade de mol de amina por mol de H-magadefita obtidos por titulação (x_{tit}) e termogravimetria (x_{term}) e quantidade de moles de água (y), para a fórmula geral $\text{H-mag}.x(\text{amina}).y(\text{água})$.

Espécie intercalada	x_{tit}	x_{term}	y
1,2-etilenodiamina	3,20	2,02	1,00
1,3-propilenodiamina	1,74	1,82	0,94
1,4-butilenodiamina	1,23	1,26	1,78
1,5-pentilenodiamina	1,03	0,91	2,48

As quantidades obtidas por termogravimetria (x_{term}) apresentam valores menores, em alguns casos, quando comparadas com as obtidas na titulação (x_{tit}). Esta diferença pode ser atribuída à adsorção das aminas na superfície da matriz, que pode ocorrer na titulação⁵⁴. Portanto, a quantificação por titulação pode não ser precisa, enquanto que nas amostras para a termogravimetria, o material modificado foi lavado suficientemente, com o objetivo de retirar todas as moléculas adsorvidas na superfície, daí pode ter a explicação dos menores valores.

A existência de água nos compostos intercalados foi confirmada pelos resultados obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, assim, a quantidade de água foi calculada e se refere ao primeiro estágio de perda, conforme mencionado. Na **Tabela 9** esta quantidade é representada por y .

4.2.8 Calorimetria

O processo de intercalação foi acompanhado através de titulação microcalorimétrica em meio aquoso, com o objetivo de se obter os parâmetros termoquímicos referentes à energética da reação. Conforme já descrito, a técnica calorimétrica é utilizada como um método direto para a determinação da variação de entalpia de um processo^{lxvii}. Com uma titulação a entalpia e a constante de equilíbrio podem ser determinadas através do ajuste ao modelo matemático utilizado⁵⁷. E então, com estes valores termodinâmicos, têm-se a variação da energia livre de Gibbs e a variação da entropia para o processo de intercalação das aminas na magadeíta ácida.

A **Tabela 10** mostra os parâmetros termodinâmicos obtidos para a intercalação de todas as aminas estudadas.

A variação de entalpia de intercalação para todas as aminas é exotérmica. Com relação à série de diaminas, observa-se que a variação de entalpia não segue uma ordem linear com o aumento da cadeia alifática, porém, os valores das entalpias específicas do processo interativo (Δ_{inth}) seguem uma ordem linear inversa com o aumento da cadeia carbônica, conforme apresenta a **Figura 45** e a **Equação 20**.

$$\Delta_{\text{inth}} = (-101,38 \pm 5,84) + (16,88 \pm 1,59)n_{\text{C}} \quad (\text{Equação 20})$$

Com relação às aminas cíclicas, observa-se que os valores entálpicos são relativamente baixos, principalmente para o grupo das picolinas, mas é necessário considerar que há vários processos físicos e químicos, como por exemplo a tensão superficial das aminas e sua agregação com as moléculas de água, que contribuem para uma menor energética de intercalação, dificultando a avaliação dos parâmetros termoquímicos obtidos.

Conforme observado nas isotermas de intercalação para as aminas cíclicas, o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio e atingir a saturação dos grupos ácidos, é maior do que para as diaminas, cuja constatação experimental é

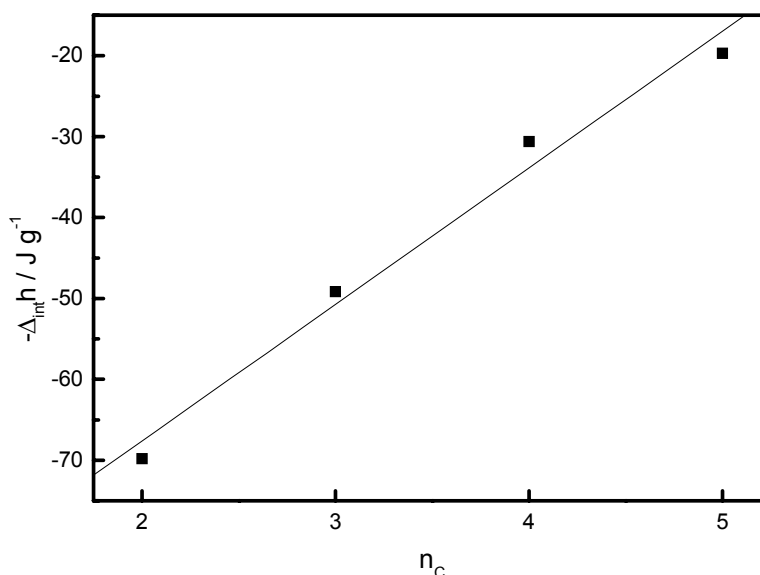


Figura 45. Entalpia específica do processo interativo ($\Delta_{int}h$) em função do número de carbonos (n_c) de n-alquildiamina.

bastante evidente, adicionando ainda problemas relacionados com a interação da curva resultante do efeito térmico de medida. É preciso considerar ainda que talvez um fator mais importante na calorimetria, seria justamente a condição de não equilíbrio, conforme constata os valores muito baixos de entalpia. Os valores termodinâmicos desses equilíbrios demonstram que as interações são altamente favorecidas do ponto de vista entrópico, como mostram os valores listados na **Tabela 10**.

Observa-se uma tendência dos valores da constante K em relação ao número de moles intercalados (N_f) das aminas, conforme aumenta o N_f , aumenta também o K. Para as diaminas, a 1,3-propilenodiamina é a única que não respeita a ordem, inclusive o seu valor de entropia também foi o único negativo. No caso das aminas cíclicas, a 4-picolina e a 2,6-lutidina também não obedecem à tendência.

Os valores de energia livre de Gibbs são todos negativos indicando que o processo de intercalação das aminas em magadeíta ácida é espontâneo.

Observa-se ainda que, para as diaminas, esses valores são próximos entre si e não segue uma ordem definida com relação ao aumento da cadeia carbônica.

Os valores positivos de entropia, calculados através dos valores de variação de entalpia e energia livre, também caracterizam o favorecimento da reação de intercalação durante o processo interativo. Não foi observada uma seqüência regular nos valores positivos de entropia com relação a todos os compostos. O valor negativo para a entropia no caso da intercalação da 1,3-propilenodiamina é compensado pelos valores favoráveis de entalpia.

A entropia se refere à desordem no meio reacional provocada pela presença de espécies livres em solução, durante o processo de intercalação⁵⁷. Assim, inicialmente, as moléculas do solvente água solvatam a matriz e então, as moléculas intercalantes das aminas são adicionadas ao meio e também serão solvatadas para que se efetive a ligação com a matriz inorgânica. Portanto, o aumento na entropia se refere à liberação destas moléculas para a solução após ocorrer a intercalação. Esses fatores colaboram para aumentar a desordem e assim a entropia do sistema^{54,57}.

A avaliação dos resultados obtidos com a calorimetria para as interações que acontecem na interface sólido-líquido do sistema heterogêneo é muito complexa, pois vários fenômenos físicos e químicos contribuem para a energética dos processos envolvidos, conforme mencionado anteriormente⁵¹.

Tabela 10. Dados termoquímicos de intercalação das alquildiaminas alifáticas e aminas aromáticas em magadeíta ácida a $298,15 \pm 0,02$ K.

Amina intercalada	$-\Delta_{\text{int}}h /$ J g^{-1}	$N_f /$ mmol g^{-1}	$N_s /$ mmol g^{-1}	$-\Delta H /$ kJ mol^{-1}			$-\Delta G /$ kJ mol^{-1}	$+\Delta S /$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
1,2-etilenodiamina	69,78	$3,67 \pm 0,02$	$3,67 \pm 0,02$	$19,01 \pm 0,01$	5,58	1,72	$27,1 \pm 0,1$	27 ± 1
1,3-propilenodiamina	49,14	$1,99 \pm 0,06$	$1,99 \pm 0,06$	$24,70 \pm 0,02$	1,94	0,66	$24,5 \pm 0,2$	-1 ± 1
1,4-butilenodiamina	30,60	$1,41 \pm 0,05$	$1,41 \pm 0,02$	$21,70 \pm 0,01$	2,75	1,01	$25,3 \pm 0,1$	12 ± 1
1,5-pentilenodiamina	19,70	$1,18 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,01$	$16,70 \pm 0,05$	2,58	0,95	$24,9 \pm 0,2$	28 ± 1
Piridina	53,11	$7,13 \pm 0,01$	$7,13 \pm 0,02$	$7,45 \pm 0,06$	9,36	2,24	$28,4 \pm 0,1$	70 ± 1
2-picolina	3,58	$3,03 \pm 0,04$	$3,03 \pm 0,02$	$1,18 \pm 0,03$	2,10	0,74	$24,7 \pm 0,1$	78 ± 1
3-picolina	4,46	$4,71 \pm 0,03$	$4,75 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,01$	6,71	1,90	$27,5 \pm 0,1$	89 ± 1
4-picolina	3,71	$5,07 \pm 0,02$	$5,18 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,01$	1,35	0,30	$23,6 \pm 0,2$	76 ± 1
2,6-lutidina	25,96	$4,67 \pm 0,07$	$4,67 \pm 0,05$	$5,57 \pm 0,05$	8,01	2,08	$27,9 \pm 0,1$	75 ± 1

5. CONCLUSÕES

A magadeíta nas formas sódica e ácida foi sintetizada e caracterizada como tendo uma estrutura lamelar, formando unidades tetraédricas de SiO_4 , encontrando-se unidades básicas do tipo O_3SiO^- , que tem suas cargas neutralizadas por cátion sódio e prótons, respectivamente.

Os compostos sódico e ácido da magadeíta têm espaçamento interlamelar de 1555 e 1172 pm, respectivamente. A substituição do sódio pelo próton torna o polissilicato ácido, possibilitando a intercalação de estruturas básicas como as aminas estudadas em seu interior. A técnica de difração de raios-X mostrou que os compostos resultantes da intercalação na matriz ácida com as aminas apresentaram aumento na distância interlamelar.

De um modo geral, a quantidade de amina intercalada ficou abaixo da capacidade máxima de troca da matriz que é de $8,84 \text{ mmol g}^{-1}$, como é de se esperar.

Observou-se uma boa correlação entre o número de moles fixos, a distância interlamelar obtida após a intercalação e o número de átomos de carbono da cadeia da n-alquildiamina, resultados importantes para se obter e confirmar informações esperadas sobre as propriedades das moléculas em uma dada seqüência, como já foi observado para as monoaminas alifáticas intercaladas em magadeíta ácida⁶⁹ e também para outros sistemas de intercalação^{lxviii}. A distância interlamelar após intercalação e o número de moles fixos das diaminas intercaladas correlacionam-se linearmente com o tamanho da cadeia alquílica.

Com relação aos resultados obtidos com a intercalação das aminas cíclicas, observou-se também uma boa correlação entre o número de moles intercalados e o efeito do grupo metila como substituinte no anel aromático na intercalação dessas moléculas, demonstrando que estas reações ocorrem como interações ácido-base de Bronsted.

A difração de raios-X mostrou que a intercalação das aminas na matriz inorgânica provoca um aumento na distância interlamelar, evidenciando o processo de intercalação.

As aminas intercaladas assumem diferentes orientações em relação às lamelas da matriz, a organização das moléculas das aminas intercaladas entre os planos das lamelas ocorrem com formação de mono e bicamadas no espaço interlamelar da matriz inorgânica polimérica.

A termogravimetria, no caso das diaminas, confirmou os resultados obtidos na intercalação, mostrando que a quantidade intercalada de diamina é função do número de átomos de carbono da cadeia alifática. Para as aminas cíclicas não foi possível quantificar as perdas, porém houve confirmação, também, dos resultados da intercalação.

Através do estudo do efeito interativo da reação de intercalação via calorimetria foi possível a obtenção das grandezas termodinâmicas das interações nestes sistemas heterogêneos. No processo de interação das aminas em solução com a matriz os valores entálpicos são exotérmicos, os valores de energia livre de Gibbs são negativos e os valores positivos de entropia caracterizam um comportamento espontâneo na intercalação. Os métodos calorimétricos são muito importantes para a determinação das constantes termodinâmicas das reações.

Foi possível estabelecer uma correlação linear inversa entre os valores das entalpias específicas do processo interativo e o tamanho da cadeia carbônica da n-alquildiamina.

É importante ressaltar que quando um processo é menos favorável entropicamente há um favorecimento entálpico que compensa a interação hóspede/hospedeiro, nesse sistema.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ⁱ Ruiz-Hitzky, E.; Casal, B.; Aranda, P. and Galván, J. C.; *Rev. Inorg. Chem.* **21**, 125 (2001).
- ⁱⁱ Capková, P. and Schenk, H.; *J. Incl. Phenom.* **47**, 1 (2003).
- ⁱⁱⁱ Nunes, L. M.; Airoidi, C.; *J. Solid State Chem.* **154**, 557 (2000).
- ^{iv} Fujita, I.; Kuroda, K. and Ogawa, M.; *Chem. Mater.* **15**, 3134 (2003).
- ^v Fudala, A.; Kónya, Z.; Kiyozumi, Y.; Niwa, S. I.; Toba, M.; Mizukami, F.; Lentz., P. B.; Nagy, J. and Kiricsi, I.; *Microp. Mesop. Mater.* **35**, 631 (2000).
- ^{vi} Zhang, Z.; Saengkerdsud, S. and Dai, S.; *Chem. Mater.* **15**, 2921 (2003).
- ^{vii} Ogawa, M. and Kuroda, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2953 (1997).
- ^{viii} Dines, M. B.; *J. Chem. Educ.* **51**, 221 (1974).
- ^{ix} Schöllhorn, R. *Chem. Mater.* **8**, 1747 (1996).
- ^x Almond, G. G.; Harris, R. K. and Franklin, K. R.; *J. Mater. Chem.* **7**, 681 (1997).
- ^{xi} Ruiz, V. S. O. and Airoidi, C. *J. Therm. Anal. Cal.* **71**, 459 (2003).
- ^{xii} Machado, M. O.; Lazarin, A. M. and Airoidi, C.; *J. Solid State Chem.*, submetido.
- ^{xiii} Illia, G. J. A. A. S.; Sanchez, C.; Lebeau. B. and Patarin, J.; *Chem. Rev.* **102**, 4093 (2002).
- ^{xiv} Souza, P. S.; *Tecnologia das Argilas*, Ed. da USP/Edgard Bluecher Ltda; São Paulo, vol. 1 (1975).
- ^{xv} Fonseca, M. G. e Airoidi, C.; *Quim. Nova* **26**, 699 (2003).
- ^{xvi} Santos, P. S.; *Ciência e Tecnologia das Argilas*, Edgard Bluecher, vol. 1, 2ª Ed. (1989).
- ^{xvii} Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V.; *Quim. Nova* **22**, 693 (1999).
- ^{xviii} Mercier, L.; Facey, G. A. and Detellier, C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2111 (1994).
- ^{xix} Almond, G. G.; Harris, R. K. and Graham, P.; *J. Mater. Chem.* **6**, 843 (1996).
- ^{xx} Pastore, H. O.; Munsignatti, M. and Mascarenhas, A. J. S.; *Clays Clay Miner.* **48**, 224 (2000).
- ^{xxi} Annehed, H.; Fälth, L. and Lincoln, F. J.; *Z. Kristallogr.* **159**, 203 (1982).
- ^{xxii} Beneck, K. and Lagaly, G.; *Am. Miner.* **62**, 642 (1977).
- ^{xxiii} Blaison, C. E.; Sauzeat, M.; Pelletier, M.; Michot, L. J.; Villieras, F. and Humbert, B.; *Chem. Mater.* **13**, 1480 (2001).
- ^{xxiv} Wang, Z. and Pinnavaia, T. J.; *J. Mater. Chem.* **13**, 2127 (2003).
- ^{xxv} Beneck, K. and Lagaly, G.; *Am. Miner.* **68**, 818 (1983).
- ^{xxvi} Eugster, H. P.; *Science* **157**, 1177 (1967).
- ^{xxvii} Schwieger, W.; Heyer, W. and Bergk, K. H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **559**, 191 (1988).
- ^{xxviii} McCulloch, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2453 (1952).
- ^{xxix} Thiesen, P. H., Benecke, K. and Lagaly, G.; *J. Mater. Chem.* **12**, 3010 (2002).
- ^{xxx} Pinnavaia, T. J., Johnson, D. I. and Lipsicas, M.; *J. Solid State Chem.* **63**, 118 (1986).

- xxxⁱ Watton, S. P., Taylor, C. M., Kloster, G. M. and Bowman, S. C., *Progr. Inorg. Chem.* **51**, 333 (2003).
- xxxⁱⁱ Mochizuki, D., Shimojima, A. and Kuroda, K., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1208 (2002).
- xxxⁱⁱⁱ Schwieger, W., Heidemann, D. and Bergk, K., *Rev. Chim. Miner.* **22**, 639 (1985).
- xxx^{iv} Okutomo, S., Kuroda, K. and Ogawa, M., *Appl. Clay Sci.* **15**, 253 (1999).
- xxx^v Inagaki, S.; Fukushima, Y. and Kuroda, K.; *J. Chem. Soc.* 680 (1993).
- xxx^{vi} Wang, Z. and Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **10**, 1820 (1998).
- xxx^{vii} Borbély, G. P.; Beyer, H. K.; Kiyozumi, Y. and Mizukami, F.; *Microp. Mater.* **11**, 45 (1997).
- xxx^{viii} Wirth, M. J.; Fairbank, R. W. P. and Fatunmbi, H. O.; *Science* **275**, 44 (1997).
- xxx^{ix} Ogawa, M.; *J. Mater. Chem.* **12**, 3304 (2002).
- xl Guo, Y.; Wang, Q-X.; Li, G-D.; Wang, C-S.; Cui, Z-C. and Chen, S.; *Solid State Sci* **6**, 1001 (2004).
- xli Wong, S-T and Cheng, S.; *Chem. Mater.* **5**, 770 (1993).
- xlⁱⁱ Ray, S. S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1539 (2003).
- xlⁱⁱⁱ Wang, Z. and Pinnavaia, T. J.; *J. Mater. Chem.* **13**, 2127 (2003).
- xl^{iv} Alberti, G. and Bein, T., Eds., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. **7**, 1st Ed. (1996).
- xl^v Clearfield, A., *Progr. Inorg. Chem.*, **47**, 371 (1998).
- xl^{vi} Hasegawa, Y.; Akimoto, T. and Kojima, D.; *J. Inclusion Phenom.* **20**, 1 (1995).
- xl^{vii} O'Hare, D.; *Inorganic Intercalation Compounds*, Inorganic Materials, 2nd Ed.; Editores Bruce, D. W.; O'Hare, D.; John Wiley & Sons, Chichester (1993).
- xl^{viii} Atkins, P. W.; *Físico-Química*, 6^a Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro (1999).
- xl^{ix} Gravelle, P. C.; *Thermochim. Acta* **96**, 365 (1985).
- l Duisterwinkel, A. E. and Van Bokhoven, J. J. G. M.; *Thermochim. Acta* **256**, 17 (1995).
- lⁱ Kosmulski, M.; *Colloids Surf.* **83**, 273 (1994).
- lⁱⁱ Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica* 6^a ed.; Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 200 (1996).
- lⁱⁱⁱ Suárez, M.; Garcia, J. R. and Rodrigues, J.; *Mater. Chem. Phys.* **8**, 451 (1983).
- l^{iv} Nunes, L. M.; Airoidi, C.; *Mater. Res. Bull.* **34**, 2121 (1999).
- l^v Airoidi, C. and Lima, C. B. A.; *Intern. J. Inorg. Mater.* **3**, 907 (2001).
- l^{vi} Airoidi, C. and Alcântara, E. F. C.; *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 623 (1995).
- l^{vii} Ruiz, V. S. O. and Airoidi, C. *J. Therm. Anal. Cal.* **71**, 459 (2003).
- l^{viii} Lima, C. B. A. and Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **400**, 51 (2003).
- l^{ix} Fonseca, M. G. and Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **359**, 1 (2000).
- l^x Prado, A. G. S. and Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **332**, 71 (1999).
- l^{xi} Cullity, B. D.; *Elements of X-ray Diffraction*, 3th edition, Addison-Wesley Publishing, New York (1967).
- l^{xii} Almond, G. G.; Harris, R. K. and Graham, P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 851 (1994).
- l^{xiii} Lagaly, G.; *Naturforsch, Z.; Anorg. Chem. Org. Chem.* **28**, 234 (1973).

-
- lxiv Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. and Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5th edition, LTC Editora, Rio de Janeiro - RJ.
- lxv Huang, Y.; Jiang, Z. and Schwieger, W.; *Chem. Mater.* **11**, 1210 (1999).
- lxvi Blaison, C. E.; Humbert, B.; Michot, L. J.; Pelletier, M.; Sauzéat, E. and Villiéras, F.; *Chem. Mater.* **13**, 4439 (2001).
- lxvii Smith, M. E. and van Eck, E. R. H.; *Progr. Nucl. Res. Spectr.* **34**, 159 (1999).
- lxviii Tabeta, R.; Aida, M. and Saitô, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 1957 (1986).
- lxix Kosuge, K. and Tsunashima, A.; *Langmuir* **12**, 1124 (1996).
- lxx Santilli, C. V. and Pulcinelli, S. H.; *Cerâmica* **39**, 11 (1993).
- lxxi Tables of Dissociation Constants of Acids and Bases in Aqueous Solution at 25°C and Zero Ionic Strength – *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **78th Edition** (1997-1998).
- lxxii Petrucceli, G. C and Airoidi, C.; resultados não publicados.
- lxxiii Dollish, F. R.; Fatel, W. G. and Bentley, F. F.; *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, John Wiley, New York (1974).
- lxxiv Nassar, E. J.; Messaddeq, Y. and Ribeiro, S. J. L; *Quim. Nova* **25**, 27 (2002).
- lxxv Sales, J. A. A. and Airoidi, C.; *J. Non-Cryst. Sol.* **330**, 142 (2003).
- lxxvi Fonseca, M. G.; Simoni, J. A. and Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **369**, 17 (2001).
- lxxvii Dasent, W. E.; *Inorganic Energetics*, Penguin, Book Ltd, Harmonds Worth, England (1970).
- lxxviii Roca, S. and Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **6**, 1963 (1996).