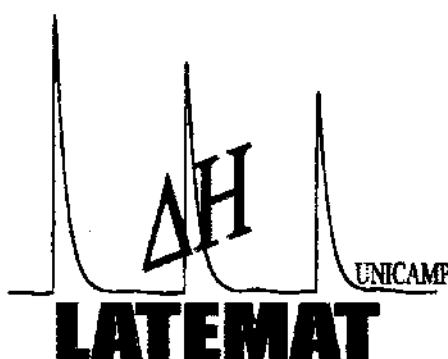


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Termoquímica de Materiais



**TERMOQUÍMICA DA TROCA IÔNICA E INTERCALAÇÃO DE AMINAS
CÍCLICAS EM FOSFATOS DE TITÂNIO**

TESE DE DOUTORADO

Aluna: Liliâne Magalhães Nunes

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

agosto - 1999

UNIDADE ICA
 N.º CHAMADA: T/UNICAMP
N922t
 V. Ex
 TOMBO BC/ 39807
 PROC. 229/99
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 14,00
 DATA 17-12-99
 V.º CPD

CM-00137848-1

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

N922t

Nunes, Liliane Magalhães

Termoquímica da troca iônica e intercalação de aminas cíclicas em fosfatos de titânio / Liliane Magalhães Nunes. — Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Química.

1. Energética. 2. Calorimetria. 3. Entalpia. I. Airoidi, Claudio.
- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
- III. Título.

TAMETA

Resumo

Título: Termoquímica da Troca Iônica e Intercalação de Aminas Cíclicas em Fosfatos de Titânio

Aluna: Lilliane Magalhães Nunes

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras chave: termoquímica, intercalação, troca iônica, fosfatos de titânio

Os fosfatos de titânio cristalino na forma alfa e modificado com sódio e butilamina, foram sintetizados e caracterizados para serem utilizados como matrizes nas reações de troca iônica com potássio, cálcio, bário e lantânio. A intercalação das aminas cíclicas piridina, α -, β -, γ -picolinas, pirazina, piperidina, piperazina, 2-, 3-, 4-aminopiridina, 1,4-fenilenodiamina e 2-amino-4-metilpiridina foi realizada com a matriz alfa. Os comportamentos energéticos dos processos foram acompanhados utilizando a técnica de titulação calorimétrica.

A troca iônica dos cátions metálicos mostrou que o número de moles fixos de ambos os cátions foi maior nas matrizes modificadas, a sequência de número de moles fixos segue o volume de hidratação, sendo $K^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+} > La^{3+}$ em todas as matrizes. Esta mesma sequência foi observada com relação ao favorecimento entálpico.

As intercalações ocorreram como interações típicas de ácido-base de Brønsted, produzindo uma correlação linear entre o número de moles fixos e os valores de pKa das aminas. A intercalação ocorre com formação de mono e bicamadas no espaço interlamelar, orientando-se em posições paralelas, perpendiculares ou inclinadas em relação às lamelas inorgânicas. A entalpia de reação $O_3P-OH + N = O_3P-O^- + HN$; $\Delta_{int}H$ foi influenciada pelo número de moles intercalados. A molécula de piridina apresenta comportamento energético diferenciado das demais aminas provocado pela reorganização das moléculas no interior das lamelas.

Abstract

Title: Thermochemistry of Ion Exchange and Intercalation of Cyclic Amines in titanium phosphates

Author: Liliâne Magalhães Nunes

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Keywords: calorimetry, ion exchange, intercalation, titanium phosphates

Titanium phosphates were synthesized and characterized in the alpha crystalline form and modified with sodium and butylamine. These phosphates matrices were used in reactions of ionic exchange with potassium, calcium, barium and lanthanum. The intercalation of the cyclic amines pyridine, α -, β -, γ -picolines, pyrazine, piperidine, piperazine, 2-, 3-, 4-aminopyridine, 1,4-fenilenodiamine and 2-amino-4-metilpyridine were accomplished with the hydrogenphosphate matrix. The energy behavior of the processes was accompanied using the technique of calorimetric titration.

The ionic exchange results of the metallic cation showed that the number of fixed moles is larger for the sodium and butylamine modified matrices. The number of moles fixed is related with the hydration volume, giving the sequence $K^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+} > La^{3+}$ for all the studied matrices. This same sequence is observed when the enthalpic values are considered.

The intercalation take place typical as Brønsted acid-base interactions. A lineal correlation between the number of fixed moles and the values of pKa of the amines is observed. The intercalation occur with formation of mono and bilayers in the interlamellar space, orientated in parallel, perpendicular or inclined positions in relation to the inorganic lamella. The enthalpy of reaction $O3P-OH + N = O3P-O^- + HN$; $\Delta_{int}H$ was influenced by the number of fixed moles. The pyridine molecule exhibits a specific energy behavior, when compared with the other amines used. The reorganization of the molecules inside the lamella could be pointed out as the driving force for this phenomena.

Resumo Curricular

- ♦ **Mestrado:** Química inorgânica, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, 1995.
- ♦ **Graduação:** Química Industrial, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, 1992.
- ♦ **Bolsista de Iniciação Científica - CNPq / Laboratório de Termoquímica - UFPB,** entre 1989/1991.
- ♦ **Professora de Química e Ciências no Colégio Municipal de Lucena - Lucena - PB,** entre 1988/1992.
- ♦ **Congressos Internacionais:** Quatro trabalhos apresentados.
- ♦ **Congressos nacionais:** Dezenove trabalhos apresentados. * Prêmio de melhor trabalho apresentado na seção de Química de Materiais na 22ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1999.
- ♦ **Comunicações Orais:** Dois trabalhos apresentados.

Artigos publicados

- 1 - L. M. Nunes and C. Airoidi, Some features about the alpha crystalline titanium hydrogenphosphate, modified sodium and n-butylammonium forms and thermodynamics of ionic exchange with K^+ and Ca^{2+} , *Thermochimica Acta*, 328 (1999) 297.
- 2 - M. N. Machado, L. M. Nunes, C. D. Pinheiro, C. Machado and A. G. de Souza, Kinetic study of the thermal decomposition on bis (dialkyldithiocarbamate) Cd (II) complexes by isothermal and non-isothermal thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 328 (1999) 201.
- 3 - L. M. Nunes and C. Airoidi, Intercalation behaviour of aromatic heterocyclic into α - titanium hydrogenphosphate, *Mater. Res. Bull.*, 34 (1999) .

- 4 - L. M. Nunes and C. Airoidi, Structural aspects and thermochemistry of the intercalation of pyridine and α , β and γ -picolines into crystalline titanium hydrogenphosphate, *Chem. Mater.*, no prelo
- 5 - L.M. Nunes, C. Airoidi and R.F. de Farias, Interaction enthalpy and activation energy for the thermal degradation: a study involving modified forms of lamellar titanium phosphate, *J. Solid State Chem.*, 145 (1999) 649.
- 6 - R.F. de Farias, L.M. Nunes and C. Airoidi, Direct measurement of the ion exchange capacity of lamellar phosphates by using thermogravimetric data, *J. Thermal Anal.*, no prelo.
- 7 - L. M. Nunes and C. Airoidi, Calorimetric determinations of Ba^{2+} and La^{3+} in the ion-exchange process involving pure and modified α - titanium phosphate, *Langmuir*, (aceito).
- 8 - L. M. Nunes and C. Airoidi, Microcalorimetric determination of the intercalation of heterocyclic amines into α - titanium phosphate, *Mater. Res. Bull.*, (submetido).
- 9 - R.F. de Farias, L.M. Nunes, C. Airoidi, H. Scatena Jr., A straight correlation between the standard molar enthalpy of formation and the activation energy for the thermal degradation for adducts of zinc with hexamethylphosphoramide, *J. Thermal Anal.*, (submetido).
- 10 - L. N. H. Arakaki, L. M. Nunes, J. A. Simoni and C. Airoidi, Ethylenimine Anchored on Thiol Modified Silica Gel Surface - Adsorption of Divalent Cations and Calorimetric Data, *J. Colloids Interface Sci.*, (submetido).

Dedico este trabalho

A minha mamãe,

por não encontrar palavras para agradecer o incentivo e a oportunidade de realizar este trabalho e mais ainda, por torna-se mãe dos meus filhos por este longo período.

"Bendito és, meu Pai, por me teres ofertado uma mãe, mulher que deixou desabrochar em seu ventre o meu espírito e me amparou em criança. Foi o guia dos meus dias, o anjo das minhas noites, a mãe das horas difíceis, a amiga dos momentos alegres, conciliadora nas minhas contendas, baluarte do meu caráter. Mãe, pronuncio o teu nome, bem baixinho para os outros, mas para o meu coração uma sinfonia de amor. És também bendita, toda minha. Só tu mãe, me conheces como sou e me amas mesmo assim. Flor do meu caminho, alicerce do meu lar, brisa da minha vida. Mãe querida, que Deus te abençoe, és meu anjo protetor."

Luiz Sérgio

Deixe-me Viver

Aos meu filhos,

Rafaela e Neto por compreenderem a minha ausência por este período tão longo, não deixando que a distância interrompesse nossas vidas, pois mesmo distante conseguiram iluminar minha vida, com suas palavras de conforto, seus sorrisos ao me reencontrar e suas lágrimas na minha partida. A vocês todo o meu amor, carinho e respeito.

"A saudade me aperta, a tristeza não tem fim, mas não posso ser feliz com minha mãe longe de mim."

"O sol está longe da terra, mas não deixa de brilhar. Eu estou longe de você, mas não deixo de te amar"

"Se você quiser vencer na vida, tem que fazer como os sábios, mesmo com o coração partido, tem que ter sempre um sorriso nos lábios"

Rafaela Magalhães Nunes

Agradeço

A Deus, por me dar forças para concluir mais uma jornada

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Aioldi, pela oportunidade de realização deste trabalho, por nossas incansáveis discussões, por sua amizade e por tudo que aprendi sob sua orientação, tanto na química, como na vida;

Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoni, pelas discussões e sugestões no decorrer deste trabalho;

Ao Instituto de Química da Unicamp, pela oportunidade concedida;

À CAPES, pelo fornecimento da bolsa de estudos;

A todos os funcionários da do Instituto, sempre tão atenciosos e prestativos;

Ao Robson, pelas discussões e sugestões neste trabalho e por muito mais;

Ao amigos do Laboratório, Oyrton, Luiza, Gardênia, Cicero, César, Cris, Toshio, Akira, Cláudia, Zeca, Mauriceia, Antonio, Reni, Emerson, que direta ou indiretamente colaboraram neste trabalho e pelos momentos alegres que me proporcionaram;

Aos amigos Hermes e Oyrton, que me acolheram desde início e por terem sido irmãos nas horas mais difíceis;

A Ednalva, Bosco e Luisa, por proporcionar-me a alegria de ter uma família aqui;

Aos amigos Reinaldo e Eunice, pela amizade e sugestões no meu trabalho e pela alegria de ser "madrinha" do pequeno Gabriel;

À Neusa, pela valiosa ajuda técnica e principalmente, pelo carinho demonstrado;

À Sirlei, por ter dado a maior força no meu trabalho;

À Renata e Cássia, pela constante atenção e eficiência demonstrada nas análises térmicas.

À Helena e Raquel, pela paciência em realizar os difratogramas de raios-x;

À Prof. Dr^a. Heloíse Pastore, pelo fornecimento da autoclave;

À todos os colegas da Pós, com os quais tive o prazer de conviver nos cursos e fora deles;

Meu muito obrigada

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Resumo Curricular.....	iii
 1. INTRODUÇÃO	
1.1. Aspectos gerais.....	1
1.2. Processo de troca iônica.....	4
1.3. Processo de intercalação.....	8
1.4. Outros aplicações.....	14
1.5. Calorimetria da troca iônica e intercalação.....	14
 2. OBJETIVOS.....	16
 3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Preparação e padronização das soluções.....	17
3.2. Reagentes.....	19
3.3. Síntese dos fosfatos.....	19
3.4. Isotermas.....	20
3.5. Caracterização.....	22
3.6. Calorimetria.....	23
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. Caracterização das matrizes.....	33
4.1.1. Difração de raios-X.....	33
4.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P	35
4.1.3. Termogravimetria.....	38
4.1.4. Calorimetria exploratória diferencial.....	41

4.1.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	43
4.2. Troca iônica em fosfato ácido de titânio, sódico e modificado com butilamina	
4.2.1. Aspectos gerais.....	45
4.2.2. Isoterma de tempo para troca iônica.....	46
4.2.3. Isoterma de concentração dos materiais trocados.....	47
4.2.4. Difração de raios-X dos materiais trocados.....	54
4.2.5. Termogravimetria dos materiais trocados.....	56
4.2.6. Calorimetria da troca iônica.....	57
4.3. Intercalação de aminas em hidrogenofosfato de titânio	
4.3.1. Estrutura das aminas cíclicas.....	63
4.3.2. Isoterma de tempo para a intercalação.....	64
4.3.3. Isotermas de concentração.....	65
4.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho.....	69
4.3.5. Difração de raios-X nos materiais intercalados.....	72
4.3.6. Termogravimetria dos compostos intercalados.....	78
4.3.7. Calorimetria da intercalação.....	81
5. CONCLUSÕES.....	86
6. BIBLIOGRAFIA.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do α -hidrogenofosfato de zircônio.....	3
Figura 2 - Representação do processo de troca iônica do α -hidrogenofosfato de zircônio sendo a) antes e b) após 50% de troca com sódio.....	4
Figura 3 - Representação da utilização de um cátion como precursor para aumentar a distância interlamelar.....	6
Figura 4 - Representação dos diferentes arranjos das moléculas orgânicas intercaladas em fosfato de zircônio lamelar.....	10
Figura 5 - Calorímetro isotérmico de condução calor do tipo LKB 2277.....	25
Figura 6 - Módulo de titulação calorimétrica do sistema LKB-2277.....	26
Figura 7 - Curva do efeito térmico provocado pela titulação de cloreto de bário na matriz TPH.....	27
Figura 8 - Curva da titulação calorimétrica da intercalação de 3-amp na matriz TPH representados pela soma dos efeitos térmicos $\Sigma\Delta_{tg}h$, $\Sigma\Delta_{dl}h$ e $\Sigma\Delta_rh$	29
Figura 9 - Isoterma da intercalação de piperidina em TPH, mostrando o número de moles fixos (n_f) versus a concentração no equilíbrio (C_s). A linha reta é a forma linearizada da isoterma.....	31
Figura 10 - Isoterma da entalpia integral de reação (Δ_RH) da troca iônica de potássio na matriz TPBA, apresentado pelo gráfico de $\Sigma\Delta_RH$ versus ΣX . A forma linearizada é dada pelo gráfico de $\Sigma X/\Sigma\Delta_RH$ versus ΣX	32
Figura 11 - Difratogramas de raios-X dos fosfatos de titânio: ácido (a), butilamônio (b) e sódico (c).....	34
Figura 12 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{31}P no α -hidrogenofosfato de titânio	36
Figura 13 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{31}P no α -fosfato de titânio sódico.....	37
Figura 14 - Curvas termogravimétricas dos fosfato de titânio: ácido (a), butilamônio (b) e sódico (c).....	39

Figura 15 - Curva termogravimétrica do fosfato de titânio sódico.....	41
Figura 16 - Curva calorimétrica exploratória diferencial do fosfato de titânio ácido.....	42
Figura 17 - Espectros na região do infravermelho para as matrizes, TPH (a), TPNa (b) e TPBA (c).....	44
Figura 18 - Isoterma com variação de tempo no processo de troca iônica na matriz TPH com: (a) lantânio, (b) cálcio, (c) bário e (d) potássio.....	46
Figura 19 - Isoterma de troca iônica do cálcio com as matrizes: (a) TPH, (b) TPNa e (c) TPBA (c).....	47
Figura 20 - Isoterma de concentração da troca iônica na matriz TPNa com (a) K^+ , (b) Ba^{2+} , (c) Ca^{2+} e (d) La^{3+}	49
Figura 21 - Correlação entre o volume de hidratação(V_{hid}) dos cátions metálicos e o número de moles fixos (n_f) na matriz TPBA.....	50
Figura 22 - Isoterma de troca iônica do cátion lantânio na matriz TPBA e a forma linearizada da isoterma.....	52
Figura 23 - Difração de raios-X do composto cristalino TPH (a) e após a troca iônica com potássio (b) e lantânio (c).....	55
Figura 24 - Difração de raios-X do composto cristalino TPBA (a) e dos materiais trocados com cálcio (b) e potássio (c).....	55
Figura 25 - Curvas termogravimétricas das trocas iônicas de bário com o fosfato ácido de titânio (a), sódico (b) e modificado com butilamina (c).....	56
Figura 26 - Efeitos térmicos da titulação na suspensão de 0,02038 g de TPNa com cloreto de potássio 1,175 mol dm ⁻³ . A curva resultante (▲) é obtida pela diferença entre a titulação (■) e a diluição (●).....	58
Figura 27 - Efeito térmico resultante em função do volume do titulante para as interações com cálcio (■) e lantânio (●) com a matriz TPNa.....	59
Figura 28 - Isoterma com variação de tempo para a intercalação de py (■), α -pic (●), β -pic (▲) e γ -pic (▼) na matriz α -hidrogenofosfato de titânio.....	64
Figura 29 - Isoterma de concentração da intercalação das aminas py (a), 3-amp (b), ammp (c), 4-amp (d) e pipe (e) em α -hidrogenofosfato de titânio.....	65

Figura 30 - Isoterma de concentração da intercalação das aminas pz (a), α -pic (b), β -pic (c), γ -pic (d), ppz (e) e 2-amp (f) em α -hidrogenofosfato de titânio.....	66
Figura 31 - Correlação entre n_f e pKa das aminas intercaladas.....	68
Figura 32 - Correlação entre o número de moles fixos e distância interlamelar do material intercalado.....	69
Figura 33 - Espectros na região do infravermelho da matriz TPH (a) e das aminas intercaladas: phed (b), ammp (c), py (d), pipe (e), ppz (f) e pz (g).....	71
Figura 34 - Difrátogramas de raios-X da matriz TPH (a) e materiais intercalados com ammp (b), 3-amp (c), phed (d), α -pic (e) e pz (f).....	73
Figura 35 - Representação do processo incompleto de intercalação, onde no interior da lamela existem os grupos remanescentes e aqueles que interagiram com as aminas $-O^-NH^+$	74
Figura 36 - Difrátogramas de raios-X do material intercalado com piridina. Quantidades de milimoles adicionada: 1,20 (a), 2,25 (b), 3,75 (c), 6,75 (d) e 15,0 (e).....	75
Figura 37 - Molécula de piridina ou picolina inserida nas lamelas do fosfato ácido de titânio. Tamanho da molécula nas posições: paralela (a) e perpendicular (b). A expansão proposta para a molécula de piridina na lamela inorgânica (c).....	76
Figura 38 - Tamanho das moléculas de aminopiridina nas posições: inclinada (a) e perpendicular (b e c). A expansão proposta para a molécula de 2-amino-4-metilpiridina na lamela inorgânica (c).....	77
Figura 39 - Curvas termogravimétricas da matriz TPH (a) e dos materiais intercalados com 1,4-phed (b), py (c) e ammp (d).....	79
Figura 40 - Isoterma Δ_RH versus fração molar da titulação calorimétrica de 0,02055 g da matriz com solução de 4-amp $0,52 \text{ mol dm}^{-3}$. A reta é a forma linearizada da isoterma.....	82
Figura 41 - Tentativa de linearização dos efeitos térmicos da interação da piridina com a matriz hidrogenofosfato.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Dados calorimétricos da intercalação de α -pic em 19,70 mg da matriz TPH, apresentando os somatórios do número de moles adicionado (n_{ad}), dos efeitos térmicos de reação ($\Sigma\Delta_{rx}h$), de diluição ($\Sigma\Delta_{dil}h$) e resultante ($\Sigma\Delta_rh$).....	30
Tabela 2 - Número de moles fixos (n_f / mmol g ⁻¹) dos metais trocados nas matrizes: fosfato ácido de titânio (TPH), sódico (TPNa) e modificado com butilamina (TPBA) e volume de hidratação (V_{hid} / cm ³ mol ⁻¹).....	48
Tabela 3 - Capacidade de troca iônica (I.E.C) e percentual de troca iônica dos cátions potássio, bário, cálcio e lantânio.....	51
Tabela 4 - Número de moles fixos (n_f), número de moles máximo trocáveis (n^s), constante (b), coeficiente de correlação (r) e energia livre de Gibbs (Δ_bG).....	53
Tabela 5 - Valores termodinâmicos para a troca iônica dos cloretos metálicos com as matrizes TPH, TPNa, TPBA a 298,15 $\pm$ 0,02 K.....	60
Tabela 6 - Número de moles fixos (n_f) das moléculas intercalantes, os respectivos valores de pKa e as distâncias interlamelares (d), para a matriz TPH.....	67
Tabela 7 - Quantidades de mol de amina por mol de α -hidrogenofosfato de titânio, obtidos por titulação (x_{titu}) e termogravimetria (x_{term}) e Y a quantidade de moles de água, para a fórmula α -Ti(HPO ₄) ₂ .xamina.YH ₂ O.....	80
Tabela 8 - Dados termoquímicos da intercalação das aminas em α -Ti(HPO ₄) ₂ .yH ₂ O.....	84

1. INTRODUÇÃO

1.1– Aspectos Gerais

Um considerável número de compostos inorgânicos cristalinos de características lamelares tais como, grafita, argila, fosfato, fosfonato, arsenato, oxiclureto e sulfeto metálicos, óxidos de metais de transição, etc., são conhecidos em virtude de suas diversas propriedades químicas, dentre elas destacam-se os comportamentos como trocadores iônicos e compostos de intercalação.¹

O uso destes materiais no processo de troca iônica surgiu com a utilização de argilas, zeólitos e ácido húmico no tratamento de água.² O primeiro trocador iônico utilizado comercialmente foi o gel aluminossilicato amorfo, embora o mesmo apresente instabilidade química diante de soluções ácidas.²

Após a segunda guerra mundial, com o avanço da tecnologia nuclear, iniciou-se a busca de materiais que pudessem realizar a troca iônica e que permanecessem estáveis até a temperatura de 150°C. Sendo assim, toda atenção foi voltada aos óxidos hidratados pelo fato de que os mesmos precipitam vários íons. Destacando-se em particular os óxidos de zircônio e silício. Entretanto, estes óxidos apresentam uma baixa capacidade de troca, variando de 1,0 a 2,0 mmol g⁻¹ e funcionam tanto como trocadores aniônicos como catiônicos.²

Na busca por um material com capacidade de troca iônica superior aos óxidos, chegou-se à conclusão que estes óxidos quando combinados com fosfato, arsenato, antimoniato, molibdato ou vanadato produzem trocadores com capacidade de troca iônica superior aos óxidos de origem.² Entretanto, estes materiais apresentam-se como amorfos e suas sínteses são de difícil reprodutibilidade, além de serem hidrolisados em meio alcalino ou em água quente. Dentre estes materiais, a atenção maior foi dada ao fosfato de zircônio, em virtude da sua utilização como adsorvente em diálise renal.²

Em 1964, após vários anos de estudos Abraham Clearfield³ conseguiu sintetizar o fosfato de zircônio cristalino. Nesta síntese a estrutura amorfa passava a cristalina lamelar, abrindo assim um novo caminho para vários outros fosfatos de metais tetravalentes.

Tanto os fosfatos como os arsenatos de metais tetravalentes são caracterizados como sais ácidos insolúveis, com fórmula geral do tipo $M(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Zr, Ti, Sn, Ce, Hf, Pb, Si$, etc, e $X = P, As$). Estes sais lamelares são isoestruturais,^{1,4-6} sendo considerados como excelentes matrizes para reações de troca^{1,2,4,7} e intercalação,^{1,4,7-9} apresentando uma capacidade de troca iônica que pode variar de 4,0 a 8,0 mmol g⁻¹ para cátions monovalentes.^{1,4,7,10}

As estruturas destes tipos de fosfatos podem ser exemplificadas através da estrutura de um composto representativo que é o fosfato de zircônio, na forma alfa, como visto na Figura 1. A estrutura é composta por um plano de átomos do metal ligados entre si por grupos de fosfatos. Cada átomo metálico está octaedricamente coordenado com seis grupos fosfatos. Dos quatro oxigênios de cada fosfato, três deles estão ligados a três diferentes átomos do metal. O oxigênio remanescente liga-se a um próton e posiciona-se dentro do espaço lamelar.^{1,11}

Os arranjos dos grupos fosfatos formam semi-cavidades do tipo zeolítica em ambas as faces da lamela, as quais acomodam moléculas de água, que permitem a difusão de partículas esféricas de tamanho teórico de 261 pm.^{1,4}

As lamelas do material cristalino são distanciadas de 756 pm, que são mantidas agrupadas através de forças fracas de van der Waals, o que cria a disponibilidade de um espaço bidimensional expandível no interior das lamelas.¹

As condições de síntese influenciam essencialmente no grau de cristalinidade destes materiais, possibilitando a obtenção de uma das duas formas cristalinas mais estáveis, denominadas alfa (α) e gama (γ),^{1,4,12} além de formar várias outras formas semicristalinas.¹³⁻¹⁷

Os diferentes compostos com estrutura lamelar do tipo γ são caracterizados por apresentarem uma distância interlamelar maior, quando comparado com a forma alfa. Dentre os diferentes fosfatos do tipo γ , os compostos com zircônio e titânio são os

mais estudados.^{18,19} A diferença na distância interlamelar deve-se à presença de grupos fosfatos e dihidrogenofosfatos, em proporções equivalentes na matriz, que induzem a uma conformação espacial do metal e dos grupos fosfatos diferente ao descrito para a forma α . Além disto, existem duas moléculas de água no espaço interlamelar, que necessitam de um arranjo mais afastado das lamelas para acomodá-las. Apesar da utilização de diversas técnicas de caracterização, uma descrição precisa do arranjo espacial desta estrutura só foi proposta nesta última década.^{20,21}

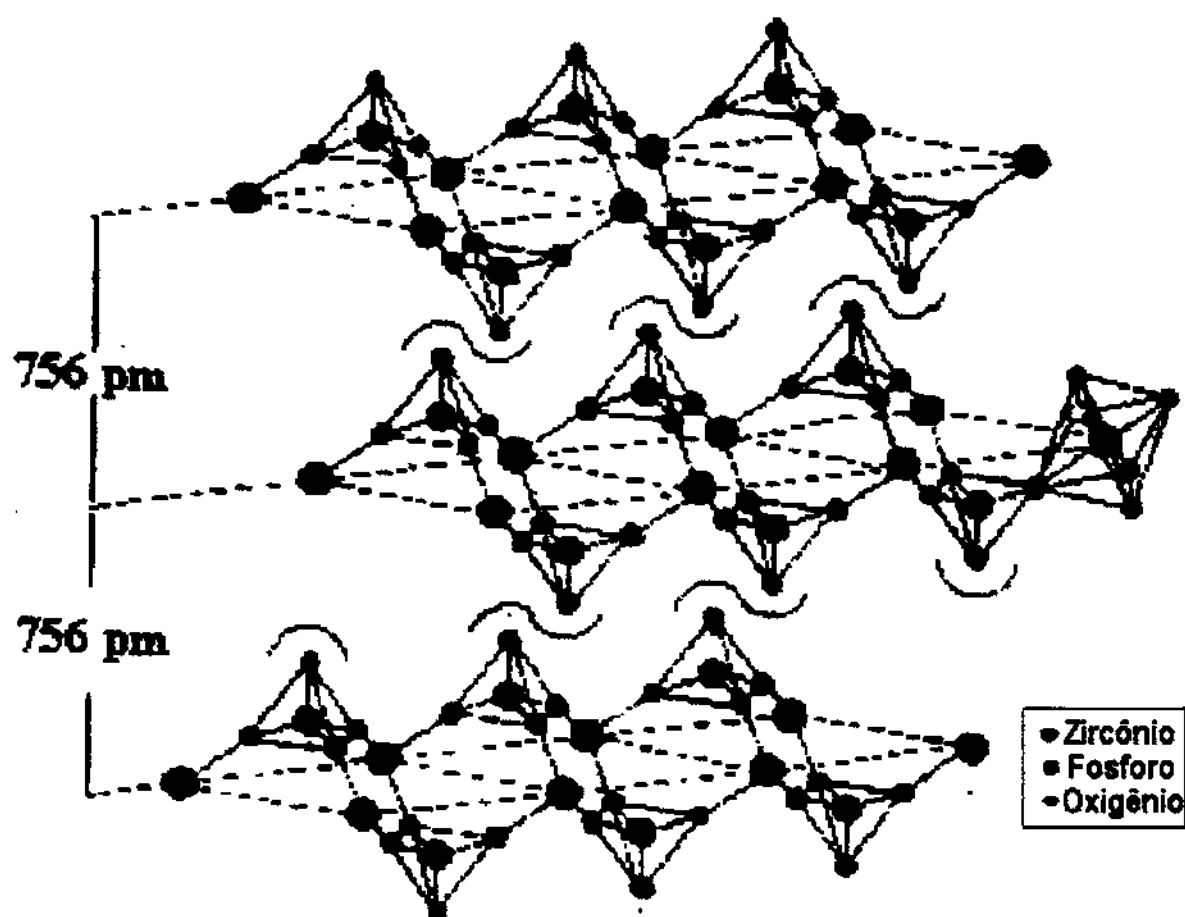
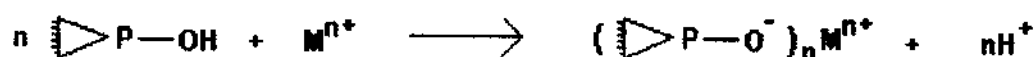


Figura 1 - Estrutura do hidrogenofosfato de zircônio na forma alfa.

1.2 – Processo de troca iônica

Os primeiros estudos com fosfatos cristalinos foram realizados com intuito de se verificar o comportamento do mesmo frente ao processo de troca. As trocas iônicas nestes compostos ocorrem entre os prótons ligados aos grupos fosfatos (P-OH) e os cátions metálicos, sem provocar mudanças físicas estruturais da lamela. Este processo de troca pode ser escrito para um cátion genérico M^{n+} como:



Como os compostos lamelares apresentam flexibilidade na expansão das lamelas, as trocas dos prótons interlamelares ocorrem pela difusão dos cátions no espaço interlamelar, começando na parte externa do cristal e prosseguindo concomitantemente para o interior das lamelas, podendo neste fenômeno, provocar o aumento da distância interlamelar.⁴ A expansão que pode ocorrer no espaço lamelar durante a troca é necessário, para acomodar não somente os cátions como também, as moléculas de água de hidratação. Enquanto o processo de troca estiver incompleto, pode haver a coexistência de duas ou mais fases, sendo que a nova fase formada pode mostrar distância interlamelar maior que a original,² como mostrado na Figura 2. Este fenômeno foi observado na troca iônica dos prótons do α -hidrogenofosfato de zircônio, com íon sódio.^{22,23} Neste caso, há a coexistência de duas fases no trocador, onde uma apresentou a distância interlamelar de 756 pm, ou seja, a distância original da matriz e a outra de 1180 pm, que foi atribuída à troca de 50% dos prótons, além de um aumento no número de moléculas de água de hidratação.

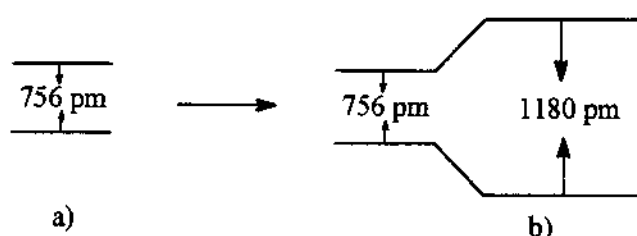


Figura 2 - Representação do processo de troca iônica do α -hidrogenofosfato de zircônio sendo: a) antes e b) após 50% de troca com sódio.

O mecanismo proposto para a troca envolve a difusão de íons não hidratados, ou parcialmente hidratados, dentro das cavidades interlamelares, provocando a substituição dos prótons mais ácidos dos grupos fosfatos. A seguir, há a difusão de moléculas de água dentro do retículo do cristal e em etapa subsequente acontece a reidratação dos cátions. Desse modo, durante a troca pode ocorrer a difusão dos íons hidratados dentro das cavidades do adsorbato, o que provoca a troca em diferentes etapas.^{22,24}

A natureza zeolítica dos cristais e os efeitos interativos fracos entre as lamelas fornecem as condições estruturais necessárias, para que se tenha a explicação do comportamento seletivo e expansão do espaço interlamelar durante a troca.²⁵

Devido à pequena cavidade zeolítica dos α -hidrogenofosfatos de zircônio e titânio, as quais acomodam moléculas de água, logo permitem a difusão de partículas esféricas do tamanho 261 pm, conforme modelos propostos.^{17,18} Assim, alguns cátions metálicos trocam nestes materiais numa velocidade muito baixa, como exemplo, K^+ e Sr^{2+} , enquanto que com os cátions Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} trocam numa velocidade maior. Os cátions grandes como NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ e Ba^{2+} ou cátions altamente hidratados como Mg^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} , não trocam diretamente à temperatura ambiente nestes tipos de fosfatos.⁴ Embora, estes últimos cátions não possam difundir na região interlamelar, em função do seu tamanho, ou da esfera de hidratação, pode-se promover a troca por duas possíveis vias:^{4,18}

a) aumentando o pH por adição de um hidróxido. Desta forma, a diferença na atividade entre o próton no sólido e na fase líquida aumenta para tal nível, que os prótons são forçados a sair e consequentemente os cátions difundem na região interlamelar para balancear as cargas negativas no interior das lamelas;

b) utilizando outro cátion como precursor para aumentar a distância interlamelar. Assim, a difusão dos cátions metálicos passa a ser facilitada, como exemplificada na Figura 3, onde o cátion sódio provoca um aumento na distância original da matriz, para viabilizar a entrada do cério.¹⁸

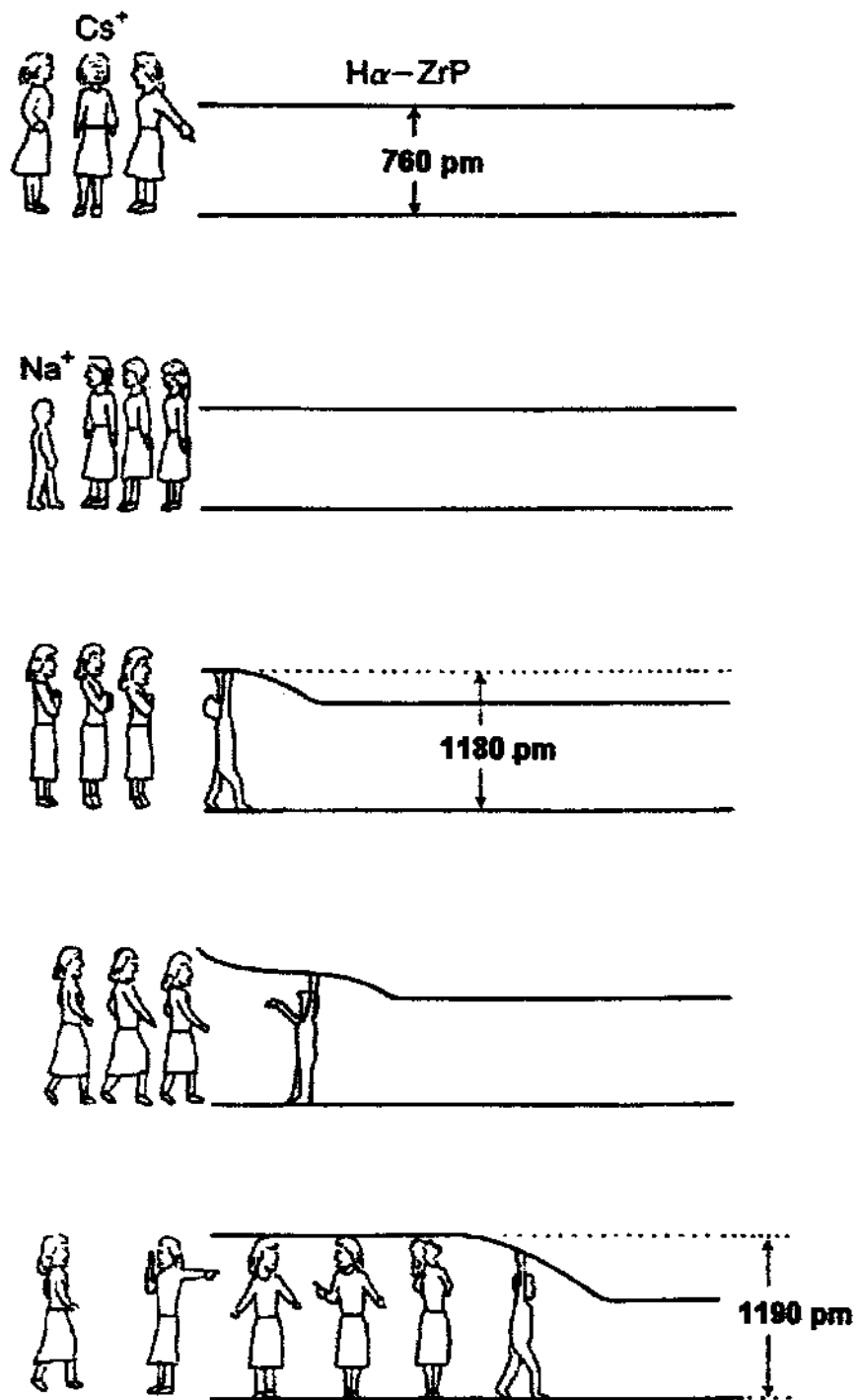


Figura 3 - Representação da utilização de um cátion como precursor para aumentar a distância interlamelar, facilitando assim a difusão dos cátions metálicos a serem trocados

O processo de troca iônica dos íons de potássio, bário, cálcio e lantânio realizada nas matrizes, fosfatos de titânio cristalino na forma alfa, e com precursores de sódio e butilamônio, mostram valores de troca iônica para as matrizes com precursores superiores à matriz original.^{26,27} Comportamentos semelhantes foram observados na troca iônica dos cloretos, nitratos e acetatos de zinco e cobre com as mesmas matrizes, evidenciando mais uma vez a influência dos precursores nos processos de troca.²⁸

Embora os fosfatos de titânio e zircônio na forma alfa sejam isoestruturais, mesmo assim, são notados diferentes comportamentos de troca iônica.^{1,4,6,29} A curva de titulação resultante do processo de troca iônica do cátion K^+ em α -hidrogenofosfato de titânio, apresenta apenas uma única etapa de troca, à qual está relacionada com 100% de troca dos íons H^+ . Enquanto isto, a troca com α -fosfato de zircônio ocorre em duas etapas, ou seja, inicialmente apenas 50% dos íons H^+ são trocados.^{24,30} Este comportamento estaria relacionado com a diferença no volume da cela unitária dos diferentes fosfatos. O volume da cela unitária do α -fosfato de zircônio é notavelmente maior que a dos outros fosfatos metálicos.^{1,4,6,29} Este efeito é atribuído à presença de lamelas menos enrugadas no α -fosfato de zircônio.⁶

A seletividade de fosfato de zircônio para com os cátions de metais divalentes é geralmente baixa.³¹ A alta adsorção de cátions divalentes como zinco, cobre, níquel e cobalto foi observado somente a temperaturas altas e com afinidades relativamente iguais.³²

Os compostos do tipo γ são mais ácidos que os compostos do tipo α , devido à presença de dois grupos OH ligados ao mesmo átomo de fósforo, apresentando uma distância interlamelar maior, necessária para acomodar dois moles de água por mol do composto. Devido a estes fatores, o processo de troca iônica nos γ -fosfatos passam a ser favorecidos,^{4,14,33-36} pois a difusão dos cátions maiores ou mais hidratados como Cs^+ , Ba^{2+} , Rb^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} é superior, quando comparada com os α -fosfatos. Em virtude do favorecimento nos processos de troca iônica, vários estudos foram realizados com o γ -hidrogenofosfato de titânio.³⁷⁻⁴²

1.3 – Processo de intercalação

O fenômeno de intercalação foi observado pelos chineses cerca de 600-700 AC, na fabricação de porcelanas.⁴³ A primeira literatura científica retratando um composto de intercalação foi realizada por C. Schaffnautl em 1840 na tentativa de dissolver grafita em ácido sulfúrico.⁴³ Entretanto, só a partir de 1926 com o estudo da inserção de vapor de potássio em grafita, é que as reações de intercalação têm fascinado a química orgânica, inorgânica e organometálica.⁴³

O termo intercalação refere-se literalmente ao ato da inserção reversível de espécies hóspedes dentro de uma matriz hospedeira cristalina, que contém um sistema interconectado de sítios reticulares vazios.^{43,44}

A intercalação de moléculas convidadas entre as lamelas do hospedeiro tem aumentado consideravelmente por diversas razões,⁴⁵⁻⁴⁷ dentre as quais pode-se destacar as alterações nas propriedades ópticas e eletrônicas, tanto da matriz que recebe o intercalante, como do próprio intercalante.^{45,48} Outra razão de estudo é devido à grande aplicabilidade desses materiais, como em catalisadores,⁴⁹ condutores iônicos,⁵⁰ eletrodos,⁵¹ seletividade para certos íons ou grupos de íons,³⁹ e modificação na superfície de eletrodos.^{4,18,52-55}

A propriedade de intercalação dos fosfatos foi descoberta em 1965, com a intercalação de alquilaminas em α -fosfato de zircônio, antes mesmo da publicação sobre a estrutura deste fosfato cristalino.^{1,4} Entretanto, toda a atenção aos fosfatos foi direcionada ao comportamento de troca iônica e nenhum outro trabalho relacionado ao comportamento de intercalação nestes materiais foi publicado até 1975.⁵⁶ A partir da década de oitenta, vem sendo publicados muitos trabalhos relacionados com o comportamento de intercalação em fosfatos lamelares, tanto como artigos^{48,57-61} ou em importantes revisões.^{2,34,45,63}

A química de intercalação dos fosfatos lamelares é dominada pela presença na região interlamelar de grupos ácidos de Brønsted.^{4,34,64} As espécies que facilmente aceitam prótons são hóspedes preferenciais, cujo arranjo destas moléculas hóspedes na região interlamelar depende do tamanho e da forma das mesmas.^{4,65} Durante a

intercalação de uma amina, os grupos funcionais são protonados pelos prótons provenientes dos grupos fosfatos, fato que determina a quantidade máxima possível de amina intercalada, ou seja, dois moles de amina por unidade de fórmula do fosfato lamelar.^{4,66}

Como os efeitos interativos entre as lamelas dos fosfatos são fracas, a distância entre as mesmas pode ser facilmente aumentada, para proporcionar uma melhor acomodação das moléculas intercaladas.^{1,45} A Figura 4, mostra a existência de três diferentes maneiras de uma molécula orgânica polar ser acomodada no espaço livre entre as camadas de fosfatos, tendo como exemplo o zircônio, sendo que o hóspede, neste caso a amina, determina a necessidade de haver um aumento neste espaço.¹⁸

O comportamento da intercalação depende de vários fatores,^{7,61,64} entre eles podem-se destacar o tamanho e o pKa da molécula convidada. O aumento na temperatura ou o uso de um solvente conveniente, muitas vezes aceleram o processo de intercalação. Na intercalação de bases fracas e ou mesmo moléculas grandes, torna-se necessário a utilização de matrizes previamente preparadas com precursores, como sódio ou monoaminas.^{1,4,18,67}

Os fosfatos lamelares vêm recebendo atenção especial no processo de intercalação de diversas aminas, como as monoaminas,^{57,59,66,68-73} diaminas alifáticas,^{54,60,74-76} aminas cíclicas,^{48,59,64,77-81} secundárias,^{1,46,82} e terciárias.^{1,46,82} Todas estas aminas podem intercalar diretamente nos fosfatos lamelares ou nos fosfatos com precursores. A reação de intercalação destas aminas é dada pela interação ácido-base entre o grupo amino e o grupo P-OH da lamela.

A tendência da molécula convidada em ocupar toda a região interlamelar, a alta densidade planar dos grupos P-OH distribuídos nos espaços interlamelares e a flexibilidade das lamelas devido às fracas forças interativas entre elas são os fatores mais importantes na definição do arranjo destas aminas no interior da lamela.⁴

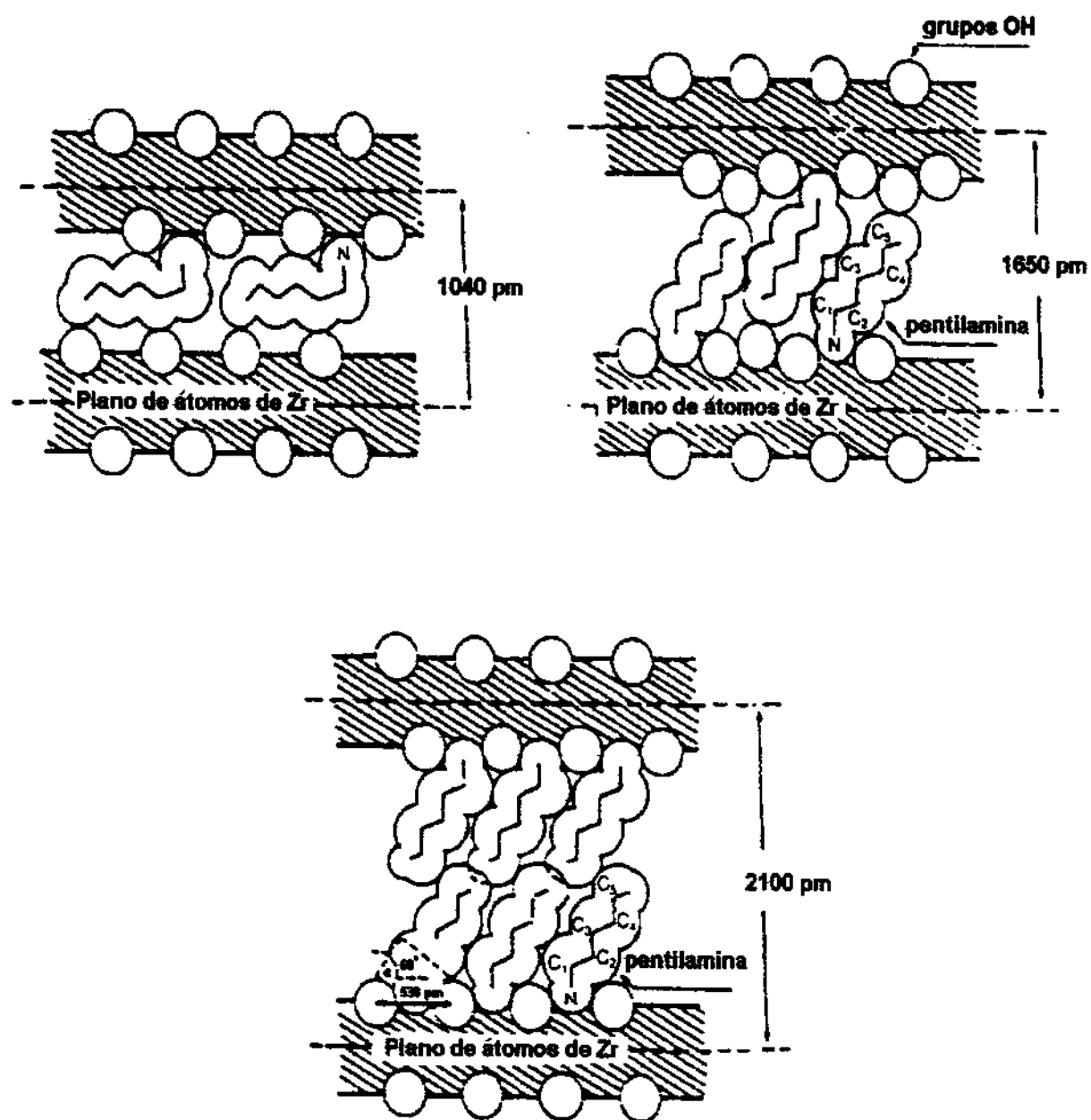


Figura 4 - Representação dos diferentes arranjos das moléculas orgânicas intercaladas em fosfato de zircônio lamelar.

O processo de intercalação depende como é de se esperar do comprimento da cadeia carbônica, logo, para um aumento no número de átomos de carbono da cadeia alifática ($n > 6$), o arranjo das moléculas de amins pode ser mais complexo. As monoaminas são rapidamente intercaladas nos fosfatos lamelares, atingindo um máximo de intercalação de dois moles de amina por mol da matriz, formando uma bicamada de amins no espaço interlamelar^{57,59,66} em posição inclinada, fazendo ângulo de 56° com o plano inorgânico definido pelos fosfatos. Embora, este mesmo comportamento não foi observado na intercalação da butilamina.^{69,72}

As intercalações das diaminas nos fosfatos geram normalmente uma conformação de monocamada, com inclinação de 58° no espaço interlamelar, sendo que cada molécula de diamina pode interagir com dois grupos fosfatos pertencentes a camadas inorgânicas subseqüentes. Diferentes graus de protonação do grupo amino terminal são responsáveis por distintas orientações. Sendo assim, a condutividade protônica do composto intercalado dependerá do grau de protonação.⁵⁴

A intercalação com amins secundárias e terciárias demonstrou que o aumento no volume ocupado pela molécula hóspede provoca um impedimento estérico nos sítios de intercalação vizinhos. Desse modo, enquanto uma amina primária ocupa 100% dos sítios disponíveis, as amins secundárias e terciárias ocupam 50 e 25% dos mesmos sítios, respectivamente.⁸³

O estudo com monoaminas, diaminas, amins secundária e terciária mostram que a distância interlamelar aumenta com o número de carbono da cadeia alquila e correspondentemente diminui a quantidade intercalada.^{60,69,74,75}

Como em geral as amins heterocíclicas ou aromáticas são tidas como bases fracas de Brønsted, logo se torna difícil predizer quando elas estão protonadas e consequentemente, se as interações são do tipo iônica ou ligação de hidrogênio.⁴ Porém, no caso da intercalação de piridazina e pirazol em fosfato de zircônio mostram que estas amins estão parcialmente protonadas.⁴⁸

Quando estas amins cíclicas contém grupos NH_2 , a protonação provoca um arranjo perpendicular com formação de bicamada, como observado para a anilina, benzilamina, 1,4-fenilenodiamina e 2-amino-4-metilpiridina.^{1,81,84,85}

O comportamento da intercalação com as aminas piridina ou pirazina forma uma monocamada paralela ao plano da matriz.^{86,87} Embora, este mesmo comportamento só tenha sido observado na intercalação de piridina em α -hidrogenofosfato de titânio antes de atingir a saturação dos sítios ácidos da matriz.⁷⁸

A intercalação de moléculas grandes ou com baixa basicidade necessitam de uma distância interlamelar superior à apresentada pelos fosfatos cristalinos lamelares. O pré-tratamento na matriz com sódio ou monoaminas é um recurso muito utilizado na intercalação de macromoléculas, as quais necessitam de um espaço interlamelar maior para poder difundir até atingir os sítios interativos.

Vários macroíons como os complexos de coordenação entre metais (Rh, Pd, Pt, Fe, Cu, etc) e fenantrolina, bipyridina, porfirinas substituídas e ftalocianinas, foram estudados com as matrizes α - e γ -fosfato de zircônio e γ -fosfato de titânio, embora, nenhum dado referente à intercalação destes complexos em α -fosfato de titânio foi encontrado na literatura.^{19,49,88-93}

Os compostos de coordenação com $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Rh}(\text{phen})_3]^{2+}$ e $[\text{Rh}(\text{bipy})_3]^{2+}$ podem ser intercalados nos fosfatos pré-tratados ou formados *in situ*, entre o ligante previamente intercalado na região interlamelar da matriz e subsequente complexação dos metais de transição.^{49,94}

A inserção de cobre-porfirinas dentro do espaço interlamelar do fosfato de zircônio produziu estruturas em mono e dicamadas, dependendo do método de intercalação, sendo que as moléculas ficaram orientadas com inclinação e paralelas ao eixo do metal, respectivamente. A orientação de porfirinas pode resultar em importantes materiais para catálise, para ligação reversível de oxigênio e para materiais condutores.⁹⁵

O azul de metileno foi incorporado diretamente em fosfato de zircônio produzindo um eletrodo modificado e sendo utilizado como sensor para H_2O_2 .⁹⁶ Embora alguns autores afirmem que este processo não ocorra diretamente.⁹⁷

Outro corante intercalado foi a rodamina-B, utilizando fosfato de zircônio exfoliado com propilâmonio, o qual demonstra a necessidade de conter apenas uma pequena quantidade de propilamina, para a efetivação da interação corante/fosfato.⁹⁸

O viologeno é um composto que pode atuar na transferência de elétrons fotoinduzidos. Quando intercalado em fosfato de zircônio, observou-se que esse material pode ser utilizado como um armazenador de energia, podendo atuar como uma forma eficiente na estocagem de energia solar. O armazenamento ocorre através da deslocalização de elétrons do viologeno dentro do espaço interlamelar do fosfato.^{45,89,100}

A presença de cátions poliméricos orgânicos ou inorgânicos no espaço interlamelar dos fosfatos funciona como pilares que interagem fortemente com as lamelas, dando um material termicamente estável, com alta área superficial e com grande porosidade, podendo ser utilizado para troca iônica, adsorção e catálise.¹⁰¹

O primeiro agente utilizado com material de formação de pilares no espaço interlamelar dos fosfatos de zircônio, titânio e estanho foi o polioxication $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH)_{12}]^{7+}$, que é conhecido com íon alumínio de Keggin. Esse polímero aumentou as áreas superficiais dos fosfatos em vinte vezes e provocou um aumento da estabilidade da matriz, até temperaturas superiores a 650 K.¹⁰¹⁻¹⁰³

Um método alternativo para criação de poros nos materiais lamelares é a intercalação de siloxano. Os precursores organometálicos são menos utilizados que os íons inorgânicos na química de intercalação em geral e para a pilarização de fosfatos lamelares em particular.¹⁰¹

Geralmente, os compostos pilarizados são preparados por troca iônica de espécie polinuclear ou por hidrólise de precursores organometálicos usando o processo sol-gel. Vários fosfatos metálicos pilarizados têm sido obtidos,^{66,104-109} dentre eles destacam-se: sílica-pilarizada em fosfatos de zircônio ou estanho na forma alfa (α -ZrP e α -SnP), Al-pilarizado em α -ZrP. Entretanto, a intercalação de cátions grandes dentro do espaço interlamelar, muitas vezes resultam em baixo rendimento e baixa cristalinidade do composto pilarizado, como acontece na pilarização de sílica em α -hidrogenofosfato de titânio, através do processo de intercalação.¹⁰⁹

Estes compostos pilarizados são interessantes devido ao grande espaço interpilar, que pode ser visto como um *vaso molecular artificial*, o qual pode ser ocupado por vários solventes. Algumas reações seletivas podem ser realizadas neste

espaço interpilar, especialmente se houver sítios catalíticos presentes sobre a superfície da lamela ou fixado na cadeia alquila, sendo considerados como reatores moleculares.¹⁰⁸

1.4 – Outras aplicações

Além de estudos quanto a troca iônica e a intercalação, os fosfatos lamelares de metais tetravalentes foram também utilizados em catálise¹¹⁰⁻¹¹³ e em sensores de gases.¹¹⁴

A função catalisadora do fosfato de zircônio foi estudada no processo de catálise de Friedel-Crafts na alquilação de anisolina em meio metanólico e em fase gasosa. O que se observou foi que o material na forma amorfa apresentou melhor desempenho do que na forma cristalina.¹¹⁰

Outra reação catalisada por fosfato de zircônio trocado com cobre é de grande interesse por formar um polímero condutor dentro do espaço lamelar do fosfato, que é a polimerização oxidativa de anilina a polianilina, em condições brandas a 330 K. Inicialmente, o produto formado é o polímero não condutor, o qual pode ser protonado em presença de ácido clorídrico, finalizando num polímero condutor imobilizado no espaço interlamelar do fosfato.¹¹¹

Outra aplicação do fosfato de zircônio na forma alfa, foi sua utilização como sensor para gás. Neste estudo, foram comparados com o fosfato ácido, os compostos obtidos na intercalação de moléculas como hidrazina e pirazona e um derivado orgânico sulfonado. O composto sulfonado apresentou a melhor condutividade entre os três testados. Apesar disso, o fosfato de zircônio ácido foi utilizado no desenvolvimento de um sensor sólido amperométrico e potenciométrico para os gases hidrogênio, oxigênio e monóxido de carbono.¹¹⁴

1.5 – Calorimetria da troca iônica e intercalação

A calorimetria é a técnica mais apropriada para o estudo da energética envolvida nas interações que ocorrem na interface sólido/solução.¹¹⁵ O conhecimento da espécie intercalada ou trocada e da sua energia de interação pode fornecer

subsídios para um detalhamento dos sítios ácidos interativos. Sua principal vantagem é que a termodinâmica do processo é determinada diretamente em um único experimento. Em outros métodos é necessário uma série de experimentos a diferentes temperaturas para que sejam obtidos os mesmos parâmetros, sempre supondo que estes são independentes da temperatura na faixa estudada.¹¹⁶

Apesar do grande volume de estudos com estes fosfatos lamelares, normalmente estes estudos enfatizam apenas características estruturais e pouco enfoque é dado aos valores termodinâmicos dessas reações.

Alguns dados termodinâmicos foram obtidos a diferentes temperaturas para o processo de troca iônica envolvendo os fosfatos de γ -titânio e α -zircônio com metais alcalinos,^{1,24,30,40,117-119} e metais de transição Co(II) and Ni(II) com γ -fosfato de titânio.³⁹ Este mesmo processo foi estudado por calorimetria com α -fosfato de titânio cristalino e amorfo e com α -fosfato de zircônio.^{26-28,120-123}

Para a intercalação, foram descritos os dados termodinâmicos da intercalação de monoaminas, diaminas e aminas cíclicas com fosfato de titânio cristalino.^{60,72,78,124,125}

Recentemente, o estudo termodinâmico dos processos de troca iônica do α -fosfato de titânio com precursores tem sido realizado com alguns metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição.²⁶⁻²⁸

A interpretação de dados calorimétricos para as interações que ocorrem na interface sólido/solução do sistema heterogêneo é bastante complexa, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para a energética dos processos envolvidos.¹²⁶

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- ↳ sintetizar e caracterizar os fosfatos de titânio cristalino na forma alfa (TPH), modificado com sódio através do processo de troca iônica (TPNa) e intercalado com butilamina (TPBA);
- ↳ estudar a termoquímica dos processos de troca iônica dos cloretos metálicos de K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , avaliação do efeito do raio iônico destes cátions e seus volumes de hidratação nas matrizes sintetizadas;
- ↳ estudar a termoquímica dos processos de intercalação de aminas cíclicas piridina (py), α -, β -, γ -picolinas (α -, β -, γ -pic), pirazina (pz), piperidina (pipe), piperazina (ppz), 2-, 3-, 4-aminopiridina (2-, 3-, 4-amp), 1,4 fenilenodiamina (phed) e 2-amino-4-metilpiridina (ammp) na matriz de hidrogenofosfato de titânio cristalino (TPH).

3. EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação e padronização das soluções

3.1.1 - Aminas

Pirazina (pz), piperazina (ppz), 2-, 3-, 4-aminopiridina (2-, 3-, 4-amp), 1,4-fenilenodiamina (phed) e 2-amino-4-metilpiridina (ammp) foram utilizadas sem purificação prévia. Piridina (py), α -, β -, γ -picolinas (α -, β -, γ -pic), piperidina (pipe) e butilamina (BA) foram destiladas em um microdestilador antes do uso. As soluções dessas aminas foram preparadas em meio aquoso, na faixa de concentração entre $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. As padronizações das aminas piridina, α -, β -, γ -picolinas, piperidina, piperazina, 2-, 3-, 4-aminopiridina, 2-amino-4-metilpiridina e butilamina foram realizadas por titulação com ácido clorídrico, usando como indicador uma mistura de verde de bromocresol e vermelho de metila na proporção 5:1.¹²⁷ A pirazina foi quantificada por espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel, na faixa de concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, utilizando cubeta de $1,0 \text{ cm}^3$, monitorando-se a banda de absorção em 259 nm.¹²⁸ Todas as aminas utilizadas são de fabricação Aldrich.

3.1.2 - Cátions metálicos

As soluções aquosa dos cátions metálicos foram preparadas a partir dos sais de cloretos de potássio (Nuclear), cálcio (Fisher), bário (Merck) e lantânio (Sigma), na faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-3}$ a $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$. As soluções de potássio e cálcio foram padronizadas por fotometria de chama,¹²⁹ enquanto bário e lantânio foram titulados complexiometricamente com EDTA,¹³⁰ em pH 12,0 usando azul de metiltimol

como indicador para bário. Para lantânio foi utilizado tampão ácido acético/acetato de sódio em pH 5,0 e xilenol orange com indicador.

3.1.3- Ácido clorídrico

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

3.1.4 - Tricloreto de lantânio

O cloreto de lantânio foi preparado a partir da reação do óxido (Sigma) com ácido clorídrico $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em cápsula de porcelana. Ao término da reação, o excesso de ácido foi evaporado em banho-maria, com agitação manual constante e adição de água bidestilada até atingir pH 7,0. O teor de lantânio na solução foi determinado por titulação complexiométrica com EDTA.¹³⁰

3.1.5 - Etilenodiaminotetracetato dissódico

A solução de EDTA (Anidrol-P.A.) foi preparada pela dissolução de uma massa precisa de EDTA, previamente seca a 80°C por 2h em água bidestilada e guardada em recipiente de polietileno.¹³¹

3.2 - Reagentes

3.2.1 - Tricloreto de titânio (Aldrich) apresentando 15% de TiCl_3 em HCl , foi utilizado sem purificação prévia.

3.2.2 - Ácido fosfórico (Vetec) apresentando 85% de grau de pureza.

3.3 - Sínteses dos fosfatos

3.3.1 - Síntese do fosfato de titânio cristalino na forma alfa

O fosfato de titânio cristalino na forma alfa (TPH), foi obtido através da reação de oxidação do tricloreto de titânio,¹³² com algumas modificações do método original.²⁶ Para tanto, preparou-se uma mistura contendo 0,125 moles de tricloreto de titânio e 0,50 moles de ácido fosfórico. A mistura foi aquecida a 60 °C por 4 dias em béquer de polietileno, semi-fechado e agitada periodicamente. O material sólido foi separado por centrifugação e lavado com água bidestilada até pH 3,5 - 4,0 e seco em estufa a 40 °C.

3.3.2 - Síntese do fosfato sódico de titânio

A síntese deste fosfato (TPNa) foi realizada através da troca iônica do próton do composto na forma ácida (TPH) por íons de sódio. A reação processou-se utilizando o sistema de batelada, onde amostras de 0,50 g de TPH foram colocadas em contato com 64,0 cm^3 de uma solução 0,10 mol dm^{-3} de cloreto de sódio. Nesta mesma solução foi adicionado lentamente, sob agitação constante, 36,0 cm^3 de uma solução 0,10 mol dm^{-3} de hidróxido de sódio, evitando-se que o pH da solução fosse superior a 8,0. A reação permaneceu sob agitação por 120 h a 25 °C.^{28,133} Após este período o

material foi separado do sobrenadante por centrifugação e lavado com água bidestilada várias vezes e seco por 24 h a 40 °C. A determinação de sódio antes e depois da troca foi realizada, utilizando-se a técnica de fotometria de chama.¹²⁹

3.3.3 - Síntese do fosfato de titânio modificado com butilamina

A reação de obtenção do fosfato de titânio modificado com butilamina (TPBA) foi realizada através da intercalação da butilamina no espaço lamelar da matriz de fosfato. Utilizando o método de batelada, amostras de 0,50 g de TPH foram colocadas em contato com 50,0 cm³ de butilamina 0,076 mol dm⁻³ por 24 h a 25 °C.^{28,134} O sólido foi separado por centrifugação, lavado com água bidestilada e seco a 40 °C por 24 h. A quantidade de butilamina foi determinada por titulação com ácido clorídrico, antes e depois da intercalação.

3.4 - Isotermas

3.4.1 - Método de batelada

O método de batelada foi utilizado na obtenção das isotermas de tempo e de concentração tanto na troca iônica como na intercalação das aminas. O número de moles fixos que ficou intercalado ou trocado na matriz é calculado pela diferença entre o número de moles iniciais (n_i) e finais (n_s), dividido pela massa da matriz usada (m).

$$n_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (1)$$

Neste processo, foi agitada uma massa conhecida das matrizes, cerca de 150 mg em um tubo de polietileno, seguida da adição de 20,0 cm³ de solução aquosa contendo o intercalante ou o cloreto metálico. Este procedimento foi realizado através de agitação mecânica orbital contínua, em banho termostatizado a 25 °C.

3.4.2 - Influência do tempo

As isotermas com variação do tempo foram realizadas via método de batelada, utilizando soluções aquosas das aminas e dos cloretos metálicos com a matriz TPH. A isoterma de variação com o tempo foi obtida mantendo constante a concentração da amina em estudo e variando-se o tempo de contato entre 30 min a 12 h. Este estudo tem como objetivo a obtenção do melhor tempo de reação, atingindo assim a intercalação ou troca iônica máxima.

3.4.3 - Influência da concentração

Com o tempo de reação definido em 12 h para a intercalação e 4 h para a troca iônica, foram realizadas isotermas tanto para as intercalações quanto para as trocas iônicas com diferentes concentrações, no intuito de avaliar a influência da concentração na quantidade máxima de intercalação ou troca iônica. Na intercalação a concentração variou entre $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, enquanto na troca iônica esta variação foi entre $4,0 \times 10^{-3}$ a $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. As quantidades intercaladas ou trocadas foram determinadas por retiradas de alíquotas do sobrenadante.

Para a piridina, α -, β -, γ -picolinas, piperidina, piperazina, 2-, 3-, 4-aminopiridina e 2-amino-4-metilpiridina estas quantidades foram determinadas por titulação com ácido clorídrico, usando como indicador uma mistura de verde de bromocresol e vermelho de metila na proporção 5:1. A pirazina foi quantificada por espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel, na faixa de concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ utilizando cubeta de $1,0 \text{ cm}^3$, monitorando-se a banda de absorção em 259 nm. A 1,4-fenilenodiamina teve seu teor determinado por análise elementar de carbono e nitrogênio. O potássio e cálcio foram quantificados por fotometria de chama, enquanto que bário e lantânio por titulação complexiométrica com EDTA em pH 12,0, usando azul de metiltimol como indicador para bário, enquanto lantânio foi utilizado um tampão ácido acético/acetato de sódio (pH 5,0) e xilenol orange com indicador.

3.5 - Caracterização

3.5.1 - Difração de Raios-X

Os difratogramas dos compostos foram obtidos em um difratômetro de raio-X, modelo XD3A, marca Shimadzu, na faixa de $2\theta = 3^\circ - 50^\circ$, utilizando como fonte de radiação o Cu (K_α). Os difratogramas foram úteis na determinação da cristalinidade do material obtido, bem como da distância interlamelar dos mesmos, através da aplicação da lei de Bragg.¹³⁵

3.5.2 - Análise Térmica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança, marca DuPont, modelo 9900, em intervalo de temperatura compreendido entre 25 a 950 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio. A termogravimetria foi usada para avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, além de ser um método alternativo na determinação da quantidade de amina intercalada nas lamelas do fosfato de titânio.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada num equipamento marca Shimadzu, modelo DSC-50, nas mesmas condições da termogravimetria. Esta técnica possibilita verificar as transições entálpicas relacionadas com a perda de massa do material e das transformações físicas, que possam acontecer durante o processo de aquecimento.

3.5.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro de marca Bomem, modelo MB-Series, utilizando pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Esta técnica foi utilizada para caracterização dos grupos químicos presentes nos materiais antes e após a intercalação.

3.5.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

Os espectros no estado sólido de RMN de ^{31}P com polarização cruzada e rotação do ângulo mágico, foram obtidos no espectrômetro AC300/P Bruker a 121 Mhz, utilizando as seguintes condições experimentais: tempo de aquisição de 45 ms, sequência de pulso com tempo de contato de 100 μs , intervalo de pulso de 10 s e número de acumulações de 124 e 320 para TPH e TPNa, respectivamente. O ácido fosfórico 85% foi utilizado como referência para calibrar a escala de deslocamento químico. Os espectros de RMN foram úteis para avaliação dos grupamentos fosfatos presentes nos materiais.

3.5.5 - Análise Elementar

A análise de carbono e nitrogênio foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer PE-2400. Estas análises foram úteis para avaliar a quantidade de 1,4-fenilenodiamina intercalada.

3.6 - Calorimetria

3.6.1 - Titulação calorimétrica

A calorimetria foi realizada no microcalorímetro isotérmico LKB-2277, tipo diferencial, utilizado o sistema titulação, como mostrado na Figura 5. Este calorímetro possui uma haste onde se localiza um motor de agitação removível, três trocadores de calor, um agitador de ouro e uma ampola de titulação em aço inox, como pode ser visto na Figura 6.

No interior da ampola é colocado cerca de 20,0 mg da matriz em estudo e acrescenta-se 2,0 cm^3 de água bidestilada. A ampola é então conectada à haste e o sistema é posto no cilindro de medidas para termostatizar. Quando a cela encontra-se

na posição de medida, ou seja, entre as termopilhas, o motor de agitação é ligado na velocidade de 90 rpm.

Após a estabilização da linha base, o aparelho foi calibrado, e posteriormente acoplou-se ao sistema uma microseringa Hamilton com capacidade para $1,0 \text{ cm}^3$, conectada a uma agulha de ouro, através da qual foram feitas adições sucessivas de $15,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ da solução dos íons metálicos ou aminas. Cada adição provoca um o efeito térmico no sistema, que é detectado pelas termopilhas, enviando um sinal elétrico ao calorímetro. Este sinal é ampliado e então registrado no computador como uma curva de potência versus tempo, como mostrado na Figura 7, para a reação de troca iônica, onde o próton é substituído pelo cátion bário em solução aquosa. O efeito térmico individual é então calculado através da área sob ponto da curva dado pela equação:

$$Q = Pt$$

onde P é a potência observada, Q é o calor obtido e t é o tempo.

O mesmo procedimento foi realizado para a determinação da entalpia de diluição da solução titulante em água. A diferença na descrição feita acima está na cela de titulação, onde apenas é colocado água bidestilada.

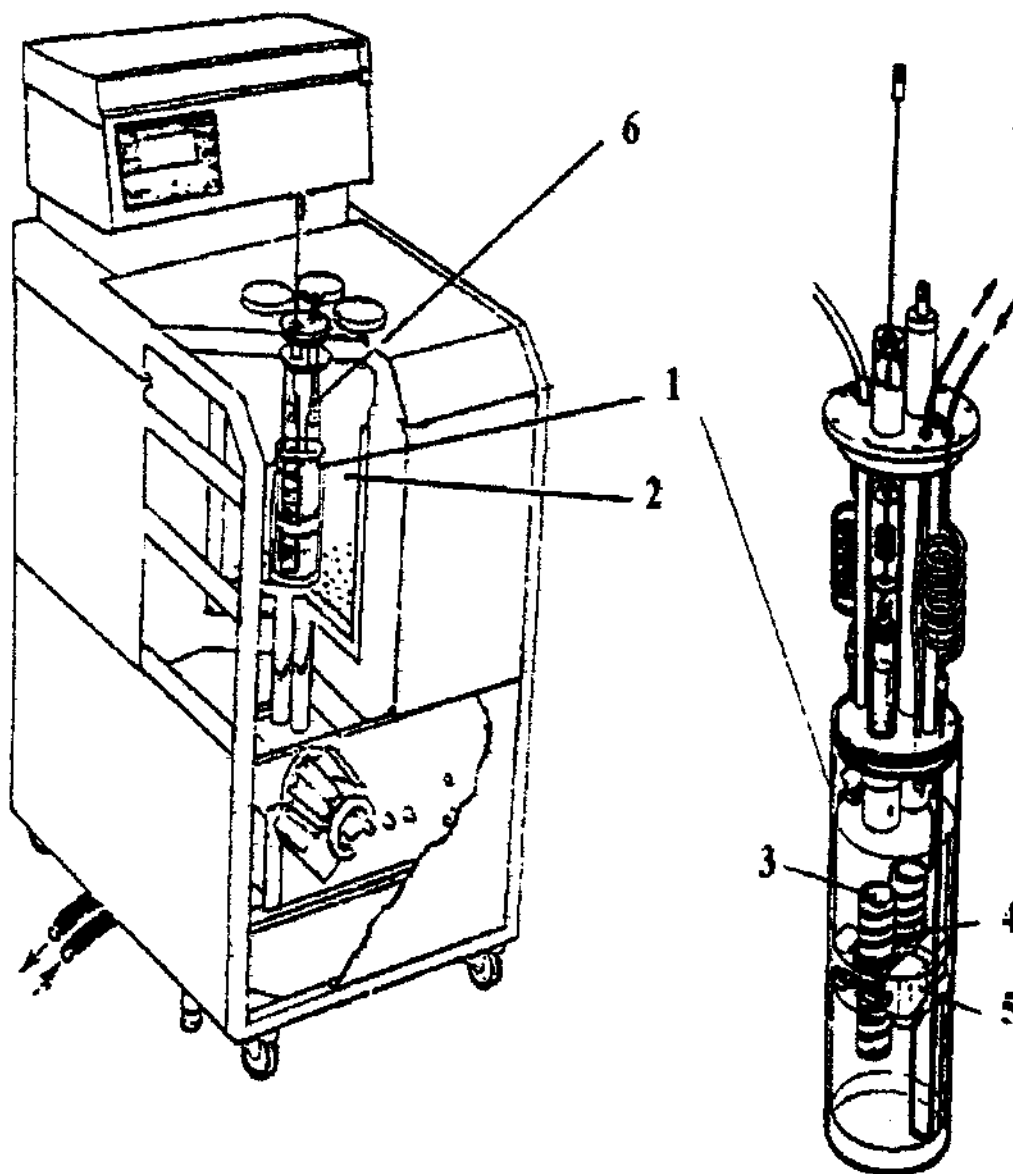


Figura 5 - Calorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB 2277 sendo (1) cilindros de medida, (2) banho de água termostaticado, (3) copo de medida, (4) termopilhas, (5) bloco metálico termostaticado e (6) trocador de calor.

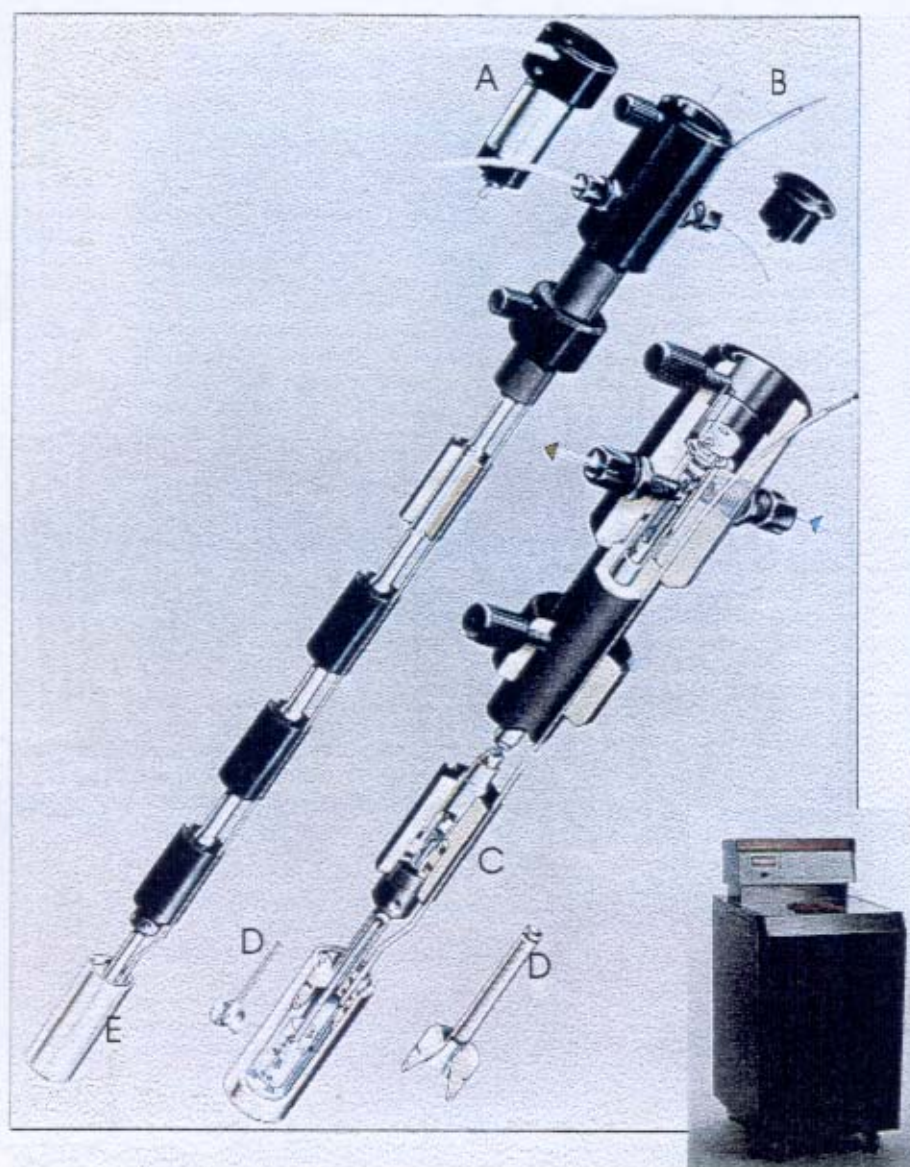


Figura 6 - Módulo de titulação calorimétrica do sistema LKB-2277, sendo (A) motor de agitação removível, (B) cânula auxiliar para colocação da seringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores e (E) ampola de titulação.

P, μ W A:\Calorimetria\BaCl\tph

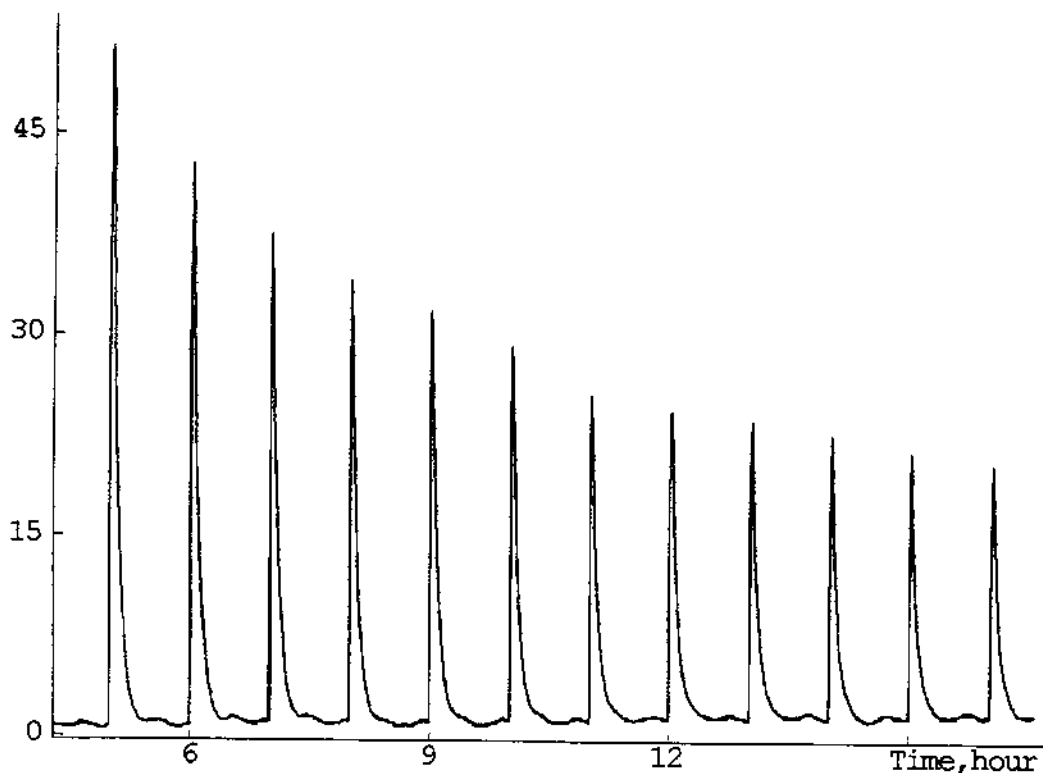
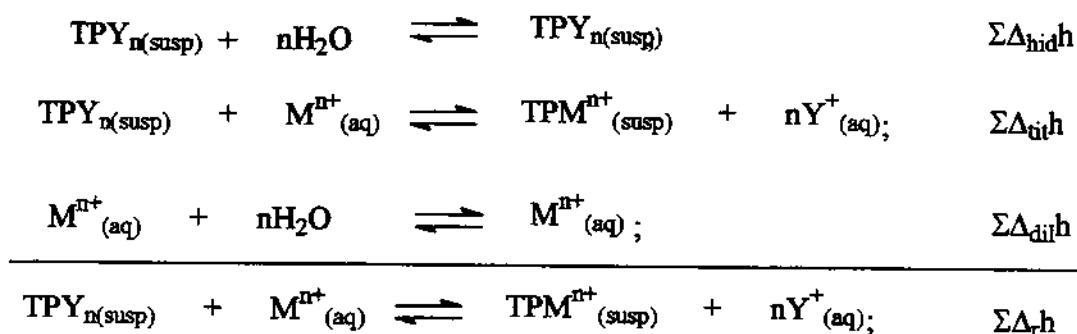


Figura 7 - Curva do efeito térmico provocado pela titulação de cloreto de bário na matriz TPH.

3.6.2 - Determinação da entalpia de troca ou intercalação

Para obtenção da entalpia de troca ou intercalação é necessário a obtenção de três titulações calorimétricas independentes: a) a titulação de diluição ($\Delta_{dil}h$), onde é feito adições sucessivas de uma solução de cátion ou amina em 2,0 cm³ de água, sem a presença da matriz; b) a titulação de reação ($\Delta_{rxn}h$), onde a mesma solução contendo cátion ou amina é injetada sobre a suspensão da matriz no mesmo volume de água; c) titulação de hidratação da matriz ($\Delta_{hyd}h$), onde apenas o solvente água é adicionado na

citada suspensão da matriz. Como exemplo, apresentamos as equações que descrevem o processo de troca iônica:



onde, TPY e TPM são as fases trocadora e trocada, respectivamente, M^{n+} e Y^{+} são os cátions trocador e trocado, respectivamente.

Este procedimento é necessário para se eliminar os efeitos térmicos devido às diluições das soluções de cátion ou amina e da matriz em água. Para todas as matrizes utilizadas, a titulação de hidratação do trocador foi nula, então o efeito térmico resultante é obtido pelos valores das entalpias de reação menos os valores das entalpias de diluição em cada ponto da titulação, ou seja, $\Sigma\Delta_rh$ é dado por: $\Sigma\Delta_rh = \Sigma\Delta_{\text{tit}h} - \Sigma\Delta_{\text{dil}h}$. Um exemplo deste procedimento pode ser visto na Figura 8, onde ocorre a intercalação da 3-aminopiridina na matriz TPH. A tabela 1, sumariza os dados da mesma titulação.

Utilizando-se a equação de Langmuir modificada¹³⁶ calculou-se a entalpia integral para formação de uma monocamada ($\Delta_{\text{mono}H}$), cujo modelo é adequado para descrever vários tipos de sistemas,^{28,136} como mostra a equação (2) abaixo:

$$\frac{X}{\Delta_RH} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{\text{mono}H}} + \frac{X}{\Delta_{\text{mono}H}} \quad (2)$$

onde X é fração molar da amina ou do íon metálico em solução após a interação, Δ_RH é a entalpia integral de reação (J g^{-1}), obtida através da divisão de Δ_rh pela massa da matriz utilizada. K é uma constante de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio. Para cada adição do soluto, o valor de X deve ser estimado, pois, devido ao pequeno volume de trabalho não é possível retirar alíquotas para determinar o número

de moles no sobrenadante, pois o sistema também seria perturbado, e consequentemente, obter a fração molar. Para isto, foi utilizada outra equação modificada de Langmuir expressa pela equação 3:^{120,137}

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n^s b} + \frac{C_s}{n^s} \quad (3)$$

onde C_s é a concentração catiônica ou da amina em equilíbrio no sobrenadante (mol dm^{-3}), n_f foi definido anteriormente, n^s é o número de moles máximo intercalados ou trocado por grama de matriz (mol g^{-1}) e b é uma constante. Os dados de C_s e n_f são obtidos pelo processo de batelada, com citado anteriormente. O valor de n^s e b são obtidos através dos coeficientes linear e angular, após a linearização da isoterma respectivamente. Um exemplo desta aplicação é ilustrado na Figura 9 para a intercalação de piperidina em TPH.

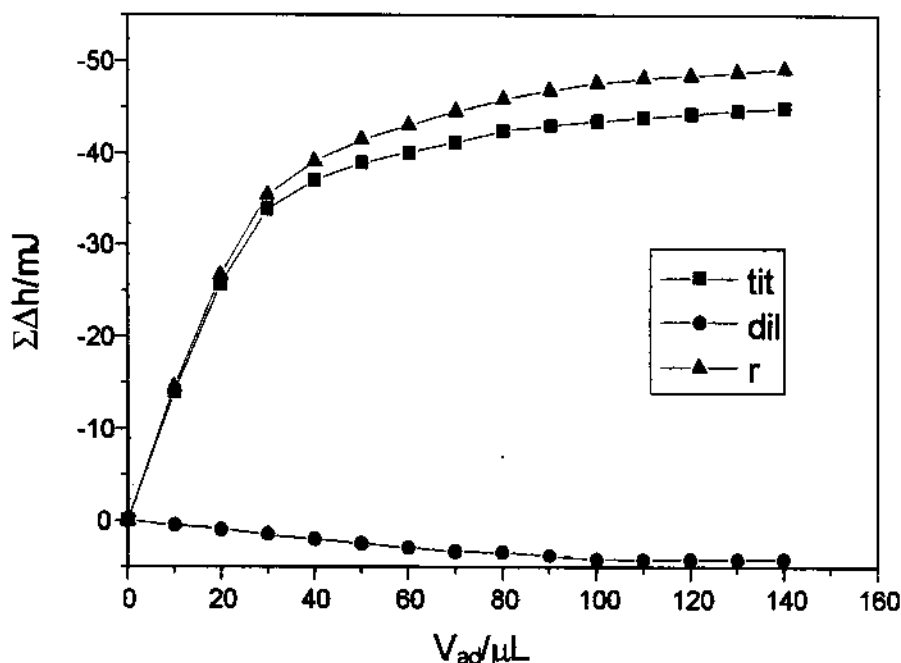


Figura 8 - Curvas da titulação calorimétrica da intercalação de 3-amp na matriz TPH representados pela soma dos efeitos térmicos $\Sigma\Delta_{tit}h$, $\Sigma\Delta_{dil}h$ e $\Sigma\Delta_rh$.

Tabela 1 - Dados calorimétricos da intercalação de α -pic em 19,7 mg da matriz TPH, apresentando os somatórios do número de moles adicionados (n_{ad}), dos efeitos térmicos de reação ($\Sigma\Delta_{tr}h$), de diluição ($\Sigma\Delta_{dil}h$) e resultante ($\Sigma\Delta_rh$).

$n_{ad} \times 10^{-5}$	$\Sigma\Delta_{tr}h$ (mJ)	$\Sigma\Delta_{dil}h$ (mJ)	$\Sigma\Delta_rh$ (mJ)
0	0	0	0
0,454	-31,86	-2,20	-29,66
0,908	-35,82	-3,73	-32,09
1,362	-38,20	-5,21	-32,98
1,816	-40,58	-6,63	-34,89
2,270	-42,97	-8,08	-35,51
2,724	-45,01	-9,51	-33,95
3,178	-46,82	-10,93	-35,89
3,632	-48,53	-12,35	-36,18
4,086	-50,50	-13,80	-36,70
4,545	-52,41	-15,21	-37,19
4,994	-54,33	-16,87	-37,47
5,448	-55,85	-18,25	-37,60
5,902	-57,26	-19,70	-37,56

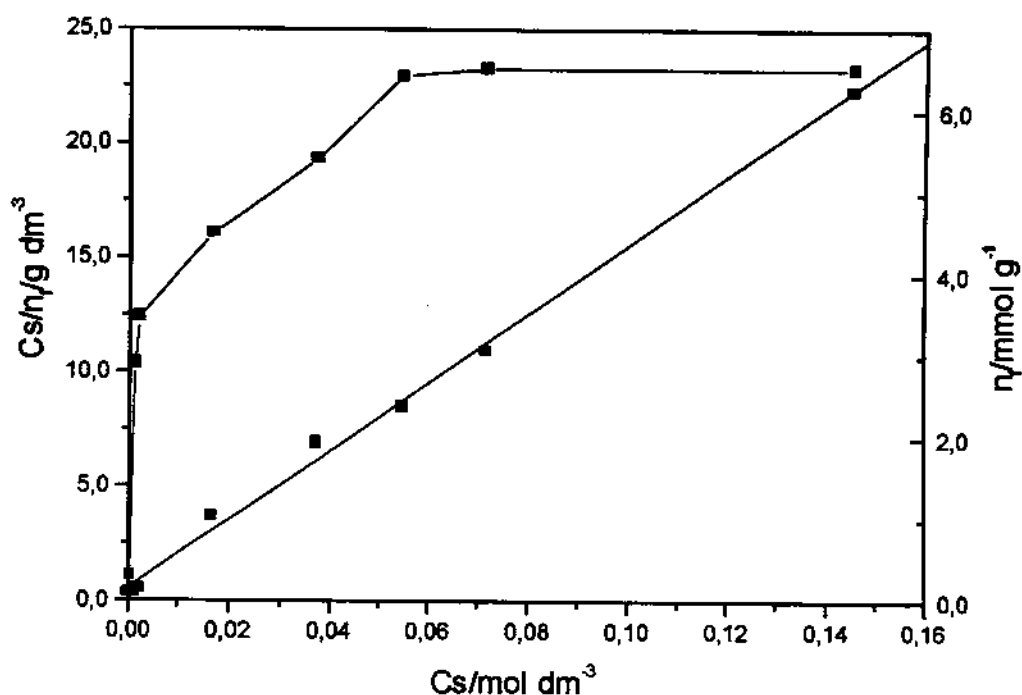


Figura 9 - Isotherma da intercalação de piperidina em TPH, mostrando o número de moles fixos (n_f) versus a concentração no equilíbrio (C_s). A linha reta é a forma linearizada da isoterma.

Através do rearranjo da equação 3 pode-se chegar à uma fórmula empírica para o cálculo do número de moles no sobrenadante n_s existente no vaso de titulação calorimétrica e, portanto, da fração molar. A equação a ser aplicada em cada ponto da titulação, é expressa pela equação (4):

$$\alpha n_s^2 + (m + n_{ad}\alpha + \beta V_T)n_s - \beta V_T n_i = 0 \quad (4)$$

onde α e β são os coeficientes angular e linear obtidos após a linearização da equação de Langmuir (equação 3), cujas unidades são g mol⁻¹ e g dm⁻³, respectivamente. No caso, n_i é o somatório do número de moles adicionados em cada ponto da titulação e V é o volume total em dm³. Sendo assim, pode-se obter um gráfico de $X/\Delta_R H$ versus X

e determinar os valores de $\Delta_{\text{mono}}H$ e K através do coeficiente angular e linear respectivamente, como mostrado na Figura 10 para a troca iônica de potássio na matriz TPBA.

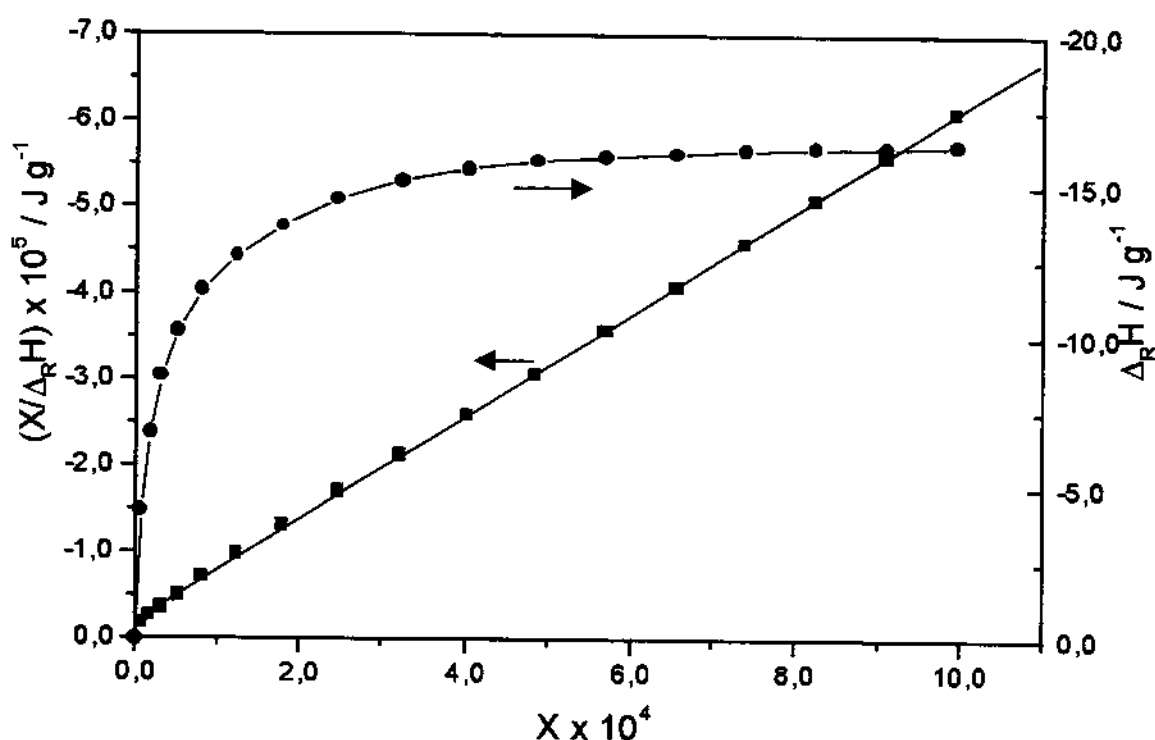


Figura 10 - Isoterma da entalpia integral de reação ($\Delta_R H$) da troca iônica de potássio na matriz TPBA, apresentado pelo gráfico de $\Sigma \Delta_R H$ versus ΣX . A forma linearizada é dada pelo gráfico de $\Sigma X / \Sigma \Delta_R H$ versus ΣX .

A variação de entalpia do processo (ΔH) é então calculada pela expressão $\Delta H = \Delta_{\text{mono}}H / n^s$. A variação da energia livre do sistema é calculada através da fórmula $\Delta G = -RT \ln K$, onde R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta, neste caso 298,15 K e finalmente, é possível calcular a variação de entropia do sistema através da relação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização das matrizes fosfatos de titânio nas formas ácida, sódica e com butilamônio

4.1.1 - Difração de raios-X

Em geral, a difração de raios-X é uma importante técnica para caracterizar materiais lamelares, visto que fornece várias informações a respeito desta importante classe de compostos cristalinos. Uma das mais importantes propriedades está relacionada à distância interlamelar, por ser um parâmetro de extrema relevância no acompanhamento de reações.^{1,4,18} Assim, as diferentes formas cristalinas apresentaram difratogramas de raios-X distintos, como os mostrado na Figura 11 para as distintas matrizes TPH, TPNa e TPBA.

A Figura 11a mostrou que a matriz TPH apresenta boa cristalinidade, onde podemos observar um pico em $2\theta = 11,6^\circ$, que corresponde à primeira reflexão, representa o plano (002) do plano do cristal de fosfato, e conseqüentemente, a distância interlamelar do mesmo é 760 pm. Este valor é idêntico ao encontrado em literatura para o fosfato de titânio e a distância em si caracteriza a forma cristalina denominada de alfa.^{1,4,62}

Na matriz modificada com butilamina, o estágio final corresponde ao composto intercalado com o cátion butilamônio, que é apresentado na Figura 11b. No exame do difratograma observa-se uma diminuição significativa na cristalinidade desta matriz, como conseqüência de um aumento drástico no espaço interlamelar representado pelo pico em $2\theta = 4,8^\circ$, referente à distância interlamelar de 1839 pm, causado pela molécula da butilamina, comprovando assim a intercalação da mesma em TPH.^{28,72,138}

A Figura 11c refere-se à matriz modificada com sódio, podendo-se observar a coexistência de duas diferentes fases²⁹ e nota-se uma diminuição na cristalinidade desta matriz. Os picos observados em $2\theta = 8,5$ e $10,2^\circ$ atribuídos às distâncias

lamelares de 1040 pm referente a 67% de uma fase e outra a 850 pm corresponde a 33% de outra fase do material. Este resultado indica que podem existir fases com diferentes graus de hidratação ou dois tipos de materiais foram formados, sendo assim, é necessário uma avaliação do espectro de RMN de ^{31}P para confirmar se existem ambientes diferentes para o átomo de fósforo no composto sintetizado.

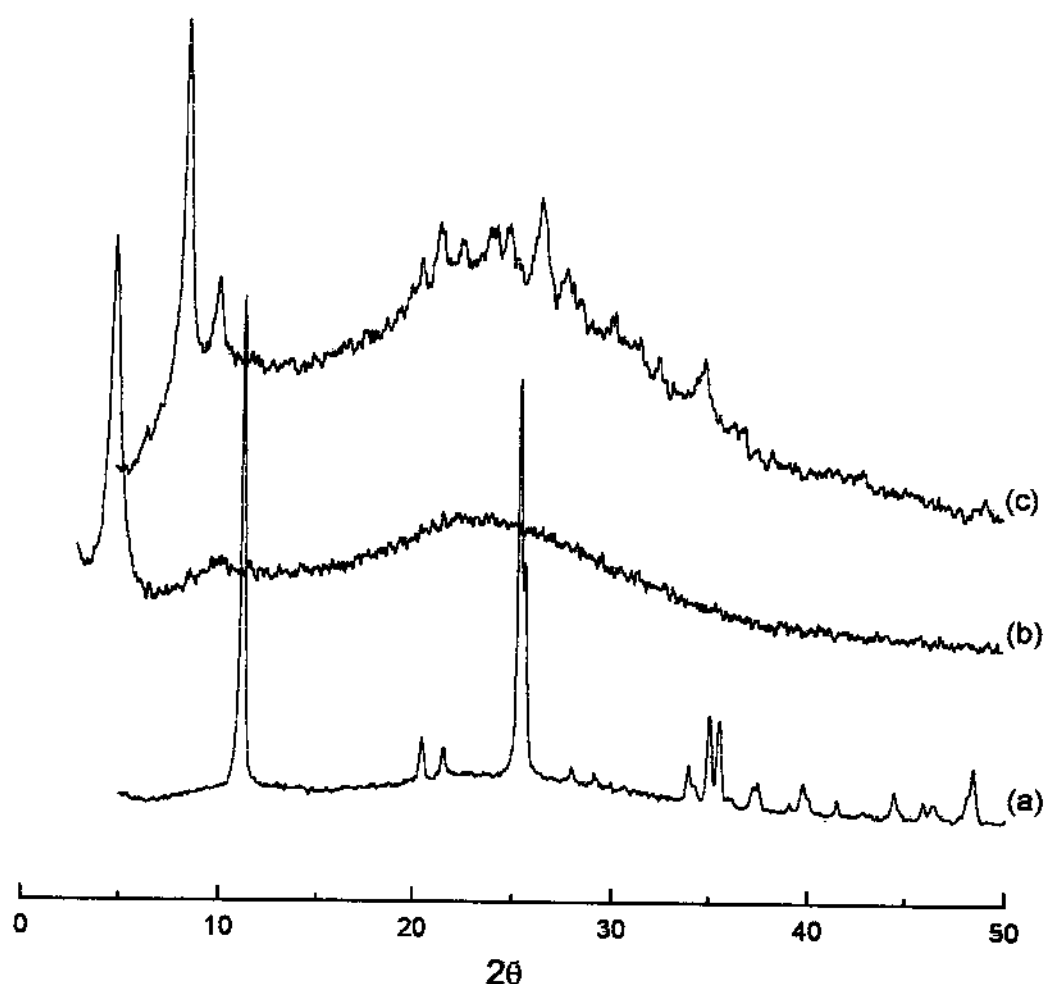


Figura 11 - Difratoograma de raio-X dos fosfatos de titânio: ácido (a), butilamônio (b) e sódico (c).

Um argumento que reforça este pressuposto diz respeito ao composto similar de zircônio. Assim, a troca iônica de sódio em α -fosfato de zircônio, realizada na faixa de temperatura entre 20 a 40 °C, demonstrou a formação simultânea de diversas fases com diferentes distâncias interlamelares. Esse fato foi atribuído à presença em cada fase de um número de água de hidratação distinto. Desse modo, na fase contendo uma molécula de água de hidratação, a mesma apresentou uma distância interlamelar de 840 pm, enquanto que a fase contendo três moléculas de água de hidratação, a distância interlamelar aumentou para 990 pm.^{1,22,133}

Quando a troca iônica foi realizada em α -hidrogenofosfato de titânio a 25 °C, o processo demonstrou ser muito complexo, pois quatro fases coexistem com diferentes distâncias interlamelares, podendo ser atribuídas à presença de compostos que podem ser formulados como: $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (760 pm), $\text{TiHNa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1040 pm), $\text{TiHNa}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (840 pm), $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (840 pm) ou $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (990 pm).¹³³ O modelo de coexistência de diferentes distâncias interlamelares em um único cristal conduz a interessantes implicações, podendo ser usado para explicar, de maneira simplificada, a ocorrência de vários processos de troca iônica no mesmo trocador lamelar. Portanto, em um processo de troca iônica a substituição dos contra-íons começa na parte externa do cristal que está em contato com a solução dos cátions metálicos, sendo assim, pode-se esperar que uma nova fase também comece a ser formada na parte externa do cristal.²³

4.1.2 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo ^{31}P no estado sólido

Conforme já mencionamos, os espectros de ^{31}P dos fosfatos foram obtidos utilizando-se a técnica de polarização cruzada e rotação do ângulo mágico, CP/MAS. Estas técnicas minimizam as interações anisotrópicas dipolo-dipolo, permitindo a obtenção de espectros de RMN em sólidos com uma qualidade aproximadamente igual àquela obtida usualmente em líquidos.¹³⁹⁻¹⁴¹

O espectro de CPMAS de ^{31}P da matriz TPH, apresentado na Figura 12 mostra um único pico de ressonância intenso em δ - 18,4 ppm, indicando que os grupos fosfatos estão na forma protonada e com uma vizinhança uniforme entre eles.¹⁴²⁻¹⁴⁴

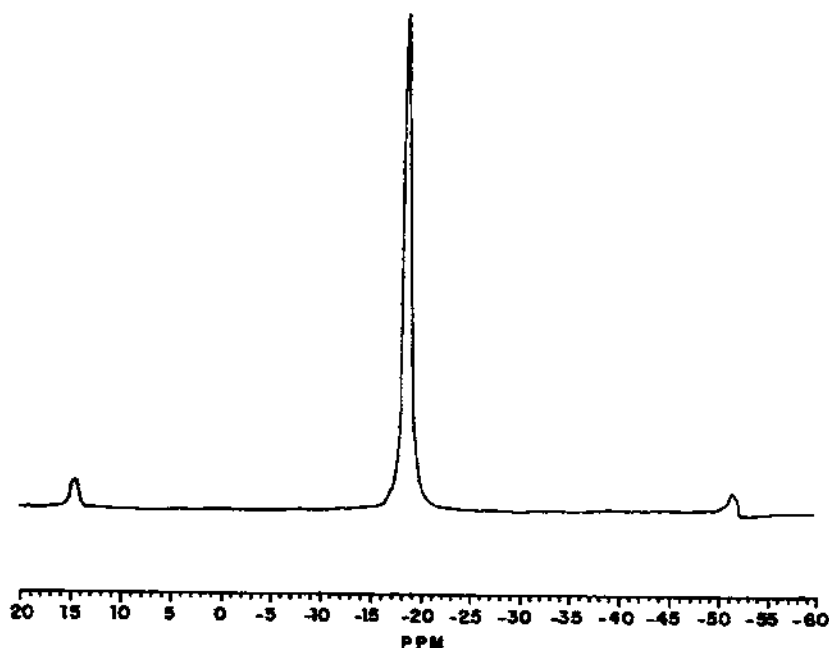


Figura 12 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{31}P no α -hidrogenofosfato de titânio ácido.

A Figura 13 mostra o espectro de CPMAS de ^{31}P na matriz TPNa, no qual observa-se dois picos em regiões distintas, com deslocamento em δ - 17,4 ppm e outro em δ - 15,1 ppm, indicando diferentes vizinhanças dos grupos fosfatos na matriz, os quais foram atribuídos^{143,145} a fosfatos protonados e desprotonados, ou seja, no cristal existem os grupamentos iônicos $(\text{HPO}_4)^{2-}$ e $(\text{NaPO}_4)^{2-}$, respectivamente. Com base neste resultado, e na ausência dos deslocamentos químicos em δ - 14,6 e δ - 15,9 ppm, que são característicos do ambiente químico do fósforo numa matriz onde a troca ocorre com 100 % dos sítios ácidos, podemos sugerir as seguintes fases para esta

matriz $\text{TiHNa}(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2$, sendo concordante com dados da literatura para α -fosfato de zircônio sódico.¹⁴³

Os dois picos referentes às distâncias lamelares observados no difratograma de raios-X podem ser atribuídos a diferentes fases da matriz. Estes resultados concordam com os dados observados na literatura, sendo atribuído à existência das seguintes fases: $\text{TiHNa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (67%) e $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33%), com distâncias lamelares de 1040 e 840 pm, respectivamente. De acordo com a literatura,¹⁴⁶ os grupos $(\text{HPO}_4)^{2-}$ e $(\text{NaPO}_4)^{2-}$ estão alternados na estrutura lamelar.

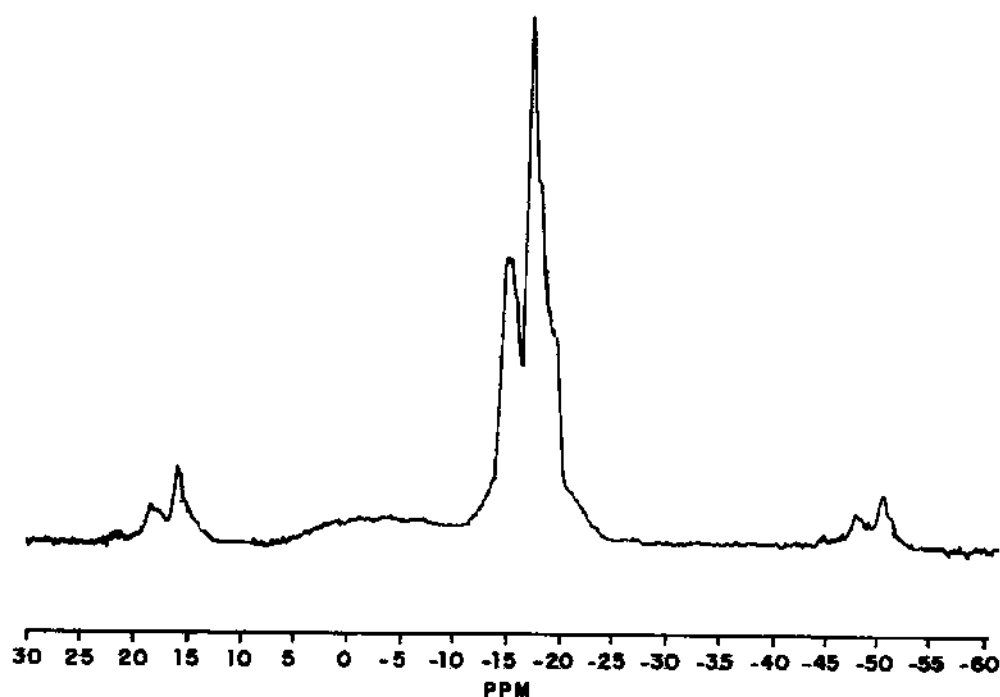


Figura 13 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{31}P no α -fosfato de titânio sódico.

4.1.3 - Termogravimetria

Os teores de água existentes nas matrizes sintetizadas foram determinados por termogravimetria, onde calculamos o número de moles de água (n) existentes na fórmula mínima do material. Para tanto foi aplicada a seguinte equação:^{11,147}

$$\frac{18n}{M + 18n} = \frac{P}{100} \quad (5)$$

onde M é a massa molecular do resíduo na decomposição térmica, n é o número de moles de água no composto e p é a porcentagem total de perda de água.

A curva termogravimétrica apresentada na Figura 14a indica que na matriz TPH a perda de massa ocorre em dois estágios distintos. O primeiro estágio entre 80 a 326 °C, ocorre perda de 7,0 % referente à eliminação de água de hidratação. A segunda etapa ocorre na faixa de temperatura de 326 a 750 °C refere-se a 6,9 % de perda de massa, como consequência da saída de água da condensação do grupo hidrogenofosfato para formar o pirofosfato.^{72,148} Este processo de decomposição pode ser representado da seguinte forma:



A partir da equação (5) determinamos que o número de moles de água na matriz TPH é dois, podemos então concluir que a fórmula mínima da matriz pode ser escrita como: $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Para a matriz TPBA a curva termogravimétrica apresentada na Figura 14b mostra três estágios de perda de massa. O primeiro ocorrendo entre 50 a 100 °C corresponde a 8 % de perda de água de hidratação, o que resulta em 1,5 mol de água por mol do fosfato. A segunda etapa ocorre entre 100 a 537 °C refere-se a 23 % de perda de massa da amina, correspondendo a 1,05 mol de butilamina por mol de TPH. Enquanto, a terceira etapa da decomposição ocorre entre 664 a 897 °C com 5,9 % de

perda referente à saída de água da condensação do grupo hidrogenofosfato para dar o pirofosfato.^{28,138}

A quantidade de butilamina intercalada foi também determinada no sobrenadante, como já mencionado na parte experimental, onde o número de moles fixos foi de 1,02 mol de butilamina por mol de TPH, em coerência com os valores obtidos por termogravimetria. O esperado para a saturação completa da matriz seria a presença de dois moles de butilamina por mol de TPH, mas a saturação não foi obtida na condição de realização do experimento, indicando que existem no espaço interlamelar do mesmo a presença de grupos fosfatos que interagem com a amina, denominado de protonados e aqueles que estão livres e, portanto chamados de desprotonados. Com base nestes resultados, a fórmula mínima proposta é dada como $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,05 [\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

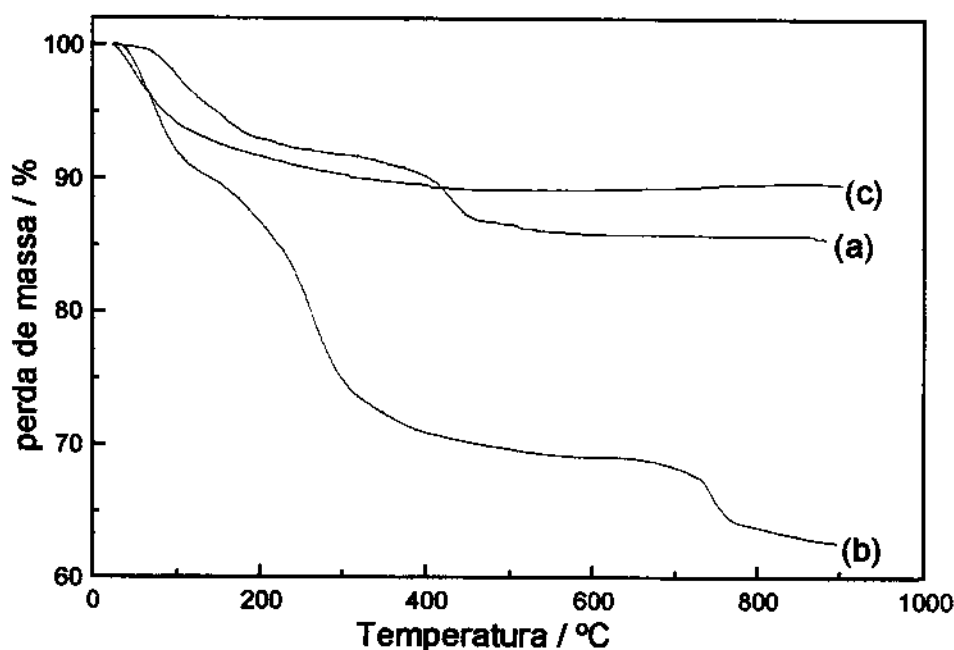


Figura 14 - Curvas termogravimétricas dos fosfatos de titânio: ácido (a), butilamônio (b) e sódico (c).

No caso da matriz TPNa, Figura 14c mostra apenas um único estágio de perda de massa de 11,7% que é observado entre 30 a 538 °C. Entretanto, a curva diferencial (DTG) mostra dois picos de máximo de decomposição, o primeiro em 60 °C e o segundo em 300 °C, indicando que ocorrem duas etapas de decomposição, como apresentada na Figura 15.

Os picos da curva diferencial indicam que deve ocorrer a sobreposição destas etapas de decomposição. Sendo assim, possivelmente, teremos a formação do grupo pirofosfato. Esta suposição está em conformidade com os resultado observado na espectroscopia de RMN de ^{31}P , onde se observou a presença de picos referentes a fosfatos protonados e desprotonados. Com base neste fato, a decomposição de 11,7% é atribuída à perda de água, tanto de hidratação quanto da condensação do grupo hidrogenofosfato a pirofosfato, sugerindo assim as fases observadas no difratograma de raios-X, onde foi proposto $\text{TiHNa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (67%) e $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33%). Este processo de decomposição pode ser resumido da seguinte forma:



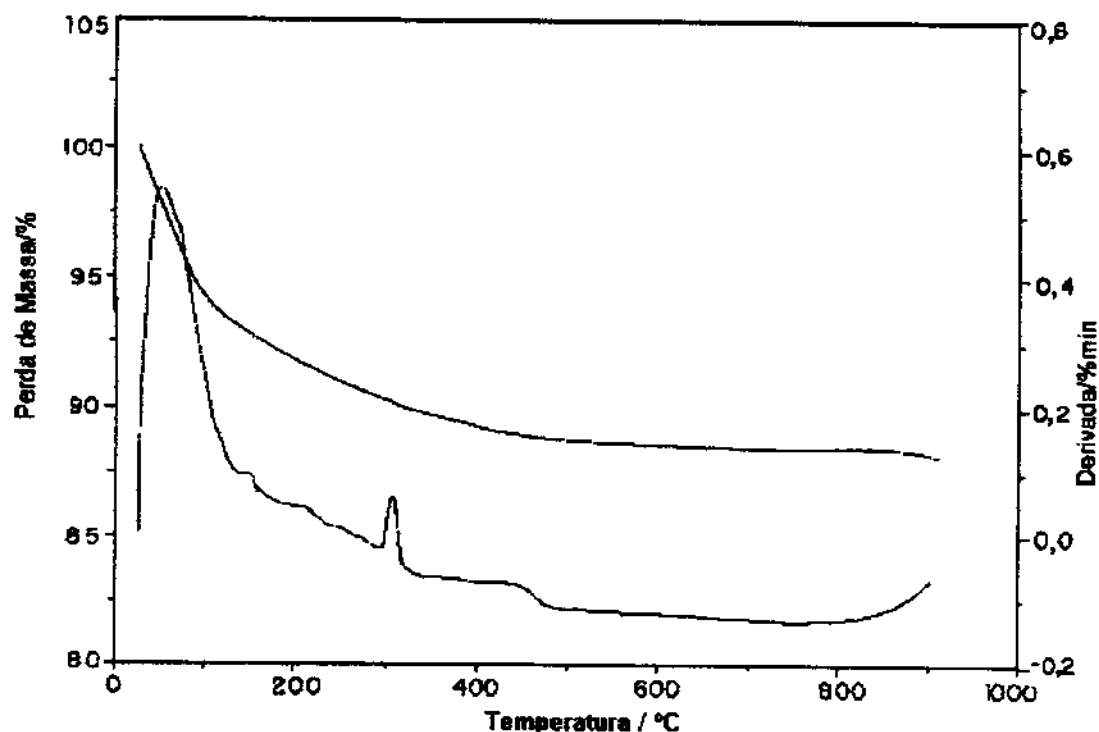


Figura 15 - Curva termogravimétrica do fosfato de titânio sódico.

4.1.4 - Calorimetria exploratória diferencial

Informações adicionais associadas à perda de massa e mudanças conformacionais das matrizes podem ser obtidas através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou como também é chamada calorimetria de varredura diferencial.

A curva da matriz TPH apresentada na Figura 16 mostra dois picos endotérmicos entre 80 a 315 °C. O primeiro pico com máximo em 218 °C pode ser atribuído a um movimento na água zeolítica da matriz, que modifica a forma do fosfato, transformando-o da forma alfa para a forma zeta. O segundo pico, com um máximo em 290 °C, foi atribuído à saída de água de hidratação e da conversão da fase zeta para a

neta. Um terceiro pico também endotérmico pode ser observado com um máximo em 490 °C, sendo atribuído à condensação dos grupos fosfatos que se convertem a pirofosfato, com conseqüente liberação de água.¹⁴⁹⁻¹⁵¹ As reações de decomposição já foram mostradas na termogravimetria.

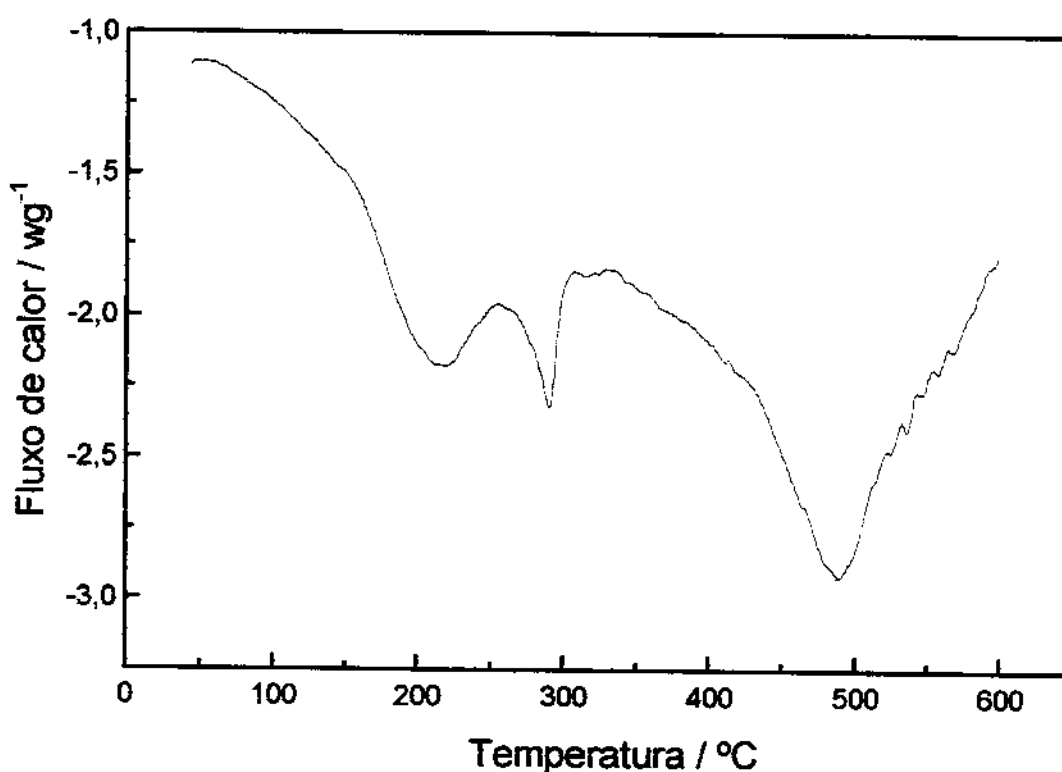


Figura 16 - Curva da calorimetria exploratória diferencial do fosfato ácido de titânio.

Para a matriz modificada com sódio, a curva de DSC mostrou os mesmos picos apresentados na matriz TPH, embora, os máximos destes picos estejam deslocados para menores temperaturas como foram observados a 100, 210 e 450 °C, seguindo assim a mesma atribuição dada à matriz cristalina ácida TPH.

A curva de DSC para a matriz intercalada com butilamônio, mostrou um pico endotérmico, com o máximo em 110 °C podendo ser atribuído à perda de água de hidratação e outro pico largo também endotérmico apresentando dois máximos em 390 e 430 °C, podendo ser atribuídos à saída da amina e a formação do pirofosfato

com saída de água,^{72,136} cujas decomposições foram também apresentadas na termogravimetria.

4.1.5 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho são apresentados na Figura 17 para as três diferentes matrizes TPH, TPNa e TPBA.

Para a matriz TPH, o espectro mostra a presença de duas bandas bem definidas em 3555 e 3010 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação O-H e a deformação angular aparece em 1620 cm^{-1} , devido à presença de água no espaço interlamelar desta matriz. O estiramento simétrico da ligação P-OH aparece em 3478 cm^{-1} , enquanto, a deformação angular da mesma ligação aparece em 1250 cm^{-1} . Outras bandas observadas em 1033 e 1010 cm^{-1} são características do grupamento PO_4 e em 1116 e 970 cm^{-1} ao estiramento simétrico da ligação P-O desse grupamento.^{1,152-154}

Na matriz TPNa, o espectro apresentou pequenas diferenças na região de 1100 a 720 cm^{-1} , onde aparecem os picos do grupamento PO_4 . Na região referente à ligação P-OH observamos dois picos em 1250 e 1653 cm^{-1} referentes a fosfatos protonados e desprotonados, respectivamente.²⁸ Este resultado está de acordo com o observado no espectro de RMN, onde esta técnica também indicou a presença de picos característicos referentes a fosfatos protonados e desprotonados.

Para a matriz TPBA, o espectro mostrou bandas características¹⁵³ coerentes com a presença do grupo NH_3^+ , que podem ser observadas em 1515 e 1465 cm^{-1} , sendo atribuídas à deformação angular do grupo NH_3^+ . O estiramento da ligação N-H provoca um alargamento da banda na região entre 3000 e 3400 cm^{-1} , sobrepondo a região referente à água.

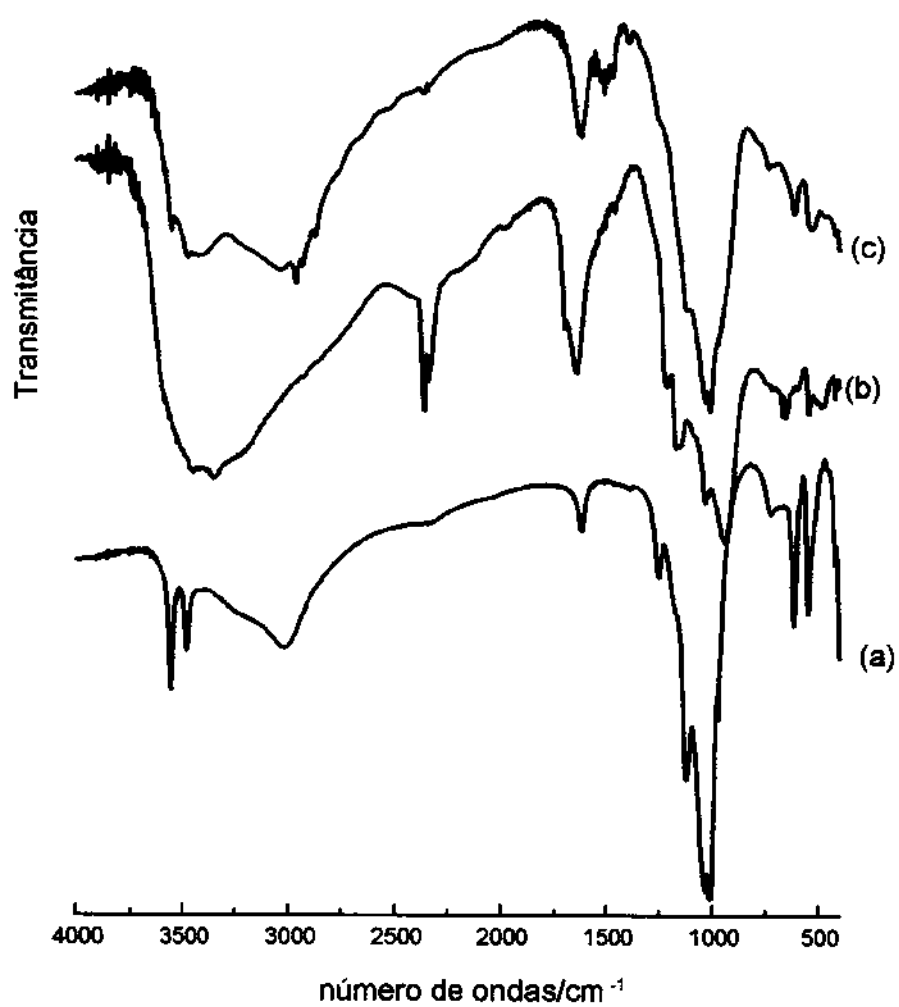


Figura 17 - Espectros na região do infravermelho para as matrizes, TPH (a), TPNa (b) e TPBA (c).

4.2 - Troca iônica em fosfatos de titânio nas formas ácida, sódica e butilamônio

4.2.1 - Aspectos gerais

Em geral, os processos de troca iônica nestes compostos cristalinos lamelares envolvem a troca de próton ($\equiv\text{P-OH}$), sódio ($\equiv\text{P-O}^-\text{Na}^+$) ou butilamônio ($\equiv\text{P-O}^- \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), com o cátion metálico, desejado. Para a troca com um cátion genérico M^{n+} temos:



A primeira equação refere-se à matriz TPH, a segunda e terceira equações referem-se às matrizes sódica e butilamônio, respectivamente. Nos processos de troca iônica com as matrizes modificadas pode ocorrer simultaneamente a primeira reação, visto que coexistem tanto os sítios modificados como também os sítios ácidos originais nas matrizes, como já foi observado na caracterização.

Foram utilizados na troca iônica os cátions de potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), bário (Ba^{2+}) e lantânio (La^{3+}), provenientes dos respectivos cloretos. Os diferentes cátions metálicos foram escolhidos para avaliar a influência das cargas e os volumes de hidratação dos mesmos nas diferentes matrizes. Estes cátions têm as mesmas características interativas quanto ao aspecto de ligação, sendo todos duros e, portanto, facilitam a ligação iônica, ou pelo menos sensíveis à formação de par-iônico.

4.2.2 - Isoterma de tempo para troca iônica

As isotermas com variação do tempo, foram realizadas com o intuito de obter a condição necessária para o processo de troca atingir o máximo de saturação. A Figura 18 ilustra os dados obtidos nas isotermas com variação de tempo entre 30 min a 8 h, com concentração fixa da ordem de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ do íon trocante e massa constante da matriz. Estas isotermas mostram o mesmo tempo de saturação para todos os cátions, com exceção da troca com lantânio, que apresentou um tempo de saturação relativamente baixo, mostrando uma saturação desde o início do experimento, sugerindo que nesta concentração a saturação dentro lamela ocorre rapidamente ou apenas ocorre troca na superfície da matriz.

Através do patamar obtido pode-se considerar que o tempo ótimo para a realização da isoterma com a variação de concentração é de 1 h para o lantânio, 4 h para os cátions bário, potássio e cálcio.

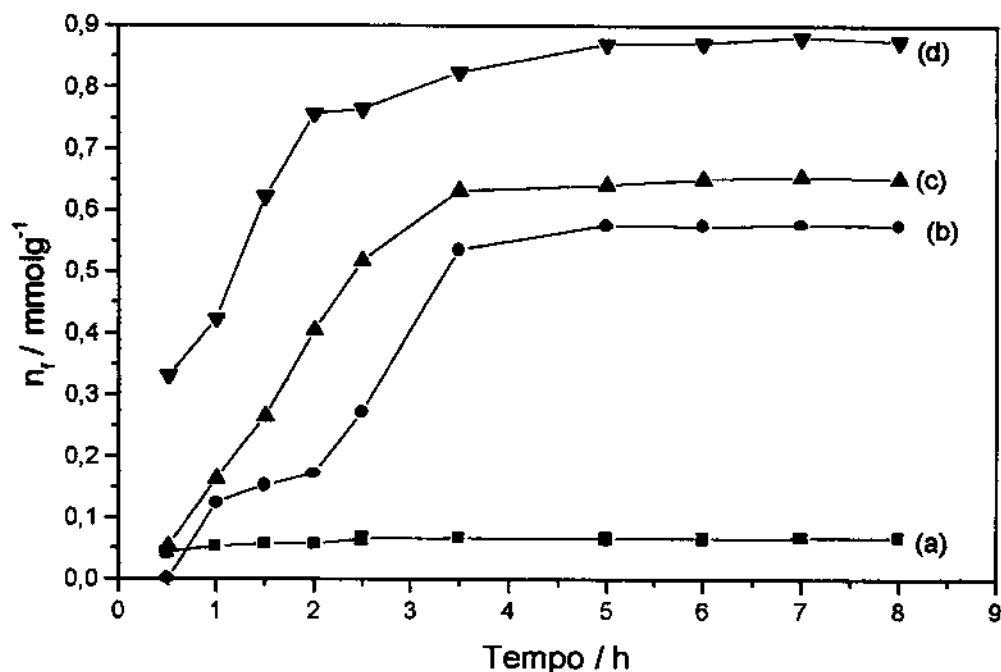


Figura 18 - Isoterma com variação do tempo no processo de troca iônica na matriz TPH com: (a) lantânio, (b) cálcio, (c) bário e (d) potássio.

Numa simples observação da Figura 18 destacam-se os diferentes comportamentos dos cátions empregados, havendo uma saturação de troca que varia inversamente com a carga. Enquanto a troca máxima com o lantânio é $0,05 \text{ mol g}^{-1}$ a do potássio é $0,87 \text{ mol g}^{-1}$, já os cátions divalentes ocupam posições próximas de $0,55$ e $0,60 \text{ mol g}^{-1}$.

4.2.3 - Isotermas de concentração dos materiais trocados

Como a isoterma de tempo apresentou patamar de saturação máxima em 4 h, todas as isotermas de concentração envolvendo as diferentes matrizes, foram realizadas neste tempo.

A Figura 19 mostra os diferentes comportamentos da troca iônica do cálcio com as matrizes TPH, TPNa e TPBA, onde podemos observar que a troca é mais efetiva para as matrizes modificadas de TPNa e TPBA, quando comparadas com a forma ácida TPH. Este mesmo comportamento foi observado com todos cátions metálicos utilizados no processo de troca iônica.

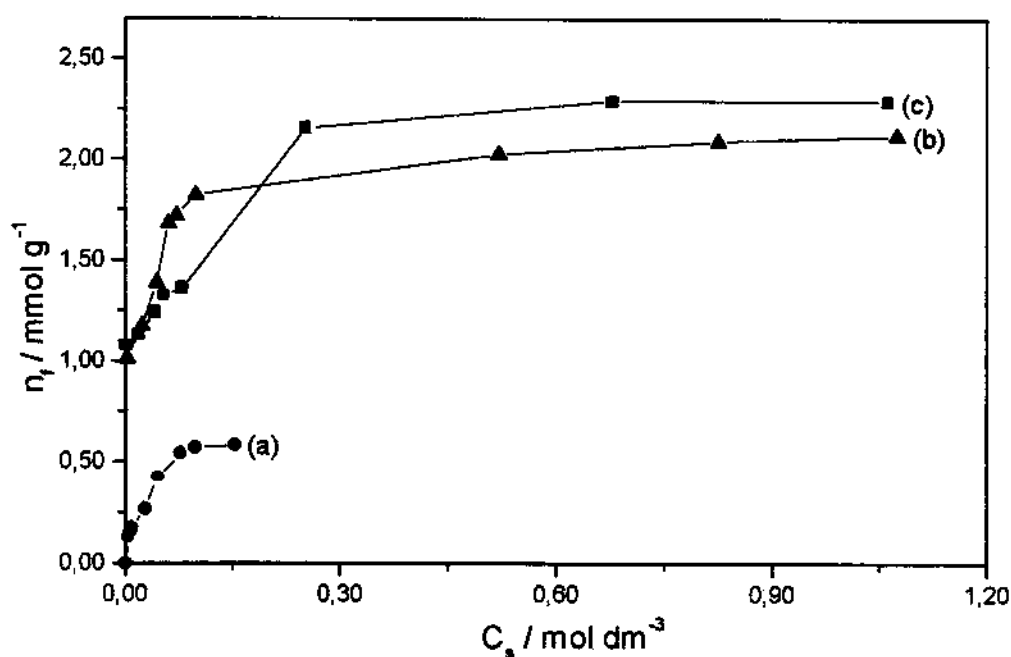


Figura 19. Isoterma de troca do cálcio com as matrizes (a) TPH, (b) TPNa e (c) TPBA.

Tabela 2 - Número de moles fixos (n_f / mmol g⁻¹) dos metais trocados nas formas: ácida (TPH), sódica (TPNa) e butilamônio (TPBA) e volume de hidratação (V_{hid} / cm³ mol⁻¹).

Cátion	TPH	TPNa	TPBA	V_{hid}^{155}
K ⁺	0,90	3,15	3,35	94,4
Ba ⁺²	0,66	2,78	2,77	146,7
Ca ⁺²	0,58	2,10	2,29	156,7
La ⁺³	0,07	1,62	1,62	208,3

Os dados apresentados na Tabela 2 confirmam que a matriz na forma ácida apresentou a menor troca entre as matrizes. Estes comportamentos demonstram claramente que o afastamento das lamelas favorece o processo de troca, além do que o efeito de reação com o próton é dificultado devido às próprias características da ligação P-OH.

Nos processos de troca iônica em materiais lamelares os cátions podem difundir naturalmente no interior das lamelas e conseqüentemente causar um aumento no número de moles fixos.^{24,28,39,120} Em termos comparativos nota-se que o valor máximo de bário trocado na matriz TPH foi de 0,66 mmol g⁻¹, o qual foi aumentado para 2,78 e 2,77 mmol g⁻¹ nas matrizes TPNa e TPBA, respectivamente. Estes dados vêm confirmar que a troca iônica é favorecida quando a matriz já dispõe de cátions ligados ionicamente.

Embora ocorra um aumento no número de moles fixos para as matrizes modificadas, nenhum aumento significativo foi observado quando o processo envolve a matriz TPBA, a qual apresenta uma distância interlamelar maior que a matriz sódica. Esta similaridade nos valores de número de moles pode estar relacionada com dois fatores.^{26,27}

- a) A distância interlamelar apresentada pela matriz modificada com sódio, já é suficiente para promover a difusão dos cátions no interior das lamelas, sendo assim, a distância interlamelar apresentada pela matriz com butilamônio não induzirá a nenhum aumento adicional no número de moles fixos.

b) O tamanho do cátion n-butilamônio inserido no espaço interlamelar dificulta a mobilidade do cátion metálico dentro da lamela.

A complexidade no processo de troca iônica na forma ácida foi anteriormente observada com fosfato de zircônio, sendo que a troca mais efetiva foi obtida modificando as condições de trabalho.^{30,156} A efetividade da troca iônica pode ser obtida com o aumento no tempo de contato, temperaturas superiores a 25 °C ou pela utilização de uma solução mista do cloreto metálico e seu hidróxido correspondente^{11,157} ou ainda na utilização de fosfatos com maior espaço interlamelar.^{158,159}

Outro importante comportamento observado nestes processos refere-se aos cátions utilizados. A Figura 20 mostra a isoterma de concentração dos diferentes cátions frente à matriz TPNa.

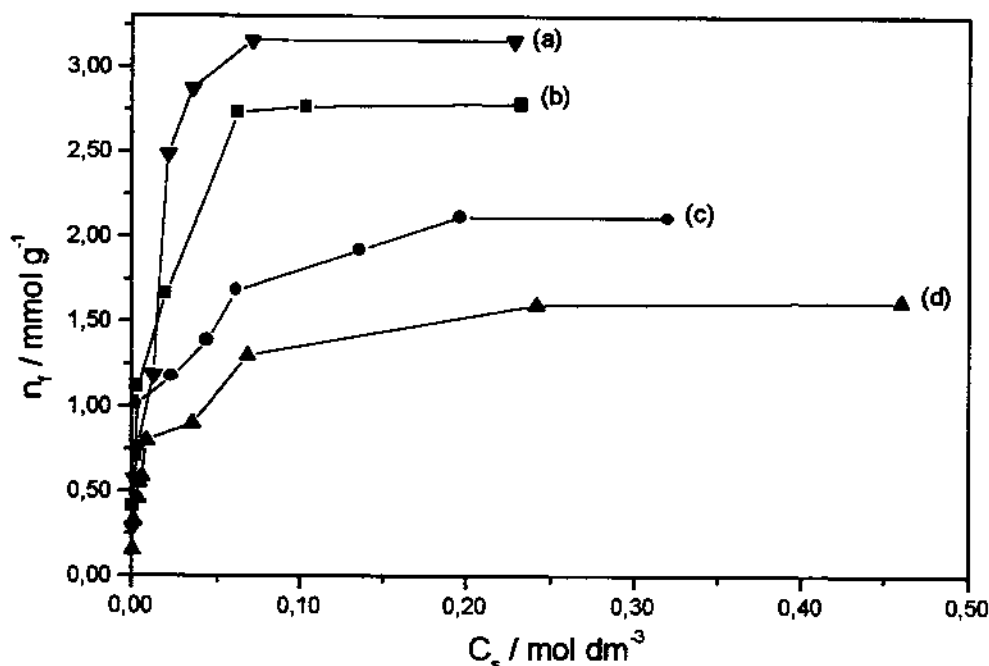


Figura 20 - Isoterma de concentração da troca iônica na matriz TPNa com (a) K^+ , (b) Ba^{2+} , (c) Ca^{2+} e (d) La^{3+} .

De um modo geral, podemos observar que o íon potássio apresenta o maior valor de número de moles fixos (n_f), este mesmo comportamento foi observado no processo de troca com todas as matrizes. O comportamento extremo é observado com o íon lantânio que apresenta o menor número de moles fixos em todas as matrizes.

Os diferentes comportamentos podem ser atribuídos ao grau de hidratação desses cátions, pois o potássio apresenta uma baixa hidratação em solução aquosa, o que facilitaria sua mobilidade e conseqüente interação com os sítios de troca localizados na rede inorgânica da matriz. Caso contrário ocorre com o íon lantânio, que apresenta um grande volume de hidratação e conseqüentemente, diminui sua mobilidade no interior da lamela.^{24,159,160}

A correlação entre volume de hidratação dos cátions com o número de moles fixos pode ser melhor visualizada na Figura 21, onde observamos que quanto maior o volume de hidratação do cátion metálico, menor a quantidade trocada.

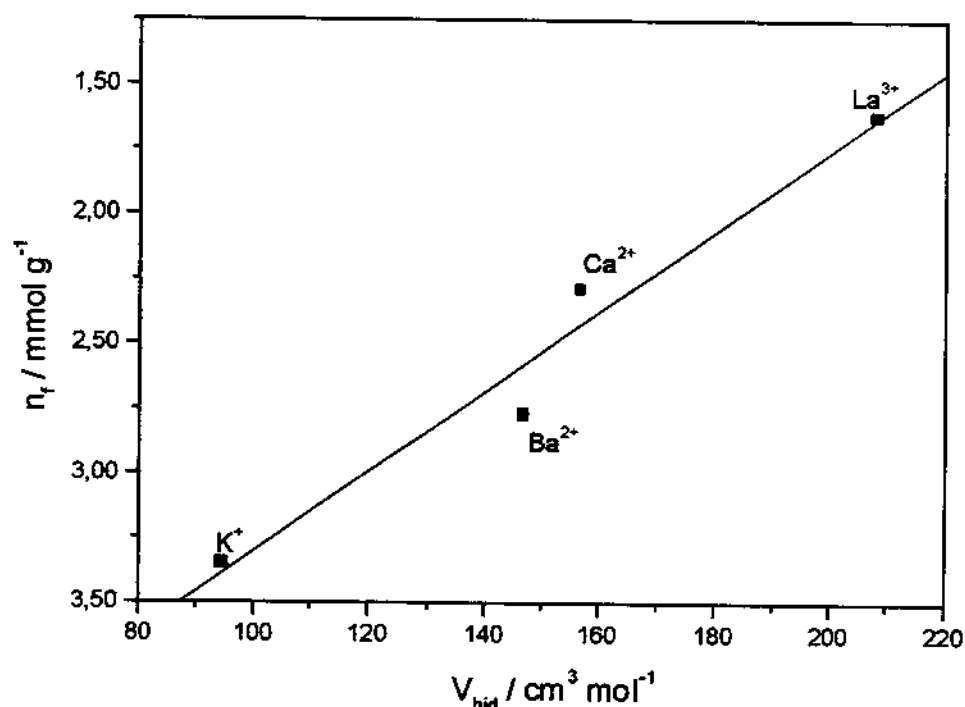


Figura 21 - Correlação entre o número de moles fixos (n_f) e o volume de hidratação (V_{hid}) dos cátions metálicos na matriz TPBA.

Como base nestes resultados, podemos sugerir a seguinte sequência de cátions metálicos no processo de troca iônica: $K^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+} > La^{3+}$. Esta é a mesma sequência do aumento dos raios iônicos. Esperava-se que o aumento de carga facilitaria o efeito interativo nas condições iônicas, mas, os dados mostram que o efeito de hidratação prevalece.

Os resultados obtidos nas isotermas mostram uma dependência linear entre o número de moles fixos e o volume de hidratação do cátion considerado. Entretanto, calculando-se a quantidade de cátions trocados em termos percentuais (tendo-se a capacidade de troca iônica das matrizes como referência) observa-se que bário e lantânio apresentam maior capacidade de troca, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Capacidade de troca iônica (I.E.C) e percentual de troca iônica dos cátions potássio, bário, cálcio e lantânio

Matriz	I.E.C	$K^+(\%)$	$Ba^{2+}(\%)$	$Ca^{2+}(\%)$	$La^{3+}(\%)$
TPH	7,76	11,6	17,0	14,9	2,7
TPNa	6,19	50,9	89,9	67,8	78,5
TPBA	5,82	57,6	95,2	78,7	83,5

Uma vez obtida as isotermas de troca iônica, podemos aplicar a equação de modificada de Langmuir sobre elas a fim de obtermos o número de moles máximo de cátion trocado n^s e a constante b , como descrito na parte experimental. Estes valores são importantes para a determinação da energia livre, que é calculada justamente a partir da constante b . Para a obtenção desses valores foram utilizados em média oito pontos experimentais, como ilustrado na Figura 22. Os valores apresentados na Tabela 4 mostram a concordância entre os valores de n^s obtidos utilizando a equação de Langmuir e os valores de n_r apresentados na Tabela 2.

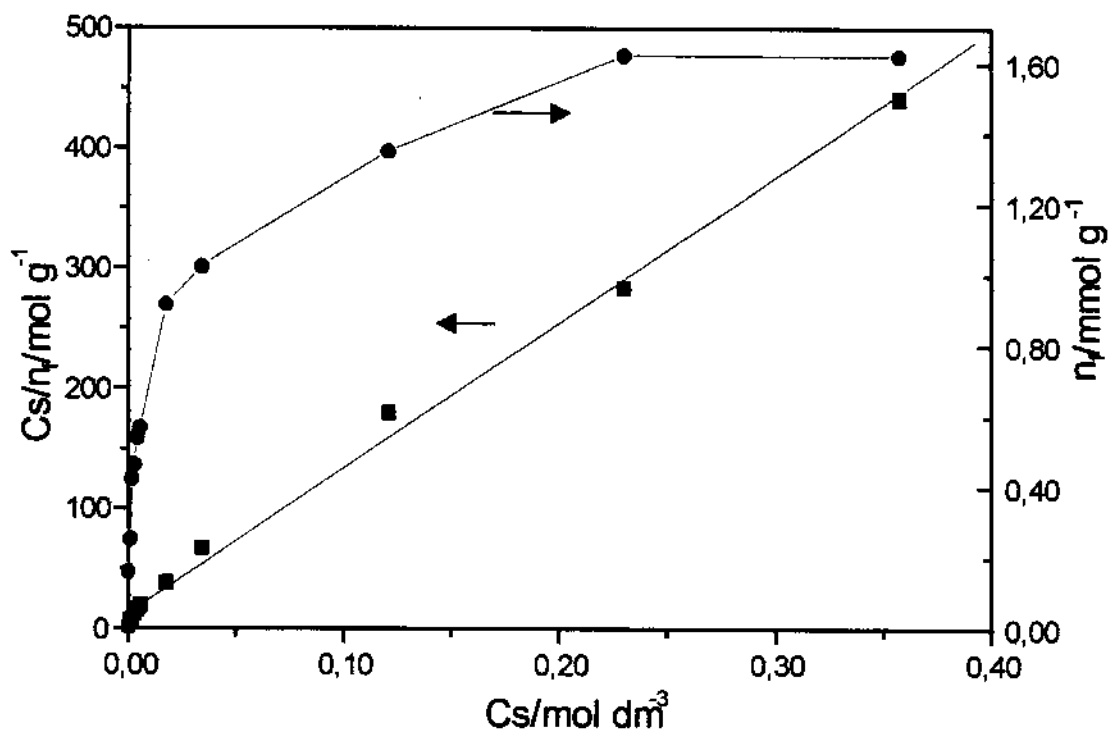


Figura 22 - Isotherma da troca iônica do cátion lantânio na matriz TPBA e a forma linearizada da isoterma.

Tabela 4 - Número de moles fixos (n_f), número de moles máximo trocáveis (n^s), constante (b), coeficiente de correlação (r) e energia livre de Gibbs ($\Delta_b G$).

Matriz	Cátion	$n^s/\text{mmol g}^{-1}$	b	R	$-\Delta_b G/\text{kJ mol}^{-1}$
TPH	K^+	$0,80 \pm 0,04$	$370,4 \pm 99,7$	0,9983	$24,5 \pm 0,7$
	Ba^{2+}	$0,65 \pm 0,02$	$167,8 \pm 17,5$	0,9969	$22,6 \pm 0,3$
	Ca^{2+}	$0,59 \pm 0,02$	$33,6 \pm 6,2$	0,9969	$18,6 \pm 0,5$
	La^{3+}	$0,06 \pm 0,01$	$1727,7 \pm 273,0$	0,9997	$32,9 \pm 0,5$
TPNa	K^+	$3,03 \pm 0,05$	$146,2 \pm 34,2$	0,9992	$22,2 \pm 0,6$
	Ba^{2+}	$2,60 \pm 0,14$	$133,9 \pm 46,3$	0,9996	$21,9 \pm 0,9$
	Ca^{2+}	$1,70 \pm 0,02$	$128,6 \pm 89,1$	0,9985	$21,2 \pm 2,1$
	La^{3+}	$1,55 \pm 0,04$	$661,7 \pm 98,6$	0,9943	$30,6 \pm 0,6$
TPBA	K^+	$3,25 \pm 0,03$	$432,1 \pm 169,3$	0,9998	$25,0 \pm 1,0$
	Ba^{2+}	$2,64 \pm 0,18$	$131,5 \pm 46,7$	0,9994	$25,9 \pm 0,9$
	Ca^{2+}	$2,10 \pm 0,04$	$181,1 \pm 65,3$	0,9982	$23,9 \pm 2,0$
	La^{3+}	$1,45 \pm 0,05$	$538,7 \pm 132,5$	0,9989	$25,5 \pm 0,6$

4.2.4 - Difração de raios-X dos materiais submetidos à troca iônica

A técnica de difração de raios X foi utilizada para obter informações adicionais sobre as distâncias interlamelares dos compostos que sofreram troca iônica. As trocas realizadas com a matriz TPH não apresentaram mudanças na distância interlamelar, mantendo-se sempre a distância original de 760 pm. Um exemplo é apresentado na Figura 23 para os cátions de maior e menor volume de hidratação, ou seja, lantânio e potássio, respectivamente. Da mesma forma o raio do cátion e a carga do mesmo não afeta a distância interlamelar.

Um comportamento diferente foi observado nas matrizes modificadas, onde observamos uma contração da distância interlamelar. Este comportamento de contração pode ser atribuído à formação de fase sem a água de hidratação ou a uma fase contendo o metal.^{1,161} Como visto na caracterização, a matriz TPNa apresenta duas distâncias interlamelares de 1040 e 840 pm referentes a duas diferentes fases. Quando o processo de troca iônica ocorre nesta matriz, observa-se diferentes comportamentos, dependendo do cátion trocado. Assim, para o potássio ocorre contração da distância interlamelar apenas na primeira fase, passando para 960 pm. Na troca com bário é observado apenas uma única fase em 850 pm. Enquanto, que na troca com cálcio as fases observadas apresentam distâncias interlamelares de 1000 e 890 pm, ou seja, ocorre a contração na primeira fase e um aumento de 50 pm na segunda fase. Na troca com lantânio observamos uma contração da distância interlamelar da primeira fase, passando para 1000 pm. Este mesmo comportamento é observado para a matriz TPBA, como mostra a Figura 24, passando de 1839 pm para 980 e 1100 pm para potássio e cálcio, respectivamente. Estes resultados obtidos com as matrizes modificadas são consistentes com a remoção parcial dos cátions sódio ou butilamônio do espaço interlamelar. A contração observada é provocada pelo rearranjo das lamelas inorgânicas no ajuste da nova situação de equilíbrio.

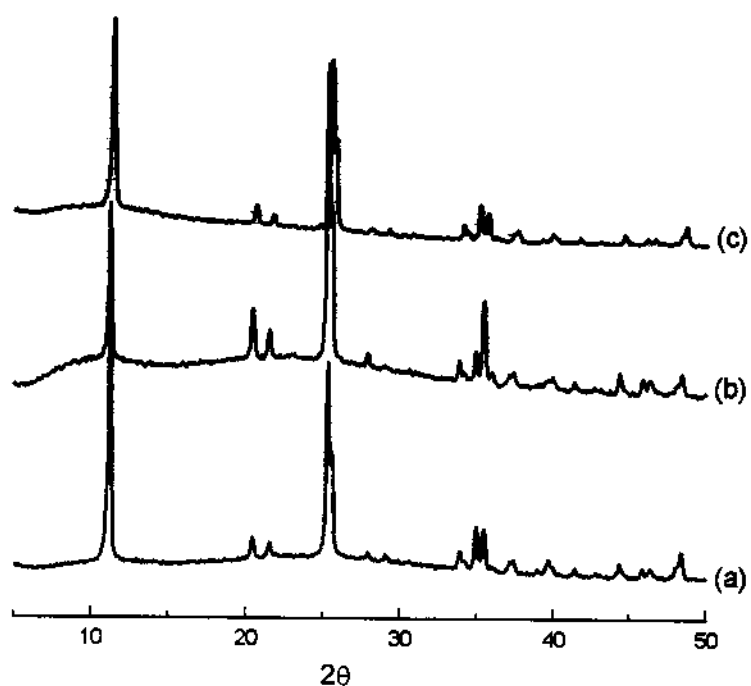


Figura 23 - Difração de raios X do composto cristalino TPH (a) e após a troca iônica com potássio (b) e lantânio (c).

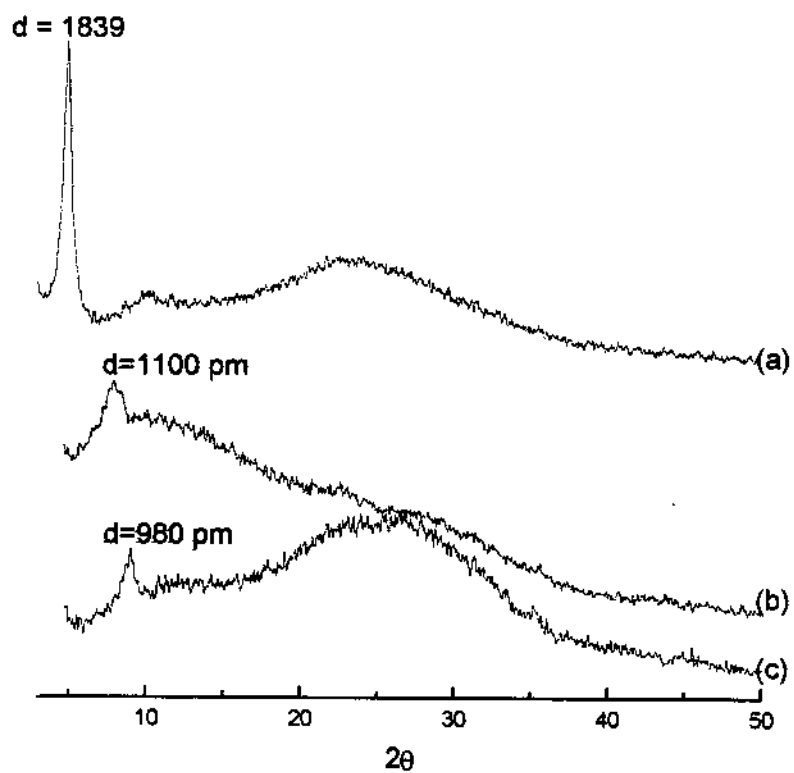


Figura 24 - Difração de raios X do composto cristalino TPBA (a) e dos materiais trocados com cálcio (b) e potássio (c).

4.2.5 - Termogravimetria dos compostos trocados

As curvas termogravimétricas para todos os materiais trocados apresentam comportamentos térmicos diferentes das curvas das matrizes originais, evidenciando a efetividade da troca iônica. Como exemplo, apresentamos na Figura 25 as curvas termogravimétricas da troca iônica com o bário, o qual é semelhante para todos os outros cátions.

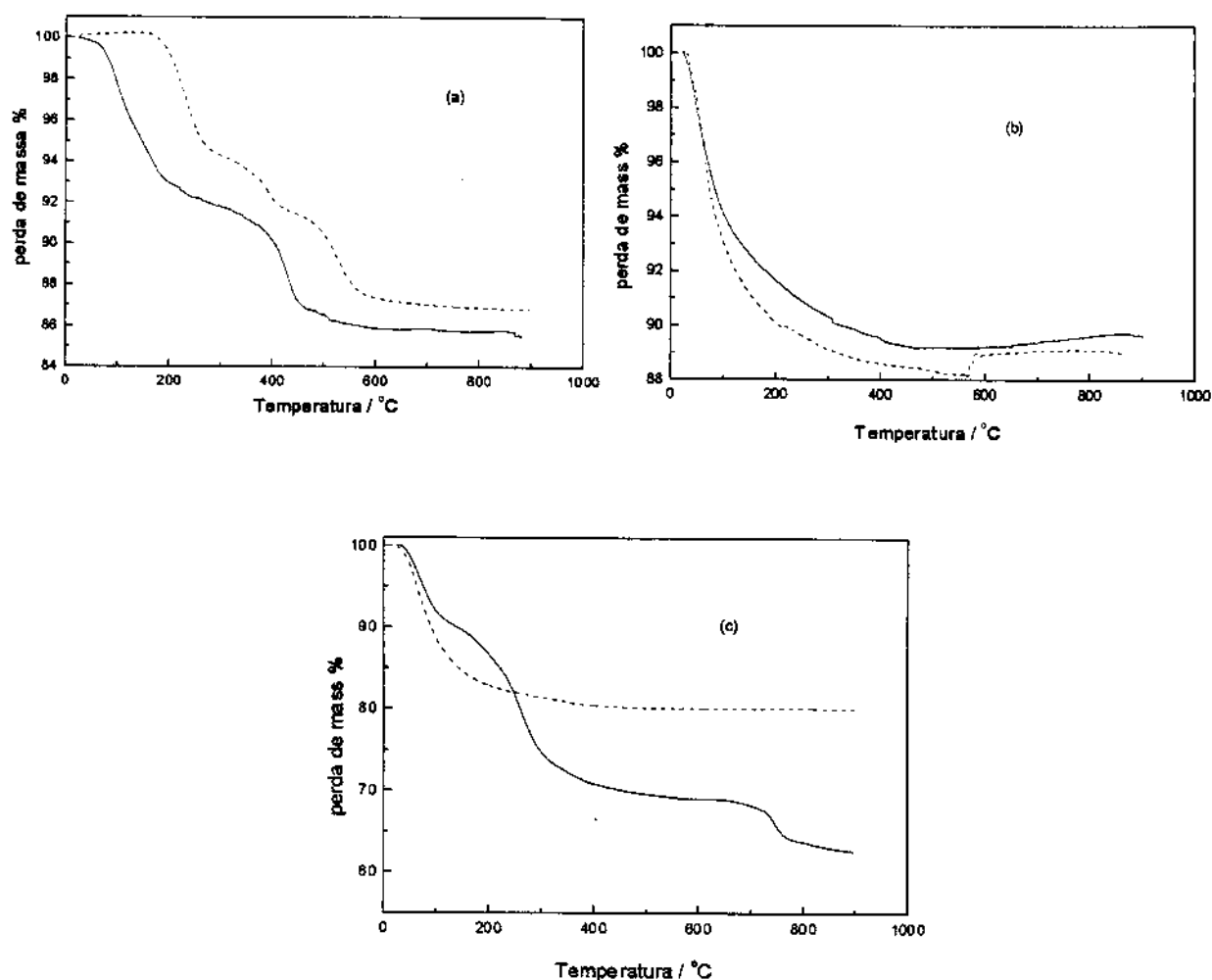


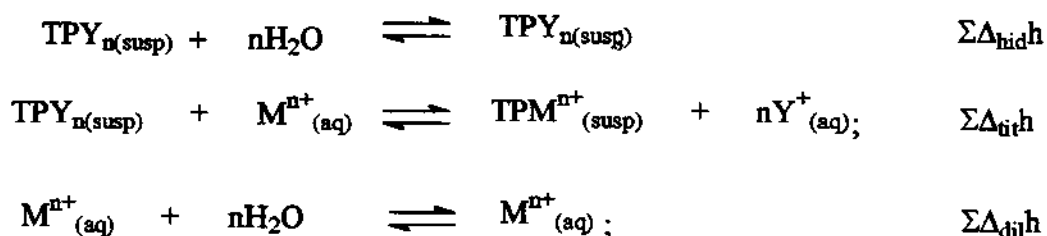
Figura 25 - Curvas termogravimétricas das trocas iônicas de bário com fosfato de titânio ácido (a), sódico (b) e modificado com butilamina (c). A curva (—) representa a matriz original e a curva (---) representa o composto trocado.

Na troca com a matriz TPH observa-se que ocorre um aumento na estabilidade térmica do composto final, devido às interações das moléculas de água fisicamente adsorvidas com o cátion trocado. Outra observação importante a ser feita, relaciona-se à etapa em que ocorre a perda de água devido à condensação dos grupos fosfatos à formação do pirofosfato, ocorrendo em duas etapas. Este fato sugere que existem regiões dentro das lamelas onde os grupos OH estão mais próximos, sendo assim, condensando a temperaturas mais baixas, enquanto, que os grupos OH que estão entre os cátions metálicos, devem condensar a temperaturas mais altas.

Na troca iônica com a matriz modificada com butilamônio, observa-se uma mudança drástica no perfil da curva do material trocado, comprovando a perda do íon butilamônio no processo de troca. A curva apresenta apenas uma única etapa de perda de massa, correspondente a saída de água de hidratação e à perda das moléculas orgânicas da matriz que não foram trocadas .

4.2.6 - Calorimetria da troca iônica

Os processos interativos que ocorrem na interface sólido/solução envolvendo as matrizes TPH, TPNa ou TPBA com cátions foram seguidos através de titulação calorimétrica, como descrito na parte experimental. Os efeitos térmicos decorrentes da reação de titulação ($\Sigma\Delta_{tit}h$), da diluição do titulante ($\Sigma\Delta_{dil}h$) e a curva resultante ($\Sigma\Delta_rh$), podem ser expressos graficamente em função do volume do titulante adicionado ao vaso calorimétrico. Para a determinação dos efeitos térmicos de todas as etapas foi proposto o ciclo termoquímico abaixo:



Com as reações do ciclo pode-se então determinar a entalpia do processo final que corresponde à reação:



Os efeitos térmicos da titulação da suspensão de 0,02038 g da matriz TPNa, com solução de cloreto de potássio 1,175 mol dm³ em água bidestilada, estão ilustrados na Figura 26.

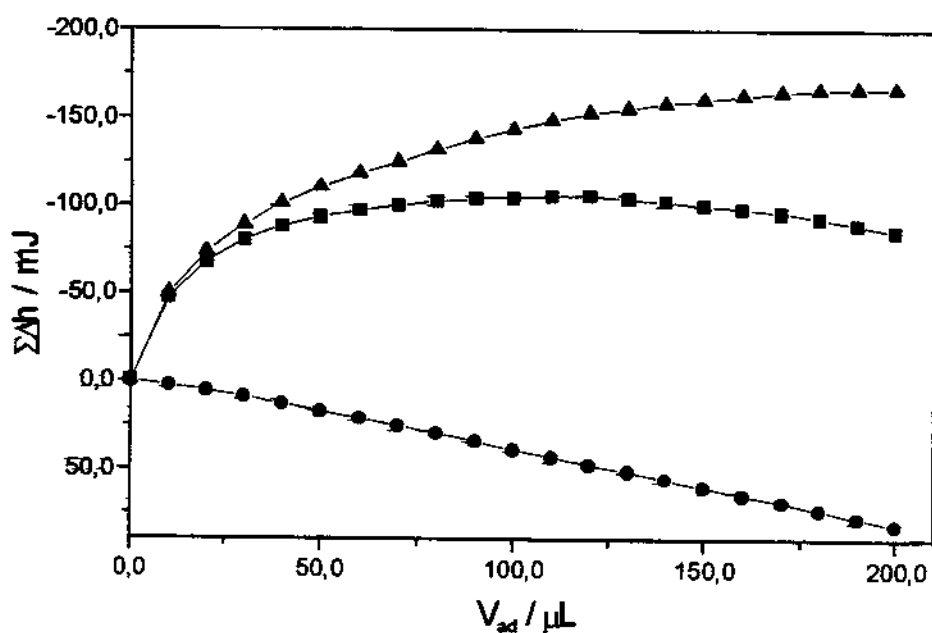


Figura 26 - Efeitos térmicos da titulação na suspensão de 0,02038 g de TPNa com cloreto de potássio 1,175 mol dm³. A curva resultante(▲) é obtida pela diferença entre a titulação (■) e a diluição (●).

As soluções dos cátions metálicos foram adicionadas às suspensões das matrizes, até que se atingisse a saturação da superfície, como evidenciado pelos patamares das curvas dos efeitos térmicos resultante ($\Sigma \Delta_r h$), em função do volume do titulante adicionado no vaso calorimétrico, como se vê, por exemplo, na Figura 27, referente ao processo de interação trocador/matriz. Neste ponto, admite-se, portanto, que a quantidade máxima de substância é acomodada em uma monocamada da superfície onde ocorre a troca.¹⁶²

A calorimetria tem-se mostrado uma excelente técnica para determinação da energética envolvendo o processo de interação sólido/solução em diferentes

materiais.^{28,60,121,122,136,137} Porém, os estudos envolvendo esta técnica no processo de troca utilizando materiais lamelares são bastante limitados na literatura.^{26-28,120-123}

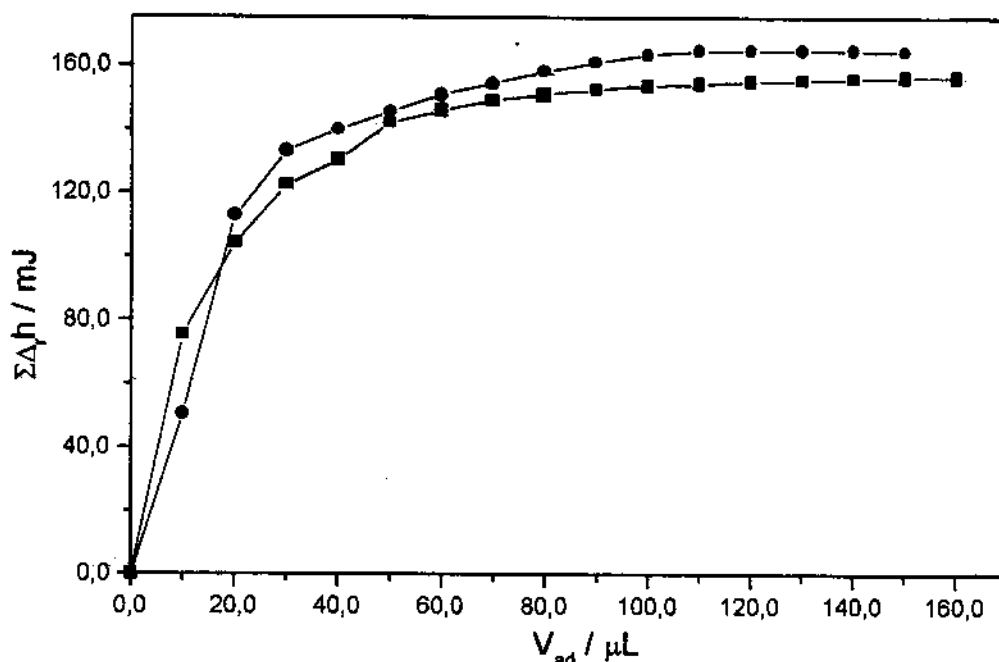


Figura 27 - Efeitos térmicos resultante em função do volume do titulante para as interações com cálcio (■) e lantânio (●) com a matriz TPNa.

Os valores entálpicos para todos os processos de troca iônica estão apresentados na Tabela 5, mostrando-se na sua maioria, como endotérmicos. Estes baixos valores endotérmicos podem estar relacionados com a contribuição direta dos valores endotérmicos de desolvatação dos cátions metálicos, ou seja, a troca iônica ocorre com a desidratação dos cátions metálicos, os quais apresentam altos valores entálpicos exotérmicos de hidratação de - 4648, - 2454, - 2166 e - 760 kJ mol⁻¹ para lantânio, cálcio, bário e potássio, respectivamente.¹⁶³ Baseando-se nestes valores verifica-se que quanto maior esta entalpia de hidratação mais endotérmica de ser a entalpia resultante. De fato, nota-se que de um modo geral o lantânio é mais endotérmico. Este comportamento é mais evidente quando ocorre a troca propriamente dita, isto é, com o sódio e o butilamônio.

Tabela 5 - Valores termodinâmicos para a troca iônica dos cloretos metálicos com as matrizes TPH, TPNa, TPBA a $298,15 \pm 0,02$ K.

Matriz	Cátion	$\Delta_{\text{mono}}H/\text{J g}^{-1}$	$\Delta_{\text{troca}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
TPH	K^+	$-0,54 \pm 0,01$	$-0,70 \pm 0,02$	$31,04 \pm 0,56$	101 ± 1
	Ba^{2+}	$0,76 \pm 0,02$	$1,51 \pm 0,09$	$18,89 \pm 0,05$	68 ± 1
	Ca^{2+}	$4,59 \pm 0,14$	$7,78 \pm 0,24$	$14,60 \pm 0,03$	75 ± 1
	La^{3+}	$0,39 \pm 0,01$	$7,00 \pm 0,13$	$33,05 \pm 0,26$	134 ± 1
TPNa	K^+	$-8,72 \pm 0,09$	$-2,88 \pm 0,03$	$22,77 \pm 0,20$	67 ± 1
	Ba^{2+}	$2,20 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,02$	$27,84 \pm 1,15$	96 ± 1
	Ca^{2+}	$8,00 \pm 0,03$	$4,76 \pm 0,03$	$24,67 \pm 0,01$	99 ± 1
	La^{3+}	$8,49 \pm 0,07$	$14,84 \pm 0,60$	$31,34 \pm 0,31$	155 ± 1
TPBA	K^+	$-16,85 \pm 0,07$	$-5,18 \pm 0,03$	$25,57 \pm 0,15$	68 ± 1
	Ba^{2+}	$-10,74 \pm 0,06$	$-4,07 \pm 0,09$	$28,33 \pm 0,74$	81 ± 1
	Ca^{2+}	$6,28 \pm 0,01$	$2,99 \pm 0,03$	$25,50 \pm 0,06$	89 ± 1
	La^3	$12,29 \pm 0,23$	$21,45 \pm 1,60$	$28,65 \pm 0,62$	168 ± 1

A troca com o íon potássio apresenta valores entálpicos exotérmicos para todas as matrizes trocadoras sendo $-0,70 \pm 0,02$; $-2,88 \pm 0,03$ e $-5,18 \pm 0,03$ kJ mol⁻¹, para TPH, TPNa e TPBA, respectivamente. Enquanto, a troca com o cálcio apresenta valores de entalpia endotérmicos, sendo: $7,78 \pm 0,24$; $4,76 \pm 0,03$; $2,99 \pm 0,03$ kJ mol⁻¹, para a mesma sequência de matrizes.

Quando analisamos o conjunto de valores de entalpia de troca, apresentados na Tabela 5 observamos que, a entalpia para o potássio torna-se mais exotérmica, enquanto, para o cálcio e bário tornam-se menos endotérmica, quando acontece o aumento da distância interlamelar da matriz. Este fato pode estar relacionado com a mobilidade que os íons apresentam quando trocados em matrizes com distâncias lamelares maiores. Porém, um comportamento contrário é observado na troca iônica dos cátions metálicos La³⁺, onde os valores de entalpia de troca tornam-se mais endotérmicos para as matrizes com maior distância interlamelar.

O aumento na endotermicidade dos valores de troca iônica para o lantânio deve estar relacionado com a carga do cátion, o qual necessita de três sítios ácidos para promover uma troca. Nos processos de troca com as matrizes modificadas, os cátions sódio e butilamônio são removidos, causando um aumento considerável no efeito endotérmico da reação.

Como já mencionamos neste trabalho, os dados entálpicos referente aos processos de troca iônica nos materiais lamelares encontrados na literatura não somente é escasso, como também de modo geral, foram obtidos via isotermas com variação de temperatura.

As entalpias de troca iônica de potássio, cézio e rubídio, realizada por variação de temperatura com α -fosfato de zircônio mostraram valores exotérmicos, sendo encontrado $-10,5$; $-14,2$ e $-9,2$ kJ mol⁻¹, para esta sequência de cátion.²⁴

Os dados de entalpia com relação à troca de metais alcalinos e alcalinos terrosos com fosfato de titânio são encontrados apenas para a forma gama, o qual apresenta distância interlamelar maior que o mesmo fosfato na forma alfa. As trocas foram realizadas com os cátions bário, estrôncio, lítio e potássio, utilizando método de variação de temperatura, os quais exibiram valores de entalpias de $30,0$; $9,3$; $7,8$ e $-4,4$ kJ mol⁻¹, respectivamente.^{30,40,42,117} Com esta matriz, também foi obtida a entalpia de

troca com metais de transição cobalto e cobre, utilizando o mesmo método de variação de temperatura, cujos valores entálpicos foram de 42,7 e 35,5 kJ mol⁻¹, respectivamente.^{39,119}

Dados referentes à energética de troca iônica determinado por calorimetria envolvendo α -fosfato de zircônio com metais rubídio e sódio apresentam os valores entálpicos -13,8 e -28,9 kJ mol⁻¹, respectivamente.^{122,123}

O fosfato de titânio na forma alfa também recebeu um tratamento a respeito da termodinâmica da troca iônica entre os seus prótons e metais de transição cobre e zinco na forma de acetato, cloreto e nitratos, utilizando o método microcalorimétrico. Os valores de entalpias encontrados mostraram-se em sua maioria, endotérmicos e baixos, tendo como extremos os valores de -12,3 e 8,6 kJ mol⁻¹, na troca de nitrato e cloreto de zinco, respectivamente.²⁸

Em resumo, o estudo termodinâmico por calorimetria dos processos de troca iônica nos fosfatos modificados com sódio e butilamônio, foi realizado apenas com os cátions aqui apresentados e recentemente com os cátions de transição cobre e zinco.²⁶⁻²⁸

A comparação entre os valores da literatura para o potássio e bário torna-se difícil, em virtude das diferenças no tipo da matriz, como também na técnica utilizada, pois os valores da literatura foram determinados através de variação de temperatura, enquanto que, em nosso trabalho, utilizamos a técnica microcalorimétrica.

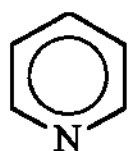
Os valores de energia livre de Gibbs aqui encontradas via calorimetria apresentam valores negativos para todos os sistemas, indicando que as reações são de natureza espontânea. Quando comparamos estes valores, com os obtidos através das isotermas de concentração, apresentados na Tabela 4, observamos que eles são da mesma ordem de grandeza, embora apresentando uma pequena flutuação. Esta diferença foi anteriormente observada na troca iônica com os fosfatos na forma ácida, modificados e amorfo.^{28,120}

Os valores entrópicos apresentados na Tabela 5 também são consistentes com o favorecimento das reações. Este comportamento está relacionado ao fato de que durante o processo de troca, o cátion metálico perde moléculas de água de hidratação para o meio em que acontece a troca. Esta transferência de moléculas de água da

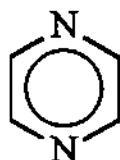
esfera de hidratação promove a desorganização do sistema, consequentemente neste processo deve favorecer um aumento de entropia como refletem os valores.^{28,60,122,164}

4.3 - Intercalação de aminas em fosfato ácido de titânio

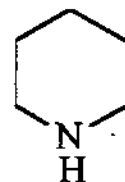
4.3.1 São representadas abaixo, as estruturas das aminas utilizadas nos processos de intercalação.



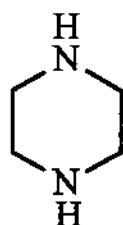
piridina



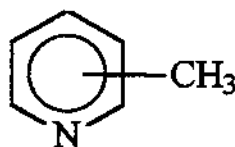
pirazina



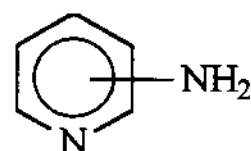
piperidina



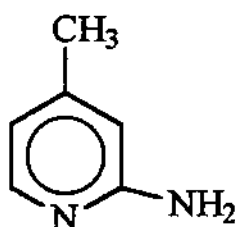
piperazina



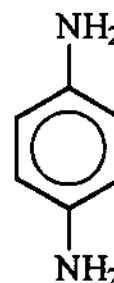
picolinas



aminopiridinas



2-amino-4-metilpiridina



1,4-fenilenodiamina

4.3.2 - Isoterma de tempo para a intercalação

Este tipo de experimento foi realizado com a finalidade de determinar o tempo necessário que o processo de intercalação demora para atingir o patamar de saturação máxima.

A Figura 28 ilustra os dados obtidos para a piridina e picolinas. Foram obtidas as isotermas do número de moles fixo (n_f) das aminas em função da variação de tempo entre 30 min a 24 h, com concentração fixa da ordem de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ da amina. Analisando-se as isotermas, verifica-se que o tempo ótimo para a saturação da isoterma de concentração é de 10 h para a piridina e 2-picolina, enquanto que este tempo diminui para 8 h para 3-picolina e 4-picolina.

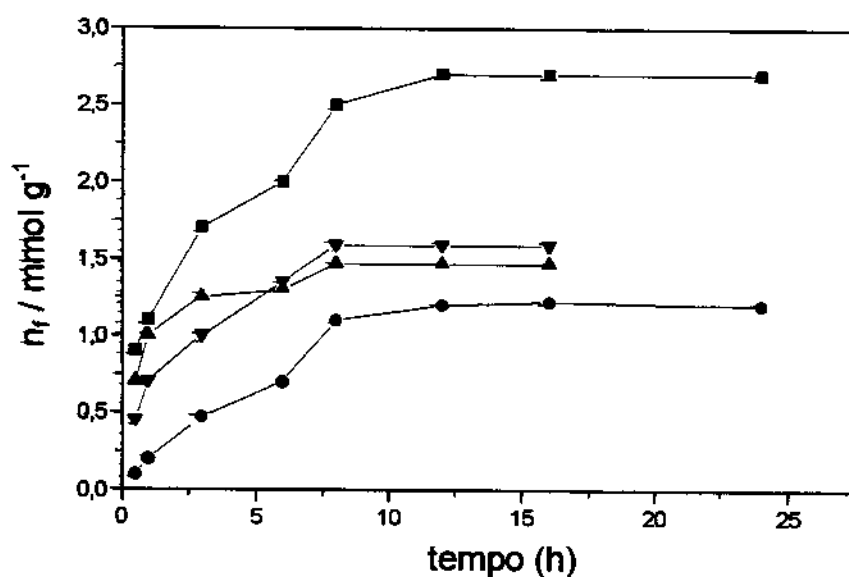


Figura 28 - Isoterma com variação de tempo para a intercalação de py ($\blacksquare$), α -pic ($\bullet$), β -pic ($\blacktriangle$) e γ -pic ($\blacktriangledown$) na matriz α -hidrogenofosfato de titânio.

4.3.3 - Isoterma de concentração

Como as isotermas de tempo apresentaram patamar de saturação máximo entre 8 e 10 h para as aminas utilizadas, consideramos 12 h como sendo um tempo apropriado para atingir melhor o equilíbrio na intercalação de todas as aminas.

As Figuras 29 e 30 mostram as isotermas de intercalação para todas as aminas intercaladas. Como observação geral, a quantidade de aminas intercaladas ficou abaixo da capacidade de troca da matriz que é $7,76 \text{ mmol g}^{-1}$. Embora, uma intercalação mais efetiva poderia ter sido obtida com modificações das condições experimentais, conforme proposto em alguns sistemas.^{30,75,156} Podemos observar também, que esta matriz apresenta uma boa seletividade com as aminas piperidina e 4-aminopiridina, atingindo um máximo de saturação à concentração relativamente baixa. Entretanto, as outras aminas intercaladas apresentam um comportamento diferente, atingindo a saturação em concentrações mais altas e o número de moles (n_i) não ultrapassam $3,50 \text{ mmol g}^{-1}$. Uma exceção nota-se com a 2-amino-4-metilpiridina que chega a atingir um máximo de $4,52 \text{ mmol g}^{-1}$.

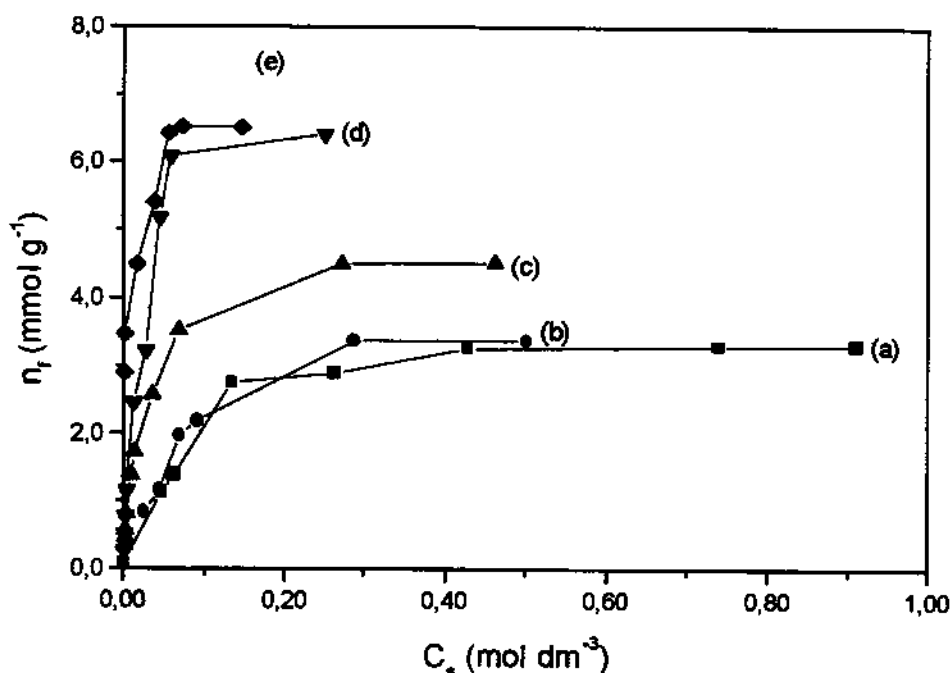


Figura 29 - Isotermas de concentração da intercalação das aminas py (a), 3-amp (b), ammp (c), 4-amp (d) e pipe (e) em α -hidrogenofosfato de titânio.

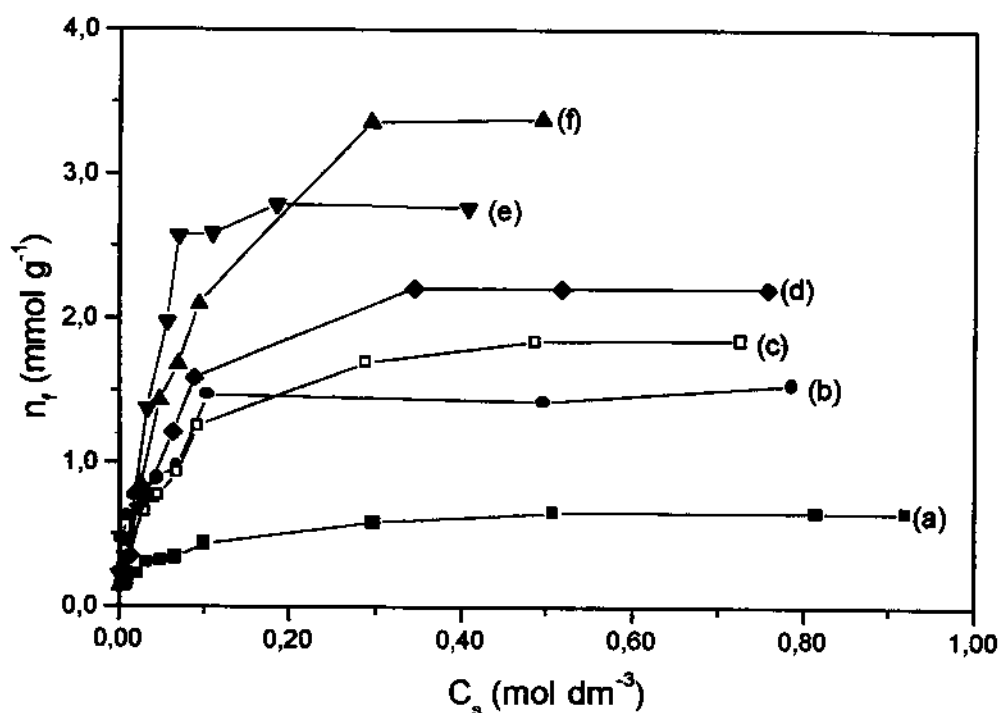


Figura 30 - Isotermas de concentração da intercalação das aminas pz (a), α -pic (b), β -pic (c), γ -pic (d), ppz (e) e 2-amp (f) em α -hidrogenofosfato de titânio.

Os comportamentos apresentados por ambas as aminas, piperidina e 4-aminopiridina devem estar relacionados com os elevados valores de pKa 11,1 e 9,2, respectivamente, sendo consideradas, portanto como bases fortes. Embora, este mesmo comportamento não seja observado com a piperazina, que apresenta valor de pKa semelhante que é 9,83. Um comportamento extremo é observado com a base muito fraca pirazina, apresentando baixo valor de pKa 0,7 e consequentemente baixo número de moles fixos. Os comportamentos das demais aminas são semelhantes, tanto em número de moles fixos, como em basicidade. Um comportamento interessante foi observado com relação ao grupo das picolinas em relação à piridina. Podemos observar a influência da posição do grupo metil na quantidade intercalada, ou seja, o efeito estérico provocado pelo grupo metil no nitrogênio aromático durante a interação hospede/hospedeiro. Como esperado, a diminuição do efeito estérico induz um aumento na quantidade intercalada. Este fato pode ser ilustrado pelos valores de

2,21 e 1,54 mmol g⁻¹, para a intercalação de γ -pic e α -pic apresentando os extremos de efeitos estéricos, isto é, a posição alfa provoca um maior efeito estérico, enquanto, a posição gama a de menor efeito estérico, além de provocar maior efeito indutivo no anel aromático. Uma melhor avaliação destes dados de intercalação pode ser observado na Tabela 6, onde estão listados os valores de basicidade da amina em termos de pKa, a distância interlamelar do composto intercalado e os respectivos números de moles fixos (n_f).

Tabela 6 - Número de moles fixos (n_f) das moléculas intercaladas (m_{inter}), os respectivos valores de pKa e as distâncias interlamelares (d), em relação a matriz TPH que possui d = 760 pm.

m_{inter}	n_f (mmol g ⁻¹)	pKa	d (pm)
Py	3,30	5,17	1802
Pz	0,65	0,70	760
Pipe	6,52	11,12	1660
Ppz	2,77	9,83	1060
α -pic	1,54	5,97	1147
β -pic	1,85	5,68	1118
γ -pic	2,21	6,02	1318
2-amp	3,37	6,78	1338
3-amp	3,37	6,06	1177
4-amp	6,41	9,17	1262
Amp	4,52	6,71	1577
Phed	2,12	2,67	1338

Observando os valores nota-se uma tendência de comportamento entre os parâmetros de pKa e número de moles fixos, estes valores conduzem a uma linearidade, apesar do comportamento aleatório para o grupo das picolinas e piperazina. A relação entre basicidade e número de moles fixos pode ser melhor observada na Figura 31. Caso contrário, foi observado entre os parâmetros de número de moles fixos e distância interlamelar apresentado na Figura 32, onde nenhuma tendência de comportamento foi observado. Um comportamento semelhante foi também observado com α -fosfato de zircônio com algumas destas aminas.⁶¹ Estes tipos de correlações são importantes para inferir certas propriedades de moléculas em uma dada sequência, como já foi observado para mono e diaminas com hidrogenofosfato de titânio e com monoaminas com hidrogenosulfato de ferro.^{60,72,165}

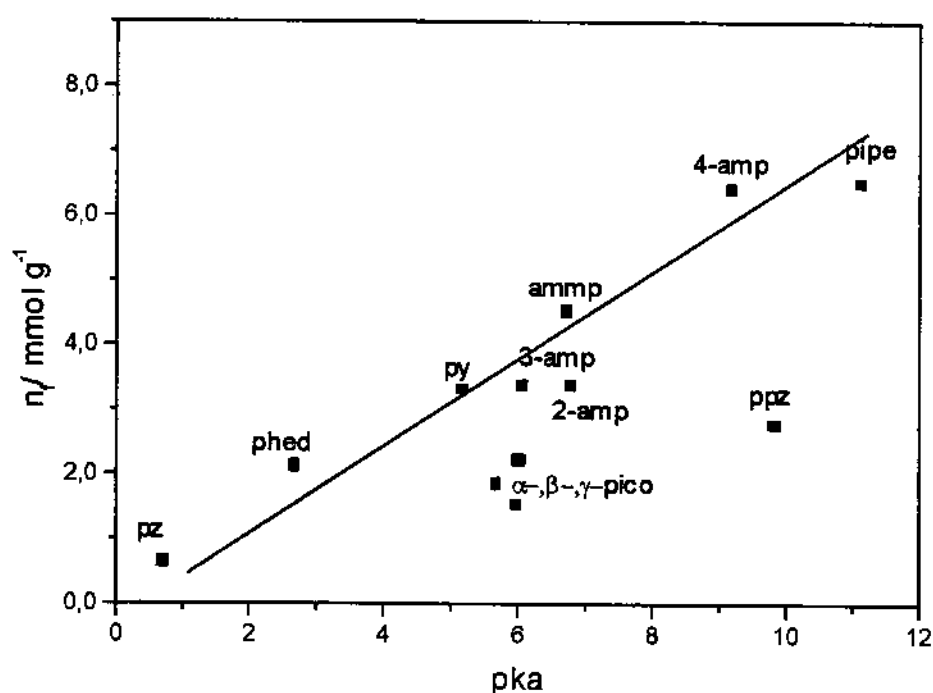


Figura 31 - Correlação entre número de moles fixos e pKa das aminas intercaladas.

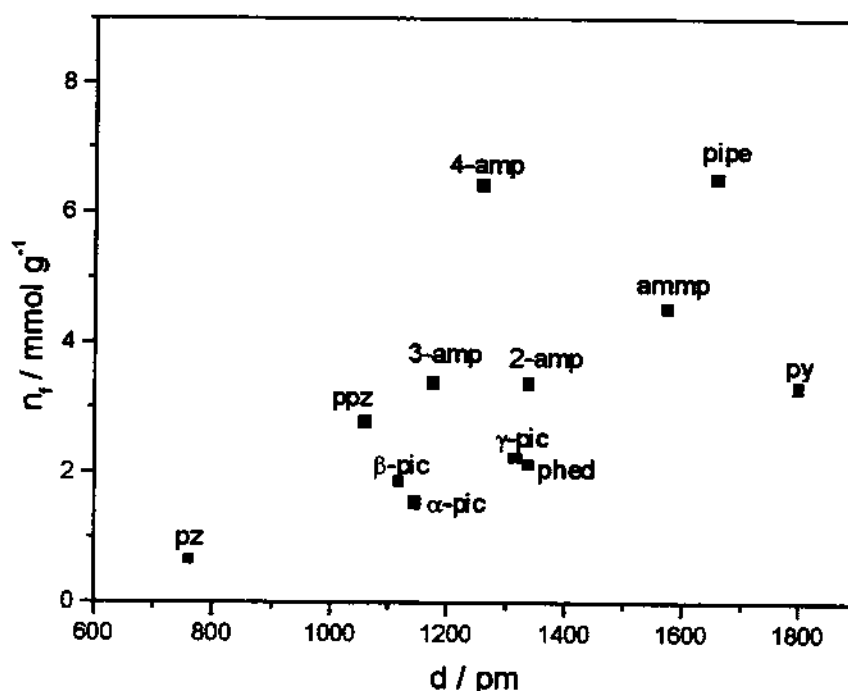


Figura 32 - Correlação entre o número de moles fixos e distância interlamelar do material intercalado.

4.3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho

Como esperado, o espectro de infravermelho do material intercalado mostra mudanças significativas para todos os intercalantes na região do modo vibracional correspondendo ao grupo P-OH, indicando que as amina interagem fortemente com o próton livre deste grupamento, e consequentemente, aparecendo as bandas características das espécies protonadas. A banda correspondente¹⁵⁴ ao grupo P-OH é claramente observada em 1250 cm⁻¹ em quase todos os espectros, evidenciando assim, a saturação parcial da amina, como mostra a Figura 33.

O espectro de infravermelho do hidrogenofosfato de titânio mostra bandas em 3595 e 3510 cm⁻¹, devido aos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico da água localizada no interior da lamela.^{1,64} Entretanto, estas bandas diminuem de intensidade com o aumento da intercalação, desaparecendo quando a

intercalação for completa, como mostrado na Figura 33.

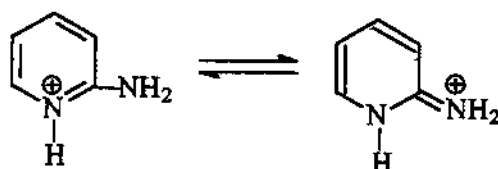
A piridina intercalada como mostrada na Figura 33d apresenta bandas características^{64,166,167} em 1640 e 1480 cm^{-1} , que são atribuídas aos modos vibracionais do estiramento do anel. A banda fraca observada em 1538 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional do mesmo cátion, característica de moléculas de piridina quando interagem com sítios ácidos de Brønsted. Na pirazina estas bandas estão deslocadas para 1605, 1580 e 1485 cm^{-1} , correspondendo aos modos vibracionais de estiramento do anel, como apresentada na Figura 33g.

As picolinas intercaladas apresentam bandas características, mostrando que a interação também ocorre com protonação no nitrogênio do anel aromático, caracterizado pelo aparecimento das bandas em 1538, 1550 e 1506 cm^{-1} , para as moléculas de α -, β - e γ -pic, respectivamente. Outras bandas observadas em 1634, 1635 e 1641 cm^{-1} são atribuídas ao modo vibracional do estiramento do anel, para a mesma sequência.

A piperidina e a piperazina apresentadas na Figura 33e e 33f mostram bandas de protonação do nitrogênio do anel em 1563 e 1582 cm^{-1} , referentes à deformação do grupamento NH_2^+ , respectivamente.

Os espectros na região do infravermelho para as aminas 2-, 4-aminopiridina e 2-amino-4-metilpiridina mostram bandas que podem ser atribuídas^{167,168} ao estiramento exocíclico $\text{C}=\text{N}^+$ e aos modos vibracionais íon piridínio. Para a 2-amp e 4-amp estas bandas aparecem em 1623 e 1551 cm^{-1} , em 1636 e 1581 cm^{-1} e para ammp em 1631 e 1538 cm^{-1} . Estas aminas apresentam outras bandas características da protonação no nitrogênio do anel, em 1482, 1531 e 1486 cm^{-1} , para 2-e 4-amp e 2-amino-4-metilpiridínio, respectivamente.

Observa-se também a banda característica do grupamento NH_2^+ em 1670, 1655 e 1664 cm^{-1} para 2- e 4-aminopiridínio e 2-amino-4-metilpiridínio, respectivamente, mostrando que na forma protonada ocorre o equilíbrio tautomerico,^{167,168} como mostra a figura abaixo.



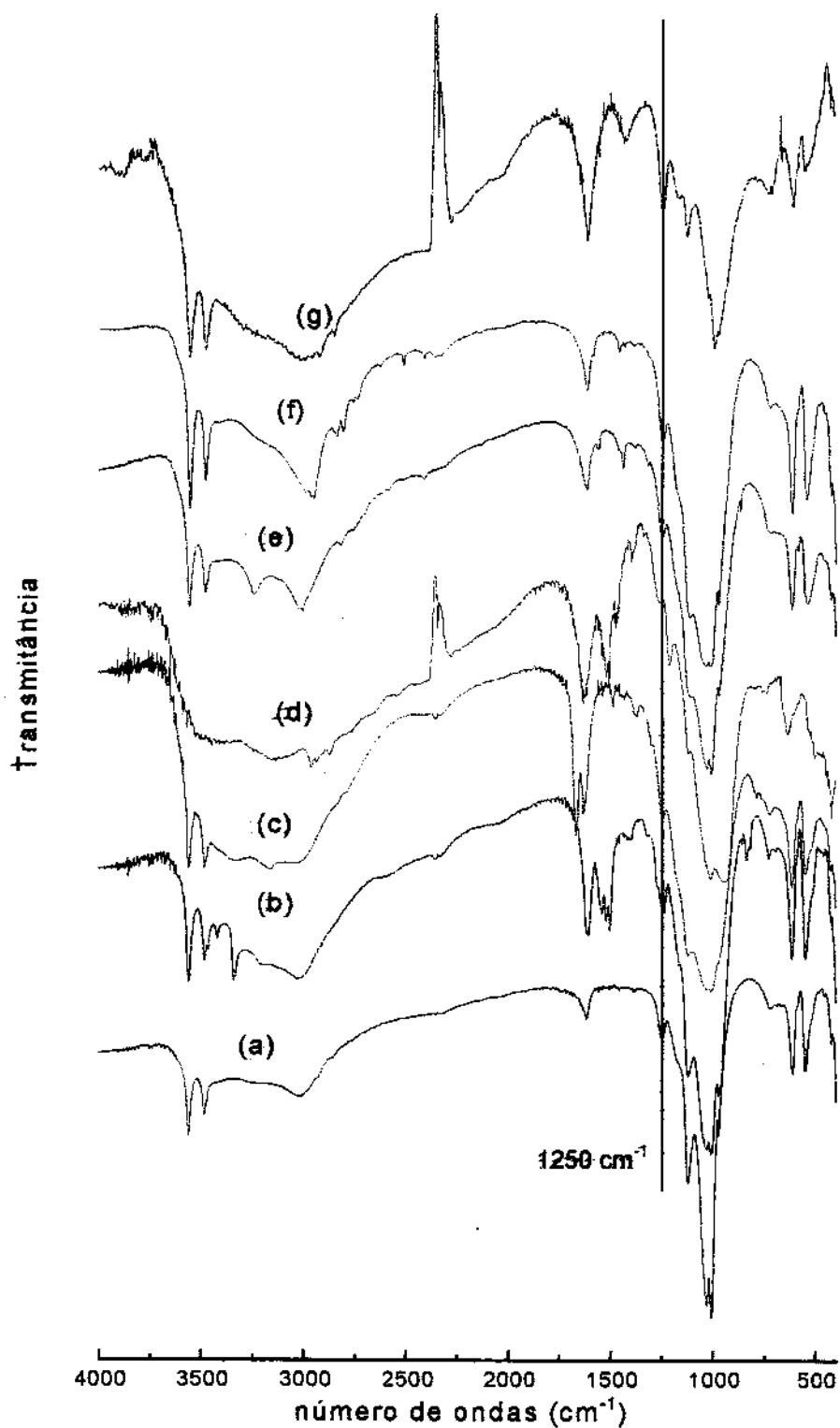


Figura 33 - Espectros na região do infravermelho da matriz TPH (a) e das aminas intercaladas, phed (b), ammp (c), py (d), pipe (e), ppz (f) e pz (g).

O espectro na região do infravermelho para 3-aminopiridina apresenta bandas^{167,168} em 1637 e 1328 cm^{-1} , referentes ao grupamento NH_2 e outras duas bandas em 1560 e 1487 cm^{-1} , referentes a protonação do nitrogênio do anel aromático. A ausência da banda referente ao grupamento NH_2^+ no espectro da 3-amp deve-se ao fato desta amina não sofrer tautomerismo.

O espectro da 1,4-fenilenodiamina apresentada na Figura 33b mostra bandas¹⁶⁷ em 1540, 1513 e 1398 cm^{-1} , referentes às deformações do grupamento NH_3^+ , e outra banda em 1614 cm^{-1} , que pode ser atribuída tanto à deformação angular do P-OH, como à deformação do grupamento NH_2 . Entretanto, não foi observada banda em 1328 cm^{-1} , que poderia confirmar o grupamento NH_2 , mas, a região de estiramento deste grupo entre 3400-3250 cm^{-1} é mascarada pelas vibrações de estiramento da ligação OH.

Sendo assim, o processo de intercalação destas aminas em TPH, pode ser interpretado como reações ácido-base, envolvendo a matriz ácida lamelar $\text{O}_3\text{P-OH}$ com as moléculas hóspedes básicas, caracterizando as interações típicas de base de Brønsted.^{34,64}

4.3.5 - Difração de raios-x nos materiais intercalados

As características gerais associadas com a interação envolvendo moléculas de aminas em fosfatos cristalinos, deve é claro, envolver a neutralização do centro ácido da matriz através do centro básico da amina na cavidade da lamela, numa típica reação ácido-base de Brønsted.⁴ Consequentemente, este processo pode provocar um aumento na distância de interlamelar, necessário para acomodar a molécula de amina no espaço livre da cavidade.⁴

Os difratogramas de raios-x apresentados nas Figura 34 mostram que o processo de intercalação ocorreu com aumento na distância interlamelar do material. A única exceção é a pirazina, para a qual não se observa alteração da distância interlamelar. Este resultado sugere que a protonação ocorre apenas com os hidrogenofosfatos da superfície, ou seja, não ocorre protonação no interior da lamela e consequentemente nenhuma modificação na distância interlamelar. Embora, uma

quantidade maior de amina poderia ser intercalada, modificando como já comentado, a metodologia experimental.

A intercalação de moléculas com baixa basicidade, como a pirazina, pirazol, ou hexametenotetramina, necessitam que a matriz apresente uma distância interlamelar maior antes do início do processo.⁴ Alguns estudos realizados na tentativa de intercalar diretamente estas aminas em fosfatos lamelares não foram satisfatório, só ocorrendo com tratamento prévio com etanol, o qual provoca um aumento prévio na distância interlamelar.^{69,87} Outro método utilizado para promover a intercalação destas aminas, foi a utilização do processo *in situ*, ou seja, a intercalação ocorre simultaneamente no próprio processo de síntese da matriz.⁶¹

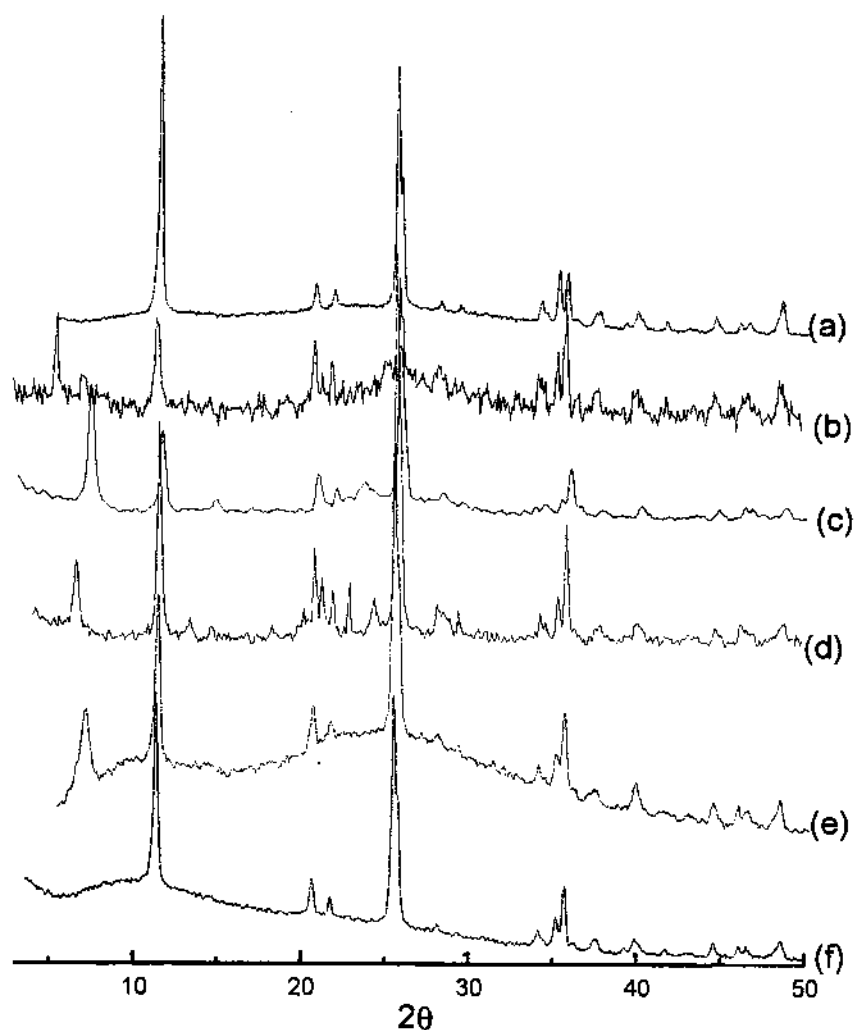


Figura 34 - Difrátogramas de raios-x da matriz TPH (a) e materiais intercalados com ammp (b), 3-amp (c), phed (d), α -pic (e) e pz (f).

Observamos nos difratogramas de raios-x, a coexistência do pico característico da distância interlamelar da matriz, localizado em $2\theta = 11,6^\circ$. A coexistência deste pico indica que o processo de intercalação ocorrido foi incompleto, como ilustrado esquematicamente na Figura 35. Comportamento semelhante foi observado na intercalação de aminas cíclicas em α -fosfato de háfnio⁷⁷ e na intercalação de n-alquilaminas em α -hidrogenofosfato de titânio,⁵⁷ no qual o pico referente à distância interlamelar da matriz pura permanece no material intercalado.



Figura 35 - Representação do processo incompleto de intercalação, onde no interior da lamela existem os grupos remanescentes -OH e aqueles que interagiram com as aminas $-O^-NH^+$.

A intercalação da molécula de piridina provocou uma brusca variação na distância interlamelar da matriz de $\Delta d = 1040$ pm, ou seja, passando de 760 pm para 1800 pm. Entretanto, estudos realizados com esta amina em fosfatos lamelares, inclusive fosfato de titânio, mostram que a distância interlamelar do material intercalado aumenta para 1090 pm, em total desacordo com nossos resultados.^{4,62,64} Sendo assim, utilizamos a difração de raios-x para acompanhar a variação da distância interlamelar em cada ponto da isoterma de concentração da piridina.

A variação da distância interlamelar em cada ponto da isoterma pode ser observada na Figura 36. Os difratogramas demonstram claramente a formação de diferentes distâncias interlamelares com o aumento do número de moles adicionados.

Ao adicionar 1,20 e 2,25 mmol de piridina na matriz, observamos a formação de um único pico em $2\theta = 8,1^\circ$, correspondendo à distância interlamelar de 1090 pm, ou seja, que corresponde à distância interlamelar citada na literatura.^{61,169} Entretanto, não se observa patamar de saturação na isoterma de concentração. Uma nova fase é

formada quando adicionamos 3,75 mmol de piridina, no qual é confirmada pela presença de um pico de difração em $2\theta = 4,9^\circ$, correspondendo à distância interlamelar de 1800 pm, embora coexistam as fases da matriz original e a fase de 1090 pm. O patamar de saturação só é observado quando adicionamos 15,0 mmol de piridina. Neste ponto forma-se apenas o pico referente à distância interlamelar de 1800 pm, confirmando assim, a completa saturação de piridina no espaço interlamelar.

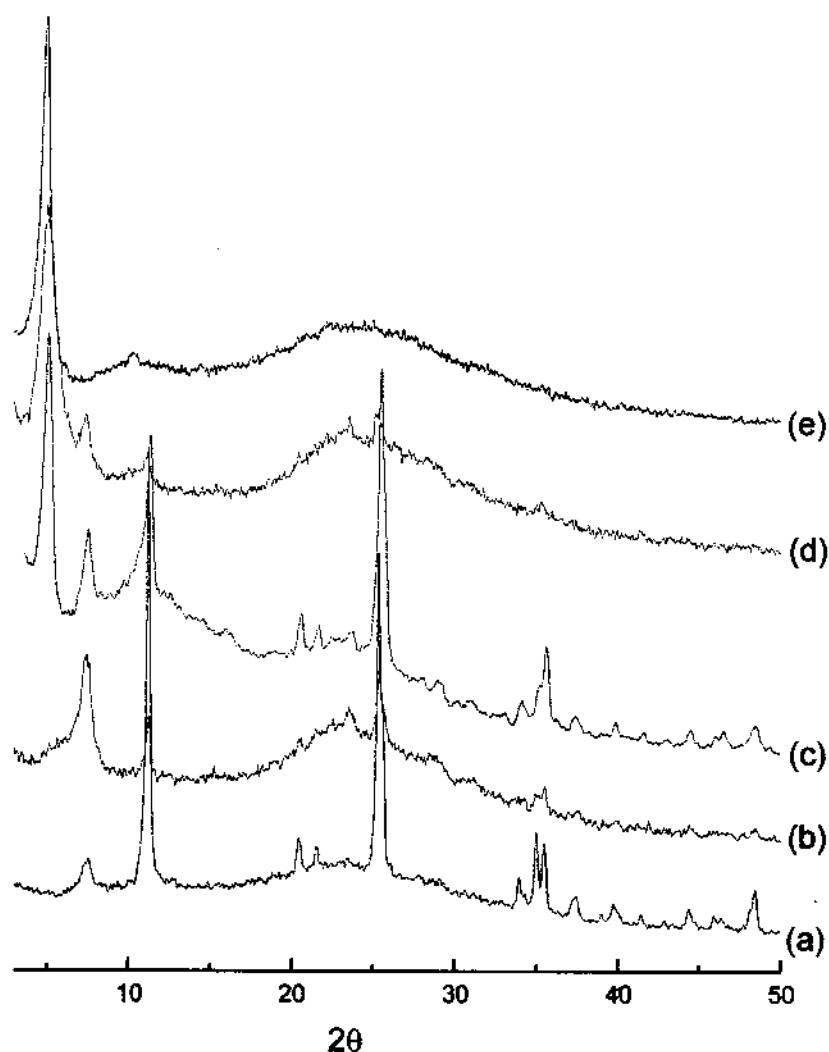


Figura 36 - Difrátogramas de raios-x do material intercalado com piridina. Quantidades de milimoles adicionada: 1,20 (a), 2,25 (b), 3,75 (c), 6,75 (d) e 15,0 (e).

A mudança na conformação das moléculas de piridina com o aumento na quantidade intercalada, é um fator interessante para o entendimento do mecanismo de intercalação. Deste modo, estes resultados sugerem diferentes orientações para a molécula de piridina inserida no espaço interlamelar. As primeiras moléculas inseridas entrariam em posições paralelas ao plano da matriz, enquanto que na saturação, as moléculas promovem uma reorganização, adotando posições perpendiculares em relação ao plano inorgânico formado pela estrutura da matriz. Nestas condições as moléculas de piridina interagem com as lamelas adjacentes, dentro de cada cavidade lamelar.

A série de resultados obtidos nos difratogramas de raios x sugerem diferentes orientações para as moléculas inseridas, como ilustrado na Figura 37. O arranjo das aminas dentro das lamelas pode ser proposto considerando a relação entre a expansão interlamelar e o tamanho da molécula.¹⁷⁰ Neste caso, para o esclarecimento desta proposta, lembramos que a intercalação promove uma expansão líquida de 390; 360; 560 e 1040 pm para α - β -, γ -pic e py, respectivamente.

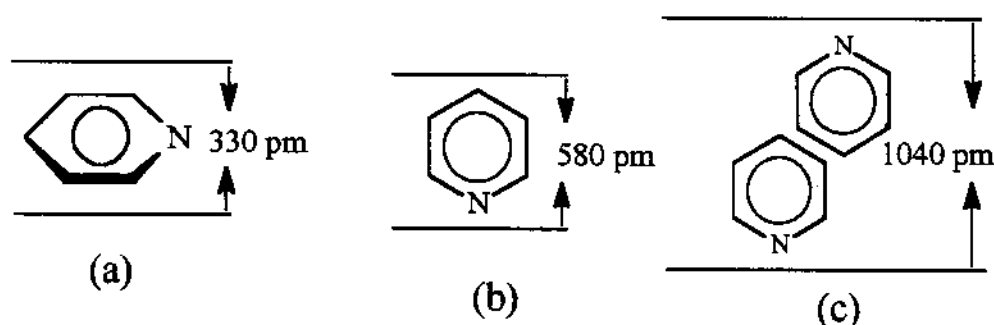


Figura 37 - Molécula de piridina ou picolina inserida nas lamelas do fosfato de titânio.

Tamanho da molécula nas posições: paralela (a) e perpendicular (b). A orientação proposta para a molécula de piridina na lamela inorgânica (c).

Os estudos com piridina e outras aminas aromáticas, incluindo as picolinas, sugerem que estas moléculas apresentam tamanho de 330 e 580 pm quando estão nas posições paralelas e perpendiculares em relação ao plano da camada inorgânica, como mostrada na Figura 37a e 37b, respectivamente.¹⁷¹ Os valores experimentais observados para α - e β -pic sugerem que estas moléculas estão orientadas

paralelamente na cavidade interlamelar, contrastando com a posição perpendicular apresentada pela γ -pic. Por outro lado, a piridina interage inicialmente paralelamente ao plano, como mostrado na Figura 37a e na saturação assume uma posição perpendicular, com mostra a Figura 37c. Nesta última orientação as moléculas ligam-se perpendicularmente dentro da lamela, formando uma bicamada, o que justifica o alto valor de expansão.

Por outro lado, quando a molécula de piridina apresenta o grupo substituinte amino, diferentes orientações são observadas dependendo da posição do mesmo no anel. Diferentes tamanhos foram propostos,⁶² sendo que, numa posição inclinada a molécula apresenta tamanho de 558 pm, enquanto a posição perpendicular apresenta tamanhos de 392 ou 462 pm, dependendo da posição do grupo amino em posição α , β ou γ , conforme ilustra a Figura 38a a 38c, respectivamente.

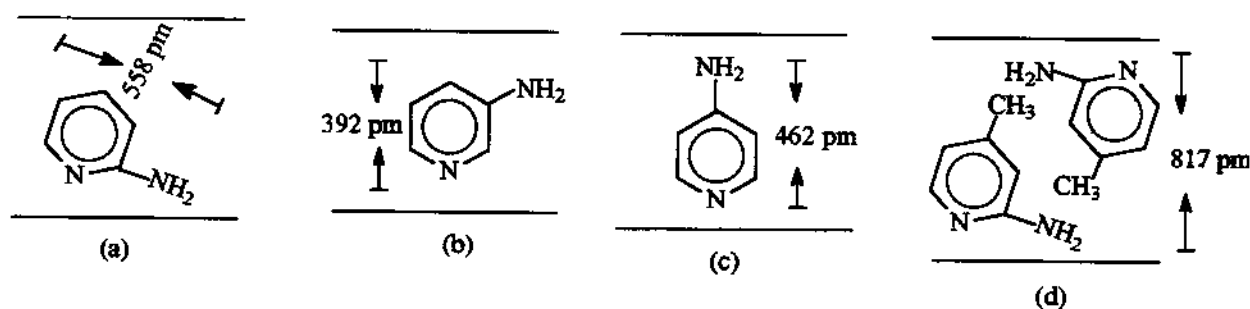


Figura 38 - Tamanho das moléculas de aminopiridina nas posições: inclinada (a) e perpendicular (b e c). A expansão proposta para a molécula de 2-amino-4-metilpiridina na lamela inorgânica (c).

As variações nas distâncias lamelares de $\Delta d = 578$, 417, 502 e 817 pm para as aminas 2-, 3- e 4-amp e ammp, associado com as informações de que a interação ocorre exclusivamente entre o nitrogênio do anel aromático e o centro ácido do grupo fosfato, nos fornece subsídios para propor diferentes orientações.

O valor de Δd observado para a 2-amp é consistente com a orientação proposta na Figura 38a, ou seja, esta amina assume uma posição inclinada em relação à lamela inorgânica. Esta disposição pode ser entendida como uma resultante do efeito estérico do grupo amino na posição orto do anel. Este mesmo efeito é observado com 2-amino-

4-metilpiridina, que apresenta uma expansão líquida de 817 pm, sugerindo a mesma posição inclinada da 2-aminopiridina, embora, orientando-se paralelas entre si, ou seja, de forma bilamelar, sendo semelhante ao composto intercalado com anilina,¹⁷² como mostra a Figura 38d. Comportamento semelhante foi observado na intercalação da 2-aminopiridina em α -fosfato de zircônio.⁶²

O efeito estérico resultante da posição do grupo amino no anel aromático diminui quando o grupo substituinte passa para as posições meta e para. Sendo assim, 3- e 4-aminopiridina poderiam até dispor em posições perpendiculares ou paralelas ao plano inorgânico. Como as expansões líquidas observadas são de 417 e 502 pm, estes valores sugerem as posições propostas nas Figuras 38b e 38c, ou seja, assumindo uma posição perpendicular ao plano inorgânico.

4.3.6 - Termogravimetria dos compostos intercalados

Para todos os compostos intercalados, as curvas termogravimétricas apresentam três estágios bem definidos de perda de massa, enquanto que a curva termogravimétrica da matriz apresenta apenas dois, como mostrado na Figura 39. O primeiro estágio de perda ocorre entre 30 a 100°C, refere-se à perda de água de hidratação. O segundo estágio inicia-se em 100°C, referente à saída da parte orgânica e a temperatura final depende do intercalante. Para as picolinas, piperidina e piperazina a temperatura final da decomposição é 400°C, enquanto que para a piridina e 2-, 3- e 4-aminopirinas esta temperatura é 550°C. Portanto, podemos concluir que estas últimas moléculas estão mais fortemente ligadas à lamela, dificultando assim sua saída e posterior reorganização dos grupos fosfatos a pirofosfato. A terceira etapa de perda de massa é referente à saída de água provocada pela reorganização dos grupos fosfatos para formação do pirofosfato, sendo assim, depende do grupo amino intercalado.

O comportamento térmico apresentado pela matriz intercalada com 2-amino-4-metilpiridina e 1,4-fenilenodiamina é totalmente diferente daqueles apresentados pelas

outras aminas intercaladas, como podemos observar na Figura 39. Observamos que os diferentes estágios de perda de massa ocorrem com sobreposição, tornando difícil estabelecer os estágios de decomposição e conseqüentemente, quantificar as diferentes perdas. A decomposição ocorreu na faixa de temperatura entre 30 e 980 °C com 40,0 e 29,0 % de perda de massa para 2-amino-4-metilpiridina e 1,4-fenilenodiamina, respectivamente, correspondendo à decomposição da parte orgânica e água. A hipótese da existência de água na matriz intercalada surgiu em função dos dados da espectroscopia na região do infravermelho. Embora, seja difícil de estimar a quantidade de água existente na matriz, devido à sobreposição dos estágios de decomposição.

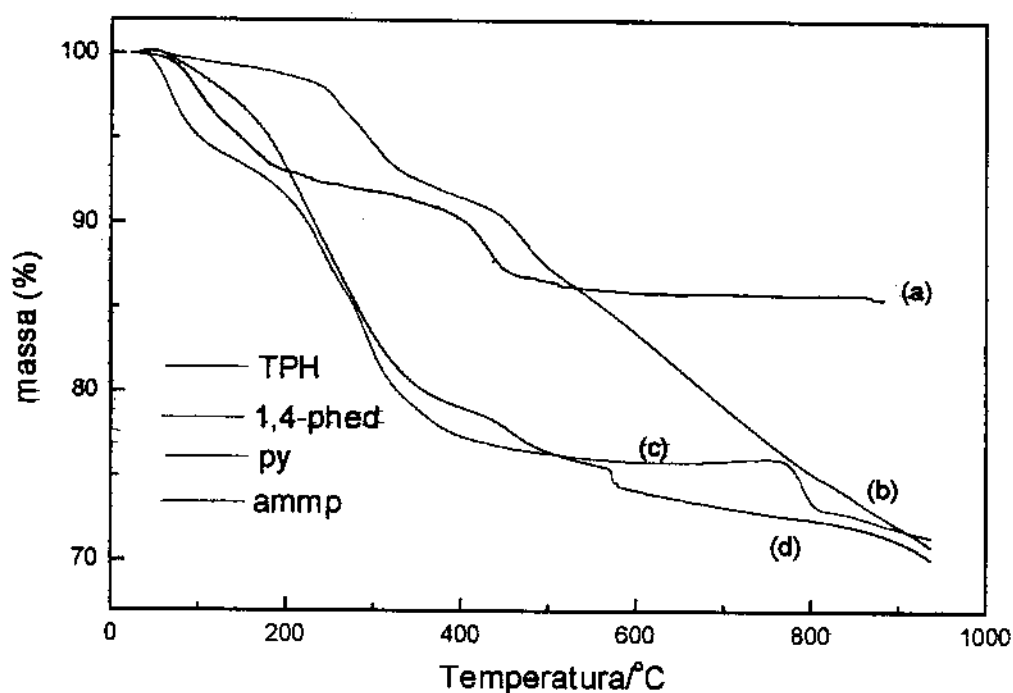


Figura 39 - Curvas termogravimétricas da matriz TPH (a) e dos materiais intercalados com phed (b), py (c) e ammp (d).

A quantidade de moléculas orgânicas intercaladas foi determinada a partir dos dados de titulação e comparados com o observado na termogravimetria, apresentados

na Tabela 7. As quantidades obtidas por termogravimetria apresentam valores menores quando comparados com obtidos na titulação. Esta diferença pode ser atribuída à possível adsorção das aminas na superfície da matriz. Sendo assim, a quantificação por titulação pode ser mascarada, enquanto que, na análise por termogravimetria, o material modificado foi lavado suficientemente, com o intuito de retirar todas as moléculas adsorvidas na superfície.

Tabela 7 - Quantidades de mol de amina por mol de α -hidrogenofosfato de titânio, obtidos por titulação (X_{titu}) e termogravimetria (X_{Term}) e Y a quantidade de moles de água, para a fórmula geral $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{amina} \cdot Y\text{H}_2\text{O}$.

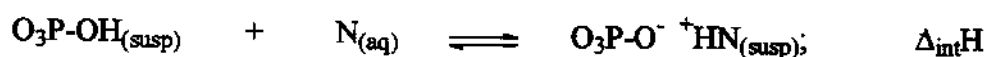
Intercalante	X_{titu}	X_{Term}	Y
py	0,85	0,77	1,0
pz	0,17	0,15	1,0
pipe	1,68	1,58	0,57
ppz	0,71	0,43	0,47
α -pic	0,39	0,35	1,0
β -pic	0,45	0,39	0,45
γ -pic	0,54	0,41	0,43
2-amp	0,84	0,80	0,47
3-amp	0,82	0,76	0,34
4-amp	1,65	1,57	1,0
ammp	1,16		
1,4-phed	0,55 ^(a)		

^(a) Quantidade determinada por CHN.

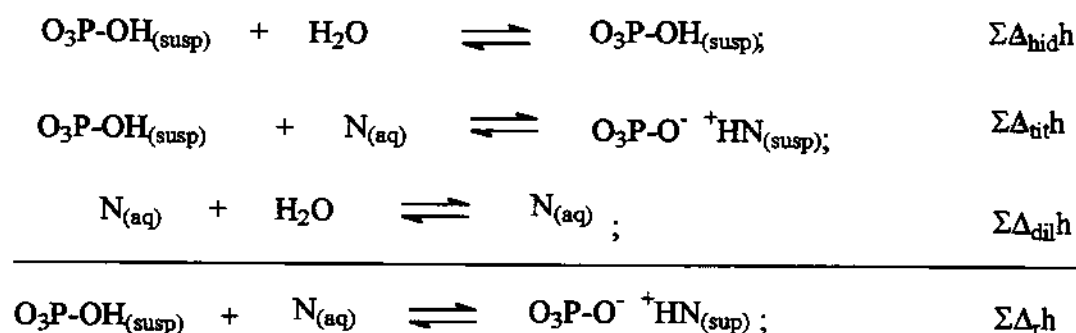
4.3.7 - Calorimetria da intercalação

Com a finalidade de se obter informações a respeito da energética da intercalação, o processo foi acompanhado via titulação microcalorimétrica em meio aquoso, através da qual foram obtidos valores dos efeitos térmicos interativos.

O processo de intercalação destas aminas em TPH, pode ser interpretado como reações ácido-base, envolvendo a matriz ácida lamelar $\text{O}_3\text{P-OH}$ com as moléculas convidadas básicas (N), caracterizando as interações típicas de base de Brønsted.^{34,64} Uma representação genérica da reação pode ser escrita abaixo:



Como já apresentado, os efeitos térmicos decorrentes do processo da reação de titulação ($\Sigma\Delta_{\text{tit}}H$), da diluição do titulante ($\Sigma\Delta_{\text{dil}}H$) e a resultante ($\Sigma\Delta_rH$), são expressos graficamente em função do volume do titulante adicionado ao vaso calorimétrico. Apresentamos abaixo o ciclo termoquímico que descreve o processo de intercalação:



As soluções das aminas foram adicionadas às suspensões da matriz, até que se atingisse a saturação da superfície. Neste ponto, admite-se portanto, que a quantidade máxima de substância é acomodada em uma monocamada da superfície.¹⁶² Na Figura 40, ilustramos a utilização da equação 2, apresentada na parte experimental, onde calculamos a entalpia integral para formação de uma monocamada ($\Delta_{\text{mono}}H$), referente à intercalação de 4-amp $0,52 \text{ mol dm}^{-3}$ na suspensão de $0,02055 \text{ g}$ da matriz hidrogenofosfato.

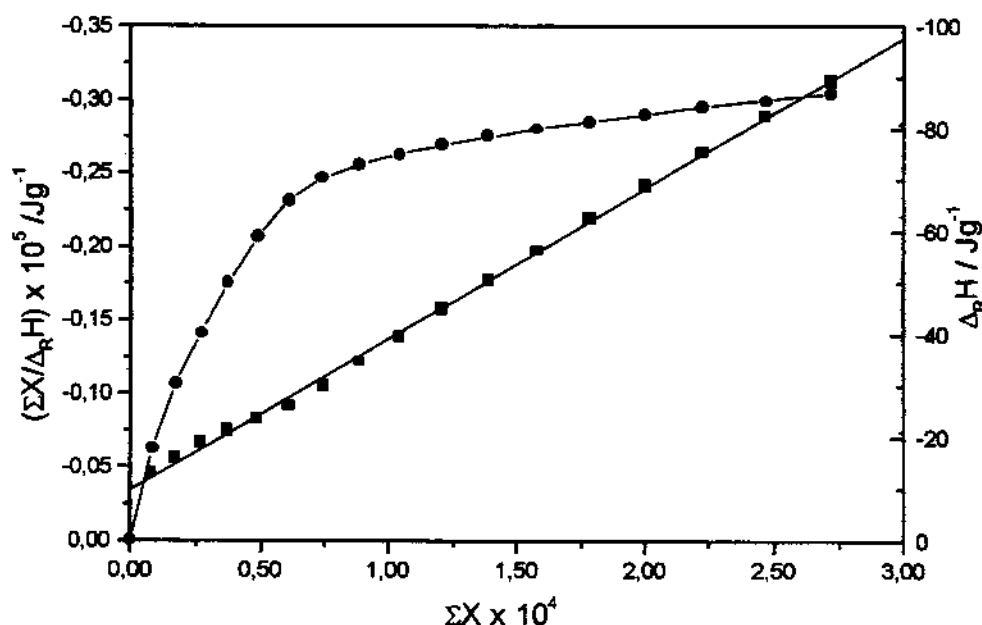


Figura 40 - Isotherma $\Delta_R H$ versus fração molar da titulação calorimétrica de 0,02055 g da matriz com solução de 4-amp 0,52 mol dm⁻³. A reta é a forma linearizada da isoterma.

Entretanto, a piridina apresenta um comportamento energético diferente das demais aminas, isto é, os dados de efeito térmico não se ajustam a equação 2. Na Figura 41 podemos observar diferentes inclinações na reta, indicando a não adequação destes dados na equação modificada de Langmuir. Este comportamento apresentado pela molécula de piridina pode ser atribuído à reorganização das moléculas no interior das lamelas, corroborando com os dados obtidos na difração de raios-x.

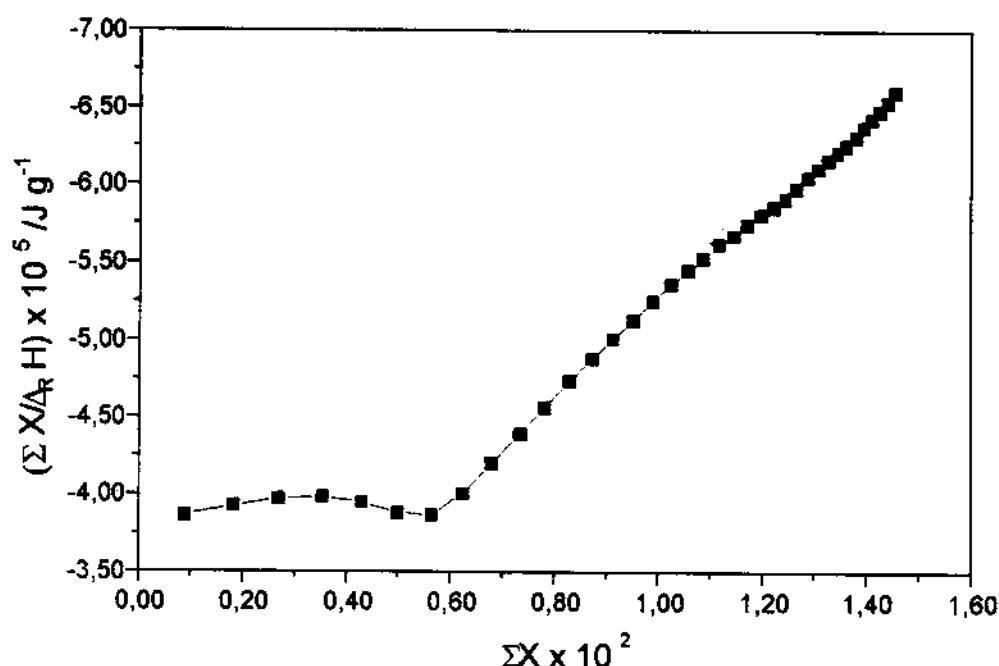


Figura 41 - Tentativa de linearização dos efeitos térmicos da interação da piridina com a matriz hidrogenofosfato.

Neste caso, a entalpia de intercalação deve ser calculada correlacionando os dados experimentais definidos pela distância interlamelar, sendo considerado as fases de 1090 pm e 1800 pm. Primeiramente, a entalpia foi calculada quando temos a fase de 1090 pm, com quantidade intercalada de 1,38 mmol g⁻¹, obtendo-se um valor entálpico de - 44,62 ± 0,44 kJ mol⁻¹. Em seguida quando temos o máximo de piridina intercalada, chegou-se também à entalpia exotérmica de - 66,76 ± 1,10 kJ mol⁻¹. Para obtenção destes valores entálpicos, utilizamos a seguinte equação: $\Delta_{int}H = \Delta_R h/n_f$.

De um modo geral, as entalpias de intercalação ($\Delta_{int}H$) de todas as aminas utilizadas são de natureza exotérmica, ou seja, os processos são favoráveis. A série completa dos valores está apresentada na Tabela 8, na qual podemos observar que a intercalação da piridina na saturação, apresenta um efeito exotérmico superior a todas as outras aminas. Esta discrepância observada pode ser atribuída à reorganização sofrida pelas moléculas de piridina no interior da lamela.

Tabela 8 - Dados termoquímicos da intercalação das aminas em α -Ti(HPO₄)₂·yH₂O

Composto	$\Delta_{\text{mono}}H/\text{J g}^{-1}$	$\Delta_{\text{int}}H/\text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Py	$-128,95 \pm 1,29$	$-44,62 \pm 0,44$		
	$-220,32 \pm 2,20$	$-66,76 \pm 1,10$		
Pz	$-0,65 \pm 0,02$	$-1,00 \pm 0,10$	$19,2 \pm 0,2$	68 ± 1
Pipe	$-236,41 \pm 2,36$	$-36,25 \pm 0,71$	$24,8 \pm 0,1$	$-11,5 \pm 1$
Ppz	$-27,98 \pm 0,09$	$-10,10 \pm 0,34$	$28,4 \pm 0,4$	61 ± 1
2-pic	$-1,91 \pm 0,01$	$-1,24 \pm 0,03$	$27,1 \pm 0,2$	87 ± 1
3-pic	$-3,61 \pm 0,02$	$-1,95 \pm 0,08$	$23,9 \pm 0,3$	74 ± 1
4-pic	$-6,41 \pm 0,01$	$-2,90 \pm 0,24$	$26,5 \pm 0,1$	80 ± 1
2-amp	$-123,84 \pm 0,07$	$-36,75 \pm 0,78$	$30,8 \pm 0,3$	-20 ± 1
3-amp	$-68,81 \pm 0,01$	$-20,42 \pm 0,28$	$29,8 \pm 0,1$	31 ± 1
4-amp	$-225,76 \pm 0,87$	$-35,22 \pm 0,70$	$25,5 \pm 0,1$	-33 ± 1
Ammp	$-63,37 \pm 0,01$	$-14,02 \pm 0,09$	$25,6 \pm 0,1$	39 ± 1

Quando avaliamos o conjunto de dados referente à energética de intercalação, observamos valores entálpicos relativamente baixos, tanto para a pirazina, como para o grupo das picolinas. Estes baixos valores entálpicos podem ser atribuídos à pequena quantidade destas aminas intercaladas e consequentemente observa-se uma leve variação na distância interlamelar. Entretanto, as outras aminas apresentam valores entálpicos maiores, coerentes com a maior quantidade de amina intercalada e com a maior variação na distância interlamelar. Observamos também a dependência dos resultados entálpicos com os valores de pKa das aminas utilizadas, sendo concordante com o pressuposto de que a reação de intercalação envolve a neutralização do centro ácido da matriz através do centro básico da amina, numa típica reação ácido-base de Brønsted.

Outro fato que vale ressaltar, diz respeito ao conjunto das picolinas, no qual observamos a dependência da posição do grupo metil no anel aromático, sendo mais exotérmico para a posição gama. Esta sequência de resultados está de acordo com a diminuição do efeito estérico provocado pelo grupo metil no anel aromático. Além disto o grupo metil nesta posição provoca também um efeito indutivo, aumentando assim a densidade eletrônica no átomo de nitrogênio do anel.

Como mencionamos anteriormente, dados sobre a energética de intercalação são restritos a aminas alifáticas.^{60,71,72,124,125} Sendo assim, para um melhor entendimento da energética destes processos são necessárias determinações de outros parâmetros. Portanto, a energia livre de Gibbs foi calculada a partir dos dados calorimétricos, como mostrado na Tabela 8. Os valores negativos para todos os sistemas, indicam que as reações são de natureza espontânea. Com exceção da pipe, 2-amp e 4-amp, todas as reações são entropicamente favorecidas. É interessante observar que os processos menos favoráveis entropicamente, ou seja, os que apresentam valores negativos de ΔS , parecem ser compensados pelos termos entálpicos mais favoráveis.

Estes valores de entropia sugerem a desordem nas moléculas do solvente, que estavam previamente ligadas à matriz, e também associadas às aminas intercalantes. Sendo assim, o aumento na entropia está relacionado com a liberação destas moléculas para a solução após ocorrer a intercalação.^{72,136,173}

5. CONCLUSÕES

O hidrogenofosfato de titânio na forma alfa foi caracterizado, apresentando a fórmula mínima $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde os fosfatos estão todos presentes na forma de grupos protonados localizados acima e abaixo do plano dos átomos de titânio e apresentando distância interlamelar de 760 pm.

O fosfato de titânio modificado com íons butilamônio foi caracterizado como um composto contendo espaçamento interlamelar de 1839 pm. Este fosfato modificado apresenta grupos fosfatos desprotonados, tendo a fórmula mínima como $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,05[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

O fosfato de titânio na forma sódica foi caracterizado e apresentou duas fases com distâncias interlamelares de 840 e 1040 pm, referente à 33 e 67 %, respectivamente. O espectro de ressonância magnética de ^{31}P indicou a presença de fosfatos protonados e desprotonados. Os resultados sugerem fases com diferentes graus de hidratação, apresentando a fórmula mínima de $\text{TiHNa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (67 %) e $\text{Ti}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33 %).

A troca iônica dos metais nas matrizes TPH, TPNa e TPBA mostrou uma dependência do volume de hidratação do cátion utilizado. Assim, a sequência de troca obtida foi $\text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{La}^{3+}$ com todas as matrizes. Entretanto, calculando-se a quantidade de cátions trocados em termos percentuais (tendo-se a capacidade de troca iônica das matrizes como referência) observou-se que bário e lantânio apresentou maior capacidade de troca.

A distância interlamelar dos fosfatos também influenciou na troca iônica, ou seja, com o aumento na distância interlamelar houve uma melhora dos valores de número de moles fixos de ambos metais. Embora, ocorra um aumento no número de moles fixos para as matrizes modificadas, nenhum aumento foi observado quando o processo envolve a matriz TPBA.

Os compostos resultantes da troca iônica com a matriz TPH não apresentaram aumento na distância interlamelar, mantendo a distância original da matriz de partida. Enquanto que a troca com nas matrizes modificadas apresentaram contração na

distância interlamelar, o que indica que os cátions sódio e butilamônio foram trocados na matriz.

Os resultados entálpicos da troca mostraram-se, em sua maioria, como endotérmicos, indicando que o efeito predominante nestas reações são referentes à entalpia de desolvatação dos cátions. Os valores de energia livre de Gibbs e entropia demonstram a espontaneidade das reações.

De um modo geral, a quantidade de amina intercaladas ficou abaixo da capacidade máxima de troca da matriz que é $7,76 \text{ mmol g}^{-1}$. Embora, a matriz apresente uma boa seletividade para com as aminas piperidina e 4-aminopiridina.

Observou-se uma boa correlação linear entre o número de moles fixos e o pKa das aminas, demonstrando que estas reações ocorrem como interações típicas ácido-base Brønsted.

A difração de raios x mostrou que a intercalação das aminas na matriz ácida provocaram aumento na distância interlamelar. A única exceção é a pirazina, para qual não se observa alteração na distância interlamelar. A coexistência do pico característico da distância interlamelar da matriz nos materiais intercalados evidencia a existência de sítios ácidos livres no material.

A organização das moléculas das aminas intercaladas ocorrem com formação de mono e bicamadas no espaço livre do composto lamelar, apresentando diferentes orientações das aminas em relação as lamelas inorgânicas.

Os resultados entálpicos das intercalações das aminas na matriz mostram-se todos exotérmicos. Os valores de entalpia de intercalação também foram influenciado pelo número de moles fixos, onde a diminuição provocou uma diminuição na exotermicidade do processo.

O comportamento energético apresentado pela piridina comprova que o máximo da intercalação ocorre com reorganização das moléculas, no interior da lamelas.

O conjunto de dados termoquímicos indicam que as intercalações das aminas cíclicas na matriz são favorecidas entálpica e entropicamente. É interessante observar que os processos menos favoráveis entropicamente, ou seja, os que apresentam valores negativos de ΔS , parecem ser compensados pelos termos entálpicos mais favoráveis.

A energética de intercalação ou de troca iônica abre um novo campo de investigação bastante promissor, cuja contribuição poderá esclarecer não somente os fenômenos que ocorrem nas superfícies destes suportes inorgânicos, como também evidenciar alguns fatores estruturais.

6. BIBLIOGRAFIA

1. A. Clearfield em *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982.
2. A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 125.
3. A. Clearfield and J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 117.
4. G. Alberti and T. Bein, Eds., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol 7, 1st Ed., 1996.
5. A. M. Andersen and P. Norby, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4313.
6. S. Bruque, M. A. G. Aranda, E. R. Losilla, P. O. Pastor and P. M. Torres, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 893.
7. Y. Hasegawa, T. Akimoto and D. Kojima, *J. Inclusion. Phenom.*, 20 (1995) 1.
8. S. Okuno and Gen-etsu Matsubayashi; *Inorg. Chim. Acta*, 233 (1995) 173.
9. M. Suárez, M. L. Rodríguez, R. Llavona, L. M. Barcina, A. Vega and J. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 163.
10. Y. Kanzaki and A. Mitsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 1846.
11. G. Alberti, P. C. Galli, U. Costantino and E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 571.
12. A. Clearfield, *J. Mol. Catal.*, 27 (1984) 251.
13. G. H. Nancollas and V. Pekárek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1409.
14. A. Clearfield, R. H. Blessing and J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 2249.
15. G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, M. A. Massucci and M. Pelliccioni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1347.
16. H. Hanzani and H. Batis, *J. Phys. Chem.*, 89 (1992) 85.
17. K. H. Lieser em *Ion exchangers*, K. Dorfnes Ed., New York, 1991.
18. G. Alberti and U. Costantino em *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies and D. D. MacNicol Eds., Oxford University Press, New York, 1991.
19. C. Ferragina, P. Cafarelli and P. Giannoccaro, *Mater. Res. Bull.*, 33 (1998) 1635.

20. A. Christensen, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, G. Alberti, N. Nielsen and M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1990) 865.
21. D. M. Poojary, B. Shpeizer and A. Clearfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) 111.
22. A. Clearfield, W. L. Duax, A. S. Medina, G. D. Smith and J. R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3424.
23. G. Alberti, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 163
24. L. Kullberg and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 1585.
25. A. Clearfield and G. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 431.
26. L. M. Nunes and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 328 (1999) 297.
27. L. M. Nunes and C. Airoidi, *Langmuir*, aceito para publicação.
28. S. Roca and C. Airoidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 2517.
29. P. E. Tegehall, *Acta Chem. Scand.*, 43 (1989) 322.
30. R. Llavona M. Suárez, J. R. García and J. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2863.
31. S. Ahrlund and J. Albertsson, *Acta Chem. Scand*, 18 (1964) 1861.
32. S. Ahrlund, A. Oskarsson and A. Niklasson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 2069.
33. C. Alvarez, R. Llavona, J. R. García, M. Suárez and J. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) 487.
34. A. B. Yaroslavtsev, *Rus. Chem. Rev.*, 66 (1997) 759.
- *35. G. Alberti, M. G. Bersasconi, M. Casciola and U. Costantino, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42 (1980) 1637.
36. C. Trobajo, R. Llavona and J. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.*, 26 (1991) 197.
37. C. Trobajo, M. Suárez, J. R. García and J. Rodríguez, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 8 (1990) 729.
38. C. Trobajo, R. Llavona and J. Rodríguez, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 7 (1989) 1089.
39. F. Menéndez, M. L. Rodríguez, C. Trobajo, M. Suárez, J. R. García and J. Rodríguez, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 13 (1995) 179.
40. M. Suárez, M. L. Rodríguez, R. Llavona, J. R. García and J. Rodríguez, *Thermochim. Acta.*, 249 (1995) 367.

41. M. A. Salvadó, P. Perterra, S. G. Granda, M. Suárez, M. L. Rodríguez, R. Llavona, J. R. García and J. Rodríguez, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 415.
42. E. González, R. Llavona, J. R. García and J. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 829.
43. D. O'Hare em *Inorganic Materials*, D. W. Bruce and D. O'Hare, Eds., 2nd. Edition, John Wiley, New York, 1997.
44. R. Schollhorn, *Physica*, 98B (1980) 89.
45. M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 399.
46. G. Alberti and U. Costantino em *Intercalation Chemistry*, M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, Eds., Academic Press, New York, 1982.
47. M. B. Dines, *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 221.
48. A. L. Blumenfeld, A. S. Golub, G. Protsenko, Y. N. Novikov, M. Casciola and U. Costantino, *Solid State Ionics*, 68 (1994) 105.
49. A. Clearfield and D. S. Thakur, *Appl. Catal.*, 26 (1986).
50. E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 334.
51. A. Fitch, *Clays Clay Miner.*, 38 (1990) 391.
52. G. Alonzo, N. Bertazzi, C. Ferragina, A. La Ginestra, M. A. Massucci and P. Patrono, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 135.
53. M. Casciola and U. Costantino, *Solid State Ionics*, 68 (1994) 105.
54. M. Casciola, U. Constantino and F. Marmottini, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 67.
55. H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, M. Danjo, M. Tsumako, H. Nariai, S. Yamaguchi and I. Motooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 1053.
56. S. Yamanaka and Koizumi, *Clays Clay Miner.*, 23 (1975) 477.
57. A. Espina, F. Menéndez, E. Jaimez, S. A. Khainakov, C. Trobajo, J. R. García and J. Rodríguez, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2490.
58. T. Kijima, K. Ohe, F. Sasaki, M. Yada and M. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 141.
59. M. Suárez, M. L. Rodríguez, R. Llavona, L. M. Barcina, A. Vega and J. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 2757.
60. C. Airoidi and S. Roca, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1963.

61. M. Danjo, K. Kakiguchi, T. Yanagida, Y. Baba, M. Tsuhako, S. Yamaguchi, H. Nariai and I. Motooka, *Phosphorus Res. Bull.*, 5 (1995) 131.
62. M. Danjo, Y. Baba, M. Tsuhako, H. Nariai and I. Motooka, *Phosphorus Res. Bull.*, 3 (1993) 25.
63. M. Suárez, L. M. Barcina, R. Llavona and J. Rodríguez, *J. Mol. Struc.*, 470 (1998) 105.
64. B. Hix and K. D. M. Harris, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 589.
65. C. F. Lee and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 30 (1994) 4.
66. A. Clearfield and R. M. Tindwa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41 (1979) 871.
67. P. Sylvester, R. Cahill and A. Clearfield, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1890.
68. F. Menéndez, A. Espina, C. Trobajo and J. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.*, 25 (1990) 1531.
69. M. Casciola, E. K. Andersen and I. G. K. Andersen, *Acta Chem. Scand.*, 44 (1990) 459.
70. R. M. Tidwa, D.R. Ellin, G. Z. Peng and A. Clearfield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 81 (1985) 545.
71. A. Espina, J. R. García, J. M. Guil, E. Jaimez, J. P. Barra and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1713.
72. C. Airoidi and S. F. de Oliveira, *Struct. Chem.*, 2 (1991) 41.
73. A. Espina, E. Jaimez, M. Suárez, C. Trobajo, J. R. García and J. Rodrigues, *Thermochim. Acta*, 210 (1992) 263.
74. A. Espina, E. Jaimez, S. A. Khainakov, C. Trobajo, J. R. García and J. Rodrigues, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 959.
75. A. Espina, F. Menéndez, E. Jaimez, S. A. Khainakov, C. Trobajo, J. R. García and J. Rodrigues, *Mater. Res. Bull.*, 33 (1998) 763.
76. M. Casciola, U. Costantino, L. DiCroce and F. Marmottini, *J. Incl. Phenom.*, 6 (1988) 291.
77. M. Suárez, R. Llavona, M. L. Rodríguez, L. M. Barcina, A. Anillo and J. Rodríguez, *J. Mater. Res.*, 13 (1998) 1218.
78. L. M. Nunes and C. Airoidi, *Chem. Mater.*, aceito para publicação.

79. L. M. Barcina, A. Vega, M. Suárez, R. Llavona and J. Rodríguez, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 16 (1998) 861.
80. A. Espina, E. Jaimez, S. A. Khainakov, C. Trobajo and J. Rodrigues, *J. Mater. Res.*, 13 (1998) 3304.
81. L. M. Nunes and C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.*, 34 (1999)
82. D. J. Machlan and K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 7656.
83. J. P. Gupta and K. V. Nowell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 1178.
84. E. R. Castellón, P. O. Pastor, A. J. López, P. M. Torres, M. J. Hudson, P. Sylvester, *Can. J. Chem.*, 67 (1989) 2095.
85. Y. Hasegawa, H. Seki and I. Tomita, *J. Incl. Phenom.*, 10 (1991) 313
86. S. Yamanaka, Y. Horibe and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 323.
87. M. Casciola, S. Chielì, U. Costantino and A. Peraio, *Solid State Ionics*, 46 (1991) 53.
88. C. Ferragina, A. La Ginestra, M. A. Massucci, G. Mattoño, P. Patrono, P. Giannoccaro, P. Cafarelli and M. Arfelli, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 461.
89. C. Ferragina, M. A. Massucci, P. Patrono, A. La Ginestra and A. A. G. Tomlison, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, (1986) 265.
90. C. Ferragina, P. Cafarelli and R. Di Rocco, *Mater. Res. Bull.*, 33 (1998) 305.
91. C. Ferragina, A. La Ginestra, M. A. Massucci, P. Patrono, and A. A. G. Tomlison, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4762.
92. L. Li, X. Liu, Y. Ge, L. Liand and J. Klinoswoki, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5910.
93. M. J. Hudson, W. J. Locke and P. C. H. Mitchell, *Solid State Ionics*, 61 (1993) 131.
94. C. Ferragina, A. La Ginestra, M. A. Massucci, P. Cafarelli and R. Di Roco, *J. Thermal Anal.*, 41 (1994) 1469.
95. R. M. Kim, J. E. Pillion, D. A. Burwell, J. T. Groves and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4509.
96. C. Ruan, F. Yang, J. Xu, C. Lei and J. Deng, *Eletroanalysis*, 9 (1997) 1180.
97. M. Danjo, M. Tsuhako, H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, S. Yamaguchi, H. Nariai and I. Motooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70 (1997) 1053.

-
98. G. G. Aloisi, U. Costantino, F. Elisei, M. Noccaetti and C. Sulli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 11 (1998) 245.
 99. P. Dutra, *Nature*, 358 (1992) 621.
 100. L. A. Vermeulen and M. E. Thompson, *Nature*, 358 (1992) 656.
 101. P. O. Pastor, P. M. Torres, E. R. Castellón, A. J. López, T. Cassagneau, D. J. Jones and J. Rozière, *Chem. Mater*, 8 (1996) 1758.
 102. Clearfield and B. D. Roberts, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3237.
 103. P. O. Pastor, A. J. López, P. M. Torres, E. C. Rodríguez, A. A. G. Tomlinson and L. Alagna, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, (1989) 751.
 104. J. Rozière, D. J. Jones and T. Cassagneau, *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 1081.
 105. J. M. M. Robles, P. O. Pastor, A. J. López and E. R. Castellón, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 14726.
 106. T. Cassagneau, D. J. Jones and J. Rozière, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 8678.
 107. M. A. Rodríguez, P. O. Pastor, E. R. Castellón and A. J. López, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 247.
 108. G. Alberti, J. M. Mascarós and R. Vivani, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 9291.
 109. X. Jiao, D. Chen, W. Pang, R. Xu and Y. Yue, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2831.
 110. M. C. C. Costa, R. A. W. Johnstone, D. Whittaker, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 103 (1995) 155.
 111. G. L. Rosenthal, J. Caruso and S. G. Stone, *Polyhedron*, 13 (1994) 1311.
 112. T. Chang, S. Ho and K. Chao, *J. Phys. Org. Chem.*, 7 (1994) 1525.
 113. Y. Liu and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1525.
 114. G. Alberti, M. Casciola and R. Palombari, *Russ. J. Electrochem.*, 29 (1993) 1433.
 115. P. C. Gravelle, *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 365.
 116. A. E. Duisterwinkel and J. J. G. M. Van Bokhoven, *Thermochim. Acta*, 256 (1995) 17.
 117. C. Trobajo, M. Suárez, R. Llavona, J. R. García and J. Rodríguez, *Thermochim. Acta*, 186 (1991) 253.
 118. M. Suárez, J. R. García and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 159.

119. C. Alvarez, R. Llavona, J. R. García and J. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2045.
120. S. Roca and C. Airoidi, *Thermochim. Acta*, 284 (1996) 289.
121. M. Suárez, J. R. García and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 157.
122. A. Clearfield and L. H. Kullberg, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 152.
123. L. Kullberg and A. Clearfield, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 165
124. T. Kijima and M. Goto, *Thermochim. Acta*, 63 (1983) 33.
125. I. Dékány and L. Szirtes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 190 (1995) 167.
126. M. Kosmulski, *Colloids Surf.*, 83 (1994) 273.
127. M. Suárez, J. R. García and J. Rodríguez, *Mater. Chem. Phys.*, 8 (1983) 451.
128. A. R. Katritzky and C. W. Rees em *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Great Britain, Vol. 3, 1984.
129. G. W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 4th Edition, McGraw Hill-Book Company, New York, 1975.
130. I. M. Kolthof, P. J. Elving, *Treatise an Analytical Chemistry*, Vol 8, New York, Intercience, 1963.
131. H. A. Flaschka, *EDTA Titration and Introduction to Theory and Praticce*, Pergamon Press, 2nd Ed., New York, 1967.
132. A. Bortun, E. Jaimez, R. Llavona, J. R. García and J. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.*, 30 (1995) 413.
133. G. Alberti, U. Costantino and M. L. L. Giovagnotti, *Gazz. Chim. Ital.*, 110 (1980) 61.
134. G. L. Rosenthal and J. Caruso, *J. Solid State Chem.*, 93 (1991) 128.
135. H. V. Keer, *Principles of Solid State*, Jonh Wiley, New York, 1993.
136. C. Airoidi and E. F. C. Alcântara, *J. Chem. Thermodynamics*, 27 (1995) 623.
137. C. Airoidi and M. R. M. C. Santos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1479.
138. A. O. Rajed and L. Szirtes, *J. Thermal Anal.*, 37 (1991) 557.
139. G. E. Marciel, D. W. Sindorf, V. J. Bartuska, *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 438.
140. M. Mehering, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer, Berlin, 1983.

141. E. O. Stejskal, J. Schaefer and T. R. Steger, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 13 (1979) 56.
142. N. J. Clayden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1877.
143. H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, S. Yamaguchi, M. Danjo and M. Tsuchioka, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1063.
144. D. J. MacLachlan and K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3458.
145. D. J. MacLachlan and K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 7656.
146. P. R. Rudolf and A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1706.
147. K. G. Varshney, A. A. Khan, M. S. Siddiqui, *Colloids Surf.*, 36 (1989) 405.
148. A. La Ginestra and M. A. Massucci, *Thermochim. Acta*, 32 (1979) 241.
149. A. Clearfield and J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 117.
150. A. Clearfield and S. P. Pack, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1283.
151. J. K. Herbell, S. Specht and H. Born, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 87.
152. K. Nakamoto em *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Edition, Wiley Interscience, New York, 1970.
153. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrell em *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley, Singapore, 1991.
154. A. C. Chapman and L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 937.
155. Y. Marcus em *Ion Solvation*, John Wiley, Chichester, 1985.
156. A. Clearfield and J. M. Kalnins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 849.
157. J. R. García, M. Suárez, R. Llavoria, J. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2605.
158. G. L. Rosenthal and J. Caruso, *J. Solid State Chem.*, 93 (1991) 128.
159. G. Alberti, R. Bertrami, M. Casciola, U. Costantino and J. P. Gupta, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 843.
160. J. E. Huheey, em *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, New York, 1972.
161. R. E. Nightingale, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1381.
162. A. W. Adamson em *Physical Chemistry of Surfaces*, 5^a Ed. John Wiley, New York, 1990.

163. G. A. Krestov em *Thermodynamics of Solvation*, Ellis Horwood, England, 1991.
164. C. Airoidi and A. P. Chagas, *Coord. Chem. Rev.*, 119 (1992) 29.
165. C. Airoidi and D. S. Brandini, *Thermochim. Acta*, 328 (1999) 25.
166. Y. Bereznitski, M. Jaroniec, A. I. Bortun, D. M. Poojary and A. Clearfield, *J. Colloid Interface Sci.*, 191 (1997) 442.
167. A. R. Katritzky and C. W. Rees em *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1984.
168. P. A. Joy and S. Vasudevan, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 7792.
169. E. A. Campos, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves and S. C. de Castro, *J. Colloid. Interface Sci.*, 180 (1996) 453.
170. F. R. Dollish, W. G. Fatelý and F. F. Bentley em *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, John Wiley, New York, 1974.
171. E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3119.
172. S. W. Keller, H. N. Kir and T. E. Mallook, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 8817.
173. E. F. Vieira, J. A. Simoni and C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2249.