

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, REAÇÕES DE
INTERCALAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA
DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

CONTENDO Cd, Mg e Zn

Tese de Mestrado

Flávio Maron Vichi, 1966

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz, Alves†

Campinas

1992

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DE MESTRADO
DE FLAVIO MARON VICHI, DEFENDIDA EM 27 DE OUTUBRO DE 1992, E APROVADA
PELA BANCA EXAMINADORA COMPOSTA POR:

Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos	IQ-USP / São Paulo
Prof. Dr. Celso U. Davanzo	IQ-UNICAMP
Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves (Presidente)	IQ-UNICAMP



Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Presidente da banca examinadora

CURRICULUM VITAE

1- Dados Pessoais.

Nome: Flávio Maron Vichi

Data de nascimento: 17 de fevereiro de 1966

Naturalidade: Serre Negra (SP)

Estado civil: Solteiro

Filiação: Eduardo Joaquim de Souza Vichi

Ana Maron Vichi

Residência: Av. Dr. Luiz de Tella, 1659, Cidade Universitária,

Campinas (SP), CEP 13083.

R.G.: 9.518.119 - SSP - SP

Título de eleitor: 1089506801, Zona 275, seção 0052

CIC: 1021.08238-44

Carteira profissional: 68757 Série 00057 - SP

2- Formação Acadêmica.

2.1- Curso Primário.

Escola: Colégio Progresso Campineiro: 1a. a 3a. Séries; 1973 a 1975.

Escola: Queen Edith Junior School (Cambridge, Inglaterra): 4a. e 5a. séries; 1975 a 1977.

Escola: Escola Rio Branco Campinas: 6a. a 8a. séries; 1978 a 1980.

2.2- Segundo Grau.

Escola: Colégio Técnico Industrial "Conselheiro Antônio Prado" (COTICAP), atual Escola Técnica Estadual "Conselheiro Antônio Prado" (ETECAP); curso técnico em Química; 1981 a 1983.

2.3- Graduação.

Curso: Bacharelado em Química

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Ingresso: Janeiro de 1984

Conclusão: Dezembro de 1989

2.4- Pós-Graduação.

2.4.1- Mestrado.

Área: Química Inorgânica

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Título: Preparação, Caracterização, Reações de Intercalação e Decomposição Térmica de Hidroxidos Duplos Lamelares.

Agência financiadora: CNPq

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves.

Período: Fevereiro de 1990 até o presente.

3-Experiência Profissional.

Local: Rhodia S.A. - Planta Química de Paulínia (SP).

Atuação: Estágio remunerado no Departamento de Substâncias Ativas Naturais (DSAN) do Centro de Pesquisas, na área de fitoquímica.

Período: Março a agosto de 1984 (duração de 1000 horas).

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES).
Instituto de Química - UNICAMP.

Atuação: Iniciação científica em síntese e caracterização de titanoniobatos lamelares.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves.

Período: Abril-86 a março-87 e janeiro-88 a dezembro-88.

Local: Laboratório de Organometálicos (LOM) do Instituto de Química- UNICAMP.

Atuação: Iniciação científica em preparação de "clusters" de ródio, platina e irídio.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Domingues Vargas.

Período: Abril a dezembro de 1988.

Local: In Touch - Campinas: Escola de Inglês.

Atuação: Professor de inglês nos cursos Lower Intermediate 2 (básico 2), Upper 2 (intermediário 2) e Advanced 1 (avançado 1).

Período: Agosto a novembro de 1990.

4- Cursos Extra-curriculares.

Curso: História da Química

Professor: Aécio Pereira Chagas

Período: 15 a 22 de fevereiro de 1989

Duração: 16 horas

5- Participação em Congressos.

Local: 13a. Reunião da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), em Caxambu (MG), em maio de 1990.

Local: 14a Reunião Anual da SBQ, em Caxambu (MG), em maio de 1991.

Trabalho Apresentado: " Química do Estado Sólido de Materiais
Pilarizados Estendidos. Parte I: Preparação e
Caracterização de Precursores Lamelares do Tipo:
 $M_x^{II}M_y^{III}(OH)_{2x+3y-nz}(A^{n-})_z \cdot tH_2O$; $M^{II} = Mg, Cd, Zn$; $M^{III} =$
 Al e $A = CO_3^{2-}$ e NO_3^- ."

Local: 15a. Reunião Anual da SBQ em Caxambu (MG), em maio de 1992.

Trabalho Apresentado: " Química do Estado Sólido de Materiais
Pilarizados Estendidos (EPM). Parte II: Intercalação
de Ácidos Fosfônicos em Hidróxidos Duplos Lamelares.

6- Atividades Acadêmicas.

Atuação: Membro do Conselho Diretor, depois Conselho
Universitário da UNICAMP.

Período: Outubro de 1985 a novembro de 1988.

Atuação: Membro da Congregação do Instituto de Química da
UNICAMP.

Período: Novembro de 1990 até o presente.

7- Idiomas.

Inglês: Diploma "Cambridge First Certificate", obtido na
Cultura Inglesa de Campinas em 1979.

Campinas, 27 de Agosto de 1992.



Flávio Maron Vichi

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves pela orientação, pela dedicação e por todos os conselhos.

À Sra Helena Almeida da Silva, pela colaboração na obtenção dos difratogramas de raios-X.

À Srta. Cássia R. Rigolato, pela colaboração na obtenção dos termogramas de ATG e das curvas de CDV.

À Sra. Sônia Rohwedder, pela obtenção dos espectros de MAS-NMR.

Ao Prof. Thomas B. Halstead, da University of York, Inglaterra, pelas valiosas discussões sobre MAS-NMR.

Aos colegas de grupo: Marta, Giacomá, Renata, Chico, Zé Márcio e Ralpho, pelo apoio e pelas discussões.

Aos amigos do Instituto de Química e da Cidade Universitária, pelo companheirismo.

Ao CNPq e FAEP-UNICAMP, pelas bolsas de estudo concedidas.

Ao Programa de de Química para Materiais Eletrônicos (PMQE - FINEP - UNICAMP) e à Telebrás, pelo apoio financeiro.

Aos amigos Zezé, Marcão e André, da república, pela paciência, pelo apoio e pela amizade.

À Teresa, minha namorada, pelo seu amor e carinho.

À memória de meus avós Olga e Israelis,
A meus pais, Ana e Eduardo,
A minhas irmãs, Tânia e Andréia,
Ao sofrido povo brasileiro,

Dedico.

"Experiência é aquilo que você acha que tem,
até adquirir mais um pouco"

(Zé do Boné, em tira do Jornal da Tarde, 17/08/91)

RESUMO

Neste trabalho foram preparados hidróxidos duplos lamelares (HDL), com diferentes metais divalentes, alumínio como metal trivalente e carbonato ou nitrato como contra ânions. Estes HDLs são compostos bidimensionais, com camadas positivamente carregadas, onde se encontram os átomos metálicos, separadas por camadas negativamente carregadas onde temos os contra-ânions e moléculas de água.

Estudamos então as reações de intercalação destes HDLs preparados com os ácidos fenilfosfônico e 2-carboxietilfosfônico, através da variação de parâmetros como temperatura, tempo de reação e pH do meio reacional.

Foi estudada também a decomposição térmica das matrizes obtidas, através da calcinação a diferentes temperaturas.

Os compostos obtidos foram exaustivamente caracterizados usando-se, além da análise química, as técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, densidade real de sólidos por deslocamento de gás e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de sólidos com rotação em ângulo mágico.

A utilização destas técnicas nos permitiu um aprofundamento no estudo das reações de intercalação de HDLs, bem como das modificações ocorridas nos sistemas após estas reações. Foi possível também um estudo mais detalhado da decomposição térmica destes compostos, no sentido de se determinar algumas características das soluções sólidas resultantes destas decomposições, as quais podem, em princípio, apresentar propriedades catalíticas interessantes.

Nas reações de intercalação, pudemos observar que todas as

matrizes preparadas, à exceção de uma, formam compostos de intercalação com os ácidos fosfônicos utilizados. A obtenção de compostos de intercalação das matrizes com carbonato como contra ânion mostrou que estas matrizes são mais reativas do que se acreditava até o momento, uma vez que vários autores descrevem a dificuldade de se fazer tais reações. Portanto, concluiu-se que os ácidos fosfônicos formam, em princípio, uma ótima classe de substâncias para intercalação em HDLs.

No estudo da decomposição térmica das matrizes, demonstramos através da técnica de ressonância magnética nuclear que os átomos de alumínio, inicialmente ocupando sítios octaédricos, passam para sítios tetraédricos em um certo intervalo de temperatura, voltando a ocupar os sítios octaédricos em temperaturas mais altas, onde se formam estruturas do tipo espinélio a partir das matrizes com $M(II) = Mg$ e Zn .

Mostramos também que a presença destas estruturas pode ser detectada através da combinação das técnicas de espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear antes do que pela difratometria de raios-X, que é a principal técnica utilizada neste tipo de estudo.

Finalmente, pudemos mostrar que as técnicas utilizadas são complementares entre si, formando um conjunto poderoso de ferramentas para o estudo de sólidos em geral.

ABSTRACT

In this work we have prepared Layered Double Hydroxides (LDH) using different divalent metals, aluminium as the trivalent metal, and nitrate and carbonate as the counter anions. These LDHs are bidimensional compounds which alternate positively charged layers formed by the metal atoms and hydroxyl groups and negatively charged layers formed by the counter anions and water molecules.

We have then studied the intercalation reactions between these LDHs and phenylphosphonic acid, as well as 2-carboxyethylphosphonic acid, by varying some reaction parameters, such as temperature, reaction time, and the pH of the reaction media.

We have also investigated the thermal decomposition of the host compounds through calcination at different temperatures.

The obtained compounds were exhaustively characterized using the following techniques: Chemical analysis, X-ray diffraction, Fourier- transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, real density of solids by gas dislocation, and solid state nuclear magnetic resonance with magic angle spinning.

The application of these techniques has enabled us to deepen our knowledge about the intercalation reactions of LDHs, as well as the understanding of the changes that occur after the end of the reactions. A detailed study on the the thermal decomposition of these compounds was also possible, and we were able to determine some features of the solid solutions formed as a result of these decompositions. These solutions may, in principle, present interesting catalytic properties.

All LDHs prepared, except one, formed intercalation compounds with both the acids used. The obtention of intercalation compounds from the LDHs with carbonate as the counter anion shows that these compounds are more reactive than it has been assumed, for a number of authors describe the difficulties in obtaining intercalation compounds from carbonate-LDHs. From this, it can be concluded that the phosphonic acids are a good class of compounds for the intercalation in LDHs.

As for the thermal decomposition, the use of nuclear magnetic resonance has shown that the aluminium atoms which innitially occupy octahedral sites, shift to tetrahedral sites during a certain temperature interval, and then move back to octahedral sites at higher temperatures, at which spinnel-like phases are formed for the Mg and Zn LDHs.

We have also demonstrated that the presence of these spinnel-like phases can be detected by the combined use of infrared spctroscopy and nuclear magnetic resonance at lower temperatures than those observed by X-ray diffraction, wich is the main technique used in this kind of investigation.

Finally, we could demonstrate that the techiques used are complementary, forming a powerful group of tools for the investigation of various solid state phenomena.

ABREVIATURAS

ACEF	- Ácido 2-carboxietilfosfônico
AFF	- Ácido fenilfosfônico
ATG	- Análise Termogravimétrica
CDV	- Calorimetria Diferencial de Varredura
col.	- Colaboradores
d	- Distância Interplanar
DRS	- Densidade Real de Sólidos
DRX	- Difractometria de Raios-X
EIV	- Espectroscopia Infravermelho
FT	- Fourier Transform - Transformada de Fourier
FWMH	- "Full Width at Medium Height", Largura a Meia Altura
KHz	- Kiloherztz
MAS-NMR	- Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance - Espectroscopia de ressonância Magnética Nuclear com Rotação em Ângulo Mágico.
MHz	- Megahertz
r.f.	- Rádio frequência

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii

PRELIMINARES.....	1
I- INTRODUÇÃO.....	4
I.1. Aspectos estruturais e de Estequiometria.....	5
I.2. Comportamento Térmico.....	11
I.2.1. Obtenção de Espinélios Não-Estequiométricos....	11
I.2.2. Formação de Microcristalitos de Óxidos Metálicos.....	12
I.2.3. Efeito de Memória.....	13
I.3. Aplicações.....	13
I.3.1. Catálise.....	14
I.3.2. Aplicações Farmacêuticas.....	16
I.3.3. Troca Aniônica e Adsorção.....	17
I.3.4. Outras Aplicações.....	18
I.4. Comentários Gerais.....	18
II- OBJETIVOS.....	20
III- PARTE EXPERIMENTAL.....	21
III.1. Preparação das Matrizes Hospedeiras.....	21
III.2. Nomenclatura.....	22
III.3. Preparação dos Compostos de Intercalação.....	23

III.4.	Experiências de Decomposição Térmica.....	24
III.5.	Caracterização Química.....	25
III.6.	Medidas Físicas.....	26
IV-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
IV.1.	ANÁLISE QUÍMICA.....	28
IV.2.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	31
IV.2.1.	DRX das Matrizes Hospedeiras.....	31
IV.2.2.	Compostos de Intercalação.....	35
IV.2.2.1.	O Sistema Cd/AFF.....	35
IV.2.2.2.	O Sistema Cd/ACEF.....	36
IV.2.2.3.	O Sistema Mg/AFF.....	39
IV.2.2.4.	O Sistema Mg/ACEF.....	39
IV.2.2.5.	O Sistema Zn/AFF.....	41
IV.2.2.6.	O Sistema Zn/ACEF.....	41
IV.2.3.	Estudo da Evolução das Reações de Intercalação na Matriz Cd/N.....	43
IV.2.3.1.	O Sistema CdN/AFF.....	44
IV.2.3.2.	O Sistema CdN/ACEF.....	44
IV.2.4.	Estudo de Aquecimento das Matrizes Hospedeiras.....	47
IV.2.4.1.	As Matrizes Cd/N e Cd/C.....	48
IV.2.4.2.	As Matrizes Mg/N e Mg/C.....	48
IV.2.4.3.	As Matrizes Zn/N e Zn/C.....	49
IV.3.	DENSIDADE REAL DE SÓLIDOS.....	56

IV.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	58
IV.4.1. As Matrizes.....	58
IV.4.1.1. As Matrizes M(II)/N.....	58
IV.4.1.2. As Matrizes M(II)/C.....	63
IV.4.2. Compostos de Intercalação.....	65
IV.4.2.1. Os Sistemas M(II)/AFF.....	70
IV.4.2.2. Os Sistemas M(II)/ACEF.....	72
IV.4.3. Experiências de Aquecimento das Matrizes M(II)/C.....	77
IV.5. COMPORTAMENTO TÉRMICO DINÂMICO.....	90
IV.5.1. Comportamento Térmico Dinâmico das Matrizes.....	91
IV.5.1.1. As Matrizes Cd/N e Cd/C.....	91
IV.5.1.2. As Matrizes Mg/N e Mg/C.....	92
IV.5.1.3. As Matrizes Zn/N e Zn/C.....	93
IV.5.2. Comportamento Térmico Dinâmico dos Compostos de Intercalação.....	97
IV.5.2.1. Os Sistemas M(II)/AFF.....	97
IV.5.2.2. Os Sistemas M(II)/ACEF.....	99
IV.5.3. Considerações Gerais Sobre o Comportamento Térmico Dinâmico das Matrizes e dos Compos- tos de Intercalação.....	104
IV.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	105
IV.6.1. Considerações Preliminares.....	105
IV.6.2. ²⁷ Al MAS-NMR das Matrizes Hospedeiras.....	106
IV.6.3. ²⁷ Al MAS-NMR dos Compostos de Intercalação na Matriz Cd/N.....	110

Iv.6.4. Estudo de ^{27}Al da Decomposição Térmica

	da Matriz Zn/C.....	112
V-	CONCLUSÕES.....	118
VI-	CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	120
VII-	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122

FIGURAS

pág.

Figura I.1: Estruturas da Brucita e Hidrotalcita.....	7
Figura I.2: Posição dos átomos intersticiais entre as camadas Brucita.....	8
Figura I.3: Curvas de pH de alguns antiácidos comparados à Hidrotalcita.....	17
Figura III.1: Esquema da preparação e caracterização das matrizes hospedeiras.....	27
Figura IV.1: DRX das matrizes.....	34
Figura IV.2: DRX dos intercalados de Cd/N e Cd/C.....	37
Figura IV.3: DRX dos intercalados de Mg/N e Mg/C.....	40
Figura IV.4: DRX dos intercalados de Zn/N e Zn/C.....	42
Figura IV.5: Evolução da intercalação de AFF em Cd/N.....	45
Figura IV.6: Evolução da intercalação de ACEF em Cd/N.....	46
Figura IV.7: DRX de Cd/N e seus produtos de aquecimento.....	50
Figura IV.8: DRX de Cd/C e seus produtos de aquecimento.....	51
Figura IV.9: DRX de Mg/N e seus produtos de aquecimento.....	52
Figura IV.10: DRX de Mg/C e seus produtos de aquecimento.....	53
Figura IV.11: DRX de Zn/N e seus produtos de aquecimento.....	54
Figura IV.12: DRX de Zn/C e seus produtos de aquecimento.....	55
Figura IV.13: Espectros IV na região 4000-1200 cm^{-1} das matrizes	61
Figura IV.14: Espectros IV na região 1400-400 cm^{-1} das matrizes.....	62
Figura IV.15: Espectros IV na região 4000-1200 cm^{-1}	

dos intercalados com AFF.....	73
Figura IV.16: Espectros IV na região 1400-400 cm^{-1}	
dos intercalados com AFF.....	74
Figura IV.17: Espectros IV na região 4000-1200 cm^{-1}	
dos intercalados com ACEF.....	75
Figura IV.18: Espectros IV na região 1400-400 cm^{-1}	
dos intercalados com ACEF.....	76
Figura IV.19: Espectros IV na região 4000-1200 cm^{-1}	
de Cd/C aquecido a várias temperaturas.....	80
Figura IV.20: Espectros IV na região 1500-400 cm^{-1}	
de Cd/C aquecido a várias temperaturas.....	81
Figura IV.21: Espectros IV na região 4000-1200 cm^{-1}	
de Mg/C aquecido a várias temperaturas.....	82
Figura IV.22: Espectros IV na região 1500-400 cm^{-1}	
de Mg/C aquecido a várias temperaturas.....	83
Figura IV.23: Espectros IV na região 4000-1200 cm^{-1}	
de Zn/C aquecido a várias temperaturas.....	84
Figura IV.24: Espectros IV na região 1500-400 cm^{-1}	
de Cd/C aquecido a várias temperaturas.....	85
Figura IV.25: Espectro IV na região 900-400 cm^{-1} de	
Mg/C aquecido a 1100°C.....	86
Figura IV.26: Espectro IV na região 900-400 cm^{-1} de	
Zn/C aquecido a 1100°C.....	87
Figura IV.27: Espectro IV na região 900-400 cm^{-1} de	
Mg/C aquecido a 900°C.....	88
Figura IV.28: Curvas da ATG das matrizes.....	94
Figura IV.29: Curvas de CDV das matrizes.....	95

Figura IV.30: Curvas de ATG-CDV dos intercalados com AFF.....	102
Figura IV.31: Curvas de ATG-CDV dos intercalados com ACEF.....	103
Figura IV.32: Espectros de ^{27}Al MAS-NMR das matrizes.....	106
Figura IV.33: Espectros de ^{27}Al MAS-NMR dos intercalados em Cd/N.....	111
Figura IV.34: Espectros de ^{27}Al da matriz Zn/C e seus produtos de aquecimento.....	114

TABELAS

pág.

Tabela III.1: Condições de preparação dos intercalados.....	24
Tabela IV.1: Razão M(II)/Al(III) e M(II)/P para as matrizes e intercalados.....	29
Tabela IV.2: Distâncias interlamelares e tamanho de microcristalito nas matrizes.....	33
Tabela IV.3: Densidade real das matrizes M(II)/N o seus intercalados.....	57
Tabela IV.4: Bandas IV de nitrato nas matrizes M(II)/N.....	59
Tabela IV.5: Bandas IV de carbonato nas matrizes M(II)/C.....	64
Tabela IV.6: Atribuições para os espectros IV dos intercalados de AFF em M(II)/N.....	66
Tabela IV.7: Atribuições para os espectros IV dos intercalados de AFF em M(II)/C.....	67
Tabela IV.8: Atribuições para os espectros IV dos intercalados de ACEF em M(II)/N.....	68
Tabela IV.9: Atribuições para os espectros IV dos intercalados de ACEF em M(II)/C.....	69
Tabela IV.10: Temperaturas de perda de massa e atribuições para os eventos observados nas matrizes.....	96
Tabela IV.11: Deslocamento químico e largura a meia altura observados para as matrizes.....	108
Tabela IV.12: Deslocamento químico e largura a meia altura observados nos intercalados em Cd/N.....	112
Tabela IV.13: Deslocamentos químicos observados no aquecimento da matriz Zn/C.....	113

O termo intercalação, em Química, refere-se à inserção de espécies chamadas *convidadas* em uma matriz lamelar chamada *hospedeira*, com a manutenção das características estruturais básicas da fase hospedeira.

A marca mais interessante de uma reação de intercalação está no fato de que tanto o hospedeiro quanto o convidado sofrem perturbações- que podem ser sutis ou extremas- nas suas propriedades físicas, químicas, eletrônicas ou ópticas.

Os compostos com estrutura lamelar usados como hospedeiros têm como característica principal um forte caráter anisotrópico, que deriva do fato de as forças intralamelares serem muito mais intensas do que as forças interlamelares. Suponhamos um composto lamelar cujo empilhamento ocorra ao longo do eixo cristalográfico *c*. Isto significa que as forças de coesão do composto nesta direção serão muito menos significativas do que as forças no plano *ab* que compõe as lamelas. Tal situação faz com que seja possível a inserção de espécies químicas entre as lamelas, desde que se forneça a "força motriz" necessária, que pode ser temperatura, pressão, agitação, pH, etc. Esta inserção irá causar um aumento no parâmetro *c* do composto, podendo, portanto, ser medido através da técnica de difratometria de raios-X.

O primeiro composto de intercalação a ser descrito foi o sulfato em grafite, por Schaufaütl, em 1841¹. Neste tipo de composto, temos a introdução de espécies químicas entre as camadas de carbono, com a consequente expansão na direção *c*.

A partir daí, numerosos estudos foram feitos em grafite, com a intercalação de aceptores^{2,3} ou doadores⁴ de elétrons, com profundas

modificações na estrutura eletrônica do grafite, o que é evidenciado pelas mudanças de cor observadas nos compostos de intercalação. Como exemplo podemos citar: C_8K (dourado), $C_{24}K$ (azul) e C_6Ba (amarelo), entre outros.

A seguir, listamos alguns exemplos de reações de intercalação, com suas respectivas características e estruturas hospedeiras utilizadas:

i) Intercalação de alquilaminas em dissulfeto de tântalo.^{5,6} O TaS_2 não intercalado tem normalmente uma distância interlamelar de 6,05 Å, mas a intercalação com octadecilamina pode levar a compostos com distâncias interlamelares de até 57 Å, para o caso da formação de bicamadas⁶.

ii) Intercalação de cátions de metais alcalinos em óxidos de metais de transição. Neste caso, temos profundas mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas do hospedeiro. Como exemplo, podemos citar a intercalação de Na^+ em óxido de tungstênio, WO_3 , formando os chamados "bronzes de tungstênio". Nesta reação, diferentes taxas de intercalação levam a produtos com diferentes propriedades eletrônicas e estruturais⁷. Assim, partindo de WO_3 , um pó verde escuro, podemos obter diferentes composições com diferentes cores, dependendo da taxa de intercalação: $Na_{0,2}WO_3$ (azul escuro), $Na_{0,6}WO_3$ (púrpura), $Na_{0,8}WO_3$ (laranja) e $NaWO_3$ (amarelo). A intercalação é reversível, e pode ser controlada através da aplicação de uma diferença de potencial, revelando um interessante efeito de eletrocromismo.

iii) Intercalação em aluminossilicatos e argilas. Ultimamente, o estudo de intercalação neste tipo de composto tem recebido muita atenção, pois reações que não ocorrem normalmente em ambientes

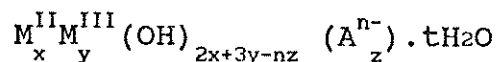
químicos comuns têm sido observadas no ambiente restrito das regiões interlamelares. Surgem daí algumas interessantes aplicações na área de catálise, como por exemplo, formação de éteres e ésteres a partir de alquenos⁸⁻¹⁰.

Outros exemplos de estruturas lamelares e suas propriedades podem ser encontrados em vários estudos realizados anteriormente em nosso laboratório¹¹⁻¹⁴.

Vimos, portanto, que os compostos lamelares e suas reações de intercalação têm tido um número cada vez maior de estudos, tanto no que se refere aos aspectos básicos quanto aos aplicados, constituindo-se numa importante classe de compostos que merecem ser exaustivamente estudados. É, portanto, dentro deste contexto, que trataremos os hidróxidos duplos lamelares, objeto desta tese.

I. INTRODUÇÃO

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita ou hidrotalcitas, são substâncias com fórmula geral



onde M^{II} e M^{III} são metais di e trivalentes, respectivamente, e A é um ânion. Alguns destes compostos existem na natureza sob a forma de minerais, razão pela qual os primeiros estudos sobre HDLs foram realizados por cristalógrafos, geoquímicos e mineralogistas.

A primeira determinação exata da fórmula da hidrotalcita, $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, foi realizada por Manasse em 1915¹⁵, que considerou que os íons carbonato constituíam de fato parte da estrutura, e não gás preso entre uma mistura de hidróxidos, como até então se imaginava. Em 1930, Aminoff e Broomé¹⁶ confirmaram, a partir de medidas de difração de raios-X, a presença de dois polimorfos com estruturas diferentes para a hidrotalcita, o polimorfo hexagonal e o romboédrico.

Apenas em 1941, com a publicação do trabalho de Frondel¹⁷, é que se pode ter uma melhor compreensão das inter-relações entre os polimorfos dos HDLs. Neste trabalho foi feita também a primeira determinação das estruturas destes minerais, os quais foram objeto de exaustivos estudos posteriores realizados por Allman¹⁸ e Taylor¹⁹.

Paralelamente, foram desenvolvidos trabalhos sobre a atividade catalítica destes minerais. Estes trabalhos foram iniciados em 1924 por Zelinski e Kommarewsky²⁰, que chamaram a atenção para a utilidade do uso de hidróxidos coprecipitados de níquel e alumínio em certas

reações de hidrogenação. A partir deste trabalho, toda uma série de estudos dentro da perspectiva de utilização em catálise foi desenvolvida para HDLs, sendo que na década passada, a grande maioria dos trabalhos publicados sobre HDLs, salvo enganos, teve alguma relação com suas propriedades catalíticas.

I.1. Aspectos Estruturais e de Estequiometria

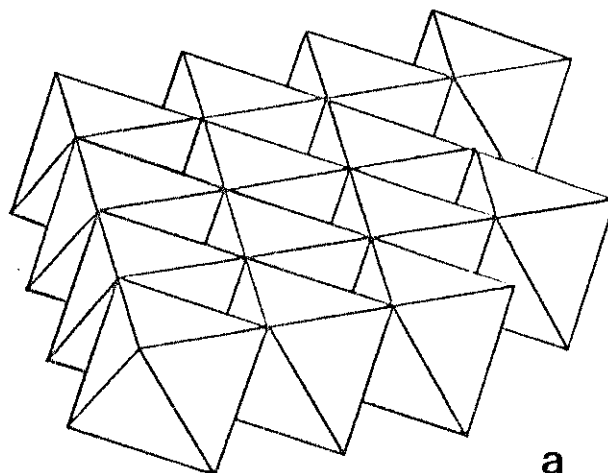
Para compreender-se a estrutura dos HDLs, é necessário conhecer-se antes a estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$, onde temos íons Mg^{2+} octaedricamente coordenado a seis hidroxilas. Estes octaedros são unidos pelas arestas de modo a formar lamelas infinitas, que se apresentam empilhadas, e que são mantidas unidas através de pontes de hidrogênio. Obviamente, as ligações intralamelares são muito mais fortes do que as interlamelares, já que, de uma maneira geral, ligações químicas são mais fortes do que pontes de hidrogênio. Um esquema da estrutura da brucita pode ser visto na Figura I.1 (a).

Nos HDLs, ocorre a substituição de íons Mg^{2+} por íons metálicos trivalentes, gerando então uma carga líquida positiva nas lamelas. Esta carga é compensada pela presença de contra-ânions localizados na região interlamelar que fica entre duas camadas brucita consecutivas. As moléculas de água também ocupam esta região. Por esta razão, os HDLs já foram chamados de hidróxidos lamelares mistos, pois sua estrutura pode ser visualizada como sendo composta de lamelas positivas e negativas alternando-se ao longo do eixo cristalográfico principal, ou seja, o eixo c. Estes compostos podem cristalizar-se com duas estruturas cristalinas diferentes, a hexagonal e a romboédrica, sendo que nas ocorrências naturais esta última predomina sobre a

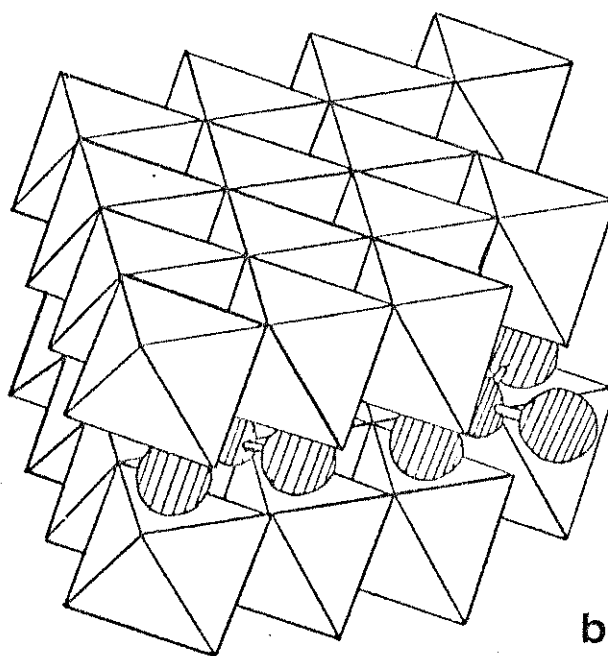
anterior. O fato de algumas amostras apresentarem a estrutura hexagonal em sua parte mais interna sugere que esta seja a forma de alta energia, formando-se em situações onde as condições de temperatura e pressão tenham sido mais severas¹⁷.

Portanto, as características principais dos HDLs são determinadas pela natureza das camadas positivas, pelo tipo de contra-ânion presente, e também pelo tipo de estrutura cristalina. A estrutura dos HDLs pode ser vista na Figura I.1 (b). As lamelas catiônicas são semelhantes às da brucita, com o metal(III) ocupando estatisticamente os sítios octaédricos da configuração "close-packed" dos íons OH^- .

O ânion e as águas se apresentam de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, e apresentam movimentação livre através da quebra de pontes de hidrogênio e a subsequente formação de novas pontes de hidrogênio. Os átomos de oxigênio das águas e dos contra-ânions, se este contiver oxigênio e for planar, se distribuem simetricamente em relação aos eixos de simetria que unem as hidroxilas das camadas brucita adjacentes, conforme a Figura I.2.¹⁹



a



b

Figura I.1 Estruturas da brucita (a) e da hidrotalcita (b).

(Adaptado da ref. 21)

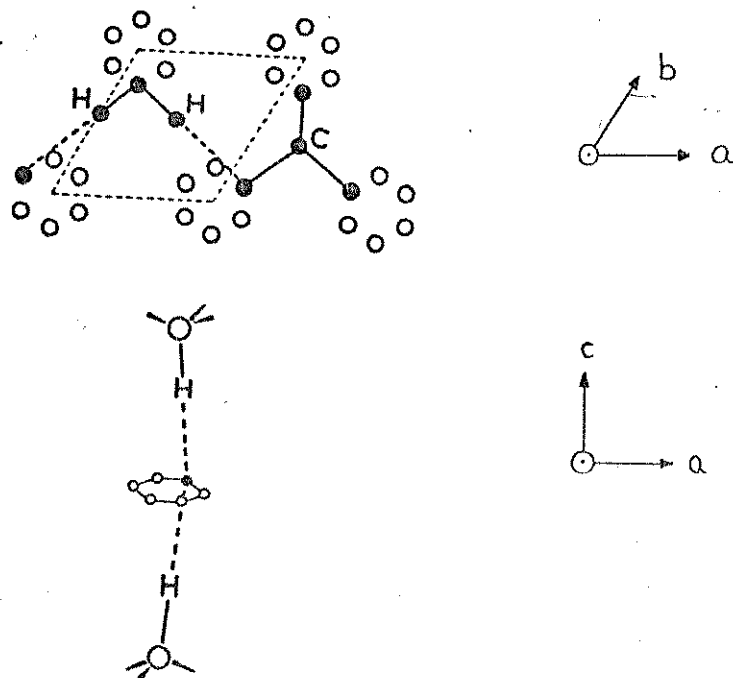


Figura I.2. Posição dos átomos intersticiais entre as camadas brucita (Ref. 19)

No caso de HDLs contendo carbonato, estes se ligam às hidroxilas diretamente, ou através de "águas intermediárias" via pontes de hidrogênio, do tipo $\text{OH} \cdots \text{CO}_3 \cdots \text{HO}$ ou $\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{CO}_3 \cdots \text{OH}^{22}$.

Em princípio, acreditava-se que qualquer íon metálico divalente poderia ocupar os sítios octaédricos das camadas brucita, desde que o seu raio iônico fosse próximo do raio do magnésio. Assim, tentativas mal sucedidas de se preparar um HDL com cádmio apresentaram como causa o tamanho excessivo do cátion Cd^{2+} em relação ao Mg^{2+} (raios iônicos de 0,97 e 0,65 Å, respectivamente)²³. O produto obtido foi uma mistura de $\text{Cd}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e CdCO_3 , este último em maior proporção.

Da mesma forma que para o metal (II), vários cátions metálicos trivalentes podem formar HDLs, de modo que, em princípio, é possível obter-se uma classe bastante abrangente de compostos isoestruturais, mas que apresentam propriedades diferentes entre si, no que diz respeito a reatividade, decomposição térmica e atividade catalítica, entre outras.

Apesar das afirmações de que os HDLs podem existir para valores de x entre 0,1 e 0,5, é geralmente aceito que só é possível obter HDLs puros quando x estiver compreendido entre 0,2 e 0,33. Para valores fora deste intervalo, foram obtidos hidróxidos puros ou compostos com outras estruturas.^{24 25} Em certos casos, a utilização de Al^{3+} em excesso leva à formação de HDLs puros, mas a possibilidade da presença de $Al(OH)_3$ amorfo, não detectável por difratometria de raios-X, não pode ser descartada.

Segundo Brindley e Kikkawa²⁶, para valores de x menores que 0,33, correspondendo a $M(II)/M(III) = 3$, os octaedros $Al(OH)_6$ não são vizinhos uns dos outros. Valores maiores de x podem levar à formação de $Al(OH)_3$, ao passo que valores muito pequenos de x resultam na presença de $Mg(OH)_2$ no produto final.

Não existe restrição ao tipo de ânion que irá compensar as cargas positivas das lamelas, todavia o ânion incorporado irá influenciar decisivamente as propriedades do HDL formado, principalmente aquelas relacionadas à troca iônica e à intercalação. Além disto, a distância interlamelar d irá depender fortemente do tamanho, do número e da carga dos contra-ânions presentes.

Por exemplo, nos HDLs contendo carbonato, os átomos de oxigênio do ânion e das águas localizadas na região interlamelar estão posicionados em grupos de sítios que estão distribuídos nas

proximidades dos eixos de simetria que atravessam as hidroxilas de duas camadas brucita adjacentes, como vimos anteriormente. Devido à proximidade dos sítios de oxigênio, em cada grupo de sítios, apenas um está ocupado. Desta forma, três átomos de oxigênio, pertencentes a três sítios adjacentes formam um íon carbonato, com o átomo de carbono ocupando a posição central, conforme a Figura I.2. O arranjo dos íons nitrato na região interlamelar é semelhante, porém a quantidade de íons é maior, devido à sua menor carga.

As moléculas de água da região interlamelar ocupam sítios que não são ocupados pelos ânions. Devido às variações na estequiometria dos HDLs, as amostras podem conter diferentes quantidades de água. Esta quantidade pode ser calculada com base no número de sítios presentes nas intercamadas, considerando-se um arranjo densamente empacotado de átomos de oxigênio, e subtraindo-se os sítios ocupados pelos ânions. Várias equações foram desenvolvidas para expressar o conteúdo de água (t) em HDLs. Entre elas, podemos citar as seguintes:

i) Segundo Miyata²⁷ :

$$t = 1 - N x/n, \text{ onde;}$$

N = número de sítios ocupados pelo ânion,

n = carga do ânion,

$$x = M(\text{II})/[M(\text{II}) + M(\text{III})].$$

Para carbonato, temos então $t = 1 - 3x/2$

ii) Segundo Taylor¹⁹:

$$t = 1 - 3x/2 + d, \text{ onde } d = 0,125$$

Assim, quanto maior o valor de x , ou seja, quanto menor for a relação $M(II)/M(III)$, menor será a quantidade de água interlamelar. Para uma relação $M(II)/M(III) = 3$, geralmente temos $t = 4$, enquanto que para uma relação de 2:1, o valor de t fica entre 2,5 e 3.

I.2. Comportamento Térmico

O produto naturalmente esperado a partir da decomposição térmica de HDLs seria uma mistura dos óxidos de $M(II)$ e $M(III)$, na proporção da relação $M(II)/M(III)$ do HDL original. Um aquecimento a temperaturas mais elevadas deve, portanto, levar a uma mistura de um espinélio, $M(II)M(III)_2O_4$ e de $M(II)O$. As propriedades e a formação destas fases dependem de alguns fatores, tais como:

- a) elementos constituintes do HDL original;
- b) temperatura e o tempo de aquecimento;
- c) presença de impurezas.

A decomposição térmica destes materiais pode, portanto, levar a substâncias que apresentam características bastante interessantes, como veremos a seguir.

I.2.1. Obtenção de Espinélios Não-Estequiométricos

Como já mencionamos, o produto natural da decomposição térmica de HDLs constitui-se de uma mistura de óxido de metal (II) e um espinélio de $M(II)$ e $M(III)$, desde que $M(II)$ e $M(III)$ tenham condições de formar este tipo de estrutura. A não-estequiometria das fases

formadas deve-se ao excesso de M(II) em relação à composição do espinélio. Da mesma forma, uma relação M(II)/M(III) muito alta na matriz original pode resultar em espinélios bastante defeituosos, com uma não-estequiometria bastante pronunciada.

Vários trabalhos demonstram que, para HDLs com $M(II)/M(III) > 0,5$ ocorre a formação destes espinélios não-estequiométricos²⁸⁻³⁰, ao passo que, para $M(II)/M(III) \leq 1$, formam-se espinélios estequiométricos.

A formação da fase não-estequiométrica ocorre quando a temperatura de aquecimento ainda não é tão alta, fazendo com que átomos de M(II) fiquem "presos" no interior da estrutura que vai se formando durante a eliminação das hidroxilas e dos contra-ânions. À medida que o aquecimento prossegue, os íons divalentes de M(II) em excesso podem difundir para fora da estrutura, dando origem à formação de M(II)O e do espinélio estequiométrico, com um aumento concomitante no tamanho dos microcristalitos, que passam então a ser detectados pela difratometria de raios X³².

I.2.2. Formação de Microcristalitos de Óxidos Metálicos

No aquecimento de HDLs podemos ter efeitos de paracristalinidade. Neste caso, temos um estado intermediário entre o estado cristalino e o amorfo, resultado de uma grande concentração de defeitos, que inibem a recristalização. Tais defeitos aparecem principalmente nos produtos de aquecimento de matrizes não-intercaladas, onde a quebra da estrutura lamelar leva à formação de óxidos extremamente defeituosos do ponto de vista microscópico, e que apresentam como consequência uma reatividade química acima da

normal. Esta reatividade excepcional pode ser utilizada em favor do químico, com o objetivo de se obter fases em temperaturas bem menores do que aquelas observadas em rotas de síntese convencionais, como por exemplo reação sólido-sólido entre os óxidos. Esta nova filosofia de síntese, que tem como objetivos a economia de energia e a pureza da fase formada, denomina-se genericamente de "método dos precursores", e tem reunido cada vez mais adeptos na comunidade de materiais em todo o mundo, principalmente durante a última década.

I.2.3. Efeito de Memória

Outro aspecto interessante decorrente do comportamento térmico de HDLs é o efeito de memória. Tal efeito refere-se à capacidade dos HDLs de regenerar a estrutura original após a decomposição térmica, pela simples adição de água ao produto de decomposição. Este efeito só é observado até uma determinada temperatura de aquecimento, após a qual a decomposição térmica se torna irreversível. Esta temperatura, a qual determina a irreversibilidade, depende basicamente das propriedades de M(II), M(III) e do contra-ânion. É importante mencionar que este processo também pode ocorrer através da exposição ao ar do composto calcinado, regenerando a estrutura original através da absorção de água e CO₂ da atmosfera ambiente²⁷.

I.3. Aplicações

Várias aplicações dos HDLs são decorrentes dos aspectos apresentados na seção anterior. Procuraremos a seguir levantar de uma maneira sumarizada alguns aspectos que julgamos mais relevantes.

I.3.1. Catálise

A atividade catalítica de HDLs tem sido reportada para as seguintes tipos de reações:³²

- a) Catálise básica;
- b) Reforma de hidrocarbonetos;
- c) Reações de hidrogenação;
- d) Reações de oxidação;
- e) Suporte para catalisadores Ziegler-Natta.

Vários exemplos de utilização de HDLs em catálise básica têm sido descritos, entre os quais podemos citar:

-Polimerização do óxido de propileno por hidrotalcita (Mg/Al) calcinada a 450°C.³³

-Polimerização de propiolactona por HDLs de Mg e Al calcinados a 450°C.³⁴

-Condensação aldólica de aldeídos e cetonas através do produto de calcinação de HDLs com Mg, Al e CO_3^{2-} , com proporção Mg/Al = 2,2.³⁵⁻³⁷

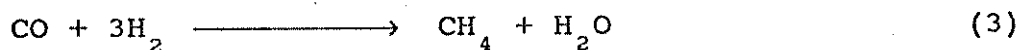
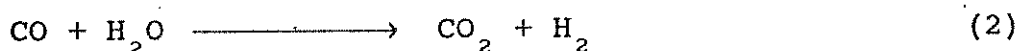
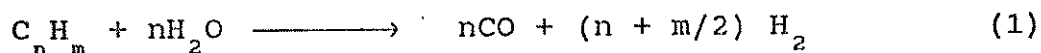
Uma característica geral dos catalisadores preparados a partir de HDLs é seu elevado conteúdo de metal de transição (66-77%). O fato deste metal se encontrar na forma de partículas muito pequenas de óxido faz também com que a atividade destes catalisadores seja mais elevada, permitindo a sua utilização em catálise redox. Abaixo apresentamos exemplos destes tipos de reação onde temos a participação de HDLs:

- 1) reforma;
- 2) redução do nitrobenzeno;
- 3) metanação;
- 4) síntese de metanol;
- 5) síntese de álcoois com peso molecular intermediário;
- 6) processos tipo Fischer-Tropsch;
- 7) reações de oxidação.

Nestas reações, os elementos ativos são introduzidos na camada brucita, com exceção da reação 7, onde eles se encontram na região interlamelar na forma de polioxiânions^{38,39}.

Dentre as reações acima citadas, algumas merecem destaque especial:

i) Reforma catalítica de hidrocarbonetos, onde são propostas as seguintes etapas:



Os catalisadores preparados a partir de HDLs contendo níquel têm se mostrado especialmente eficazes neste tipo de processo,^{40,41} sendo que a rota de sua preparação tem grande influência sobre as propriedades catalíticas do produto final⁴².

ii) Hidrogenação de nitrobenzeno, que utiliza catalizadores

preparados a partir de HDLs contendo cobalto e manganês como metais divalentes, exibindo uma conversão de 61% na formação da anilina⁴³.

iii) Metanação de CO através de catalisadores baseados em HDLs de níquel, menos sensíveis ao "envenenamento" do catalisador por enxofre⁴⁴.

Outros exemplos de catálise redox, bem como de outros tipos de catálise por derivados de HDLs podem ser encontrados na ref. 32.

I.3.2. Aplicações Farmacêuticas

A hidrotalcita sintética, $Mg_2Al_2(OH)_{16}(CO_3).tH_2O$, tem sido amplamente utilizada no combate à úlcera péptica⁴⁵⁻⁴⁸, sendo que uma demanda crescente tem sido observada. As características desta substância fazem com que ela seja um excelente antiácido, dado que:

i) apresenta efeito neutralizador rápido;

ii) atua como tampão para o suco gástrico no intervalo de pH entre 3 e 5, evitando assim que o pH estomacal fique excessivamente alcalino;

iii) apresenta atividade estável, mesmo em presença de substâncias estranhas provenientes do próprio organismo, além de inibir a ação da pepsina, que é responsável pelo início da úlcera péptica e pela sua transformação em uma doença crônica.

A Figura I.3 mostra uma comparação das curvas de pH medidas pelo método de Fuchs para alguns antiácidos e para a hidrotalcita.⁴⁹

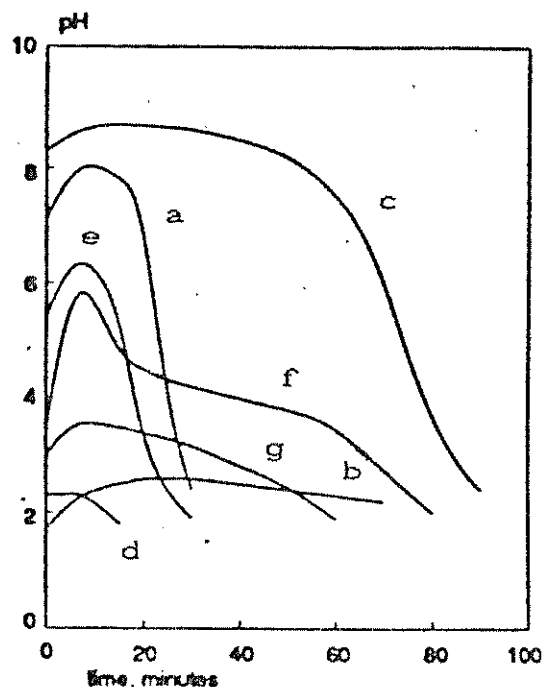


Figura I.3. Curvas de pH de vários antiácidos medidas pelo método de Fuchs. (a) NaHCO_3 ; (b) $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel; (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; (d) silicato de alumínio sintético; (e) silicato de magnésio; (f) hidrotalcita; (g) metassilicato aluminato de magnésio (Ref.49)

Assim, como podemos observar, as estruturas do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e da hidrotalcita, nos quais temos os átomos metálicos cercados por hidroxilas, são determinantes nas propriedades antiácidas destes compostos. Temos então dois ótimos exemplos de como a estrutura de um composto irá determinar as suas propriedades de interesse.

I.3.3. Troca Aniônica e Adsorção

Os HDLs podem ainda ser usados como trocadores aniônicos, devido à acessibilidade à região interlamelar, dependendo do contra-ânion presente⁵⁰. A capacidade de troca destes compostos é semelhante à das resinas aniônicas (por volta de 2-3 meq.g⁻¹)²¹. Todavia, os HDLs mantêm esta capacidade de troca em temperaturas mais altas, tendo sido reportada a sua utilização como trocador aniônico para altas temperaturas, como por exemplo, no tratamento da água de resfriamento de reatores nucleares⁵¹.

Uma outra aplicação interessante é a possibilidade de separação estereoseletiva de isômeros. Apesar da inatividade óptica dos HDLs, foi conseguida a adsorção estereoseletiva dos isômeros conformacionais D- e L- histidina, a qual foi atribuída a diferentes taxas de intercalação⁵².

I.3.4. Outras Aplicações

Uma descrição detalhada de outras aplicações dos HDLs seria muito longa e se afastaria dos objetivos deste trabalho. Assim, passamos simplesmente a listar outras possíveis aplicações, acompanhadas das respectivas referências bibliográficas, no sentido de mostrar a abrangência tecnológica destes sistemas:

- i) retardante de chamas para polímeros⁵³;
- ii) moldagem por compressão acima de 2 ton.cm⁻², levando à obtenção de filmes para a agricultura, filmes estes que transmitem a luz visível e absorvem a luz IV⁵⁴;

- iii) inibidores de corrosão em tintas e coberturas^{55,56};
- iv) camadas isolantes para capacitores eletrolíticos.⁵⁷

I.4. Comentários Gerais

Apesar de largamente estudados, alguns aspectos dos HDLs ainda não se encontram totalmente esclarecidos, abrindo um razoável campo de pesquisas no assunto. Como exemplo, podemos citar o mecanismo de intercalação, que a maioria dos trabalhos classifica como sendo através de troca iônica. Conforme veremos, este não é o único mecanismo para descrever este fenômeno, além do que, os contra-íons exercem um papel fundamental nas propriedades do sistema. Por outro lado, poucos autores tem se preocupado com a estrutura das lamelas, onde estão os átomos metálicos que conferem as propriedades estruturais dos sistemas. Ainda quanto às lamelas, os estudos realizados até o momento não fornecem um detalhamento a respeito da decomposição térmica destes materiais. A introdução da técnica de ressonância magnética nuclear de sólidos com rotação em ângulo mágico (MAS-NMR) no estudo destes sistemas cria novas oportunidades, no sentido de melhor compreendermos as influências a curta distância, que afetam os átomos metálicos das lamelas.

II. OBJETIVOS

Este trabalho tem como primeiro objetivo a determinação da influência do contra-ânion nas reações de intercalação de ácidos fosfônicos em HDLs. A utilização de dois ácidos bastante diferentes também permitirá estudar as interações hospedeiro-convidado que ocorrem neste tipo de sistema, pois espera-se que a intercalação com diferentes ácidos leve a produtos onde estas interações sejam pronunciadamente diferentes.

Para que isto fosse possível, toda uma metodologia de preparação e caracterização destes compostos foi desenvolvida, tendo como base a experiência adquirida pelo grupo ao longo de vários trabalhos envolvendo estruturas lamelares.

Outro objetivo a ser atingido com este estudo se refere ao fato de que a composição das lamelas sofre alterações significativas com o processo de intercalação. Devemos, pois, verificar se ocorrem também alterações estruturais profundas no sistema quando da intercalação.

Quanto à decomposição térmica, o objetivo é a compreensão do mecanismo através da qual ela ocorre, com a consequente formação de fases com estrutura tipo espinélio, através da utilização da técnica de MAS-NMR, até agora muito pouco explorada no estudo deste e de outros sistemas lamelares.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Preparação das Matrizes Hospedeiras

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

As matrizes hospedeiras, ou seja, os hidróxidos duplos lamelares, foram obtidas através da adaptação da síntese descrita por Reichle³⁵. Passamos a descrever o nosso procedimento a seguir:

Prepara-se uma solução contendo 0,1 mol de $M(II)NO_3 \cdot xH_2O$ (Ecibra, PA) e 0,05 mol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Ecibra, PA) em 70 ml de água. Esta solução é chamada "solução A".

Prepara-se a seguir uma solução contendo 28 g de uma solução de NaOH 50% m/m em 100 ml de água. Chamamos esta de "solução B".

Para a preparação das matrizes com carbonato como contra-ânion, a solução B deve conter também cerca de 10 g de Na_2CO_3 anidro (Merck, PA). No caso das matrizes contendo nitrato, deve ser usada água deionizada para evitar-se a incorporação de íons carbonato.

Adiciona-se a solução A à solução B lentamente e com agitação vigorosa, utilizando-se para isto um funil de separação acoplado a um balão contendo um agitador magnético. Terminada a adição, obtém-se uma massa branca pastosa, que é aquecida mantendo-se o volume constante por 18 h à temperatura de $75 \pm 5^\circ C$ (matrizes com carbonato) ou $85 \pm 5^\circ C$ (matrizes com nitrato). A seguir, a massa resultante é filtrada a vácuo (aprox. 10^{-1} mm de Hg) e exaustivamente lavada com água destilada ou deionizada até que o pH da água de lavagem fique constante, por volta de 7. Os compostos são então secos ao ar a uma temperatura de $35 \pm 5^\circ C$ por 24 h e guardados em dessecador.

As modificações introduzidas em relação à preparação de Reichle

foram o resultado de um grande conjunto de experiências que determinaram as condições ótimas de síntese. Tais modificações foram: temperaturas de síntese cerca de 10°C acima do valor descrito por Reichle e secagem ao ar, ao passo que em seu trabalho, Reichle faz sua secagem à 125°C sob vácuo por 18 h.

Um esquema da preparação e caracterização das matrizes pode ser visto na Figura III.1.

III.2. Nomenclatura

Para facilitar a leitura, a nomenclatura a ser usada neste trabalho segue a forma:

$M(II)/A$

para os HDLs preparados, onde $M(II)$ representa o metal divalente e A é a primeira letra do contra-ânion utilizado. O metal trivalente não será discriminado, pois em todos os compostos estudados neste trabalho, o alumínio foi utilizado. Nos compostos de intercalação, a nomenclatura segue o padrão:

$M(II)B/HA$

onde B representa a primeira letra do contra-ânion presente no HDL de partida, e HA representa o ácido fosfônico utilizado. Por exemplo, Mg/C é o HDL (ou matriz) com magnésio como metal divalente e carbonato como contra-ânion. Na intercalação, CdN/AFF é o composto de intercalação da matriz Cd/N (cádmio/nitrato) com o ácido fenilfosfônico.

III.3 Preparação dos Compostos de Intercalação

Existem basicamente duas rotas para se efetuar a intercalação em HDLs. São elas: a rota direta, mais comum, na qual a espécie convidada é dissolvida, geralmente em água, e esta solução é mantida em contato com o HDL pelo período de tempo necessário, a uma temperatura adequada. O outro método se utiliza do efeito de memória discutido anteriormente, e foi proposto inicialmente por Pinnavaia e col.³⁸ O HDL é calcinado a uma temperatura apropriada, e o produto de calcinação é posteriormente colocado em contato com uma solução da espécie convidada em água ou água/glicerol na proporção 1:2. Assim, a regeneração da estrutura se dá com a incorporação do convidado no papel de contra-ânion, formando-se assim o composto de intercalação desejado.

No presente trabalho, a rota utilizada foi a da intercalação direta, sem passar por intermediários calcinados, conforme passamos a descrever a seguir.

As reações de intercalação foram realizadas em aparelhagem do tipo Schlenk, utilizando-se uma proporção molar matriz/ácido fosfônico de 1:1,3. Utilizamos ácido fenilfosfônico (AFF) Aldrich, PA e ácido 2-carboxietilfosfônico (ACEF) da mesma marca e grau de pureza. Adiciona-se então uma massa de água cerca de 10 vezes superior à massa de sólido (matriz + ácido fosfônico) utilizada. A reação é realizada sob agitação com o uso de um agitador magnético. Várias experiências foram feitas para se determinar as melhores condições de tempo e temperatura para as diferentes matrizes hospedeiras.

Nas intercalações com ACEF é necessária a adição de uma quantidade de ácido igual à inicial após transcorrido metade do tempo

de reação. Este tipo de fenômeno já fora observado anteriormente por Yamanaka para reações de intercalação de ACEF em γ fosfato de zircônio (γ -ZrP)⁵⁸. Os tempos de reação e temperaturas utilizados nas intercalações realizadas são apresentados na Tabela III.1.

Tabela III.1. Condições de Preparação dos Compostos de Intercalação

Composto	Temperatura/°C	Tempo/h
CdN/AFF	25 $\pm$ 5	24
CdC/AFF	70 $\pm$ 5	24
CdN/ACEF	70 $\pm$ 5	48 + 48
CdC/ACEF	70 $\pm$ 5	48 + 48
MgN/AFF	70 $\pm$ 5	48
MgC/AFF	70 $\pm$ 5	48
MgN/ACEF	70 $\pm$ 5	48 + 48
ZnN/AFF	70 $\pm$ 5	24
ZnC/AFF	70 $\pm$ 5	24
ZnN/ACEF	70 $\pm$ 5	48 + 48
ZnC/ACEF	70 $\pm$ 5	48 + 48

III.4. Experiências de Decomposição Térmica

As experiências de decomposição térmica foram realizadas da seguinte maneira: As amostras são introduzidas em uma mufla previamente estabilizada na temperatura de aquecimento. Após três horas, retira-se as amostras, que são transferidas para um dessecador, onde permanecem até que atinjam o equilíbrio térmico com o ambiente. As amostras são então guardadas em frascos fechados, que permanecem em dessecador até o momento de serem usadas.

III.5. Caracterização Química

A caracterização química dos compostos obtidos foi feita através da dosagem de M(II), M(III) e fósforo. As análises foram realizadas pela firma Puriquima S.A., sendo que o fósforo foi determinado espectrofotometricamente, pelo método do molibdato, e os metais foram determinados por absorção atômica.

III.6. Medidas Físicas.

As medidas físicas foram obtidas através da utilização das seguintes técnicas e equipamentos:

a) Difratometria de Raios-X: Difrátômetro Shimadzu modelo XD-3A usando radiação Cu $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com filtro de níquel. A velocidade de varredura foi de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, com voltagem de 30 kV e corrente de 20 mA;

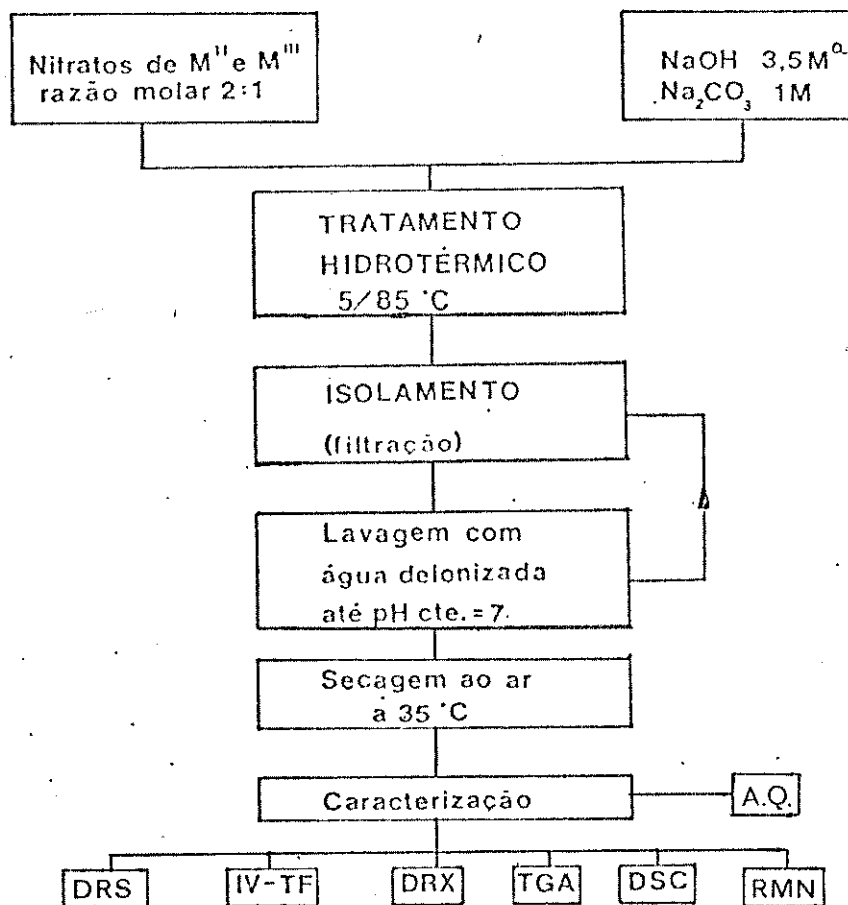
b) Densidade Real de Sólidos: Multiplicnômetro Micromeritics modelo 1305. As amostras foram secas em estufa à 120°C por 1 hora e purgadas com He no equipamento cerca de 10 vezes antes da realização das medidas;

c) Espectroscopia no Infravermelho: Espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1600 FTIR Series 40 com 16 acumulações por espectro, usando a técnica de dispersão em Fluorolube para a região de 4000 a 1200 cm^{-1} e dispersão em Nujol para a região de 1500 a 400 cm^{-1} . As amostras foram observadas entre janelas de haletos alcalinos;

d) Comportamento Termico Dinamico: Termoanalizador DuPont modelo 9900, sob fluxo de N_2 de $75 \text{ ml}.\text{min}^{-1}$, a uma taxa de aquecimento

de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, usando o software DuPont General V2.2;

e) Espectroscopia de Ressonancia Magnetica Nuclear: Os espectros de ^{27}Al MAS-NMR foram obtidos em um aparelho Bruker AC 300/P operando em 78,21 MHz. A largura do pulso de r.f. foi de $5\ \mu\text{s}$, com uma frequência de rotação entre 4 e 4,5 KHz. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação a $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Foram feitas 60000 acumulações, com um intervalo de 0,1 s entre acumulações sucessivas, para evitar efeitos de saturação.



a) Para os materiais com nitrato usa-se NaOH 2M sem Na₂CO₃

Figura III.1. Esquema da Preparação e Caracterização das Matrizes Hospedeiras

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dada a grande quantidade de resultados experimentais obtida neste tese, optamos por fazer sua discussão em conjunto para as matrizes hospedeiras (HDLs) e compostos de intercalação, considerando as diferentes técnicas de caracterização utilizadas, por entendermos que esta ordem facilita o entendimento do trabalho.

IV.1. Análise Química

Os resultados da análise química dos compostos preparados estão listados na Tabela IV.1:

Como podemos ver, as matrizes hospedeiras apresentam relações $M(II)/Al(III)$ próximas de 2, exceto para a matriz Mg/N , onde esta relação é de 3,2. Este fenômeno só pode ser explicado por uma tendência natural de formação da fase com esta composição, uma vez que os parâmetros de síntese para as matrizes com um mesmo contra-ânion foram rigorosamente os mesmos, no que diz respeito a temperatura e tempo de reação, bem como a estequiometria de partida.

Na intercalação nas matrizes $M(II)/N$, percebemos a ocorrência de lixiviação do metal II, pois a relação $M(II)/Al$ cai para valores menores do que os observados nas matrizes, exceto novamente no caso de reação de Mg/N com AFF, onde a relação sobe para 3,4, indicando a ocorrência de uma ligeira lixiviação do alumínio. Esta lixiviação provavelmente se deve à formação de sais solúveis do ácido fosfônico empregado, principalmente sais do metal II. O processo parece ser mais intenso no caso das reações com ACEF, onde a relação $M(II)/Al$ é menor, além de não ser observado um grande aumento na relação $M(II)/P$, o que

realmente indica a saída de M(II) na forma de um sal orgânico.

Tabela IV.1. Razão M(II)/Al(III) e M(II)/P para
Matrizes Hospedeiras e Compostos de Intercalação

Composto	[M(II)/Al(III)]	[M(II)/P]
Cd/N	1,9	
Mg/N	3,2	
Zn/N	1,8	
CdN/AFF	1,3	0,9
MgN/AFF	3,4	2,3
ZnN/AFF	1,5	0,6
CdN/ACEF	0,8	0,5
MgN/ACEF	1,0	0,7
ZnN/ACEF	1,5	0,6
Cd/C	2,2	
Mg/C	2,1	
Zn/C	1,7	
CdC/AFF	1,9	1,3
MgC/AFF	2,0	1,0
ZnC/AFF	1,7	1,6
CdC/ACEF	1,0	0,5
ZnC/ACEF	0,6	0,5

Na matriz Zn/N, o processo de lixiviação tem igual importância na intercalação com os dois ácidos, onde observamos $M(II)/Al = 1,5$.

Nas matrizes M(II)/C, observa-se um comportamento ligeiramente diferente. Na intercalação com AFF a lixiviação é muito pequena nas matrizes com $M(II) = Cd$ e Mg , enquanto que a matriz Zn/C não apresentou lixiviação na reação com AFF. Já na reação com ACEF, observa-se um comportamento diferenciado, com uma taxa de lixiviação bastante elevada, principalmente no Zn/ACEF.

Quanto à relação $M(II)/P$, podemos observar que os maiores valores são encontrados nos compostos de intercalação com AFF, ou seja, nestes compostos a quantidade de fósforo é menor. Porém, devemos ter em mente que estes ácidos podem ser fortemente adsorvidos na superfície das matrizes, de maneira que esta relação não reflete absolutamente o grau de intercalação. Como veremos mais adiante, o grau de intercalação em HDLs pode apenas ser estimado pela difratometria de raios-X, através da presença ou não de reflexões associadas à matriz não-intercalada.

Por outro lado, uma propriedade interessante dos HDLs fica bastante evidenciada quando consideramos a relação $M(II)/Al$. Mais adiante veremos que a técnica de difração de raios-X mostra que os compostos de intercalação apresentam todos uma estrutura do tipo HDL, ou seja, mesmo após variações acentuadas na relação $M(II)/Al$, as estruturas se mantêm. Devemos também notar que até o momento não se conseguiu preparar HDLs com as relações aqui obtidas através do processo de intercalação. Conforme vimos na Introdução, relações $M(II)/M(III)$ próximas de 1 levam sempre à nucleação de $Al(OH)_3$ nos processos de síntese, de forma que a fase tipo HDL não é formada.

Assim, temos um novo método para se estabilizar HDLs com relações $M(II)/M(III)$ diferentes das usuais, uma vez que este processo de lixiviação pode, em princípio, ser controlado através dos parâmetros de preparação dos compostos de intercalação, o que abre uma possibilidade interessante para a síntese de HDLs com outras estequiometrias.

IV.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A DRX tem sido, por enquanto, a principal técnica no estudo de HDLs, pois fornece informações importantes acerca da ordem a longa distância, apesar de sofrer certas limitações causadas em parte pela própria natureza dos HDLs.

As dificuldades encontradas são: em primeiro lugar, os HDLs são compostos obtidos geralmente com baixa cristalinidade, dando origem a picos de difração largos e assimétricos. Segundo, pode haver um desordenamento no empilhamento das lamelas, causando uma diminuição na simetria, o que dá origem a consideráveis diferenças nas intensidades relativas³¹.

Além das dificuldades colocadas, podem também ocorrer imprecisões resultantes das características próprias dos HDLs, como por exemplo, a sua natureza não-estequiométrica.

Apesar destas dificuldades, os difratogramas dos HDLs apresentam um padrão bastante característico, que possibilita sua fácil identificação.

IV.2.1. DRX das Matrizes Hospedeiras

Os difratogramas dos HDLs preparados apresentam todos um padrão semelhante ao da hidrotalcita sintética⁵⁹, como pode ser visto na Figura IV.1. Os compostos com $A^- = CO_3^{2-}$ apresentam uma cristalinidade significativamente maior em relação àqueles com $A^- = NO_3^-$, resultando em difratogramas com picos mais finos e intensos. Os compostos M(II)/C também apresentam distâncias interlamelares menores. Estes fenômenos podem ser entendidos se fizermos as seguintes considerações:

i) O ânion carbonato, de simetria D_{3h} e carga -2, é o ânion que melhor se acomoda nos sítios OH da região interlamelar, pois é planar, e sua carga neutraliza a carga positiva de uma unidade lamelar, numa proporção 1:1. É sabido que o carbonato mantém sua simetria no interior das lamelas⁶⁰, de modo que o plano que contém o ânion fica paralelo a estas. Desta maneira, a energia fica minimizada e, conseqüentemente, temos um melhor ordenamento dos compostos, levando a materiais mais cristalinos.

ii) O nitrato também é planar, com a mesma simetria D_{3h} , mas possui uma carga -1. Assim, é necessário o dobro de ânions nitrato, em relação ao carbonato, para neutralizar as cargas positivas das lamelas. Este aumento no número de ânions na região interlamelar tem duas conseqüências principais: a) a repulsão entre os ânions é muito maior, uma vez que eles ficam mais próximos, levando a um desordenamento maior na região interlamelar e diminuindo a cristalinidade; b) um maior número de ânions ocupa um espaço maior entre as lamelas, resultando em distâncias interlamelares maiores. Estes fatores fazem com que as matrizes M(II)/C apresentem uma maior cristalinidade e distâncias interlamelares menores em relação às matrizes M(II)/N. Os valores das distâncias interlamelares para as matrizes preparadas podem ser observados na Tabela IV.2.

Uma medida indireta da cristalinidade, via tamanho dos cristalitos, para as matrizes, pode ser obtida pela aplicação da equação de Scherrer⁶¹, apresentada abaixo:

$$d_B = \frac{k \times \lambda \text{ (nm)}}{\ell (2\theta) \times \cos \theta}$$

onde k é constante com valor 0,9; λ é o comprimento de onda em

nanômetros da radiação utilizada, l é a largura a meia altura da reflexão principal (003) em valores de 2θ , e $\cos \theta$ se refere ao ângulo onde ocorre o pico principal. O valor de d_B obtido representa uma estimativa do tamanho dos microcristalitos das matrizes preparadas, cujos valores se encontram na Tabela IV.2.

Tabela IV.2. Distâncias Interlamelares e Tamanho dos Microcristalitos Observados nas Matrizes

Composto	$d(\text{\AA})$	$d_B(\text{\AA})$
Cd/N	8,24	100
Mg/N	8,91	120
Zn/N	9,00	150
Cd/C	7,54	700
Mg/C	7,82	350
Zn/C	7,64	560

Vemos, portanto, que a equação de Scherrer vem confirmar a maior cristalinidade das matrizes com carbonato, que se reflete no maior tamanho de seus microcristalitos. Devemos salientar aqui que estes valores são apenas estimativos, não refletindo necessariamente o tamanho exato dos cristais, pois a aplicação rigorosa desta equação requer o uso de difratogramas onde a linha de base seja a mais reta possível, e que os efeitos do alargamento não-homogêneo sejam considerados, possibilitando a obtenção de valores melhores para a largura a meia altura. Apesar disto, a aplicação da referida equação no presente trabalho nos fornece uma estimativa bastante razoável, se

tivermos em mente as considerações feitas acima.

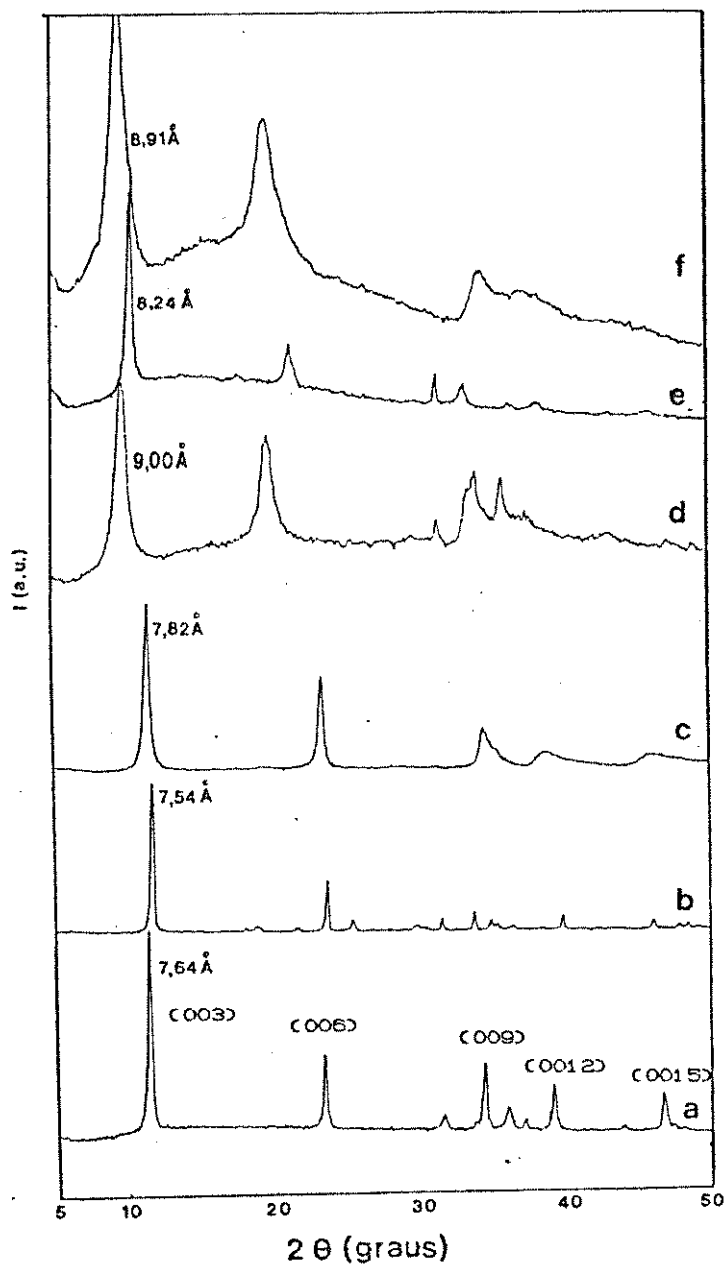


Figura IV.1. Difrátogramas das Matrizes: a) Zn/C; b) Cd/C;
c) Mg/C; d) Zn/N; e) Cd/N; f) Mg/N

IV.2.2. Compostos de Intercalação

Antes de discutirmos as reações de intercalação sob o ponto de vista estrutural, tornam-se necessárias algumas considerações acerca dos fenômenos químicos observados.

Nas reações de intercalação com as matrizes M(II)/N, a intercalação se dá através de um processo de difusão, cuja força motriz provavelmente é fornecida tanto pelas condições de agitação quanto pela temperatura. Assim, a observação visual da reação não oferece maiores subsídios.

Por outro lado, quando as reações são feitas nas matrizes M(II)/C, observamos a evolução de CO_2 imediatamente após a mistura do HDL com o ácido fosfônico em questão, sugerindo um mecanismo de intercalação diferente, no qual temos praticamente uma reação topoquímica, ou seja, a reação se dá em pontos específicos da matriz, onde se localizam os íons carbonato. Este comportamento também contradiz a suposição geral de que é muito difícil a realização de reações de intercalação em HDLs contendo carbonato, devido à grande afinidade das matrizes por este ânion.

IV.2.2.1. O Sistema Cd/AFF

A matriz Cd/N foi a que apresentou uma maior reatividade frente ao AFF, com a reação completando-se em 24 horas à temperatura ambiente. Para a reação da matriz Cd/C com AFF, foram necessárias as mesmas 24 horas, porém a uma temperatura de 75°C , devido à maior afinidade das lamelas pelo carbonato.

Os difratogramas dos compostos de intercalação obtidos a partir

das duas matrizes (Fig. IV.2) são praticamente iguais, com o mesmo valor de d de $14,59 \text{ \AA}$ e apresentam elevada cristalinidade, como pode ser observado pelos seus picos de difração bastante estreitos, o que geralmente não ocorre com produtos de intercalação.

Se considerarmos que o tamanho de uma molécula de AFF no seu maior comprimento é de aproximadamente $10 \text{ \AA}$, podemos concluir que há espaço suficiente para que a molécula fique perpendicular às lamelas, restando espaço ainda para as águas estruturais, que permanecem no sistema.

IV.2.2.2. O Sistema Cd/ACEF

As matrizes Cd/N e Cd/C apresentam algumas diferenças de comportamento frente ao ACEF, como pode ser visto na Figura IV.2.

Na reação de Cd/N com o ácido, obtivemos um produto de intercalação que se constitui numa monofase com $d=11,74 \text{ \AA}$. Já a reação de Cd/C com ACEF leva a um composto que apresenta seu pico referente à distância interlamelar desdobrado em dois, indicando duas distâncias diferentes, de $11,35$ e $12,21 \text{ \AA}$, respectivamente. Três hipóteses podem ser levantadas para explicar este fenômeno:

1- Ocorrência de uma mistura de fases, na qual teríamos dois compostos estruturalmente distintos, cada um com seu pico de difração.

2- A presença de diferentes quantidades de água em diferentes regiões do composto. Assim, compostos com estruturas iguais, mas com uma flutuação na quantidade de água em seu interior, poderiam apresentar picos de difração desdobrados, e quanto maior fosse a flutuação, maior seria o desdobramento.

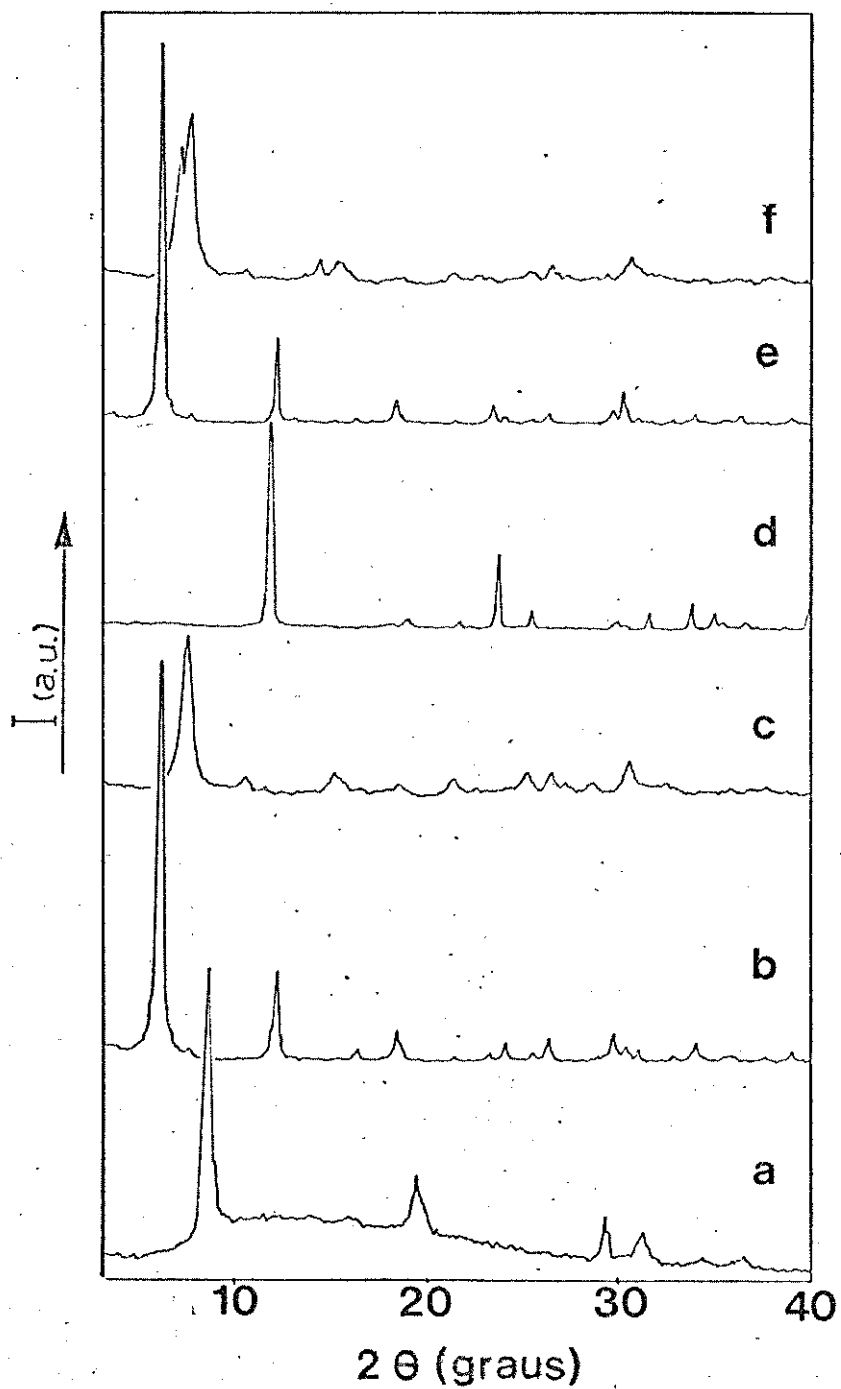


Figura IV.2. DRX dos Compostos de Intercalação nas Matrizes com $M(II) = Cd$: a) Cd/N; b) CdN/AFF; c) CdN/ACEF; d) Cd/C; e) CdC/AFF; e) CdC/ACEF.

3- O ACEF, além de uma extremidade com um grupo $-\text{PO}_3\text{H}_2$, possui em sua outra extremidade um grupo $-\text{COOH}$, que, em princípio, poderia também interagir com as lamelas, pois também possui um próton ácido. Esta interação se daria através da formação do grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), ou através de pontes de hidrogênio com as hidroxilas das lamelas. Se estas interações não fossem homogêneas ao longo de toda a estrutura, poderíamos ter distâncias interlamelares levemente distintas, causando o desdobramento do pico principal.

Para se decidir qual a hipótese mais provável, torna-se necessária uma observação mais cuidadosa do perfil dos picos, que pode, em princípio, fornecer algumas informações:

i) Se tivéssemos obtido duas estruturas diferentes (hipótese 1), poderíamos esperar o aparecimento de outros picos, além de um desdobramento maior, que seria na realidade uma superposição não alinhada de picos correspondentes às estruturas diferentes. Este não parece ser o caso, uma vez que o pico (003) é o único desdobrado, e a diferença de apenas $0,86 \text{ \AA}$ entre os picos não nos leva a sugerir a presença de duas estruturas.

ii) Compostos com diferentes graus de hidratação (hipótese 2) podem apresentar distâncias interlamelares ligeiramente diferentes, causando um leve desdobramento do pico de difração. Os desdobramentos observados são maiores do que o que seria esperado, se tivéssemos apenas flutuações na quantidade de água interlamelar.

Portanto, em princípio, aceitaremos a hipótese 3 como a mais provável. Para comprovar a validade desta, foram feitas experiências cujos resultados serão relatados mais adiante.

IV.2.2.3. O Sistema Mg/AFF

Nas reações das matrizes Mg/A^- com AFF, foram obtidos produtos de intercalação com distâncias interlamelares ligeiramente diferentes, como pode ser visto na Figura IV.3. O composto MgN/AFF apresenta $d=14,79 \text{ \AA}$, enquanto que para o composto MgC/AFF temos $d=14,27 \text{ \AA}$. Esta pequena diferença pode ser atribuída a diferentes quantidades de água presentes nos dois sistemas, principalmente no MgN/AFF , onde a forma do pico (003) sugere diferentes quantidades de água em diferentes regiões do composto, como discutimos anteriormente (água desordenada).

No composto MgC/AFF , observamos uma maior cristalinidade, evidenciada pelos picos mais finos e intensos. Este melhor ordenamento cristalino é possivelmente "herdado" da matriz Mg/C , bem mais cristalina que a Mg/N .

IV.2.2.4. O Sistema Mg/ACEF

As matrizes com magnésio foram as que apresentaram menor reatividade frente ao ACEF, sendo que apenas a Mg/N levou a um produto de intercalação, bastante desordenado no que diz respeito ao empilhamento das lamelas, o que pode ser visto pela inversão das intensidades relativas das reflexões picos (003) e (006). No caso da reação de Mg/C com o ACEF, não se obteve produto de intercalação nas condições utilizadas, havendo a recuperação da matriz, com sua cristalinidade reduzida. Temos portanto, neste caso, uma maior afinidade da matriz pelo carbonato, em detrimento do ACEF.

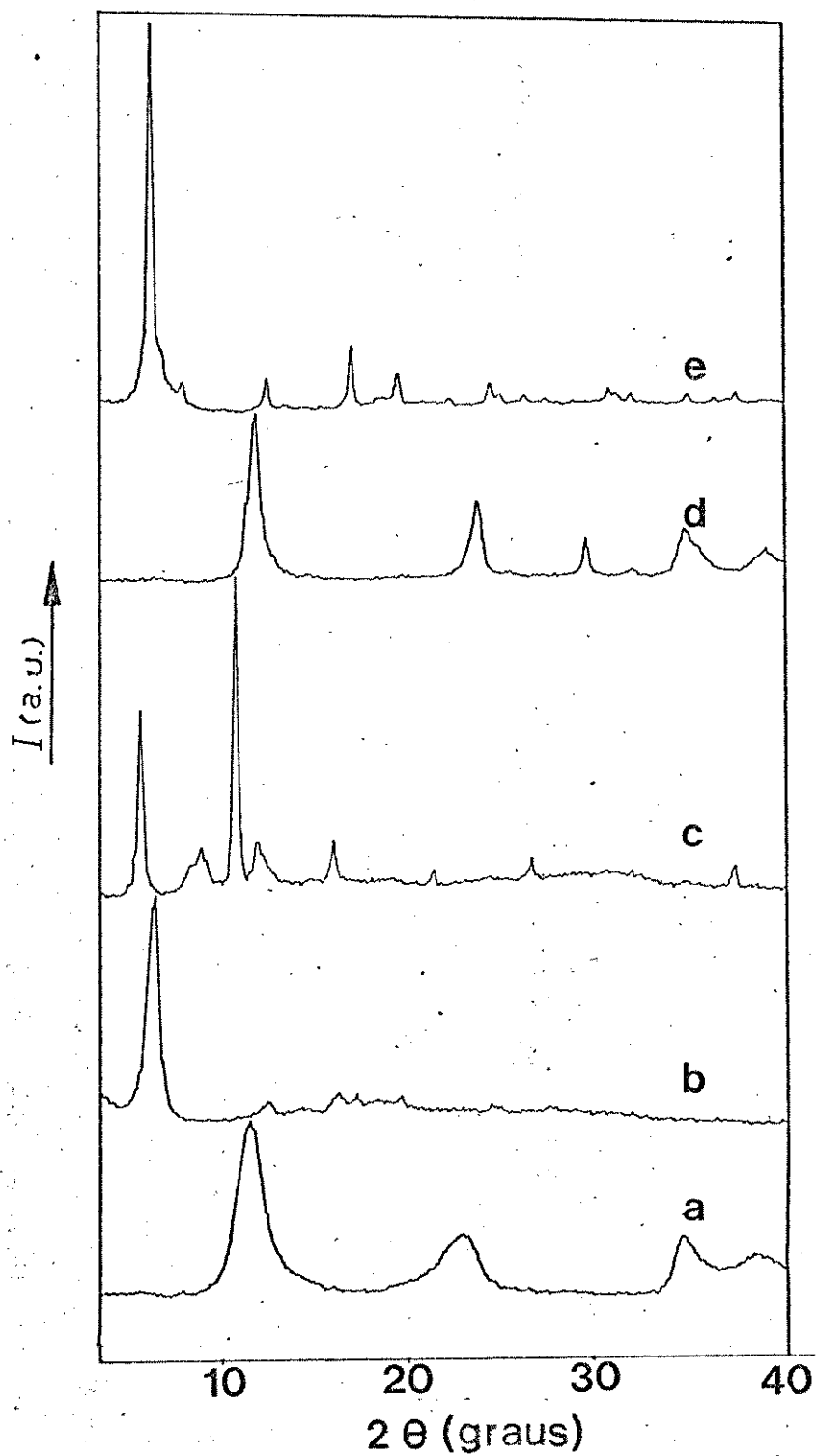


Figura IV.3. DRX dos Compostos de Intercalação nas Matrizes com $M(II) = Mg$: a) Mg/N; b) MgN/AFF; c) MgN/ACEF; d) Mg/C; e) MgC/AFF.

IV.2.2.5. O Sistema Zn/AFF

As matrizes Zn/A têm um comportamento semelhante na reação com AFF, havendo nos dois casos a formação de compostos de intercalação, ambos com $d=14,39 \text{ \AA}$ (Figura IV.4).

Porém, no difratograma de ZnC/AFF observa-se um pequeno pico correspondendo a $d=7,57 \text{ \AA}$, que pode ser atribuído à matriz que não reagiu. O composto ZnN/AFF foi obtido como uma fase única, confirmando novamente a maior facilidade de troca do nitrato em relação ao carbonato.

No que diz respeito à cristalinidade, temos novamente a matriz com carbonato levando a um composto mais cristalino, pelo efeito que chamamos de "herança".

IV.2.2.6. O Sistema Zn/ACEF

Também para este sistema, foram observados comportamentos diferentes das duas matrizes frente ao ACEF, como vemos na Figura DRX.4. O composto ZnN/ACEF apresenta o pico (003) assimétrico, com o máximo correspondendo a $d=11,05 \text{ \AA}$, mas com componentes em 11,78; 12,27 e $12,71 \text{ \AA}$, mostrando grande desordem na região interlamelar, provavelmente devido a diferentes inclinações do ACEF dentro das lamelas. A ausência da reflexão (003) da matriz indica que a troca foi praticamente total.

O composto ZnC/ACEF foi obtido como uma fase única com $d=10,47 \text{ \AA}$ e sem vestígios da matriz no difratograma. Este resultado mostra um comportamento anômalo em relação aos demais, uma vez que seria de se esperar uma maior dificuldade em se trocar o carbonato. Deste modo,

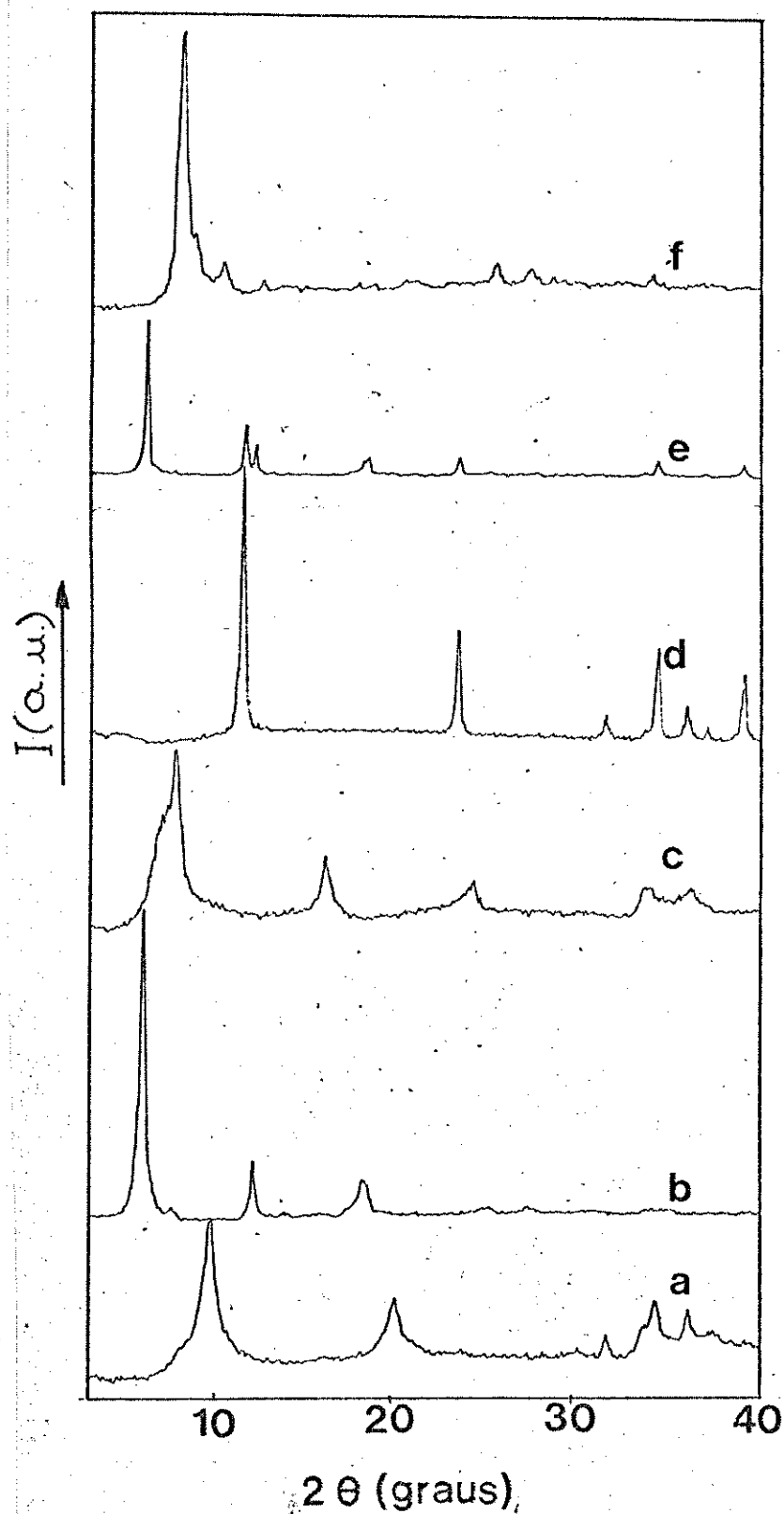


Figura IV.4. DRX dos Compostos de Intercalação nas Matrizes com $M(II) = Zn$: a) Zn/N; b) ZnN/AFF; c) ZnN/ACEF; d) Zn/C; e) ZnC/AFF; f) ZnC/ACEF.

achamos que a maior acidez das matrizes com $M(II) = Zn$ pode levar a este tipo de comportamento.

IV.2.3. Estudo da Evolução das Reações de Intercalação na Matriz Cd/N

Para que tivéssemos uma idéia acerca da evolução das reações de intercalação, foi utilizada uma técnica denominada "obtenção de difratogramas orientados", que consiste do seguinte procedimento:

Peguenas alíquotas (2-3 gotas) são retiradas do meio reacional e colocadas numa das extremidades de uma lâmina de microscópio cortada de modo a servir como porta-amostras. Esta lâmina com gotas da suspensão é então levada à estufa a $120^{\circ}C$ por alguns minutos, de maneira que a maior parte da água seja evaporada. Obtém-se assim um filme do composto a ser estudado, que fica aderido à superfície da lâmina.

A técnica descrita acima apresenta, entretanto, duas limitações, a saber: a) como não há etapa de lavagem, a evaporação do solvente, no caso a água, faz com que possamos ter, junto com o composto desejado, algum AFF ou ACEF que não tenha sido intercalado; b) a própria natureza da técnica não permite uma secagem total do filme, pois uma permanência excessiva da lâmina na estufa faz com que o filme rache e se pulverize, impedindo a realização da medida. Assim, os valores de d obtidos por esta técnica são, geralmente, um pouco maiores do que aqueles dos compostos secos, pois a quantidade de água no sistema é maior.

Este estudo foi realizado para as reações da matriz Cd/N com AFF e ACEF, permitindo-nos acesso a novos dados acerca da evolução das

reações de intercalação.

IV.2.3.1. O Sistema CdN/AFF

Na Figura IV.5 temos a evolução da intercalação de AFF na matriz hospedeira Cd/N. Podemos notar que o composto de intercalação forma-se logo no início da reação, e apenas sofre um aumento gradual de cristalinidade até 24 horas. Após este período, as experiências mostraram que o composto começa a "envelhecer", apresentando diminuição da cristalinidade. A intercalação ocorre através da difusão de moléculas de AFF para o interior das lamelas, com a conseqüente saída de ânions NO_3^- para a solução., Tal mecanismo é bastante favorecido neste caso, mesmo considerando as condições brandas da reação.

IV.2.3.2. O Sistema CdN/ACEF

No caso da reação com ACEF, temos um comportamento diferente, a começar pelo maior tempo de reação (96 h) e temperatura mais alta (75°C), revelando uma reação menos favorecida em comparação à reação com AFF.

Observando a Figura IV.6 podemos verificar que a estrutura final leva mais tempo para se formar, além de ser necessária uma nova adição de ACEF para que esta se complete. Este fenômeno já foi observado anteriormente por Yamanaka para intercalações no γ - fosfato de zircônio ($\gamma\text{-ZrP}$).⁵⁸

Após 6 horas de reação, já se observa a presença da reflexão (003), mostrando que existe ACEF na região interlamelar. Porém, ao

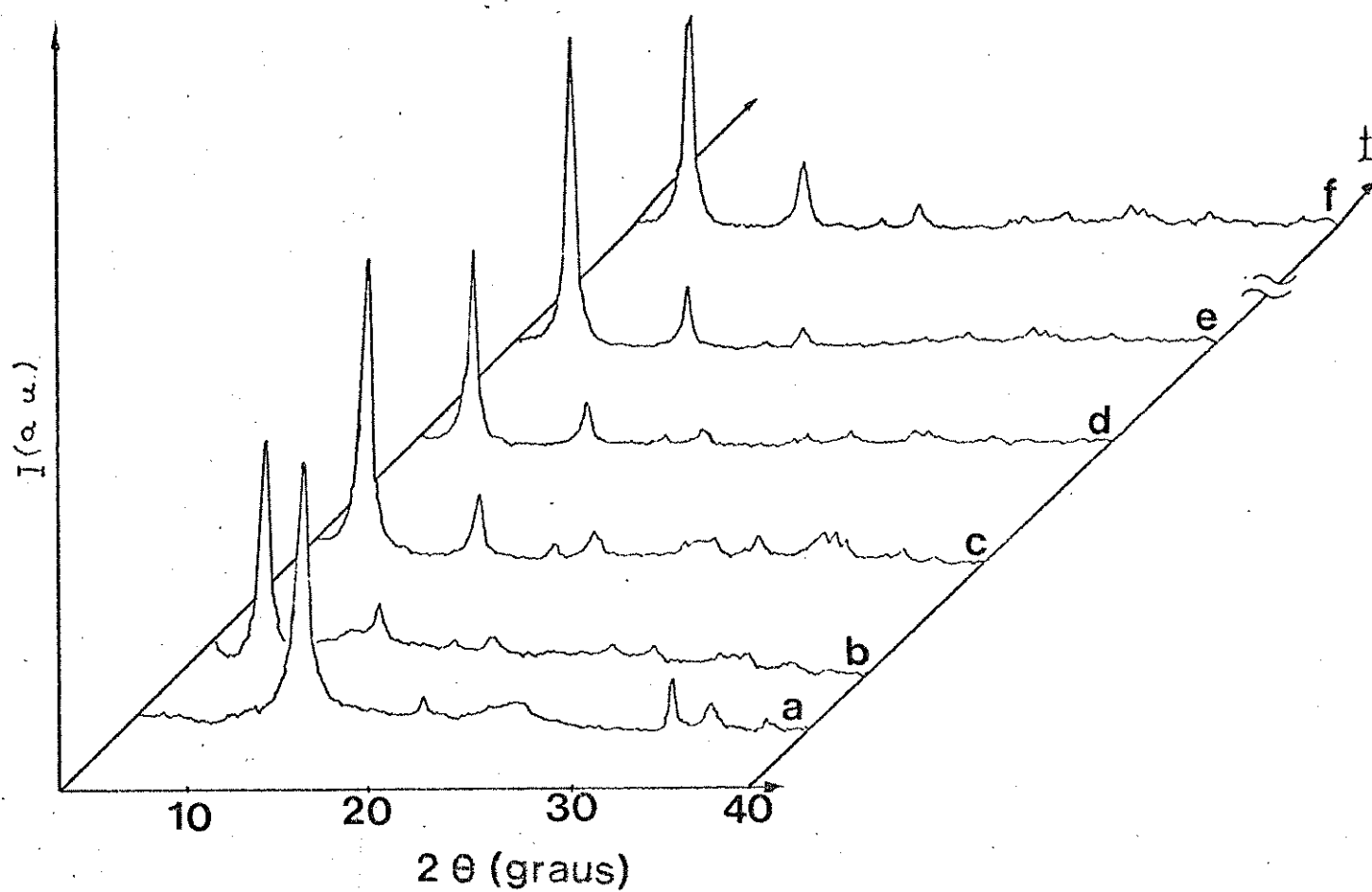


Figura IV.5. Evolução da Intercalação de AFF em Cd/N:

a) Cd/N; b) Início; c) após 3h; d) após 6h;

e) após 9h; f) após 24h.

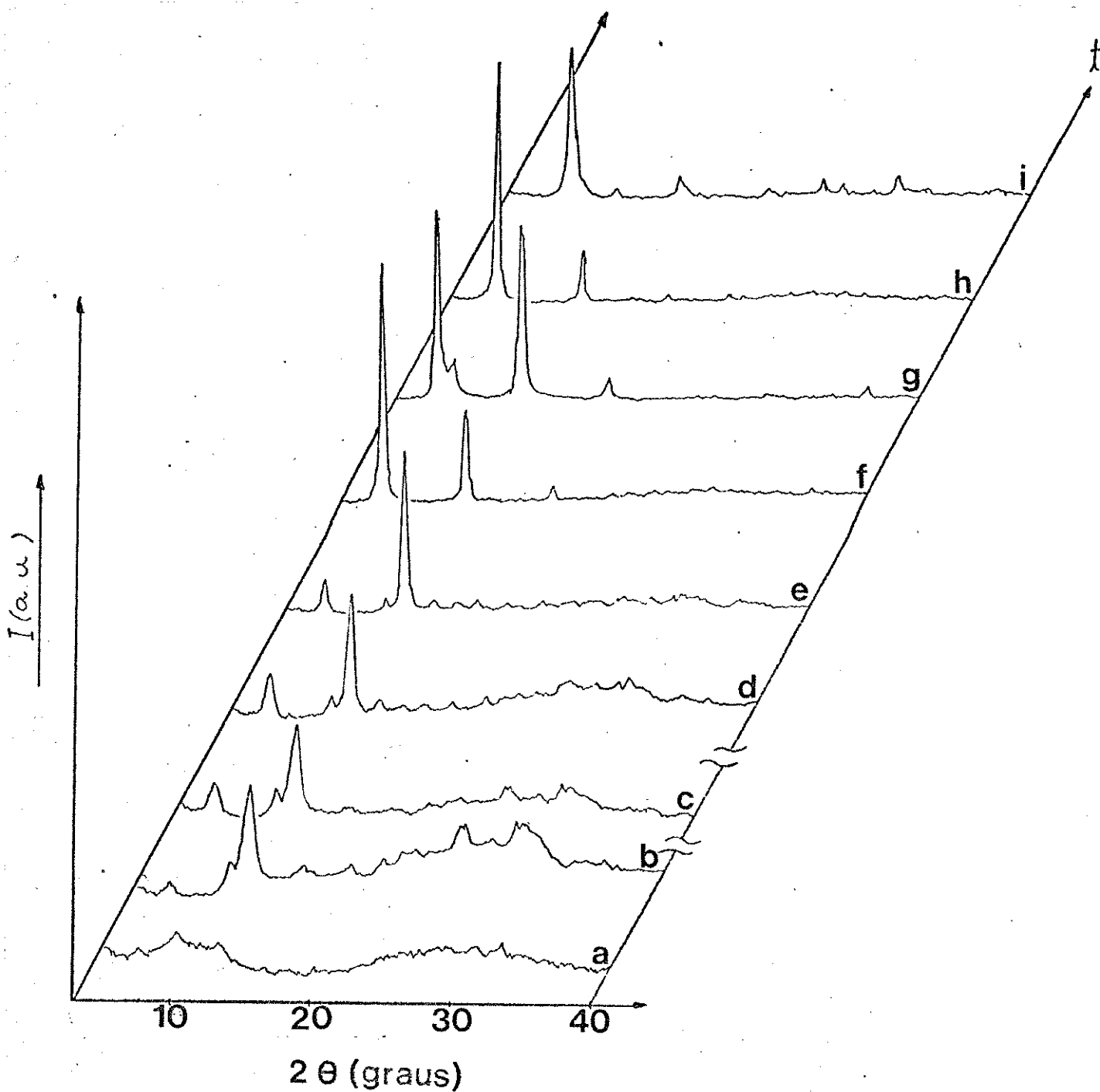


Figura IV.6. Evolução da Intercalação de ACEF em Cd/N:
a) início; b) após 3h; c) após 6h; d) após 24h; e) após 50h;
f) após adição de mais ACEF - 74h; g) após 98h, seco ao ar;
h) após 98h, úmido; i) após 98h, seco a 120°C

contrário do esperado, a reflexão (006) mostra-se muito mais intensa do que a primeira, revelando, como vimos, que ainda temos um desordenamento muito grande no empilhamento das lamelas que, por abaixamento de simetria, leva a alterações nas intensidades relativas observadas.

Quando uma nova adição de ACEF é feita, o grande excesso do ácido pode ser responsável por um ordenamento das lamelas, de modo que as intensidades relativas dos picos (003) e (006) sofram uma inversão. Daí em diante, até as 96 horas de reação, temos uma melhor definição do edifício cristalino, evidenciada pelos picos mais intensos e definidos do difratograma, de modo semelhante ao observado para o CdN/AFF. Da mesma forma, um tempo mais prolongado de reação acaba levando a uma destruição da estrutura, devido ao baixo pH do meio reacional.

IV.2.4. Estudo de Aquecimento das Matrizes Hospedeiras

A decomposição térmica dos HDLs geralmente leva a misturas de óxidos com partículas extremamente pequenas e com grande concentração de defeitos. Sob o ponto de vista da química do estado sólido, estes defeitos podem conferir novas propriedades aos óxidos formados, principalmente com relação à reatividade. O pequeno tamanho das partículas formadas também concorre neste sentido, de maneira que o aquecimento dos HDLs a altas temperaturas pode levar à obtenção de soluções sólidas com propriedades catalíticas. No nosso caso, o interesse é a obtenção de precursores para a preparação de óxidos reativos a temperaturas mais baixas do que as usuais.

As matrizes $M(II)/A^-$ foram aquecidas por 3 horas às

temperaturas de 300, 500, 700 e 900°C.

IV.2.4.1. As Matrizes Cd/N e Cd/C

A matriz Cd/N mostra, já a partir dos 300°C, uma perda da estrutura lamelar, com a formação de CdO, cujos picos de difração característicos aparecem em $2\theta = 33$ e $38,2^\circ$, e dominam os difratogramas até a temperatura de 900°C (Figura IV.7), onde temos picos referentes ao CdO e outros, menos intensos, provavelmente correspondentes a um óxido misto do tipo $x\text{CdO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$. O comportamento da matriz Cd/C é semelhante (Figura IV.8), também com os difratogramas sendo dominados pelo padrão do CdO a partir de 300°C. Porém, a observação cautelosa do difratograma do material aquecido a 900°C revela menores intensidades nos picos não correspondentes ao CdO, sugerindo provavelmente a formação de um óxido misto menos cristalino do que aquele obtido a partir de Cd/N. Temos, portanto, neste caso, uma influência do contra-ânion na cristalinidade dos produtos finais da decomposição.

IV.2.4.2. As Matrizes Mg/N e Mg/C

As duas matrizes com Mg mostram difratogramas semelhantes (Figuras IV.9 e IV.10), com a perda da estrutura lamelar ocorrendo entre 300 e 500°C, onde se observa um único pico largo, correspondente ao MgO formado na decomposição da estrutura. A partir de 900°C, temos a presença de picos associados ao espinélio, MgAl_2O_4 ⁶². Podemos notar também pelos difratogramas, que a matriz Mg/N leva a uma mistura mais cristalina à 900°C. Isto se deve provavelmente à decomposição do

carbonato em mais de um estágio no composto Mg/C, dificultando assim a formação de uma fase mais cristalina a temperaturas mais baixas, pois a energia para formar esta fase mais ordenada seria consumida nas etapas de decomposição do carbonato.

IV.2.4.3. As Matrizes Zn/N e Zn/C

As matrizes com $M(II) = Zn$ se comportam de modo semelhante às aquelas com $M(II) = Mg$ frente ao aquecimento (Figuras IV.11 e IV.12). A partir dos $300^{\circ}C$ temos a perda da estrutura lamelar, com o aparecimento de picos atribuídos ao ZnO^{63} . Novamente encontramos picos mais intensos para os produtos de decomposição da matriz com $A^{-} = NO_3^{-}$ em relação à matriz com CO_3^{2-} , provavelmente devido ao mesmo motivo exposto para as matrizes de Mg (IV.4.2).

Até $700^{\circ}C$ temos apenas um aumento nas intensidades relativas dos picos de ZnO , mas a partir de $900^{\circ}C$ podemos perceber o desdobramento dos picos em $2\theta = 25,8$ e $31,2$, além do aparecimento de novas reflexões, antes ausentes. Estas novas reflexões, bem como os picos desdobrados a partir dos picos ZnO , podem ser indexadas às reflexões do óxido misto $ZnAl_2O_4$, que também possui uma estrutura do tipo espinélio⁶⁴, de modo que o produto da decomposição das duas matrizes a $900^{\circ}C$ é $ZnO + ZnAl_2O_4$.

Como comentário final, gostaríamos de observar que, em todos os casos de decomposição térmica, qualquer Al_2O_3 que tenha sido formado permanece como uma fase amorfa, uma vez que não foram detectadas reflexões referentes a nenhum dos polimorfos cristalinos do Al_2O_3 . Para verificarmos a hipótese da formação de Al_2O_3 , foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear, descrita mais adiante.

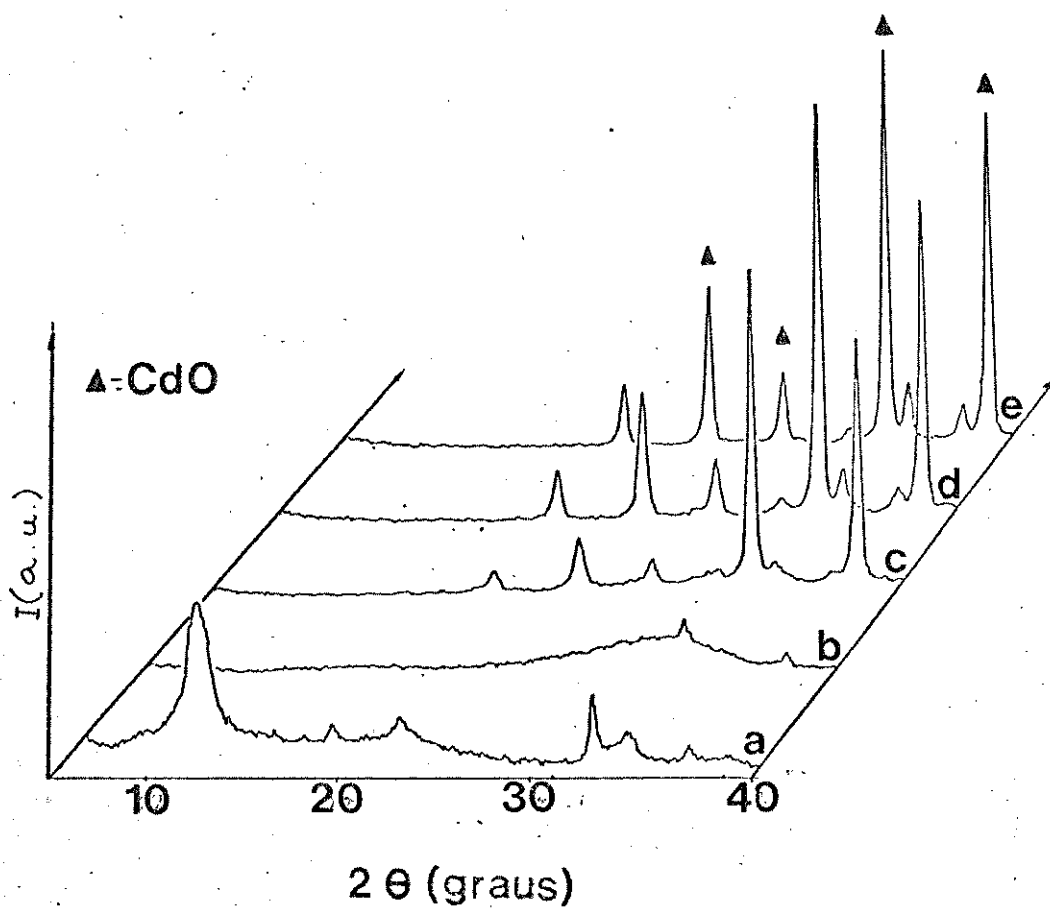


Figura IV.7. DRX da Matriz Cd/N (a) e de Seus Produtos de Aquecimento a: b) 300°C; c) 500°C; d) 700°C; e) 900°C.

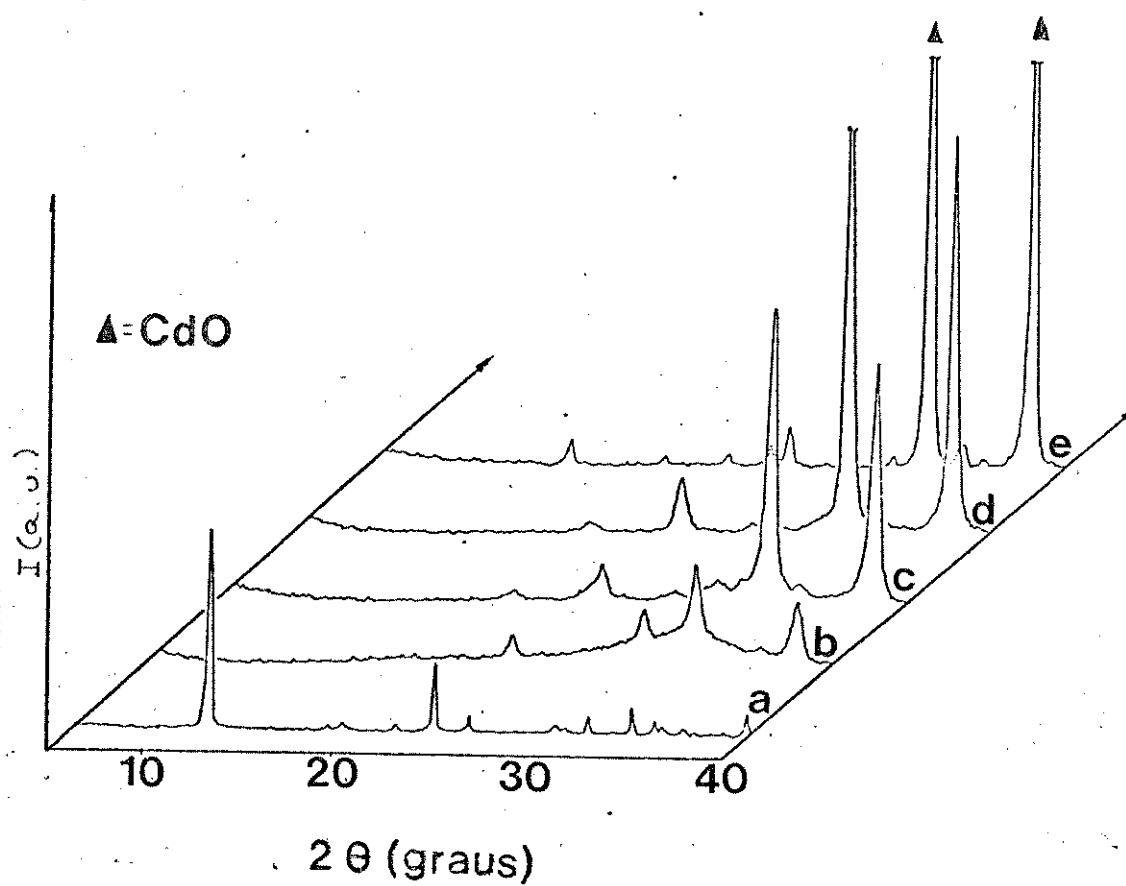


Figura IV.8. DRX da Matriz Cd/C (a) e de Seus Produtos de Aquecimento a: b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C .

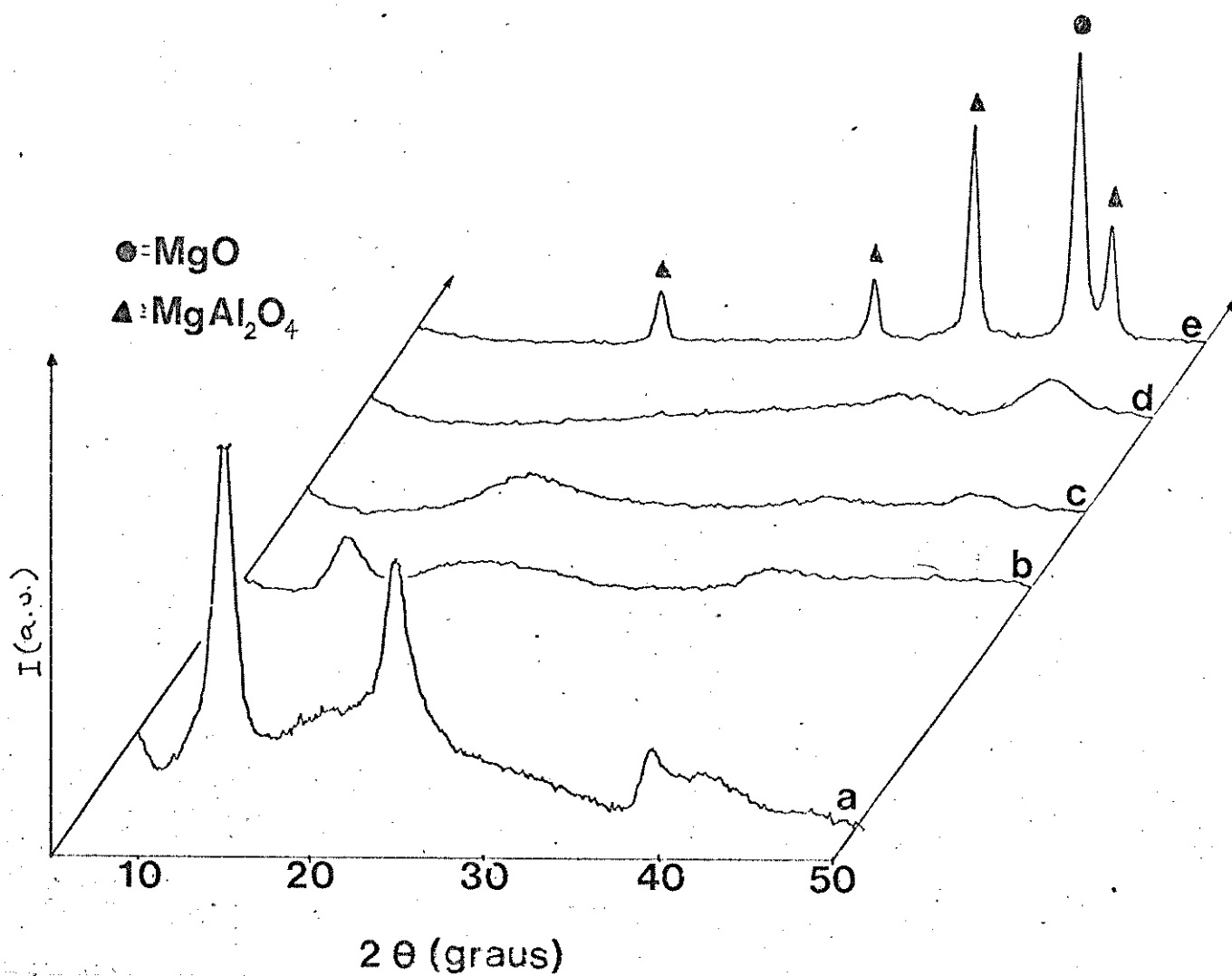


Figura IV.9. DRX da Matriz Mg/N (a) e de Seus Produtos de Aquecimento a: b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C .

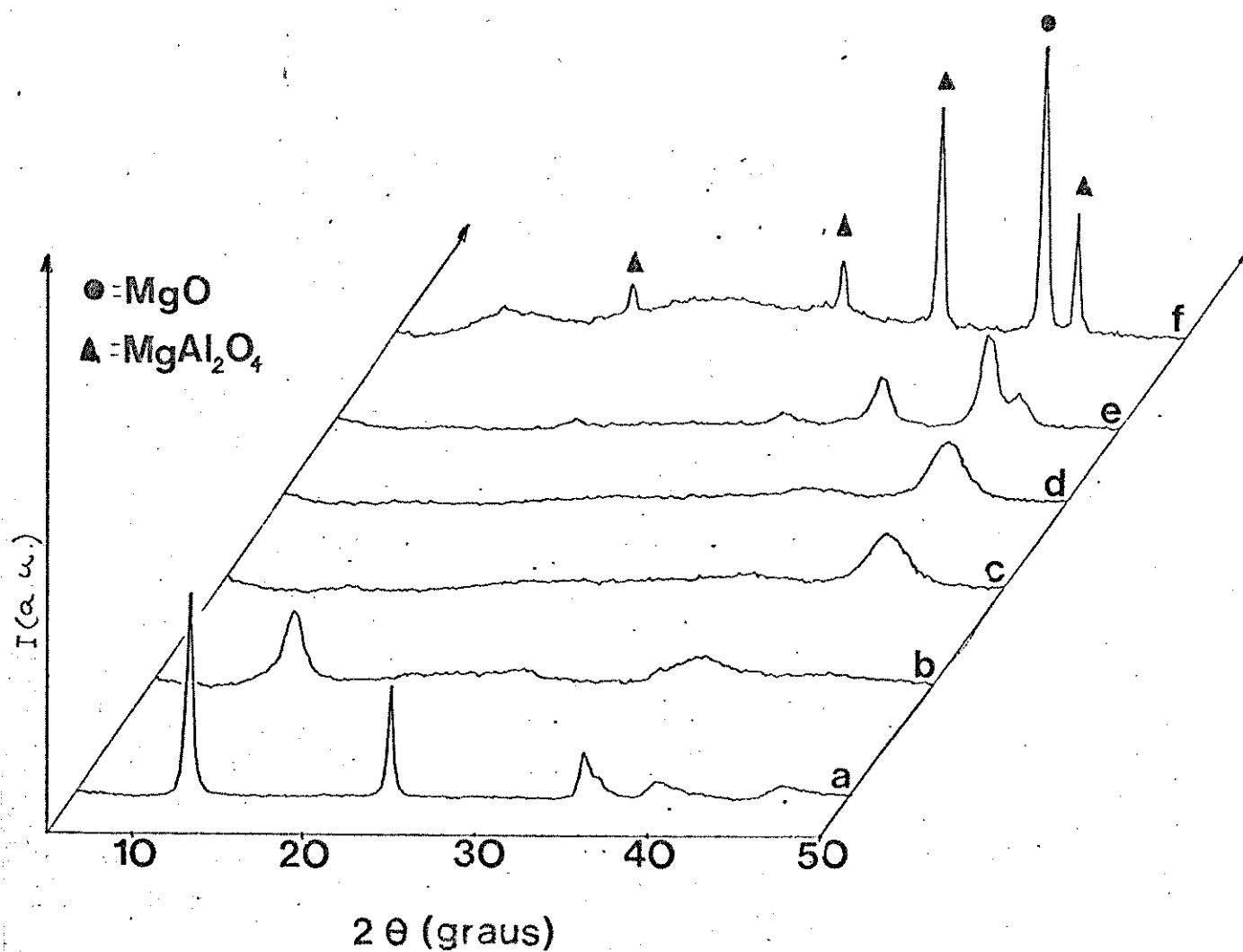


Figura IV.10. DRX da Matriz Mg/C (a) e de Seus Produtos de Aquecimento a: b) 300°C; c) 500°C; d) 700°C; e) 900°C; f) 1100°C.

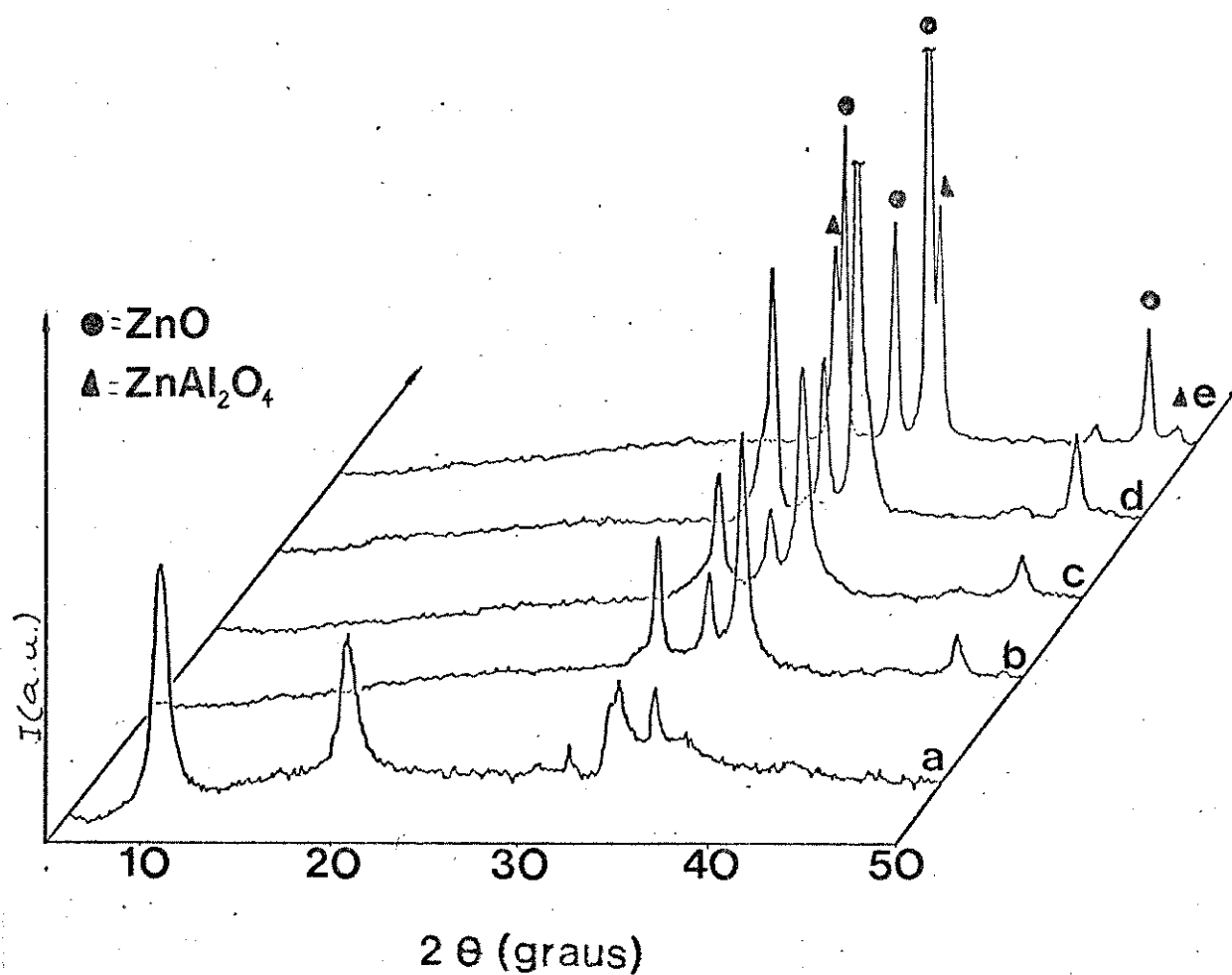


Figura IV.11. DRX da Matriz Zn/N (a) e de Seus Produtos de Aquecimento a: b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C .

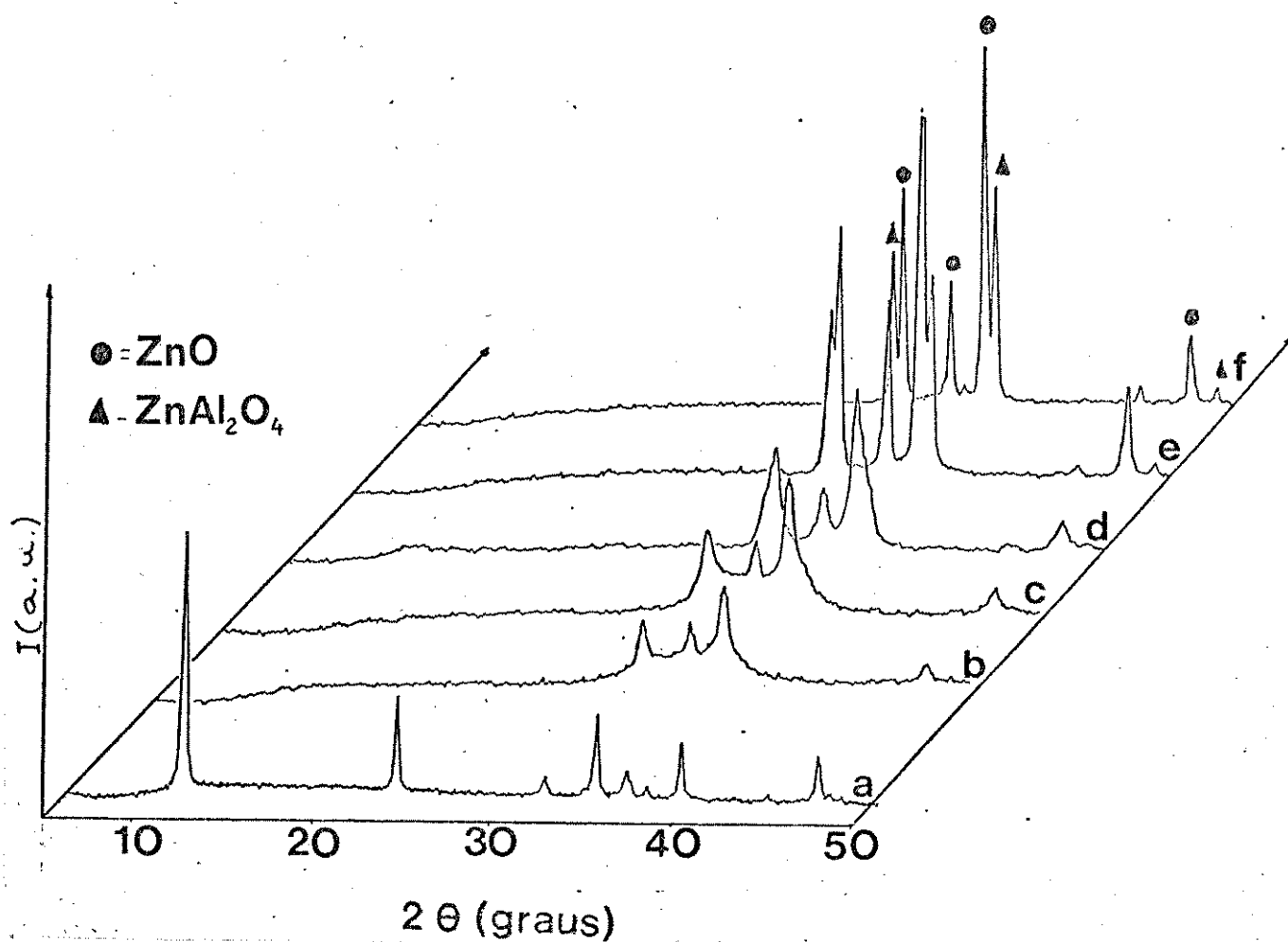


Figura IV.12. DRX da Matriz Zn/C (a) e de Seus Produtos de Aquecimento a: b) 300°C; c) 500°C; d) 700°C; e) 900°C; f) 1100°C.

Como conclusão, temos que as matrizes com $A^- = NO_3$, os quais são menos cristalinas, levam a produtos de decomposição mais cristalinos. A maior desordem destas matrizes contendo nitrato provavelmente torna mais fácil a sua decomposição e a consequente formação dos óxido-produtos, que se formam, então, com maior cristalinidade.

IV.3. DENSIDADE REAL DE SÓLIDOS (DRS)

A DRS constitui-se numa boa técnica de acompanhamento para reações de intercalação, uma vez que o aumento de um dos parâmetros cristalográficos reflete, na realidade, um aumento no volume da cela unitária, com consequente diminuição na densidade real do composto.

Na Tabela IV.3 apresentamos os valores de densidade obtidos para as matrizes $M(II)/N$ e seus derivados de intercalação. Para efeito de comparação, colocamos também alguns compostos similares cujos valores de densidade foram compilados da literatura⁶⁵.

Como podemos observar, a densidade diminui após a intercalação, revelando aumento do volume da cela unitária através de seu parâmetro c . Nos compostos com $M(II) = Mg$ e Zn , temos uma variação inversamente proporcional ao aumento do parâmetro c , com os compostos $M(II)/AFF$ sendo os menos densos e com maior aumento da distância interlamelar. Para os compostos com $M(II) = Cd$, foi observada uma tendência inversa, onde o $CdN/ACEF$ apresenta uma densidade menor que o CdN/AFF . Uma possível explicação para este comportamento é que o composto CdN/AFF mostra uma cristalinidade muito maior do que o $CdN/ACEF$, evidenciada pelos seus picos de DRX mais finos e intensos. Como consequência, um melhor empacotamento do edifício cristalino pode levar a valores

maiores de densidade, pois há menos espaço para a entrada do gás de medida (há menos "espaços livres" no composto). Apesar deste comportamento, observamos que em todos os casos ocorre uma diminuição da densidade quando da intercalação, confirmando as premissas colocadas inicialmente e a possibilidade de aplicação desta técnica na caracterização dos derivados intercalares.

Tabela IV.3. Densidade Real das Matrizes M(II)/N e Compostos de Intercalação

Composto	Densidade (g.cm ⁻³)
Cd/N	2,662
CdN/AFF	1,565
CdN/ACEF	1,237
Mg/N	1,899
MgN/AFF	0,838
MgN/ACEF	1,276
Zn/N	2,604
ZnN/AFF	1,425
ZnN/ACEF	1,613
Piroaurita (R $\bar{3}$ m) ^a	2,10
[Mg ₃ Fe(OH) ₈ (CO ₃)]	
Sjögrenita (P6/mmc) ^a	2,10
[Mg ₃ Fe(OH) ₈ (CO ₃)]	
Hidrotalcita ^a	2,03
[Mg ₂ Al(OH) ₆ (CO ₃)]	

^a Valores compilados da ref.65

IV.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (EIV)

A espectroscopia no infravermelho (EIV), apesar de não ser uma técnica de diagnóstico para HDLs, tem sido usada com relativa frequência no estudo do comportamento dos contra-ânions situados na região interlamelar. Ao contrário da DRX, que dá informações acerca da ordem a longa distância, a EIV nos permite verificar os efeitos da ordem a curta distância, como por exemplo as interações hospedeiro - convidado e a simetria dos ânions na região interlamelar, entre outros.^{60,66-68}

O comportamento das pontes de hidrogênio também pode ser avaliado por EIV, uma vez que existem várias curvas que relacionam a posição do mínimo da banda ν O-H ($\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$) com a magnitude das pontes de hidrogênio presentes no sistema.^{69,70}

IV.4.1. As Matrizes

Devido às semelhanças entre os espectros das matrizes contendo o mesmo contra-ânion (Figuras IV.13 e IV.14), dividiremos este item em matrizes com nitrato e matrizes com carbonato.

IV.4.1.1. As matrizes com $A^- = \text{NO}_3^-$

As matrizes com o contra-ânion nitrato apresentam espectros bastante semelhantes entre si. Em todos os casos temos a banda larga centrada por volta de 3400 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$. A comparação dos espectros obtidos para as matrizes com razão $M(\text{II})/M(\text{III}) = 2:1$ (nosso caso) com compostos de razão $M(\text{II})/M(\text{III}) =$

3:1 mostra uma menor largura de banda para os compostos 2:1, revelando uma melhor distribuição dos cátions nas lamelas, conforme o observado por Ulibarri e col.⁶⁰

O ânion nitrato, quando livre, apresenta duas vibrações ativas no infravermelho⁷¹ $\nu_2(A_2'')$, a 836 cm^{-1} e $\nu_3(E')$, a 1358 cm^{-1} , devido à sua simetria D_{3h} . No ambiente interlamelar, porém, estas bandas passam a ser observadas entre 825 e 840 cm^{-1} e 1385 e 1425 cm^{-1} , respectivamente, devido às interações com a matriz hospedeira⁷². Nos compostos preparados neste trabalho, bandas associadas aos modos de vibração do grupo nitrato foram observadas em duas regiões distintas dos espectros, conforme podemos ver na Tabela IV.4.

Tabela IV.4. Bandas de Nitrato nas Matrizes M(II)/N

Composto	$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$
Cd/N	836 mf	1358 F
	1109 m	1415 m
Mg/N	824 mf	1354 F
	1142 m	1415 m
Zn/N	841 mf	1373 m
	1152 m	1403 f

F=forte, m = média, f=fraca, mf=muito fraca

Portanto, aparentemente temos dois tipos de nitrato nas matrizes; um cujas absorções correspondem às do ânion livre, com ν_2 muito fraca e ν_3 mais forte, e outro, correspondente ao ânion interagindo com a matriz, com ν_2 de intensidade média e bastante larga, e ν_3 um pouco mais fraca. Os grandes deslocamentos observados nos permitem concluir, então, que, devido ao complexo sistema de

pontes de hidrogênio que estes compostos apresentam, as interações do nitrato com as lamelas não são homogêneas ao longo de toda a estrutura, de modo que uma parte dos ânions se comporta como a espécie livre, enquanto que outra parcela sofre mais diretamente interações com as lamelas, através da formação de pontes de hidrogênio muito fortes. Quanto às hidroxilas, estas apresentam bandas de absorção entre 3400 e 3600 cm^{-1} (estiramento) e 950 e 1000 cm^{-1} (deformação)⁶⁰. Nos HDLs, a banda de estiramento se compõe das vibrações das hidroxilas e das águas estruturais e de adsorção. A região de deformação O-H tem bandas muito fracas por volta de 950 - 1000 cm^{-1} nos três compostos de nitrato, mas esta seria uma atribuição apenas especulativa, uma vez que a presença de hidroxilas é óbvia a partir da existência da estrutura, confirmada pela DRX.

A presença da água estrutural pode ser confirmada pela banda de deformação da água, situada em 1639 cm^{-1} (Mg/N e Zn/N) e 1642 cm^{-1} (Cd/N), e dos modos de vibração "wagging", típicos de água estrutural⁷¹ que ocorrem entre 500 e 600 cm^{-1} .

Uma maneira de se avaliar a força das pontes de hidrogênio do sistema é através do mínimo de absorção da banda de estiramento O-H por volta de 3400 cm^{-1} . Segundo a relação desenvolvida por Novak⁷⁰, quanto menor for o número de onda do mínimo da banda, menor será a distância entre os átomos de oxigênio em O—H—O, chamada R(O—O), ou seja, mais fortes e curtas serão as pontes de hidrogênio. No caso das matrizes obtidas, a utilização da curva desenvolvida por Nakamoto⁶⁹ leva a valores de R(O—O) que se aproximam de 2,70 Å, indicando a presença de pontes que têm uma força média em relação a outros compostos. A utilização da curva desenvolvida por Novak leva a valores semelhantes.

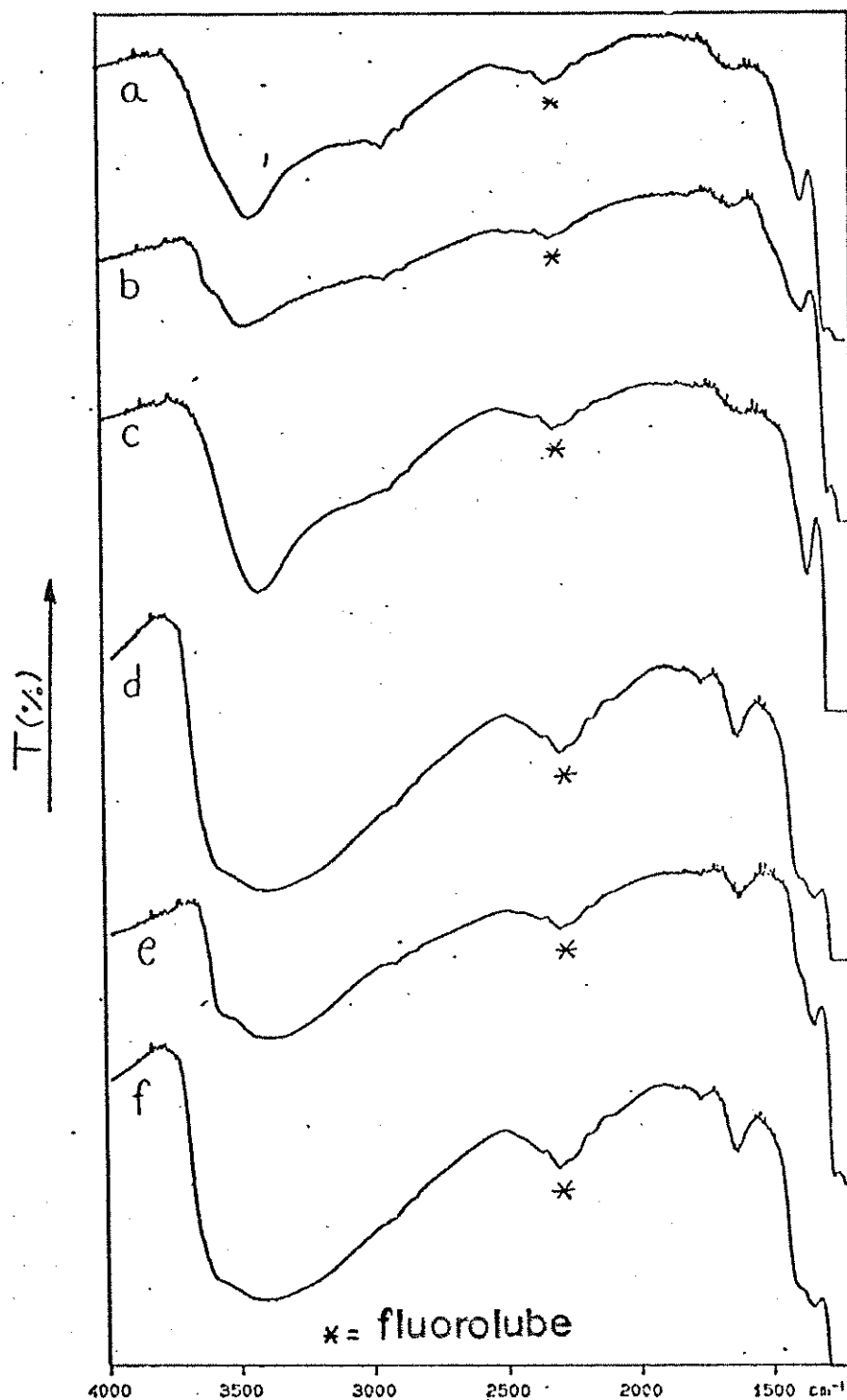


Figura IV.13. Espectros IV na Região de 4000-1200 cm^{-1} das Matrizes a) Mg/C; b) Cd/C; c) Zn/C; d) Mg/N; e) Cd/N; f) Zn/N.

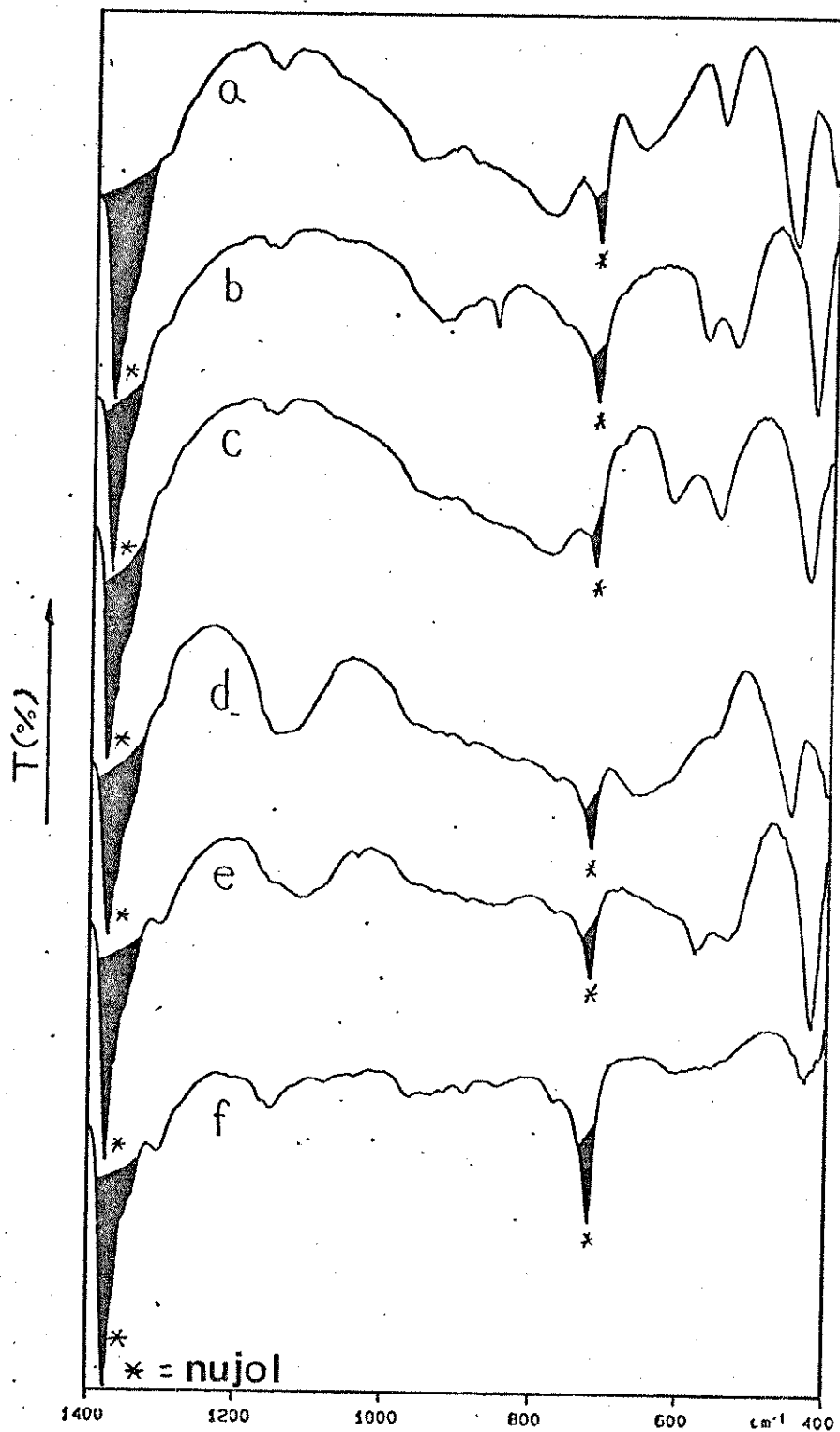


Figura IV.14. Espectros IV na Região de $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ das Matrizes a) Mg/C; b) Cd/C; c) Zn/C; d) Mg/N; e) Cd/N; f) Zn/N.

Finalmente, verificamos nas três matrizes M(II)/N uma banda de intensidade média a fraca que ocorre em 768 cm^{-1} para Cd/N e Mg/N e em 770 cm^{-1} para Zn/N. Nesta região é esperada a banda de estiramento da ligação Al-O para alumínio em coordenação octaédrica com condensação dos octaedros⁷³, como no nosso caso. As demais bandas M-O aparecem em 419 cm^{-1} (Cd-O), 449 cm^{-1} (Mg-O) e 428 cm^{-1} (Zn-O), respectivamente, mostrando o efeito de massa, segundo o qual as ligações envolvendo átomos mais pesados apresentam menores números de onda, ou seja, quanto maior a massa atômica de M(II), menor será o valor de $\nu(\text{M-O})$. Admite-se, neste caso, que as forças de ligação M-O não são suficientemente diferentes para interferir nesta tendência.

IV.4.1.2. As Matrizes M(II)/C

O carbonato livre apresenta a mesma simetria do nitrato livre, e suas vibrações ativas no infravermelho são⁷¹: ν_2 (A_2'') em 879 cm^{-1} , ν_3 (E') em 1415 cm^{-1} e ν_4 (E'') em 680 cm^{-1} . Para as matrizes preparadas, os valores de absorção do carbonato estão listados na Tabela IV.5.

Temos, portanto, o mesmo fenômeno que já foi observado para o nitrato, ou seja, mais de um ambiente influenciando diferentemente os ânions carbonato. Existe também uma terceira banda, muito fraca, que aparece em 1154 cm^{-1} (Cd/C) e 1152 cm^{-1} (Mg/C e Zn/C), que pode ser atribuída a alguma combinação de outros modos, não necessariamente do carbonato, pois não se espera nenhum modo de vibração fundamental deste ânion nesta região espectral.

Tabela IV.5. Bandas de Carbonato nas Matrizes M(II)/C

Composto	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)
Cd/C	857 f	1365 m
	932 f	
Mg/C	892 f	1357 m
	962 f	1404 f
Zn/C	864 mf	1362 m
	958 f	
m=média, f=fraca, mf=muito fraca		

No caso da banda de estiramento O-H, os valores observados foram: 3454 cm⁻¹ (Cd/C), 3423 cm⁻¹ (Mg/C) e 3415 cm⁻¹ (Zn/C), indicando valores de R(O—O) semelhantes aos encontrados para as matrizes M(II)/N. Uma observação mais cautelosa destas bandas mostra, no entanto, que suas larguras são menores nas matrizes M(II)/C, de onde se conclui que há nestes compostos uma distribuição de cátions mais ordenada.

As bandas em 1627, 1623 e 1600 cm⁻¹ observadas para Cd/C, Mg/C e Zn/C, respectivamente, são atribuídas à deformação angular (δ) da água. As três matrizes também apresentam bandas fracas a médias entre 530 e 660 cm⁻¹, que podem ser atribuídas aos modos "wagging" de vibração da água.

Os estiramentos Al-O são observados em 768, 785 e 780 cm⁻¹ para Cd/C, Mg/C e Zn/C, respectivamente, revelando, aparentemente, um tamanho de ligação ligeiramente diferente para as três matrizes, seguindo a ordem Cd > Zn > Mg, que é a mesma ordem crescente de raio iônico destes metais: Cd(0,97 Å) > Zn(0,74 Å) > Mg(0,65 Å)⁷⁴. O fato

de que este fenômeno só pode ser observado nas matrizes M(II)/C é mais uma indicação de seu melhor ordenamento na distribuição de cátions. Devemos ter em mente, porém, que tanto para as matrizes contendo nitrato como para aquelas contendo carbonato, os valores de $\nu(\text{Al-O})$ são muito próximos entre si, e uma interpretação mais rigorosa irá depender de estudos mais aprofundados.

As bandas M(II)-O aparecem em 426, 453 e 430 cm^{-1} para Cd/C, Mg/C e Zn/C, respectivamente, valores semelhantes aos encontrados nas matrizes M(II)/N.

IV.4.2. Compostos de Intercalação

A análise dos espectros dos compostos de intercalação (Figuras IV.15 a IV.18) nos permite uma melhor compreensão das modificações estruturais que afetam a espécie convidada, quando esta passa a ocupar o espaço interlamelar. A Espectroscopia no infravermelho se constitui numa interessante técnica nestes casos, pois permite a observação de efeitos do tipo ordem-desordem a curta distância, que escapam à DRX. As atribuições tentativas das bandas observadas estão listadas nas Tabelas IV.6 a IV.9.

Tabela IV.6. Número de onda (cm^{-1}) e Atribuição Tentativa para os Intercalados de AFF em M(II)/N

AFF	CdN/AFF	MgN/AFF	ZnN/AFF	Atribuição
$\nu (\text{cm}^{-1})$				Tentativa 72,75-77
	3585 F	3446 F	3377 F	ν O-H
1589 f				ν C-C fenil
	1604 f	1596 f	1596 f	δ OH ₂
1439 m	1435 m	1439 m	1439 m	ν P- ϕ
1221 f				ν P=O
1144 m	1144 F	1150 F	1148 F	ν P-O em PO ₃
1082 f	1094 F	1094 m	1065 F	
1018 m		1024 om	1026 f	
998 f	1009 f	1009 m	998 f	
	975 F	$\approx$ 980 om	964 F	
939 m				ν C-H fora do plano
757 m	746 m	750 m	748 f	
695 F	697 m	695 m	693 m	de ϕ monossbst.
550 F	573 F	582 m	586 m	δ PO ₃ e δ C-C do anel fora do plano
530 m	535 f			
515 F	509 f	509 f		

F=forte, m=média, f=fraca, om=ombro, ν =estiramento, δ =deformação

Tabela IV.7. Número de onda (cm^{-1}) e Atribuição Tentativa para os Intercalados de AFF em M(II)/C

CdC/AFF	MgC/AFF	ZnC/AFF	Atribuição
	$\nu (\text{cm}^{-1})$		Tentativa ^{72, 75-77}
3469 m	3508 m	3508 f	ν O-H
1604 m	1596 f	1596 f	δ OH_2
1439 F	1439 F	1439 F	ν P- ϕ
	1206 m	1210 om	ν P=O
	1171 m	1178 m	ν P-O em PO_3
1145 m	1147 m	1150 m	
	1105 m	1103 f	
1010 om	1023 f	1025 f	ν C-O não trocado (CO_3^{2-})
975 F	974 f	964 F	
861 f	889 f	891 f	
750 m	748 m	748 m	ν C-H fora do plano
696 m	694 m	694 m	de anel monosubst.
574 m	572 m	588 m	δ PO_3 e δ C-C fora do plano
534 f	543 om	546 f	

F=forte, m=média, f=fraca, om=ombro, ν =estiramento, δ =deformação

Tabela IV.8. Número de Onda (cm^{-1}) e Atribuição Tentativa para os Intercalados de ACEF em M(II)/N

ACEF	CdN/ACEF	MgN/ACEF	ZnN/ACEF	Atribuição
ν (cm^{-1})				Tentativa ^{72,75-77}
3000 m	3262 m	3300 F	3260 f	ν O-H
2923 f	2931 f	2923 f	2939 f	$\nu_{\text{as.}} -\text{CH}_2-$
2854 f		2861 f		$\nu_{\text{s}} -\text{CH}_2-$
1715 m	1739 F			ν C=O
	1589 f	1592 F	1596 F	ν COO^-
1439 f	1450 f	1462 m	1465 m	ν P- CH_2
1406 m	1412 m	1514 m	1408 f	
1302 m	1300 m	1308 f	1300 f	ν C-O acoplada com
1272 m	1275 om	1278 f	1278 f	δ O-H fora do plano
1210 f	1246 m	1218 f	1221 f	ν P=O
1169 f	1182 f	1180 om	1180 om	] ν P-O em PO_3
1156 f	1154 m	1152 f	1154 m	
1130 om	1135 f	1130 f	1127 f	
1050 f	1052 m	1050 f	1068 m	
1010 f	1009 F	1009 m	1011 f	
968 f	988 f	980 om	979 f	
896 f	894 f	894 f	892 f	δ O-H fora do plano
791 f	808 m	821 m	823 f	ν P-C
772 f	765 f	768 f	761 f	
	633 m	648 f	661 f	$\rho_{\text{w}} \text{H}_2\text{O}$
558 f	582 f	562 f	569 f	
505 m	535 m		556 f	δ P-O
471 f	469 om	472 f	486 f	

F=forte, m=média, f=fraca, om=ombro, ν =estiramento, δ =deformação, ρ = "rocking".

Tabela IV.9. Número de Onda (cm^{-1}) e Atribuição Tentativa para os Intercalados de ACEF em M(II)/C

CdC/ACEF	ZnC/ACEF	Atribuição
ν (cm^{-1})		Tentativa ^{72,75-77}
3200 F	3162 F	ν O-H
2923 m	2931 f	$\nu_{\text{as.}}$ -CH ₂ -
2854 f		ν_{s} -CH ₂ -
1705 F	1708 F	ν C=O
1630 f	1631 m	δ OH ₂
1550 f	1577 F	ν COO ⁻
	1442 F	ν P-CH ₂
1408 m	1412 m	
1377 f	1382 om	δ C-H
1305 f	1306 f	ν C-O acoplada com
1258 f	1246 m	δ O-H fora do plano
	1225 om	ν P=O
1152 f	1169 f	ν P-O em PO ₃
	1147 m	
1051 m	1063 m	
1016 m	1010 f	
990 f	1004 m	
988 f	976 f	
	950 f	
895 om	894 f	δ O-H fora do plano
808 f	811 f	ν P-C
750 om	752 om	δ CH ₂ (rocking)
626 f	640 f	ρ_{w} H ₂ O
	564 m	δ P-O
539 m	532 m	
495 om	493 f	

F=forte, m=média, f=fraca, om=ombro, ν =estiramento, δ = deformação, ρ = "rocking".

IV.4.2.1. Os Sistemas M(II)/AFF

A comparação entre os espectros de IV dos compostos intercalados com AFF e o espectro do ácido livre (Figuras IV.15 e IV.16) mostra que ocorrem profundas modificações nos modos vibracionais do ácido quando da intercalação. Estas modificações são, basicamente:

i) o desaparecimento da banda atribuída ao estiramento P=O em 1220 cm^{-1} , presente no ácido livre;

ii) modificações na região entre 900 e 1180 cm^{-1} , onde se localizam as bandas associadas aos estiramentos P-O;

iii) da mesma forma, modificam-se as bandas de deformação P-O, localizadas entre 500 e 600 cm^{-1} ;

iv) as bandas relativas ao estiramento C-H fora do plano de anéis aromáticos monosubstituídos, situadas em 695 e 757 cm^{-1} no ácido livre, apresentam modificações no que diz respeito à sua intensidade, e a banda em 757 cm^{-1} aparece em valores um pouco menores de número de onda, em relação ao ácido livre.

A partir destas observações, podemos chegar a algumas conclusões interessantes a respeito das interações a curta distância que causam as modificações nos espectros dos compostos de intercalação:

a) a banda associada ao estiramento P=O aparece larga em 1221 cm^{-1} no ácido livre devido à formação de isômeros rotacionais com energias ligeiramente diferentes⁷⁵. O desaparecimento desta banda indica que não há uma ligação covalente entre o fosfonato e as lamelas; temos apenas interações eletrostáticas, onde o grupo PO_3 forma um esqueleto com duas cargas negativas, no qual as três ligações

P-O são iguais, no que diz respeito ao seu caráter de ligação simples;

b) as modificações que ocorrem nas regiões de 900 a 1180 cm^{-1} [$\nu(\text{P-O})$] e 500 a 600 cm^{-1} [$\delta(\text{P-O})$] podem ser devidas a dois fatores: Primeiro, a ausência da ligação P=O afeta as vibrações P-O, levando a espectros diferentes, pois passamos de um ácido fosfônico para um fosfonato inorgânico. Segundo, o ácido livre apresenta pontes de hidrogênio intramoleculares, responsáveis pelo alargamento das suas bandas P-O^{76} . No fosfonato intercalado estas pontes desaparecem, e a única possibilidade é a formação de pontes intermoleculares com as lamelas e/ou com as águas interlamelares, que levam a bandas mais finas e até mais intensas para as vibrações P-O, pois as pontes são mais fracas neste último caso;

c) As mudanças na posição e intensidade da banda de estiramento C-H fora do plano evidenciam a ocorrência de perturbações no anel causadas pelo ambiente restrito da região interlamelar.

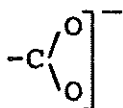
No que diz respeito às matrizes, podemos perceber que a intercalação leva a um deslocamento da banda $\nu(\text{O-H})$ para maiores números de onda, além da presença de um perfil mais afinado em relação às matrizes não intercaladas. Daí, conclui-se que a intercalação causa um enfraquecimento no sistema de pontes de hidrogênio presente nos hospedeiros livres, pois o aumento da distância interlamelar impede a existência das pontes lamela-lamela. O grupo fenil no interior das lamelas também pode dificultar a formação das pontes de hidrogênio.

IV.4.2.2. Os Sistemas M(II)/ACEF

Nos compostos intercalados com ACEF (Figuras IV.17 e IV.18), temos algumas modificações em relação ao ácido livre que são semelhantes às observadas nos compostos intercalados com AFF, notadamente as que ocorrem nas regiões de 900 a 1180 cm^{-1} [$\nu(\text{P-O})$] e 500 a 600 cm^{-1} [$\delta(\text{P-O})$].

No caso do ACEF, estas modificações são devidas às alterações no sistema de pontes de hidrogênio intramoleculares do ácido livre, conforme foi discutido para o caso do AFF.

Porém, a modificação mais interessante observada para estes compostos se dá na banda associada ao estiramento da carbonila, situada em 1715 cm^{-1} no ácido livre. Quando da intercalação, observamos em todos os compostos resultantes uma banda por volta de 1550 cm^{-1} de intensidade variável, que em alguns casos é a única presente na região de carbonila, e em outros, apresenta a mesma intensidade da banda situada ao redor de 1715 cm^{-1} . A banda em 1550 cm^{-1} é associada à forma desprotonada dos ácidos carboxílicos, chamada carboxilato. A formação de carboxilato causa sempre uma diminuição na frequência da banda $\nu \text{C=O}^{77}$, pois temos que considerar uma estrutura do tipo:



na qual a ligação C=O apresenta uma ordem de ligação menor que 2.

Podemos observar ainda a presença da banda associada à ligação P=O, por volta de 1220 cm^{-1} , mostrando que no caso do ACEF, não temos um grupo PO_3^{2-} com as três ligações P-O equivalentes, como observado

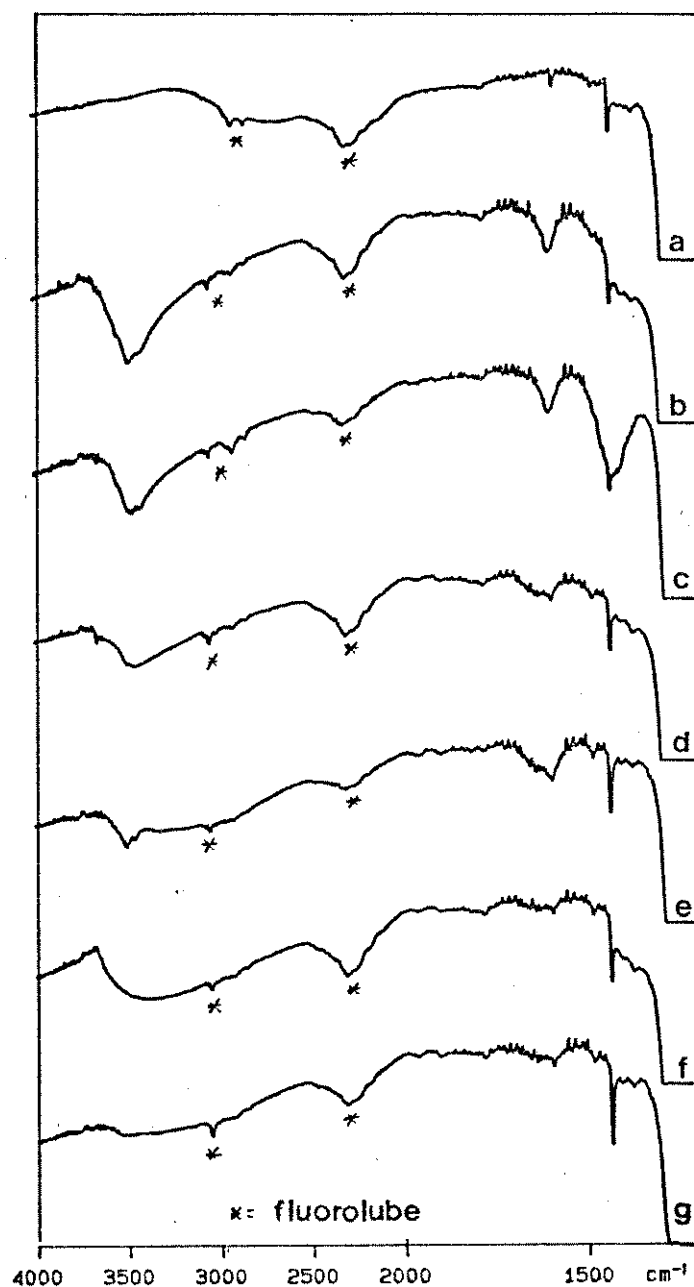


Figura IV.15. Espectros IV dos na Região de 4000-1200 cm^{-1} dos Compostos de Intercalação de AFF. a) AFF; b) CdN/AFF; c) CdC/AFF; d) MgN/AFF; e) MgC/AFF; f) ZnN/AFF; g) ZnC/AFF.

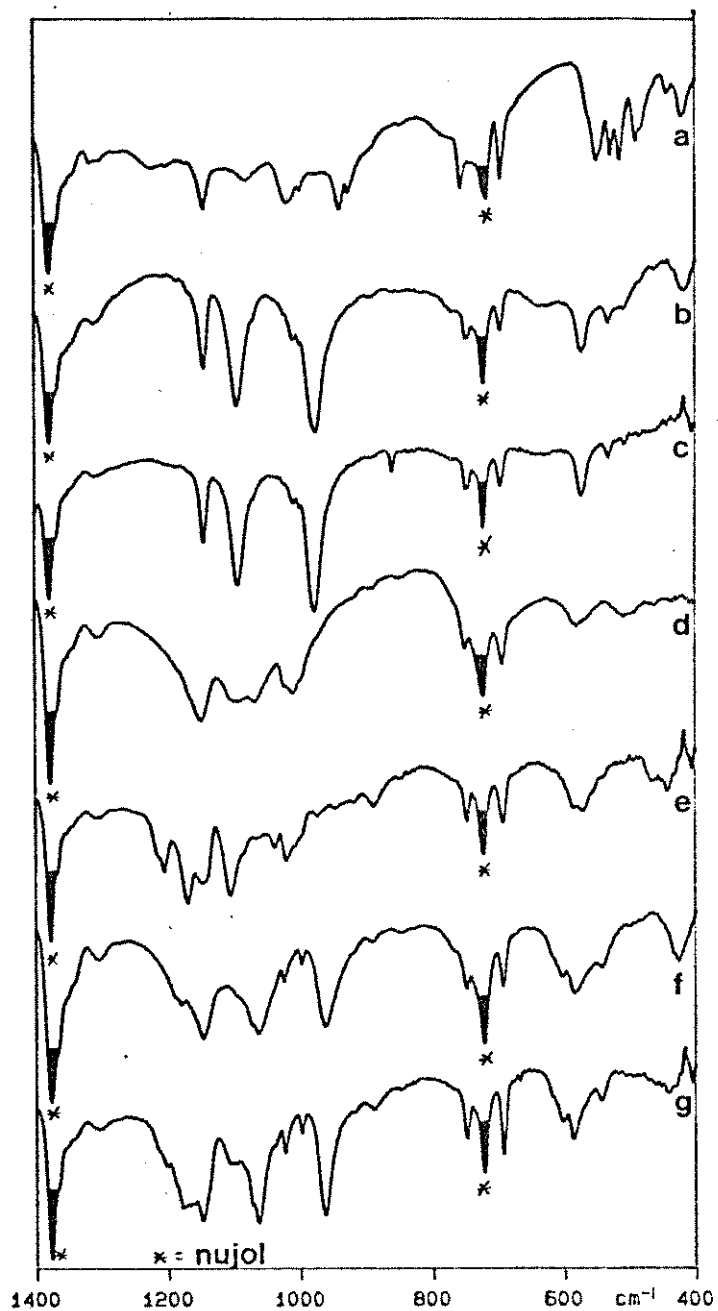


Figura IV.16. Espectros IV dos na Região de $1400-400\text{ cm}^{-1}$ dos Compostos de Intercalação de AFF. a) AFF; b) CdN/AFF; c) CdC/AFF; d) MgN/AFF; e) MgC/AFF; f) ZnN/AFF; g) ZnC/AFF.

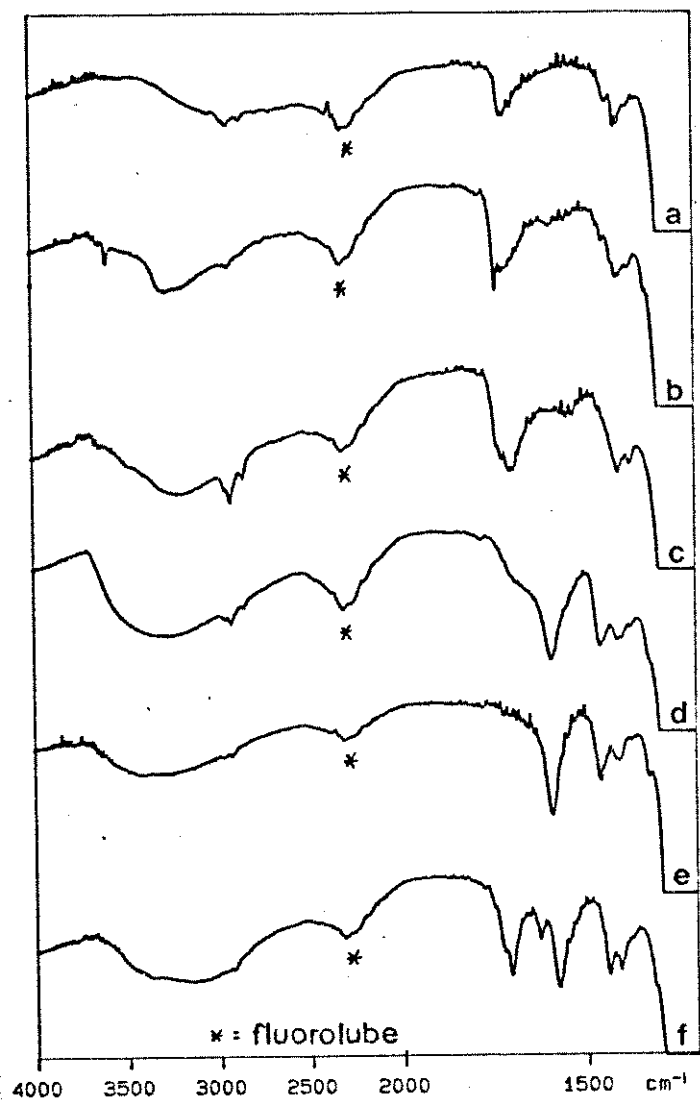


Figura IV.17. Espectros IV dos na Região de $4000-1200\text{ cm}^{-1}$ dos Compostos de Intercalação de ACEF. a) ACEF; b) CdN/ACEF; c) CdC/ACEF; d) MgN/ACEF; e) ZnN/ACEF; f) ZnC/ACEF.

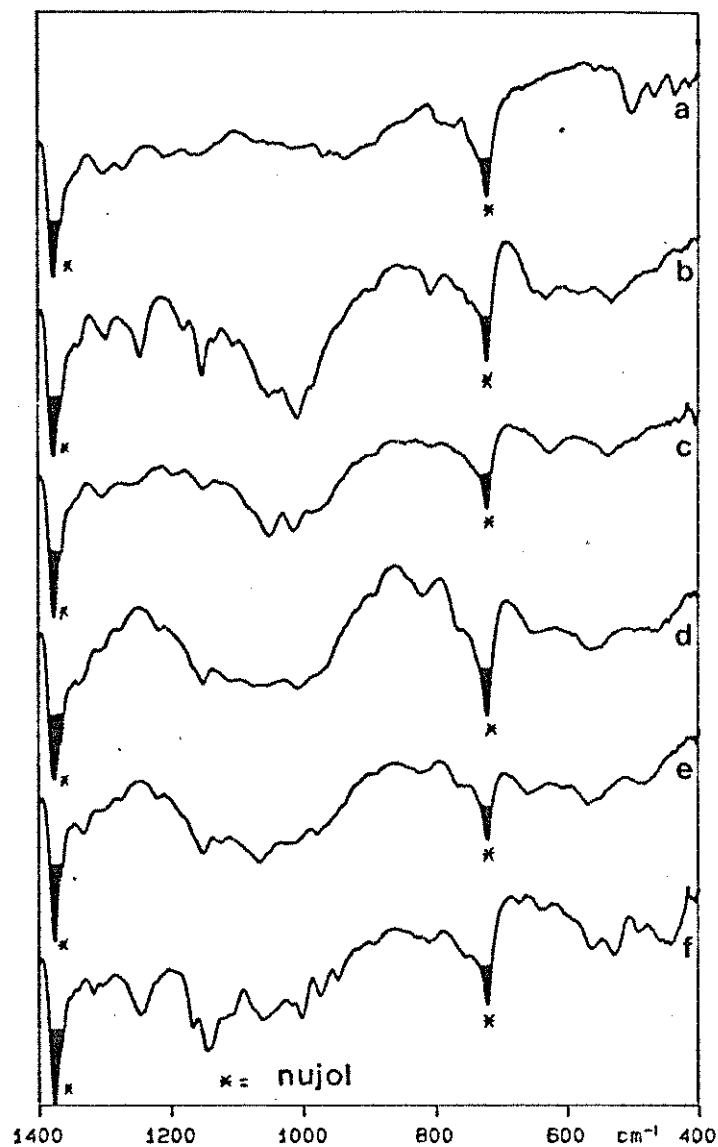


Figura IV.18. Espectros IV dos na Região de $1200-400\text{ cm}^{-1}$ dos Compostos de Intercalação de ACEF. a) ACEF; b) CdN/ACEF; c) CdC/ACEF; d) MgN/ACEF; e) ZnN/ACEF; f) ZnC/ACEF.

nos compostos de AFF. Temos, portanto, fortes indícios de que o ACEF se liga às matrizes pelas duas pontas, ou seja, pela formação de um carboxilato de um lado, e de um hidrogenofosfonato ($-\text{PO}_3\text{H}^-$) do outro, de modo que as ligações P-O são diferentes entre si, com a existência da ligação P=O.

Este é um excelente exemplo da complementaridade das técnicas de EIV e DRX, uma vez que este tipo de informação não pode ser obtido pela DRX, ao passo que a ocorrência de intercalação só pode ser determinada pelo aumento da distância interlamelar, visível apenas pela DRX.

Gostaríamos, finalmente, de ressaltar que este não é um estudo intensivo de EIV, o que por si só já seria tema para um trabalho bastante extenso. A intenção deste estudo é mostrar evidências de como se encontram as espécies intercaladas na região interlamelar, do ponto de vista das suas interações a curta distância.

IV.4.3. Experiências de Aquecimento das Matrizes M(II)/C

As matrizes preparadas com o contra-ânion carbonato foram aquecidas a temperaturas de 200, 300, 500, 700, 900 e 1100°C por 3 horas em uma mufla. Os espectros dos compostos resultantes estão apresentados nas Figuras IV.19 a IV.24.

No aquecimento à 200°C, observa-se para a matriz Cd/C (Figuras IV.19 e IV.20), o desaparecimento das bandas em 1640 cm^{-1} e entre 570 e 640 cm^{-1} , associadas aos modos vibracionais da água, mostrando que mesmo a esta baixa temperatura não há mais água no sistema. Nas matrizes Mg/C (Figuras IV.21 e IV.22) e Zn/C (Figuras IV.23 e IV.24), este comportamento somente é observado após o aquecimento a 300°C.

A partir dos 300°C, passam a ser observados comportamentos diferentes das três matrizes frente ao aquecimento.

A matriz Cd/C, a partir de 500°C, não apresenta mais a banda de estiramento O-H por volta de 3400 cm⁻¹, indicando que as hidroxilas responsáveis pela estrutura das lamelas não estão mais presentes, causando o seu colapso, como podemos observar pela DRX. As bandas em 1360 e 850 cm⁻¹ vão gradativamente diminuindo, mas ainda apresentam-se de forma fraca a 500°C, temperatura na qual aparentemente se encerra a decomposição. A 1100°C, houve a reação da matriz com o cadinho, formando-se uma substância vítrea amarelada, provavelmente algum silicato, cujas bandas podem ser vistas entre 900 e 1200 cm⁻¹ na Figura IV.20 (f).

A matriz Mg/C apresenta a banda ν O-H por volta de 3400 cm⁻¹ até os 900°C, indicando a presença de hidroxilas a esta temperatura, o que já foi observado em óxidos metálicos⁷⁸. As bandas associadas ao carbonato estão presentes até 700°C, desaparecendo após esta temperatura.

A partir de 900°C, temos um espectro que corresponde ao MgAl₂O₄, com estrutura do tipo espinélio⁷³, cujas bandas características podem ser observadas na região entre 400 e 900 cm⁻¹ (Figura IV.25). À 1100°C temos também o espectro do espinélio, com pouca ou nenhuma diferença em relação ao espectro do composto aquecido à 900°C.

A matriz Zn/C apresenta bandas associadas às hidroxilas e ao carbonato até os 500°C, que desaparecem no composto aquecido a 700°C. A partir desta temperatura, observamos a estruturação das bandas situadas na região entre 400 e 900 cm⁻¹ (Figura IV.26), cujo perfil é igual ao do espectro do espinélio MgAl₂O₄, caracterizado por bandas de

absorção dos octaedros AlO_6 , presentes em estruturas do tipo espinélio normal.

É interessante notar que a DRX não mostra a presença da fase espinélio para Zn/C aquecido a 700°C . Os picos de ZnAl_2O_4 só aparecem na DRX para a amostra aquecida a 900 e 1100°C . A EIV mostra, portanto, que a fase já existe a 700°C , apesar de não apresentar uma ordem a longa distância detectável por difratometria de raios-X.

Os aquecimentos a 900 e 1100°C mostram uma consolidação desta fase, com poucas alterações nos espectros, além da definição das bandas.

Podemos concluir, então, que as matrizes Mg/C e Zn/C, quando aquecidas, levam gradativamente a uma estrutura do tipo espinélio normal, com os átomos de alumínio ocupando sítios octaédricos no retículo. Espinélios com estrutura inversa apresentam alumínio em sítios tetraédricos e octaédricos⁷⁸, mas nos espectros não há evidência da formação de tetraedros AlO_4 , que apresenta, em geral, uma banda intensa por volta de 950 cm^{-1} (73). A formação desta fase ocorre em temperaturas diferentes para as duas matrizes (900°C para MgAl_2O_4 e 700°C para ZnAl_2O_4). No caso da matriz Zn/C, a formação da estrutura tipo espinélio só se evidencia a partir de 900°C pela DRX, ou seja, a partir de 700°C o espinélio existe, porém os microcristalitos são tão pequenos que a DRX é incapaz de detectá-los. Por outro lado, a estrutura já apresenta uma ordem a curta distância, detectável pela EIV.

É importante notar aqui que estruturas do tipo espinélio têm tido bastante interesse sob o ponto de vista da química de catálise e adsorção, além de ser objeto de vários estudos relacionados à química de superfície^{79,80}. A síntese destes aluminatos pode ser feita a partir

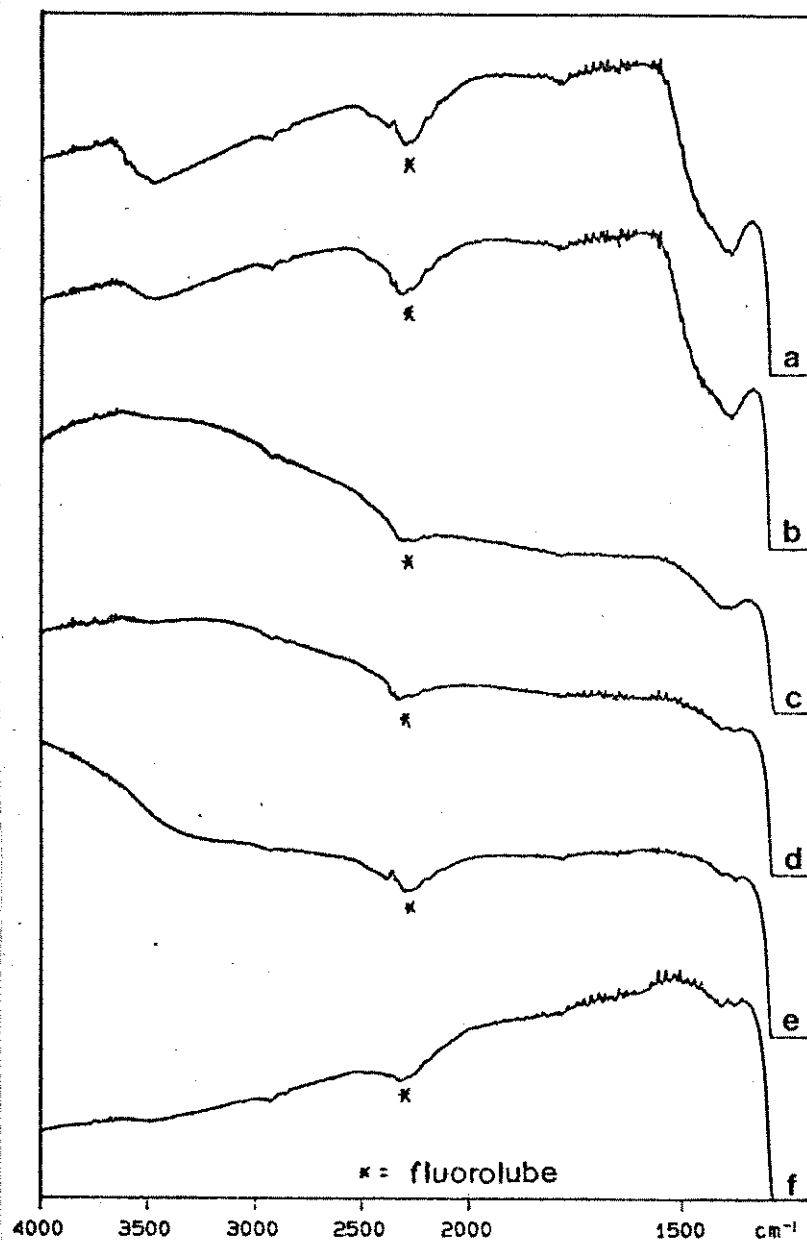


Figura IV.19. Espectros IV na Região de $4000-1200\text{ cm}^{-1}$ da Matriz Cd/C Aquecida a: a) 200°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C ; f) 1100°C .

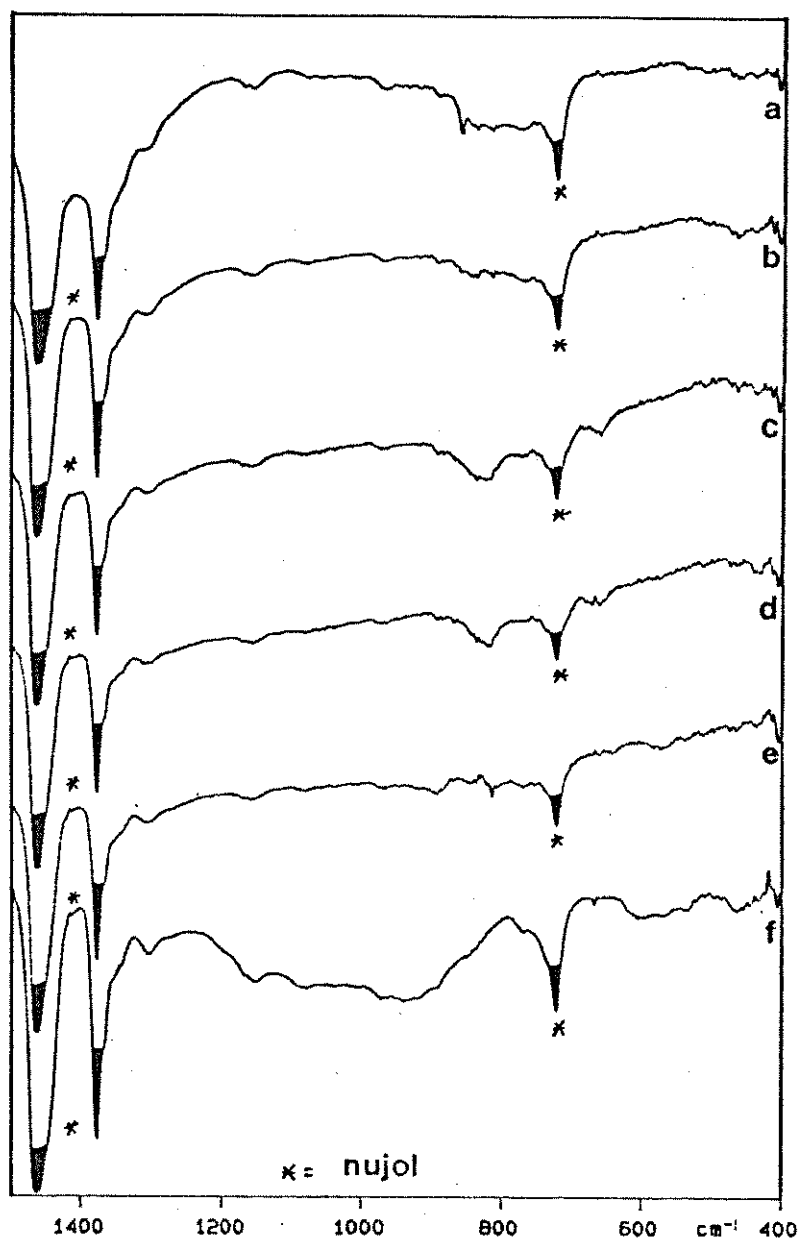


Figura IV.20. Espectros IV na Região de $1500-400\text{ cm}^{-1}$ da Matriz Cd/C Aquecida a: a) 200°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C ; f) 1100°C .

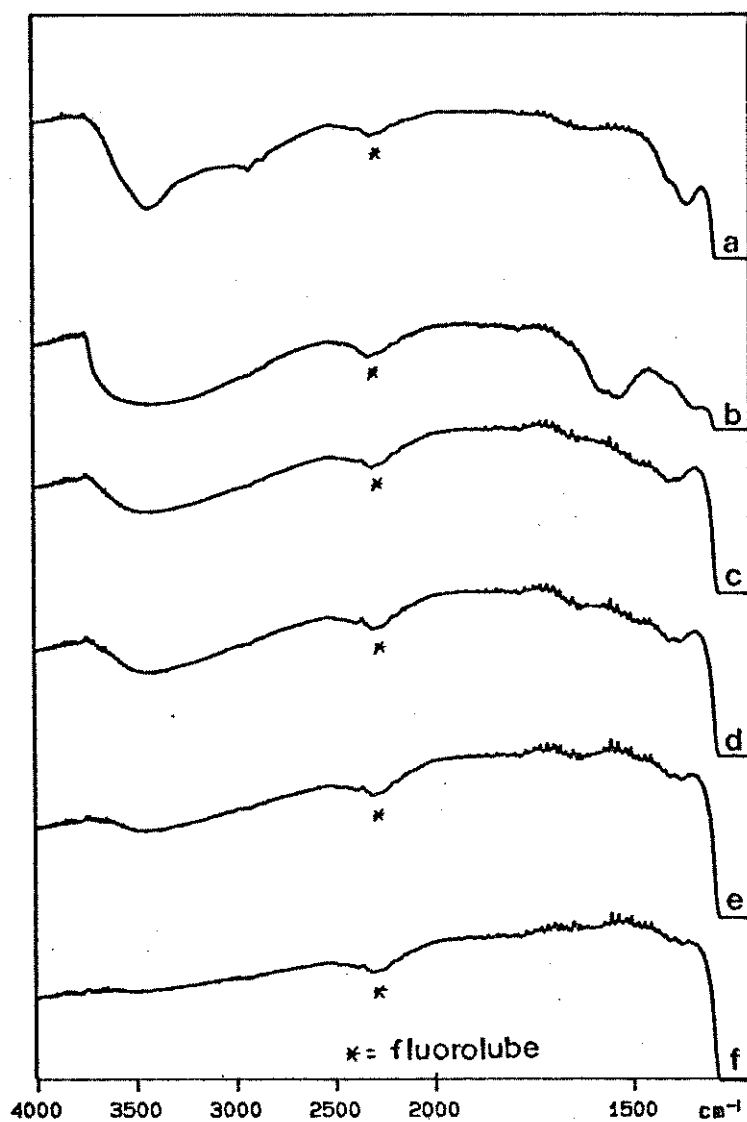


Figura IV.21. Espectros IV na Região de $4000-1200 \text{ cm}^{-1}$ da Matriz Mg/C Aquecida a: a) 200°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C ; f) 1100°C .

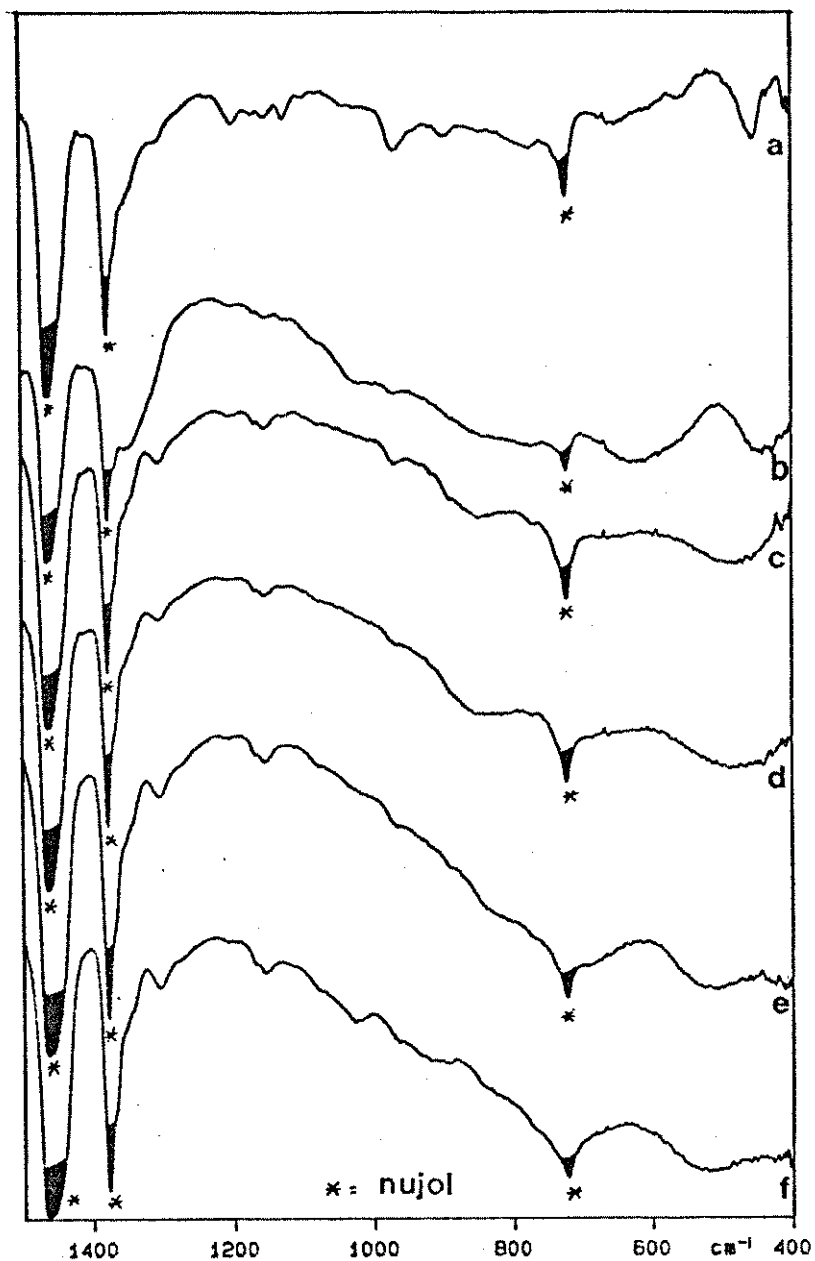


Figura IV.22. Espectros IV na Região de $1500-400\text{ cm}^{-1}$ da Matriz Mg/C Aquecida a: a) 200°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C ; f) 1100°C .

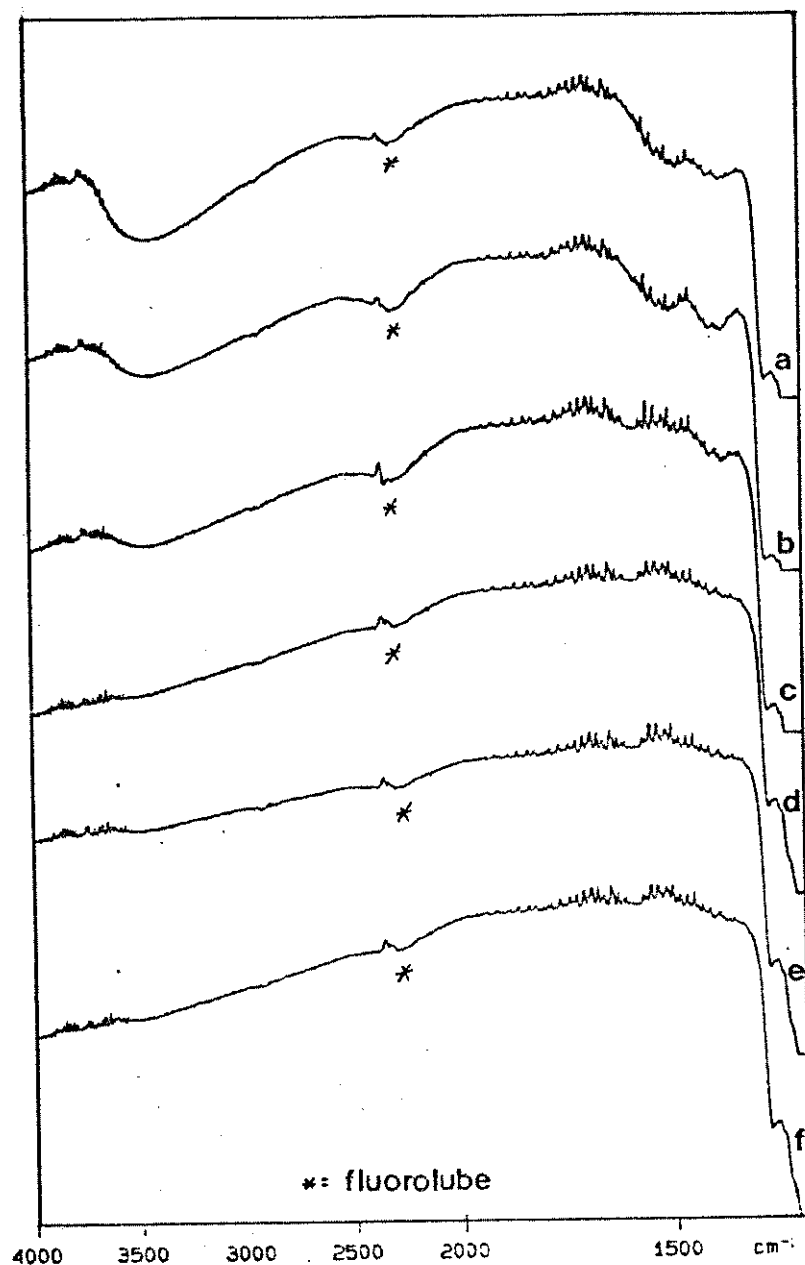


Figura IV.23. Espectros IV na Região de $4000-1200\text{ cm}^{-1}$ da Matriz Zn/C Aquecida a: a) 200°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C ; f) 1100°C .

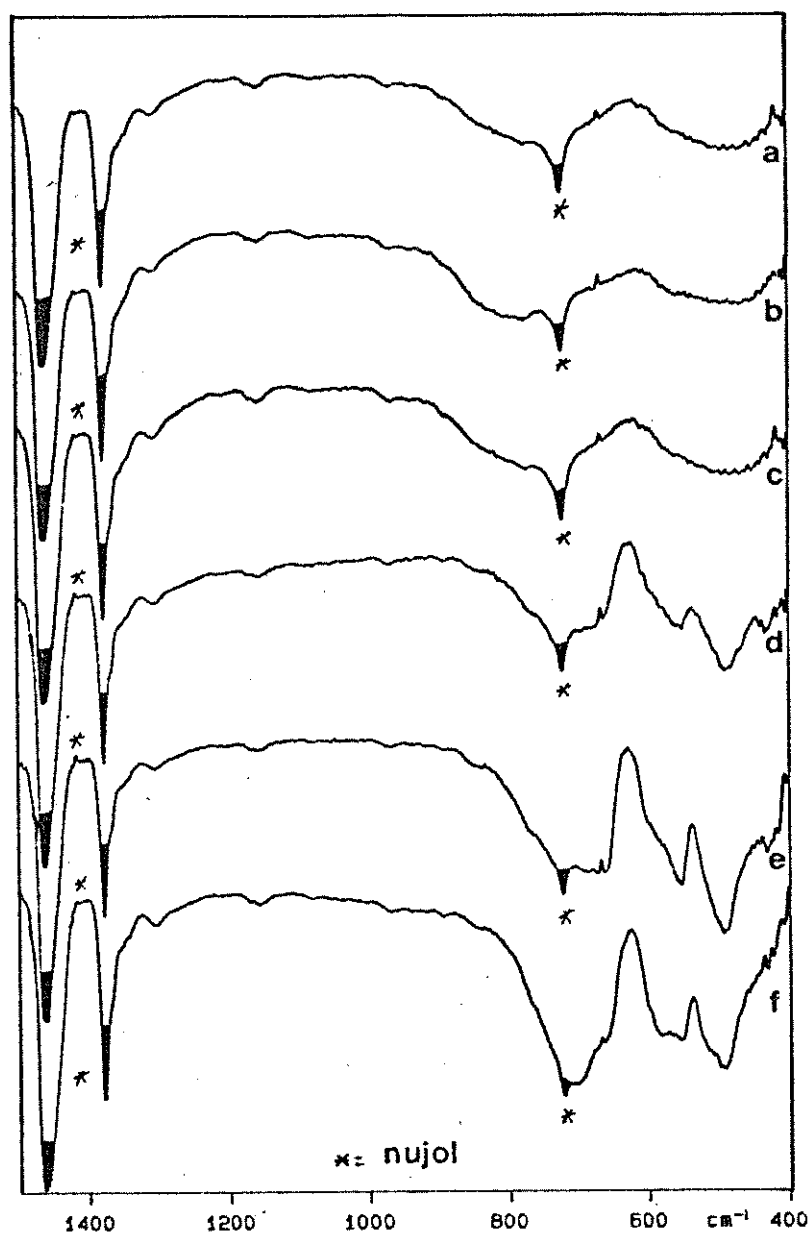


Figura IV.24. Espectros IV na Região de $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ da Matriz Zn/C Aquecida a: a) 200°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 900°C ; f) 1100°C .

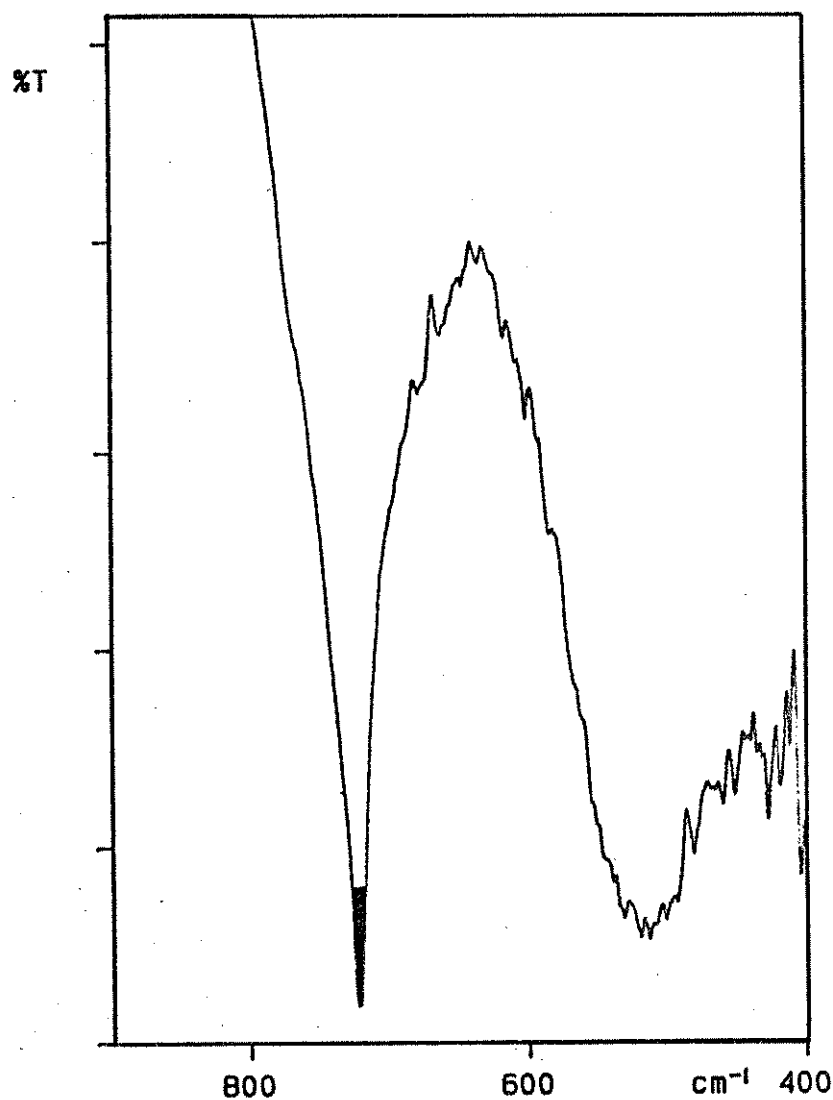


Figura IV.25. Espectro IV na Região de 900-400 cm^{-1}
da Matriz Mg/C Aquecida a 1100°C.

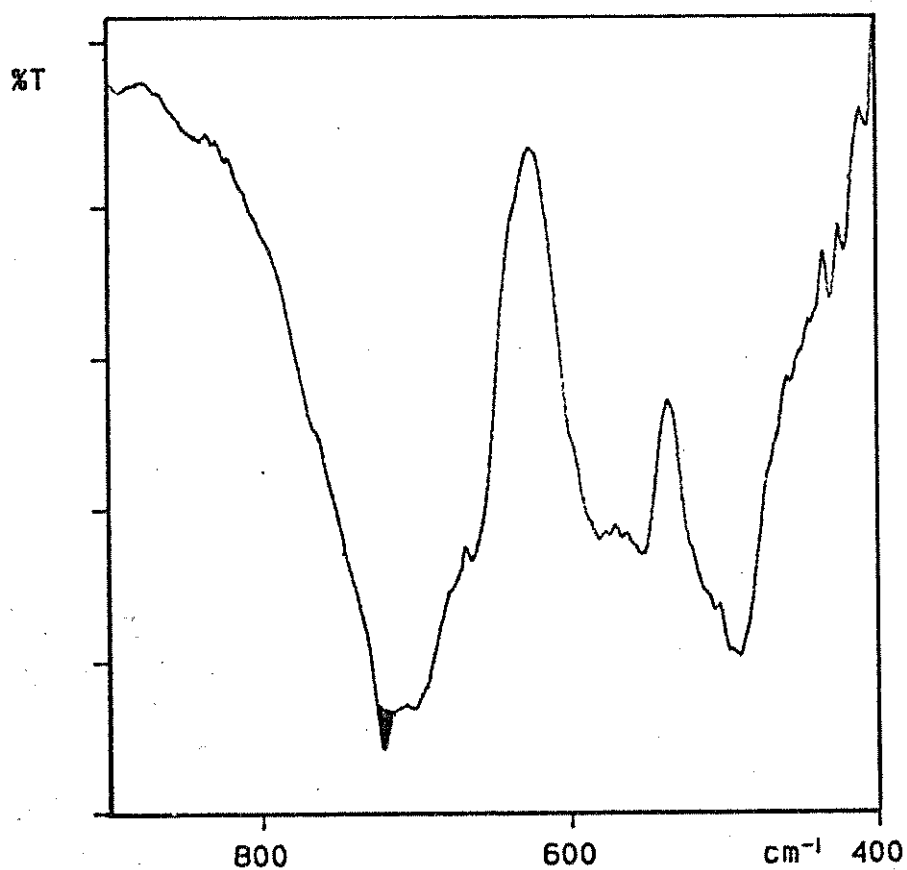


Figura IV.26. Espectro IV na Região de 900-400 cm^{-1}
da Matriz Zn/C Aquecida a 1100°C.

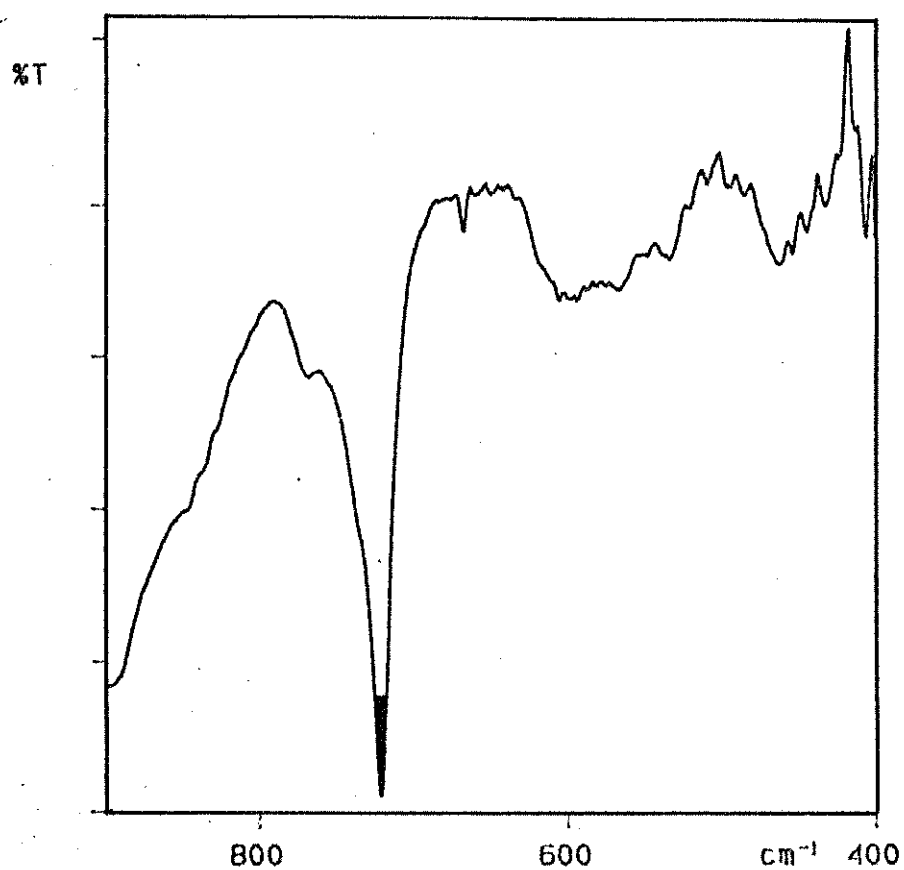


Figura IV.27. Espectro IV na Região de 900-400 cm^{-1}
da Matriz Cd/C Aquecida a 1100°C.

de uma mistura estequiométrica dos respectivos óxidos⁸¹, contudo Busca e col. descrevem uma preparação que passa por um precursor ao qual eles se referem como sendo "um hidroxicarbonato cristalino de Co-Al do tipo piroaurita"⁷⁸. A piroaurita nada mais é do que o HDL tendo magnésio como M(II) e ferro como M(III), na proporção 3:1 com uma estrutura muito semelhante à dos HDLs estudados neste trabalho. Porém, em todas as preparações descritas, seja via óxidos, seja via HDLs, as temperaturas usadas são da ordem de 1100 a 1400°C, enquanto que em nosso caso vimos que a fase ZnAl_2O_4 se forma a 700°C, passando a ser cristalina a partir de 900°C.

A matriz Cd/C, quando aquecida, leva a uma mistura de óxidos, e não ao CdAl_2O_4 , que tem cela unitária hexagonal e, portanto uma estrutura que não é do tipo espinélio. A ausência das bandas características na região entre 400 e 900 cm^{-1} (Figura IV.27) mostra também que não há formação de uma fase estruturalmente análoga às obtidas pela decomposição de Mg/C e Zn/C. O difratograma de raios-X permite identificar apenas picos relativos ao CdO ⁸² sobre uma matriz amorfa, provavelmente de Al_2O_3 .

IV.5. COMPORTAMENTO TÉRMICO DINÂMICO (CTD)

O comportamento térmico dinâmico dos compostos preparados foi estudado usando-se as técnicas de Análise Termogravimétrica (ATG), e Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV).

Em HDLs, este comportamento térmico é geralmente caracterizado por duas transições:

a) A primeira, endotérmica, ocorre a baixas temperaturas e corresponde à perda de água da região interlamelar, sem o colapso da estrutura, sendo este um processo reversível, e que ocorre geralmente entre 100 e 300°C para HDLs contendo alumínio⁸³.

b) A segunda transição, também endotérmica, é devida à perda dos grupos OH da camada brucita, bem como à perda do contra-ânion. Esta transição ocorre geralmente entre 350 e 480°C.

Deve ser notado, porém, que ambas as transições podem ocorrer em estágios, causando o desdobramento dos picos endotérmicos observados na CDV. No caso da primeira transição, a presença de águas interlamelares em ambientes diferentes pode causar este desdobramento. Na segunda transição, o desdobramento pode ser devido à liberação dos grupos OH e do contra-ânion em temperaturas próximas porém diferentes, ou ainda, devido à saída em temperaturas diferentes das hidroxilas ligadas ao metal II e ao metal III.

Por estes motivos, é muito difícil, se não impossível, a obtenção de resultados quantitativos para HDLs via ATG-CDV, pois não podemos, em princípio, atribuir nenhum dos picos observados exclusivamente a um evento.

IV.5.1. Comportamento Térmico Dinâmico das Matrizes

O comportamento térmico das matrizes está apresentado nas Figuras IV.28 (ATG) e IV.29 (CDV).

IV.5.1.1. As Matrizes Cd/N e Cd/C

A matriz Cd/N apresenta em sua curva de ATG uma perda de massa de 6,8% até 130°C, à qual corresponde um pico endotérmico em sua curva de CDV. A matriz Cd/C apresenta uma perda de 7,5% de sua massa até 177°C, temperatura na qual ocorre um pico endotérmico na sua curva de CDV. Estes fenômenos correspondem à perda de água, e a maior temperatura registrada para Cd/C indica que nesta matriz, possivelmente a água está mais fortemente ligada às lamelas.

A seguir, observa-se uma perda de aproximadamente 10% até 300°C para a matriz Cd/N, à qual corresponde um pico endotérmico centrado em 237°C, provavelmente devido à eliminação das hidroxilas. A matriz Cd/C apresenta um comportamento semelhante, mas a perda é de 12% e se estende até 375°C. O pico endotérmico correspondente aparece centrado em 238°C, também associado à saída de hidroxilas, pois os valores próximos para as duas matrizes indicam que o fenômeno observado é provavelmente o mesmo.

A matriz Cd/N apresenta também um pico endotérmico muito fino a 350°C, que não está presente em Cd/C. A forma bastante fina deste pico, juntamente com a ausência de perda de massa nesta região, sugerem a ocorrência de uma transição de fase no CdO formado. Como esta transição só ocorre para a matriz Cd/N, podemos intuir que seja uma transição assistida pela presença de nitrato ou inibida pela

presença do carbonato. Outra possibilidade é que este pico seja resultado de algum rearranjo dos íons nitrato dentro da região interlamelar, pois a partir de 300°C observa-se uma nova perda de 10% que é acompanhada por um pico endotérmico centrado em 380°C, e que está associado à saída do contra-ânion e eventuais hidroxilas remanescentes. A matriz Cd/C apresenta, como dissemos, uma perda de massa relativamente contínua até 375°C, e a sua curva de CDV mostra, além do pico a 238°C, um outro pico endotérmico centrado em 370°C, ao qual associamos a saída do carbonato e possíveis hidroxilas restantes.

Devemos salientar que, após a temperatura de 380°C, observa-se uma perda de massa contínua e pequena (2,5% para Cd/N e 3,5% para Cd/C), que se estende até 950°C. Se recordarmos que os espectros de infravermelho destas matrizes aquecidas a 900°C apresentam indícios da banda $\nu(\text{O-H})$ por volta de 3400 cm^{-1} , podemos atribuir estas perdas de massa a uma desidroxilação lenta da solução sólida de óxidos formada na decomposição térmica destas matrizes.

IV.5.1.2. As Matrizes Mg/N e Mg/C

As duas matrizes com M(II)=Mg apresentam um comportamento semelhante frente ao aquecimento dinâmico, como podemos ver nas Figuras IV.28 e IV.29. A matriz Mg/N apresenta uma perda de 13% de sua massa até 250°C, acompanhada de um pico endotérmico a 231°C. Esta perda pode ser associada à saída das águas estruturais e alguma água adsorvida no sistema. Na matriz Mg/C temos uma perda de 18% ocorrendo até 250°C, com um pico endotérmico correspondente em 246°C. Esta perda é muito grande para ser atribuída exclusivamente à água estrutural, se considerarmos a composição $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obtida por análise

química, onde 11% da massa corresponde a água. Assim, achamos que o início da saída das hidroxilas ocorre junto com a saída de água.

Em seguida temos, para Mg/N, uma perda de 26% até 550°C, à qual corresponde um pico endotérmico em 446°C. Neste caso, temos a saída das hidroxilas e do contra-ânion ocorrendo simultaneamente, pois não se verificam mais perdas significativas de massa para esta matriz acima de 550°C. Na matriz Mg/C, esta segunda perda também corresponde a 26% e vai até os mesmos 550°C, com um pico endotérmico correspondente em 404°C, associado à saída de hidroxilas e contra-ânion.

Finalmente, de maneira análoga às matrizes com M(II)=Cd, há uma pequena perda de massa que se estende até 950°C, associada à desidroxilação dos compostos resultantes da decomposição das matrizes.

IV.5.1.3. As Matrizes Zn/N e Zn/C

A matriz Zn/N apresenta a perda de 7,7% de sua massa até 230°C. Nesta faixa de temperatura temos, na curva de CDV, um pico endotérmico pouco intenso a 70°C, correspondendo a água adsorvida, e outro, mais intenso, em 170°C, que corresponde à saída de água estrutural. Uma outra possibilidade é a de termos águas estruturais em sítios diferentes, e que são removidas a temperaturas diferentes. Este parece ser o caso, pois a composição obtida na análise química é $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, onde temos exatamente 7,7% de água. A seguir, há uma perda de 22% até 500°C, com um pico endotérmico correspondente centrado em 275°C, associado à perda das hidroxilas e de nitrato.

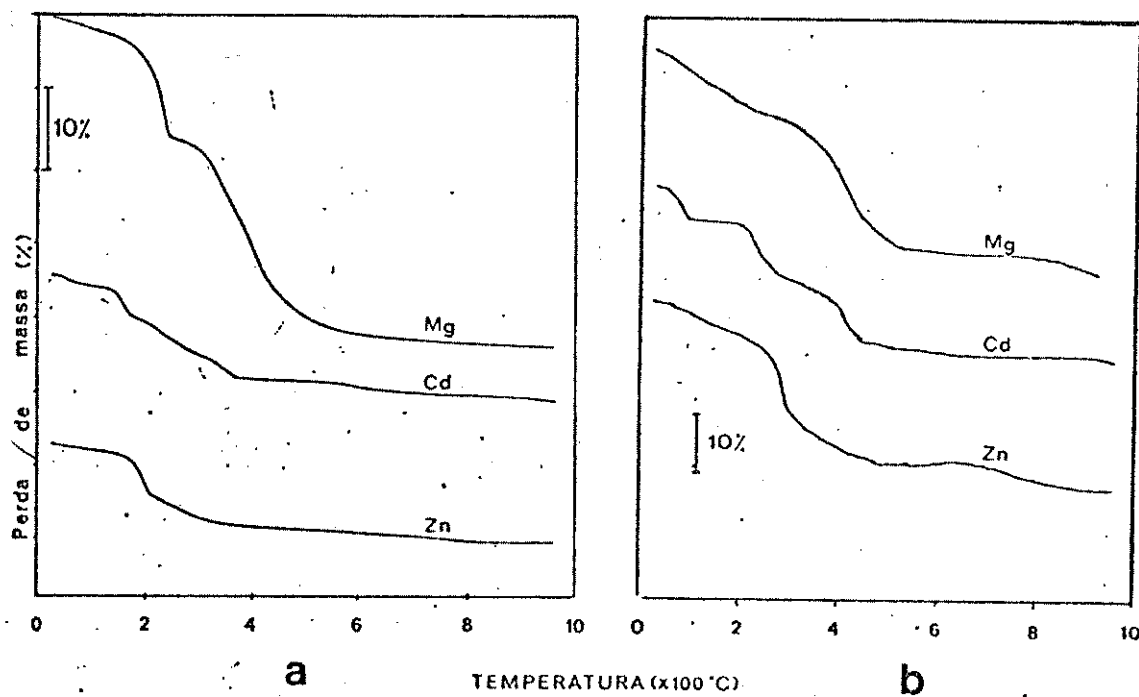


Figura IV.28. Curvas de ATG das Matrizes:

a) M(II)/C; b) M(II)/N.

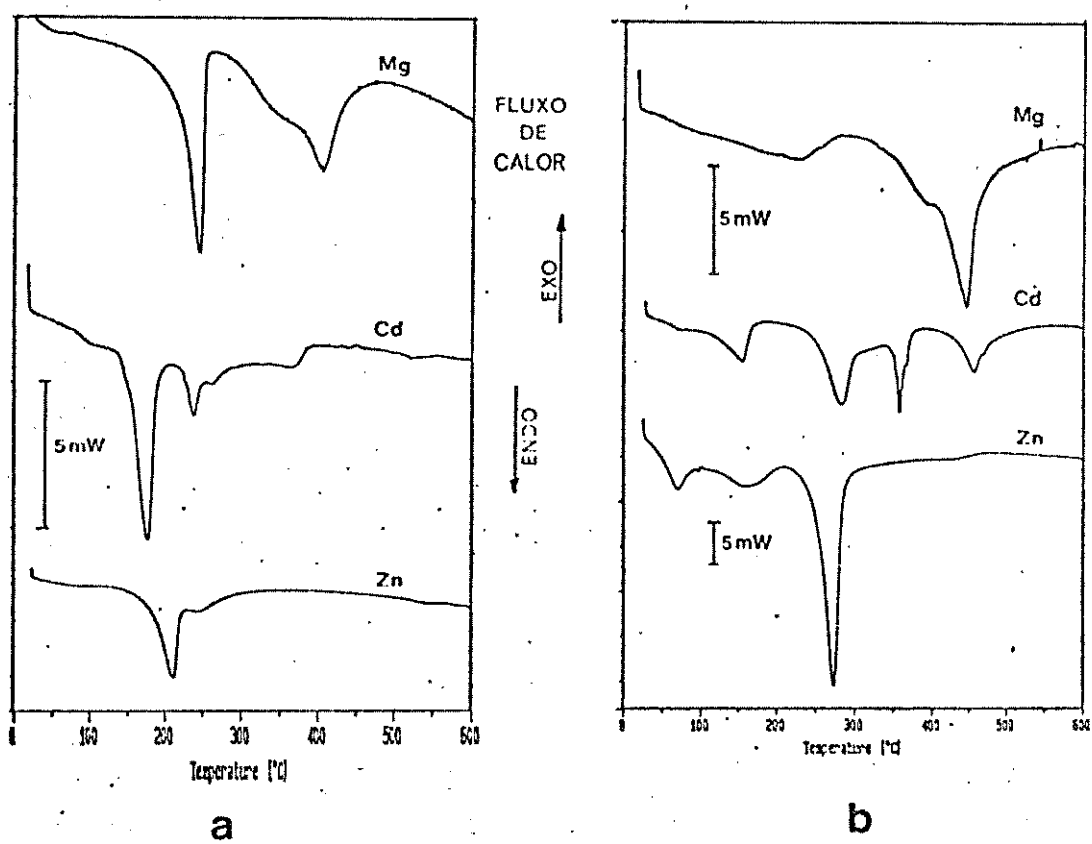


Figura IV.29. Curvas de CDV das Matrizes:

a) M(II)/C; b) M(II)/N.

A matriz Zn/C apresenta um comportamento ligeiramente diferente, uma vez que observamos uma perda de massa praticamente contínua até 350°C, da ordem de 24%. A curva de CDV apresenta dois picos endotérmicos neste intervalo, o primeiro centrado em 212°C, associado à saída de água estrutural e hidroxilas, e o segundo, em 245°C, correspondendo à perda do carbonato e das hidroxilas restantes.

Os resultados relatados acima podem ser sumarizados na Tabela IV.10.

Tabela IV.10. Temperaturas de Perda de Massa e Atribuições para os Eventos Térmicos Observados nas Matrizes.

Composto	Saída de Água (°C)	Saída de OH + A ⁻ (°C)
Cd/N	130	237 a 380
Mg/N	231	446
Zn/N	70 a 170	275
Cd/C	177	238 a 370
Mg/C	246	404
Zn/C	até 212	212 a 245

Podemos constatar, a princípio, que apenas as matrizes com M(II)=Cd apresentam dois estágios para a saída das hidroxilas e dos contra-ânions, mas, a exemplo da maioria dos HDLs, não é possível a atribuição de valores distintos para estes dois fenômenos, uma vez que as hidroxilas ligadas ao M(II) e ao M(III) podem ser eliminadas em temperaturas diferentes. Geralmente, os grupos -OH ligados ao alumínio, quando presente, são eliminadas em temperaturas mais baixas em comparação aos grupos ligados ao metal (II)³².

As outras matrizes apresentam comportamento semelhante entre si, com um pico correspondendo à saída de água e, às vezes, algumas

hidroxilas, e um segundo pico correspondente à saída das hidroxilas e do contra-ânion. Por este motivo, muito pouco se pode dizer acerca da temperatura exata de eliminação dos contra-ânions através do comportamento térmico dinâmico.

Neste caso, o acompanhamento das bandas associadas ao contra-ânion na EIV com aquecimento estático torna-se fundamental na elucidação destes problemas, como vimos anteriormente, demonstrando mais uma vez a complementaridade das técnicas utilizadas, neste caso a EIV e ATG-CDV.

IV.5.2. Comportamento Térmico Dinâmico dos Compostos de Intercalação

Os compostos de intercalação obtidos a partir das matrizes $M(II)/N$ tiveram seu comportamento térmico dinâmico estudado, com o objetivo de melhor compreendermos as alterações causadas na matriz hospedeira quando da intercalação. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras IV.30 e IV.31.

IV.5.2.1. Os Sistemas $M(II)/AFF$

Os três compostos de intercalação com AFF obtidos a partir das matrizes $M(II)/N$ apresentam um mesmo padrão de comportamento, no que diz respeito às suas curvas de ATG (Figura IV.30). Nos três casos, vemos a perda de uma parte significativa de suas massas após a eliminação de água e hidroxilas. As diferenças observadas estão na temperatura de saída da parte orgânica, bem como na forma dos picos exotérmicos associados a estas liberações.

O composto CdN/AFF mostra uma perda de 14,4% de sua massa entre 457 e 524°C, após o que não se verifica nenhuma outra perda. Para MgN/AFF, temos uma perda de 32% entre 505 e 900°C, sendo que 22% saem mais acentuadamente até 650°C, e os 10% restantes são eliminados de forma mais suave até 900°C. O composto ZnN/AFF apresenta uma perda de massa da ordem de 17% entre 494 e 619°C. Devemos notar que todos os compostos M(II)/AFF apresentam perdas de massa em temperaturas mais baixas, associadas à saída de água, hidroxilas e possíveis contra-ânions que não tenham sido trocados.

As curvas de CDV mostram, para CdN/AFF, picos endotérmicos referentes à estas eliminações, e a 516°C temos um pico exotérmico intenso, associado à saída da parte orgânica. No composto MgN/AFF, temos um pico exotérmico também bastante intenso em 600°C, igualmente associado à perda da parte orgânica. O composto ZnN/AFF apresenta dois picos exotérmicos correspondendo à saída do AFF, centrados em 511 e 576°C, menos intensos do que os observados para os demais. Quanto à temperatura de saída do AFF, temos então os seguintes valores:

CdN/AFF: 457 a 524°C; intervalo de 67°C.

MgN/AFF: 505 a 650°C e 650 a 900°C; intervalo de 395°C.

ZnN/AFF: 494 a 619°C; intervalo de 125°C.

Portanto, observa-se que a saída do AFF se dá a uma temperatura mais baixa e com um menor intervalo no composto CdN/AFF, revelando que o fosfonato é menos estável termicamente no interior da matriz Cd/N. No ZnN/AFF observamos uma situação intermediária, tanto em relação à temperatura quanto em relação ao intervalo de saída, ao passo que o MgN/AFF apresenta o início da saída a uma temperatura mais alta, além

desta saída se estender por um intervalo de temperatura bastante grande, o que mostra a maior estabilidade do AFF na matriz Mg/N em relação às demais.

IV.5.2.2. Os Sistemas M(II)/ACEF

Os compostos de intercalação com ACEF apresentam um comportamento semelhante entre si, no que diz respeito à saída da parte orgânica, que se dá em dois estágios nos três compostos, como podemos ver na Figura IV.31.

No composto CdN/ACEF, a saída de água e hidroxilas ocorre até os 260°C. A esta saída correspondem dois picos endotérmicos, situados em 190°C (H₂O) e 240°C (hidroxilas). Por volta de 320°C começa a saída da parte orgânica, cujo primeiro estágio (perda de 16%) se estende até 570°C, e está associado a um pico exotérmico intenso centrado em 480°C. O segundo estágio tem início a 640°C e acaba por volta de 840°C. Na curva de CDV podemos observar o início de um pico exotérmico bastante fino a 580°C cujo máximo se encontra acima dos 600°C, limite de medida do equipamento utilizado.

O composto MgN/ACEF tem a saída de água e hidroxilas em apenas um estágio, até 220°C. Na curva de CDV vemos dois picos endotérmicos em 100 e 150°C, associados à eliminação de água e hidroxilas, respectivamente. O primeiro estágio da saída da parte orgânica, correspondendo a uma perda de 17,5%, ocorre entre 220 e 670°C. Temos na curva de CDV um pico exotérmico centrado em 520°C associado a este fenômeno. O segundo estágio, com perda de 5%, se inicia por volta de 700°C e se estende além dos 1000°C, limite de medida do aparelho de ATG. Na CDV não observamos este fenômeno, devido ao limite de

temperatura do instrumento que, como mencionamos, é de 600°C.

Para o ZnN/ACEF, a saída de água e das hidroxilas se dá de forma lenta e contínua até 430°C, com picos endotérmicos em 82 e 365°C em sua curva de CDV. A saída do ACEF tem seu primeiro estágio entre 420 e 620°C, com perda de massa de 11%. Na curva de CDV temos um pico exotérmico largo que ocorre em 510°C, associado a este primeiro estágio. A saída do ACEF se completa num outro estágio que começa em 700°C e vai além de 1000°C. Até esta temperatura, temos uma perda de mais 7% da massa do composto, sendo que este fenômeno também não pode ser acompanhado pela CDV.

Podemos então resumir os passos da saída da parte orgânica do seguinte modo:

CdN/ACEF: 230-570°C (estágio 1) e 640-840° (estágio 2).

MgN/ACEF: 220-670°C (estágio 1) e 700- >1000°C (estágio 2).

ZnN/ACEF: 430-620°C (estágio 1) e 700- >1000°C (estágio 2).

Vemos então que novamente o composto com M(II) = Cd apresenta a saída da parte orgânica a uma temperatura menor que os demais, mas que, por outro lado, o composto MgN/ACEF tem o início da saída em uma temperatura mais baixa. Porém, esta primeira perda é de 17,5%, um valor bastante alto, indicando que provavelmente temos também a saída de hidroxilas e/ou contra-ânions não trocados neste intervalo.

Uma comparação entre os compostos M(II)/AFF e M(II)/ACEF revela que a saída do ácido começa antes para o ACEF, mas acaba bem depois, pois ocorre em dois estágios, ao passo que o AFF sai de uma única vez. Este comportamento já foi observado em nosso laboratório para os derivados orgânicos de fosfatos de metais tetravalentes¹³.

No que diz respeito à temperatura de saída da água e das hidroxilas, vemos que cada matriz tem um comportamento diferente, frente à intercalação. As temperaturas de eliminação de água e hidroxilas em ordem decrescente são apresentadas abaixo:

M(II) = Cd: Matriz > ACEF > AFF.

M(II) = Mg: ACEF > AFF > Matriz.

M(II) = Zn: AFF > Matriz > ACEF.

Se considerarmos, além das tendências verificadas acima, o fato de que as hidroxilas são responsáveis pelo "framework" das estruturas, notaremos que, para a matriz Cd/N, os dois ácidos fosfônicos intercalados desestabilizam a estrutura. Na matriz Mg/N, temos exatamente o contrário, ou seja, a intercalação de AFF ou ACEF aumenta a temperatura de rompimento da estrutura. Finalmente, na matriz Zn/N, notamos que enquanto o AFF causa uma estabilização, o ACEF diminui a estabilidade térmica do "framework" estrutural.

A matriz Mg/N apresenta a menor densidade de cargas nas lamelas, seguida de Zn/N⁸⁴. Para Cd/N, não temos o valor, mas é de se supor que seja o maior, se considerarmos o raio iônico dos metais (II).

Temos então um padrão de comportamento, válido tanto para as matrizes como para os compostos de intercalação, no qual os compostos com maior densidade de cargas nas lamelas são os menos estáveis termicamente.

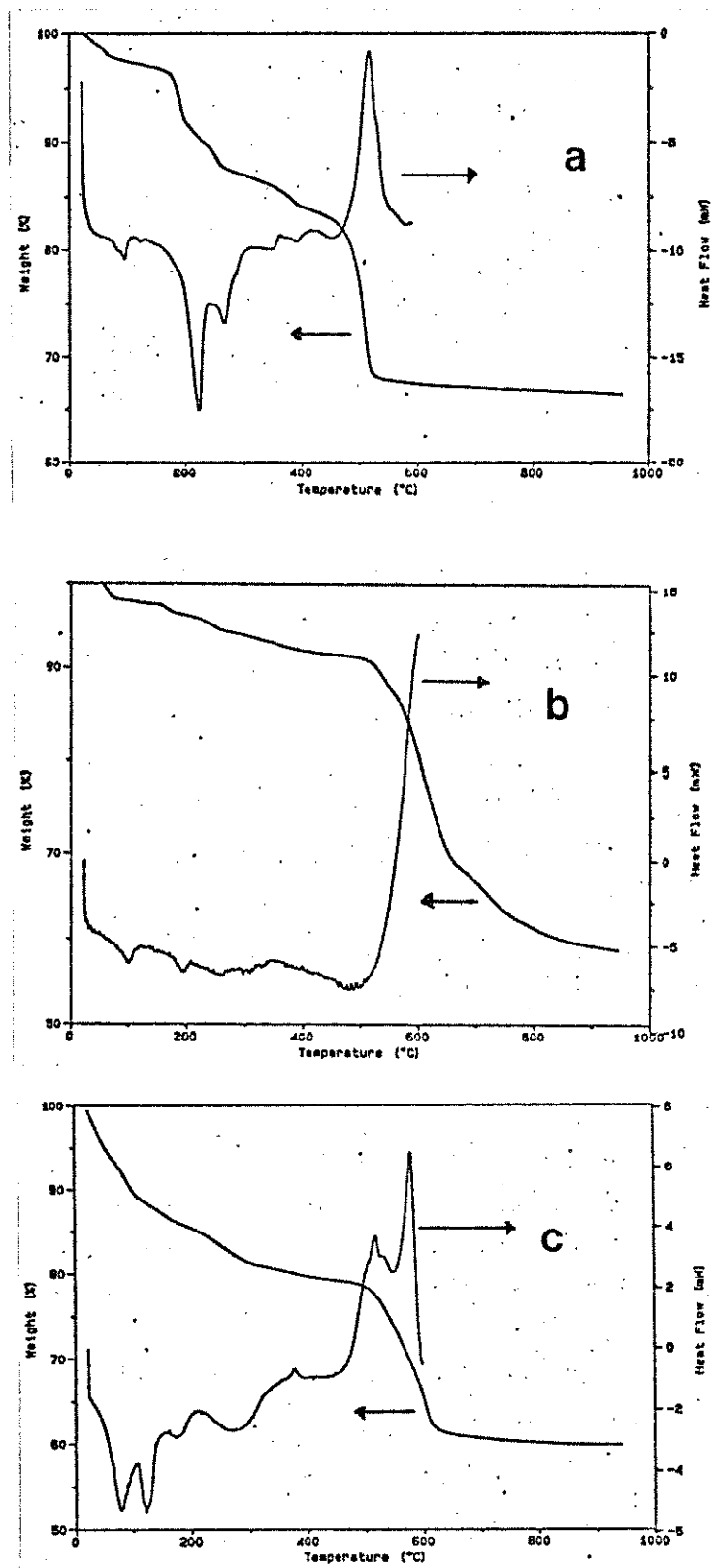


Figura IV.30. Curvas de ATG e CDV dos Compostos de Intercalação de AFF em M(II)/N. a) CdN/AFF; b) MgN/AFF; c) ZnN/AFF.

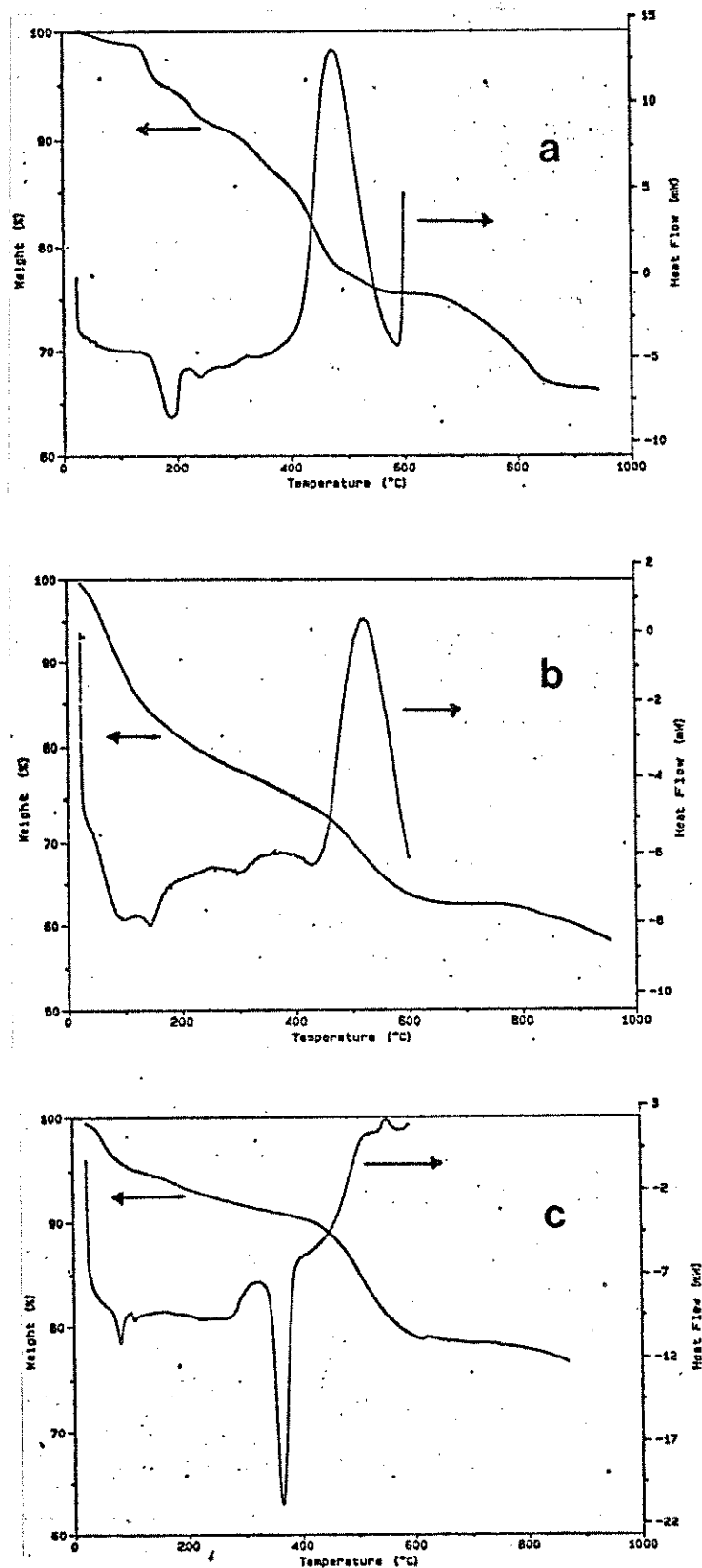


Figura IV.31. Curvas de ATG e CDV dos Compostos de Intercalação de ACEF em M(II)/N. a) CdN/ACEF; b) MgN/ACEF; c) ZnN/ACEF.

IV.5.3. Considerações Gerais Sobre o Comportamento Térmico Dinâmico das Matrizes e Compostos de Intercalação

Podemos observar que, no que diz respeito às matrizes, a ordem de estabilidade é $Mg > Zn > Cd$, tanto para $M(II)/N$ como para $M(II)/C$, e que para Cd/N podemos ter uma transição de fase do óxido de cádmio formado assistida pela presença do nitrato, ou que seja inibida pelo carbonato, uma vez que a matriz Cd/C não apresenta o pico endotérmico fino a $300^{\circ}C$. No caso dos compostos de intercalação, temos a seguinte ordem de estabilidade: $Mg > Zn > Cd$, a mesma das matrizes. Os compostos com ACEF apresentam a saída da parte orgânica em dois estágios, provavelmente devido à participação da ponta carboxílica na ligação com as lamelas, enquanto que nos compostos com AFF a eliminação se dá em um único estágio.

Vemos, também, que a estabilidade dos compostos de intercalação está relacionada com a densidade de cargas das lamelas. Quanto menor for esta densidade, mais fortemente o ácido ficará preso às lamelas. No caso dos HDLs, temos uma ordem de densidade de cargas que decresce à medida que o raio iônico do metal (II) diminui, pois a carga das lamelas permanece a mesma. A estabilidade da estrutura em si parece também estar ligada a este fator, uma vez que as hidroxilas que mantêm a estrutura seguem o mesmo tipo de comportamento.

Segundo Meyn e col.⁸⁴, um aumento na densidade de cargas em minerais com três lamelas (como smectitas, vermiculitas e micas) diminui a capacidade destes minerais de trocar seus cátions interlamelares. Nos HDLs foi observado um comportamento oposto, pois notamos que a reatividade das matrizes frente aos ácidos segue a ordem $Cd > Zn > Mg$, onde a maior densidade de carga dá origem a um composto

mais reativo, ou seja, que troca mais facilmente seus contra-ânions.

IV.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

IV.6.1. Considerações Preliminares

Até aqui apresentamos estudos basicamente relacionados à região interlamelar dos compostos. Para termos uma idéia das influências da intercalação e do aquecimento sobre a camada brucita, escolhemos a técnica de ressonância magnética nuclear de sólidos com rotação em ângulo mágico, conhecida como MAS-NMR, através da qual podemos verificar a ocorrência de mudanças no ambiente químico ao redor de um determinado átomo-sonda.

O principal mérito da ^{27}Al MAS-NMR no estudo de argilas naturais ou sintéticas está no fato que ela focaliza a estrutura local, ou a ordem a curta distância destes materiais. Por definição, estas argilas apresentam geralmente um ordenamento cristalino pobre, de modo que a DRX sozinha não se constitui num método poderoso para ser usada em caracterizações rápidas e de rotina⁸⁵.

Em estudos catalíticos, é de grande importância a possibilidade de diferenciarmos qual a coordenação do átomo em estudo, e no caso de argilas, a ^{27}Al MAS-NMR se constitui numa excelente sonda, pois é capaz de providenciar prontamente as respostas a estas questões.

Os resultados apresentados nos itens anteriores nos levaram a acreditar que a ponta carboxílica do ACEF participa das ligações com as lamelas. Esta participação deve, então, refletir-se no ambiente químico ao redor dos átomos que constituem as lamelas, causando

mudanças nos espectros de MAS-NMR destes átomos. Por outro lado, esta técnica pode nos trazer informações importantes sobre os produtos da decomposição térmica das matrizes no que diz respeito ao tipo de coordenação dos átomos de Al.

O núcleo escolhido para ser estudado foi o ^{27}Al , por apresentar várias vantagens⁸⁶:

- a) É o único metal comum a todos os compostos preparados;
- b) Sua abundância natural é de 100%, resultando numa excelente relação sinal/ruído com baixos tempos de acumulação;
- c) Seu spin nuclear é de 5/2, diferente dos spins dos demais átomos presentes, eliminando assim complicações nos espectros devidas a acoplamento spin-spin;
- d) Seus valores de deslocamento químico apresentam 450 ppm de extensão, facilitando a observação dos resultados.

Os espectros de MAS-NMR das matrizes, dos compostos de intercalação em Cd/N e das experiências de aquecimento na matriz Zn/C são apresentados nas Figuras IV.32, IV.33 e IV.34, respectivamente.

IV.6.2. ^{27}Al MAS-NMR das Matrizes Hospedeiras

Os valores de deslocamento químico (δ), bem como das larguras à meia altura (FWMH) dos picos observados nos espectros das matrizes (Figura IV.32) estão listados na Tabela IV.11.

Podemos ver que em todas as matrizes o ambiente químico do alumínio é bastante semelhante, com um valor ligeiramente menor para as matrizes com $\text{M(II)} = \text{Mg}$.

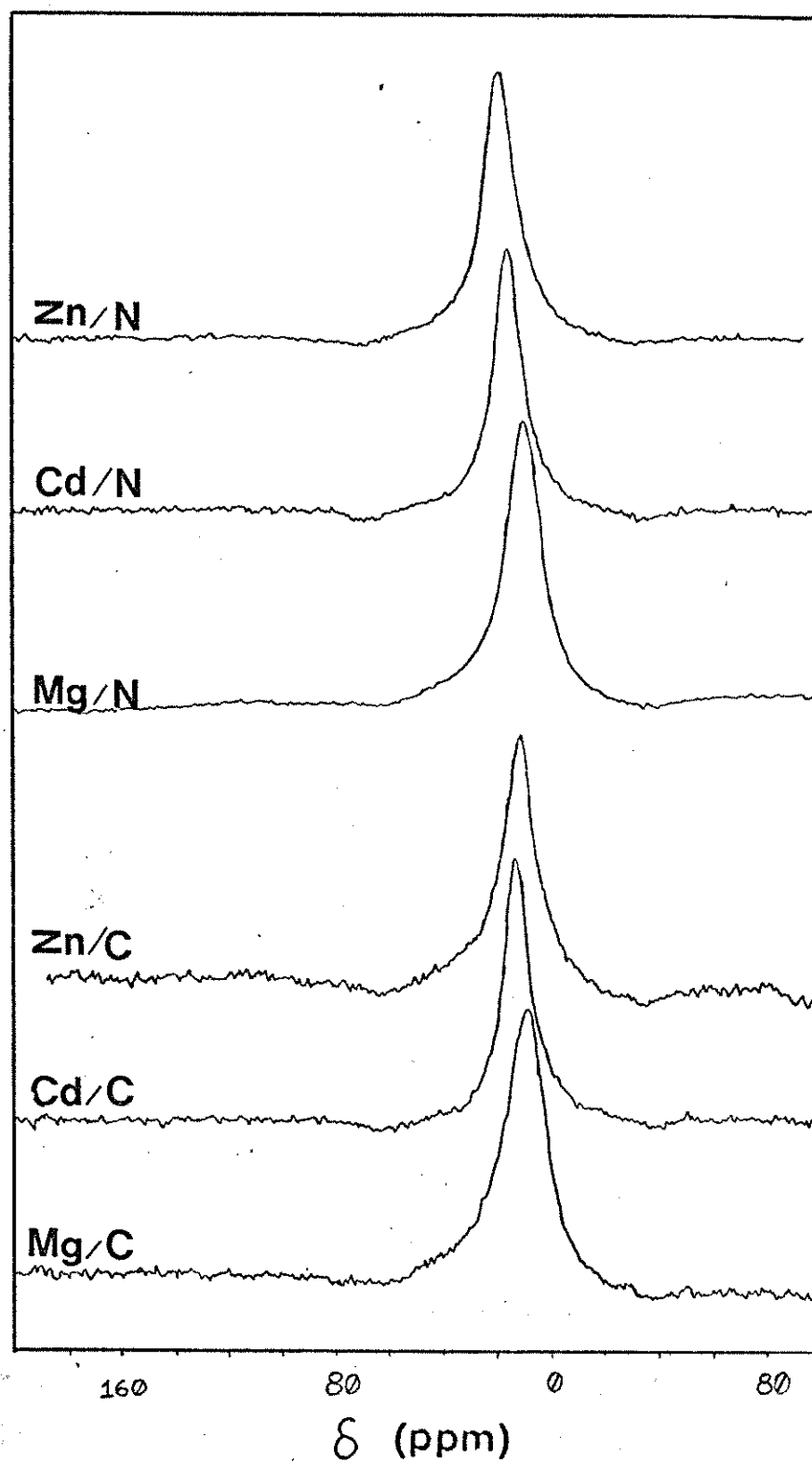


Figura IV.32. Espectros de ^{27}Al MAS-NMR das Matrizes Hospedeiras.

Tabela IV.11. Deslocamento Químico (δ) e Largura a Meia Altura (FWMH)

Observados Para as Matrizes

Composto	δ (ppm) ^a	FWMH (ppm)
Cd/N	12,50	13
Mg/N	9,74	16
Zn/N	14,04	15
Cd/C	14,21	14
Mg/C	9,71	18
Zn/C	14,68	17

a) Em relação ao $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$.

O deslocamento químico para o alumínio depende, em primeiro lugar, da coordenação dos átomos em questão. Alumínio em sítio perfeitamente octaédrico (coordenação 6) tem um deslocamento de zero ppm em relação a uma solução aquosa de AlCl_3 , onde temos o cátion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Desvios desta simetria são causados por vários fatores, que discutiremos a seguir.

Em primeiro lugar, o alumínio possui um spin nuclear de 5/2 e portanto possui um momento quadrupolar, que causa o desdobramento dos picos por efeitos de primeira e segunda ordens. A rotação em ângulo mágico a uma frequência comparável em magnitude ao desdobramento devido a efeitos de primeira ordem causa a anulação destes efeitos, contudo permanecem os de segunda ordem, que refletem o desvio da simetria esférica do gradiente de campo elétrico experimentado pelo núcleo. Assim, dependendo deste desvio de simetria, os picos de ressonância assumem formas diferentes⁸⁷.

Um outro fator, que influencia tanto a forma quanto a posição do pico, é a vizinhança dos átomos de alumínio. Dependendo desta vizinhança, poderemos ter a distorção dos octaedros ou tetraedros,

causando variações no deslocamento químico observado, ou ainda efeitos de blindagem/desblindagem, que também influenciam a posição do pico. Estudos de ^{27}Al MAS-NMR em aluminossilicatos mostram que um aumento da substituição de silício por alumínio formando grupos Al-O-Si causa um aumento na blindagem do núcleo Al, com uma consequente diminuição no valor de deslocamento químico⁸⁸. Além disto, o grau de hidratação do composto em estudo pode influenciar as larguras de linha, pois a desidratação tende a causar um abaixamento da simetria local ao redor dos átomos de alumínio, devido a um aumento no tempo de relaxação⁸⁹.

Nos HDLs, as lamelas são formadas por octaedros "deitados", conforme a Figura I.1 da Introdução. A atuação dos contra-ânions na região interlamelar pode também contribuir para uma distorção destes octaedros, assim como a presença de átomos "estranhos" (Cd, Mg e Zn) na rede pode ter o mesmo efeito. Por outro lado, a presença destes "átomos estranhos" irá causar efeitos de blindagem/desblindagem no Al devido às diferentes eletronegatividades, levando a diferentes valores de deslocamento químico. No nosso caso, o magnésio apresenta a maior diferença em relação ao alumínio, e consequentemente tem um maior efeito de blindagem, pois esta eletronegatividade é menor que a do alumínio. Daí explica-se o seu menor deslocamento químico. No caso do cádmio e do zinco, as diferenças de eletronegatividade em relação ao alumínio são baixas, de modo que este efeito não é tão pronunciado, e os valores de δ refletem mais um afastamento da simetria perfeitamente octaédrica.

As larguras de linha bastante próximas para todas as matrizes indicam que o grau de hidratação não varia muito, o que concorda com os dados da análise química.

IV.6.3. ²⁷Al MAS-NMR dos Compostos de Intercalação da Matriz Cd/N

A Tabela IV.12 mostra os valores de deslocamento químico e da largura à meia altura observados nos compostos de intercalação na matriz Cd/N.

Como podemos observar, no caso da intercalação com AFF o ambiente químico ao redor dos átomos de Al não se altera muito; apenas perde-se um pouco de resolução no espectro, como podemos ver pelo aumento da FWMH, na Figura IV.33. Este aumento na largura de linha pode ser devido a dois fatores: em primeiro lugar, é possível que o composto de intercalação apresente um menor grau de hidratação; em segundo, existe a possibilidade de ocorrerem interações quadrupolares entre o alumínio e o fósforo, que teria como uma de suas consequências o aumento da largura de linha.

Já para o composto CdN/ACEF, profundas modificações são observadas. Temos, em primeiro lugar, uma menor resolução (FWMH = 31 ppm), mas podemos observar claramente a presença de dois picos: um, mais intenso, em $\delta = -0,78$ ppm e outro, com metade da intensidade do primeiro, em $\delta = 30,05$ ppm. Este resultado confirma a hipótese levantada pela EIV de que o ACEF se liga às lamelas pelas duas pontas, sujeitando, portanto, o alumínio a dois ambientes químicos diferentes, sendo um com simetria praticamente octaédrica e o outro com um desvio desta simetria maior do que o observado nos outros compostos.

Para se ter uma noção mais exata acerca da magnitude com que os diversos efeitos influenciam os espectros obtidos, seria necessário um estudo sistemático mais profundo destes sistemas, buscando correlacionar os dados obtidos com outros sistemas mais estudados. De

qualquer maneira, abre-se toda uma nova perspectiva em relação ao estudo de HDLs e seus compostos de intercalação, através da complementaridade das técnicas de DRX, EIV e MAS-NMR para estes compostos.

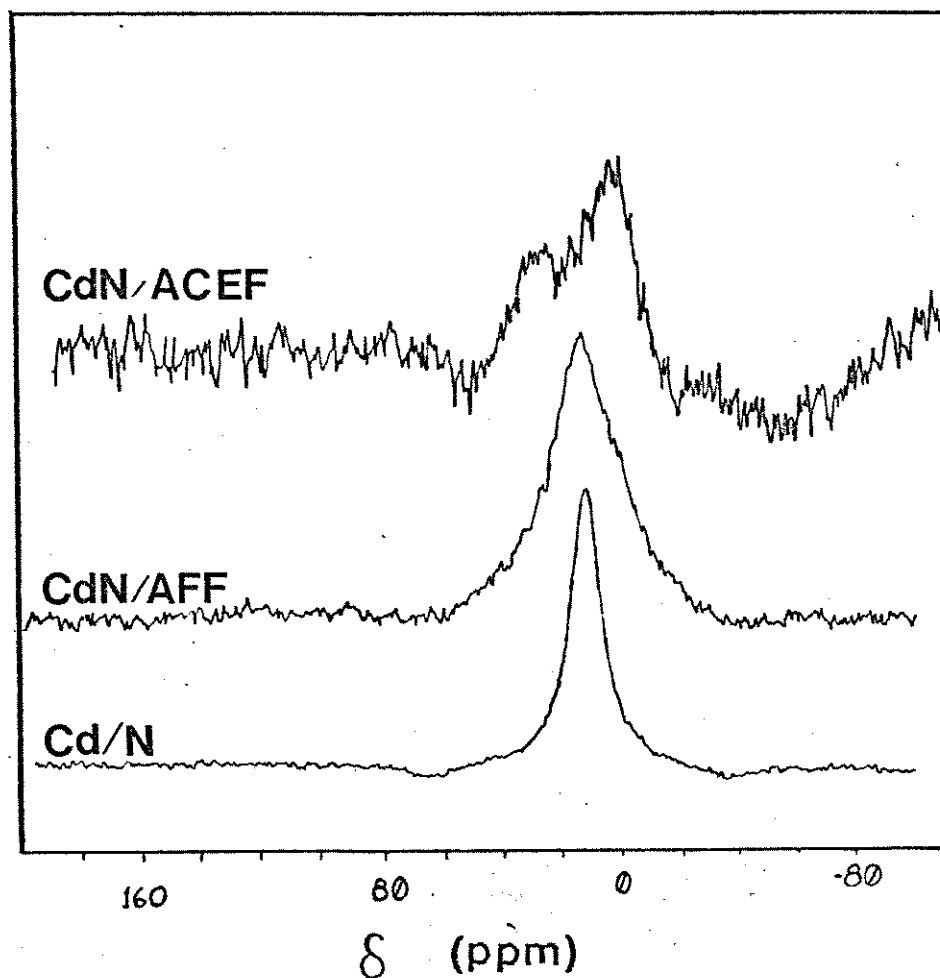


Figura IV.33. Espectros de ^{27}Al MAS-NMR dos Compostos de Intercalação na Matriz Cd/N.

Tabela IV.12. Deslocamento Químico e Largura a Meia Altura dos Compostos de Intercalação em Cd/N

Composto	δ (ppm) ^a	FWMH (ppm)
Cd/N	12,50	13
CdN/AFF	14,77	28
CdN/ACEF	-0,78 e 30,05	31
a) Em relação a $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$		

IV.6.4. Estudo de ^{27}Al MAS-NMR da Decomposição Térmica da Matriz Zn/C

Nos estudos de DRX, vimos que a decomposição das matrizes com $\text{M(II)} = \text{Mg}$ e Zn leva a uma solução sólida de M(II)O e MAl_2O_4 , este último com estrutura tipo espinélio. Para verificarmos o comportamento dos átomos de alumínio ao longo desta decomposição, foram feitos espectros de ^{27}Al MAS-NMR da matriz Zn/C aquecida a 200, 300, 500, 700, 900 e 1100°C, que estão apresentados na Figura IV.34.

Os valores observados para estes compostos podem ser vistos na Tabela IV.13.

Um estudo realizado por Müller e col.⁹⁰ em aluminatos policristalinos (em 70,4 MHz) mostra que os deslocamentos químicos de ^{27}Al dependem principalmente de sua coordenação em relação ao oxigênio. Para a coordenação tetraédrica (T_d), foram observados valores de 55 a 80 ppm em relação a $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, enquanto que o alumínio em coordenação octaédrica (O_h), registrou valores de 0 a 22 ppm.

Tabela IV.13. Deslocamentos Químicos Observados no
Aquecimento da Matriz Zn/C.

Composto	$\delta(T_d) - \text{ppm}^a$	$\delta(O_h) - \text{ppm}^a$
Zn/C		14,68
ZnC-200	70	16,86
ZnC-300	71,22	17,65
ZnC-500	71,50	21,05
ZnC-700		-4,40 e 13,01
ZnC-900		-1,95 e 12,88
ZnC-1100		-1,26 e 13,50

a) Em relação a $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$.

Sabe-se que o espinélio ZnAl_2O_4 apresenta uma estrutura "normal", na qual todos os átomos de alumínio ocupam sítios O_h^{91} . Assim, seria razoável supor que a estrutura da matriz, com Al em sítio O_h , servisse de base para a formação da estrutura tipo espinélio.

Porém, a RMN mostra que, a temperaturas intermediárias, parte dos átomos de alumínio passa a ocupar também sítios tetraédricos, evidenciando a formação de Al_2O_3 amorfo, no qual o alumínio se distribui entre sítios O_h e T_d . Este resultado está de acordo com os nossos dados de DRX, onde não é detectada a presença de Al_2O_3 cristalino.

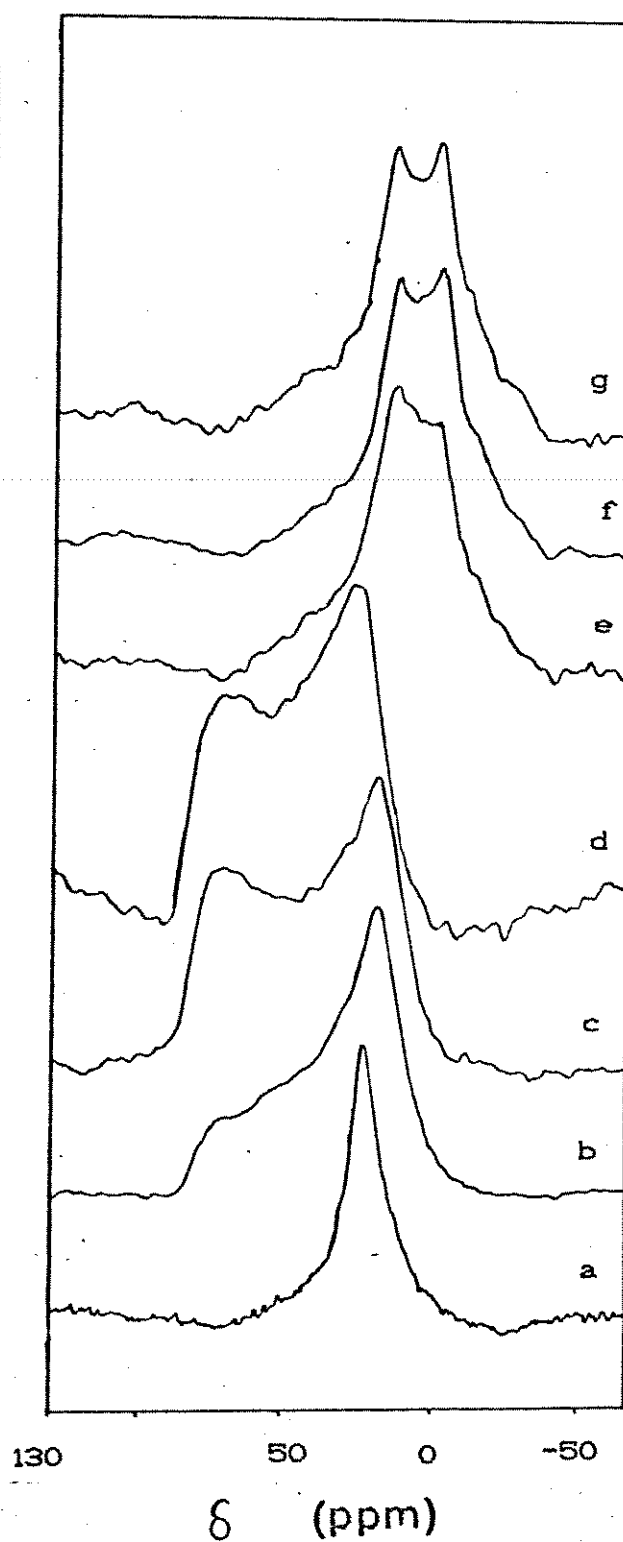
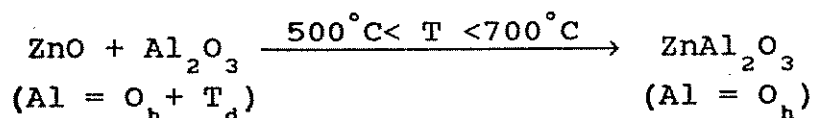
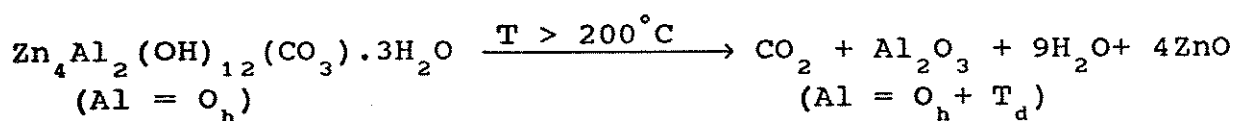


Figura IV.34. Espectros de ^{27}Al MAS-NMR da Matriz Zn/C (a) e de Se
Produtos de Aquecimento a: b) 200°C; c) 300°C; d) 500°C;
e) 700°C; f) 900°C; g) 1100°C.

Temos, portanto, alumínio em sítios T_d dos 200 aos 500°C, e em 700°C todo o Al volta a ocupar posições O_h . Devemos lembrar aqui que, apesar da fase $ZnAl_2O_4$ não ser detectada pela DRX a 700°C, o seu espectro de IV nesta temperatura é típico de uma estrutura tipo espinélio. Assim, o espectro de RMN, conjuntamente com o de IV, confirmam a presença da fase $ZnAl_2O_4$ já a 700°C, com microcristalitos muito pequenos para serem detectados pela DRX.

Podemos então propor um mecanismo para a formação do $ZnAl_2O_4$ a partir de Zn/C, como segue:



A partir de 900°C, temos novamente o alumínio exclusivamente em sítios O_h , porém com dois valores de deslocamento químico. Isto pode ser devido a duas possibilidades:

- desdobramento do pico devido a efeitos quadrupolares de segunda ordem, conforme mencionamos anteriormente;
- presença de átomos de alumínio em sítios octaédricos, porém em posições cristalográficas diferentes.

Inicialmente, seria de se supor que a segunda hipótese fosse a verdadeira, pois na matriz não há o desdobramento do pico. Porém, nada nos garante que a simetria ao redor do átomo de Al não se altere, uma vez que estamos passando de uma estrutura romboédrica da matriz para a estrutura cúbica do espinélio.

A eliminação de efeitos quadrupolares exige a aplicação de frequências de ressonância bastante altas⁸⁹, e para confirmarmos a presença de sítios cristalográficos diferentes, seria necessária a obtenção de espectros em frequências mais altas que os 78,172 MHz utilizados, e sua posterior comparação. Se o desdobramento se mantém em frequências diferentes, temos dois sítios cristalográficos distintos.

Por outro lado, a forma do pico é também típica de um desdobramento quadrupolar causado por um gradiente de campo elétrico com simetria cilíndrica ao redor do Al^{87b}. Portanto, seria indicado um estudo mais detalhado para se compreender melhor este fenômeno, estudo este que está fora do âmbito deste projeto.

Devido a este desdobramento ou à não equivalência das posições cristalográficas do alumínio, fica difícil uma estimativa da largura de linha nos compostos obtidos entre 700 e 1100°C, de maneira que pouco se pode dizer sobre o grau de hidratação ao redor do alumínio nestes compostos. Vale lembrar que os dados de EIV sugerem que há muito pouca ou nenhuma água adsorvida, devido à ausência da banda $\nu(\text{O-H})$.

Gostaríamos de ressaltar aqui que, até o presente momento, poucos trabalhos apresentam a aplicação de ²⁷Al MAS-NMR no estudo de HDLs. A técnica foi utilizada por Plee e colaboradores⁹² no estudo de argilas pilarizadas, como smectita e laporita, que são argilosilicatos. Até o presente momento, apenas o trabalho de Reichle³⁵ apresenta espectros de ²⁷Al de hidrotalcita e de hidrotalcita calcinada a 450°C, espectros estes que se assemelham muito àqueles obtidos neste trabalho. Existe também um estudo realizado para ⁵¹V em HDLs pilarizados com o íon decavanadato, por Kwon e col.⁹³

Quando este trabalho já se encontrava em sua fase final de redação, foi publicado um artigo que trata da decomposição térmica de hidrotalcitas com $M(II) = Mg$ e $M(III) = Al$, e com carbonato como contra-ânion⁹⁴. Neste trabalho, os autores apresentam espectros de ^{27}Al MAS-NMR de amostras aquecidas a temperaturas variando entre 25 e 700°C, com resultados idênticos aos nossos para a decomposição térmica da matriz Zn/C até 700°C. A interpretação dos resultados é a mesma, de maneira que os dois trabalhos se complementam, na explicação dos fenômenos observados.

Considerando-se os dados expostos acima, podemos concluir que a ^{27}Al MAS-NMR se constitui numa excelente técnica para o estudo de compostos do tipo HDL, pois é capaz de observar fenômenos praticamente invisíveis à DRX, como a formação de uma fase com microcristalitos muito pequenos. Por outro lado, a EIV é capaz de diferenciar entre coordenação tetraédrica e octaédrica, mas não diferencia sítios cristalográficos diferentes que tenham a mesma coordenação, como pode ser visto por RMN a altas frequências. Deste modo, a MAS-NMR vem somar-se à EIV, à EIV e à ATG-CDV, formando um poderosíssimo conjunto de técnicas complementares para a aplicação no estudo de sólidos.

V. CONCLUSÕES

Os parâmetros estudados neste trabalho visam uma melhor compreensão acerca dos mecanismos que interferem no comportamento dos HDLs frente à intercalação e ao aquecimento, basicamente.

Assim, através da análise química foi determinada a relação M(II)/Al dos compostos preparados. A difratometria de raios-X (DRX) foi utilizada na determinação da ordem à longa distância de todos os compostos preparados. O aumento do parâmetro cristalino c quando da intercalação é avaliado por DRX, mas seu efeito mais imediato, que é o aumento no volume da cela unitária, reflete-se nas medidas de densidade real de sólidos (DRS), uma vez que um aumento no volume da cela unitária implica numa diminuição na densidade.

Conforme vimos nas preliminares, a intercalação causa alterações, profundas ou não, nas propriedades físicas, químicas, eletrônica e ópticas, tanto do hospedeiro como do convidado. As modificações ocorridas na ordem à curta distância foram avaliadas através da técnica de espectroscopia no infravermelho (EIV). Estas alterações incluem: mudanças na simetria das espécies intercaladas, alterações no sistema de pontes de hidrogênio dos compostos, além da possibilidade de se determinar qual o tipo de ligação que ocorre entre o hospedeiro e o convidado. Além disto, é possível a detecção de fases microcristalinas, onde ainda não existe ordem à longa distância detectável por DRX.

Com a análise termogravimétrica (ATG), combinada à calorimetria diferencial de varredura (CDV), foi possível compreender melhor os mecanismos da decomposição térmica tanto das matrizes como dos compostos de intercalação.

Por sua vez, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de sólidos com rotação em ângulo mágico (MAS-NMR) nos propicia uma excelente sonda para se verificar o comportamento das lamelas positivas (as camadas Brucita) em relação à intercalação e à decomposição térmica, através do acompanhamento dos deslocamentos químicos observados para o alumínio.

Desta forma, as conclusões deste trabalho podem ser resumidas a seguir:

1) a preparação de HDLs a uma temperatura cerca de 10°C superior à normalmente usada leva à obtenção dos HDLs contendo Cd na forma de monofases, sendo que não foi observada a formação concomitante de CdCO_3 ;

2) a intercalação de ácidos fosfônicos em matrizes contendo carbonato é possível, e ocorre através do ataque topoquímico nos íons carbonato, com a consequente eliminação de CO_2 ;

3) observa-se uma diminuição na densidade dos compostos após a intercalação, resultante do aumento no parâmetro c da cela unitária;

4) a ligação do ACEF com as matrizes se dá também através da ponta carboxílica, pois a banda ν ($\text{C}=\text{O}$) sofre um deslocamento para um menor número de onda, e a MAS-NMR mostra dois ambientes químicos diferentes para os átomos de alumínio das lamelas;

5) na decomposição térmica dos compostos de intercalação, a saída do AFF se dá em um único estágio, ao passo que o ACEF é eliminado em dois estágios;

6) a decomposição térmica dos HDLs leva inicialmente a uma mistura de Al_2O_3 e M(II)O , sendo que no óxido de alumínio, este ocupa tanto sítios octaédricos como tetraédricos. A partir de 700°C , temos a

reação sólido-sólido entre os óxidos, formando, no caso dos compostos com $M(II) = Mg$ e Zn , aluminatos com estruturas do tipo espinélio;

7) a formação dos espinélios é detectada por MAS-NMR e EIV já nas fases formadas a $700^{\circ}C$, enquanto que a DRX só detecta estes compostos a partir de $900^{\circ}C$, quando os cristalitos atingem um tamanho suficientemente grande para que apresentem ordem a longa distância.

Como pode ser notado, as técnicas utilizadas neste trabalho mostram um alto grau de complementaridade entre si, pois cada uma delas nos fornece resultados difíceis de ser obtidos pelas outras. Deste modo, conclui-se que elas formam um poderoso conjunto que abre perspectivas importantes nas áreas de química do estado sólido em geral, e os HDLs, em particular.

VI. CONTINUIDADE DO TRABALHO

Como perspectivas futuras no estudo dos HDLs e de seus compostos de intercalação, temos aberto um vasto campo de aplicações e estudos, dentre os quais gostaríamos de citar:

a) estudo detalhado do sistema de pontes de hidrogênio, através da substituição isotópica de 1H por 2H , utilizando as técnicas de EIV e MAS-NMR;

b) estudo das propriedades catalíticas dos derivados de HDLs. Neste caso, a intercalação de "clusters" organometálicos e a posterior calcinação dos intercalados tem recebido alguma atenção ultimamente;

c) preparação de HDLs com outros metais trivalentes, tais como Fe , Cr , Bi , Ga , etc., e o estudo destes compostos;

d) verificar a possibilidade de se utilizar os HDLs como precursores para a obtenção de pós para cerâmicas;

e) crescimento de microcristalitos de semicondutores, tais como CdS, CdTe, PbS, e outros, no interior de região interlamelar.

Assim, pode-se perceber que existem muitas possibilidades abertas no estudo de HDLs, que com certeza podem nos mostrar resultados muito interessantes, além de nos permitir uma melhor compreensão acerca do comportamento de sólidos em geral.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- P. Schaufaütl; *J. Prakt. Chem.*, 21, (1841), 155.
- 2- P. Lagrange, A. Metrot e A. Herold; *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C*, 278, (1974), 701.
- 3- M. Sudo, M. Ichikawa, M. Soma, T. Orisha e K. Tamaru; *J. Phys. Chem.*, 73, (1979), 1174.
- 4- W.T. Eccles e J.A. Turnbull; *Proc. R. Soc. London, Ser A*, 283, (1965), 179.
- 5- M.B. Dines; *Inorg. Chem.*, 17, (1978), 763.
- 6- F.R. Gamble, J.H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F.J. DiSalvo e T.H. Geballe; *Science*, 174, (1971), 493.
- 7- S.K. Deb; *Appl. Opt. Supl.*, (1969), 192.
- 8- J.M. Addams, J.A. Ballantine, S.H. Graham, R.J. Lamb, J.H. Purnell, P.I. Reid, W.Y.M. Shaman e J.H. Thomas; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 90, (1978), 280.
- 9- J.M. Addams, J.A. Ballantine, S.H. Graham, R.J. Lamb, J.H. Purnell, P.I. Reid, W.Y.M. Shaman e J.H. Thomas; *J. Catal.*, 58, (1979), 238.
- 10- J.A. Ballantine, M. Davies, J.H. Purnell, M. Rayanakorn, J.M. Thomas e K.J. Williams; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981), 8.
- 11- F.M.S. Garrido, *Tese de Mestrado*, UNICAMP, (1989).
- 12- J.M. Siqueira Jr; *Tese de Mestrado*, UNICAMP, (1990).
- 13- M.E. Medeiros, *Tese de Mestrado*, UNICAMP, (1991).
- 14- R.R. Reis; *Tese de Mestrado*, UNICAMP, em andamento.
- 15- E. Manasse; *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat. Proc. Verb.*, 24, (1915), 92.

- 16- G. Aminoff e B. Bromé; *Kungl. Sven. Vetensk. Handl.* 9, 3, no. 5, (1930), 23.
- 17- C. Frondel; *Amer. Min.*, 26, (1941), 295.
- 18- Allmann; *Acta Cryst.*, B24, (1968), 972.
- 19- H.F.W. Taylor; *Miner. Mag.*, 37, (1973), 377.
- 20- N. Zelinsky e W. Kommarewsky; *Chem. Ber.*, 57, (1924), 667.
- 21- W.T. Reichle; *Chemtech*, 16, (1986), 58.
- 22- R. Allmann; *Chimia*, 24, (1970), 99.
- 23- S. Miyata e T. Kumura; *Chem Lett.*, (1973), 843.
- 24- M.C. Gastuche, G. Brown e M. Mortland; *Clay Minerals*, 7, (1967), 177.
- 25- G. Mascolo e O. Marino; *Miner. Mag.*, 43, (1980), 619.
- 26- G.W. Brindley e S. Kikkawa; *Amer. Min.*, 64, (1979), 836.
- 27- S. Miyata; *Clays and Clay Min.*, 23, (1975), 369.
- 28- M. di Conca, A. Riva, F. Trifirò, A. Vaccari, G. del Piero, V. Fattore e F. Pincolini; in *Proc. 8th Intern. Congress on Catalysis*, DECHEMA, Frankfurt a. Main, 1984, Vol. II, p.173.
- 29- E. Giamello, B. Fubini, M. Bertoldi, G. Busca e A. Vaccari; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 85, (1989), 237.
- 30- A. Riva, F. Trifirò, A. Vaccari, L. Mitchev e G. Busca; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84, (1988), 1423.
- 31- P.E.H. Nielsen; *Nature*, 267, (1977), 822.
- 32- F. Cavani, F. Trifirò e A. Vaccari; *Catal. Today*, 11, (1991), 173.
- 33- S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama e S. Yamashita; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 2, (1981), 231.
- 34- T. Nakatsuta, H. Kawasaki, S. Yamashita e S. Kohjiya; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52, (1979), 2449.

- 35- W.T. Reichle; *J. Catal.*, 94, (1985), 547.
- 36- W.T. Reichle; *J. Catal.*, 63, (1980), 295.
- 37- W.T. Reichle; *Eur. Patent* 95,783, (1980), to Union Carbide Co.
- 38- E.D. Dimotakis e T.J. Pinnavaia; *Inorg. Chem.*, 29, (1990), 2393.
- 39- E.P. Giannelis, D.G. Nocera e T.J. Pinnavaia; *Inorg. chem.*, 26, (1987), 203.
- 40- J.H.R. Ross; in G.C. Bond e G. Webb (Eds.); *Catalysis, Specialist Periodical Reports*, Royal Society of Chemistry, London, (1985), Vol. 7, p. 1.
- 41- J.P. van Hook; *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 21, (1980), 1.
- 42- F.J. Bröcker, W. Dethlefsen, K. Kaempfer, L. Marosi, M. Schwarzmann B. Triebkorn e G. Zirker; *German Patent* 2,255,909, (1972), to BASF AG.
- 43- F.J. Bröcker e L. Kainer; *German Patent* 2,024,282, (1970) to BASF AG, e *UK Patent* 1,342,020, (1971), to BASF AG.
- 44- B. Höhle, R. Menzer e J. Range; *Appl. Catal.*, 1, (1981), 125.
- 45- J.D. Buehler, W.M. Grimm e J.R. Luber, *Canadian Patent* 1,198,674-5, (1982), to Rorer Int. Inc.
- 46- S. Miyata; *Eur. Patent* 40,634, (1981), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- 47- S. Miyata; *US Patent* 4,514,389, (1981), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- 48- S. Linke; *German Patent* DE 3,346,943, (1985).
- 49- S. Miyata; *Kagaku Gijutsushi MOL*, 15(10), (1977) 32 e 15(3), (1977) 31.

- 50- T. Sato e M. Shimada; *Kagaku (Kyoto)*, 42, (1987), 708.
- 51- S. Miyata; *Eur. Patent* 152,010, (1985), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- 52- T. Ikeda, H. Amoh e T. Yasunaga; *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1984), 5772.
- 53- B. Sutker; in W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, B. Elvers, J.S. Rounsaville e G. Schulz (Eds.); *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim (D), 1987, Vol. A11. p.123.
- 54- S. Miyata; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 63 118,374, (1988), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- 55- S. Suzuki, T. Araga, R. Tsuji, Y. Fukushima, K. Banno e O. Hiruta; *Eur. Patent* 150,741, (1984), to Toyota Central R&D Lab.
- 56- S. Miyata; *US Patent* 4,761,188, (1988), to Kyowa Chem. Ind. Co.
- 57- Marcon Electronics Co.; *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 60 106,122, (1985).
- 58- S. Yamanaka e M. Hattori; *Inorg. Chem.*, 20, (1981), 1929.
- 59- W.F. McClune (Ed.); *Powder Diffraction File, Amer. Soc. Testing Materials*, ASTM No. 22-700. International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pa., 1983.
- 60- M.J.H. Hernandez-Moreno, M.A. Ulibarri, J.L. Redon e C.J. Serna; *Phys. Chem. Minerals*, 12, (1985), 34.
- 61- H. Lipson e H. Steeple; *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, McMillan, Londres, (1980), 261.
- 62- W.F. McClune (Ed.); *Powder Diffraction File, Amer. Soc. Testing Materials*, ASTM No. 221-152. International Center

- for Diffraction Data, Swarthmore, Pa., 1983.
- 63- W.F. McClune (Ed.); *Powder Diffraction File*, Amer. Soc. Testing Materials, ASTM No. 5-664. International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pa., 1983.
- 64- W.F. McClune (Ed.); *Powder Diffraction File*, Amer. Soc. Testing Materials, ASTM No. 5-669. International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pa., 1983.
- 65- R. Allmann; *Am. Min.*, 54, (1969), 296.
- 66- C.J. Serna, J.L. Redon e J.E. Iglesias; *Clays and Clay Min.*, 30, (1982), 180.
- 67- C.J. Serna, J.L. White e S.L. Hern; *Clays and ClayMin.*, 25, (1977), 384.
- 68- D.L. Bish e G.W. Brindley; *Amer. Min.*, 62, (1977), 458.
- 69- K. Nakamoto, M. Margoshes e R.E. Rundle; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 6480.
- 70- A. Novak; *Structuer and Bonding*, 18, (1974), 177.
- 71- K. Nakamoto; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, 2nd Edition, New York, 1970.
- 72- C.J. Serna, J.L. White e S.L. Hern; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 41, (1977), 1009.
- 73- P. Tarte; *Spectrochim. Acta*, 23A, (1967), 2127.
- 74- L. Pauling; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 3rd Edition, Ithaca, 1960.
- 75- L.C. Thomas e R.A. Chittenden; *Spectrochim. Acta*, 20, (1964), 467.
- 76- L.C. Thomas e R.A. Chittenden; *Spectrochim. Acta*, 20, (1964), 489.
- 77- K. Nakanishi e P. Solomon; *Infrared Absorption Spectroscopy*,

- Holden-Day Inc., 2nd Edition, San Francisco, 1977.
- 78- G. Busca, V. Lorenzelli, V.C. Escribano, e R. Guidetti; *J. Catal.*, 131, (1991), 167.
- 79- A. Zecchina, S. Coluccia e C. Morterra; *Appl. Spectrosc. Rev.*, 21, (1985), 259.
- 80- F. Abbattista, S. Del Mastro, G. Gozzellino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli e G. Ramis; *J. Catal.*, 117, (1989), 42.
- 81- P. Porta, F.S. Stone e R.G. Turner; *J. Solid State Chem.*, 11, (1974), 135.
- 82- W.F. McClune (Ed.); *Powder Diffraction File*, Amer. Soc. Testing Materials, ASTM No. 5-640. International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pa., 1983.
- 83- G.J. Ross e H. Kodama; *Amer. Min.*, 52, (1967), 1037.
- 84- M. Meyn, K. Beneke, e G. Lagaly; *Inorg. Chem.*, 29, (1990), 5201.
- 85- J.M. Thomas e J. Klinowski; *Advances in Catalysis*, 33, (1985), 199.
- 86- J.W. Akkit; *Annu. Rev. NMR Spectrosc.*, 5A, (1973), 456.
- 87- a) E. Kundla, A. Samoson e E. Lipmaa; *Chem Phys. Lett.*, 83, (1981), 229.
- b) Prof. T. Halstead, comunicação pessoal.
- 88- D. Müller, D. Hoebbel e W. Gessner; *Phys. Chem. Lett.*, 84, (1981), 25.
- 89- A.P.M. Kentgens, K.F.M.G.J. Scholle e W.S. Veeman; *J. Phys Chem.*, 87, (1983), 4357.
- 90- D. Müller, W. Gessner, H.-J. Behrens e G. Scheler; *Chem. Phys. Lett.*, 79, (1981), 59.

- 91- H.A. Lehman e H. Hasselbarth; *Z. Anorg. Chem.*, 313, (1961), 117.
- 92- D. Plee, F. Borg, L. Gatineau e J.J. Fripiat; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 2362.
- 93- T. Kwon, G.A Tsidignos e T.J. Pinnavaia; *J. Am. Chem. Soc.*, 110, (1988), 3653.
- 94- F.Rey, V. Fornés e J.M. Rojo; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(15), (1992), 2233.