

---

**Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**



**Instituto de Química**



**Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES**

**Larissa Otubo**

**Preparação e Caracterização de Nanocompósitos  
Organo-Inorgânicos de Óxido de Manganês e  
Materiais Poliméricos**

Dissertação apresentada no Instituto de Química  
da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção  
do título de mestre em Química (Área de concentração:  
Química Inorgânica)

**Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

**Campinas, SP  
Dezembro/2003**

---

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

Ot9p	<p>Otubo, Larissa.</p> <p>Preparação e caracterização de nanocompósitos organo-inorgânicos de óxido de manganês e materiais poliméricos / Larissa Otubo.</p> <p>– Campinas, SP: [s.n], 2003.</p> <p>Orientador: Oswaldo Luiz Alves</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. MnO<sub>2</sub>. 2. Poli (óxido de etileno). 3. Materiais híbridos. 4. *Compósitos. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.</p>
------	---

Dedico esta dissertação  
aos meu pais, Lucia e Jorge,  
ao meu irmão, Fabio  
e ao meu namorado, Marcio,  
pelo apoio, amor e carinho.

## Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Oswaldo Luiz Alves, pela paciência e orientação.

Aos meus amigos do LQES: Amadeu, Bugiu (Ricardo), Carla, Célia, Iara, Ítalo, Marco, Odair, Paulo, Pedro e Zaine, pelo companherismo e discussões tanto científicas quanto de descontração.

Às minhas amigas, Cassiana, Fabiana, Gisele, Greice, Lais, Luciana, Osana e Telma, às “agregadas”, Kinha (Laís) e Roberta, e ao amigo Emerson, pelas horas de gargalhadas, pelos “ombros amigos” e conselhos, ou simplesmente pela presença na minha vida.

Ao colega Rogério Chiacchio e Rafael Arromba, pelo *help* nas medidas de resistividade e análise por ICP, respectivamente.

À todos os funcionários do IQ que me ajudaram durante este trabalho, em especial aos técnicos: Rachel, Fabiana, Helena, Márcia e Daniel, pela ajuda na obtenção dos dados apresentados nesta dissertação.

Ao professor Luiz Carlos Barbosa, do IFGW-UNICAMP, pela oportunidade de utilização dos equipamentos de análise térmica.

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, em especial às professoras Dra. Dalva Lúcia A. de Faria e Dra Márcia L. A. Temperini, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

# Curriculum Vitae

## **Dados Pessoais:**

Nome: Larissa Otubo

Filiação: Lucia Nakamura Otubo e Jorge Otubo

Nascimento: 07/09/1979

Naturalidade: São Paulo – SP

Nacionalidade: Brasileira

## **Formação acadêmica:**

- **Mestrado em Química**

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP.

Título: "Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Organo-Inorgânicos: Materiais Poliméricos / Matrizes Porosas de Óxido de Manganês"

Orientador: Oswaldo Luiz Alves

Período: mar/2001 – dez/2003.

- **Bacharelado em Química Tecnológica**

Local: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP.

Período: mar/1997 - dez/2003.

- **Bacharelado em Química**

Local: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP.

Período: mar/1997 - dez/2000.

- **Colégio Técnico - Bioquímica**

Escola Técnica Estadual "Conselheiro Antônio Prado" - ETECAP - Campinas - SP.

Período: fev/1994 - dez/1996.

**Participações em congressos:**

- Otubo, L., Alves, O. L., "Preparação e Caracterização do Compósito PEO/Criptomelano", 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2003, Poços de Caldas - MG.
- Otubo, L., Alves, O. L., "Estudo de Diferentes Preparações de matrizes Porosas de Óxido de manganês", 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2002, Poços de Caldas - MG.
- Otubo, L., Moran, P. J. S., "Síntese de 3-Bromo- e 3-cloro-1fenil-1,2-propanodiona", VII Congresso Interno de Iniciação Científica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, Campinas - SP.

## Resumo

Neste trabalho, foram feitos estudos da obtenção de diferentes matrizes porosas de óxido de manganês. Estes materiais são formados por blocos de  $\text{MnO}_6$  octaédricos, que compartilham seus vértices e/ou arestas e, de acordo com seu método de síntese, podem levar a formação de diferentes estruturas. As matrizes de óxido de manganês possuem, em seus interstícios, cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , responsáveis pela estabilização da estrutura. Tais cátions possuem efeitos de molde estrutural, determinados pelas condições de síntese.

Dentre os polimorfos existentes de óxido de manganês, foram estudados os de estrutura lamelar, birnessita e buserita, e os de estrutura de canais unidimensionais, holandita e todorokita. Dentre os estudos realizados sobre a obtenção das matrizes, foram feitos acompanhamentos da evolução estrutural durante sua formação e reações de troca iônica, que possibilitaram uma maior compreensão do comportamento do sistema.

Foram feitas reações de inclusão ou intercalação de poli(óxido de etileno) no interior das matrizes de óxido de manganês, dada a afinidade dos grupamentos éter do PEO por metais alcalinos como  $\text{Na}^+$  e o  $\text{K}^+$ , assim como outros cátions presentes no interior das matrizes. Foram utilizados dois métodos, um em solução de PEO e outro via a utilização direta de PEO fundido.

Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier, Raman, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura.

Confirmou-se, de acordo com os resultados obtidos, a preparação de materiais híbridos com propriedades distintas com relação às matrizes originais.

## Abstract

In this work, porous matrices of manganese oxide were studied. These materials are formed by blocks of octahedral  $\text{MnO}_6$ , that share its corners or edges. According to the method of synthesis, diferents kinds of structures could be obtained. Different cations like  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  can be present inside the porous matrix of manganese oxide, which are responsible for stabilizing the structure. The type of cation present depends on the preparation parameters and can play a templating effect on the structure.

Among the existing polymorphous of manganese oxide, those studied were: birnessite and buserite, with layered structure, and hollandite and todorokite, with one dimensional tunnel structures. Some studies were performed on the matrix obtention, such as the structure evolution during reaction and ion-exchange reactions. These studies provided a better comprehension of the system behavior.

Intercalation or inclusion reactions of poly(ethylene oxide) in the porous manganese oxide matrices were done on the basis of the affinity of the PEO's ether group for alkaline cations like  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ , belonging to the matrix. Two diferent methods were used. The first used PEO solutions and the second used a direct introduction of melting PEO.

The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, Fourier transformed infrared and raman spectroscopy, thermal analisys, scanning electron microscopy.

The results obtained confirmed the preparation of hybrid materials with properties diferent from those obtained for the original matrix.



# ÍNDICE

Lista de Figuras.....	xx
Lista de Tabelas.....	xxvi
Abreviaturas, siglas e símbolos.....	xxvii

## **I - INTRODUÇÃO ..... 1**

I.1	MATRIZES POROSAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS.....	1
I.1.1	<i>Matrizes Lamelares.....</i>	4
I.1.2	<i>Estrutura de Canais Unidimensionais.....</i>	6
I.1.2.1	Holandita (2x2).....	6
I.1.2.2	Todorokita (3x3).....	7
I.1.3	<i>Reações de Inserção e Extração de Íons: Tipo Redox ou Tipo Troca Iônica</i> .....	8
I.1.3.1	Matriz Holandita 2x2.....	8
I.1.3.2	Matriz Todorokita 3x3 .....	10
I.1.3.3	Matrizes lamelares .....	10
I.2	REAÇÕES DE INCLUSÃO .....	11
I.3	POLÍ(ÓXIDO DE ETILENO) .....	12

## **II - OBJETIVOS ..... 14**

## **III - PARTE EXPERIMENTAL ..... 15**

III.1	REAGENTES UTILIZADOS .....	15
III.2	PROCEDIMENTOS PARA A OBTENÇÃO DAS DIFERENTES MATRIZES DE ÓXIDO DE MANGANÊS .....	16
III.2.1	<i>Preparação da Matriz 2x2 K-Holandita (Criptomelano) pelo Método Sol-Gel</i> .....	16
III.2.1.1	Preparação da Cu- e Fe-Holandita - Reações de Troca Iônica.....	16
III.2.2	<i>Preparação da Matriz 2x2 K-Holandita (Criptomelano) pelo Método de Refluxo</i> .....	16
III.2.2.1	Estudo da Evolução da Estrutura do Precipitado Formado ao Longo do Tempo de Reação .....	17
III.2.2.2	Preparação da Cu- e Fe-Holandita pelo Método de Refluxo .....	17
III.2.3	<i>Preparação da Matriz Lamelar Na-Birnessita .....</i>	18
III.2.4	<i>Preparação da Matriz Lamelar Cu-Buserita .....</i>	18

III.2.5	<i>Preparação da Matriz Lamelar Mg-Buserita</i> .....	18
III.2.6	<i>Preparação da Matriz 3x3 Todorokita</i> .....	19
III.3	PROCEDIMENTOS DE INCLUSÃO/INTERCALAÇÃO DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) (PEO) NAS MATRIZES DE ÓXIDO DE MANGANÊS .....	19
III.3.1	<i>Reações de Inclusão de PEO em Solução de Acetonitrila à Temperatura Ambiente</i> .....	19
III.3.2	<i>Reações de Inclusão de PEO em Solução de Acetonitrila a 60 °C</i> .....	20
III.3.3	<i>Tratamento em Autoclave da Matriz Lamelar em Solução de PEO em Acetonitrila</i> .....	21
III.3.3.1	Obtenção da K-Lamelar .....	21
III.3.3.2	Obtenção da Mg-Lamelar .....	21
III.3.3.3	Tratamento em Autoclave a 150 °C .....	21
III.3.4	<i>Reação de Intercalação seguida de Tratamento Hidrotérmico a 150 °C.</i> .....	22
III.3.4.1	Reações de troca iônica $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$ / intercalação do PEO .....	22
III.3.4.2	Tratamento Hidrotérmico a 150 °C .....	22
III.3.4.3	Reações de troca iônica $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ / intercalação do PEO .....	22
III.3.4.4	Tratamento hidrotérmico a 150 °C .....	23
III.3.5	<i>Reações de inclusão / intercalação sólido-sólido</i> .....	24
III.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	25
III.4.1	<i>Difratometria de Raios X</i> .....	25
III.4.2	<i>Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier</i> .....	25
III.4.3	<i>Análises Térmicas</i> .....	25
III.4.4	<i>Espectroscopia Raman com Resolução Espacial</i> .....	26
III.4.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	26
III.4.6	<i>Análise Elementar</i> .....	26
III.4.7	<i>Análise Elementar Quantitativa por ICP ("Induced coupled plasma")</i> ..	26
III.4.8	<i>Determinação Superficial por BET</i> .....	27
III.4.9	<i>Medidas de Resistividade Elétrica – "Método de 4 pontas"</i> .....	27

## **IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 28**

IV.1	MATRIZ POROSA DE ÓXIDO DE MANGANÊS 2X2 – HOLANDITA .....	28
IV.1.1	<i>Método Sol-Gel</i> .....	28
IV.1.1.1	Estudo dos Parâmetros Experimentais da Obtenção da K-H/sol-gel .....	30
IV.1.1.1.1	Tempo de Secagem do Gel .....	30
IV.1.1.1.2	Temperatura de Calcinação do Xerogel .....	31
IV.1.1.1.3	Tempo de Tratamento Térmico do Xerogel .....	32

<i>IV.1.2</i>	<i>Método de Reação em Refluxo.....</i>	<i>34</i>
IV.1.2.1	Evolução Estrutural durante a Reação em Refluxo .....	34
<i>IV.1.3</i>	<i>Caracterização da K-Holandita obtida pelo Método Sol-Gel e Refluxo..</i>	<i>35</i>
IV.1.3.1	Determinação da Composição Elementar da K-Holandita .....	35
IV.1.3.2	Difratometria de raios X e área superficial BET .....	36
IV.1.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
IV.1.3.4	Comportamento Térmico da K-Holandita.....	38
IV.1.3.5	Espectroscopia Raman com Resolução Espacial.....	41
IV.1.3.6	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	43
<i>IV.1.4</i>	<i>Cu- e Fe-Holandita .....</i>	<i>44</i>
IV.1.4.1	Caracterização da Cu-Holandita.....	45
IV.1.4.1.1	Determinação elementar da Cu-Holandita.....	45
IV.1.4.1.2	Difratometria de Raios X .....	46
IV.1.4.1.3	Espectroscopia Raman com Resolução Espacial .....	47
IV.1.4.1.4	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier .....	47
IV.1.4.1.5	Comportamento Térmico da Cu-Holandita.....	49
IV.1.4.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	50
IV.1.4.2	Caracterização da Fe-Holandita .....	50
IV.1.4.2.1	Determinação da Composição Elementar da Fe-Holandita .....	50
IV.1.4.2.2	Difratometria de Raios X .....	51
IV.1.4.2.3	Espectroscopias Raman com Resolução Espacial e Infravermelho com Transformada de Fourier .....	52
IV.1.4.2.4	Comportamento Térmico da Fe-holandita .....	54
IV.1.4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	55
<i>IV.2</i>	<i>MATRIZES LAMELARES DE ÓXIDO DE MANGANÊS – BIRNESSITA E BUSERITA .....</i>	<i>56</i>
<i>IV.2.1</i>	<i>Na-birnessita .....</i>	<i>56</i>
IV.2.1.1	Difratometria de Raios X .....	56
IV.2.1.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	58
IV.2.1.3	Comportamento Térmico da Na-Birnessita .....	59
IV.2.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
<i>IV.2.2</i>	<i>Reações de Troca Iônica da Na-Birnessita .....</i>	<i>60</i>
IV.2.2.1	Difratometria de Raios X .....	61
IV.2.2.2	Espectroscopia Raman com Resolução Espacial.....	62
IV.2.2.3	Infravermelho com Transformada de Fourier .....	63
IV.2.2.4	Comportamento Térmico da Mg- e Cu-buserita .....	64
IV.2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
<i>IV.3</i>	<i>MATRIZ POROSA DE ÓXIDO DE MANGANÊS 3x3 – TODOROKITA.....</i>	<i>67</i>
<i>IV.3.1</i>	<i>Caracterização da Mg-Todorokita .....</i>	<i>69</i>
IV.3.1.1	Difratometria de Raios X .....	69

IV.3.1.2	Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	70
IV.3.1.3	Espectroscopia Infravermelho .....	71
IV.3.1.4	Comportamento Térmico da Mg-todorokita .....	72
IV.3.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
IV.3.2	<i>Caracterização da Cu-Todorokita .....</i>	<i>74</i>
IV.3.2.1	Difratometria de Raios X .....	74
IV.3.2.2	Espectroscopias Raman com resolução espacial e Infravermelho com Transformada de Fourier .....	75
IV.3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	77
IV.3.2.4	Comportamento Térmico da Cu-todorokita.....	77
IV.4	AVALIAÇÃO DAS REAÇÕES DE INCLUSÃO OU INTERCALAÇÃO DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) (PEO) EM MATRIZES POROSAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS .....	78
IV.4.1	<i>Reação de Inclusão de PEO em Matrizes Porosas de Óxido de Manganês em Solução .....</i>	<i>79</i>
IV.4.1.1	Difratometria de Raios X .....	79
IV.4.1.1.1	Poli(óxido de etileno).....	79
IV.4.1.1.2	(Nano)compósitos K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)	80
IV.4.1.1.3	(Nano)compósito Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)	81
IV.4.1.2	Espectroscopia Raman com Resolução Espacial do PEO.....	82
IV.4.1.2.1	Poli(óxido de etileno).....	82
IV.4.1.2.2	(Nano)compósito K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)	84
IV.4.1.2.3	(Nano)compósitos Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)	85
IV.4.1.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	86
IV.4.1.3.1	Poli(óxido de etileno).....	86
IV.4.1.3.2	(Nano)compósitos K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)	88
IV.4.1.3.3	(Nano)compósito Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)	89
IV.4.1.4	Comportamento Térmico do PEO .....	90
IV.4.1.4.1	Poli(óxido de etileno).....	90
IV.4.1.4.2	Nanocompósito K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetonitrila) de PEO em solução .....	91
IV.4.1.4.3	(Nano)compósito Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)	95
IV.4.2	<i>Tratamento em Autoclave da Matriz Lamelar em Solução de PEO em Acetonitrila .....</i>	<i>99</i>
IV.4.2.1	Difratometria de Raios X .....	99
IV.4.2.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	102

IV.4.2.3	Comportamento Térmico .....	103
IV.4.3	<i>Reações de Intercalação/Troca Iônica de PEO/M (M= Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) na Matriz Na-birnessita seguida de Tratamento Hidrotérmico a 150 °C.....</i>	<i>107</i>
IV.4.3.1	Difratometria de Raios X .....	107
IV.4.3.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	110
IV.4.3.3	Comportamento Térmico .....	112
IV.4.4	<i>Reações sólido-sólido de Inclusão ou Intercalação de PEO nas Matrizes de Óxido de Manganês .....</i>	<i>117</i>
IV.4.4.1	Efeito do Pastilhamento na Estrutura das Matrizes de Óxido de Manganês Avaliados pela Técnica de DRX .....	117
IV.4.4.2	Difratometria de Raios X .....	121
IV.4.4.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	124
IV.4.4.4	Comportamento Térmico .....	129
IV.5	- MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	139
<b>V</b>	<b>- CONCLUSÕES.....</b>	<b>142</b>
V.1	ESTUDOS DA MATRIZES POROSAS DE ÓXIDO DA MANGANÊS .....	142
V.2	COMPÓSITOS ÓXIDO DE MANGANÊS/PEO .....	143
V.3	COMENTÁRIOS FINAIS .....	144
<b>VI</b>	<b>- TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>145</b>
<b>VII</b>	<b>- BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>146</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS LAMELAR: (A) BIRNESSITA E (B) BUSERITA (C) FEIKTNECHITA . . . . .	5
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DAS MATRIZES POROSAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS: (A) HOLANDITA E (B) TODOROKITA . . . . .	6
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS SÍTIOS DE ADSORÇÃO INTERLAMELARES DA ESTRUTURA BIRNESSITA (PROJEÇÃO AO LONGO DO EIXO B): (A) DO TIPO A E (B) DO TIPO B . . . . .	11
FIGURA 4: ESTRUTURA HOLANDITA. . . . .	28
FIGURA 5: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GEL SECO A 110°C POR DIFERENTES PERÍODOS DE TEMPO. . . . .	30
FIGURA 6: EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DO XEROGEL, CALCINADO A DIFERENTES TEMPERATURAS, ACOMPANHADA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X. . . . .	31
FIGURA 7: ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DO XEROGEL. . . . .	32
FIGURA 8: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO XEROGEL CALCINADO POR DIFERENTES PERÍODOS DE TEMPO: (A) 0,5 H, (B) 1,0 H, (C) 1,5 H, (D) 2,0 H. . . . .	33
FIGURA 9: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: ACOMPANHAMENTO DA FORMAÇÃO DO PRECIPITADO EM DIFERENTES PERÍODOS DE TEMPO DE REAÇÃO DE REFLUXO: (A) 24 H, (B) 20 H, (C) 12 H, (D) 8 H, (E) 4 H, (F) 0 H. . . . .	35
FIGURA 10: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA K-HOLANDITA FORMADA PELO (A) MÉTODO SOL-GEL E PELO (B) MÉTODO DE REFLUXO (SITUAÇÃO OTIMIZADA). . . . .	36
FIGURA 11: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS PRODUTOS DO MÉTODO SOL-GEL: (A) XEROGEL (1.500x), (B) DA K-HOLANDITA (750x) E A K-HOLANDITA OBTIDA PELO MÉTODO DE REFLUXO COM AUMENTOS DE (C) 2.000x E (D) 15.000x. . . . .	38
FIGURA 12: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DAS AMOSTRAS K- H/SOL-GEL E K-H/REFLUXO. . . . .	39
FIGURA 13: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) K-H/REFLUXO E (B) K-H/SOL-GEL TRATADAS A 600°C POR 2H, ONDE C REPRESENTA OS PICOS DE REFLEXÃO REFERENTES À FASE K-HOLANDITA (CRIPTOMELANO), HS À FASE HAUSMANITA ( $Mn_3O_4$ ) E BX À FASE BIXBITA ( $Mn_2O_3$ ) . . . . .	40
FIGURA 14: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) K-H/REFLUXO E (B) K-H/SOL-GEL TRATADAS A 900°C POR 2H, ONDE HS REPRESENTA OS PICOS DE REFLEXÃO REFERENTES À FASE HAUSMANITA ( $Mn_3O_4$ ) E BX À FASE BIXBITA ( $Mn_2O_3$ ). . . . .	41
FIGURA 15: ESPECTRO RAMAN DA K-HOLANDITA OBTIDA PELO MÉTODO: (A) SOL-GEL (B) REFLUXO REGIÃO 1 E (C) REFLUXO REGIÃO 2. . . . .	42

FIGURA 16: ESPECTROS IV DA: (A) K-H/SOL-GEL E (B) K-H/REFLUXO, ONDE * SÃO BANDAS REFERENTES AO NUJOL. ....	44
FIGURA 17: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA: (A) CU-H/SOL-GEL E (B) CU-H/REFLUXO. ....	46
FIGURA 18: ESPECTROS RAMAN DA: (A) CU-H/REFLUXO E (B) CU-H/SOL-GEL. ....	47
FIGURA 19: ESPECTROS IV DA (A) CU-H/SOL-GEL E (B) CU-H/REFLUXO, ONDE AS BANDAS MARCADAS COM (*) SÃO REFERENTES AO NUJOL. ....	48
FIGURA 20: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DAS AMOSTRAS CU- H/SOL-GEL E CU-H/REFLUXO. ....	49
FIGURA 21: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA (A) CU-H/SOL-GEL (1.000x), (B) CU-H/REFLUXO (1.000x) E (C) CU-H/REFLUXO (15.000x). ....	50
FIGURA 22: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA: (A) FE-H/SOL-GEL E (B) FE-H/REFLUXO. ....	52
FIGURA 23: ESPECTROS RAMAN DA: (A) FE-H/REFLUXO E (B) FE-H/SOL-GEL. ....	53
FIGURA 24: ESPECTROS IV DA: (A) FE-H/SOL-GEL E (B) FE-H/REFLUXO. ....	54
FIGURA 25: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DAS AMOSTRAS FE- H/SOL-GEL E FE-H/REFLUXO. ....	55
FIGURA 26: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO (A) FE-H/SOL-GEL E (B) FE-H/REFLUXO, AMBOS COM AUMENTO DE 3.500x.....	55
FIGURA 27: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA NA-BIRNESSITA: (A) ÚMIDA, (B) SECA A TEMPERATURA E PRESSÃO AMBIENTE E (C) SECA A VÁCUO. (LEGENDA: ● = BIRNESSITA, □ = FEITKNECHITA E ▲ = BUSERITA).....	57
FIGURA 28: ESPECTRO IV DA NA-BIRNESSITA, ONDE (*) SÃO BANDAS REFERENTES AO NUJOL. ....	58
FIGURA 29: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DA NA-BIRNESSITA ....	59
FIGURA 30: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA NA-BIRNESSITA COM AUMENTOS DE (A) 1.000x E (B) 10.000x.....	60
FIGURA 31: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (A) CU-BUSERITA E (B) MG-BUSERITA.....	62
FIGURA 32: ESPECTRO RAMAN DA (A) MG-BUSERITA E (B) CU-BUSERITA. ....	63
FIGURA 33: ESPECTROS IV DA (A) CU-BUSERITA E (B) MG-BUSERITA, ONDE (*) SÃO BANDAS REFERENTES AO NUJOL.....	64
FIGURA 34: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DAS AMOSTRAS CU-BUSERITA E MG-BUSERITA.....	65
FIGURA 35: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA MG-BUSERITA EM ATMOSFERA OXIDANTE (AR SINTÉTICO) E INERTE (ARGÔNIO). ....	66
FIGURA 36: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA MG-BUSERITA COM AUMENTOS DE (A) 10.000 x (B) 5.000 x E (C) 10.000 x.E DA CU-BUSERITA COM AUMENTOS DE (C) 1.000 x E (D) 10.000 x. ....	67
FIGURA 37: ESQUEMA GERAL DE OBTENÇÃO DA M-TODOROKITA.....	68

FIGURA 38: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE REAÇÕES POSSÍVEIS DURANTE O TRATAMENTO HIDROTÉRMICO, $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ .....	68
FIGURA 39: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) MG-TODOROKITA E (B) MG-BUSERITA. .....	70
FIGURA 40: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS: (A) NA-BIRNESSITA, (B) MG-TODOROKITA E (C) MG-BUSERITA. ....	71
FIGURA 41: ESPECTRO IV DA MG-TODOROKITA, ONDE (*) SÃO BANDAS REFERENTES AO NUJOL. ....	72
FIGURA 42: CURVAS DE TGA E DTA DA MG-TODOROKITA. ....	73
FIGURA 43: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA MG-TODOROKITA COM AUMENTOS DE (A) 10.000x, (B) 10.000 x E (C) 20.000 x. ....	74
FIGURA 44: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO (A) CU-TODOROKITA (B) CU-BUSERITA. ....	75
FIGURA 45: ESPECTRO RAMAN DA CU-TODOROKITA .....	76
FIGURA 46: ESPECTRO IV DA CU-TODOROKITA, ONDE (*) SÃO BANDAS REFERENTES AO NUJOL. ....	76
FIGURA 47: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA: (A) CU-BUSERITA E (B) CU- TODOROKITA, AMBOS COM AUMENTO DE 10.000 x. ....	77
FIGURA 48: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DAS AMOSTRAS CU-BUSERITA E CU-TODOROKITA. ....	78
FIGURA 49: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PEO ( $1.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ). ....	80
FIGURA 50: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (A) K-H/PEO8-60, (B) K-H/PEO8, (C) K-H/PEO4 E (D) K-HOLANDITA INICIAL. ....	81
FIGURA 51: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) MG-T/PEO8-60, (B) MG-T/PEO8, (C) MG-T/PEO4 E (D) MG-TODOROKITA INICIAL. ....	82
FIGURA 52: ESPECTRO RAMAN DO PEO ( $\lambda=632,8\text{nm}$ ). ....	83
FIGURA 53: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (A) K-H/REFLUXO, (B) K-H/PEO8, (C) K-H/PEO4 E (D) K-H/PEO8-60. ....	85
FIGURA 54: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS (A) MG-T/PEO8-60, (B) MG-T/PEO8, (C) MG- T/PEO4 E (D) MG-TODOROKITA INICIAL. ....	86
FIGURA 55: ESPECTRO IV DO PEO (A) REGIÃO DE 4000 A 400 $\text{cm}^{-1}$ E (B) REGIÃO DE 1500 A 700 $\text{cm}^{-1}$ . (* $\text{CO}_2$ ) ....	87
FIGURA 56: ESPECTRO IV DAS AMOSTRAS (A) K-H/PEO4, (B) K-H/PEO8 E (C) K-H/PEO8-60	89
FIGURA 57: ESPECTROS IV DAS AMOSTRAS (A) MG-T/PEO8-60, (B) MG-T/PEO4 E (C) MG- T/PEO8. ....	90
FIGURA 58: CURVAS DE ANÁLISE (A) TERMOGRAVIMÉTRICA E (B) TERMODIFERENCIAL DO PEO. ....	91
FIGURA 59: CURVA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS (A) K-H/Bco, (B) K- HOLANDITA INICIAL, (C) K-H/PEO8-60, (D) K-H/PEO4 E (D) K-H/PEO8. ....	92



FIGURA 60: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL DAS AMOSTRAS (A) K-HOLANDITA INICIAL E (B) K-H/Bco.....	93
FIGURA 61: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL DAS AMOSTRAS (A) K-H/PEO4, (B) K-H/PEO8-60 E (C) K-H/PEO8. ....	94
FIGURA 62: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS: MG-TODOROKITA INICIAL, MG-T/Bco, MG-T/PEO4, MG-T/PEO8 E MG-T/PEO8-60. ....	95
FIGURA 63: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL DA (A) MG-T/Bco E (B) MG-TODOROKITA INICIAL.....	97
FIGURA 64: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL DAS AMOSTRAS (A) MG-T/PEO4, (B) MG-T/PEO8 E (C) MG-T/PEO8-60. ....	98
FIGURA 65: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) K-LAMELAR, (B) K-T/AC E (C) K-T/PEOAC.....	100
FIGURA 66: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) MG-BUSERITA, (B) MG-T/AC E (C) MG-T/PEOAC.....	101
FIGURA 67: ESPECTRO IV DAS AMOSTRAS (A) K-T/PEOAC E (B) K-T/AC. ....	102
FIGURA 68: ESPECTRO IV DAS AMOSTRAS (A) MG-T/PEOAC E (B) MG-T/AC. ....	103
FIGURA 69: CURVAS DE TGA DAS AMOSTRAS (A) K-LAMELAR, (B) K-T/PEOAC E (C) K-T/AC. ..	104
FIGURA 70: CURVAS DE DTA DAS AMOSTRAS (A) K-T/PEOAC E (B) K-T/AC. ....	104
FIGURA 71: CURVAS DE TGA DAS AMOSTRAS (A) MG-LAMELAR, (B) MG-T/PEOAC E (C) MG-T/AC. ....	105
FIGURA 72: CURVAS DE DTA DAS AMOSTRAS (A) MG-T/PEOAC E (B) MG-T/AC. ....	106
FIGURA 73: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) K-L/PEO, (B) NA-BIRNESSITA INICIAL E (C) MG-L/PEO.....	108
FIGURA 74: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) K-L/PEO, (B) K-T/PEOs, (C) MG-L/PEO E (D) MG-T/PEOs. ....	109
FIGURA 75: ESPECTROS IV DAS AMOSTRAS (A) K-T/PEOs E (B)K-L/PEO.....	111
FIGURA 76: ESPECTROS IV DA (A) MG-T/PEOs E (B)MG-L/PEO. ....	112
FIGURA 77: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA DAS AMOSTRAS: K-T/PEOs, K-L/PEO E NA-BIRNESSITA (PRECURSOR).....	113
FIGURA 78: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL DAS AMOSTRAS (A) K-T/PEOs, (B) K-L/PEO E (C) NA-BIRNESSITA (PRECURSOR). ....	114
FIGURA 79: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL DAS AMOSTRAS (A) NA-BIRNESSITA (PRECURSOR), (B) MG-T/PEOs E (C) MG-L/PEO.....	115
FIGURA 80: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL DAS AMOSTRAS: NA-BIRNESSITA (PRECURSOR), MG-T/PEOs E MG-L/PEO.....	116

FIGURA 81: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (A) K-HOLANDITA E (B) PASTILHAS DE K-HOLANDITA (480 x 10 <sup>5</sup> PA).....	118
FIGURA 82: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (A) MG-TODOROKITA E (B) PASTILHA DE MG-TODOROKITA (480 x 10 <sup>5</sup> PA). ....	119
FIGURA 83: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (A) NA-BIRNESSITA E (B) PASTILHA DE NA-BIRNESSITA (480 x 10 <sup>5</sup> PA).....	120
FIGURA 84: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO PEO (A) NA FORMA DE PÓ E (B) NA FORMA DE PASTILHA (TRATADA A 80 °C /24 H). ....	120
FIGURA 85: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) K-H/PEOSP, (B) K-H/PEOP0, (C) K-H/PEOP6 E (D) K-H/PEOP44. ....	121
FIGURA 86: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) MG-T/PEOSP, (B) MG-T/PEOP0, (C) MG-T/PEOP6, (D) MG-T/PEOP24 E (E) MG-T/PEOP44.....	122
FIGURA 87: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) NA-L/PEOSP, (B) NA-L/PEOP0, (C) NA-L/PEOP6, (D) NA-L/PEOP24 E (E) NA-L/PEOP44. ....	123
FIGURA 88: ESPECTROS IV DO PEO NA FORMA DE (A) PÓ, SEM TRATAMENTO TÉRMICO E (B) EM PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 24 H. (*CO <sub>2</sub> ).....	125
FIGURA 89: ESPECTROS IV DO COMPÓSITO K-HOLANDITA/PEO: (A) K-H/PEOSP (NA FORMA DE PÓ E SEM TRATAMENTO TÉRMICO), (B) K-H/PEOP0 (PASTILHA SEM TRATAMENTO TÉRMICO), (C) K-H/PEOP6 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 6 H), (D) K-H/PEOP24 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 24 H) E (E) K-H/PEOP44 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 44 H).....	126
FIGURA 90: ESPECTROS IV DO COMPÓSITO MG-TODOROKITA/PEO: (A) MG-T/PEOSP (NA FORMA DE PÓ E SEM TRATAMENTO TÉRMICO), (B) MG-T/PEOP0 (PASTILHA SEM TRATAMENTO TÉRMICO), (C) MG-T/PEOP6 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 6 H), (D) MG-T/PEOP24 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 24 H) E (E) MG-T/PEOP44 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 44 H). ....	127
FIGURA 91: ESPECTROS IV DO COMPÓSITO NA-BIRNESSIRA/PEO: (A) NA-L/PEOSP (NA FORMA DE PÓ E SEM TRATAMENTO TÉRMICO), (B) NA-L/PEOP0 (PASTILHA SEM TRATAMENTO TÉRMICO), (C) NA-L/PEOP6 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 6 H), (D) NA-L/PEOP24 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 24 H) E (E) NA-L/PEOP44 (PASTILHA TRATADA A 80 °C POR 44 H). ....	128
FIGURA 92: CURVAS DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL: (A) PASTILHA DE PEO TRATADA A 80°C POR 24 H, SOB ATMOSFERA OXIDANTE, (B) PASTILHA DE PEO TRATADA A 80°C POR 24 H, SOB ATMOSFERA INERTE E (C) PEO SEM TRATAMENTO TÉRMICO SOB ATMOSFERA INERTE. ....	130
FIGURA 93: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COMPÓSITOS K-H/PEOSP (SEM PRENSAR) E AS PASTILHAS: K-H/PEOP0 (TRATADAS A 80°C POR 0 H), K-H/PEOP6 (TRATADAS A 80°C POR 6	

h), K-H/PEOP24 (TRATADAS A 80°C POR 24 H) E K-H/PEOP44 (TRATADAS A 80°C POR 44 H). .....	131
FIGURA 94: CURVAS DE DTA DOS COMPÓSITOS DE K-H/PEO: K-H/PEOSP (SEM PRENSAGEM) E AS PASTILHAS: K-H/PEOP0 (TRATADAS A 80°C POR 0 H), K-H/PEOP6 (TRATADAS A 80°C POR 6 H), K-H/PEOP24 (TRATADAS A 80°C POR 24 H) E K-H/PEOP44 (TRATADAS A 80°C POR 44 H). .....	132
FIGURA 95: CURVAS DE TGA DOS COMPÓSITOS DE MG-T/PEO: MG-T/PEOSP (SEM PRENSAR) E AS PASTILHAS: MG-T/PEOP0 (TRATADAS A 80°C POR 0 H), MG-T/PEOP6 (TRATADAS A 80°C POR 6 H), MG-T/PEOP24 (TRATADAS A 80°C POR 24 H) E MG-T/PEOP44 (TRATADAS A 80°C POR 44 H).....	133
FIGURA 96: CURVAS DE DTA DOS COMPÓSITOS DE MG-T/PEO: MG-T/PEOSP (SEM PRENSAR) E AS PASTILHAS: MG-T/PEOP0 (TRATADAS A 80°C POR 0 H), MG-T/PEOP6 (TRATADAS A 80°C POR 6 H), MG-T/PEOP24 (TRATADAS A 80°C POR 24 H) E MG-T/PEOP44 (TRATADAS A 80°C POR 44 H).....	135
FIGURA 97: CURVAS DE TGA DOS COMPÓSITOS DE NA-L/PEO: NA-L/PEOSP (SEM PRENSAR) E AS PASTILHAS: NA-L/PEOP0 (TRATADAS A 80°C POR 0 H), NA-L/PEOP6 (TRATADAS A 80°C POR 6 H), NA-L/PEOP24 (TRATADAS A 80°C/ 24 H) E NA-L/PEOP44 (TRATADAS A 80°C / 44 H). .....	136
FIGURA 98: CURVAS DE DTA DOS COMPÓSITOS DE NA-L/PEO: NA-L/PEOSP (SEM PRENSAR) E AS PASTILHAS: NA-L/PEOP0 (TRATADAS A 80°C POR 0 H), NA-L/PEOP6 (TRATADAS A 80°C POR 6 H), NA-L/PEOP24 (TRATADAS A 80°C/ 24 H) E NA-L/PEOP44 (TRATADAS A 80°C / 44 H). .....	137

## LISTA DE TABELAS

TABELA I.1: CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS LAMELARES E NA FORMA DE CANAIS E SEUS DADOS CRISTALOGRAFICOS.....	3
TABELA III.1: NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS COM FASE HOLANDITA (2x2) .....	17
TABELA III.2: NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS COM FASE LAMELAR E TODOROKITA (3x3) .....	19
TABELA III.3: NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DE INCLUSÃO DE PEO PREPARADAS EM SOLUÇÃO ...	20
TABELA III.4: NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DE INCLUSÃO/INTERCALAÇÃO DE PEO ITENS III.2.3 E III.2.4 .....	23
TABELA III.5: NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS DE INCLUSÃO /INTERCALAÇÃO DE PEO PREPARADAS EM ESTADO SÓLIDO.....	24
TABELA IV.1: RAZÃO DAS QUANTIDADES (EM MOL) DE K E CU EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE MN PARA OS COMPOSTOS OBTIDOS DO MÉTODO SOL-GEL E REFLUXO. ....	46
TABELA IV.2: RAZÃO DAS QUANTIDADES DE K E FE EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE MN PARA OS COMPOSTOS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL E REFLUXO. ....	51
TABELA IV.3: RAZÃO DAS QUANTIDADES (EM MOL) DE NA, MG E CU EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE MN PARA OS COMPOSTOS LAMELARES .....	61
TABELA IV.4: ATRIBUIÇÕES TENTATIVA DAS BANDAS DO ESPECTRO RAMAN DO PEO PURO COM MASSAS MOLARES MÉDIAS DE $6 \cdot 10^5$ E $1 \cdot 10^5 \text{ GMOL}^{-1}$ [71] .....	83
TABELA IV.5: ATRIBUIÇÕES TENTATIVA DAS BANDAS DO ESPECTRO IV DO PEO (400 A $1500 \text{ CM}^{-1}$ ) [71] .....	88
TABELA IV.6: ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN. ....	93
TABELA IV.7: ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN. ....	96
TABELA IV.8: CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS RELACIONADAS À MATRIZ HOLANDITA (2x2). ....	140
TABELA IV.9: CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS RELACIONADAS À MATRIZ TODOROKITA (3x3).....	140
TABELA IV.10: CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS AMOSTRAS RELACIONADAS À MATRIZ LAMELAR. ...	141

## Abreviaturas, siglas e símbolos

$\delta$  = deformação

$\nu$  = estiramento

$\lambda$  = comprimento de onda

$2\theta$  = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

$^{\circ}\text{C}$  = graus Celsius

$\text{cm}^{-1}$  = número de onda

$d$  = distância interlamelar

DRX = difratograma de raios X

DTA = análise termodiferencial

eV = elétron volt

FT-IR = infravermelho com transformada de Fourier

JCPDS = sigla de joint committee on powder diffraction standards

$K_{\alpha}$  = linha de emissão de radiação monocromática na região de raios X

$\bar{M}_w$  = massa molar média

$\mu\text{m}$  = micrometro ( $10^{-6}$  metro)

$\text{nm}$  = nanômetro ( $10^{-9}$  metro)

PA = para análise

TGA = análise termogravimétrica

u.a. = unidades arbitrárias

W = Watts

# **I - Introdução**

## **I.1 Matrizes Porosas de Óxido de Manganês**

Os óxidos de manganês podem se arranjar em estruturas porosas, cuja porosidade é uma característica intrínseca de sua estrutura cristalina. Estes cristais porosos são materiais de grande potencial e interesse devido a suas propriedades específicas e estruturas diversas. Outros exemplos de famílias de cristais porosos são os zeólitos, argilas minerais e silicatos mesoporosos <sup>[1,2]</sup>.

As matrizes porosas de óxido de manganês representam uma grande classe de materiais na qual, a maior parte das estruturas é formada por “blocos de construção” de octaedros de  $\text{MnO}_6$ . O arranjo destes “blocos” é feito pelo compartilhamento dos vértices e/ou arestas dos octaedros de  $\text{MnO}_6$ , podendo-se construir estruturas na forma de canais unidimensionais ou lamelas.

Quanto ao tamanho de poro, as matrizes porosas de óxido de manganês podem variar desde ultramicroporosas até mesoporosas, sendo as matrizes estudadas neste trabalho, classificadas dentro da classe de microporosas, cujos poros apresentam dimensões moleculares, variando entre 0,3-2,0 nm <sup>[1,3,4]</sup>.

Uma grande variedade de polimorfos de óxidos de manganês pode ser encontrada em minérios naturais existentes em diferentes regiões do planeta. Tal diversidade estrutural pode ser atribuída à fácil conversão entre o Mn(III) e o Mn(IV) e à formação de defeitos cristalinos <sup>[1]</sup>.

Embora vastamente encontrada na natureza, uma das limitações da utilização de matrizes porosas de óxido de manganês provenientes de minérios naturais é que, além das impurezas e variações de composição de uma mesma amostra de minério, sua composição tanto estrutural quanto elementar pode variar de acordo com a localidade de origem <sup>[5,6,7,8]</sup>. Tal diversidade resulta na obtenção de propriedades pouco uniformes e irreprodutíveis. Desse modo, é dada importância à obtenção desses materiais por via sintética.

Nas matrizes porosas de óxido de manganês sintéticas, o tamanho dos canais ou distâncias interlamelares, assim como os seus contra-íons, que constituem suas estruturas, podem ser controlados de acordo com as condições de síntese. Outras características como tamanho de partícula, tipo e quantidade de defeitos na estrutura, que refletem nas diferentes propriedades destes materiais, também são dependentes da rota sintética utilizada <sup>[1,9]</sup>.

Na tabela I.1<sup>[1]</sup>, encontram-se alguns exemplos dos principais materiais sintéticos e naturais. A nomenclatura utilizada, proposta por Turner e Buseck<sup>[8]</sup>, classifica os compostos por famílias de acordo com seu tamanho de poro ou distância interlamelar.

**Tabela I.1:** Classificação dos óxidos de manganês lamelares e na forma de canais e seus dados cristalográficos.

<b>Mineral ou composto</b>	<b>Fórmula aproximada</b>	<b>Sist. Cristalino (Grupo Espacial)</b>	<b>Constantes de retículo (Å)</b>	<b>Carac. Estrutural</b>
<b>Família (1xn)</b>				
Pyrolusita (β-MnO <sub>2</sub> )	MnO <sub>2</sub>	Tetragonal (P4 <sub>2</sub> /mn2)	a=4,39; c=2,87	Canal(1x1)
Ramsdellita	MnO <sub>2</sub>	Ortorrômbico (Pbnm)	a=4,53; b=9,27; c=2,87	Canal(1x2)
Nsutita (γ-MnO <sub>2</sub> )	[Mn <sup>II</sup> , Mn <sup>III</sup> , Mn <sup>IV</sup> ](O,OH) <sub>2</sub>	Hexagonal	a=9,65; c=4,43	Canais complexos (1x1)/(1x2)
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Cúbico (Fd3m)	a=8,25	Canal (1x3)
Li <sub>1,09</sub> Mn <sub>0,91</sub> O <sub>2</sub>		Hexagonal (R3m)	a=2,85; c=14,26	Lamela (1x∞) d=4,75 Å
Vernadita (δ-MnO <sub>2</sub> )	MnO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O·R <sub>2</sub> O, RO, R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (R=Na, Ca, Co, Fe, Mn)	Hexagonal	a=2,86; c=4,7	Lamela (1x∞) d=4,75 Å
<b>Família(2xn)</b>				
Holandita	(R) <sub>2</sub> [Mn <sub>8</sub> ]O <sub>16</sub> ·xH <sub>2</sub> O (R= Ba, K, Na, NH <sub>4</sub> )	Tetragonal (I4/m) ou monoclinico (I2/m)	a=9,96; c=2,86 a=10,03; b=5,76; c=9,90; β=90,42	Canal (2x2)
Romanechita ou psilimelano	(R) <sub>2</sub> [Mn <sub>5</sub> ]O <sub>10</sub> ·xH <sub>2</sub> O (R= Ba, K, Na)	monoclinico (A2/m)	a=9,84; b=2,88; c=13,85; β=92,30	Canal (2x3)
RUB-7	(R) <sub>2</sub> [Mn <sub>6</sub> ]O <sub>12</sub> ·xH <sub>2</sub> O (R= Rb, K, Na)	monoclinico (C2/m)	a=14,19; b=2,85; c=24,34; β=91,29	Canal (2x4)
Rb <sub>0,27</sub> MnO <sub>2</sub>	(Rb) <sub>4</sub> [Mn <sub>7</sub> ]O <sub>14</sub>	monoclinico (A2/m)	a=15,04; b=2,89; c=14,64; β=92,4	Canal (2x5)
Birnessita	Na <sub>4</sub> Mn <sub>14</sub> O <sub>27</sub> ·9H <sub>2</sub> O e R <sub>y</sub> MnO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O (R= íons de metais mono- ou divalentes)	Ortorrômbico ou monoclinico <sup>[10]</sup> (C2/m)	a=8,54; b=15,39; c=14,26 a=5,175; b=2,849; c=7,338; β=103,19	Lamela (2x∞) d≈7 Å
<b>Família (3xn)</b>				
Todorokita	(R)[Mn <sub>6</sub> ]O <sub>18</sub> ·xH <sub>2</sub> O (R= íons metálicos divalentes e Na, K)	monoclinico (P2/m)	a=9,76; b=2,84; c=9,55; β=94,1	Canal (3x3)



Continuação da tabela I.1.

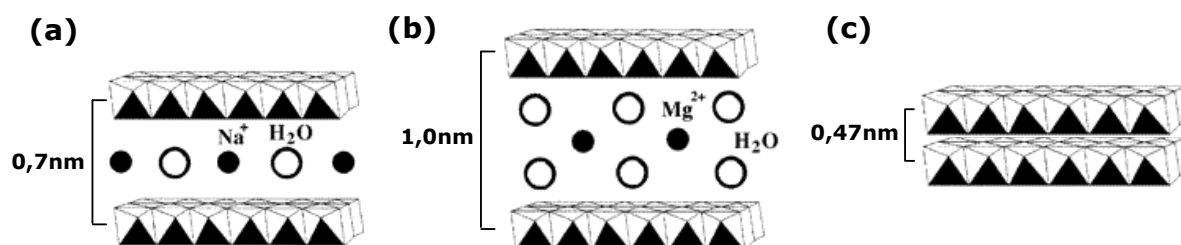
Buserita	$\text{Na}_y\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{R}_y\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R= íons de metais divalentes)	Hexagonal	$a=8,41$ ; $c=10,01$	Lamela ( $3 \times \infty$ ) $d \approx 10 \text{ \AA}$
Litiophorita	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}][\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}]$	monoclínico (C2/m)	$a=5,06$ ; $b=8,70$ ; $c=9,61$ ; $\beta=100,7$	Lamela $d \approx 9,5 \text{ \AA}$
<b>Outras famílias</b>				
$\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$		Ortorrômbico (Pbam)	$a=9,10$ ; $b=26,34$ ; $c=2,82$	$\text{MnO}_6/\text{MnO}_5$ canais complexos
$\text{Li}_{0,44}\text{MnO}_2$		Ortorrômbico (Pbam)	$a=8,93$ ; $b=24,44$ ; $c=2,83$	$\text{MnO}_6/\text{MnO}_5$ canais complexos
$\text{Ba}_2\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$		Tetragonal (I4/m)	$a=18,17$ ; $c=2,824$ ;	( $1 \times 1$ ) $\times$ ( $2 \times 2$ ) canais complexos
$\alpha\text{-NaMnO}_2$		monoclínico (C2/m)	$a=5,63$ ; $b=2,86$ ; $c=5,77$ ; $\beta=112,9$	Lamela $d=5,3 \text{ \AA}$
$\alpha\text{-LiMnO}_2$		monoclínico (C2/m)	$a=5,44$ ; $b=2,81$ ; $c=5,39$ ; $\beta=116$	Lamela $d=4,8 \text{ \AA}$
$\beta\text{-NaMnO}_2$		Ortorrômbico (Pmnm)	$a=2,85$ ; $b=6,31$ ; $c=4,77$	Lamela $d=6,31 \text{ \AA}$
B-LiMnO <sub>2</sub>		Ortorrômbico (Pmnm)	$a=2,81$ ; $b=5,75$ ; $c=4,57$	Lamela $d=5,75 \text{ \AA}$
MOMS-1	$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$	Hexagonal	$a=54$ ; $c=\infty$	Mesoporo ( $\sim 30 \text{ \AA}$ )
MOMS-2	$\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$	Cúbico (Ia3d)		Mesoporo

Dentre toda esta variedade de estruturas, foram estudadas neste trabalho as matrizes de canais unidimensionais  $2 \times 2$  (holandita) e  $3 \times 3$  (todorokita) e lamelares como a Birnessita e Buserita.

### I.1.1 Matrizes Lamelares

A birnessita (figura 1a), a buserita (figura 1b) e a feitknechita (figura 1c) são matrizes lamelares de óxido de manganês, sendo que as duas primeiras foram estudadas nesta dissertação. As lamelas, nestes materiais são formadas basicamente por unidades octaédricas de  $\text{MnO}_6$ , que compartilham

suas arestas e vértices. No espaço interlamelar, existem cátions, responsáveis pela atração eletrostática das lamelas da estrutura (eletroneutralidade).



**Figura 1:** Representação estrutural dos óxidos de manganês lamelar: (a) birnessita e (b) buserita (c) feiktnechita <sup>[11,12]</sup>.

A birnessita e a buserita são óxidos de manganês naturais encontrados em grande abundância tanto em nódulos marinhos quanto em solos de algumas regiões <sup>[13,14]</sup>. A birnessita possui distância interlamelar de 0,71 nm, comumente possuindo íons  $K^+$  ou  $Na^+$  e moléculas de água no seu interior <sup>[11,12]</sup>. Sua fórmula geral pode ser escrita como  $(A_x)[\square_z Mn^{III}_y Mn^{IV}_{1-y-z}]O_2 \cdot nH_2O$ , na qual  $()$ ,  $[\ ]$ ,  $\square$  e  $A$  são referentes aos sítios interlamelares, sítios octaédricos na lamelas de  $MnO_6$ , vacâncias nas lamelas de  $MnO_6$ , e íons metálicos nos sítios interlamelares, respectivamente, com  $x \leq 0,7$  para a Na-birnessita <sup>[1]</sup>.

Birnessitas sintéticas e naturais são materiais de grande interesse dada sua potencialidade como catalisadores heterogêneos e materiais para baterias secundárias <sup>[13,15]</sup>.

A buserita possui uma distância interlamelar que pode variar de 0,93 a 1,0 nm, acomodando uma dupla camada de moléculas de água, além de cátions como  $Mg^{2+}$  <sup>[12]</sup>.

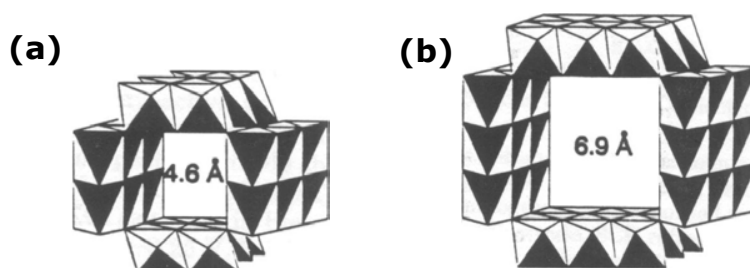
Materiais como a birnessita e buserita podem ser convertidos térmica <sup>[16]</sup> e hidrotermicamente <sup>[6,16,17,18]</sup> em óxidos de manganês de estrutura de canais unidimensionais do tipo todorokita ou holandita, dependendo dos cátions interlamelares presentes <sup>[6,16,19,20]</sup>.

A feiktnechita também contendo estrutura lamelar e representada por  $\beta$ - $MnOOH$ , tem espaço interlamelar, de 0,47 nm, não abrigando nem moléculas

de água nem cátions. Estudos indicam que esta fase é intermediária na obtenção da birnessita <sup>[12,14]</sup>.

### I.1.2 Estrutura de Canais Unidimensionais

Foram também estudadas neste trabalho duas matrizes de óxido de manganês contendo estrutura de canais unidimensionais: a holandita (figura 2a) e a todorokita (figura 2b).



**Figura 2:** Representação estrutural das matrizes porosas de óxido de manganês: (a) holandita e (b) todorokita <sup>[19]</sup>.

#### I.1.2.1 Holandita (2x2)

O termo holandita é utilizado genericamente para matrizes porosas de óxido de manganês com canais de estrutura 2x2 (figura 2a), referente à fase  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ . Seus canais são formados pelo concatenamento de cadeias duplas de  $\text{MnO}_6$ , com diâmetro de 4,6 Å e possuem no seu interior cátions e moléculas de água que estabilizam as cargas negativas geradas na estrutura, devido à presença de defeitos estruturais (valência mista do Mn). O termo holandita define, também, especificamente o óxido de manganês contendo  $\text{Ba}^{2+}$  nos seus canais. De maneira similar, a coronadita, a manjoridita e o criptomelano são definidos como holanditas que contêm, respectivamente,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  <sup>[19,21,22,23]</sup>.

A composição da K-holandita (criptomelano) varia de acordo com seu conteúdo de  $\text{K}^+$ . Se os sítios dos canais estivessem totalmente ocupados por íons  $\text{K}^+$ , sua composição seria  $\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  <sup>[24]</sup>. A K-holandita obtida na literatura é descrita por possuir composições de  $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , com x variando de 1 a 1,5,

dependo do método de síntese [12,19,24,25]. Desse modo, quando  $x < 2$ , assume-se que os canais possuem, além dos íons  $K^+$ , vacâncias, moléculas de água ou  $H_3O^+$  no seu interior [25]. O estado de oxidação médio do manganês também vai variar dependendo do método de síntese escolhido, variando de 3,6 a 4,0. Estados de oxidação médio do manganês menores que 4 refletem uma situação de valência mista onde a espécie  $Mn^{4+}$  está em maior quantidade [12,19,22,26].

Tais compostos exibem uma condutividade elétrica da magnitude de materiais semicondutores [4,27,28], resultante da valência mista observada para o manganês presente na estrutura [29].

### I.1.2.2 Todorokita (3x3)

A todorokita sintética possui uma estrutura formada por canais unidimensionais do tipo 3x3, isto é, cadeias triplas de octaedros de  $MnO_6$  são formadas pelo compartilhamento de suas arestas, que unidas por seus vértices, formam os canais 3x3. O diâmetro destes canais é de aproximadamente 6,9 Å, possuindo em seu interior cátions como  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  (fig. 2b) [19].

A composição da todorokita sintetizada por Shen e colaboradores [6,17,19] pode ser representada por  $Mg^{2+}_{0,98-1,35}Mn^{2+}_{1,89-1,94}Mn^{4+}_{4,38-4,54}O_{12} \cdot 4,47-4,55H_2O$ , com espécies de valência mista, na qual predomina a espécie  $Mn^{4+}$ , coexistindo também os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ . O estado de oxidação médio resultante é de 3,6.

Sabe-se que a todorokita natural encontrada em nódulos marinhos é pouco cristalina e contém alguns cátions inorgânicos como  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , sendo que a quantidade desses metais varia de uma localidade para outra. Alguns desses cátions são móveis e capazes de estabilizar a estrutura dos nódulos, podendo ser incorporados à estrutura da todorokita provavelmente pela substituição isomórfica de cátions  $Mn^{2+}$  existentes no esqueleto. Os cátions  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  coordenados a seis moléculas de água, têm um tamanho similar ao canal da todorokita (6,9 Å), podendo servir como moldes na transformação da fase busserita, lamelar, em

todorokita, de estrutura de canais unidimensionais. Desse modo, torna-se possível a obtenção da estrutura todorokita sintética contendo tais íons metálicos incorporados à sua estrutura <sup>[18,21]</sup>.

A todorokita possui comportamento de isolante elétrico (dielétrico) à temperaturas até 275 °C e, acima desta temperatura, é um bom condutor ( $>100 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) <sup>[18,20]</sup>. Possui também propriedades de troca iônica, sorção de hidrocarbonetos (como o  $\text{CCl}_4$ ) e gases como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ , sítios ácidos de Brönsted e Lewis, além de uma considerável estabilidade térmica (até 500°C) <sup>[18,20]</sup>. Pode ser utilizada também como catalisador em diversos tipos de reações, tais como na oxidação de CO e hidrocarbonetos e redução seletiva de NO <sup>[18,20]</sup>.

As matrizes porosas em geral têm recebido grande atenção devido às suas aplicações em catálise, adsorção, purificação, reações de troca iônica, eletrônica molecular, "quantum chain/dot", eletrodos, baterias, materiais ópticos não lineares e sensores químicos <sup>[1]</sup>. Recentemente, tais materiais têm sido muito estudados em reações de inclusão, servindo como matrizes hospedeiras para polímeros condutores, nanopartículas metálicas ou semicondutoras ou, ainda, moléculas orgânicas.

Como consequência da estrutura tipo canal ou lamelar e grande área superficial das matrizes porosas de óxido de manganês, houve interesse em utilizá-las neste trabalho como matrizes hospedeiras de materiais poliméricos como o poli(óxido de etileno) (PEO).

### **I.1.3 Reações de Inserção e Extração de Íons: Tipo Redox ou Tipo Troca Iônica**

#### **I.1.3.1 Matriz Holandita 2x2**

Tsuji e colaboradores<sup>[26]</sup> estudaram os mecanismos de reações de troca iônica em fase aquosa em óxidos de manganês do tipo Holandita contendo  $\text{K}^+$  em seus canais. O estudo indicou uma extração topotática do  $\text{K}^+$  com o tratamento com  $\text{HNO}_3$  concentrado ( $13 \text{ molL}^{-1}$ ). O óxido de manganês com  $\text{K}^+$  extraído mostrou alta seletividade por absorver cátions como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ba}^+$  e

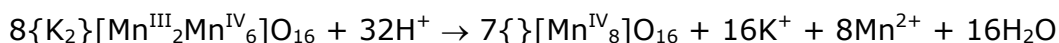
$\text{Pb}^{2+}$ . Esta seletividade pode ser explicada pelo efeito de peneira iônica dos canais  $2 \times 2$ , que possuem tamanhos adequados para fixar íons com raio iônico efetivo de aproximadamente  $1,4 \text{ \AA}$  [26].

Feng e colaboradores [1,26] realizaram estudo sobre as reações de inserção e extração de íons em óxidos de manganês do tipo holandita e propuseram uma fórmula geral para este tipo de óxido:  $\{\text{A}_n\}[\square_x\text{Mn}_{8-x}]\text{O}_{16}$  ( $n \leq 2$ ,  $x \leq 1$ ), na qual  $\{\}$ ,  $[\square]$ ,  $\square$ , e A denotam os sítios dos canais ( $2 \times 2$ ), sítios octaédricos para Mn, sítios octaédricos vazios e íons metálicos nos canais, respectivamente.

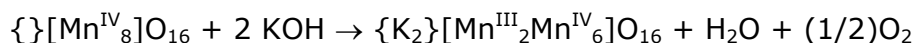
Em seus estudos, Feng e colaboradores descreveram que os óxidos de manganês do tipo holandita possuem dois tipos de sítios nos quais podem ocorrer as reações de extração e inserção de íons: sítios do tipo redox e sítios do tipo troca iônica. Avaliaram que o número de sítios do tipo troca iônica era 4 vezes maior que o número de defeitos de manganês nos sítios octaédricos [1,26].

A K-holandita do tipo redox pode ser representada por  $\{\text{K}_2\}[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_6]\text{O}_{16}$  e sua reação de extração/inserção de íons envolve a redução das espécies Mn(IV) a Mn(III) [26]. A presença de Mn(III) na superfície dos cristais, mostra que a extração de  $1 \text{ K}^+$  é acompanhada por uma transformação de um Mn(III) em  $0,5 \text{ Mn(II)}$  e  $0,5 \text{ Mn(IV)}$  [1]. As espécies Mn(II) superficiais se difundem para a solução e se solubilizam [1]. As reações de extração e inserção de íons podem ser descritas como [1,26]:

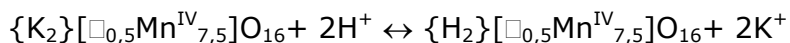
#### Extração:



#### Inserção:



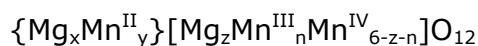
A K-holandita do tipo troca iônica pode ser representada por  $\{\text{K}_2\}[\square_{0,5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{7,5}]\text{O}_{16}$  e sua reação de extração/inserção de íons pode ser descrita como [1]:



Embora tenha sido proposto uma fórmula para cada tipo de holandita, segundo Feng e colaboradores, ambos sistemas constituem uma única fase sólida, na qual os dois tipos de reação ocorrem, aliás, como acontece nos óxidos de manganês do tipo espinélio.

### I.1.3.2 Matriz Todorokita 3x3

Feng e colaboradores <sup>[1,30]</sup> estudaram as reações de inserção e extração de íons também nos óxidos de manganês do tipo todorokita sintética. A fórmula para a todorokita sintética proposta por estes autores é descrita como:



na qual  $x+y \leq 1$ ,  $z \leq 1$ ,  $n \leq 1$ . Desta maneira, se considera a presença de dois tipo de íons  $Mg^{2+}$ . Um ocupando os sítios dos canais 3x3 da todorokita e o outro, ocupando os sítios de Mn octaédricos. Os íons  $Mg^{2+}$  que ocupam os canais são facilmente extraídos, ao passo que a extração dos íons que ocupam os sítios octaédricos é mais difícil.

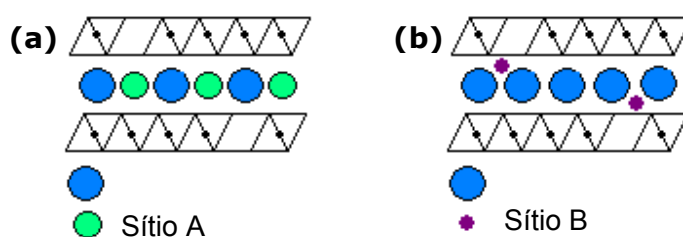
A fórmula apresentada difere um pouco da proposta por Shen e colaboradores <sup>[6,17,19]</sup> (descrita anteriormente no item I.1.2.2), na qual não se demonstra a presença da espécie Mn(III). Entretanto, sua presença é considerada pelo autor uma vez que o estado de oxidação médio do manganês de 3,6 foi atribuído à presença de espécies Mn(II), Mn(III) e Mn(IV).

As reações de extração se dão majoritariamente por reações de troca iônica, contudo uma pequena porção de reação redox também ocorre, dada a presença do Mn(III). A inserção de íons também se dá majoritariamente por reações de troca iônica, sendo a limitação dada apenas à inserção de íons grandes como o  $(CH_3)_4N^+$ , cujo raio iônico é da ordem de 3,5 Å <sup>[1,30]</sup>.

### I.1.3.3 Matrizes lamelares

Os íons metálicos no espaço interlamelar dos óxidos de manganês do tipo birnessita podem facilmente ser trocados por outros cátions. Estudos de

EXAFS <sup>[1]</sup> indicaram que existem dois tipos de sítios nos quais os íons metálicos podem se acomodar no espaço interlamelar. Um, denominado sítio A, está localizado entre as moléculas de água (figura 3a) e o outro, denominado sítio B, localizado acima ou abaixo das vacâncias nas lamelas de  $\text{MnO}_6$  (figura 3b). O posicionamento dos cátions é dado em função de seu tamanho. Íons alcalinos e alcalinos terrosos, com raios iônicos grandes, se localizam em sítios do tipo A, e íons de metais de transição com raios iônicos pequenos, como o  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , se acomodam em sítios do tipo B.



**Figura 3:** Representação esquemática dos sítios de adsorção interlamelares da estrutura birnessita (projeção ao longo do eixo b): (a) do tipo A e (b) do tipo B <sup>[1]</sup>.

Drits e colaboradores<sup>[1]</sup> estudaram a reação de extração de  $\text{Na}^+$  por tratamento ácido e reações de troca iônica para a Na-birnessita. Em solução ácida ocorre a transformação do  $\text{Mn(III)}$  em espécies  $\text{Mn(II)}$  e  $\text{Mn(IV)}$  no espaço interlamelar, o que causa a formação de vacâncias nas lamelas de  $\text{MnO}_6$  octaédricos. Os íons  $\text{Mn(II)}$  podem ser re-adsorvidos nos sítios do tipo B no espaço interlamelar ou difundidos para a solução.

## I.2 Reações de Inclusão

O termo “compostos de inclusão” ou “compósitos” tem sido associado a um grande grupo de materiais os quais exibem uma vasta variedade de composições, assim como propriedades físicas e químicas. Tais compostos podem ser descritos como sendo constituídos por:

- (i) uma matriz que normalmente é denotada como o hospedeiro e



(ii) por espécies convidadas que estão localizadas no interior da matriz hospedeira, em sítios específicos <sup>[31]</sup>.

Um tópico de interesse nesta dissertação foi a avaliação da capacidade de inserção de polímeros em materiais inorgânicos de baixa dimensionalidade, como por exemplo as matrizes porosas de óxido de manganês. A intercalação ou inclusão de polímeros neste tipo de matriz pode, em princípio, levar a novos materiais que combinem as propriedades ópticas e elétricas, assim como a processabilidade do polímero convidado com a resistência mecânica, a estabilidade térmica e as propriedades eletrônicas da matriz inorgânica hospedeira, levando o material resultante a possuir propriedades não obtidas para nenhum dos componentes individualmente <sup>[32]</sup>.

Dentre os vários trabalhos já desenvolvidos no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), desde 1984, pode-se citar alguns exemplos que se encaixam no presente contexto: materiais lamelares e sua química de intercalação <sup>[33-51]</sup>, estudos das interações de matrizes porosas com compostos organometálicos <sup>[52-57]</sup>, polímeros condutores <sup>[58-68]</sup> e óxidos semicondutores <sup>[69,70]</sup>, que conferem ao grupo de pesquisa um forte embasamento científico na área.

### **I.3 Poli(óxido de etileno)**

O poli(óxido de etileno), também conhecido como PEO, é um polímero formado por cadeias lineares de  $-(CH_2CH_2O)_n-$ . A formação de complexos de poli(óxido de etileno) e sais metálicos, é bem conhecida, sendo que vários estudos foram feitos sobre a cristalinidade e condutividade destes complexos. Complexos de PEO com sais de metais alcalinos são conhecidos por exibir condutividades iônicas que excedem  $10^{-5}(\Omega\text{cm})^{-1}$  à temperaturas moderadas <sup>[71]</sup>.

A habilidade do PEO de atuar como “solvente sólido” para diferentes sais metálicos, é dada pela afinidade do oxigênio dos grupamentos éter do PEO pelos cátions metálicos, e resulta em materiais polieletrólitos, de grande interesse em aplicações eletroquímicas, como baterias no estado sólido, dispositivos eletrocromicos e sensores<sup>[72]</sup>.

A condutividade iônica destes complexos convencionais de PEO/sais é baseada na mobilidade, tanto catiônica quanto aniônica (transporte de par iônico), o que pode impor certas limitações em suas aplicações. Entre os fatores que influenciam a mobilidade iônica, a cristalinidade dos polímeros e a natureza dos íons parecem ser os mais influentes.

Na literatura, encontram-se combinações de PEO com matrizes inorgânicas lamelares como montimorilonita<sup>[72-75]</sup>, NaMoO<sub>3</sub><sup>[76]</sup> e CdPS<sub>3</sub><sup>[77]</sup>, resultando em compósitos com propriedades mecânicas melhores e, em alguns casos, um aumento da condutividade no material final.

As matrizes porosas de óxido de manganês: Na-birnessita (lamelar), K-holandita (canais unidimensionais 2x2) e Mg-todorokita (canais unidimensionais 3x3), como visto anteriormente, possuem no interior de suas lamelas ou canais, cátions responsáveis por estabilizar as cargas geradas na estrutura das lamelas ou paredes dos canais. Assim, foram avaliadas reações de intercalação / inclusão de PEO nestas matrizes, visando a interação dos grupamentos éter das cadeias de PEO com os cátions internos às estruturas de óxido de manganês. A força motriz para tais reações viria, em princípio, da solvatação dos cátions pelo PEO, juntamente com o aumento da entropia causada pelo deslocamento de moléculas de água da região interlamelar para a solução externa<sup>[76]</sup>.

## **II - Objetivos**

Neste trabalho foi feito, inicialmente, o estudo da obtenção de matrizes porosas de óxido de manganês, acompanhando-se sua evolução estrutural durante as etapas de síntese, bem como a caracterização dos materiais obtidos.

Numa segunda etapa, este trabalho visou avaliar a capacidade das matrizes porosas de óxido de manganês serem empregadas como matriz inorgânica na obtenção de nanocompósitos organo/inorgânicos. A possibilidade avaliada foi o confinamento do poli(óxido de etileno) (PEO) no interior dos canais ou lamelas das matrizes inorgânicas, tendo em vista a afinidade do PEO por cátions metálicos.

## III- Parte Experimental

### III.1 Reagentes Utilizados

- Acetonitrila –  $\text{CH}_3\text{CN}$  – Merck – PA
- Ácido Clorídrico –  $\text{HCl}$  – Synth – PA
- Ácido Fumárico –  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  – Proquímica Brasil – PA
- Ácido Nítrico –  $\text{HNO}_3$  – Nuclear – PA
- Álcool Isopropílico –  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  – Ecibra – PA
- Cloreto de Manganês Tetrahidratado –  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – Synth – PA
- Cloreto de Potássio –  $\text{KCl}$  – Synth – PA
- Hidróxido de Sódio –  $\text{NaOH}$  – Synth – PA
- Metanol –  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  – Vetec – PA
- Nitrato de Cobre (II) Trihidratado –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – Synth – PA
- Nitrato de Ferro (III) Nonahidratado –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – Vetec – PA
- Permanganato de Potássio –  $\text{KMnO}_4$  – Nuclear – PA
- Sulfato de Cobre Pentahidratado –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – Synth – PA
- Sulfato de Magnésio Heptahidratado –  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – Synth – PA
- Sulfato de Manganês Tetrahidratado –  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – Synth – PA
- Sulfato de Potássio –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – Qeel – PA
- Poli(óxido de etileno) –  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$  – Aldrich –  $\bar{M}_w = 10^5 \text{ g mol}^{-1}$

## **III.2 Procedimentos para a Obtenção das Diferentes Matrizes de Óxido de Manganês**

### **III.2.1 Preparação da Matriz 2x2 K-Holandita (Criptomelano) pelo Método Sol-Gel**

Na preparação da K-holandita pelo método de sol-gel, utilizou-se o procedimento baseado em Ching e colaboradores <sup>[22]</sup>. Em um balão de fundo redondo contendo uma solução de 3,16 g (20 mmoles) de  $\text{KMnO}_4$  em 200 mL de água deionizada sob agitação e adicionou-se 0,78 g (6,7 mmoles) de ácido fumárico. Após 30 minutos de agitação, formou-se um gel, que foi deixado sob repouso por 1 hora. Em seguida este foi filtrado e lavado com aproximadamente 200 mL de água deionizada e seco a 110 °C por períodos que variaram de 2-12 horas. O xerogel foi calcinado a 200, 300, 400, 450 e 500 °C por períodos iguais a 0,5, 1, 1,5 e 2 horas. O produto final foi triturado e lavado com uma solução de  $\text{HCl}$  0,1  $\text{molL}^{-1}$  e seco novamente a 110 °C.

#### **III.2.1.1 Preparação da Cu- e Fe-Holandita - Reações de Troca Iônica**

Para a obtenção da Cu- e Fe-holandita, utilizou-se o método descrito por Ching e colaboradores <sup>[22]</sup>, onde uma massa de 0,5 g de K-holandita, obtida através do item III.1.1, foi deixada sob agitação em 100 mL de solução de  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  1  $\text{molL}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) por 48 h. A suspensão foi filtrada e lavada com água deionizada, sendo o produto final seco à 110 °C.

### **III.2.2 Preparação da Matriz 2x2 K-Holandita (Criptomelano) pelo Método de Refluxo**

O método de preparação utilizado para a obtenção da K-holandita via reação de refluxo foi descrito por DeGuzman e colaboradores <sup>[19]</sup>. Inicialmente foram preparadas duas soluções: uma contendo 8,8 g (48,1 mmol) de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em 30 mL de água deionizada e 3 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e outra

contendo 5,89 g (37,3 mmol) de  $\text{KMnO}_4$  em 100 mL de água. A solução de permanganato de potássio foi adicionada à solução de sulfato de manganês. A mistura reacional foi mantida sob refluxo por 24 h. Em seguida foi filtrada e lavada com água deionizada. O sólido obtido foi seco a 120 °C.

### III.2.2.1 Estudo da Evolução da Estrutura do Precipitado Formado ao Longo do Tempo de Reação

Foram retiradas alíquotas do precipitado a cada 4 h de reação a partir do tempo zero (momento de adição dos reagentes). Cada alíquota foi filtrada, lavada com água deionizada e seca a 120 °C. A evolução estrutural foi analisada por DRX.

### III.2.2.2 Preparação da Cu- e Fe-Holandita pelo Método de Refluxo

Para a preparação da Cu-holandita, utilizou-se o procedimento sugerido por DeGuzman e colaboradores<sup>[19]</sup>, na qual adaptou-se o procedimento utilizado na preparação da K-holandita (preparação 3.1.2), adicionando-se à mistura reacional 3,32 g (13,3 mmol) de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , que resultou numa concentração total de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . Após 24 h de refluxo, a suspensão foi filtrada e lavada com água deionizada. O produto foi seco a 120 °C.

Para a preparação da Fe-holandita utilizou-se  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  resultando numa concentração final de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Tabela III.1:** Nomenclatura das amostras com fase Holandita (2x2)

Nome da Amostra	Cátion Interno	Método
K-H/Sol-Gel	$\text{K}^+$	Sol-Gel
Cu-H/Sol-Gel	$\text{Cu}^{2+}$	Sol-Gel
Fe-H/Sol-Gel	$\text{Fe}^{3+}$	Sol-Gel
K-H/Refluxo	$\text{K}^+$	Refluxo
Cu-H/Refluxo	$\text{Cu}^{2+}$	Refluxo
Fe-H/Refluxo	$\text{Fe}^{3+}$	Refluxo

### III.2.3 Preparação da Matriz Lamelar Na-Birnessita

Dentre os métodos encontrados na literatura, escolheu-se o utilizado por Tolentino e colaboradores <sup>[21]</sup>, no qual o material lamelar foi preparado a partir de duas soluções. A solução **A** foi preparada dissolvendo-se 1,58 g (10 mmol) de  $\text{KMnO}_4$  em 100 mL de solução  $\text{NaOH}$  4  $\text{molL}^{-1}$ . A solução **B** foi preparada dissolvendo-se 5,64 g (28,5 mmol) de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 2,464 g (10 mmol)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em 150 mL de água deionizada.

A solução **B** foi adicionada gota a gota à solução **A** por aproximadamente 10 minutos e mantida por 1 h sob agitação vigorosa. Após esse período, a suspensão foi deixada sob repouso por 4 dias. O produto foi filtrado e lavado com água deionizada até atingir pH 7.

### III.2.4 Preparação da Matriz Lamelar Cu-Buserita

Para a obtenção da Cu-Buserita, seguiu-se o método descrito por Tolentino <sup>[21]</sup>. Uma alíquota de aproximadamente 20 g de Na-birnessita ainda úmida foi deixada sob agitação em 150 mL de solução contendo  $\text{Cu}^{2+}$  em uma concentração de 0,67  $\text{molL}^{-1}$  a 60 °C por 12 h. Os sais utilizados foram  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . A suspensão foi filtrada e lavada com água deionizada. Secou-se à temperatura ambiente.

### III.2.5 Preparação da Matriz Lamelar Mg-Buserita

A metodologia de obtenção da Mg-buserita <sup>[14,21]</sup> utilizada se baseou numa reação de troca iônica, na qual uma alíquota de 14 g de Na-birnessita ainda úmida foi deixada sob agitação em 150 mL de solução de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1  $\text{molL}^{-1}$  por 12 h. O produto foi filtrado e lavado com água deionizada. Secou-se a temperatura ambiente.

### III.2.6 Preparação da Matriz 3x3 Todorokita

A obtenção da Todorokita a partir de seu precursor lamelar foi descrita na literatura por alguns pesquisadores <sup>[14,21]</sup>. O produto M-buserita (M = Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) formado anteriormente foi posto em autoclave com 30 mL de água deionizada. A autoclave foi deixada a 150-160 °C por 2 dias.

O produto formado foi filtrado, lavado com água deionizada e seco à temperatura ambiente.

**Tabela III.2:** Nomenclatura das amostras com fase Lamelar e Todorokita (3x3)

Nome da Amostra	Fase	Cátion Interno
Na-L	Birnessita (Lamelar)	Na <sup>+</sup>
Cu-L	Buserita (Lamelar)	Cu <sup>2+</sup>
Mg-L	Buserita (Lamelar)	Mg <sup>2+</sup>
Mg-T	Todorokita (3x3)	Mg <sup>2+</sup>
Cu-T	Todorokita (3x3)	Cu <sup>2+</sup>

### III.3 Procedimentos de Inclusão/Intercalação de Poli(óxido de etileno) (PEO) nas Matrizes de Óxido de Manganês

#### III.3.1 Reações de Inclusão de PEO em Solução de Acetonitrila à Temperatura Ambiente

As reações de inclusão de PEO foram feitas de modo análogo ao método proposto por Ruiz-Hitzky e colaboradores <sup>[72]</sup>. Uma alíquota de 100 mg de cada matriz (K-holandita e Mg-todorokita) foi adicionada a um balão contendo 25 mL de uma solução de PEO em acetonitrila. A suspensão foi deixada sob agitação por 5 dias. Foram utilizadas duas concentrações de PEO: 8,8 gL<sup>-1</sup> (0,2 molL<sup>-1</sup> unidades oxietilenicas) e 4,4 gL<sup>-1</sup> (0,1 molL<sup>-1</sup> unidades oxietilenicas). As reações foram acompanhadas



de um “branco”, isto é, foi feita uma suspensão da matriz no solvente, acetonitrila, que foi deixada sob agitação sob as mesmas condições, servindo de controle. A suspensão foi centrifugada e o sólido lavado por repetidas vezes com acetonitrila seguido de metanol. Secou-se a vácuo.

### III.3.2 Reações de Inclusão de PEO em Solução de Acetonitrila a 60 °C

Uma alíquota de 100 mg de cada matriz (K-holandita e Mg-todorokita) foi adicionada a um balão contendo 25 mL de solução 8,8 gL<sup>-1</sup> (0,2 molL<sup>-1</sup> unidades oxietilenicas) de PEO em acetonitrila. As suspensões foram deixadas a 60 °C sob agitação por 24 h. O sólido foi isolado por centrifugação e lavado por repetidas vezes com acetonitrila seguido de lavagens com metanol. Secou-se a vácuo.

**Tabela III.3:** Nomenclatura das amostras de inclusão de PEO preparadas em solução

Nome da Amostra	Matriz	Conc. PEO em Acetonitrila/ gL <sup>-1</sup>	Temp. de tratamento/ °C	Tempo de reação/ dias
K-H/Bco	K-holandita	0	Ambiente	5
K-H/PEO4	K-holandita	4,4	Ambiente	5
K-H/PEO8	K-holandita	8,8	Ambiente	5
K-H/PEO8-60	K-holandita	8,8	60	1
Mg-T/Bco	Mg-Todorokita	0	Ambiente	5
Mg-T/PEO4	Mg-Todorokita	4,4	ambiente	5
Mg-T/PEO8	Mg-Todorokita	8,8	ambiente	5
Mg-T/PEO8-60	Mg-Todorokita	8,8	60	1

### **III.3.3 Tratamento em Autoclave da Matriz Lamelar em Solução de PEO em Acetonitrila**

#### **III.3.3.1 Obtenção da K-Lamelar**

Adicionou-se 5,99 g de Na-birnessita (lamelar) a uma solução aquosa de concentração  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl. A suspensão foi deixada sob agitação por 10 h. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com porções de água destilada deionizada.

#### **III.3.3.2 Obtenção da Mg-Lamelar**

Adicionou-se 5,65 g de Na-birnessita (lamelar) a uma solução aquosa de concentração  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{MgSO}_4$ . A suspensão foi deixada sob agitação por 10 h. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com porções de água destilada deionizada.

#### **III.3.3.3 Tratamento em Autoclave a 150 °C**

O sólido lamelar isolado da reação de troca iônica foi posto em autoclave, cujo volume foi completado em 2/3 com uma solução  $4,4 \text{ g L}^{-1}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  unidades oxietilenicas) de PEO em acetonitrila. A autoclave foi deixada a 150 °C por 48 h. A suspensão foi filtrada e lavada com porções de acetonitrila seguida de lavagens com porções de metanol. O sólido foi seco a vácuo.

O tratamento em autoclave dos materiais lamelares de K e Mg também foi feito utilizando-se acetonitrila pura. A autoclave foi deixada a 150 °C por 48 h. A suspensão foi filtrada e lavada com porções de metanol. O sólido foi seco a vácuo.

### **III.3.4 Reação de Intercalação seguida de Tratamento Hidrotérmico a 150 °C**

#### **III.3.4.1 Reações de troca iônica $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$ / intercalação do PEO**

Preparou-se 50 mL de solução de  $0,39 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{MgSO}_4$ , que em seguida foi aquecida a aproximadamente 50 °C. Após o aquecimento da solução, adicionou-se uma massa de 0,44 g de PEO, resultando numa concentração final de  $8,8 \text{ gL}^{-1}$  ( $0,2 \text{ molL}^{-1}$  unidades oxietilênicas) de PEO. A essa solução foram adicionados 200 mg de Na-Birnessita (lamelar). A suspensão foi deixada sob agitação e aquecimento por 48 h. A solução de PEO e  $\text{MgSO}_4$  foi trocada e a suspensão foi deixada sob agitação por mais 48 h.

Após um período total de 96 h sob agitação e aquecimento, uma alíquota do sólido obtido, Mg-L/PEOs, foi isolada e lavada com 3 porções de 30 mL de água destilada deionizada.

#### **III.3.4.2 Tratamento Hidrotérmico a 150 °C**

Foi preparada nova solução de PEO em  $\text{MgSO}_4$ , aquecida a aproximadamente 50 °C, onde se adicionou o restante do sólido, Mg-L/PEOs. A suspensão foi transferida para uma autoclave, completando-se seu volume em 2/3. A autoclave foi mantida a 150 °C por 46 h. Após este período o sólido obtido, Mg-T/PEOs, foi isolado e lavado com 3 porções de 30 mL de água destilada deionizada. Secou-se a vácuo.

#### **III.3.4.3 Reações de troca iônica $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ / intercalação do PEO**

Preparou-se 50 mL de solução de  $0,45 \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , que em seguida foi aquecida a aproximadamente 50 °C. Após o aquecimento da solução, adicionou-se uma massa de 0,44 g de PEO, resultando numa concentração final de  $8,8 \text{ gL}^{-1}$  ( $0,2 \text{ molL}^{-1}$  unidades oxietilênicas) de PEO. A essa solução foram adicionados 200 mg de Na-Birnessita. A suspensão foi deixada sob

agitação e aquecimento por 48 h. A solução de PEO e  $K_2SO_4$  foi trocada e a suspensão foi deixada sob agitação por mais 48 h.

Após um período total de 96 h sob agitação e aquecimento, uma alíquota do sólido K-L/PEOs foi isolada e lavada com 3 porções de 30 mL de água destilada deionizada.

#### III.3.4.4 Tratamento hidrotérmico a 150 °C

Foi preparada nova solução de PEO em  $K_2SO_4$ , aquecida a aproximadamente 50 °C, onde se adicionou o restante do sólido, K-L/PEOs. A suspensão foi transferida para uma autoclave, completando-se seu volume em 2/3. A autoclave foi mantida a 150 °C por 46 h. Após este período o sólido obtido, K-T/PEOs, foi isolado e lavado com 3 porções de 30 mL de água destilada deionizada. Secou-se a vácuo.

**Tabela III.4:** Nomenclatura das amostras de inclusão/intercalação de PEO itens III.2.3 e III.2.4

Nome da Amostra	Matriz	Conc. PEO / $g L^{-1}$	solvente	Tempo de reação / h	Tempo de trat. em autoclave/h
K-L	K-Lamelar	--	$KCl_{(aq)}$ (1,0 $mol L^{-1}$ )	10	--
Mg-L	Mg-Buserita	--	$MgSO_{4(aq)}$ (1,0 $mol L^{-1}$ )	10	--
K-T/PEOac	K-Todorokita	4,4	acetoneitrila		48
K-T/ac	K-Todorokita	0	acetoneitrila		48
Mg-T/PEOac	Mg-Todorokita	4,4	acetoneitrila		48
Mg-T/ac	Mg-Todorokita	0	acetoneitrila		48
K-L/PEOs	K-Lamelar	8,8	$K_2SO_{4(aq)}$ (0,45 $mol L^{-1}$ )	96	0
Mg-L/PEOs	Mg-Buserita	8,8	$MgSO_{4(aq)}$ (0,39 $mol L^{-1}$ )	96	0
K-T/PEOs	K-Todorokita	8,8	$K_2SO_{4(aq)}$ (0,45 $mol L^{-1}$ )		46
Mg-T/PEOs	Mg-Todorokita	8,8	$MgSO_{4(aq)}$ (0,39 $mol L^{-1}$ )		46

### III.3.5 Reações de inclusão / intercalação sólido-sólido

Foram feitas misturas contendo 0,750 g de matriz (sendo as matrizes utilizadas: Na-Birnessita, K-Holandita e Mg-Todorokita) e 0,250 g de PEO. Os pós foram misturados em almofariz até a obtenção de uma mistura homogênea. Foram feitas 4 pastilhas para cada mistura matriz/PEO (75:25) de 0,200 g cada, com uma pressão de  $\sim 480 \times 10^5$  Pa, utilizando-se um pastilhador cilíndrico. Uma alíquota de 0,200 g foi reservada sem pastilhar. Foi feita também uma pastilha com 0,200 g de PEO e de cada matriz inicial, nas mesmas condições. As pastilhas contendo PEO foram tratadas a 80 °C por diferentes intervalos de tempo: 6, 24, e 44 h. Uma pastilha de cada matriz contendo PEO foi reservada sem tratamento térmico.

**Tabela III.5:** Nomenclatura das amostras de inclusão /intercalação de PEO preparadas em estado sólido

Nome da Amostra	Matriz	tratamento	Temperatura de trat./ °C	Tempo de aquec./ h
K-H/PEOsp	K-holandita	Sem prensar	ambiente	0
K-H/PEOp0	K-holandita	pastilha	ambiente	0
K-H/PEOp6	K-holandita	pastilha	80	6
K-H/PEOp24	K-holandita	pastilha	80	24
K-H/PEOp44	K-holandita	pastilha	80	44
Mg-T/PEOsp	Mg-Todorokita	Sem prensar	ambiente	0
Mg-T/PEOp0	Mg-Todorokita	pastilha	ambiente	0
Mg-T/PEOp6	Mg-Todorokita	pastilha	80	6
Mg-T/PEOp24	Mg-Todorokita	pastilha	80	24
Mg-T/PEOp44	Mg-Todorokita	pastilha	80	44
Na-L/PEOsp	Na-Lamelar	Sem prensar	ambiente	0
Na-L/PEOp0	Na-Lamelar	pastilha	ambiente	0
Na-L/PEOp6	Na-Lamelar	pastilha	80	6
Na-L/PEOp24	Na-Lamelar	pastilha	80	24
Na-L/PEOp44	Na-Lamelar	pastilha	80	44

### **III.4 Métodos de Caracterização**

#### **III.4.1 Difractometria de Raios X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando em modo varredura com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ), gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA. Utilizou-se fenda divergente de 1,0 mm, fenda de coleta de 0,3 mm, velocidade de varredura igual a  $2^\circ$  por minuto em  $2\theta$ , e acumulação para leitura a cada 1,2 s. A calibração do ângulo de varredura ( $2\theta$ ) foi feita usando-se silício policristalino. Os difratogramas foram obtidos para as amostras na forma de pó, empregando-se um porta-amostra de vidro.

#### **III.4.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em aparelho Bomem MB-Series, no intervalo de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

As amostras foram estudadas em modo transmissão a partir da dispersão dos sólidos em Nujol utilizando-se janelas de iodeto de cério e 16 acumulações.

#### **III.4.3 Análises Térmicas**

As análises térmicas diferenciais (DTA) foram realizadas em equipamento TA Instruments 5100 mod. DTA 1600. Condições: atmosfera inerte e oxidante, com  $\sim 10 \text{ mg}$  de amostra em porta amostra de alumina, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments 500 mod. TGA 2050. Utilizou-se uma massa  $\sim 10 \text{ mg}$  de cada amostra, porta-amostra de platina, fluxo de  $\text{N}_2$  de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### **III.4.4 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial**

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de 1,5  $\mu\text{m}$ , laser de He-Ne (632,8 nm), potência de 8 mW. A faixa espectral analisada foi de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , com acumulações espectrais variando de 1 a 30.

#### **III.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JMS T-300.

As amostras na forma de pó foram espalhadas na superfície do porta-amostra de carbono previamente coberto com uma fita adesiva de carbono. Um método alternativo de preparação utilizado foi a preparação de uma suspensão de ~1,8-1,5 mg do pó em 10 mL de álcool isopropílico, que foi deixado em ultrassom por aproximadamente 30 minutos. Cerca de 4 gotas desta suspensão foi espalhada sobre a superfície de um porta-amostra de alumínio previamente aquecido, o que promoveu a evaporação do solvente.

Após a preparação, os porta-amostras foram deixados sob vácuo, seguido de recobrimento com carbono.

#### **III.4.6 Análise Elementar**

As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) foram realizadas utilizando-se aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400.

#### **III.4.7 Análise Elementar Quantitativa por ICP (“Induced coupled plasma”)**

Efetuuou-se a determinação quantitativa de alguns elementos das amostras como Fe, Cu, Mn, Na e K. As amostras foram abertas com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e em seguida foram preparadas soluções das amostras a 2 % de  $\text{HNO}_3$ .

Foram feitas as diluições necessárias para que a concentração se adequasse às curvas de calibração utilizadas.

#### **III.4.8 Determinação Superficial por BET**

As medidas de área superficial foram feitas no equipamento Flowsorb 2300, da Micrometrics Instrument Corporation, através da adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, usando para o cálculo da área a equação BET. Para a eliminação da água adsorvida, as amostras ficaram sob aquecimento a 100 °C por 30 min., no próprio equipamento.

#### **III.4.9 Medidas de Resistividade Elétrica – “Método de 4 pontas”**

Para as medidas de resistividade foram feitas em pastilhas contendo 50 mg de amostra, com espessura média de 200 µm. Somente a amostra K-H/sol-gel foi feita com uma maior massa, resultando numa espessura de ~500 µm. Utilizou-se o equipamento Cascade Microtech, modelo C4S-64, acoplado a um multímetro de marca Minipa, modelo ET-2500 e eletrômetro Keithley, modelo 617. Foram realizadas medidas variando-se o potencial aplicado: 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 e 2,5 V, medindo-se a corrente e o potencial entre os eletrodos. Após as medidas os valores foram calculados levando-se em conta a espessura das amostras.



## IV - Resultados e Discussão

### IV.1 Matriz Porosa de Óxido de Manganês 2x2 – Holandita

Foram estudados dois métodos de preparação da matriz holandita, ilustrada na figura 4. Alguns parâmetros foram analisados para um maior entendimento e otimização dos métodos descritos na literatura: o sol-gel <sup>[22,29]</sup> e o de refluxo <sup>[19]</sup>. Foram feitas também caracterizações dos produtos obtidos pelos dois métodos, o que permitiu que fossem feitas comparações de seus graus de ordenamento tanto à curta, média e à longa distância.

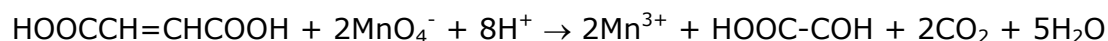


**Figura 4:** Estrutura Holandita.

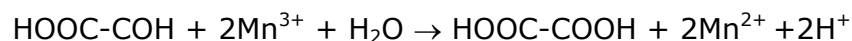
#### IV.1.1 Método Sol-Gel

O método sol-gel, conforme descrito no item III.1.1, baseou-se na reação redox do ácido fumárico (ácido (E)-2-butenodióico), conhecido agente redutor utilizado em alimentos como antioxidante, com o permanganato de potássio. De acordo com a literatura, tal redução pode não levar diretamente à obtenção do Mn(IV), sendo que dependendo das condições experimentais, as espécies Mn(II) e Mn(III) podem ser formadas. O mecanismo de oxidação do

ácido fumárico pelo  $\text{MnO}_4^-$ , descrito por Bach e colaboradores <sup>[15]</sup> pode variar de acordo com o pH do meio reacional. Em pH=4, o ácido glicoxílico e  $\text{Mn}^{3+}$  são formados de acordo com a seguinte reação:

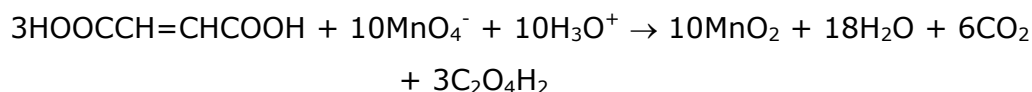


Em pH > 7, as ligações C-C não podem ser clivadas, ocorrendo a oxidação do grupamento aldeídico, levando à formação de ácido oxálico e  $\text{Mn}^{2+}$ :



Nestas condições, o  $\text{Mn}^{2+}$  não é estável, podendo ser oxidado a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MnO}_2$ , com um excesso de Mn(VII).

Com uma razão molar de  $\text{KMnO}_4/\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = 3$ , o estado de oxidação médio do manganês determinado por Bach e colaboradores foi Z=4. O mecanismo está representado na seguinte reação:



Utilizando-se tal razão molar e uma solução de  $\text{KMnO}_4$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ , Bach e colaboradores obtiveram, após tratamento térmico, a fase lamelar Birnessita.

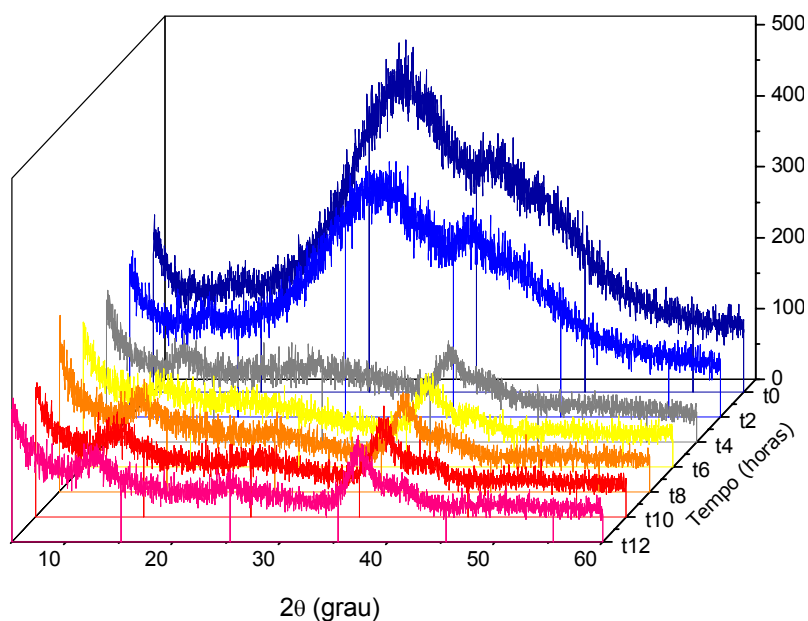
O método utilizado, descrito no item III.1.1, foi proposto por Suib, Ching e col <sup>[22]</sup>, que utilizando-se da mesma razão molar que Bach, mas partindo de uma solução mais diluída de  $\text{KMnO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), obteve-se um gel, que após tratamento térmico, levou à formação da fase de interesse, holandita ao invés da lamelar, birnessita. Tal estudo revelou a influência da concentração de potássio na formação preferencial das fases. Soluções muito diluídas levaram a formação de mistura de fase holandita e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , enquanto altas concentrações (de  $\text{K}^+$ ) levaram à obtenção da fase birnessita <sup>[22]</sup>.

#### IV.1.1.1 Estudo dos Parâmetros Experimentais da Obtenção da K-H/sol-gel

Foram estudados alguns parâmetros experimentais do procedimento descrito por Ching e colaboradores <sup>[22]</sup>: o tempo de secagem do gel, a influência da temperatura e do tempo de calcinação do xerogel na obtenção da fase holandita.

##### IV.1.1.1.1 Tempo de Secagem do Gel

O gel foi seco a 110 °C por diferentes períodos de tempo. A evolução estrutural ocorrida foi acompanhada por DRX (fig. 5), revelando que para a secagem do gel foi suficiente um período mínimo de 6 horas, sendo que tempos superiores não levaram a alterações na amostra.

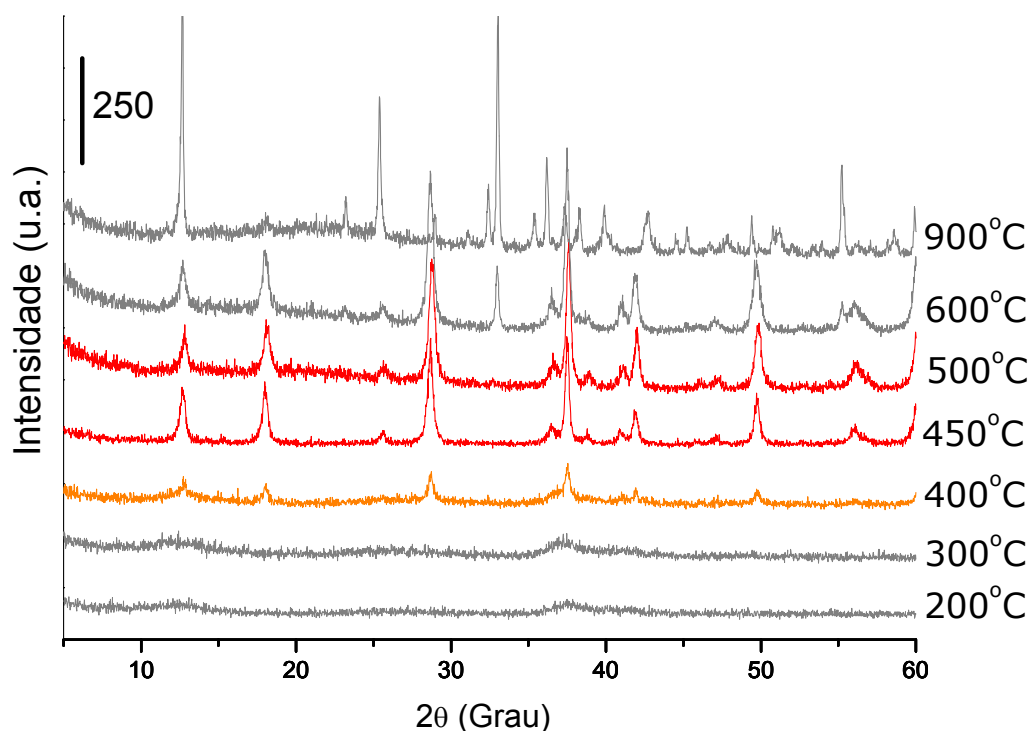


**Figura 5:** Difratogramas de raios X do gel seco a 110°C por diferentes períodos de tempo.

Os difratogramas de raios X são característicos de materiais com baixa organização à média e longa distância, caracterizados por reflexões largas.

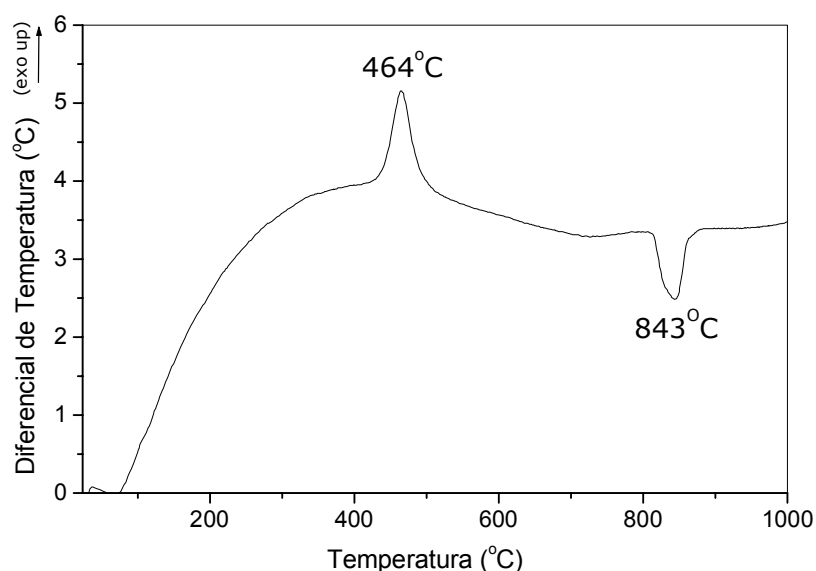
#### IV.1.1.1.2 Temperatura de Calcinação do Xerogel

A temperatura de calcinação do xerogel (seco a 110 °C por 6 h) foi estudada na faixa de 200 a 900 °C. A maior intensidade e definição dos picos do difratograma são resultantes de um maior número de planos cristalinos de uma mesma família satisfazendo a lei de Bragg, o que reflete numa maior taxa de difração do feixe de raios X para um mesmo ângulo. Os difratogramas de raios X (fig. 6) mostraram que somente a partir de 400 °C começaram a surgir os picos de reflexão referentes à fase holandita, ainda que com pequena intensidade. Nas temperaturas de 450 e 500 °C a intensidade e definição dos picos se apresentaram maiores, indicando a ocorrência da fase holandita com uma maior ordem à média e longa distância. Aumentando-se a temperatura de calcinação para 600 e 900 °C ocorreu nova mudança de fase, com o aparecimento de novos picos no DRX.



**Figura 6:** Evolução estrutural do xerogel, calcinado a diferentes temperaturas, acompanhada por difratometria de raios X.

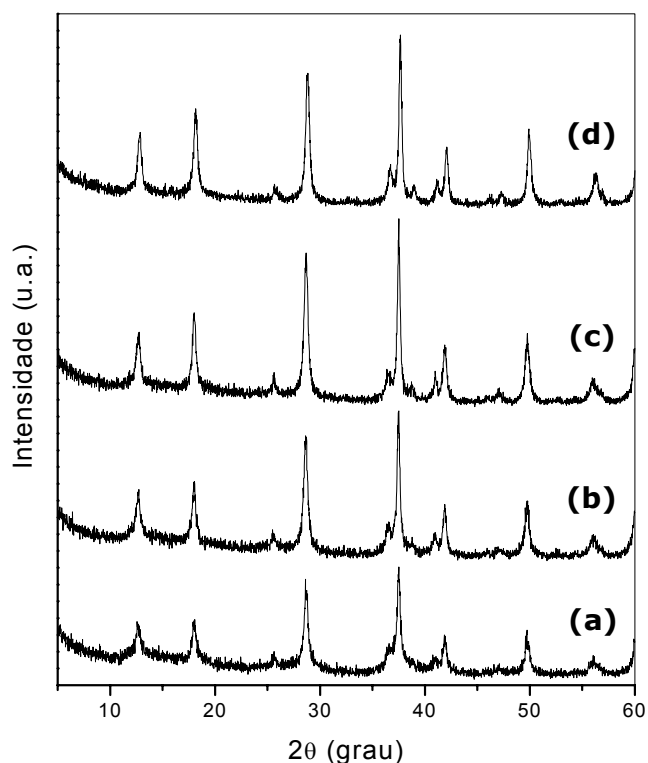
Tais resultados, referentes ao intervalo de temperatura de mudança de fase estrutural, são corroborados pela curva de DTA do xerogel (fig. 7). Esta apresenta um pico exotérmico com máximo em 464 °C, relacionado à cristalização da K-H/sol-gel, referente à formação da fase holandita. Outro evento observado no DTA é um pico endotérmico a 843 °C, que foi atribuído por Ching e colaboradores<sup>[22]</sup> como referente à conversão da fase holandita à espinélio  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , também chamada de Hausmannita. Tal transformação será melhor discutida no item IV.1.3.4 já que analisando-se o difratograma de raios X obtido para o xerogel tratado a 900 °C (fig. 6), observa-se a formação de uma mistura de fases de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (bixbita) e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannita).



**Figura 7:** Análise térmica diferencial do xerogel.

#### **IV.1.1.1.3 Tempo de Tratamento Térmico do Xerogel**

O xerogel foi calcinado a 450°C por diferentes períodos de tempo: 0,5, 1, 1,5 e 2 h, figura 8. O tratamento térmico foi acompanhado por difração de raios X, que indicou que o aumento do tempo resultou na obtenção de materiais com maior ordenamento à média e longa distância, uma vez que as intensidades dos picos do DRX aumentaram com o aumento do período de calcinação.



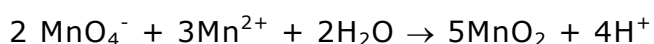
**Figura 8:** Difratogramas de raios X do xerogel calcinado por diferentes períodos de tempo: (a) 0,5 h, (b) 1,0 h, (c) 1,5 h, (d) 2,0 h.

Depois de feito o estudo dos parâmetros de síntese da K-H/sol-gel, concluiu-se que o tempo mínimo de secagem do gel é de 6 h, sendo que o xerogel obtido sofre uma mudança estrutural para a fase holandita a aproximadamente  $450^\circ\text{C}$ , como constatado pelo DTA. Já a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$  ocorre nova mudança de fase, reconhecida por novos picos de reflexão observadas no DRX. Observou-se também que o tempo necessário para a obtenção da fase com algum grau de cristalinidade é de aproximadamente 2 h, sendo que a diminuição do tempo de calcinação resulta numa menor cristalinidade do produto. As condições experimentais otimizadas para a preparação da K-Holandita pelo método sol-gel obtidas baseando-se nos dados de difração de raios X foram os seguintes: secagem do gel por 6 horas e calcinação do xerogel a  $450^\circ\text{C}$  por 2 horas.

## IV.1.2 Método de Reação em Refluxo

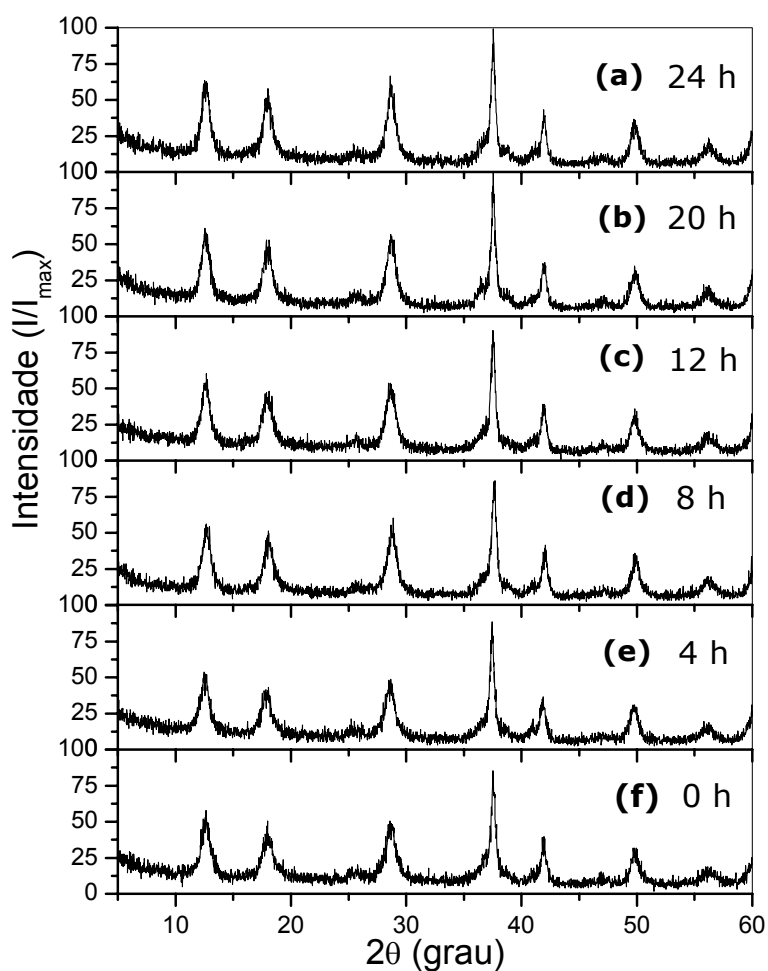
### IV.1.2.1 Evolução Estrutural durante a Reação em Refluxo

O método de refluxo, conforme descrito no item III.1.2, é baseado na reação de precipitação do  $\text{MnSO}_4$  e o  $\text{KMnO}_4$  em meio ácido. A reação pode ser representada como <sup>[78]</sup>:



Segundo Suib, O'Young e colaboradores <sup>[19]</sup>, ao se adicionar o  $\text{KMnO}_4$  ao  $\text{Mn}^{2+}$ , o  $\text{MnO}_2$  amorfo é formado, e somente após algumas horas sob tratamento térmico (à temperaturas na faixa de 60 a 100 °C em solução aquosa), forma-se a fase holandita.

Para um estudo detalhado da evolução estrutural ocorrida durante a reação, foi acompanhada a formação do produto da reação em intervalos de 4 horas pela técnica de DRX durante um período de 24 horas (fig. 9). Ao contrário do descrito na literatura, observou-se que, logo após a adição dos reagentes, houve a formação de um precipitado marrom escuro, o qual cristalizou-se com a estrutura holandita (fig. 9f). Notou-se que o aumento do tempo de refluxo da reação levou a um leve aumento da intensidade dos picos de difração, o que indica um aumento da organização estrutural à média e longa distância com o aumento do tempo de tratamento térmico.



**Figura 9:** Difrátogramas de raios X: acompanhamento da formação do precipitado em diferentes períodos de tempo de reação de refluxo: (a) 24 h, (b) 20 h, (c) 12 h, (d) 8 h, (e) 4 h, (f) 0 h.

### IV.1.3 Caracterização da K-Holandita obtida pelo Método Sol-Gel e Refluxo

#### IV.1.3.1 Determinação da Composição Elementar da K-Holandita

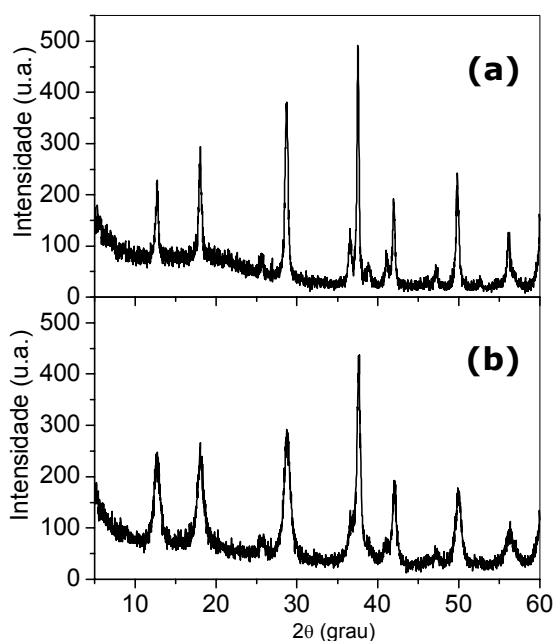
A fórmula obtida a partir das quantidades elementares determinadas por ICP e assumindo-se a proporção de Mn:O sendo 1:2, foi  $K_{2,24}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$  e  $K_{1,5}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$  para a K-H/sol-gel e K-H/refluxo respectivamente. Embora a



quantidade de K determinada se aproxime das encontradas na literatura através de outros métodos <sup>[19,22,24,25]</sup>, a quantidade de K encontrada para a K-H/refluxo indica que os canais estruturais da holandita não se encontram totalmente preenchidos somente por íons  $K^+$ , já que para tal, sua composição seria  $K_2Mn_8O_{16}$  <sup>[24,25]</sup>. Desta forma, para a K-H/sol-gel, observa-se um excesso de K, que poderia estar relacionado à presença de potássio adsorvido na superfície do sólido.

#### IV.1.3.2 Difratometria de raios X e área superficial BET

Comparando-se os difratogramas dos produtos obtidos pelos métodos de preparação da K-holandita estudados, sol-gel e refluxo, figura 10, verifica-se que ambos métodos levam a produtos com estrutura tetragonal, com grupo espacial  $I4/m$  <sup>[79]</sup>, típica de holandita sintética. Observando-se o fundo de escala dos difratogramas, pode-se dizer ainda que os produtos obtidos não possuem cristalinidade muito elevada, embora a intensidade dos picos do DRX seja dependente também da orientação dos microcristalitos no porta-amostra (efeito de textura).



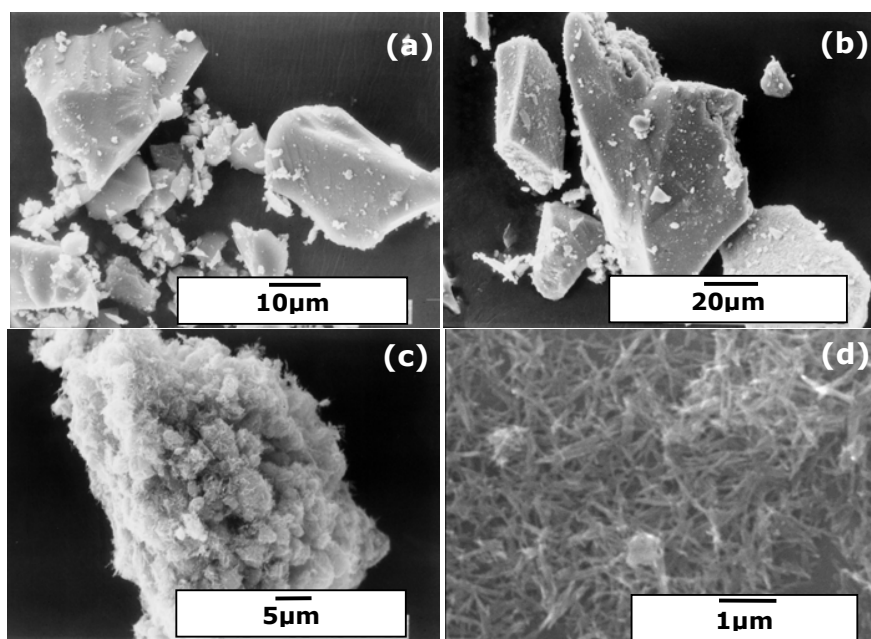
**Figura 10:** Difratomogramas de raios X da K-holandita formada pelo (a) método sol-gel e pelo (b) método de refluxo (situação otimizada).

Quanto à organização estrutural à média e longa distância, observam-se algumas diferenças entre os produtos obtidos pelos dois métodos. O método sol-gel leva à obtenção de um difratograma com picos de menor largura a meia altura e com uma maior definição, indicando a sua maior organização. De acordo com a equação de Scherrer, a qual relaciona a largura a meia altura dos picos do difratograma com tamanho das partículas <sup>[80,81]</sup>, o método de refluxo leva a obtenção de um material com menor tamanho de partículas, o que sugere uma maior área superficial. De fato, a área superficial BET determinada para a K-H/refluxo foi de 49,33 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e para a K-H/sol-gel foi de 44,69 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Adicionalmente, no DRX da K-H/sol-gel, podemos observar um halo discreto na região de 5 a 30° em 2θ, que pode estar sugerindo vestígios do xerogel, precursor não cristalino da K-H/sol-gel.

#### **IV.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Apesar das amostras obtidas pelos dois diferentes métodos terem o mesmo arranjo cristalino, as micrografias eletrônicas de varredura revelam que cada método leva à formação de partículas com morfologias e tamanhos totalmente diferenciadas.

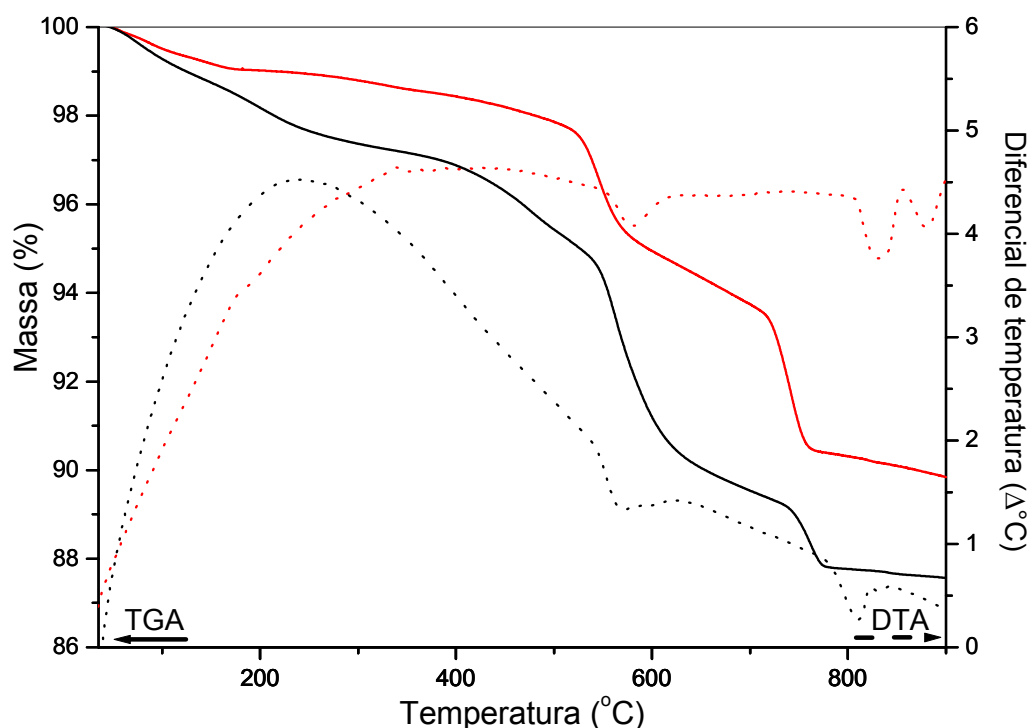
O método de sol-gel, no qual a K-Holandita é obtida através da calcinação do xerogel (transformação no estado sólido), demonstra poucas mudanças microestruturais entre a K-H/sol-gel (fig. 11b) e seu precursor, o xerogel (fig. 11a). Ambos apresentam partículas na forma de blocos de superfície relativamente lisa, sendo suas dimensões dependentes do modo com que o material foi triturado. Para a K-H/refluxo, obtida através da reação de precipitação (em solução), observamos uma morfologia composta por aglomerados de agulhas, típica de materiais do tipo holandita<sup>[19]</sup>, figura 11 (c) e (d).



**Figura 11:** Micrografias eletrônicas de varredura dos produtos do método sol-gel: (a) xerogel (1.500x), (b) da K-hollandita (750x) e a K-hollandita obtida pelo método de refluxo com aumentos de (c) 2.000x e (d) 15.000x.

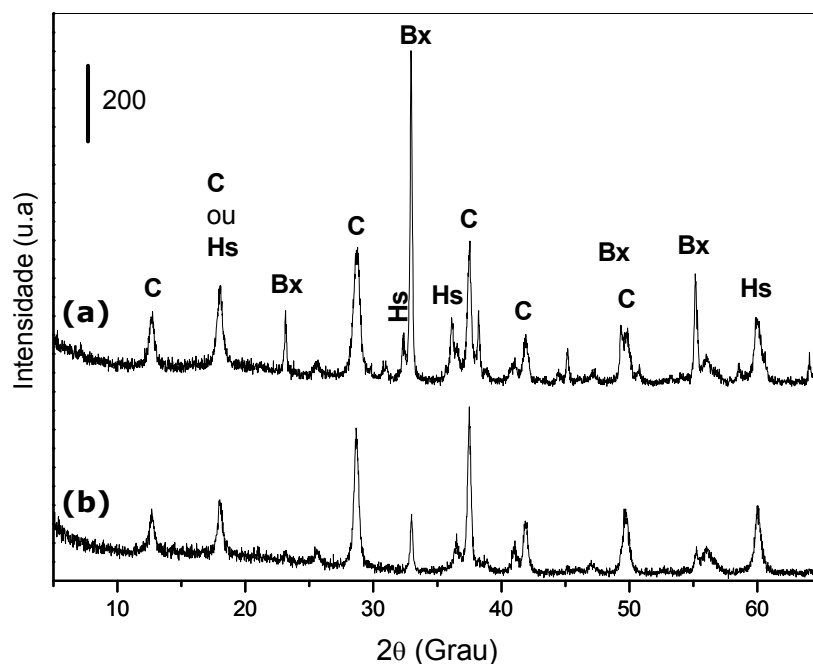
#### IV.1.3.4 Comportamento Térmico da K-Hollandita

Quanto ao comportamento térmico, a K-H/refluxo apresenta uma maior perda de massa no intervalo de temperatura ambiente até 200 °C em relação à K-H/sol-gel (cerca de ~3%). Esta perda é referente a uma maior quantidade de água presente na K-H/refluxo, uma vez que a K-H/sol-gel passa por um tratamento a 450 °C por 2 h, o que diminui o seu teor de água. As perdas de massa, entre 570 a 610 °C e 750 a 790 °C, são descritas na literatura<sup>[19]</sup>. São referentes, respectivamente, à transformação da K-hollandita a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (também conhecida como Bixbita) e à transformação de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmanita).



**Figura 12:** Curvas de análise termogravimétrica e diferencial das amostras (—) K-H/sol-gel e (—) K-H/refluxo.

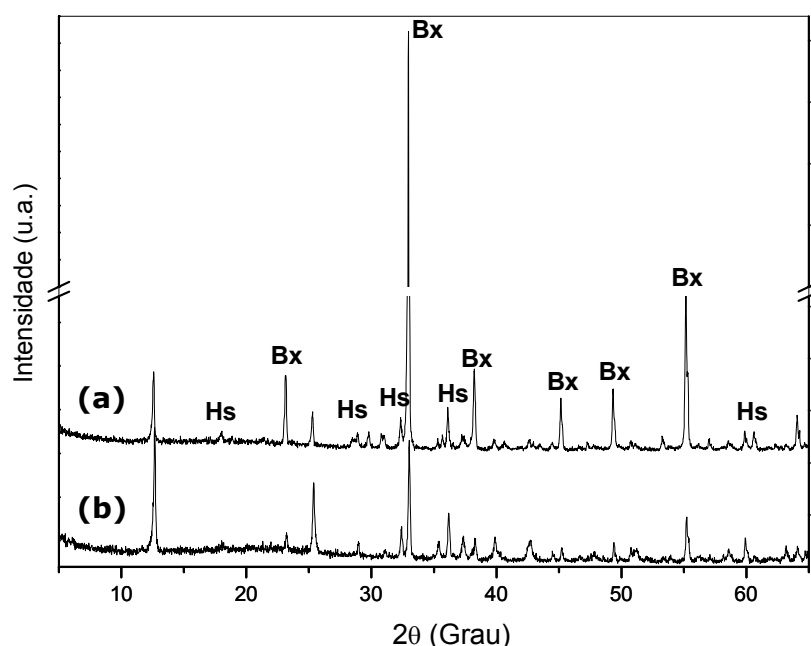
Para uma confirmação das fases obtidas após as perdas de massa, foram feitos dois tratamentos térmicos nas amostras K-H/sol-gel e K-H/refluxo a 600 e a 900 °C por 2 h. Para ambas amostras, o tratamento térmico a 600 °C resultou numa mistura de fases holandita e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (fig. 13). No caso da K-H/sol-gel, a relação de intensidades entre os picos de reflexão referentes à holandita e o pico de reflexão principal do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  em  $2,7 \text{ \AA}$  ( $32,9^\circ$  em  $2\theta$ ), indica, ainda, a predominância da fase holandita, uma vez que os picos referentes ao  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  são pouco intensos. Por outro lado, no caso da K-H/refluxo, o pico referente ao  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  é mais intenso em relação aos picos da holandita. Tal comportamento indica que a transformação da fase holandita em  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  na K-H/refluxo, embora ainda incompleta, ocorre em maior quantidade em relação à K-H/sol-gel, à temperatura de 600°C. O presente fato nos parece interessante, dado que os sólidos possuem a mesma estrutura. Aparentemente a cinética da transformação holandita  $\rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  é sensível à morfologia das amostras.



**Figura 13:** Difratogramas de raios X das amostras (a) K-H/refluxo e (b) K-H/sol-gel tratadas a 600°C por 2h, onde **C** representa os picos de reflexão referentes à fase K-holandita (Criptomelano), **Hs** à fase Hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) e **Bx** à fase Bixbita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )

Após o tratamento a 900 °C, a presença da fase bixbita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) é predominante na K-H/refluxo e embora também presente majoritariamente na K-H/sol-gel, nota-se nesta última, a presença de picos de reflexão característicos da fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmanita), figura 14.

Os tratamentos térmicos a 600 e 900 °C foram feitos em forno sob atmosfera de ar (estático), enquanto os experimentos de TGA e DTA foram feitos sob fluxo de argônio. Em presença de oxigênio, os eventos de evolução de oxigênio, isto é, redução do manganês, ocorrem de modo mais demorado do que em atmosfera inerte, justamente pela presença do oxigênio. Tendo em vista esta diferença de comportamento frente à atmosfera, pode-se explicar as divergências encontradas nas transformações incompletas, observadas nos difratogramas de raios X, e as indicadas pelas perdas de massa no TGA e pelos eventos endotérmicos no DTA, em temperaturas próximas de 600 e 900 °C.

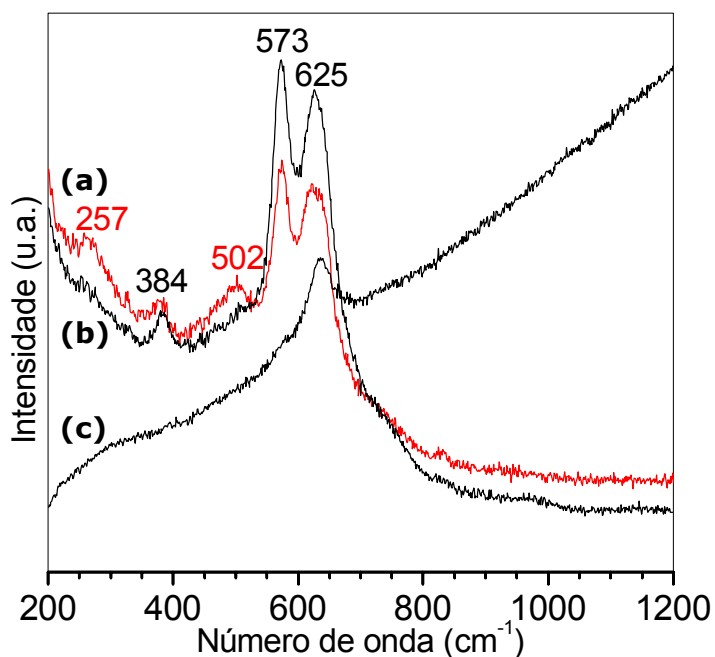


**Figura 14:** Difrátogramas de raios X das amostras (a) K-H/refluxo e (b) K-H/sol-gel tratadas a 900°C por 2h, onde **Hs** representa os picos de reflexão referentes à fase Hausmanita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e **Bx** à fase bixbita (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### IV.1.3.5 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

A espectroscopia Raman com resolução espacial permite a obtenção de espectros em diferentes regiões da amostra. Tal facilidade permite avaliar a homogeneidade das amostras com resolução micrométrica. Técnicas como DRX ou IV, por não possuírem tal resolução espacial, podem não detectar não homogeneidades sutis nas amostras.

Nos espectros Raman, obtidos para as amostras de K-holandita, as duas bandas mais intensas observadas estão centradas em 573 e 625 cm<sup>-1</sup>, figura 15. Observou-se para o método de refluxo dois padrões de espectros Raman, figura 15 (b) e (c), obtidos em diferentes regiões da amostra, o que sugere a presença de uma mistura de fases.



**Figura 15:** Espectro Raman da K-holandita obtida pelo método: (a) sol-gel (b) refluxo região 1 e (c) refluxo região 2.

Existem estudos de espectroscopia Raman reportados na literatura<sup>[82-86]</sup> sobre alguns tipos de óxido de manganês. Tendo em vista a vasta quantidade de fases existentes, e sua sensibilidade ao feixe de laser utilizado na técnica, observam-se algumas controvérsias ou inconclusões na literatura, que dificultam a interpretação dos espectros. Buciuman e colaboradores<sup>[82]</sup>, por exemplo, reportaram três principais bandas em 510, 575 e 633-640 cm<sup>-1</sup> para a fase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (pirolusita). A banda em 580 cm<sup>-1</sup> foi atribuída às vibrações Mn-O de rede e a banda em 630 cm<sup>-1</sup> foi atribuída à formação de uma nova fase com o aumento da potencia do laser incidente (50 mW), identificada como  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estrutura hausmannita distorcida), cujo deslocamento no número de onda se deve à diferentes taxas de Mn(II)/Mn(III)<sup>[82,83]</sup>.

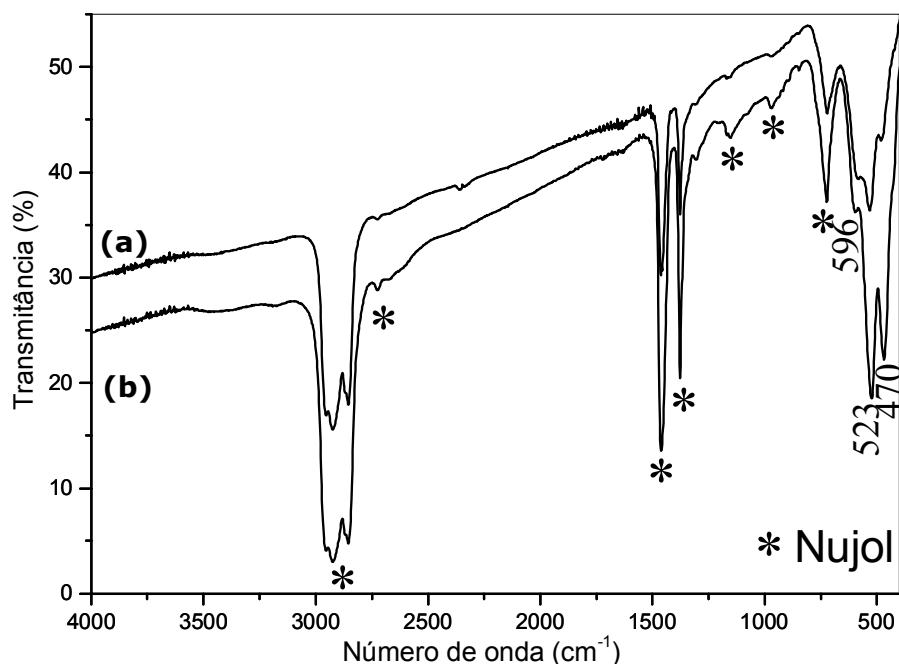
A banda observada no espectro da figura 15, em 573 cm<sup>-1</sup>, pode então ser atribuída a vibrações Mn-O de rede, enquanto a banda em 625

$\text{cm}^{-1}$  pode estar sendo causada pela incidência do laser e conseqüente mudança de estado de oxidação do manganês como sugerido nas referencias 19 e 20. Outra hipótese para o aparecimento desta última banda mencionada pode ser o desdobramento da banda referente às vibrações Mn-O, atribuído a distorções dos octaedros de  $\text{MnO}_6$ , constituintes da estrutura.

#### **IV.1.3.6 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier**

A organização estrutural à curta distância dos compostos K-holandita, obtidos pelos métodos sol-gel e refluxo, foi investigada pela técnica de infra-vermelho com transformada de Fourier. Os espectros IV dos compostos obtidos pelos dois métodos, representados na figura 16, apresentam modos de vibração do  $\text{MnO}_6$  na região de 600 a 400  $\text{cm}^{-1}$  [84]. Observando-se tal região, constatamos que também à curta distância encontramos diferenças entre os compostos obtidos pelos dois métodos. As bandas vibracionais da K-holandita obtida pelo método de refluxo são mais estreitas e mais bem definidas, indicando que este composto apresenta uma maior organização, à curta distância, apesar de possuir um menor ordenamento à média e longa distância, como constatamos pela técnica de DRX. Observa-se ainda uma absorção na região de 4000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  na forma de uma linha-base inclinada em ambos compostos. A absorção nessa região confirma a característica semicondutora do material [27], que apresenta um *band gap*, tendo absorções eletrônicas em uma ampla região do espectro, que se estendem até esta região no infravermelho.





**Figura 16:** Espectros IV da: (a) K-H/sol-gel e (b) K-H/refluxo, onde \* são bandas referentes ao nujol.

#### IV.1.4 Cu- e Fe-Holandita

Como mencionado anteriormente, a K-holandita possui no interior de seus canais, além de moléculas de água, os íons  $K^+$ , responsáveis por estabilizar as cargas negativas estruturais da matriz, geradas por defeitos ou valência mista do manganês. A mobilidade dos íons  $K^+$  permite a sua troca por outros cátions, como descrito na literatura <sup>[19,21,22]</sup>. A reação de troca iônica de interesse foi substituir o  $K^+$  presente na K-holandita por íons  $Cu^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , tendo em vista que tais cátions poderiam, eventualmente, propiciar a polimerização “in situ” de monômeros tais como, o pirrol e a anilina, através de reações redox. Para a obtenção de tais compostos de estrutura holandita contendo  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no seu interior, foram utilizados dois diferentes métodos.

O primeiro método, descrito no item III.1.1.1, consistiu na troca iônica do  $K^+$  da K-holandita obtida através da reação sol-gel. Para tal, a K-H/sol-gel foi deixada sob agitação em solução do cátion desejado.

O outro método utilizado, descrito no item III.1.2.2, visou a obtenção da holandita já contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Para tal, foi feita uma adaptação da reação de refluxo utilizada na obtenção da K-H/refluxo, na qual adicionou-se aos reagentes da reação de refluxo (item III.1.2), uma solução do cátion de interesse, na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **IV.1.4.1 Caracterização da Cu-Holandita**

A Cu-holandita formada a partir dos dois métodos foi caracterizada, avaliando-se a manutenção da estrutura holandita e a quantidade de íons cobre presente.

##### **IV.1.4.1.1 Determinação elementar da Cu-Holandita**

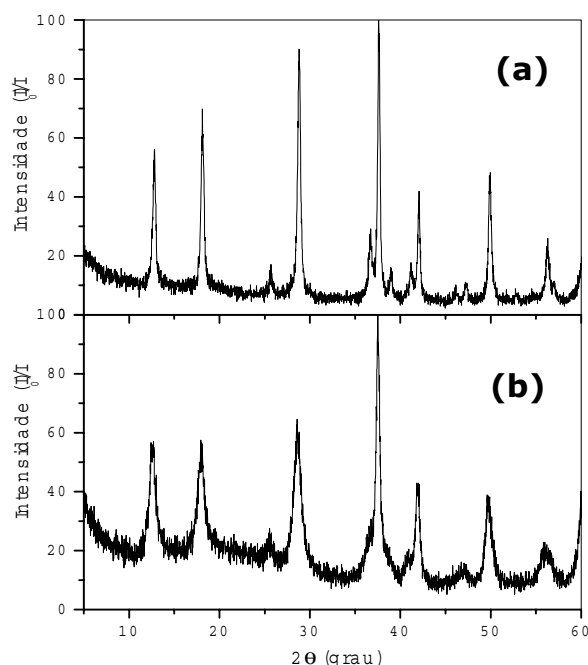
As quantidades de K, Cu e Mn foram determinadas por ICP. A tabela IV.1 mostra a razão da quantidade em moles de átomos, de  $\text{K}^+$  e de  $\text{Cu}^{2+}$  em relação ao manganês para cada método utilizado. No caso dos materiais resultantes do método sol-gel a quantidade inicial de  $\text{K}^+$ , existente antes e depois da troca com  $\text{Cu}^{2+}$ , pode ser comparada, pois a reação de troca-iônica é feita, na seqüência, a partir da K-holandita pronta. No caso da K-H/refluxo e da Cu-H/refluxo, a comparação pode apenas ser ilustrativa, pois são sínteses paralelas. O método sol-gel resulta em uma K-holandita com excesso de  $\text{K}^+$  e após a troca-iônica, esta quantidade diminui, embora não se alcance sua troca completa por  $\text{Cu}^{2+}$ . Por outro lado, em relação aos produtos do método de refluxo, nota-se que a quantidade de  $\text{K}^+$  na K-H/refluxo e na Cu-H/refluxo são muito próximas. As quantidades de  $\text{K}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  na Cu-holandita obtida por ambos métodos são semelhantes, revelando uma coerência entre os produtos dos dois métodos. As fórmulas sugeridas a partir das quantidades de Cu, K e Mn determinadas, são  $[\text{K}_{1,29}, \text{Cu}_{0,33}]\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{K}_{1,38}, \text{Cu}_{0,42}]\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  para a Cu/H/sol-gel e Cu-H/refluxo respectivamente, assumindo-se a proporção de Mn:O sendo 1:2.

**Tabela IV.1:** Razão das quantidades (em mol) de K e Cu em relação à quantidade de Mn para os compostos obtidos do método sol-gel e refluxo.

Método	Composto	K/Mn	Cu/Mn
Sol-Gel	K-Holandita	0,280	0
	Cu-Holandita	0,161	0,041
Refluxo	K-Holandita	0,188	0
	Cu-Holandita	0,173	0,053

#### IV.1.4.1.2 Difratometria de Raios X

Observou-se que a estrutura holandita foi mantida após ambas reações, embora a Cu-H/refluxo possua uma menor cristalinidade em relação à Cu-H/sol-gel, considerando a pequena amorfização observada através de um halo no difratograma, além da maior largura a meia altura de suas reflexões (figura 17). Tal diferença de largura a meia altura, assim como a definição e intensidade dos picos, é referente a diferenças na cristalinidade e tamanho dos microcristalitos resultantes de cada método.

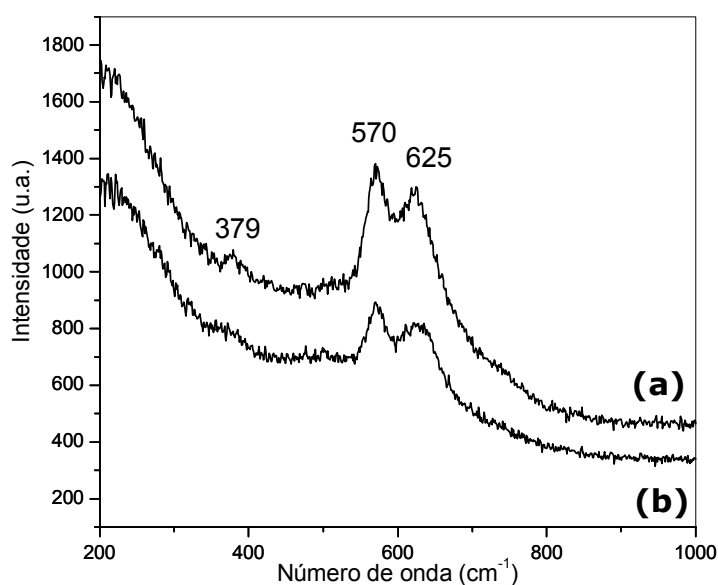


**Figura 17:** Difratomogramas de raios X da: (a) Cu-H/sol-gel e (b) Cu-H/refluxo.

Desse modo, o material obtido da reação de troca iônica a partir da K-holandita formada via sol-gel, possui microcristalitos maiores e com uma maior organização estrutural à média e longa distância quando comparado à Cu-holandita obtida diretamente pelo refluxo.

#### IV.1.4.1.3 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

Os espectros Raman da Cu-H/refluxo e Cu-H/sol-gel (fig. 18) possuem bandas em 570 e 625  $\text{cm}^{-1}$ , também encontradas na K-holandita, o que indica a manutenção do perfil espectral da matriz holandita mesmo com a presença de Cu. Neste caso, não foram observados dois padrões espectrais para a Cu-H/refluxo, como no caso da K-H/refluxo, sugerindo uma maior homogeneidade das amostras



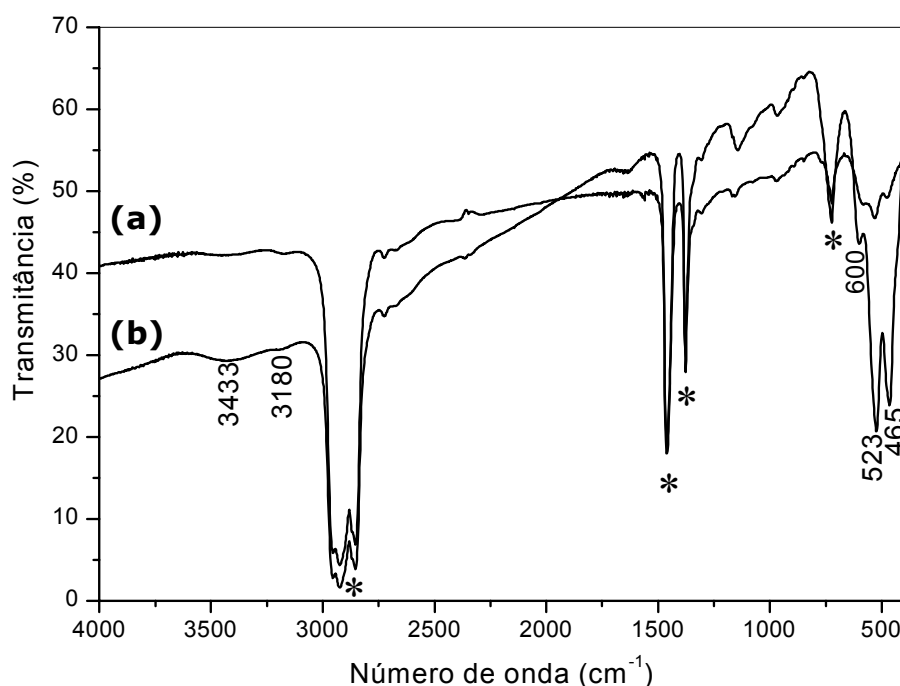
**Figura 18:** Espectros Raman da: (a) Cu-H/refluxo e (b) Cu-H/sol-gel.

#### IV.1.4.1.4 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

As principais diferenças observadas nos espectros IV de ambas Cu-holanditas (fig. 19) se encontram na região de 700 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , cujas bandas

são resultantes de vibrações M-O. Tais bandas para o produto de refluxo, mais uma vez possuem uma melhor definição e maior intensidade relativa, indicando uma maior organização das ligações M-O neste composto do que na Cu-H/sol-gel, assim como ocorre para as K-holanditas.

Ambas amostras, Cu-H/sol-gel e Cu-H/refluxo, foram secas via tratamento térmico para a eliminação da água adsorvida superficialmente. Todavia, observa-se a presença das bandas fracas de água no espectro da Cu-H/refluxo em  $3433$  e  $3180\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas a estiramentos O-H referentes a moléculas de água presentes no interior dos canais ou adsorvidas e grupamentos OH ligados a íons Mn, respectivamente. Nota-se também a presença da banda de deformação H-O-H, indicando novamente a presença de moléculas de água. Tais bandas referentes a estiramentos O-H são menos intensas no espectro da Cu-H/sol-gel, sendo que a banda de deformação H-O-H não é observada, indicando uma pequena ou nenhuma presença de moléculas de água adsorvidas na superfície.

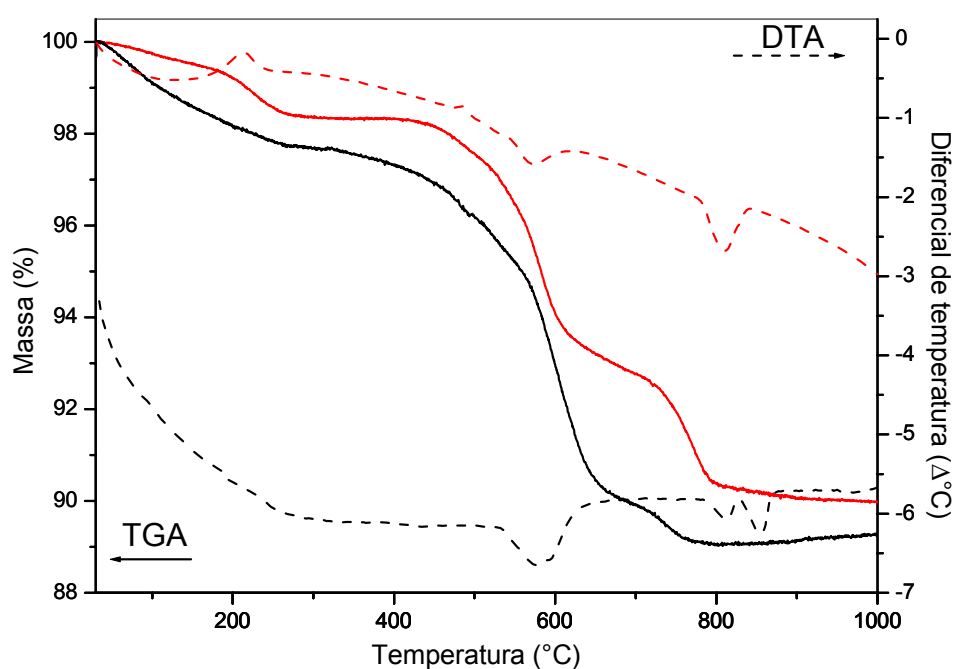


**Figura 19:** Espectros IV da (a) Cu-H/sol-gel e (b) Cu-H/refluxo, onde as bandas marcadas com (\*) são referentes ao Nujol.

#### IV.1.4.1.5 Comportamento Térmico da Cu-Holandita

A análise termogravimétrica da Cu-H/sol-gel, figura 20, indica uma pequena perda de massa de 0,8 % até 196 °C seguida de uma perda bem definida de 1 % até 265 °C, que podem ser atribuídas às perdas de água adsorvida superficial e internamente aos canais respectivamente, totalizando menos de 2 % da massa total. Para a Cu-H/refluxo, a perda de massa de ~2,5%, referente à água, se dá na forma de uma curva pouco definida, no intervalo de temperatura de 30 a ~250 °C.

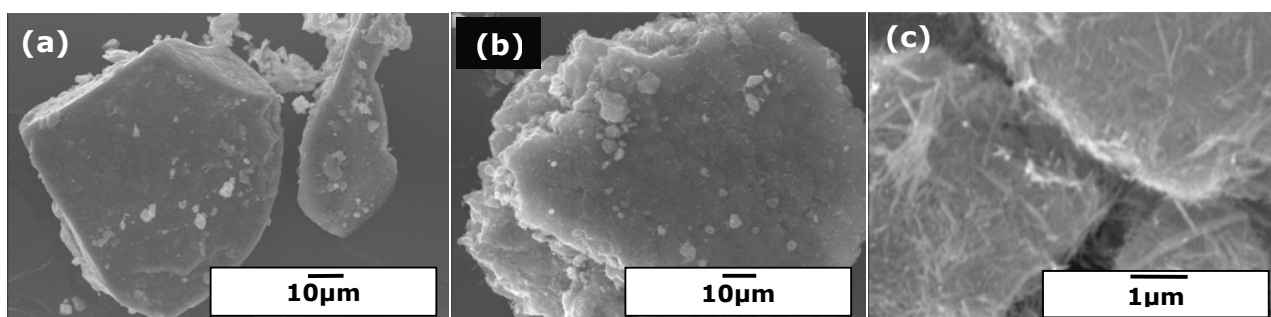
Tais diferenças nas curvas de perda de massa concordam com os espectros de IV observados para as mesmas amostras, nos quais revela-se uma maior quantidade de moléculas de água adsorvidas tanto superficial quanto interna aos canais da Cu-H/refluxo.



**Figura 20:** Curvas de análise termogravimétrica e diferencial das amostras ( — ) Cu- H/sol-gel e ( — ) Cu-H/refluxo.

#### IV.1.4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A micrografia eletrônica de varredura da Cu-H/sol-gel, figura 21 (a), indica poucas mudanças estruturais após a reação de troca iônica feita a partir da K-H/sol-gel. Permanece uma superfície aparentemente lisa. A Cu-H/refluxo, observada nas micrografias das figuras 21 (b) e (c), assim como a K-H/refluxo, possuem partículas com morfologia na forma de agulhas recobrendo a superfície.



**Figura 21:** Microscopia eletrônica de varredura da (a) Cu-H/sol-gel (1.000x), (b) Cu-H/refluxo (1.000x) e (c) Cu-H/refluxo (15.000x).

#### IV.1.4.2 Caracterização da Fe-Holandita

As reações de obtenção da Fe-holandita foram realizadas através de dois métodos, como mencionado anteriormente. Foram avaliados, assim como no caso da Cu-holandita, a quantidade de íons Fe incorporados e o efeito do processo de incorporação do Fe na estrutura.

##### IV.1.4.2.1 Determinação da Composição Elementar da Fe-Holandita

As quantidades de íons ferro e potássio determinadas por ICP para as Fe-holanditas obtidas por ambos métodos, sol-gel e refluxo, encontram-se na tabela IV.2. A quantidade de  $K^+$  determinada para a Fe-H/sol-gel e para a Cu-H/sol-gel são muito próximas. Vale lembrar que ambas foram obtidas pelo

mesmo método. Por outro lado, a quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  determinada, ao contrário do esperado, excede a proporção de troca 3:1 com o  $\text{K}^+$ , aproximando-se da proporção 1:1. Nota-se ainda que a quantidade de  $\text{K}^+$  determinada para a Fe-H/refluxo é praticamente metade da determinada para sua similar (Fe-H/sol-gel), enquanto que a quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  é o dobro.

As fórmulas sugeridas a partir das quantidades de Fe, K e Mn determinadas, são  $[\text{K}_{1,34}, \text{Fe}_{0,94}]\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{K}_{0,79}, \text{Fe}_{1,70}]\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  para a Fe/H/sol-gel e Fe-H/refluxo respectivamente, assumindo-se a proporção de Mn:O como 1:2.

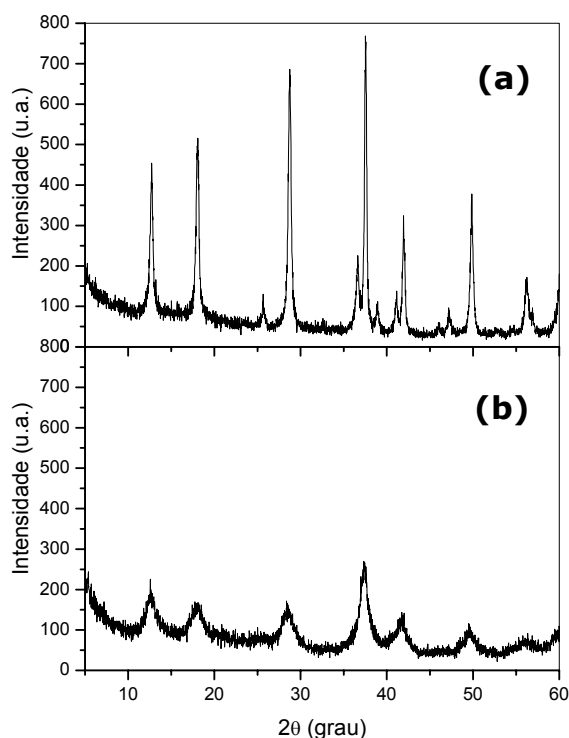
**Tabela IV.2:** Razão das quantidades de K e Fe em relação à quantidade de Mn para os compostos obtidos pelo método sol-gel e refluxo.

Método	Composto	K/Mn	Fe/Mn
Sol-Gel	K-Holandita	0,280	0
	Fe-Holandita	0,163	0,117
Refluxo	K-Holandita	0,188	0
	Fe-Holandita	0,099	0,212

#### IV.1.4.2.2 Difractometria de Raios X

Na reação de troca-iônica com o  $\text{Fe}^{3+}$  a partir da K-H/sol-gel, a estrutura da K-holandita foi mantida com uma boa organização estrutural à média e longa distância, como demonstra seu difratograma, figura 22a. No caso da Fe-holandita obtida pelo método de refluxo, acompanhando a maior quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra, houve também a diminuição da cristalinidade da holandita. O difratograma de raios X, figura 22b, revela a formação de um composto com baixa cristalinidade e organização a média e longa distância, tendo em vista uma importante diminuição da intensidade e definição dos picos.

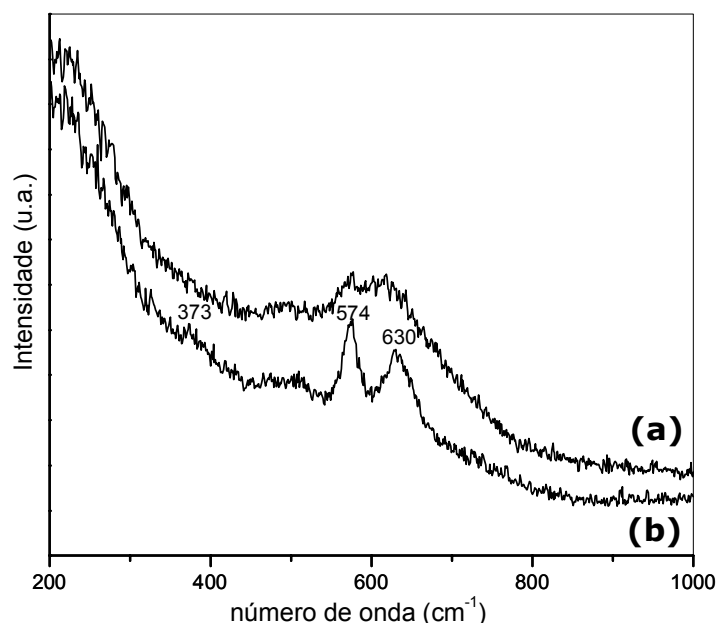




**Figura 22:** Difrátogramas de raios X da: (a) Fe-H/sol-gel e (b) Fe-H/refluxo.

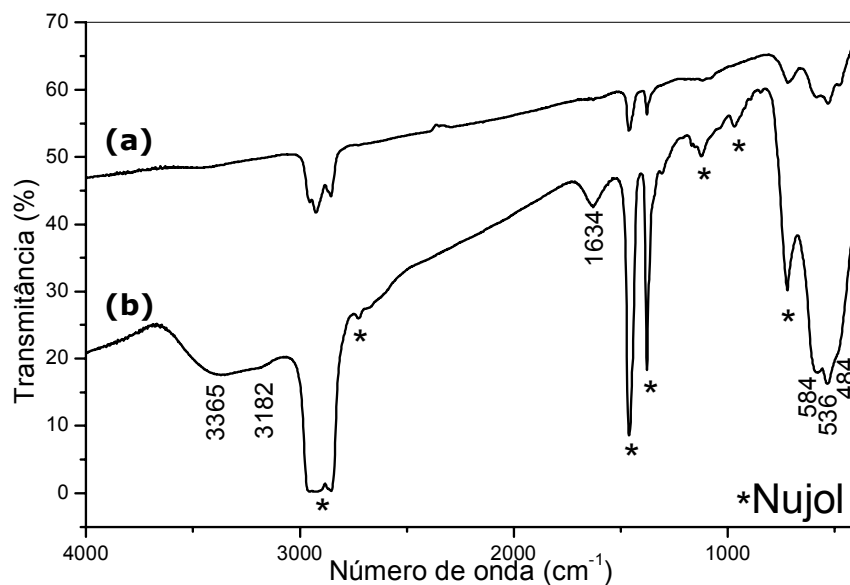
#### **IV.1.4.2.3 Espectroscopias Raman com Resolução Espacial e Infravermelho com Transformada de Fourier**

A desorganização estrutural para as amostras contendo Ferro pode também ser observada nos espectros Raman e IV destes compostos, figuras 23 e 24. Observa-se uma baixa definição nas bandas referentes aos estiramentos Mn-O da Fe-H/refluxo. O alargamento destas bandas, assim como a diminuição de sua intensidade, pode ser atribuído à diminuição da ordem à curta distância, resultante, provavelmente, de distorções nos arranjos octaédricos de  $\text{MnO}_6$  que compõe sua estrutura.



**Figura 23:** Espectros Raman da: (a) Fe-H/refluxo e (b) Fe-H/sol-gel.

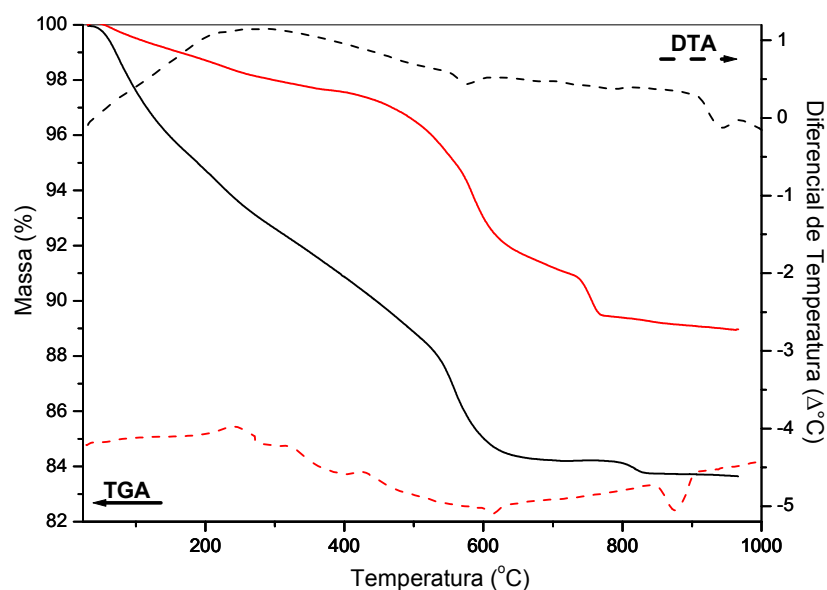
No espectro IV da Fe-H/refluxo (fig. 24b), observa-se bandas intensas referentes a estiramentos O-H em  $3365$  e  $3180\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente às moléculas de água localizadas nos canais ou adsorvidas e grupos OH. A banda em  $1633\text{ cm}^{-1}$  é referente à deformação H-O-H. Tais bandas podem ser associadas às moléculas de água de hidratação do  $\text{Fe}^{3+}$ , que durante a formação da estrutura, podem estar influenciando na sua baixa organização a média e longa distância, observada no DRX. Do mesmo modo que observado para a Cu-H/sol-gel, há uma menor evidência da presença de moléculas de água para a Fe-H/sol-gel. As bandas de absorção das vibrações M-O, na região  $<700\text{ cm}^{-1}$ , diferentemente das outras amostras obtidas por refluxo (K-H/refluxo e Cu-H/refluxo), indicam, dado suas baixas definições, uma igualmente baixa organização à curta distância. Esta desorganização tanto à curta, média, quanto longa distância, na presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , evidencia o efeito dos cátions na formação estrutural da holandita.



**Figura 24:** Espectros IV da: (a) Fe-H/sol-gel e (b) Fe-H/refluxo.

#### IV.1.4.2.4 Comportamento Térmico da Fe-holandita

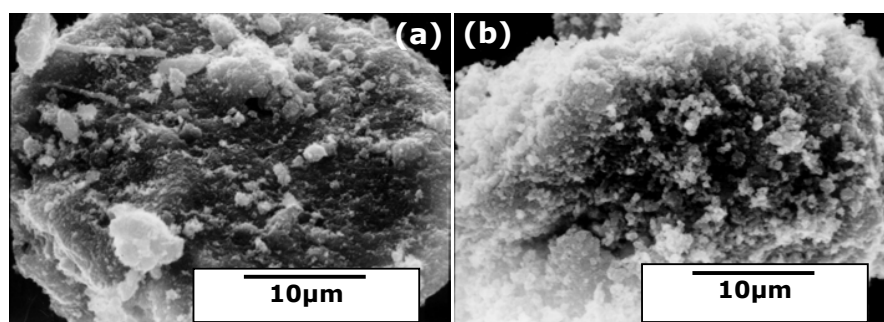
Como pode ser observado pela curva de análise termogravimétrica da Fe-H/refluxo (figura 25), existe uma grande perda de massa no intervalo de ~50 até 230 °C, que pode ser referente a perdas de água e, que continua até 530 °C. A perda neste intervalo é de cerca de 12 % de massa, enquanto que para a Fe-H/sol-gel, no mesmo intervalo de temperatura, há uma perda de apenas 3 %. Tal diferença nesses comportamentos térmicos pode estar relacionada tanto com a quantidade presente de água nas amostras quanto com a estabilidade térmica de cada material obtido pelos diferentes métodos, dado que, como já mencionado, os métodos utilizados levaram a obtenção de Fe-holanditas de estruturas com diferentes graus de organização estrutural.



**Figura 25:** Curvas de análise termogravimétrica e diferencial das amostras ( — ) Fe- H/sol-gel e ( — ) Fe-H/refluxo.

#### IV.1.4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias eletrônicas de varredura das Fe-H/sol-gel (fig. 26a) e Fe-H/refluxo (fig. 26b) mostraram diferenças microestruturais resultantes dos métodos. A Fe-H/sol-gel apresenta partículas com superfície rugosa enquanto a Fe-H/refluxo é composta por aglomerados de partículas esféricas e textura porosa.



**Figura 26:** Microscopia eletrônica de varredura do (a) Fe-H/sol-gel e (b) Fe-H/refluxo, ambos com aumento de 3.500x.

## **IV.2 Matrizes Lamelares de Óxido de Manganês – Birnessita e Buserita**

### **IV.2.1 Na-birnessita**

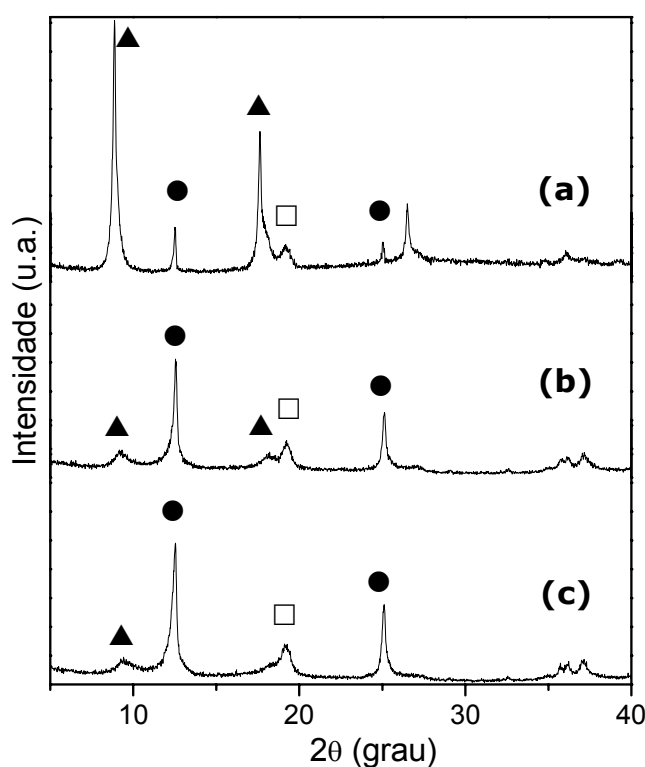
A obtenção da estrutura todorokita 3x3 é feita comumente a partir da matriz lamelar de óxido de manganês, birnessita. Deste modo, foi feito um breve estudo sobre as matrizes lamelares de óxido de manganês, visando o interesse na obtenção das matrizes porosas de óxido de manganês de estrutura 3x3.

A literatura descreve vários métodos de preparação da birnessita lamelar [1,12,14,87,88], sendo a maioria baseados em um processo de precipitação envolvendo a oxidação de  $\text{Mn}^{2+}$  por agentes oxidantes como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e/ou a redução de  $\text{MnO}_4^-$  em meio básico ou fracamente ácido. Desse modo, a síntese da birnessita envolve três passos: a formação de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , a oxidação do  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  a uma suspensão de  $\text{MnO}_x$ , seguido do envelhecimento do  $\text{MnO}_x$ , levando à formação da estrutura birnessita [89].

#### **IV.2.1.1 Difratometria de Raios X**

Foram feitos tratamentos de secagem na Na-Birnessita obtida para o acompanhamento de sua evolução estrutural. Primeiramente, foi feito DRX da amostra úmida, figura 27 (a), que revelou uma mistura de fases buserita e birnessita. Esta mistura pode ser observada pela presença dos picos de reflexão em 10,1 e 5 Å, referentes aos planos (001) e (002) da fase buserita e em 7,1 e 3,6 Å, referentes aos planos (001) e (002) da fase birnessita. A presença de picos referentes à fase buserita pode ser devido ao efeito da adição de  $\text{Mg}^{2+}$  na síntese da Na-birnessita. A adição inicial de  $\text{Mg}^{2+}$  facilita a oxidação de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  que leva a formação da birnessita e aumenta sua estabilidade térmica, embora também diminua sua velocidade de cristalização [14]. Desse modo, há uma maior retenção de moléculas de água no espaço interlamelar, aumentando sua distância para 10 Å.

Para a avaliação dos efeitos na estrutura obtida após a secagem, foram feitos dois tratamentos: secagem à temperatura e pressão ambiente (figura 27b) e secagem a vácuo (figura 27c). Os picos referentes somente a birnessita encontram-se em 7,1 e 3,6 Å. Em ambos os casos houve a diminuição da quantidade de água presente, sendo possível observar-se que os picos em 10,1 e 5,0 Å têm sua intensidade diminuída e sua posição deslocada, embora não desapareçam, como poderia ser esperado. Além dos picos da buserita, observa-se um pico em 4,6 Å, que pode ser atribuído à presença da fase feitknechita ( $\beta$ -MnOOH) [12,14].



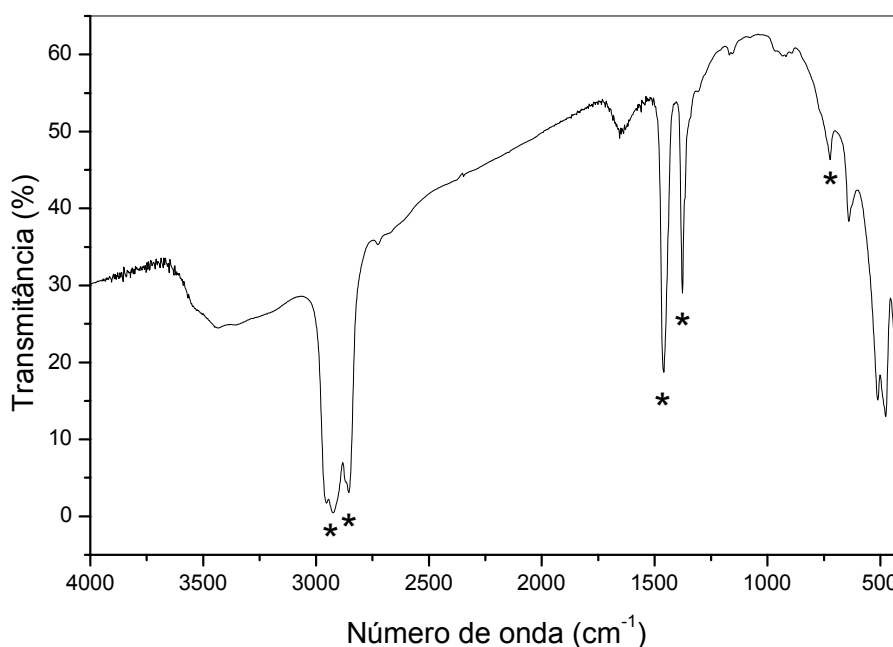
**Figura 27:** Difrátograma de raios X da Na-Birnessita: (a) úmida, (b) seca a temperatura e pressão ambiente e (c) seca a vácuo. (Legenda: ● = Birnessita, □ = Feitknechita e ▲ = buserita)

No estudo feito por Luo e colaboradores [7,89] observou-se que a cristalização da birnessita ocorre em 3 estágios: indução, cristalização rápida e o estado estacionário. Tal processo é acompanhado por transformações de uma pré-fase I (fase relacionada à hausmanita –  $\gamma$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e a fase feitknechita

em birnessita. Segundo este estudo, a pré-fase I, seguida da fase feitknechita desaparecem com o tempo, e a cristalinidade da birnessita aumenta até atingir o estado estacionário, indicando, portanto, a feitknechita como fase intermediária na obtenção da birnessita.

#### IV.2.1.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

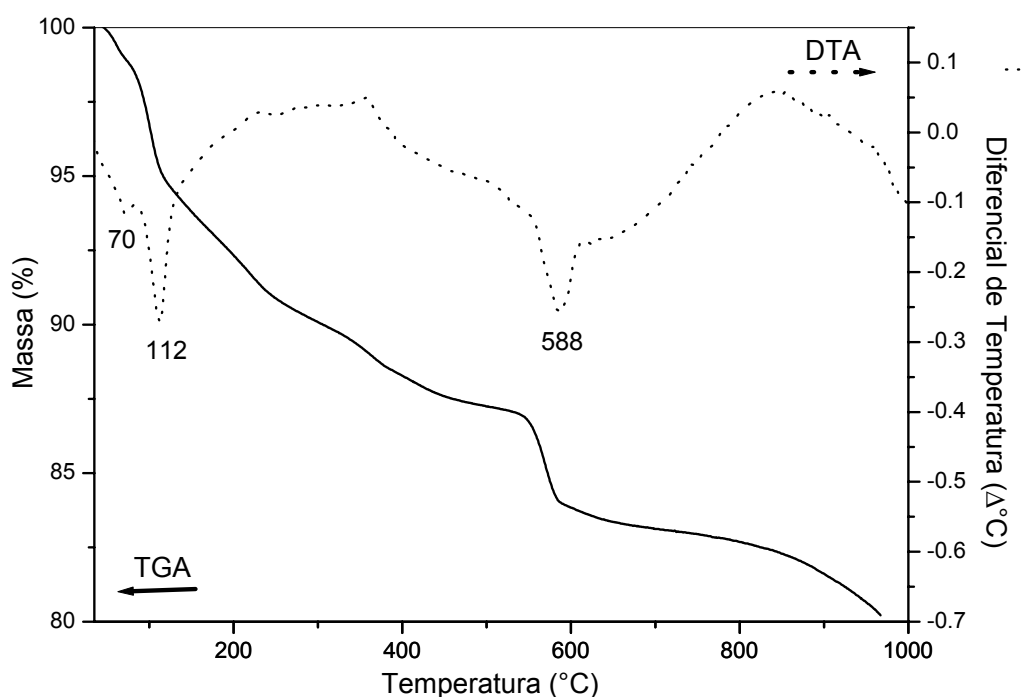
O espectro IV da Na-Birnessita, figura 28, revela uma grande quantidade de água presente na amostra, observando-se uma banda larga centrada em  $3435\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de estiramento O-H e a banda em  $1655\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação H-O-H. Tais vibrações O-H são referentes às moléculas de água adsorvidas superficialmente, interlamelares e à presença de grupamentos hidroxila da rede cristalina<sup>[12]</sup>. As bandas na região de 800 a 400  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações Mn-O de rede, sendo as bandas em 511 e 476  $\text{cm}^{-1}$  absorções características da birnessita<sup>[12,89]</sup>.



**Figura 28:** Espectro IV da Na-Birnessita, onde (\*) são bandas referentes ao Nujol.

### IV.2.1.3 Comportamento Térmico da Na-Birnessita

Corroborando com o observado no espectro IV e nos difratogramas de raios X, o TGA da Na-birnessita (fig. 29) apresenta uma significativa quantidade de água, observada por uma perda de massa de  $\sim 10\%$  no intervalo de temperatura de  $\sim 30$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No DTA, observa-se neste mesmo intervalo, dois picos endotérmicos: um a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referente à liberação de moléculas de água provavelmente fisiosorvidas, e um a  $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referente à desidratação da birnessita. Estudos reportados na literatura baseados no monitoramento da liberação de oxigênio indicaram que a mesma ocorre em temperaturas superiores a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo que o pico no DTA em  $588\text{ }^{\circ}\text{C}$  com correspondente perda de massa observada de  $3,3\%$  no TGA, podem ser atribuídos à formação da hausmanita ( $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ) [12].

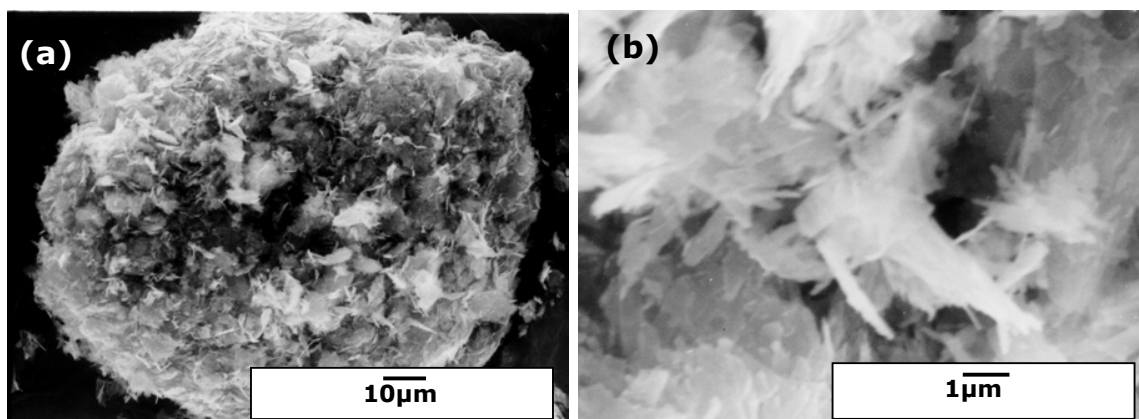


**Figura 29:** Curvas de análise termogravimétrica e diferencial da Na-birnessita



#### IV.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura da Na-birnessita, figura 30 (a) e (b), revelam uma morfologia de aglomerado de placas, bastante típica de materiais com estrutura lamelar.



**Figura 30:** Micrografias eletrônicas de varredura da Na-birnessita com aumentos de (a) 1.000x e (b) 10.000x.

#### IV.2.2 Reações de Troca Iônica da Na-Birnessita

Foram feitas reações de troca iônica partindo-se da Na-birnessita úmida, utilizando-se os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

A estrutura lamelar da birnessita é estabilizada principalmente por forças de atração eletrostática entre as lamelas de  $\text{MnO}_6$  carregadas negativamente e pelos íons metálicos interlamelares, carregados positivamente. Por conseguinte, a densidade de cargas das lamelas de  $\text{MnO}_6$  influencia fortemente as reações de intercalação e desintercalação de cátions. As reações de intercalação/desintercalação de cátions podem causar mudanças nas distâncias interlamelares da birnessita. Quando cátions são introduzidos nos espaços interlamelares, a distância interlamelar de lamelas com mais alta densidade de carga é mais difícil de expandir-se do que aquelas com menor densidade <sup>[1]</sup>. Assim, para a inserção de cátions é preciso levar em consideração a dificuldade da introdução de cátions grandes no espaço interlamelar de birnessitas com alta densidade de cargas.

Foi realizada a determinação elementar dos materiais lamelares antes e depois das reações de troca iônica, por ICP. As razões M/Mn ( $M = \text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) estão apresentadas na tabela IV.3. Pelos resultados obtidos, observa-se uma maior concentração de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em relação a íons  $\text{Mg}^{2+}$  para as suas respectivas matrizes.

Nas reações de troca iônica, cada dois íons  $\text{Na}^+$  deveriam ser trocados por 1 íon de  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ , dada as suas cargas, causando um aumento na entropia do sistema, favorecendo a reação. Os dados observados no ICP, entretanto, não confirmaram exatamente tal hipótese. Determinou-se uma baixa concentração de íons  $\text{Mg}^{2+}$  em todas as amostras, já que o  $\text{Mg}^{2+}$  é utilizado como reagente na síntese da Na-birnessita. Observa-se ainda, que após a reação de troca iônica com  $\text{Mg}^{2+}$ , a concentração de  $\text{Na}^+$  caiu consideravelmente. Após a reação de troca iônica com  $\text{Cu}^{2+}$ , embora a quantidade determinada de  $\text{Cu}^{2+}$  tenha comprovado a sua presença na amostra, a quantidade de íons  $\text{Na}^+$  não diminuiu muito, coexistindo na amostra Cu-buserita.

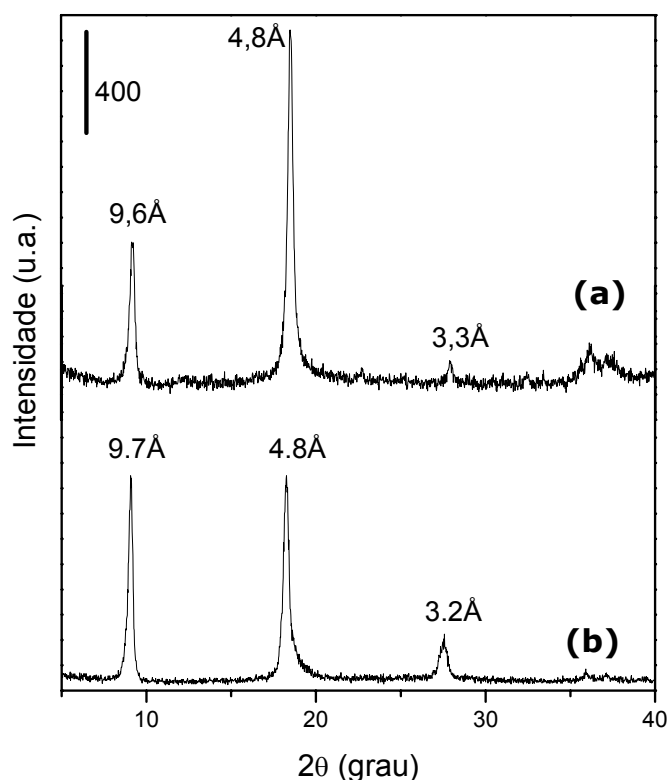
**Tabela IV.3:** Razão das quantidades (em mol) de Na, Mg e Cu em relação à quantidade de Mn para os compostos lamelares

Composto	Na/Mn	Mg/Mn	Cu/Mn
Na-birnessita	0,30	0,067	0
Cu-buserita	0,23	0,015	0,38
Mg-buserita	0,020	0,052	0

#### IV.2.2.1 Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X obtidos dos produtos de reação de troca iônica indicaram a obtenção da fase buserita, figura 31. A reação de troca iônica dos íons  $\text{Na}^+$  por íons  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ , levaram à expansão do espaço interlamelar ( $d = 9,7 \text{ \AA}$ ), uma vez que estes íons possuem uma esfera de hidratação altamente estável, resultando numa maior retenção de moléculas

de água. Embora os DRX de ambas amostras sugerirem a obtenção da estrutura buserita, observa-se uma diferença na relação de intensidades do primeiro e do segundo pico de reflexão da Cu-buserita e da Mg-buserita. Os difratogramas da fase lamelar, tanto com íons  $\text{Cu}^{2+}$  [16], quanto  $\text{Mg}^{2+}$  [30,72], são descritos como tendo o pico de reflexão do plano (001) mais intenso que aquele referente ao plano (002). Entretanto, a intensidade do pico de reflexão (002) da Cu-buserita é maior que o pico (001), enquanto que na Mg-buserita, tais picos possuem, praticamente, a mesma intensidade.

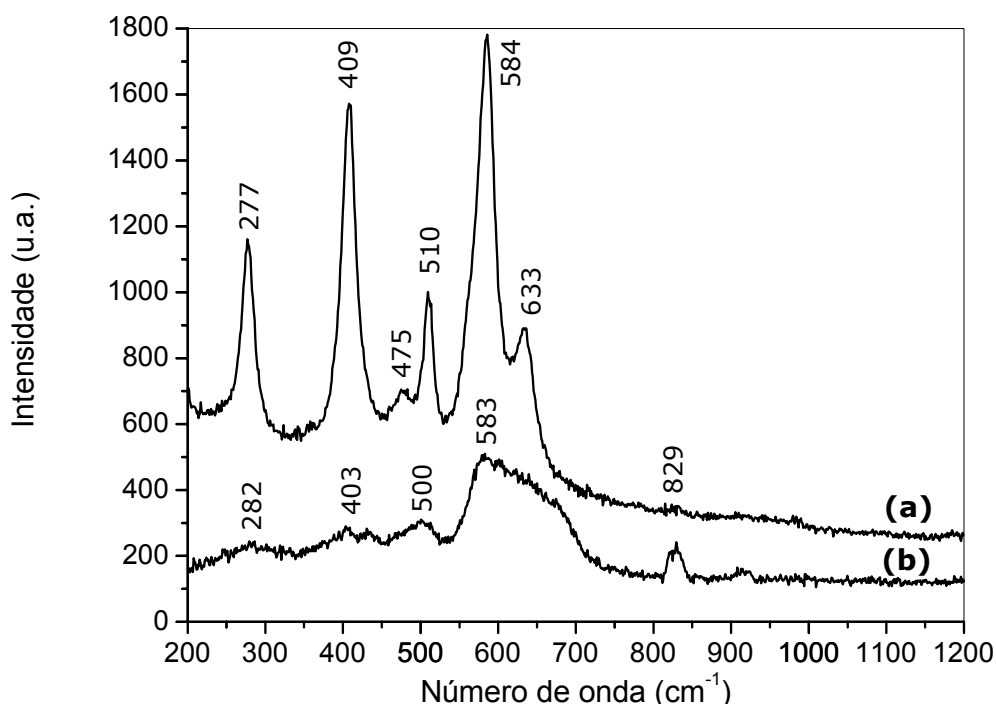


**Figura 31:** Difratogramas de raios X da (a) Cu-buserita e (b) Mg-buserita

#### IV.2.2.2 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

Embora a Mg- e a Cu-Buserita possuam difratogramas de raios X que indiquem a estrutura do tipo buserita com aproximadamente mesmo grau de organização estrutural à média e longa distância, observa-se que os seus espectros Raman, figura 32, que refletem a sua organização à curta distância, possuem manifestações bem diferentes. O espectro da Mg-buserita, figura 32

(a), indica uma maior organização estrutural à curta distância por possuir bandas mais intensas e bem definidas, sendo que o espectro da Cu-buserita, figura 32 (b), apresenta bandas mais largas e com menor intensidade. Essa diferenciação observada à curta distância pode, talvez, estar relacionada com as diferenças observadas nas intensidades dos picos dos difratogramas de raios X obtidos para estas amostras.

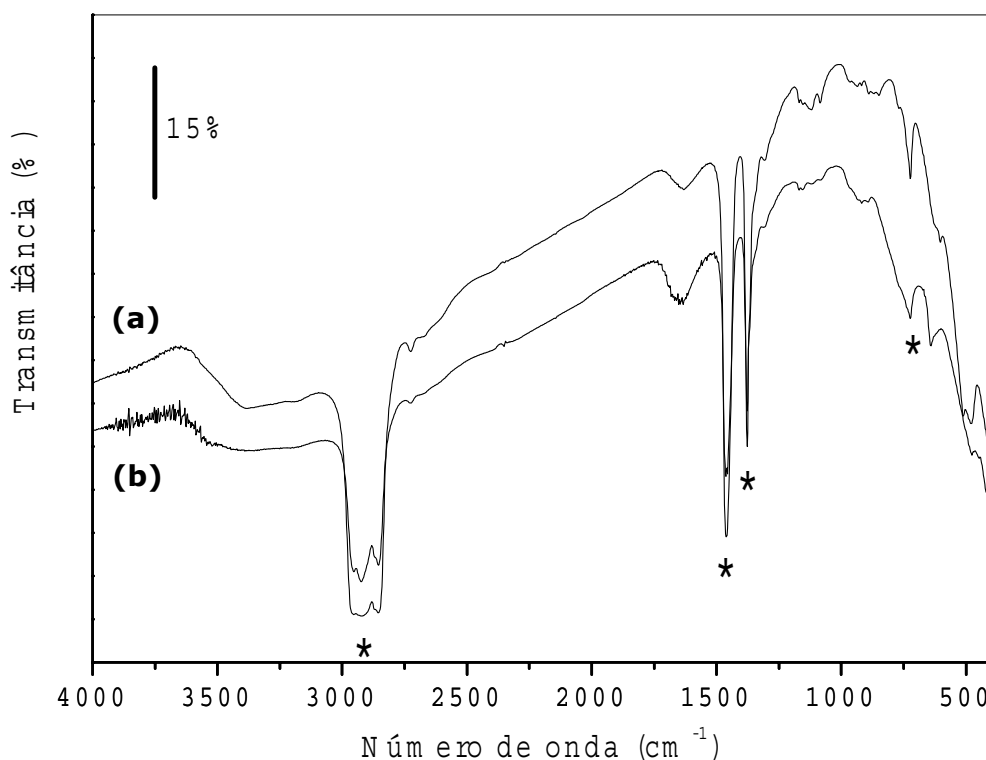


**Figura 32:** Espectro Raman da (a) Mg-buserita e (b) Cu-buserita.

#### IV.2.2.3 Infravermelho com Transformada de Fourier

Observando-se os espectros IV da Cu-Buserita e Mg-buserita (fig. 33), nota-se que as bandas na região de 800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a vibrações Mn-O, possuem intensidades diferentes, indicando diferentes graus de organização também à curta distância. Observa-se também que a Na-birnessita e a Mg-buserita possuem uma banda na região de 640  $\text{cm}^{-1}$ . Tal banda se desdobra em uma banda em 603  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 630  $\text{cm}^{-1}$  para a Cu-buserita. As bandas em 3370 e 3190  $\text{cm}^{-1}$ , observadas em ambos

espectros, são referentes a moléculas de água interlamelares e adsorvidas superficialmente <sup>[30]</sup>.

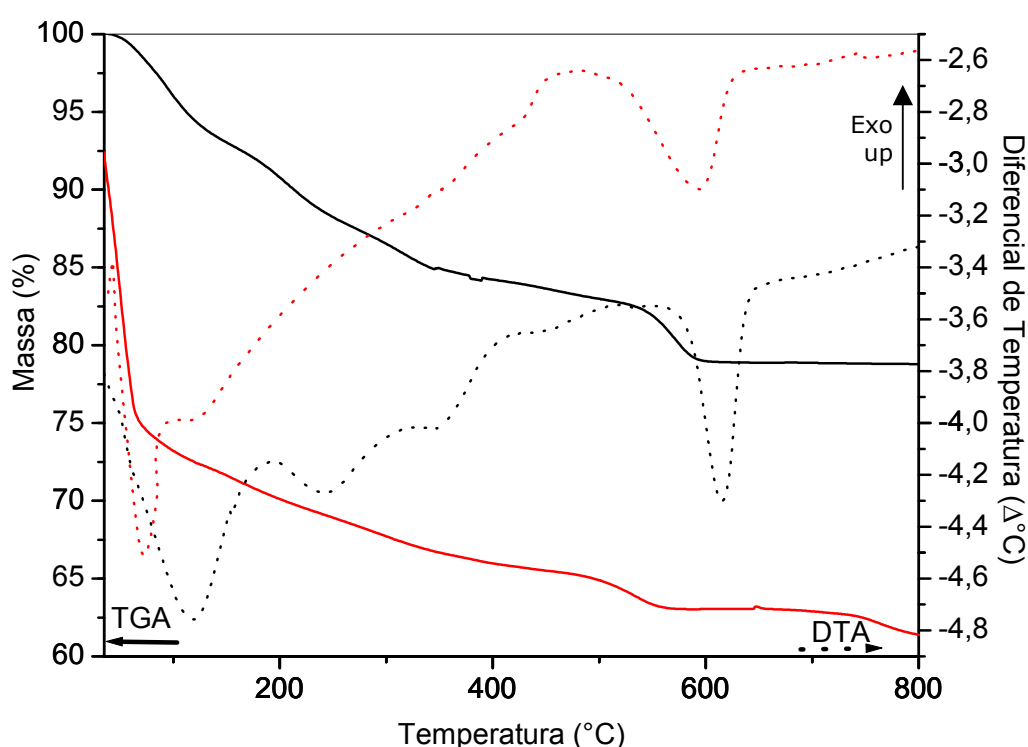


**Figura 33:** Espectros IV da (a) Cu-Buserita e (b) Mg-buserita, onde (\*) são bandas referentes ao Nujol.

#### IV.2.2.4 Comportamento Térmico da Mg- e Cu-buserita

A análise termogravimétrica da Mg-Buserita, figura 34, indica uma perda total de ~16 % em massa nas temperaturas de 93, 206 e 320 °C. Tais perdas de massa acompanham também 3 eventos endotérmicos observados na curva de DTA a 120, 250 e 350 °C. Estas três temperaturas são referentes às moléculas de água adsorvidas superficialmente e às moléculas de água interlamelares <sup>[30]</sup>. Ainda na curva de DTA, podemos observar outro pico endotérmico a 610 °C, acompanhado de uma perda de massa bem definida no TGA.

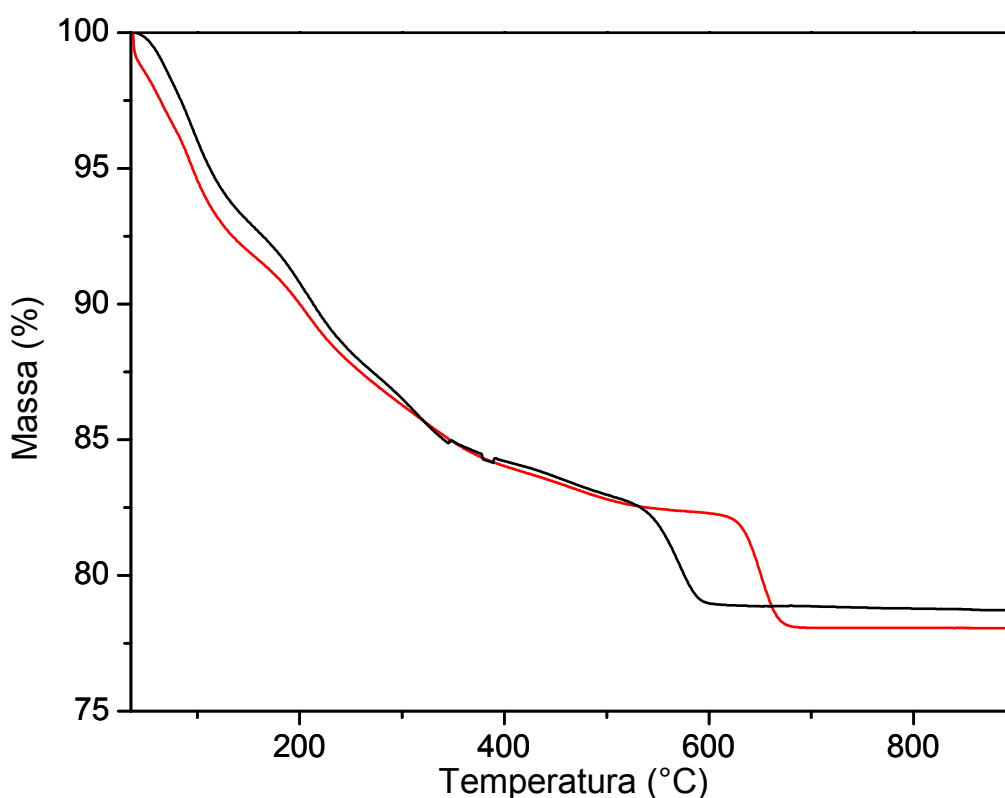
A curva termogravimétrica da Cu-buserita indica uma grande quantidade de água presente na amostra, com uma perda de 27 % em massa, no intervalo de temperatura até 100 °C, indicando se tratar de moléculas de água fisiosorvidas. Se analisarmos a curva de DTA, observamos que o pico endotérmico em 70 °C indica a evaporação dessas moléculas de água adsorvidas superficialmente, havendo ainda a presença de um pico endotérmico em 120 °C, mas de menor intensidade, referente às moléculas de água interlamelares.



**Figura 34:** Curvas de análise termogravimétrica e diferencial das amostras ( — ) Cu-buserita e ( — ) Mg-buserita.

Apesar da diferença de composição no que diz respeito à quantidade de água presente, observa-se que o DTA de ambos materiais possuem um pico endotérmico, numa faixa de temperatura de 590 a 610 °C, acompanhada de uma perda de massa bem definida no TGA, provavelmente devido à formação da fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , havendo a redução de Mn(IV) a Mn(III), com evolução de oxigênio<sup>[30]</sup>.

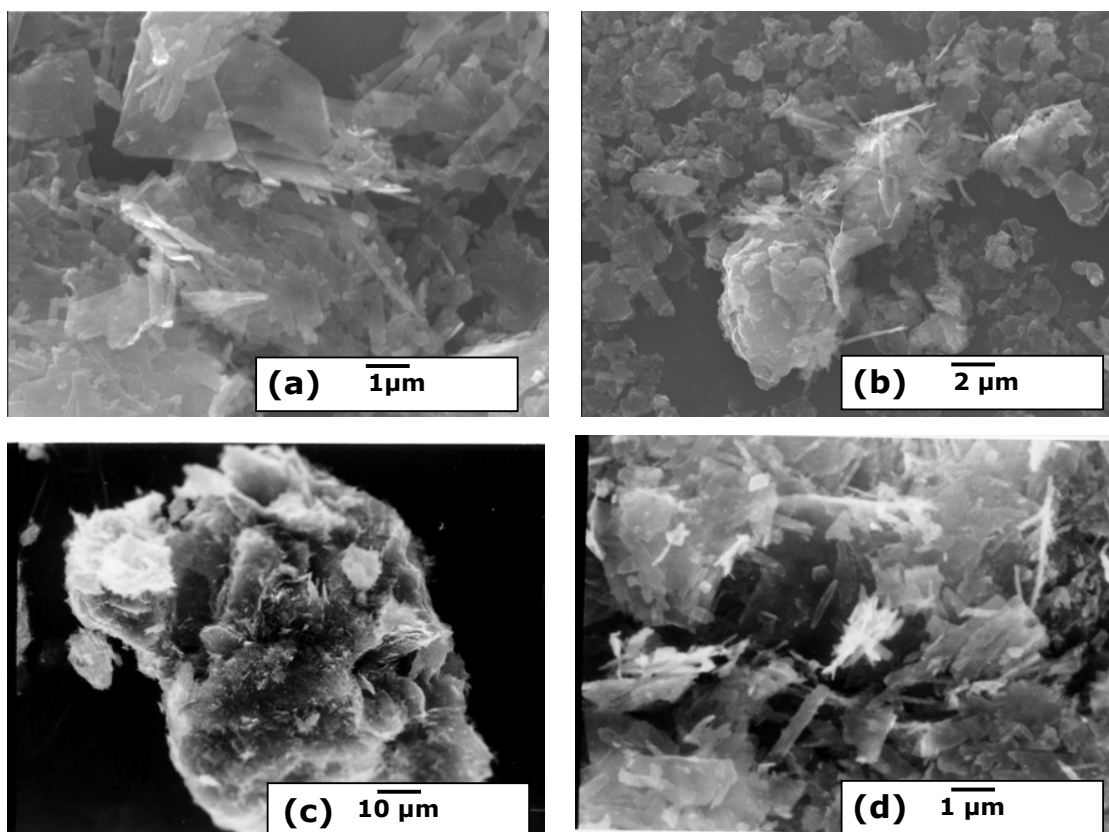
No caso da Mg-buserita, a evolução de oxigênio foi constatada pela comparação dos TGA feitos em atmosfera inerte (argônio) e atmosfera oxidante (ar sintético), sendo que as curvas se sobrepõem até uma temperatura de 548 °C, quando ocorre a perda de massa na curva em argônio, mostrada abaixo, com um deslocamento de + 85 °C quando em atmosfera oxidante, indicando o retardamento do evento quando sob atmosfera oxidante.



**Figura 35:** Curvas de análise termogravimétrica da Mg-buserita em atmosfera (—) oxidante (ar sintético) e (—) inerte (argônio).

#### IV.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias eletrônicas de varredura tanto da Mg-buserita quanto da Cu-buserita, indicam a manutenção da morfologia de placas do seu precursor, a Na-birnessita, após as reações de troca iônica.

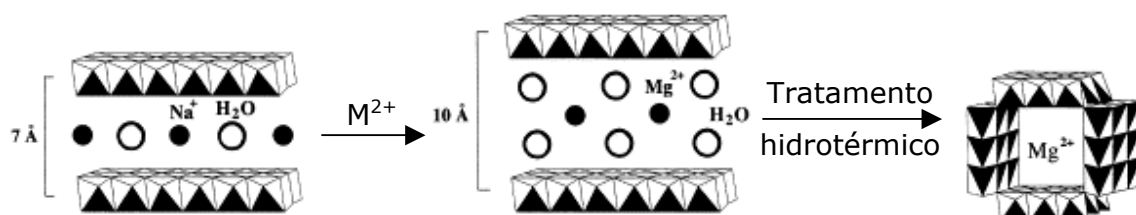


**Figura 36:** Micrografias eletrônicas de varredura da Mg-buserita com aumentos de (a) 10.000 x (b) 5.000 x e (c) 10.000 x, e da Cu-buserita com aumentos de (c) 1.000 x e (d) 10.000 x.

#### IV.3 Matriz Porosa de Óxido de Manganês 3x3 - Todorokita

A rota sintética para a obtenção da todorokita é composta basicamente por três etapas, como mostra a figura 37. O precursor principal da todorokita é a birnessita, lamelar. A maioria das rotas sintéticas da todorokita encontradas na literatura apresentam mudanças apenas na obtenção inicial da Na-birnessita [12,14,87,88]. Uma vez obtida a birnessita, é feita a troca iônica do  $\text{Na}^+$  pelo cátion M de interesse, no caso  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Com o tratamento hidrotérmico da M-buserita, ocorre o colapso das lamelas, formando uma estrutura de canais unidimensionais, compostos por paredes de cadeias triplas formadas por três octaédros de  $\text{MnO}_6$ , denominado de M-todorokita (3x3) [21].

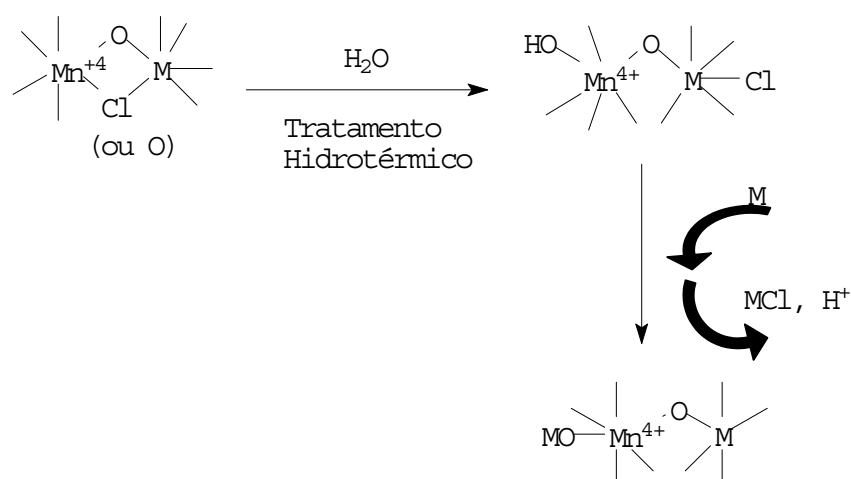




**Figura 37:** Esquema geral de obtenção da M-todorokita<sup>[80]</sup>.

Shen e colaboradores<sup>[16]</sup> propuseram um modelo para a transformação estrutural da fase buserita para a todorokita, que envolve um rearranjo das lamelas de  $\text{MnO}_6$ . Tal mecanismo foi proposto, dada a não dissolução do material durante a transformação, sendo que a todorokita formada preserva a morfologia do tipo placa, observada para seu precursor. A etapa inicial é a clivagem da ligação  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ), que conecta duas unidades octaédricas que formam as lamelas. Shen e colaboradores detectaram a existência de  $\text{Cl}^-$ , introduzido pelo reagente,  $\text{MnCl}_2$ , estando provavelmente ligado aos cátions do esqueleto. Quando a ligação é quebrada, outros processos podem ocorrer:

- (i)  $\text{Mn}^{4+}$  insaturado pode se hidrolisar formando espécies do tipo  $\text{HO}-\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{M}-\text{Cl}$ ;
- (ii) O grupo  $\text{OH}^-$  reage rapidamente com os cátions de metais de transição divalentes ou alcalinos terrosos formando espécies como  $\text{M}^+-\text{O}-\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{M}-\text{Cl}$ , quando  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ , com concomitante liberação de  $\text{H}^+$ .



**Figura 38:** Diagrama esquemático de reações possíveis durante o tratamento hidrotérmico,  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  [16]

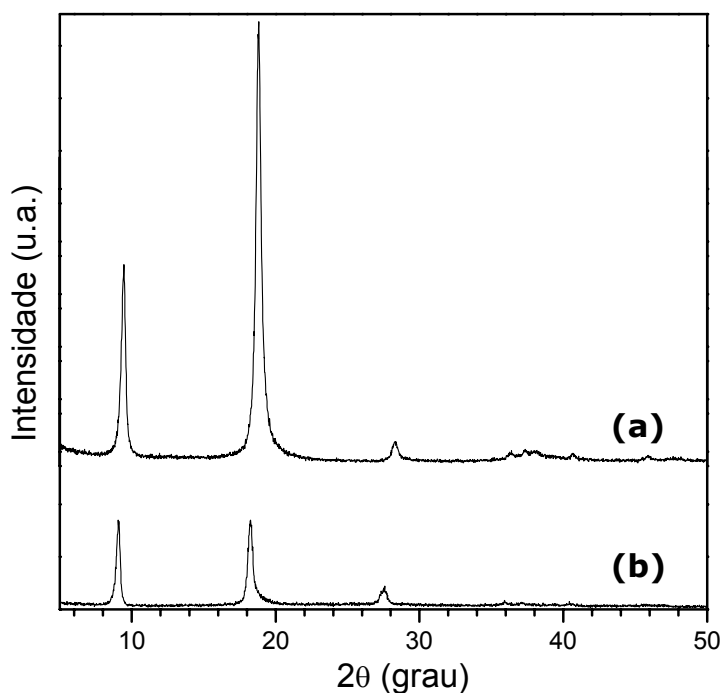
Os íons  $Mg^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$  interlamelares podem também substituir isomorficamente o  $Mn^{2+}$  durante o tratamento hidrotérmico, caso haja cations  $Mn^{2+}$  o suficiente na rede cristalina. Essa substituição isomórfica aumentaria tanto a razão M/Mn quanto o estado de oxidação médio do manganês. Finalmente, as lamelas “quebradas” se rearranjam de acordo com os cations presentes, levando à formação dos canais do tipo todorokita <sup>[16]</sup>

Durante a clivagem, pode haver a liberação de cloretos, que interagem com íons  $Mn^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ , formando cloretos solúveis que podem, portanto, serem eliminados nas etapas de lavagem.

### **IV.3.1 Caracterização da Mg-Todorokita**

#### **IV.3.1.1 Difratometria de Raios X**

Observando-se os difratogramas de raios X, pode-se notar a semelhança entre a Mg-todorokita e a Mg-buserita (fig. 39). A diferença entre eles é dada pela relação da intensidade do primeiro e do segundo pico de difração, que representam os planos (001) e (002) para a buserita, lamelar, que para o caso da todorokita, de estrutura 3x3, coincidem com os planos (100) e (200), respectivamente<sup>[90]</sup>. Observa-se também, que após o tratamento hidrotérmico ocorre um grande aumento da cristalinidade do material, constatado não só pelo aumento da intensidade dos picos, como também, pelas relações de intensidade.

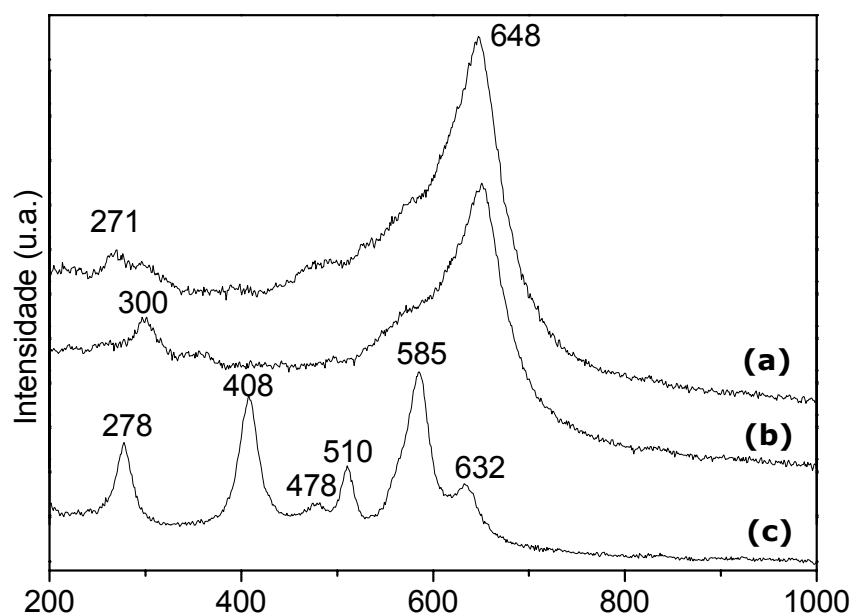


**Figura 39:** Difratomogramas de raios X das amostras (a) Mg-todorokita e (b) Mg-buserita.

Apesar de possuírem difratogramas de raios X tão semelhantes (em termos de  $2\theta$ ), a buserita, como visto anteriormente, possui estrutura ortorrômbica, e a todorokita pertence ao sistema cristalino monoclinico, com grupo espacial P2/m, com parâmetros  $a = 9,857\text{\AA}$ ,  $b = 2,842\text{\AA}$ ,  $c = 9,568\text{\AA}$ ,  $\beta = 94,07$  e  $Z = 1$ , como reportado na literatura <sup>[90]</sup>.

#### IV.3.1.2 Espectroscopia Raman com resolução espacial

Comparando-se os espectros Raman da Mg-todorokita, figura 40 (b), seu precursor Mg-buserita, figura 40 (c), e da Na-birnessita, figura 40 (a), observa-se semelhanças entre os espectros da Mg-todorokita e da Na-birnessita, que apresentam uma banda intensa em  $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ . Tal semelhança deve ser analisada com cuidado uma vez que uma estrutura se trata de canais unidimensionais e a outra lamelar. Embora possuam estruturas diferentes, ambas pertencem ao sistema cristalino monoclinico<sup>[1,10]</sup>, enquanto a buserita, de estrutura também lamelar, pode ser hexagonal<sup>[1]</sup> ou ortorrômbica<sup>[90]</sup>.

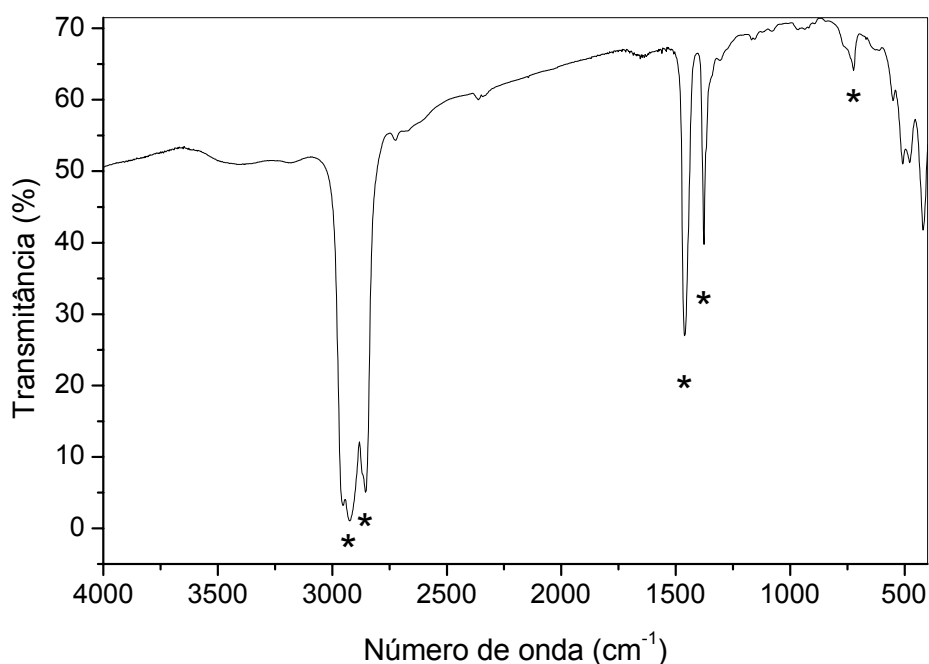


**Figura 40:** Espectros Raman das amostras: (a) Na-birnessita, (b) Mg-todorokita e (c) Mg-buserita.

A diferença observada nos espectros Raman entre a Mg-todorokita e o seu precursor, Mg-buserita, ajuda também a esclarecer se realmente houve uma mudança estrutural com o tratamento hidrotérmico, uma vez que pela a análise dos DRX, a mudança pode ser observada apenas pela inversão das intensidades do primeiro e segundo picos de reflexão.

#### IV.3.1.3 Espectroscopia Infravermelho

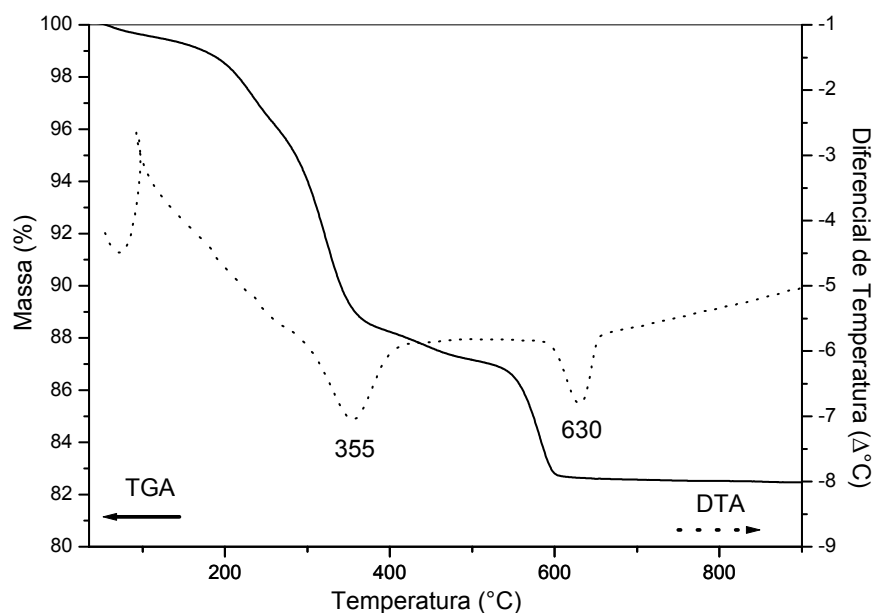
O espectro IV da Mg-todorokita (figura 41) possui, na região de 800 a 400  $\text{cm}^{-1}$  as bandas referentes às vibrações de estiramento Mn-O da todorokita. As bandas centradas em 3400 e 3184  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos O-H de moléculas de água (no interior dos canais) e água adsorvida. Observa-se que a intensidade dessas bandas diminui consideravelmente para a Mg-todorokita, em relação às fases lamelares, condizente com sua menor quantidade de água <sup>[30]</sup>.



**Figura 41:** Espectro IV da Mg-todorokita, onde (\*) são bandas referentes ao Nujol.

#### IV.3.1.4 Comportamento Térmico da Mg-todorokita

Na curva de análise termogravimétrica da Mg-todorokita, figura 42, observa-se uma perda de ~12 % de massa no intervalo de temperatura ambiente até 390 °C, referente a perda de água, tanto adsorvida superficialmente, quanto moléculas de água de constituição, esta última, acompanhada de um evento endotérmico com máximo em 355 °C, observado na curva de DTA. Observa-se, ainda, uma perda de 4 % de massa no intervalo de 550 a 600°C, o qual pode ser atribuído a evolução de oxigênio com consequente redução do manganês (IV) a manganês (III) <sup>[30,88]</sup>.

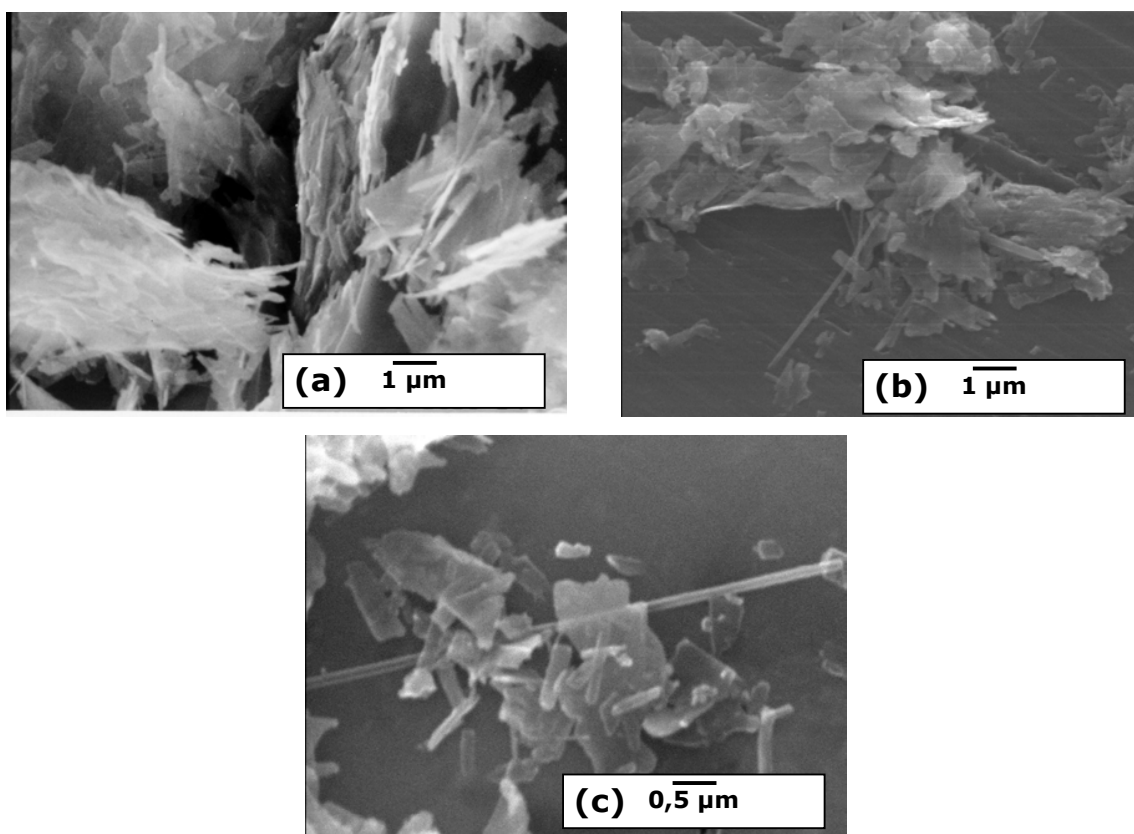


**Figura 42:** Curvas de TGA e DTA da Mg-todorokita.

#### IV.3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura da Mg-todorokita, figura 43 (a), mostra sua semelhança microestrutural com os compostos lamelares, Na-birnessita (fig. 30) e a Mg-buserita (fig. 36), seu precursor. Os três materiais possuem uma microestrutura composta por aglomerados de placas. Tal comportamento pode ser explicado pela manutenção de sua microestrutura durante o tratamento hidrotérmico (autoclave), indicando que no processo de mudança de fase não ocorre dissolução do material. Esta manutenção microestrutural também foi observada na obtenção da K-holandita, preparada a partir da calcinação do xerogel.

As micrografias da figura 43 (b) e (c) são da amostra preparada após sua dispersão em ultrassom em álcool isopropílico. É possível observar nestas amostras que, além das placas observadas anteriormente, existem também partículas de morfologia do tipo bagueta, de tamanhos variados. A partícula mostrada na micrografia da figura 43 (c), por exemplo, possui  $\sim 0,170 \mu\text{m}$  de largura e  $6,15 \mu\text{m}$  de comprimento.



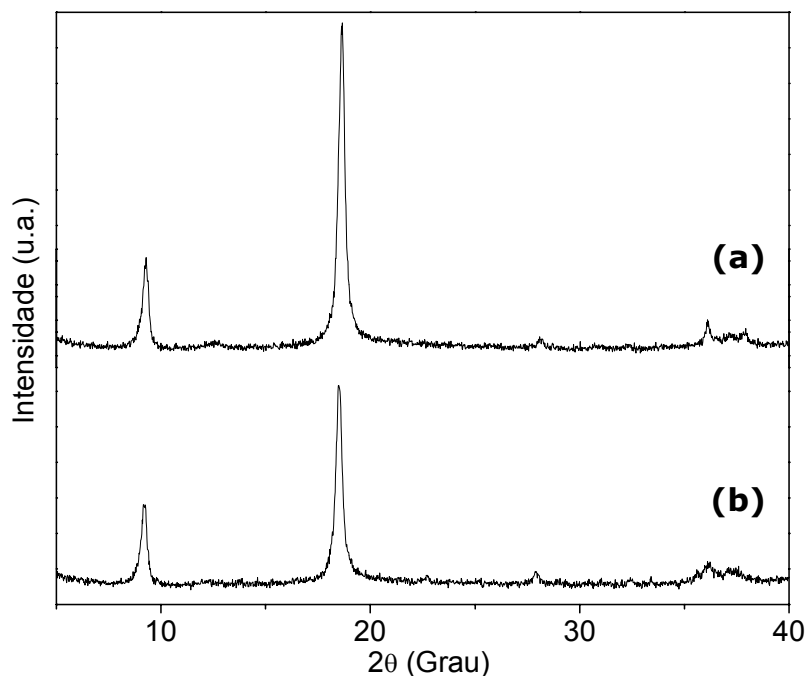
**Figura 43:** Micrografias eletrônicas de varredura da Mg-Todorokita com aumentos de (a) 10.000x, (b) 10.000 x e (c) 20.000 x.

### IV.3.2 Caracterização da Cu-Todorokita

#### IV.3.2.1 Difractometria de Raios X

Após o tratamento hidrotérmico da Cu-Buserita, caracterizada no item IV.2.2, obteve-se o difratograma da figura 44. Com o avanço do tratamento hidrotérmico, observa-se um aumento na intensidade dos picos do difratograma, assim como uma mudança na relação de intensidade entre o primeiro e o segundo pico de difração. O pico em 4,8 Å é referente ao plano (002) para a fase lamelar, Cu-buserita, sofre um aumento significativo em relação ao pico referente ao plano (001), indicando a mudança da fase lamelar para tridimensional (com canais unidimensionais 3x3), já que para a todorokita, o mais intenso no

difratograma é referente ao pico em 4,8 Å, atribuído aos planos (002) e (200) <sup>[78]</sup>.

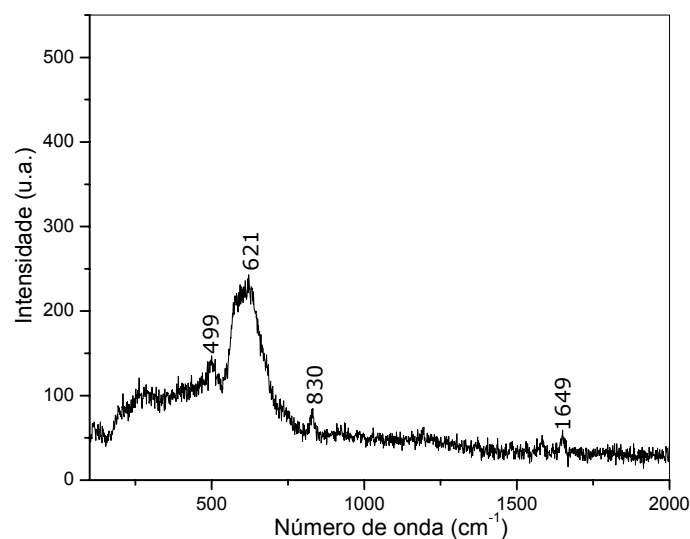


**Figura 44:** Difratogramas de raios X do (a) Cu-todorokita (b) Cu-buserita.

#### **IV.3.2.2 Espectroscopias Raman com resolução espacial e Infravermelho com Transformada de Fourier**

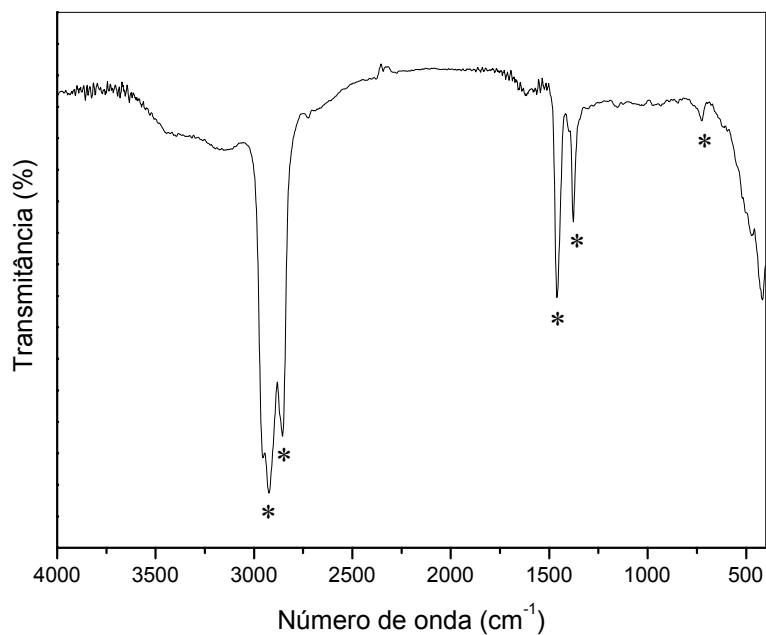
A mudança da fase lamelar para tridimensional pôde ser confirmada pela análise dos espectros Raman, analogamente ao que foi feito para a Mg-buserita e Mg-todorokita, apresentado no item IV.3.1.2. Entretanto, o espectro Raman da Cu-todorokita possui, além da banda larga com um máximo em 621  $\text{cm}^{-1}$ , bandas de pequena intensidade em 830  $\text{cm}^{-1}$  e 1649  $\text{cm}^{-1}$ , não observadas no espectro da Mg-todorokita.





**Figura 45:** Espectro Raman da Cu-todorokita

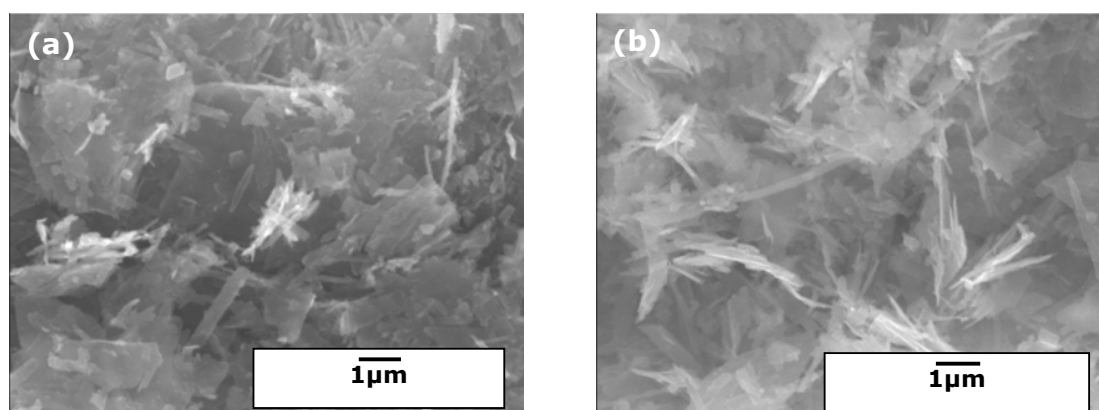
O espectro IV da Cu-todorokita possui duas bandas largas em 3440 e 3150 cm<sup>-1</sup>, referentes a estiramentos O-H de moléculas de água no interior dos canais e adsorvidas superficialmente. As bandas referentes a vibrações Mn-O, na região de 800 a 400 cm<sup>-1</sup> são pouco definidas, tendo seus mínimos em 475 e 418 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 46:** Espectro IV da Cu-todorokita, onde (\*) são bandas referentes ao Nujol.

### IV.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

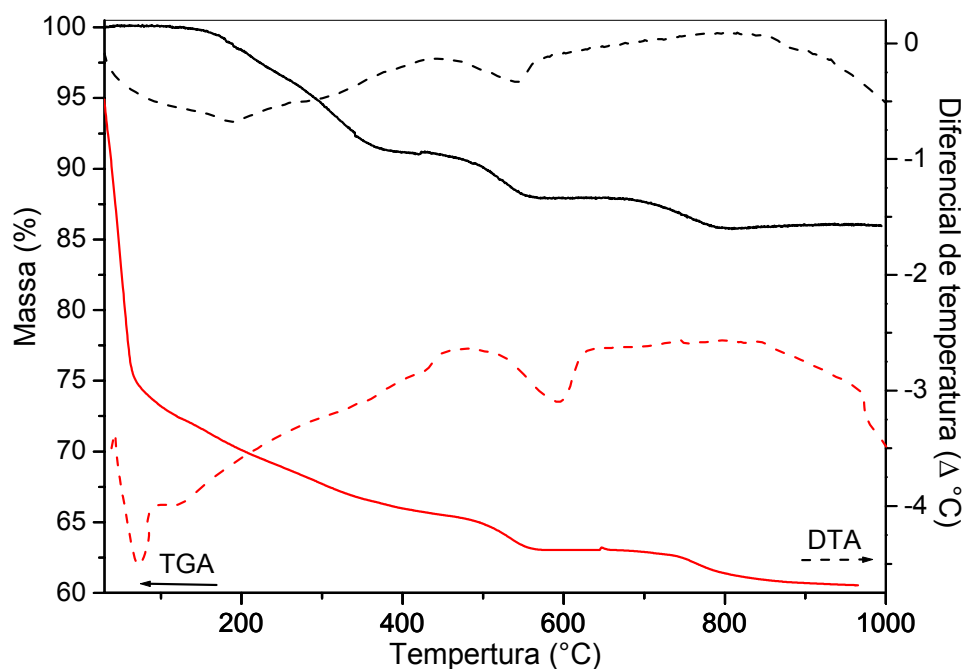
A Cu-todorokita, assim como o seu precursor lamelar, possui microestrutura de placas, como mostram as micrografias abaixo.



**Figura 47:** Micrografias eletrônicas de varredura da: (a) Cu-buserita e (b) Cu-todorokita, ambos com aumento de 10.000 x.

### IV.3.2.4 Comportamento Térmico da Cu-todorokita

Analisando-se as curvas de TGA, nota-se que a Cu-todorokita possui uma maior estabilidade térmica em relação a Cu-buserita, mantendo sua massa estável até uma temperatura de  $\sim 190$  °C, quando começa a perder as moléculas de água ( $\sim 10$  %). Desse modo, pode se confirmar mais uma vez através deste comportamento térmico a mudança de fase lamelar para canais unidimensionais após o tratamento hidrotérmico.



**Figura 48:** Curvas de análise termogravimétrica e diferencial das amostras ( — ) Cu-buserita e ( — ) Cu-todorokita.

#### IV.4 Avaliação das Reações de Inclusão ou Intercalação de Poli(óxido de etileno) (PEO) em Matrizes Porosas de Óxido de Manganês

Foram feitas reações de inclusão de cadeias poliméricas de PEO em matrizes porosas de óxido de manganês. As matrizes porosas de óxido de manganês utilizadas foram: K-holandita (2x2), Mg-Todorokita (3x3), Mg-Buserita e a Na-birnessita, cujas caracterizações foram mostradas nos itens precedentes.

Diferentes métodos foram empregados nessas reações com a finalidade de avaliar a obtenção de nanocompósitos. Foram realizadas reações de inclusão de PEO nas matrizes em solução (de acetonitrila e aquosa) e reações sólido-sólido.

#### **IV.4.1 Reação de Inclusão de PEO em Matrizes Porosas de Óxido de Manganês em Solução**

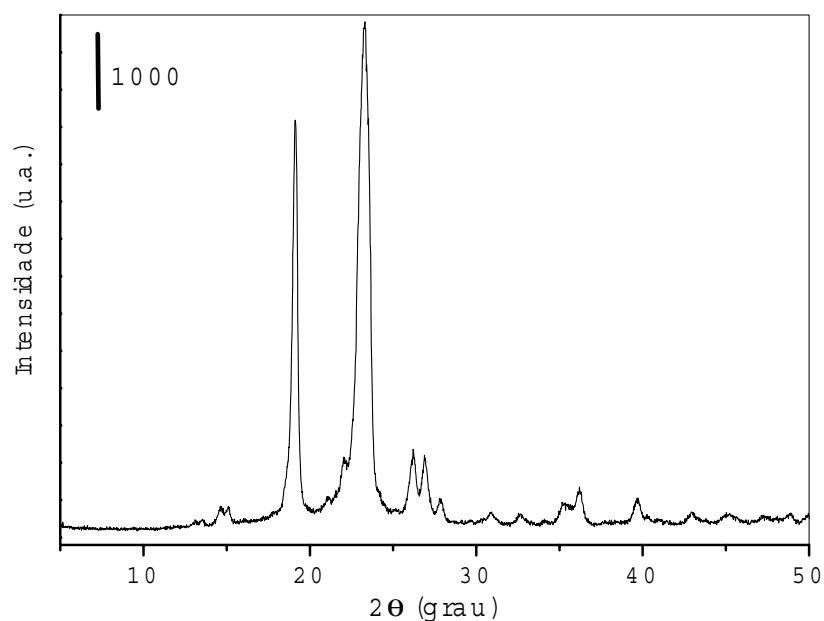
As reações foram feitas dispersando-se as matrizes, na forma de pó, em solução de PEO em acetonitrila. Visou-se, com estes experimentos, fazer a inclusão de cadeias poliméricas de PEO de massa molecular média de  $10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , no interior dos canais estruturais das matrizes de óxido de manganês. As matrizes utilizadas foram a K-holandita e a Mg-Todorokita, que possuem no interior de seus canais íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  respectivamente, como já mencionado anteriormente. A presença de metais alcalinos, bem como o magnésio, em tese, poderiam favorecer a inclusão do PEO, tendo em vista a afinidade de seus grupamentos éter com os cátions mencionados.

Para as reações de inclusão de PEO na matriz K-Holandita e Mg-Todorokita foram utilizadas duas concentrações de PEO (4,4 e 8,8  $\text{g L}^{-1}$ ) e duas temperaturas de reação (ambiente e  $60^\circ\text{C}$ ).

##### **IV.4.1.1 Difratometria de Raios X**

###### **IV.4.1.1.1 Poli(óxido de etileno)**

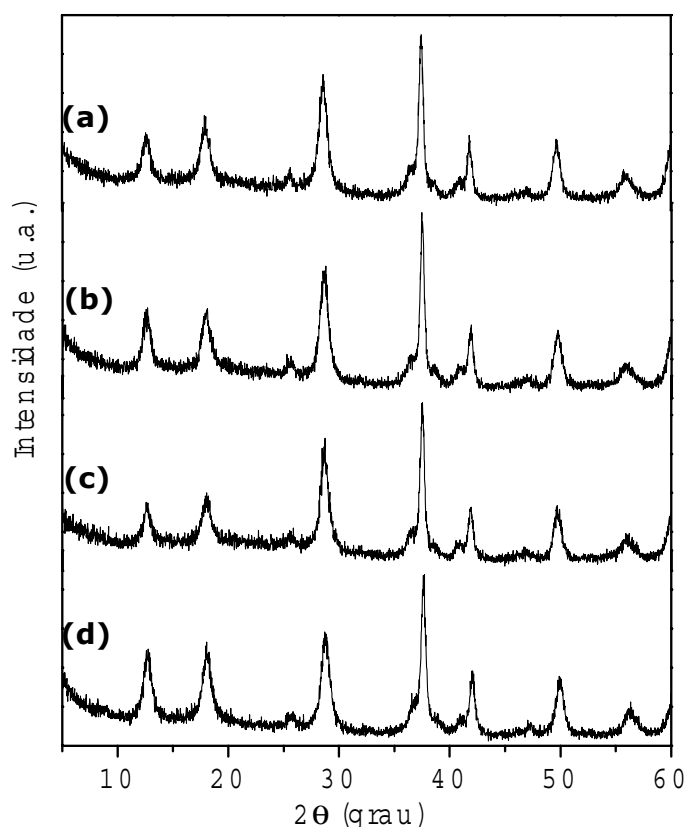
O difratograma de raios X do PEO, figura 49, foi obtido com amostra de PEO na forma de pó, de massa molar média de  $1.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ . O DRX apresenta seus picos principais em 4,6 e 3,8 Å. Considerando-se a intensidade dos picos, avalia-se que o PEO apresenta uma elevada cristalinidade.



**Figura 49:** Difratoograma de raios X do PEO ( $1.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

#### **IV.4.1.1.2 (Nano)compósitos K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)**

Os difratogramas de raios X, figura 50, referentes aos produtos de reação da matriz K-holandita com PEO nas duas concentrações e temperaturas mostraram a manutenção da estrutura da matriz. Tal observação está de acordo com o fato de se tratar de reações de inclusão em uma matriz de estrutura rígida de canais unidimensionais, não sendo esperadas mudanças na ordem à média e longa distância. Por outro lado, a presença dos principais picos de reflexão do PEO não foi observada, sugerindo, caso presente, a existência do PEO em baixa quantidade ou na forma não cristalina.



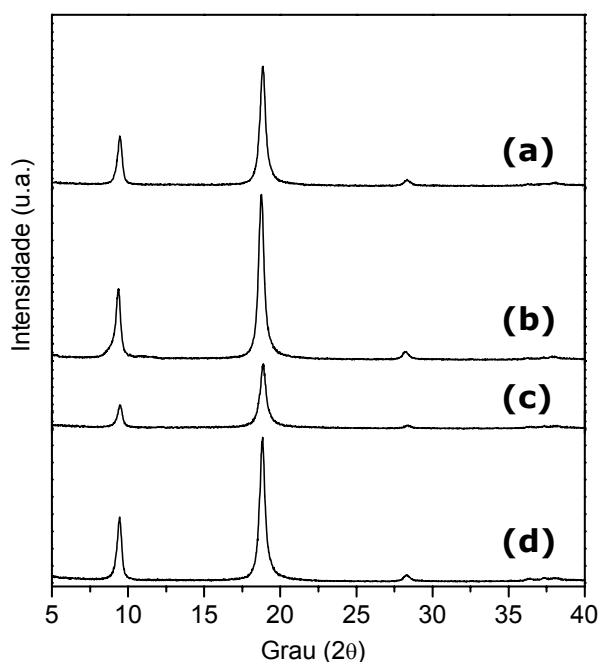
**Figura 50:** Difratomogramas de raios X da (a) K-H/PEO8-60, (b) K-H/PEO8, (c) K-H/PEO4 e (d) K-Holandita inicial.

#### **IV.4.1.1.3 (Nano)compósito Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)**

As reações de inclusão de PEO na matriz Mg-todorokita em solução de acetonitrila também não mostraram exercer modificação estrutural na matriz, considerando os seus difratogramas de raios X da figura 51. Nota-se que há apenas alterações nas intensidades dos principais picos de reflexão da todorokita, havendo uma diminuição de intensidade no caso das amostras Mg-T/PEO8-60 e Mg-T/PEO4, e um aumento, no caso da Mg-T/PEO8, em relação à todorokita inicial. Embora tenha ocorrido mudança nas intensidades, as razões entre as intensidades do primeiro e o segundo pico de reflexão se mantêm próximas. Além disso, deve-se considerar que a intensidade dos picos de

difração de raios X pode ser influenciada pelo efeito de textura (distribuição do pó no porta amostra).

Também neste caso, os difratogramas obtidos não mostraram picos de reflexão de PEO, mais uma vez, sugerindo que, se presente, o PEO se encontra em pouca quantidade ou de forma pouco cristalina no material resultante.



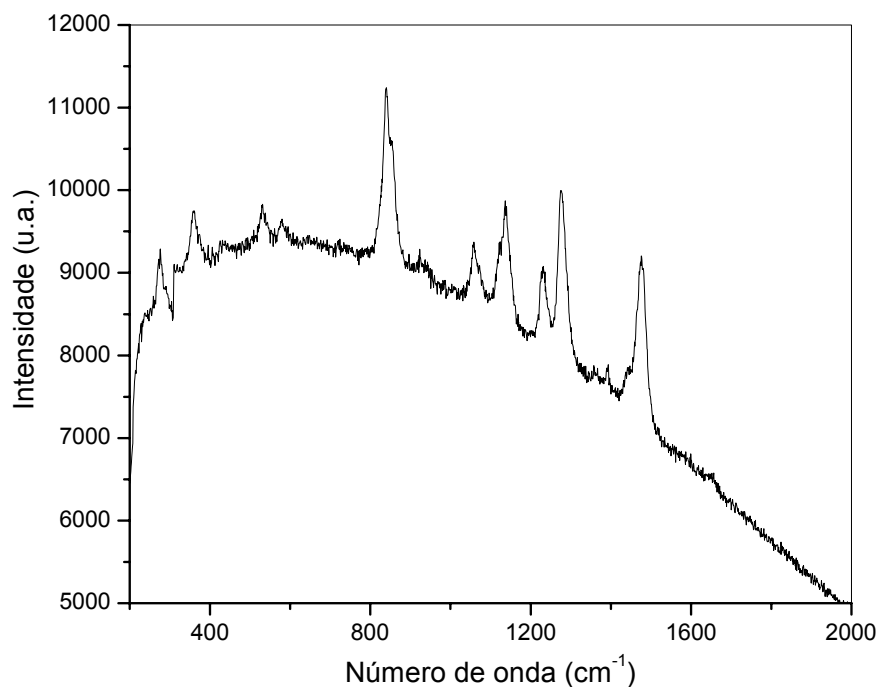
**Figura 51:** Difratogramas de raios X das amostras (a) Mg-T/PEO8-60, (b) Mg-T/PEO8, (c) Mg-T/PEO4 e (d) Mg-Todorokita inicial

#### IV.4.1.2 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial do PEO

##### IV.4.1.2.1 Poli(óxido de etileno)

O espectro Raman do PEO, figura 52, apresenta várias bandas na região de 270 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos modos de vibração do PEO. Na tabela IV.4 encontram-se as atribuições do espectro Raman para o PEO, de massa molar média de  $6 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  segundo Papke e colaboradores<sup>[71]</sup>, sendo que o PEO utilizado nos experimentos possui massa molar média de  $1 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ . Deve ser observado que o PEO utilizado apresentou uma elevada fluorescência

caracterizada pelo aumento da intensidade da linha de base. Apesar desta elevada fluorescência os picos devidos ao PEO estão bem resolvidos.



**Figura 52:** Espectro Raman do PEO ( $\lambda=632,8\text{nm}$ ).

**Tabela IV.4:** Atribuições tentativa das bandas do espectro Raman do PEO puro com massas molares médias de  $6 \cdot 10^5$  e  $1 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  [71].

PEO puro <sup>a</sup> ( $6 \cdot 10^5$ )	PEO puro ( $1 \cdot 10^5$ )	Atribuições <sup>b</sup>
1487 s		$\delta (\text{CH}_2)_s$
1480 s, 1470 ms	1477	$\delta (\text{CH}_2)_a$
1281 s	1275	t ( $\text{CH}_2$ ) <sub>a</sub>
1233 m	1232	t ( $\text{CH}_2$ ) <sub>s</sub>
1144 m	1137	v (CC), v (COC) <sub>a</sub>
1125 mw	1121	v (CC), w ( $\text{CH}_2$ ) <sub>s</sub>
1065 m	1058	v (COC) <sub>s</sub> , $\tau (\text{CH}_2)_s$
861 mw	852	r ( $\text{CH}_2$ ) <sub>s</sub> , v (COC) <sub>s</sub>
846 s	839	r ( $\text{CH}_2$ ) <sub>a</sub>
537 mw	529	$\delta (\text{OCC})_a$ , $\delta (\text{COC})$ , v (COC) <sub>s</sub>
364 mw	357	$\delta (\text{COC})$ , $\delta (\text{OCC})_s$
279 mw	272	$\delta (\text{OCC})_s$ , $\delta (\text{COC})$ , $\tau (\text{CC})$



<sup>a</sup> Intensidade das bandas: m (média), s (forte), ms (médio-forte), w (fraca), mw (médio-fraca)

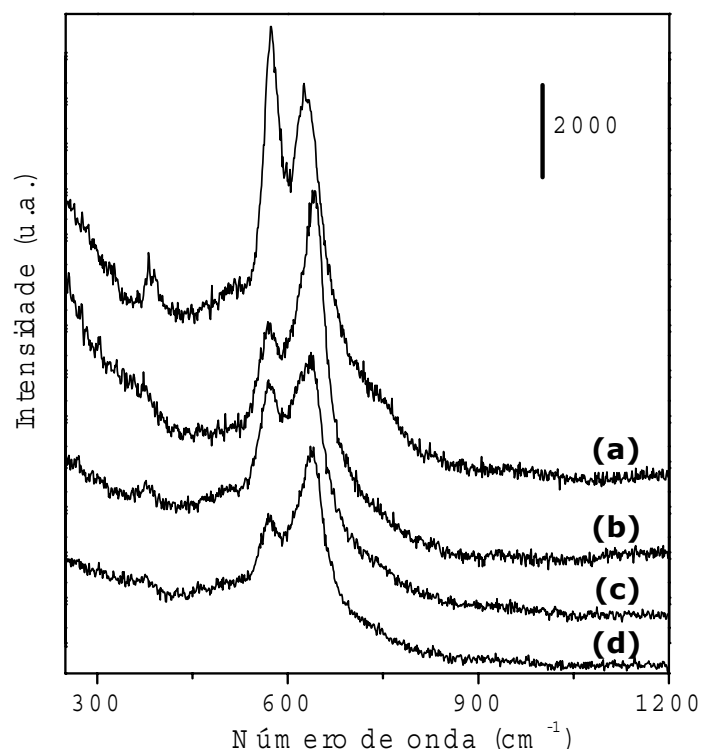
<sup>b</sup> Atribuição dos modos: r (rocking), t (twisting), v (estiramento), w (wagging),  $\tau$  (torção),  $\delta$  (deformação). O subscrito a e s denotam movimentos assimétricos e simétricos, em relação ao eixo de ordem 2, perpendicular ao eixo helicoidal e passando através do átomo O ou através da ligação C-C.

#### **IV.4.1.2.2 (Nano)compósito K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetoneitrila)**

Os espectros Raman dos produtos de reação de inclusão de PEO na matriz K-holandita, figura 53, indicaram apenas pequenas mudanças em seu perfil de bandas, notando-se apenas uma intensificação da banda em  $640\text{ cm}^{-1}$ . Por se tratar de uma técnica que representa somente uma pequena área da amostra, as bandas referentes ao PEO, observadas no espectro da figura 52 não são observadas no espectro dos compósitos, sendo possivelmente uma indicação da baixa concentração de PEO nas amostras, concordando com o sugerido pelos DRX.

Nestes espectros observa-se os seguintes características:

- i. em todos os espectros cujas amostras foram tratadas com PEO, houve uma inversão das intensidades das bandas atribuídas à vibração Mn-O; a banda de menor intensidade passa a ser aquela de menor número de onda;
- ii. este efeito foi mais pronunciado para a amostra (c), ou seja, K-H/PEO4, para a qual as intensidades das duas bandas são bastante próximas.

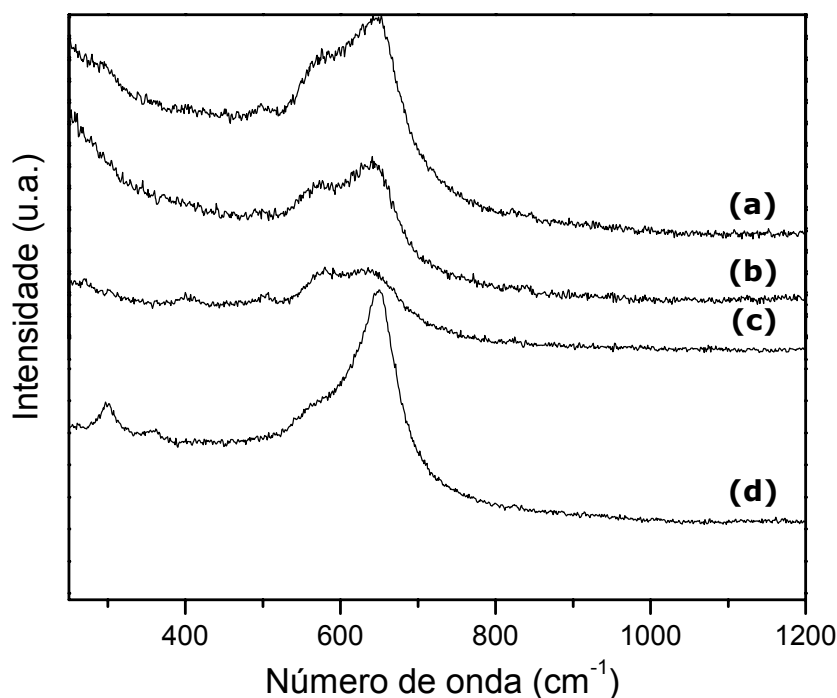


**Figura 53:** Espectros Raman das amostras (a) K-H/refluxo, (b) K-H/PEO8, (c) K-H/PEO4 e (d) K-H/PEO8-60

#### **IV.4.1.2.3 (Nano)compósitos Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)**

Assim como para os produtos de reação de PEO com K-holandita, a espectroscopia Raman também não mostrou bandas referentes ao PEO para os produtos de reação de PEO com Mg-Todorokita. Na figura 54 temos os espectros Raman da Mg-todorokita inicial (d) e dos produtos de reação com PEO (a, b e c). Observa-se que há uma intensificação da banda em  $580\text{ cm}^{-1}$  em relação à matriz inicial.

Os espectros sugerem um forte desordenamento estrutural à curta distância sobre as ligações Mn-O, caracterizado por um forte alargamento das bandas. Pelo fato da estrutura ser rígida, tais efeitos não foram observados no DRX, o que reforça a idéia de que estes efeitos possam estar ocorrendo no interior dos canais.

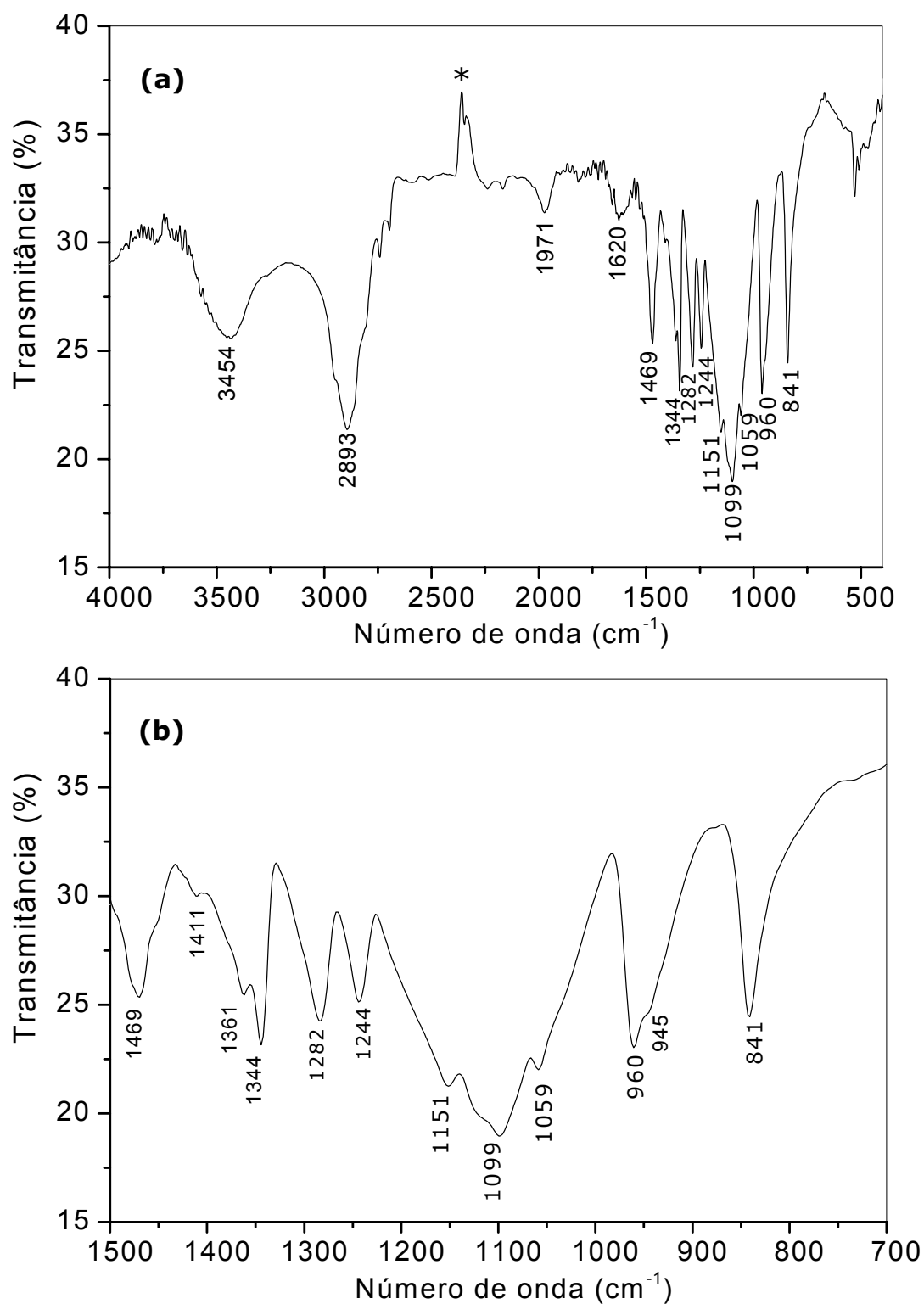


**Figura 54:** Espectro Raman das amostras (a) Mg-T/PEO8-60, (b) Mg-T/PEO8, (c) Mg-T/PEO4 e (d) Mg-Todorokita inicial.

### IV.4.1.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

#### IV.4.1.3.1 Poli(óxido de etileno)

Na figura 55a é observado o espectro do PEO puro, sendo que na figura 55b observa-se uma ampliação da região de 1500 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . As atribuições tentativas das bandas encontram-se na tabela IV.5 <sup>[71]</sup>. Supondo que as interações entre os cátions internos aos canais ou lamelas das matrizes de óxido de manganês com o PEO se dêem com os grupamentos éter do PEO, são esperadas mudanças espectrais nos modos vibracionais envolvendo os oxigênios do PEO após as reações com as matrizes. Os modos de vibração de estiramentos C-O-C são referentes às bandas observadas em 1151, 1099, 1059 e 960  $\text{cm}^{-1}$  (PEO puro).



**Figura 55:** Espectro IV do PEO (a) região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e (b) região de 1500 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . (\*  $\text{CO}_2$ )

**Tabela IV.5:** Atribuições tentativa das bandas do espectro IV do PEO (400 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) [71]

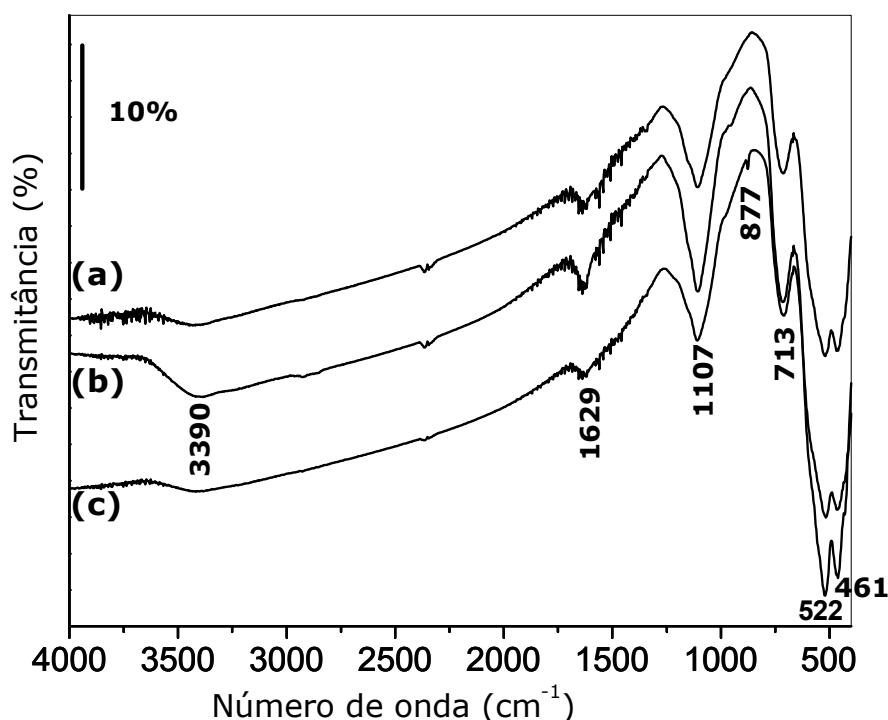
PEO puro <sup>a</sup> ( $6.10^5$ )	PEO puro ( $1.10^5$ )	Atribuições <sup>b</sup>
1473 sh		$\delta (\text{CH}_2)_a$
1466, 1461, 1453 m	1469	$\delta (\text{CH}_2)_a$
1358 m	1361, 1344	w ( $\text{CH}_2$ ) <sub>s</sub> , v (CC)
1342 s	1121	w ( $\text{CH}_2$ ) <sub>a</sub>
1283 m	1282	t ( $\text{CH}_2$ ) <sub>s</sub> , t ( $\text{CH}_2$ ) <sub>a</sub>
1244 m	1244	t ( $\text{CH}_2$ ) <sub>a</sub>
1147 s	1151	v (CC), v (COC) <sub>a</sub>
~1103 vs	1099, 1059	v (COC) <sub>a</sub>
958 s	960	r ( $\text{CH}_2$ ) <sub>a</sub>
948 m	945 sh	r ( $\text{CH}_2$ ) <sub>s</sub> , v (COC) <sub>a</sub>
844 s	841	r ( $\text{CH}_2$ ) <sub>a</sub>

<sup>a</sup> Intensidade das bandas: m (média), s (forte), vs (muito forte) e sh (ombro).

<sup>b</sup> Atribuição dos modos: r (rocking), t (twisting), v (estiramento), w (wagging),  $\tau$  (torção),  $\delta$  (deformação). O subscrito a e s denotam movimentos assimétricos e simétricos, em relação ao eixo de ordem 2, perpendicular ao eixo helicoidal e passando através do átomo O ou através da ligação C-C.

#### IV.4.1.3.2 (Nano)compósitos K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)

Nos espectros dos produtos de reação da K-H/refluxo com PEO, figura 56, observou-se a presença de uma banda larga, centrada em  $1107 \text{ cm}^{-1}$  para os três compostos. Observou-se também um alargamento e perda de definição das bandas na região de 700 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações M-O da matriz. A banda em  $1107 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a estiramentos assimétricos C-O-C, não sendo observados seus desdobramentos antes existentes no espectro do PEO puro. A mudança do perfil da banda, em relação ao PEO puro indica uma diminuição do ordenamento a média e curta distância das cadeias poliméricas, o que sugere a interação entre a matriz e as cadeias poliméricas.



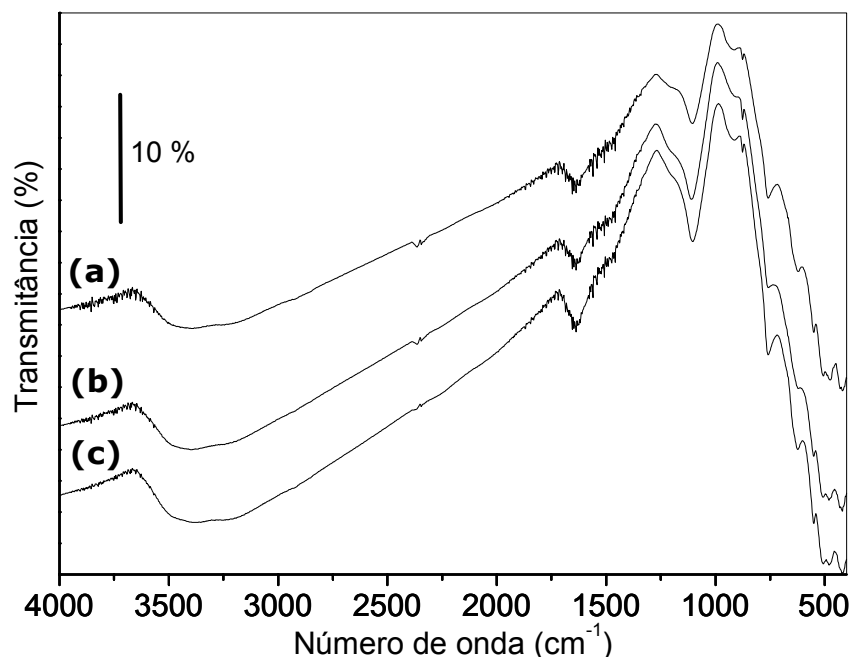
**Figura 56:** Espectro IV das amostras (a) K-H/PEO4, (b) K-H/PEO8 e (c) K-H/PEO8-60

#### IV.4.1.3.3 (Nano)compósito Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)

Os espectros IV dos produtos de reação de PEO com a matriz Mg-Todorokita (figura 57) e com a matriz K-holandita (figura 56) foram obtidos com alta concentração de amostra, visando intensificar os sinais referentes ao PEO. Observou-se que as bandas na região de 800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à vibrações Mn-O, se mantiveram, havendo mudanças pouco significativas em seus perfis.

Observa-se ainda no espectro IV da figura 57, uma banda larga centrada em 1105  $\text{cm}^{-1}$  com um ombro em 1209  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1105  $\text{cm}^{-1}$ , assim como a observada em 1107  $\text{cm}^{-1}$ , nas amostras de K-H/PEO, pode ser atribuída a estiramentos C-O-C assimétricos, indicando a presença de PEO nas amostras. O perfil alargado da banda sugere uma conformação menos ordenada das cadeias do PEO, causada possivelmente por interações com a matriz.

Por outro lado, observa-se na região onde são esperados os modos vibracionais Mn-O, um forte desdobramento (presença de grande quantidade de sub-mínimos e ombros). Tal fato parece guardar uma boa correlação com os alargamentos observados no espectro Raman (figura 54).



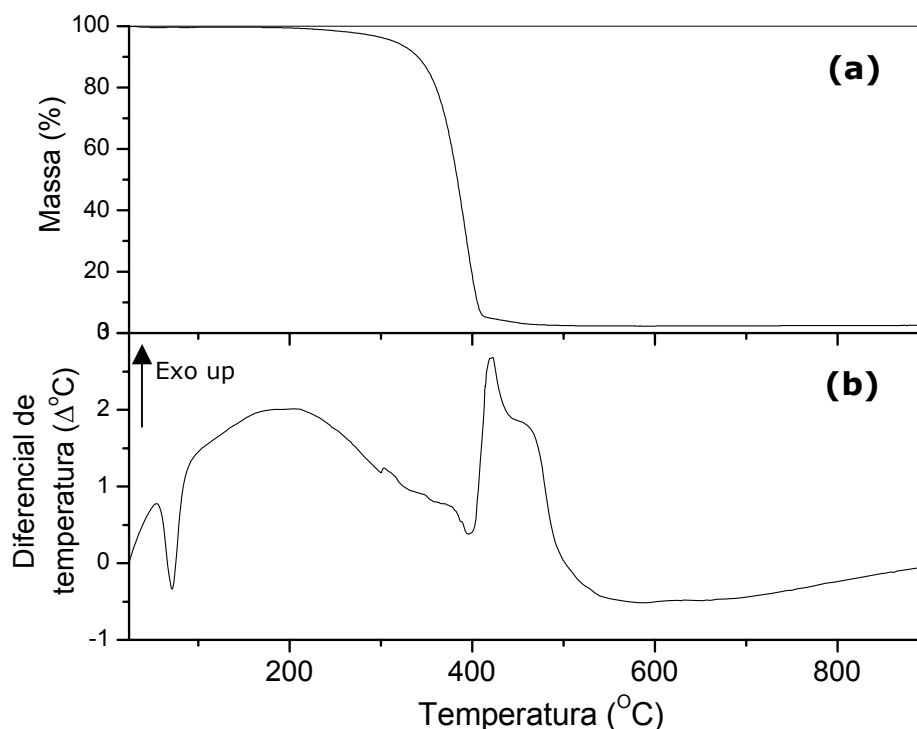
**Figura 57:** Espectros IV das amostras (a) Mg-T/PEO8-60, (b) Mg-T/PEO4 e (c) Mg-T/PEO8.

#### IV.4.1.4 Comportamento Térmico do PEO

##### IV.4.1.4.1 Poli(óxido de etileno)

As análises térmicas do PEO sob atmosfera inerte são mostradas na figura 58. A fusão do PEO pode ser observada por um pico endotérmico na temperatura de 71,1 °C na curva de DTA. Na temperatura de 394 °C, observou-se uma grande perda de massa no TGA, aproximadamente 97 %, referente à pirólise do PEO. No DTA, a pirólise foi indicada por um pico exotérmico a 420 °C seguido por um segundo evento a ~470 °C. Hitzky e col<sup>[72]</sup> reportaram a pirólise do PEO como um evento endotérmico a 388 °C, contrariando o DTA observado na figura 58.

É interessante notar que sob atmosfera oxidante, a pirólise do PEO se dá com um evento exotérmico, no DTA, à uma temperatura de aproximadamente 270 °C, pois em presença de oxigênio, a combustão é facilitada (figura 92 a).



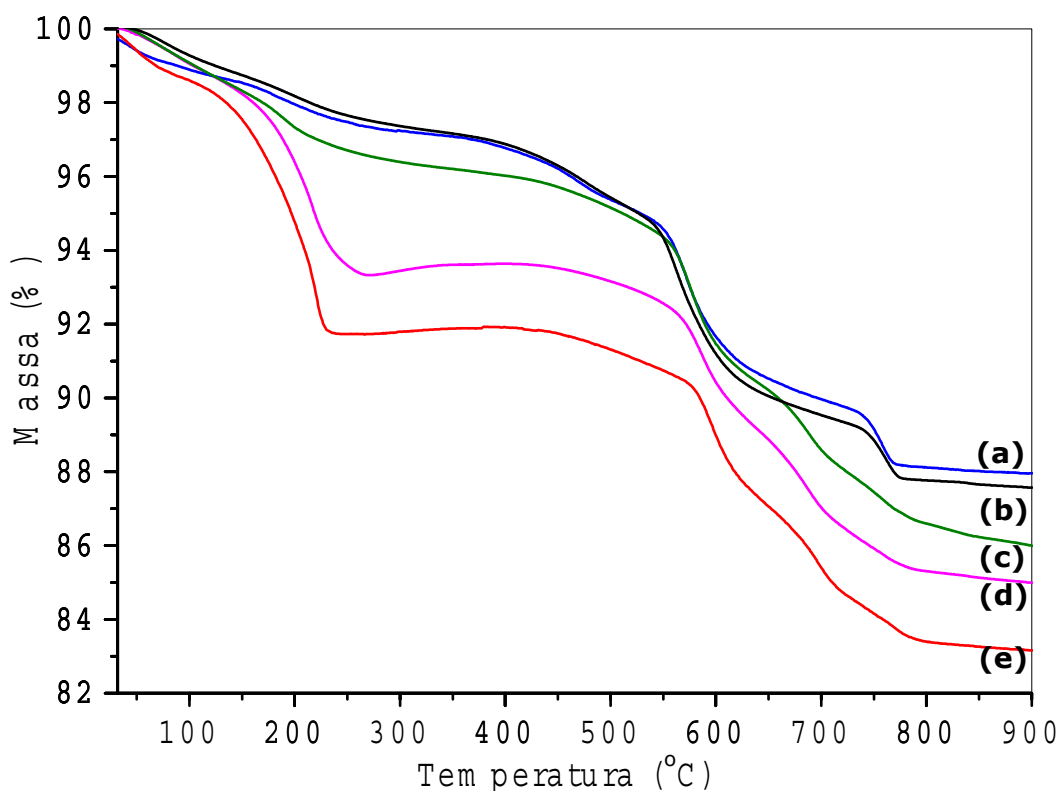
**Figura 58:** Curvas de análise (a) termogravimétrica e (b) termodiferencial do PEO.

#### IV.4.1.4.2 Nanocompósito K-Holandita/PEO (solução de PEO em acetonitrila) de PEO em solução

As curvas de TGA da figura 59, indicam perdas de massa a ~200 °C para os produtos de reação de inclusão na matriz K-holandita, e podem ser atribuídas à perda de matéria orgânica presente na matriz. Tal atribuição pode ser feita considerando-se a pirólise do PEO, uma vez que a K-H/Bco foi suspensa apenas no solvente e, assim como a K-holandita inicial, não apresentou tal perda. As amostras K-H/PEO8 e K-H/PEO4 têm uma perda de 7 e 5 %, respectivamente, indicando uma maior quantidade de PEO em relação à amostra K-H/PEO8-60.



Uma análise destes resultados sugere que o aumento da temperatura de reação não tem um efeito importante sobre a quantidade de polímero incorporado à matriz, embora o tempo de reação tenha sido inferior ao tempo de reação a temperatura ambiente.



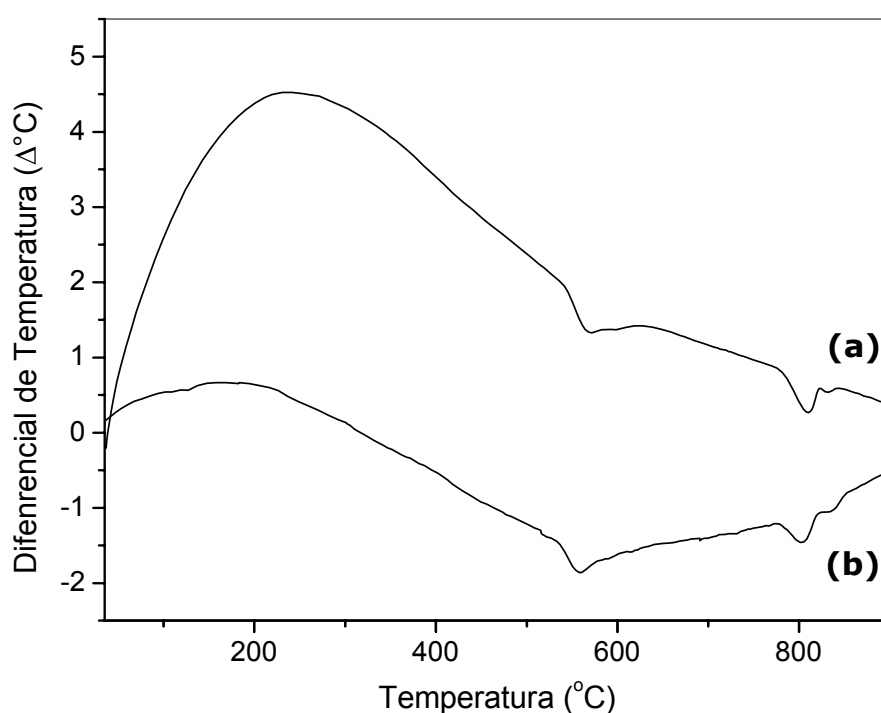
**Figura 59:** Curva da análise termogravimétrica das amostras (a) K-H/Bco, (b) K-holandita inicial, (c) K-H/PEO8-60, (d) K-H/PEO4 e (e) K-H/PEO8

Os valores de perda de massa observados nas curvas de TGA concordam com as quantidades de carbono presentes na proporção referente ao PEO,  $(-C_2H_4O-)_n$ , determinadas pela análise elementar de CHN: 4,00 e 2,34% para as amostras K-H/PEO8 e K-H/PEO4 (Tabela IV.6).

**Tabela IV.6:** Análise elementar de CHN.

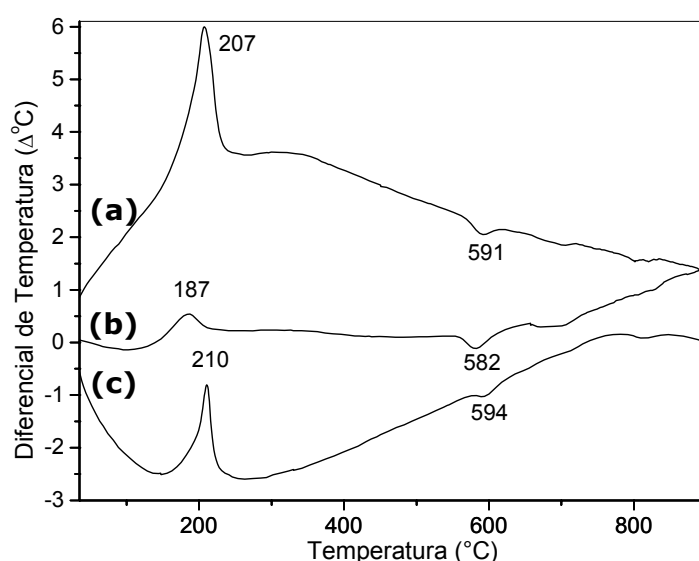
<b>Amostra</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>K-H/PEO4</b>	2,34	0,61	0,57
<b>K-H/PEO8</b>	4,00	0,39	1,17
<b>K-H/PEO8-60</b>	1,18	0,26	0,49
<b>K-H/Bco</b>	1,92	0,23	1,03
<b>K-H/refluxo</b>	0,56	0,20	0,51

As curvas de DTA tanto da K-holandita inicial quanto da K-H/Bco (fig. 60), apresentam picos endotérmicos em aproximadamente 550 e 800 °C, referentes a transições da matriz, sendo importante observar que não ocorrem eventos no intervalo de temperatura na qual ocorrem a fusão e pirólise do PEO puro.

**Figura 60:** Curvas de análise termodiferencial das amostras (a) K-holandita inicial e (b) K-H/Bco.

Nas curvas de DTA obtidas para os produtos de reação da K-holandita com PEO, figura 61, observa-se a existência de picos exotérmicos bem

definidos à uma temperatura de aproximadamente 200 °C. É possível observar um pequeno deslocamento entre os máximos destes picos entre as diferentes amostras, sendo 187, 207 e 210 °C para a K-H/PEO8-60, K-H/PEO4 e K-H/PEO8, respectivamente. Tais eventos corroboram com as perdas de massa observadas anteriormente nas curvas de TGA, podendo ser também atribuídos à pirólise do PEO. Nota-se ainda que a ordem crescente de temperatura de pirólise observada no DTA guarda uma relação com a ordem crescente de quantidade de perda de massa observada no TGA e com a quantidade de carbono presente determinada por CHN.



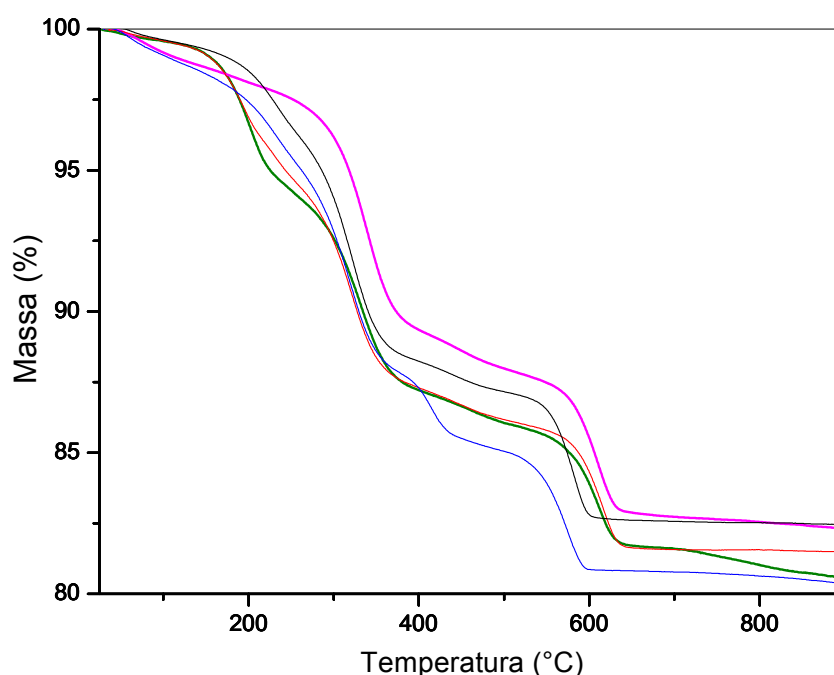
**Figura 61:** Curvas de análise termodiferencial das amostras (a) K-H/PEO4, (b) K-H/PEO8-60 e (c) K-H/PEO8.

A fusão do PEO puro ocorre a uma temperatura de aproximadamente 71 °C, observada por um pico endotérmico na curva de DTA (figura 58). Não se observa, porém nenhum evento endotérmico a essa temperatura para nenhum dos nanocompósitos. O desaparecimento do ponto de fusão do PEO pode ser causado por uma diminuição das interações entre as cadeias poliméricas. Tal fato tem sido atribuído na literatura<sup>[72,77]</sup> à ausência de PEO cristalino recobrendo a superfície das amostras, o que sugere a presença do PEO somente no interior da matriz. O pico endotérmico a 580 °C é referente à

transições da matriz, observado anteriormente nas curvas da K-H/Bco e K-holandita inicial.

#### IV.4.1.4.3 (Nano)compósito Mg-Todorokita/PEO (solução de PEO em acetonitrila)

A amostra Mg-T/Bco foi obtida da imersão da matriz Mg-todorokita no solvente da reação, a acetonitrila, para a investigação do efeito do solvente na matriz. Analisando-se as curvas de TGA da Mg-todorokita inicial e a Mg-T/Bco (figura 62), Observa-se uma perda de massa no intervalo de temperatura até 200 °C, referente a solvente e/ou moléculas de água adsorvidas superficialmente. Observa-se ainda, para a amostra Mg-T/Bco, uma perda de ~2 % de massa a uma temperatura de 400 °C, não observada para a matriz pura.



**Figura 62:** Curvas de análise termogravimétrica das amostras: (—) Mg-Todorokita inicial, (—) Mg-T/Bco, (—) Mg-T/PEO4, (—) Mg-T/PEO8 e (—) Mg-T/PEO8-60.

A análise termogravimétrica indica para as amostras Mg-T/PEO8 e Mg-T/PEO8-60, uma pequena perda de, respectivamente, 3,5 e 4,5 % de massa, a aproximadamente 200 °C. Nas curvas de TGA das amostras de K-H/PEO, também observou-se perdas de massa a essa temperatura, atribuindo-se da mesma maneira, à pirólise do PEO. A curva referente à amostra Mg-T/PEO4 tem uma leve perda de ~2 % de massa no intervalo de temperatura de 30 a 300 °C, que pode ser atribuída a perda de solvente ou água, adsorvidos superficialmente. Observa-se que para esta amostra não ocorre perda de massa a 200 °C como para as outras amostras Mg-T/PEO, embora o perfil de perdas de massa a 300 e 600 °C, referente a transições da matriz, sejam semelhantes.

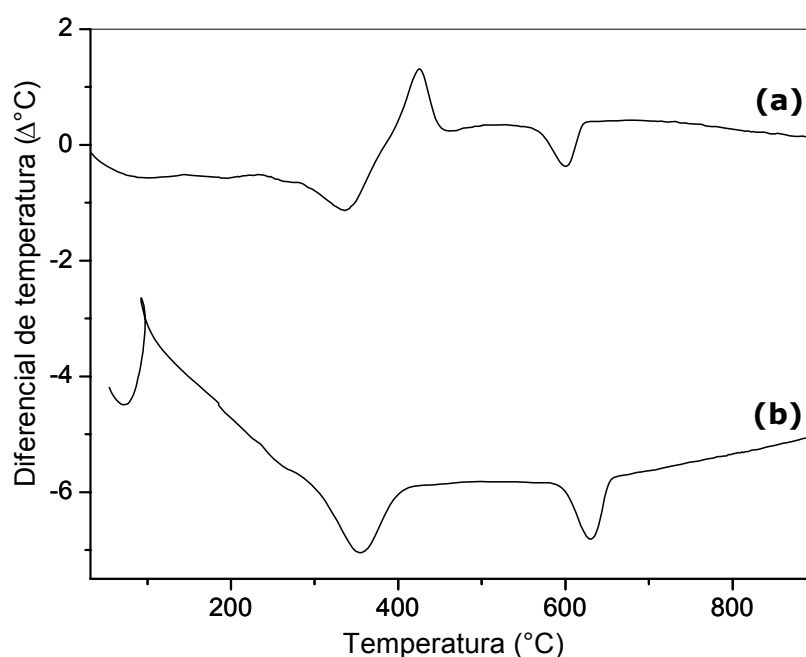
A quantidade determinada pela análise elementar de CHN, tabela IV.7, referente à porcentagem de carbono nas amostras de Mg-T/PEO, indica uma quantidade de carbono próxima à encontrada para a K-holandita. Observa-se, todavia, uma maior quantidade de N presente, que pode estar indicando a presença não só de PEO como fonte de carbono, mas também da presença do solvente, a acetonitrila, como fonte de carbono e de nitrogênio, tendo em vista a afinidade conhecida da acetonitrila por íons  $Mg^{2+}$ .

**Tabela IV.7:** Análise elementar de CHN.

<b>Amostra</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
<b>Mg-T/PEO4</b>	1,12	0,94	0,82
<b>Mg-T/PEO8</b>	4,15	1,27	1,50
<b>Mg-T/PEO8-60</b>	2,90	1,02	1,24
<b>Mg-T/Bco</b>	2,24	1,13	0,99
<b>Mg-Todorokita</b>	0,57	1,19	0,73

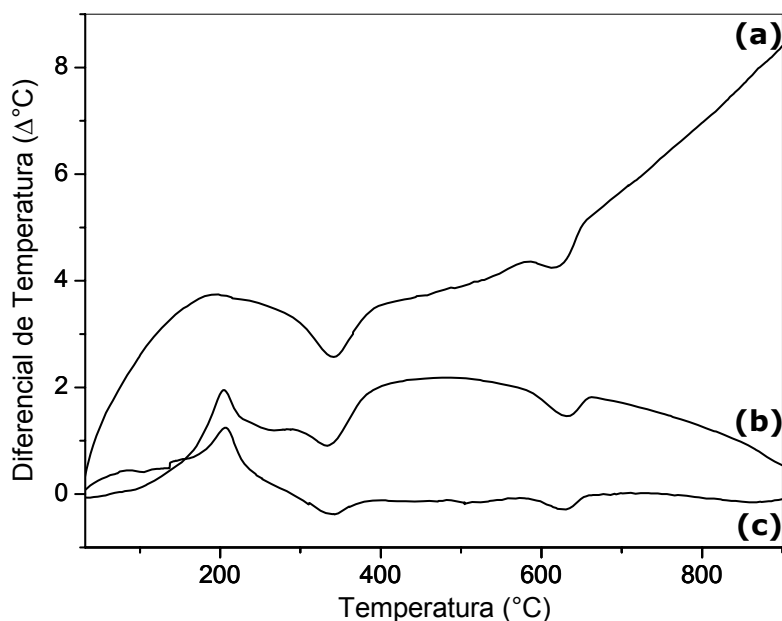
A análise termodiferencial feita da amostra de controle, Mg-T/Bco, apresentou, além dos eventos relacionados com a matriz, um pico exotérmico em 430 °C, mesma temperatura na qual a mesma amostra apresentou uma

perda de massa na curva de análise termogravimétrica. Este evento indica a influência do solvente utilizado no comportamento térmico da matriz, dada possivelmente pela interação entre o solvente e a matriz na formação de um aduto entre os cátions  $Mg^{2+}$ , internos aos canais da matriz com as moléculas do solvente, tendo em vista a afinidade da acetonitrila por cátions  $Mg^{2+}$  reportado anteriormente na literatura <sup>[91]</sup>.



**Figura 63:** Curvas de análise termodiferencial da (a) Mg-T/Bco e (b) Mg-todorokita inicial.

As curvas de DTA dos produtos de reação de PEO na matriz Mg-todorokita em solução, figura 64, apresentam, além dos picos endotérmicos referentes às transições da matriz, picos exotérmicos para as amostras Mg-T/PEO8 e Mg-T/PEO8-60 em 205 e 208 °C, respectivamente. Tais eventos corroboram com os dados observados nas curvas de TGA destas amostras, onde se observa perdas de massa a esta mesma temperatura somente para as amostras Mg-T/PEO8 e Mg-T/PEO8-60. Tais picos também foram atribuídos à pirólise do PEO.



**Figura 64:** Curvas de análise termodiferencial das amostras (a) Mg-T/PEO4, (b) Mg-T/PEO8 e (c) Mg-T/PEO8-60.

Em resumo, após as reações de inclusão de PEO via solução de acetonitrila nas matrizes de óxido de manganês, K-holandita e Mg-todorokita não foram observadas nos difratogramas de raios X mudanças significativas, tais como aparecimento de novas reflexões ou mesmo deslocamento dos picos. Observou-se apenas modificações na intensidade de algumas reflexões. Tais resultados revelam, sobretudo, a rigidez da estrutura e as estabilidade frente aos processos a que foi submetida. Do ponto de vista da ordem à curta distância, notadamente observados pelas espectroscopias infravermelho e Raman, pode ser mostrado que os modos vibracionais associados à ligação Mn-O são sensíveis à presença do polímero. Os efeitos são principalmente sentidos em termos de variações na posição das bandas e a presença de desdobramentos. Especialmente no caso da técnica IV, foi possível identificar bandas na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  que podem, inequivocamente, serem atribuídos ao esqueleto C-O-C do polímero, confirmando a sua presença como um dos integrantes do compósito.

Nestes sistemas, onde a quantidade de material incorporado é muito pequena, as técnicas termométricas se mostraram de fundamental

importância, revelando novos eventos térmicos que podem ser associados a interação polímero-óxido.

Todos estes resultados apontam para a situação de que o PEO está interagindo com o polímero, muito provavelmente, utilizando os canais da estrutura. Caso isto não estivesse ocorrendo, poderíamos esperar:

- i) presença de picos no DTA que poderiam ser atribuídos ao PEO;
- ii) a eventual presença de picos do PEO no difratograma de raios X e
- iii) modificações menos pronunciadas tanto na região dos modos do esqueleto C-O-C, como também na região dos modos devidos à ligação manganês-oxigênio.

#### **IV.4.2 Tratamento em Autoclave da Matriz Lamelar em Solução de PEO em Acetonitrila**

Primeiramente, foram feitas reações de troca iônica a partir da Na-birnessita para a obtenção da K- e da Mg-buserita. Em seguida, estas matrizes foram tratadas em autoclave com solução de PEO em acetonitrila, visando a formação da estrutura todorokita em presença de PEO.

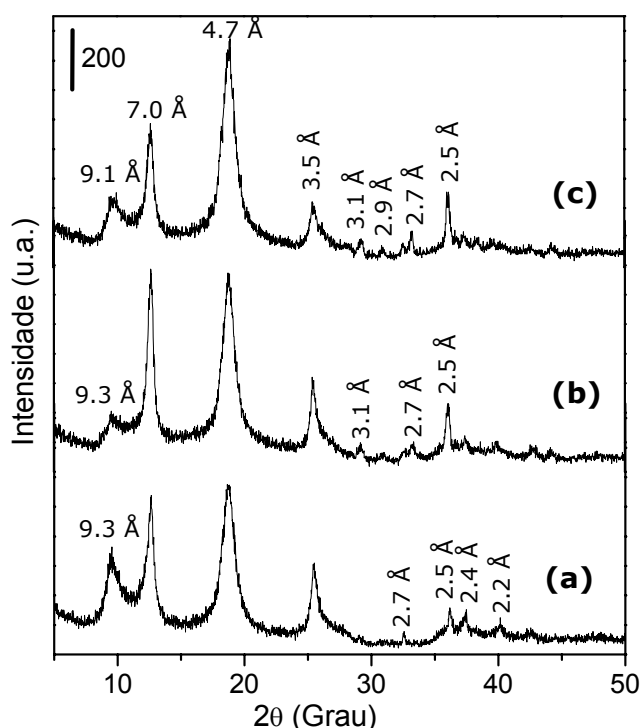
##### **IV.4.2.1 Difratometria de Raios X**

O difratograma de raios X da amostra referente ao produto de troca iônica da Na-birnessita com  $K^+$  não indicou unicamente a formação da estrutura buserita, mas uma mistura de fases buserita e birnessita (figura 65a).

Foi feito o tratamento em autoclave da amostra K-lamelar (mistura de fases) utilizando-se apenas do solvente, acetonitrila, para monitorarmos o efeito do solvente sobre a matriz resultante. Após o tratamento em autoclave, não houve a formação da estrutura todorokita, ao menos de forma pura, como pode ser observado no difratograma da amostra K-T/ac, na figura 65b. O tratamento térmico da fase lamelar contendo íons  $K^+$  e  $Ba^{2+}$  pode levar a formação da estrutura holandita, dado o efeito de molde descrito na literatura para estes cátions <sup>[16]</sup>. Como observado no difratograma, o tratamento térmico



não levou à formação da estrutura holandita. Observa-se apenas uma diminuição da intensidade do pico em 9,3 Å, e o aumento da intensidade do pico em 2,5 Å. O tratamento em autoclave, em presença da solução de PEO em acetonitrila resultou na amostra nomeada como K-T/PEOac. A formação da estrutura todorokita é sugerida pela mudança na relação das intensidades dos picos principais, havendo um aumento na intensidade do pico em 4,7 Å, pico de maior intensidade no difratograma da Mg-todorokita. Mesmo após o tratamento em autoclave, os picos em 7,0 e 3,5 Å indicam ainda a presença da fase birnessita (fig. 65 c).



**Figura 65:** Difratogramas de raios X das amostras (a) K-lamelar, (b) K-T/ac e (c) K-T/PEOac

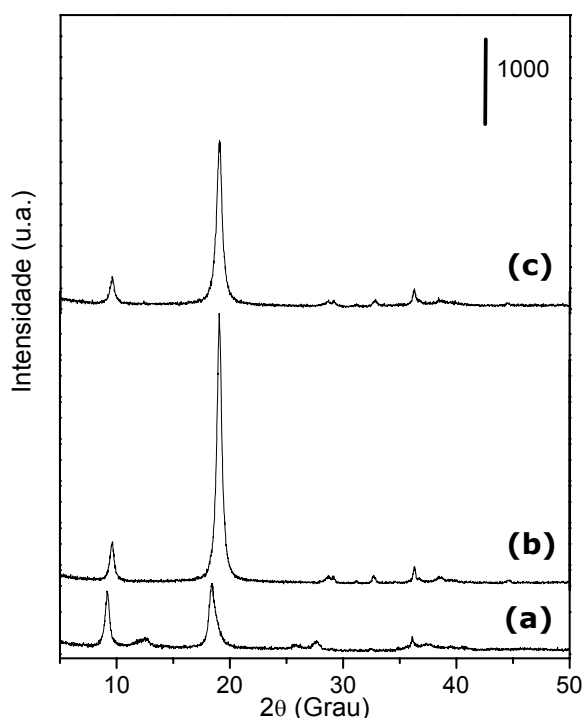
Os principais picos de reflexão referentes ao PEO, em 4,6 e 3,8 Å não são observados no difratograma da amostra K-T/PEOac, o que pode ser efeito da pequena quantidade ou baixa cristalinidade do PEO presente no material.

No caso da reação de troca iônica com  $\text{Mg}^{2+}$ , observa-se a formação da fase buserita como fase majoritária, embora ainda possa observar-se o pico referente à fase birnessita em 7 Å (figura 66a).

O tratamento em autoclave da fase lamelar Mg-buserita em acetonitrila foi feito para investigação da influência do solvente na formação da todorokita. Observou-se que, assim como em solução aquosa, é possível a obtenção da estrutura todorokita após o tratamento em autoclave, em presença de íons  $\text{Mg}^{2+}$ , mesmo em solução de acetonitrila, atribuindo o efeito de molde aos cátions envolvidos na estrutura lamelar precursora.

Também em presença do PEO, houve a formação da estrutura todorokita, como observado no difratograma da amostra Mg-T/PEOac, na figura 66c. Não observa-se, porém, picos de reflexão referentes ao PEO.

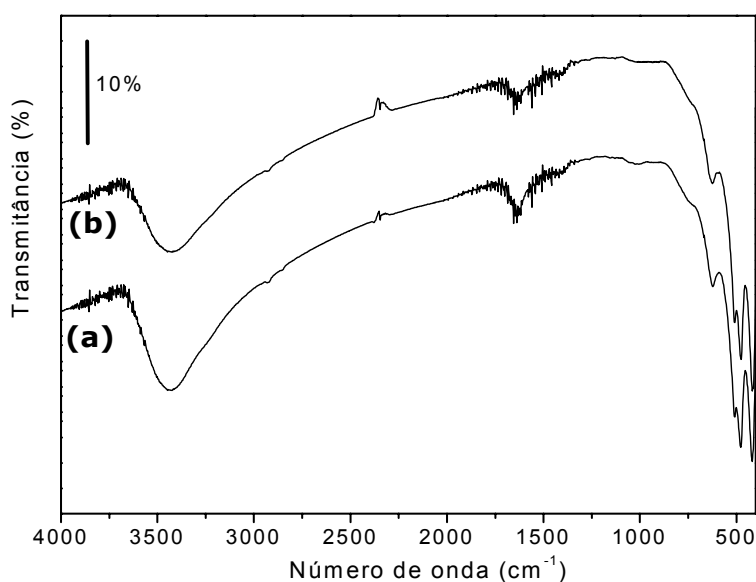
Nota-se que após o tratamento em autoclave, em ambos casos, houve um deslocamento de  $\sim 0,4$  Å dos picos de reflexão da buserita.



**Figura 66:** Difratogramas de raios X das amostras (a) Mg-buserita, (b) Mg-T/ac e (c) Mg-T/PEOac.

#### IV.4.2.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

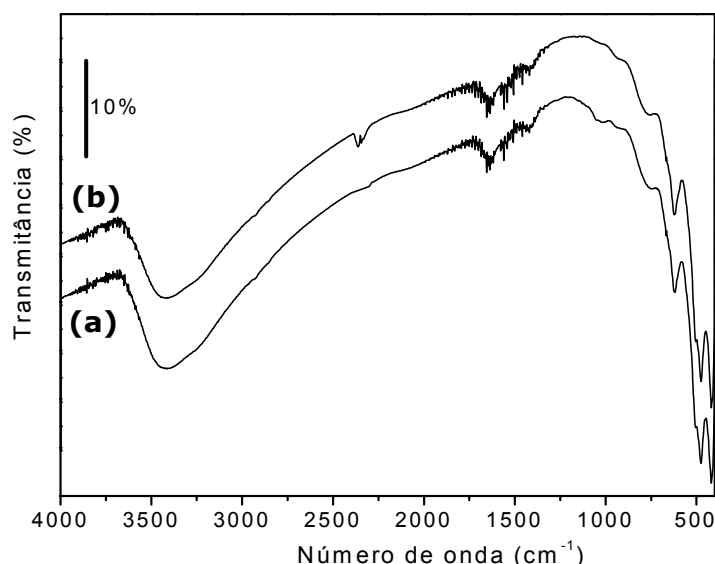
Os espectros IV das amostras K-T/ac e K-T/PEOac (figura 67) são muito semelhantes. A K-T/PEOac não apresentou a banda observada anteriormente para os compósitos contendo PEO, em  $\sim 1099\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramentos C-O-C do PEO. Este resultado mostra que não temos a presença do polímero na amostra ou que estamos abaixo do limite de detecção do equipamento.



**Figura 67:** Espectro IV das amostras (a) K-T/PEOac e (b) K-T/ac.

Os espectros IV das amostras Mg-T/ac e Mg-T/PEOac (figura 68) também são muito semelhantes. A amostra Mg-T/PEOac possui uma banda, ainda que com muito baixa intensidade, em  $1030\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser associada aos estiramentos C-O-C do PEO. O deslocamento para um menor número de onda da banda de estiramento C-O-C do grupo éter sugere uma forte interação entre o oxigênio do PEO com os cátions da matriz, o que diminui a força da ligação entre o O-C.

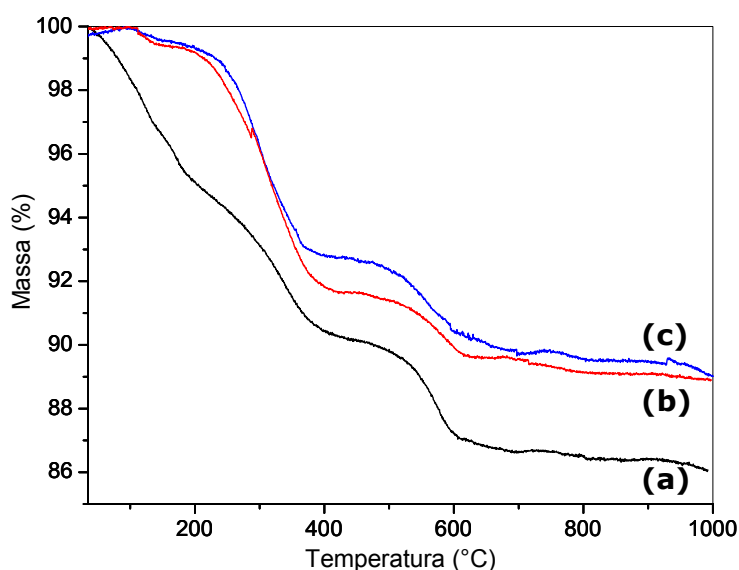
É interessante notar que não se observam bandas referentes ao solvente acetonitrila, sugerindo que a lavagem com metanol removeu inteiramente o solvente adsorvido superficialmente.



**Figura 68:** Espectro IV das amostras (a) Mg-T/PEOac e (b) Mg-T/ac.

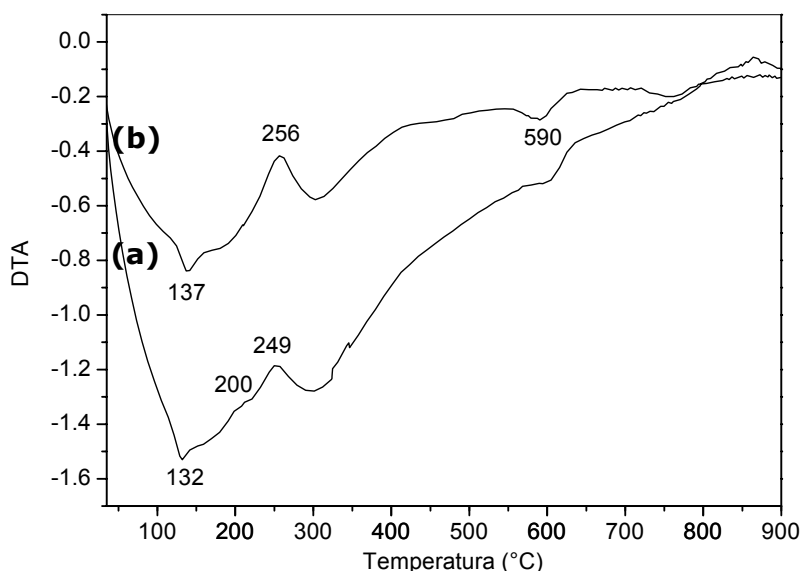
#### IV.4.2.3 Comportamento Térmico

Embora o DRX não tenha indicado a formação da estrutura todorokita, observa-se após o tratamento térmico da amostra K-L (lamelar contendo  $K^+$ ), observou-se, pelas curvas de TGA (figura 69), um aumento de sua estabilidade térmica. O aumento da estabilidade térmica da amostra também pode ser resultado de uma menor quantidade de água nas amostras após o tratamento, já que a K-L foi sintetizada em solução aquosa e a K-T/ac e a K-T/PEOac, foram tratadas em acetonitrila. Observa-se que as curvas de ambas amostras tratadas em autoclave são semelhantes. No intervalo de temperatura de 100 a 150 °C, possuem uma perda de  $\sim 0,5$  % de massa, referente ao solvente (acetonitrila ou água). No intervalo de 200 a 400 °C, a amostra K-T/PEOac possui uma perda de massa de 7,6 %, enquanto a K-T/ac, 6,5 %. Esta maior perda de massa pode sugerir a presença de PEO na amostra.



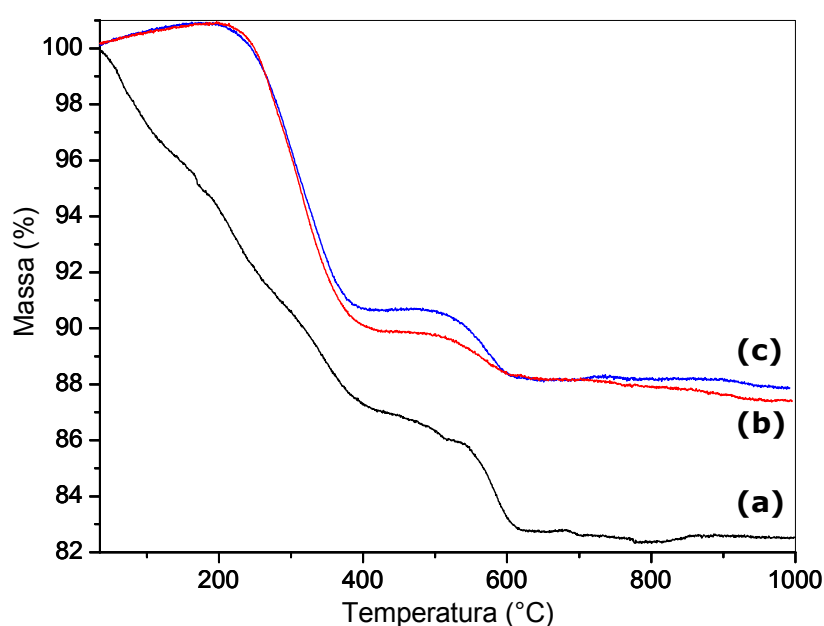
**Figura 69:** Curvas de TGA das amostras (a) K-lamelar, (b) K-T/PEOac e (c) K-T/ac.

As curvas de DTA das amostras K-T/ac e K-T/PEO (figura 70) possuem picos endotérmicos a 135 e 590 °C, e um pico exotérmico a ~250 °C. Os eventos a 135 e 250 °C podem ser atribuídos ao solvente e a sua interação com a matriz, sendo que o pico em 590 °C, pode ser atribuído à transições da matriz. É, ainda, possível observar-se um pronunciado ombro em ~200 °C, na curva da K-T/PEOac. Este último evento, por não aparecer na curva da K-T/ac, poderia ser atribuído à presença do PEO na amostra.



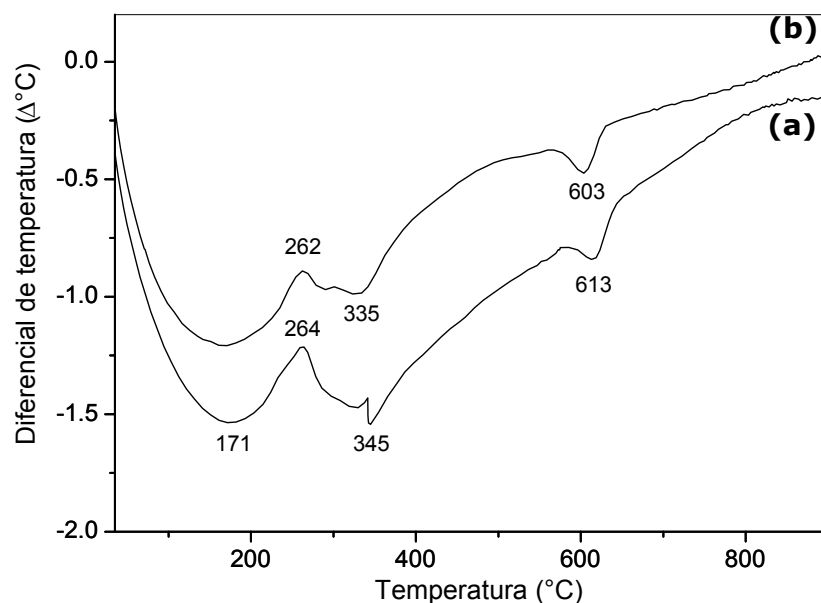
**Figura 70:** Curvas de DTA das amostras (a) K-T/PEOac e (b) K-T/ac.

Após o tratamento térmico, as amostras Mg-T/ac e Mg-T/PEOac também tiveram sua estabilidade térmica aumentada em relação à fase lamelar precursora, como pode ser observado em suas curvas de TGA. Assim como para a K-T/ac e a K-T/PEOac, as curvas da Mg-T/ac e Mg-T/PEOac são quase sobreponíveis, havendo apenas uma maior perda de massa (+ 1 %) para a K-T/PEOac. Esta maior perda de massa, mais uma vez, pode ser um razoável indicativo da presença de PEO na amostra.



**Figura 71:** Curvas de TGA das amostras (a) Mg-lamelar, (b) Mg-T/PEOac e (c) Mg-T/ac.

Embora os resultados de TGA (figura 71) estejam sugerindo a presença de PEO na amostra Mg-T/PEOac, as curvas de DTA das amostras Mg-T/PEOac e Mg-T/ac (figura 72) mostraram poucas diferenças. O pico exotérmico em ~260 °C pode ser atribuído ao solvente (acetonitrila) interagindo com os cátions  $Mg^{2+}$  internos à matriz, enquanto que os picos em 340 e 610 °C, podem ser atribuídos à matriz. Observa-se, porém, que o pico exotérmico com máximo em 264 °C possui um ombro em ~230 °C.



**Figura 72:** Curvas de DTA das amostras (a) Mg-T/PEOac e (b) Mg-T/ac.

A formação da estrutura todorokita após o tratamento da amostra K-L em autoclave, com solução de PEO em acetonitrila ou acetonitrila pura, não foi confirmada através de seus difratogramas, dado que temos ainda a presença majoritária de picos referentes à fase birnessita.

O tratamento em autoclave da amostra Mg-T/ac tanto com solução de PEO em acetonitrila, quanto em acetonitrila pura, levou à formação da estrutura todorokita, indicando o efeito de molde as cátions  $\text{Mg}^{2+}$ , já que em presença de  $\text{K}^+$ , não houve, de forma relevante, a formação da estrutura todorokita.

Em ambos casos, não foram observados os picos referentes ao PEO em seus respectivos difratogramas de raios X.

Nos espectros IV, somente a amostra Mg-T/PEOac apresentou as bandas de  $\nu(\text{C-O-C})$  mesmo que com baixa intensidade. Observou-se, ainda, um deslocamento para um menor número de onda, sugerindo interações entre os cátions da matriz e o oxigênio do esqueleto C-O-C, que causa uma diminuição da força de ligação C-O.

O tratamento térmico causou um aumento na estabilidade térmica do material e indicou uma menor quantidade de água em sua composição. Os

produtos formados em presença de PEO apresentaram ombros nas curvas de DTA em 200 e 230 °C, respectivamente para as amostras K-T/PEOac e Mg-T/PEOac, que poderiam ser atribuídos à pirólise do PEO, indicando uma pequena quantidade no material.

#### **IV.4.3 Reações de Intercalação/Troca Iônica de PEO/M (M= Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) na Matriz Na-birnessita seguida de Tratamento Hidrotérmico a 150 °C**

O PEO, além de ser solúvel em solventes orgânicos como o benzeno, tetracloreto de carbono, ciclohexanona e acetonitrila, é também solúvel em soluções aquosas de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,45 molL<sup>-1</sup> em temperaturas acima de 35 °C) e de MgSO<sub>4</sub> (0,39 molL<sup>-1</sup> em temperaturas acima de 45 °C)<sup>[92]</sup>. Desse modo, foram feitas reações com a matriz Na-birnessita e PEO solubilizado nestas duas soluções aquosas visando a intercalação do PEO simultaneamente à troca iônica do Na<sup>+</sup> interlamelar por Mg<sup>2+</sup> ou K<sup>+</sup>. Como visto anteriormente, somente o tratamento em autoclave, em solução de PEO (em acetonitrila), não foi suficientemente eficiente na incorporação de PEO nas matrizes.

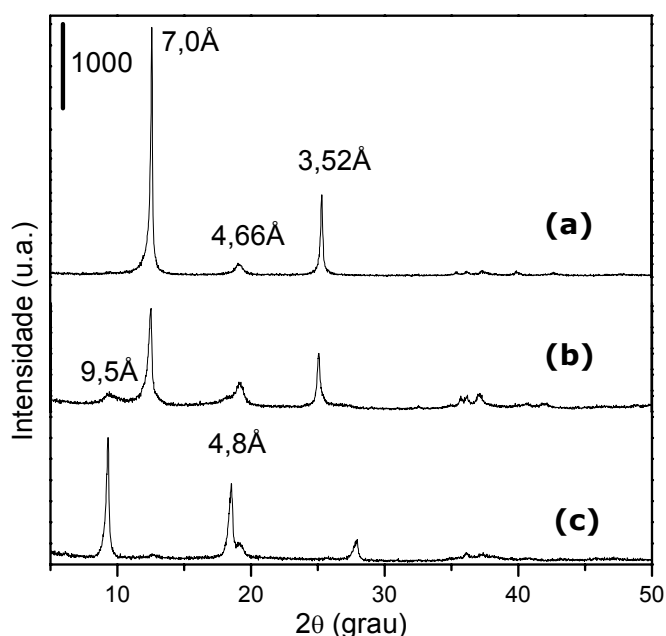
##### **IV.4.3.1 Difratometria de Raios X**

Observa-se na figura 73 os difratogramas de raios X da matriz inicial Na-birnessita (b) e dos produtos K-L/PEO (a) e Mg-L/PEO (c). Após a reação de intercalação/troca iônica com PEO/K<sup>+</sup>, não se observa o pico em 9,5 Å, referente a vestígios de estrutura buserita, presente na amostra de Na-birnessita. Observa-se também uma intensificação do pico (001) em 7,0 Å para a K-L/PEO, em relação ao seu precursor e aos seus outros picos de reflexão em 4,66 e 3,52 Å, referentes à estrutura feiktnechita e ao plano (002), respectivamente. O difratograma de raios X do PEO sólido, figura 49, possui seus principais picos em 4,65 e 3,82 Å. O pico em 4,66 Å observado para a K-L/PEO se aproxima do esperado para o PEO, em 4,65 Å, mas como tal pico é observado tanto para a K-L/PEO quanto para seu precursor, não pode ser atribuído diretamente à presença do PEO. A intensificação do pico em 7,0 Å



indica um maior ordenamento dos planos (001) e sua presença indica que o produto de reação K-L/PEO possui estrutura birnessita.

Após a reação com PEO/ $\text{Mg}^{2+}$ , obteve-se o produto denominado Mg-L/PEO. Observa-se o deslocamento do pico de reflexão referente ao plano (001) de 7,0 para 9,5 Å, indicando um aumento do espaço interlamelar e conseqüente mudança de fase para estrutura buserita, típica estrutura lamelar contendo  $\text{Mg}^{2+}$ , figura 73. Observa-se ainda a presença de um pico em 4,8 Å, referente ao plano (002) da estrutura buserita e um pico de baixa intensidade em 7,0 Å, vestígio da estrutura birnessita. O pico em 4,6 Å coincide com a posição tanto do pico de reflexão do PEO, quanto da fase feiktnechita, o que dificulta a sua atribuição também neste caso.



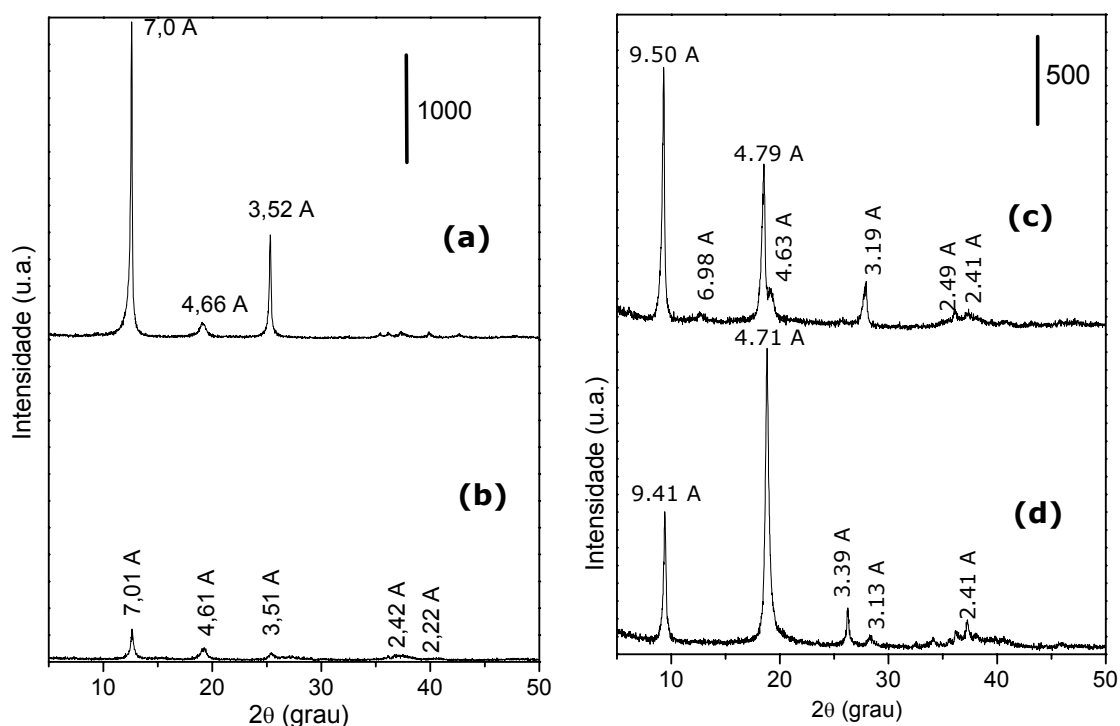
**Figura 73:** Difratogramas de raios X das amostras (a) K-L/PEO, (b) Na-Birnessita inicial e (c) Mg-L/PEO.

O tratamento em autoclave foi feito em solução aquosa de PEO e o sulfato respectivo. Os difratogramas dos produtos de tratamento hidrotérmico se encontram na figura 74, com seus respectivos precursores.

Observa-se que para a amostra K-T/PEOs houve uma diminuição das intensidades dos picos de reflexão como também o difratograma não indicou a

formação da estrutura todorokita ou holandita após o tratamento hidrotérmico. Como descrito na literatura<sup>[16]</sup>, o tratamento hidrotérmico da fase lamelar contendo íons  $K^+$  interlamelar pode levar a formação da estrutura holandita, contudo o difratograma do produto obtido sugere a manutenção da estrutura lamelar, embora com uma menor organização.

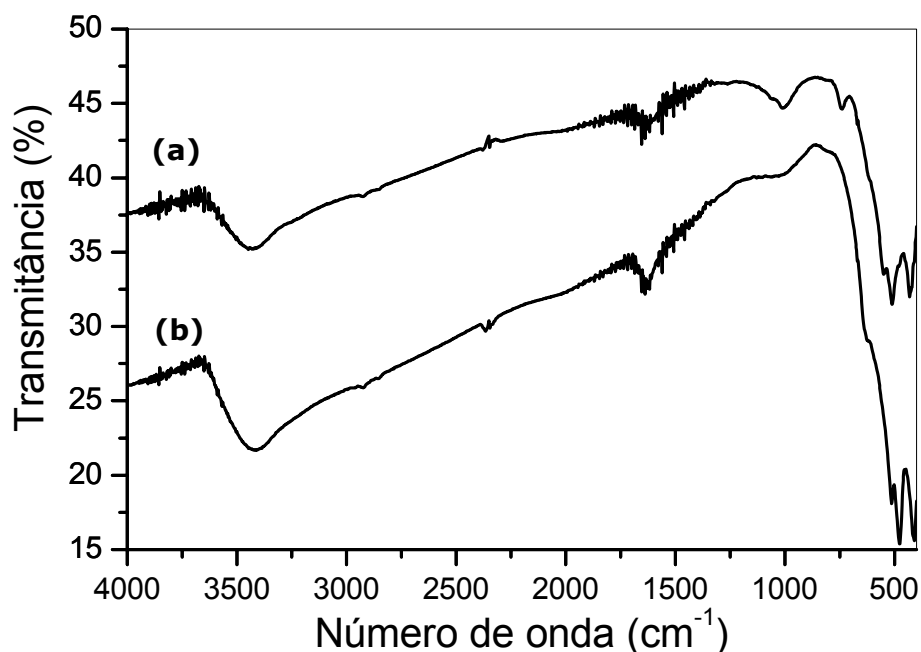
Após o tratamento hidrotérmico da Mg-L/PEO, obteve-se a amostra Mg-T/PEOs, cujo difratograma se apresenta na figura 74d. Os difratogramas indicam uma intensificação do pico em 4,71 Å em relação ao pico em 9,41 Å, o que sugere a transformação da fase lamelar para a estrutura todorokita. Não se observa nenhum pico que possa ser atribuído ao PEO.



**Figura 74:** Difrátogramas de raios X (a) K-L/PEO, (b) K-T/PEOs, (c) Mg-L/PEO e (d) Mg-T/PEOs.

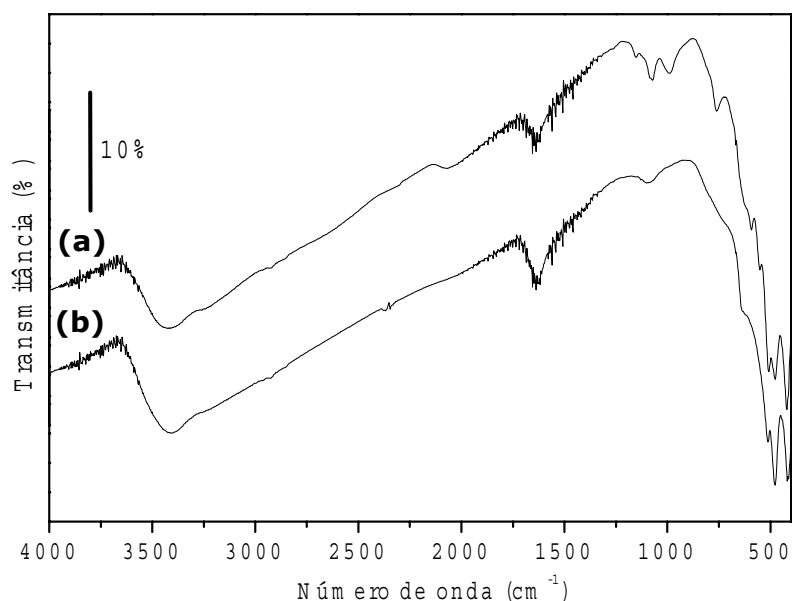
#### IV.4.3.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros IV da K-L/PEO e K-T/PEO, figura 75, possuem uma banda larga em  $3420\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramentos O-H e deformação H-O-H, indicando a presença de moléculas de água. A K-L/PEO possui uma banda larga centrada em  $1015\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída aos estiramentos do grupo C-O-C. A amostra K-T/PEO também possui uma banda nesta região, centrada em  $1010\text{ cm}^{-1}$ , com um ombro em  $1060\text{ cm}^{-1}$ . O deslocamento da banda de estiramento C-O-C para números de onda menores indica a diminuição da força de ligação C-O, causada pela forte interação do O do grupamento éter do PEO pelos cátions da matriz <sup>[76]</sup>. Nota-se que o perfil da banda muda após o tratamento hidrotérmico, havendo um estreitamento, o que sugere um maior ordenamento (à curta distância) das cadeias poliméricas. Observa-se ainda em  $2850$  e  $2925\text{ cm}^{-1}$  duas bandas de pouca intensidade, que são referentes aos estiramentos C-H ( $\text{CH}_2$ ), similares às bandas observadas em outros nanocompósitos <sup>[76,72]</sup>. No PEO puro, tais bandas são observadas na forma de uma banda larga e intensa centrada em  $2890\text{ cm}^{-1}$  e seu desdobramento foi atribuído à fortes interações entre os átomos de oxigênio das cadeias de PEO e os cátions internos à matriz <sup>[76]</sup>. As bandas na região de  $800$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , referentes a vibrações Mn-O se apresentam de modo diferente para os dois compostos. A K-L/PEO possui bandas em 411, 478, 513, semelhantes às da Na-birnessita e um ombro em  $621\text{ cm}^{-1}$ . As bandas da K-T/PEOs, nesta região, se apresentam em 432, 510, 549 e  $742\text{ cm}^{-1}$ . O espectro da Mg-todorokita apresenta apenas uma banda em  $550\text{ cm}^{-1}$ . A diferença no perfil espectral das vibrações Mn-O no espectro IV da K-T/PEO com a matriz Mg-todorokita concorda as observações feitas no DRX, que mostrou que o tratamento hidrotérmico da K-L/PEO não levou à formação da estrutura todorokita, embora a todorokita usada como referencia contenha íons  $\text{Mg}^{2+}$  e não,  $\text{K}^+$ .



**Figura 75:** Espectros IV das amostras (a) K-T/PEOs e (b) K-L/PEO.

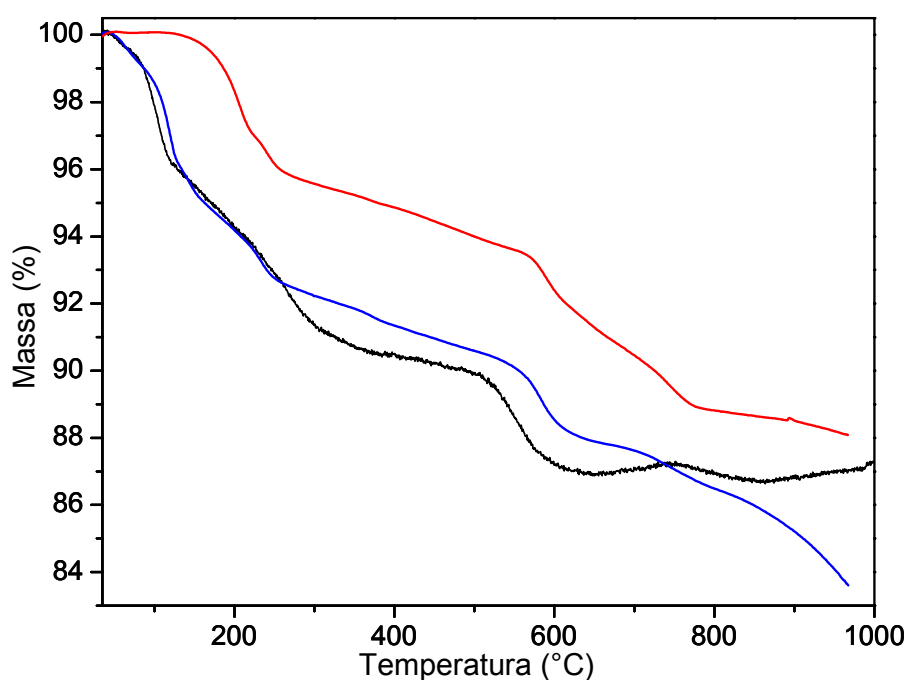
Os espectros IV das amostras Mg-T/PEOs e Mg-L/PEO, figura 76, apresentam uma banda larga, centrada em 3420 com um ombro em 3240  $\text{cm}^{-1}$ , referente a vibrações O-H de moléculas de água. Observa-se para a Mg-L/PEO uma banda larga em 1093  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída a estiramentos C-O-C do PEO. Nesta região, o espectro da Mg-T/PEO apresenta 3 bandas em 995, 1072 e 1155  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 995  $\text{cm}^{-1}$  é referente a  $\nu(\text{CH}_2)_a$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , a banda em 1072  $\text{cm}^{-1}$  é referente a  $\nu(\text{C-O-C})_a$  e a banda em 1155  $\text{cm}^{-1}$  é referente a  $\nu(\text{CC})$  e  $\nu(\text{C-O-C})_a$  do PEO. Nota-se que houve um deslocamento das bandas em 995 e 1072  $\text{cm}^{-1}$  em relação a complexos de PEO e sais descritos por Papke e colaboradores <sup>[71]</sup>, devido a interações com a matriz. Em relação à região referente a vibrações Mn-O das matrizes, observa-se para a Mg-L/PEO bandas em 418, 476 e 511  $\text{cm}^{-1}$ , o mesmo perfil observado para a Mg-buserita. A Mg-T/PEOs possui bandas em 551 e 761  $\text{cm}^{-1}$  que concordam com as bandas observadas para a matriz Mg-todorokita.



**Figura 76:** Espectros IV da (a) Mg-T/PEOs e (b) Mg-L/PEO.

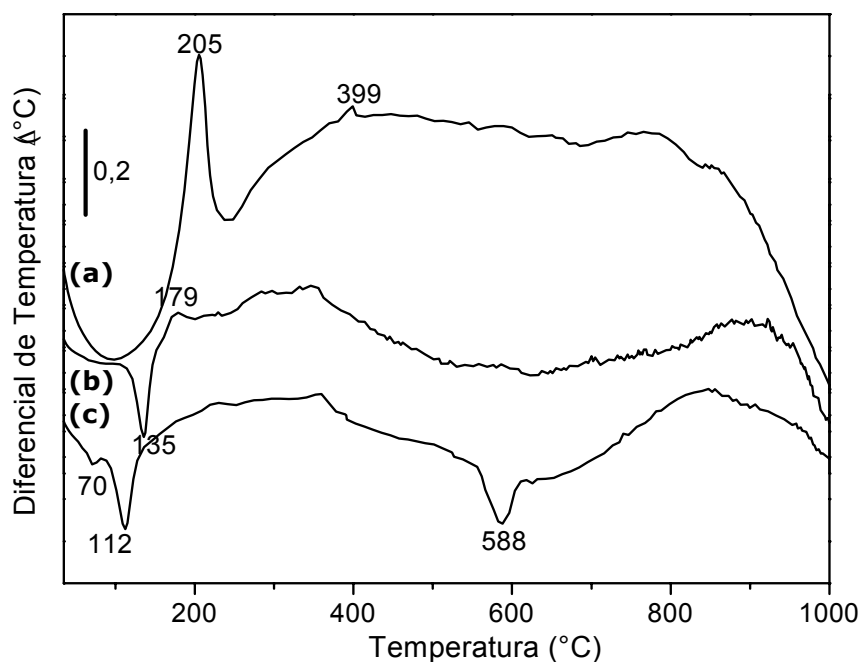
#### IV.4.3.3 Comportamento Térmico

Na figura 77 observa-se as curvas de análise termogravimétrica das amostras K-T/PEOs, K-L/PEO e seu precursor, Na-birnessita. Observa-se que a K-L/PEO possui um comportamento térmico muito semelhante ao da Na-birnessita, com uma perda de aproximadamente 4 % de massa no intervalo de temperatura de  $\sim 30$  a  $130$  °C, referente a perda de moléculas de água adsorvidas. Nota-se que a K-T/PEOs, apesar de não ter indicativos no DRX e no IV da formação da estrutura todorokita de canais unidimensionais, possui uma maior estabilidade térmica em relação à K-L/PEO não tratada termicamente, tendo uma perda de  $\sim 4,5$  % de massa à uma temperatura superior a  $200$  °C.



**Figura 77:** Curvas de análise termogravimétrica das amostras: (—) K-T/PEOs, (—) K-L/PEO e (—) Na-birnessita (precursor).

Observando-se as curvas de análise termodiferencial da K-L/PEO, K-T/PEOs e de seu precursor Na-birnessita (figura 78), nota-se dois picos endotérmicos na curva da Na-birnessita, a 70 e 112 °C, referentes a liberação de moléculas de água. Observa-se que a amostra K-L/PEO possui um pico endotérmico a 135 °C, temperatura superior ao pico de seu precursor. Observa-se, ainda, um pequeno pico exotérmico a 179 °C, que sugere a presença do PEO na amostra. Na curva referente à K-T/PEOs, observa-se a presença de um pico exotérmico em 205 °C, que foi atribuído à pirólise do PEO. Nas curvas das amostra K-L/PEO e K-T/PEOs não foi possível identificar os pico referentes às transições da matriz na região de 580 a 650 °C.

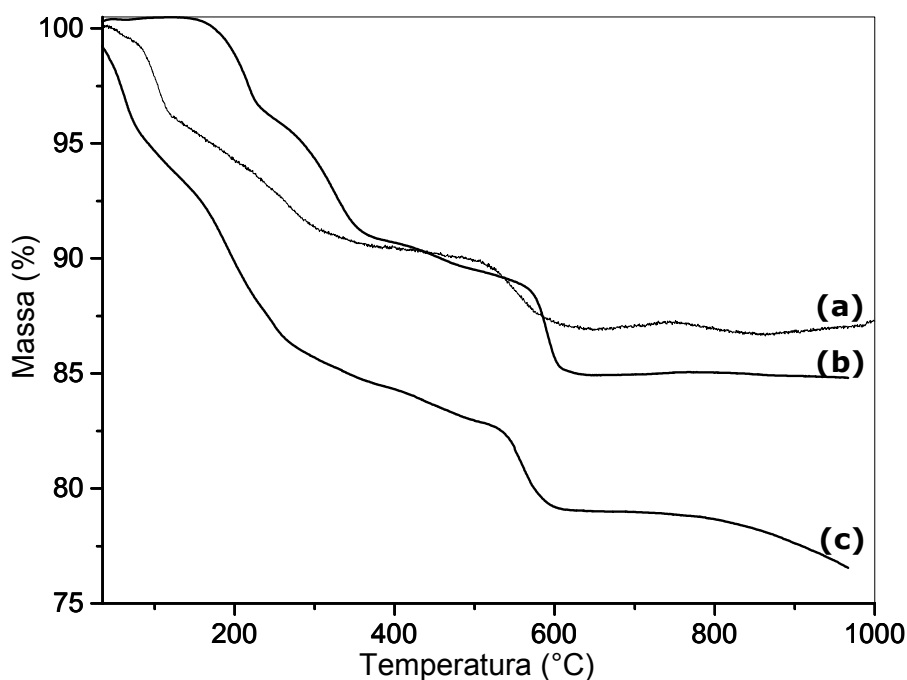


**Figura 78:** Curvas de análise termodiferencial das amostras (a) K-T/PEOs, (b) K-L/PEO e (c) Na-birnessita (precursor).

O gráfico da figura 79 mostra as curvas de análise termogravimétrica das amostras Mg-L/PEO, Mg-T/PEOs e de seu precursor, Na-birnessita. Diferentemente da amostra K-L/PEO, a amostra Mg-L/PEO não possui uma curva tão semelhante ao seu precursor (Na-birnessita), tendo uma maior perda de massa no intervalo de 100 a 300 °C, de ~10 %, referente à sua maior quantidade de moléculas de água e/ou PEO na sua composição.

A amostra Mg-T/PEOs, assim como a K-T/PEOs, possui uma maior estabilidade térmica em relação ao seu precursor não tratado termicamente, a Mg-L/PEO. Foi observado um aumento na estabilidade térmica do material após o tratamento em autoclave e transformação estrutural também para as matrizes Mg-buserita e Mg-todorokita, discutidas nos itens IV.2.2.4 e IV.3.1.4. Esta maior estabilidade térmica pode ser explicada por haver uma menor quantidade de água presente na estrutura tridimensional em relação à bidimensional, e/ou, ainda, devido a uma maior interação entre a estrutura e as espécies presentes no interior dos canais. No caso dos produtos de inclusão ou intercalação de PEO, a diminuição da quantidade de água também pode

sugerir a substituição das moléculas de água, situadas no interior dos canais ou lamelas, por cadeias de PEO, que são liberadas em temperaturas mais elevadas, por possuírem uma maior massa molecular. Desse modo, a perda de massa de  $\sim 5\%$ , observada no intervalo de temperatura de 220 a 350 °C, pode ser atribuído à pirólise do PEO presente.

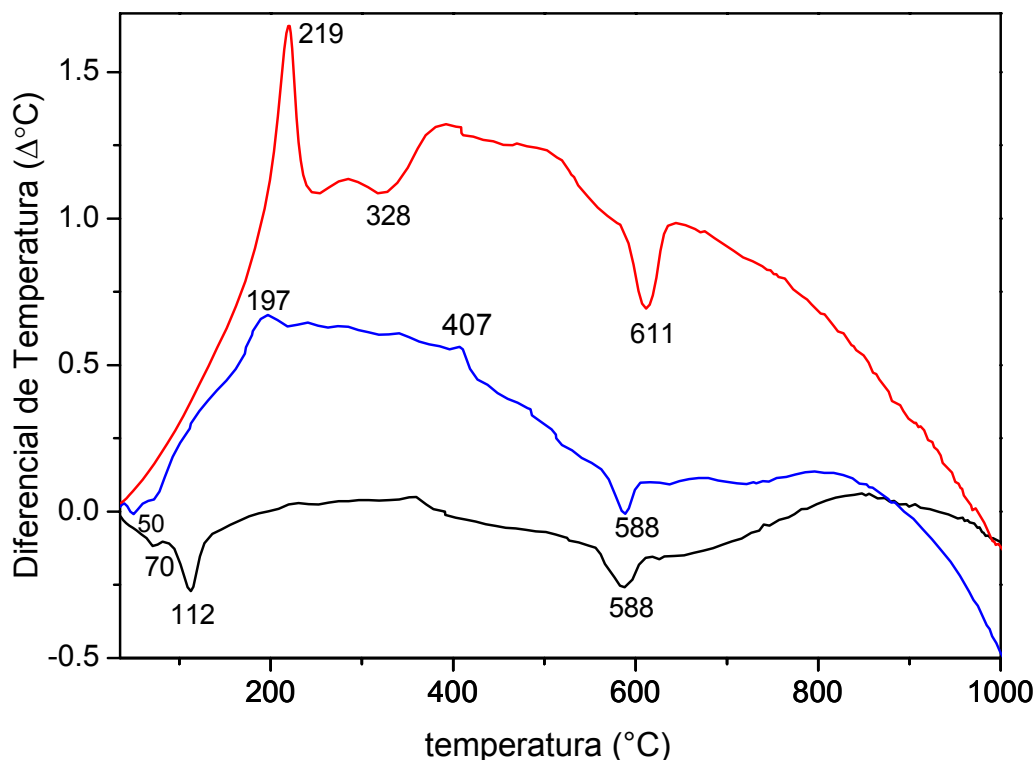


**Figura 79:** Curvas de análise termogravimétrica das amostras (a) Na-birnessita (precursor), (b) Mg-T/PEOs e (c) Mg-L/PEO.

A figura 80 mostra as curvas de análise termogravimétrica da Mg-L/PEO, Mg-T/PEOs e de seu precursor Na-birnessita. Observa-se que a amostra Mg-L/PEO possui um pequeno pico endotérmico em  $\sim 50$  °C, provavelmente referente à evaporação de moléculas de água adsorvidas. Observa-se também para esta amostra, um pico exotérmico em 197 °C, que pode ser atribuído à pirólise do PEO. Observa-se um pico em 219 °C na curva de análise termogravimétrica da Mg-T/PEOs, que também foi atribuída a pirólise do PEO. Observa-se para estas duas amostras, Mg-L/PEO e Mg-T/PEOs, eventos em 588 °C e 328 e 611 °C, referentes a transições da matriz lamelar e todorokita, respectivamente. No caso da Mg-T/PEOs, houve um deslocamento de  $\sim 20$  °C



em relação à matriz de Mg-todorokita pura nos dois eventos endotérmicos, indicando significativa influência do PEO no comportamento térmico da matriz formada.



**Figura 80:** Curvas de análise termodiferencial das amostras: ( — ) Na-birnessita (precursor), ( — ) Mg-T/PEOs e ( — ) Mg-L/PEO.

As reações de troca iônica simultâneas à intercalação de PEO levaram à obtenção de materiais com estrutura birnessita no caso da solução de  $\text{PEO/K}^+$ , e busserita, no caso da solução  $\text{PEO/Mg}^{2+}$ .

Após o tratamento em autoclave, houve a diminuição da cristalinidade da amostra K-T/PEOs e a formação da estrutura todorokita no caso da Mg-T/PEOs. A observação dos picos referentes ao PEO foi dificultada por causa dos picos da matriz.

Nos espectros IV observaram-se as bandas referentes a  $\nu(\text{C-O-C})$ , indicando a presença do PEO nos materiais.

O comportamento térmico dos produtos de reação com PEO/M indicaram a formação de um material híbrido, já que ocorreram eventos térmicos diferentes dos observados para os materiais puros.

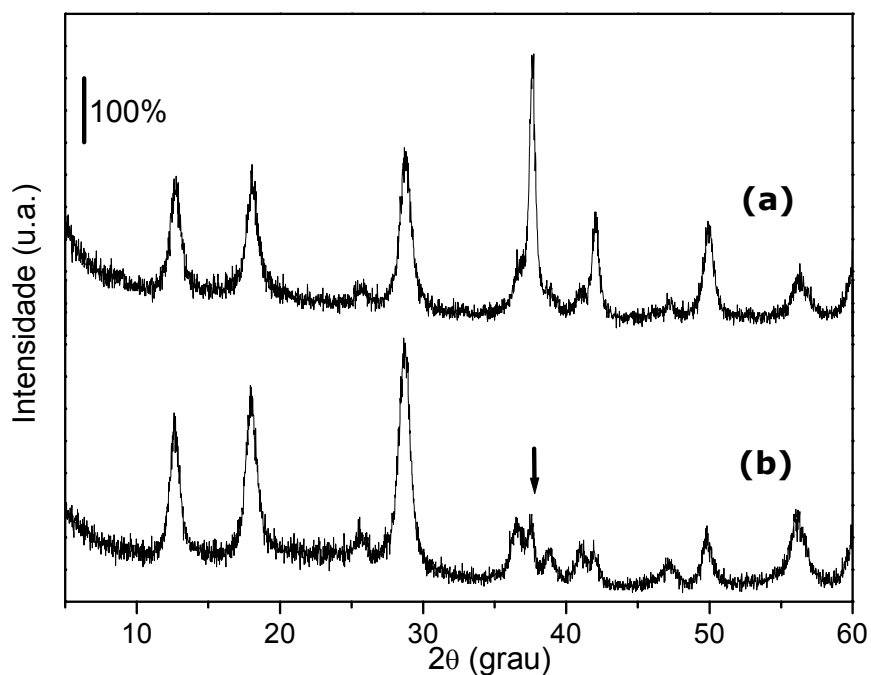
#### **IV.4.4 Reações sólido-sólido de Inclusão ou Intercalação de PEO nas Matrizes de Óxido de Manganês**

Baseado em métodos análogos aos utilizados na literatura para a preparação de outros sistemas <sup>[73,74]</sup>, foram feitas reações sólido-sólido visando a inclusão ou intercalação de PEO nas matrizes Mg-todorokita, K-holandita e Na-birnessita. A proporção utilizada de matriz:PEO foi de 75:25 (m/m), e a temperatura de tratamento utilizada foi de 80 °C. Tal temperatura, um pouco acima da temperatura de fusão do PEO (~72 °C), foi escolhida visando possibilitar a mobilidade e a difusão de suas cadeias para o interior dos canais ou lamelas das matrizes.

##### **IV.4.4.1 Efeito do Pastilhamento na Estrutura das Matrizes de Óxido de Manganês Avaliados pela Técnica de DRX**

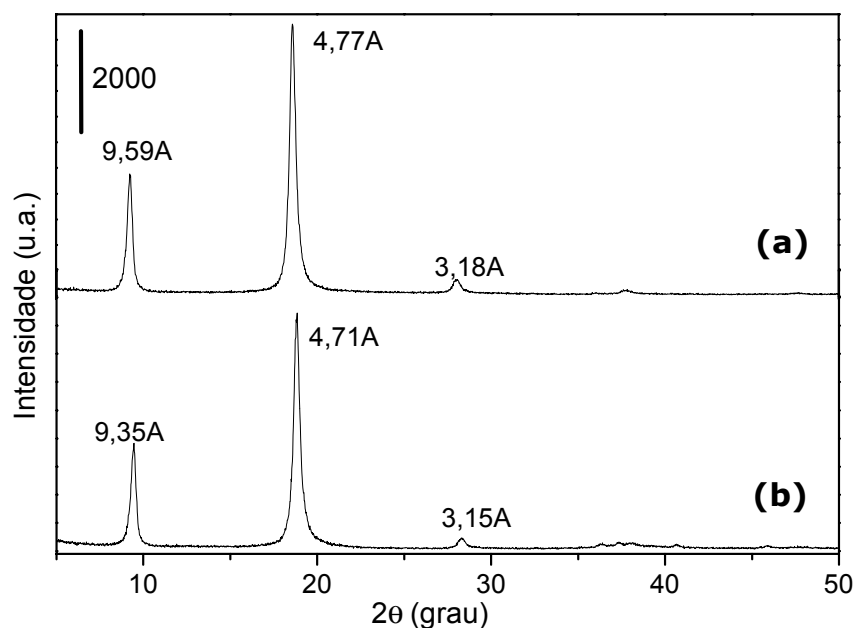
Para elucidarmos a influência da pressão do pastilhamento na estrutura das matrizes utilizadas, foram feitas comparações dos difratogramas obtidos antes e depois do pastilhamento da matriz pura, nas mesmas condições em que foram preparados os compósitos.

No caso da K-holandita, após a prensagem, houve uma brusca diminuição na intensidade do pico em 37,5° em 2 $\theta$ . Segundo o padrão da K-holandita sintética<sup>[79]</sup>, este pico em 37,5° é referente ao plano (211), e possui a maior intensidade do difratograma. Observa-se que apesar da diminuição da intensidade de seu pico mais intenso, os demais picos de reflexão da K-holandita permaneceram praticamente inalterados.



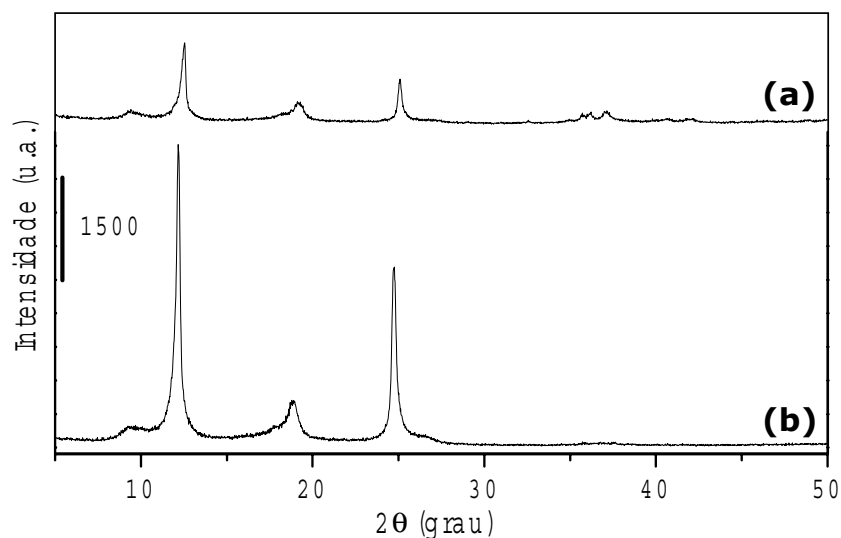
**Figura 81:** Difratomogramas de raios X da (a) K-Holandita e (b) pastilhas de K-Holandita ( $480 \times 10^5$  Pa).

Na figura 82 estão os difratogramas de raios X da matriz Mg-todorokita inicial (fig. 82 a) e da Mg-todorokita prensada (fig. 82 b). Observa-se que após a prensagem houve uma pequena diminuição da intensidade dos picos do difratograma, mas diferentemente da K-holandita, a razão entre o primeiro e o segundo pico de reflexão da Mg-todorokita antes e depois da prensagem permaneceram muito próximos ( $I_1/I_2=0,45$ ). Desta forma, pode-se considerar que a prensagem não influenciou significativamente a estrutura da matriz Mg-todorokita.



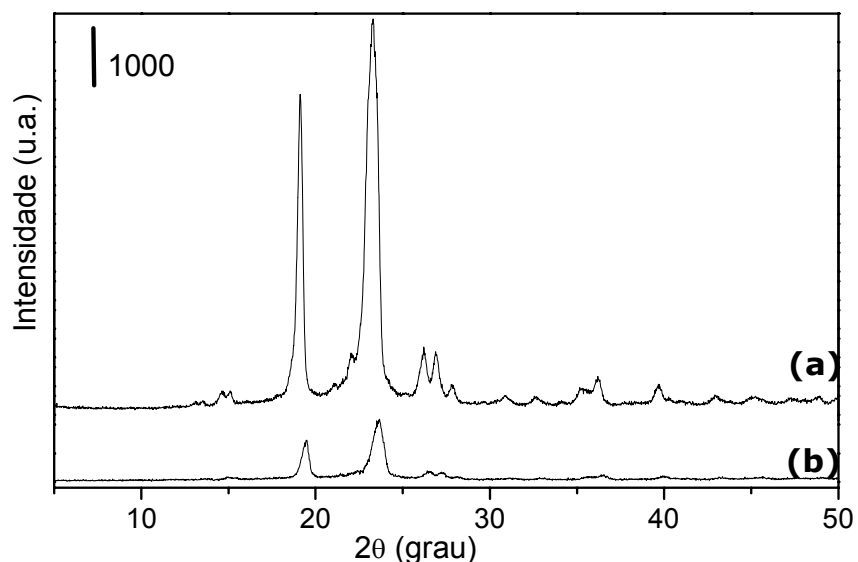
**Figura 82:** Difratomogramas de raios X da (a) Mg-todorokita e (b) pastilha de Mg-todorokita ( $480 \times 10^5$  Pa).

Como pode ser observado na figura 83, após a prensagem da matriz Na-birnessita, houve uma intensificação dos picos de reflexão, além de um leve deslocamento. A razão entre os picos em 3,6 e 7,2 Å (referentes aos planos 002 e 001, respectivamente) se manteve constante, enquanto que a razão entre os picos em 9,4 e 4,7 Å em relação ao pico de maior intensidade (em 7,2 Å) diminuiu. Tal fato pode estar indicando um ordenamento dos planos (001) e (002) após a aplicação de pressão ou ainda efeitos devidos a textura, bastante comuns em materiais com estrutura bidimensional.



**Figura 83:** Difratomogramas de raios X da (a) Na-birnessita e (b) pastilha de Na-birnessita ( $480 \times 10^5$  Pa).

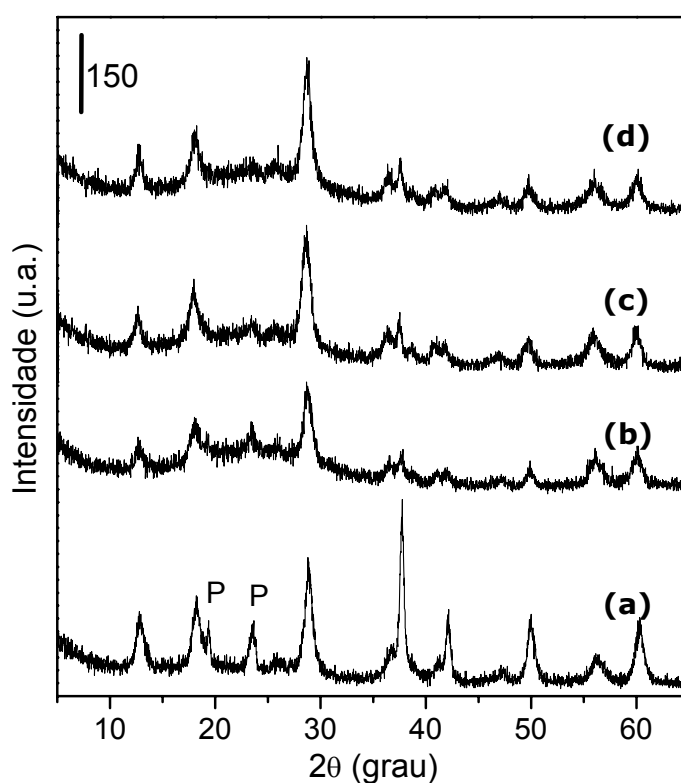
Os difratogramas da figura 84 são referentes ao PEO na forma de pó (fig. 84 a) e na forma de pastilha de PEO tratada a  $80^\circ\text{C}$  por 24h (fig. 84 b). É possível observar-se que a prensagem e o tratamento térmico diminuem a intensidade dos picos do difratograma, indicando a diminuição de sua cristalinidade. Observa-se ainda um pequeno deslocamento de seus principais picos de reflexão de 4,65 e 3,82 Å para 4,56 e 3,77 Å.



**Figura 84:** Difratomogramas de raios X do PEO (a) na forma de pó e (b) na forma de pastilha (tratada a  $80^\circ\text{C}$  / 24 h).

#### IV.4.4.2 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X da figura 85 são referentes à K-H/PEOsp, que é uma mistura de PEO com a matriz K-holandita (25:75) na forma de pó (fig. 85 a), e às pastilhas K-H/PEOp0, K-H/PEOp6 e K-K/PEOp44, tratadas por intervalos de 0, 6 e 44 h a 80 °C, respectivamente (fig.85 (b), (c) e (d)). Observa-se no difratograma da K-H/PEOsp que não houveram modificações estruturais nos picos referentes à matriz, sendo a presença do PEO caracterizada pela presença de seus picos de reflexão principais em 19,4 e 23,7 ° em  $2\theta$ , indicados no difratograma pela letra P.

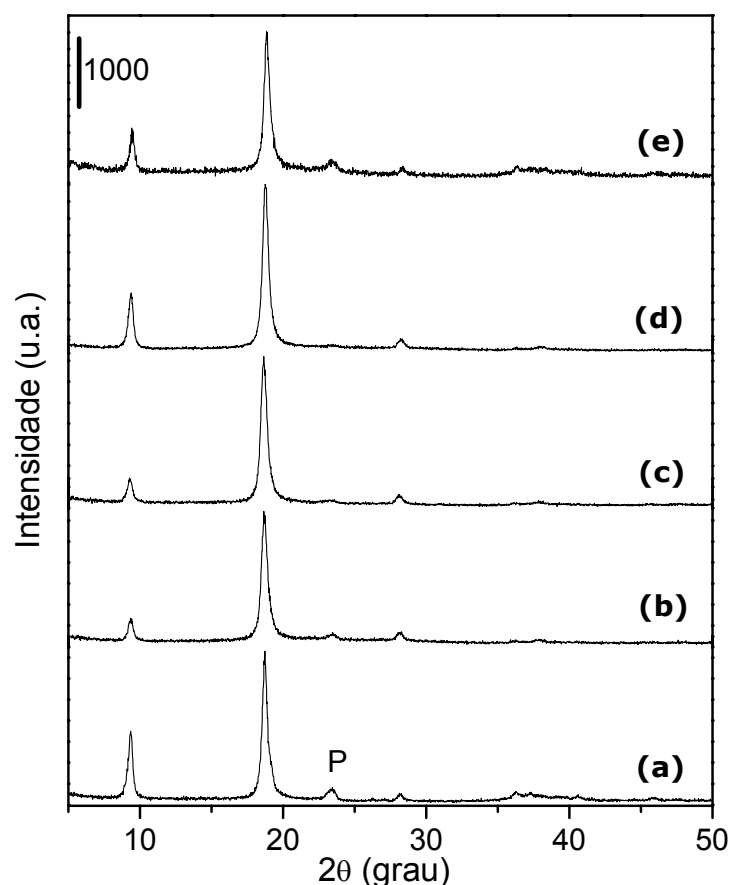


**Figura 85:** Difratomogramas de raios X das amostras (a) K-H/PEOsp, (b) K-H/PEOp0, (c) K-H/PEOp6 e (d) K-H/PEOp44.

O efeito da pressão no pastilhamento das amostras pôde ser observado nos difratogramas das amostras pastilhadas, havendo a diminuição da intensidade do pico de reflexão em 37,5 ° em  $2\theta$ , como observado anteriormente no difratograma da matriz prensada e a formação de um halo

amorfo na região e 15 a 35 ° em 2 $\theta$ . Observa-se ainda que os picos referentes ao PEO têm suas intensidades diminuídas com o aumento do tempo de tratamento térmico. Tal diminuição de intensidade indica uma diminuição na organização estrutural das cadeias poliméricas, o que pode estar sugerindo, além de uma diminuição de sua cristalinidade, efeitos de interações com a matriz.

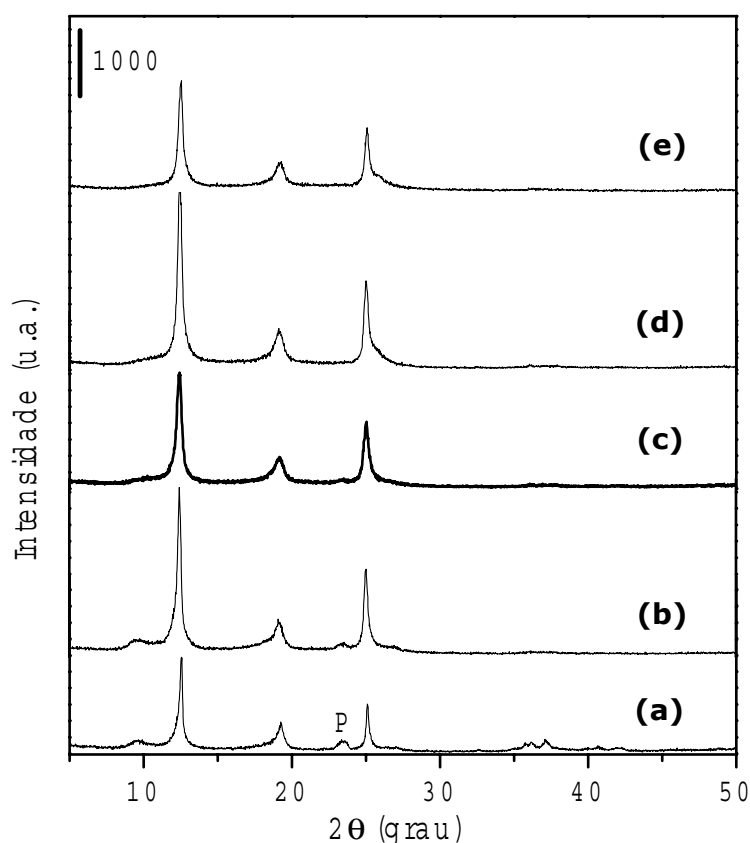
Assim como observado anteriormente para a matriz Mg-todorokita isolada, não existe um efeito pronunciado do pastilhamento na estrutura da Mg-T/PEOsp (fig. 86). Observa-se para esta mesma amostra a presença do pico de reflexão do PEO em 3,8 Å (23,46 ° em 2 $\theta$ ). É importante notar que o outro pico de reflexão referente ao PEO, em 4,6 Å (19,36 ° em 2 $\theta$ ) se aproxima muito do pico referente à matriz em 4,7 Å, podendo estar sobreposto a ele.



**Figura 86:** Difrátogramas de raios X das amostras (a) Mg-T/PEOsp, (b) Mg-T/PEOp0, (c) Mg-T/PEOp6, (d) Mg-T/PEOp24 e (e) Mg-T/PEOp44.

O tratamento térmico parece causar uma diminuição na intensidade do pico de reflexão do PEO, embora o difratograma da amostra Mg-T/PEOp44 apresente tal pico, contrariando esta tendência. Este aumento pode ser explicado pelo “trituração” (que não levou à forma de pó e sim pequenas folhas do material) da amostra Mg-T/PEOp44 antes de ser feito o seu difratograma.

Para as amostras de PEO misturado à matriz Na-birnessita (figura 87), observou-se o mesmo efeito da pressão no pastilhamento revelado anteriormente para a matriz isolada, havendo um aumento na intensidade dos picos de reflexão referentes aos planos (001) e (002) da fase lamelar. Observa-se a presença do pico referente ao PEO em 3,8 Å, sendo que o pico em 4,6 Å, mais uma vez pode estar sendo encoberto pelo pico de reflexão da fase feiktnschita, em 4,7 Å.



**Figura 87:** Difratogramas de raios X das amostras (a) Na-L/PEOsp, (b) Na-L/PEOp0, (c) Na-L/PEOp6, (d) Na-L/PEOp24 e (e) Na-L/PEOp44.

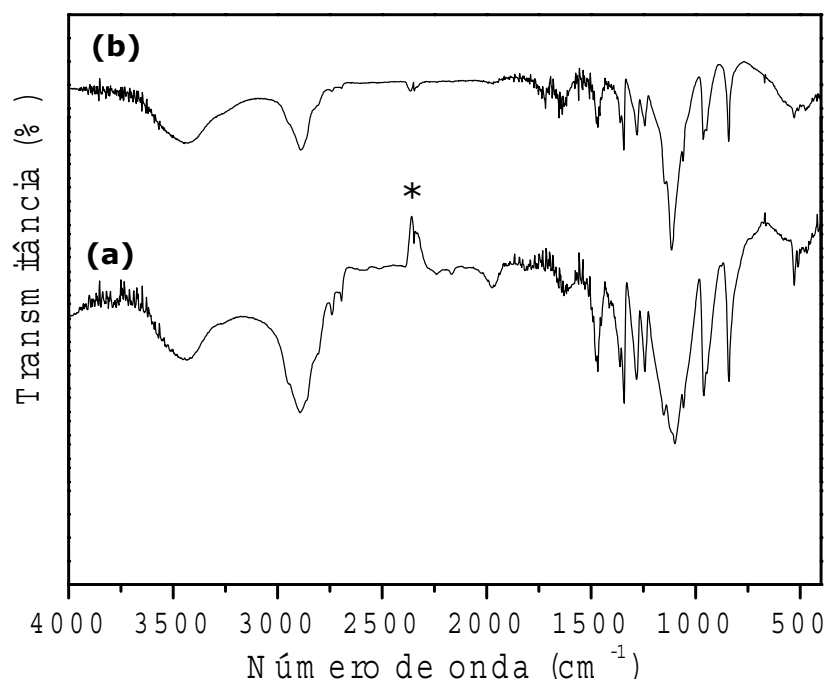


Com o tratamento térmico a 80 °C, observa-se que o pico em 9,3 Å, referente a vestígios da fase buserita diminuiu de intensidade até o total desaparecimento, assim como o pico referente ao PEO em 3,8 Å. Embora não tenha ocorrido o deslocamento do pico de reflexão referente ao plano (001), como evidencia direta da intercalação, o desaparecimento de seu pico de reflexão indica a diminuição do grau de cristalinidade do PEO e sugere a difusão das cadeias do PEO para o interior da matriz.

A insensibilidade do pico referente à reflexão (001) ao processo, pode estar indicando que a referida difusão se dá, sem alterar a distância interlamelar, ou seja, com a entrada do PEO paralelamente ao plano das lamelas ou, ainda, somente com o recobrimento das partículas.

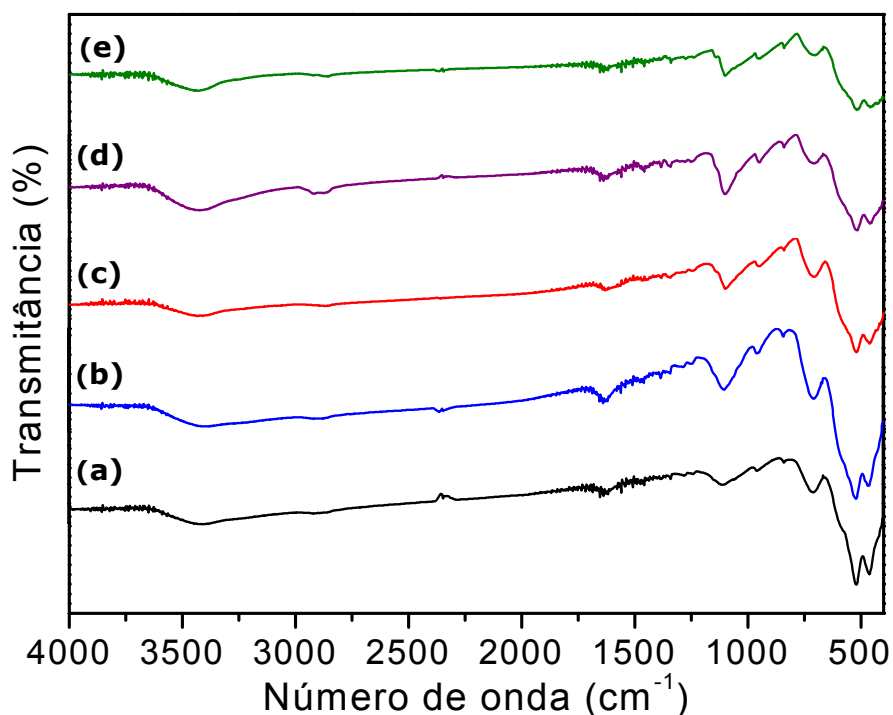
#### **IV.4.4.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier**

Na figura 88 apresentam-se os espectros IV obtidos para o PEO na forma de pó e na forma de pastilha com tratamento térmico a 80 °C por 24 h. Observa-se que o perfil das bandas não se altera após o pastilhamento e tratamento térmico, havendo apenas um estreitamento e um deslocamento de  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  da banda antes centrada em  $1099 \text{ cm}^{-1}$  para  $1117 \text{ cm}^{-1}$ . Tais mudanças na banda referente aos estiramentos C-O-C assimétricos sugerem um maior grau de ordenamento e encurtamento dessas ligações nas cadeias do PEO, apesar de seu ordenamento à média e longa distância, como visto no DRX, diminuir após o tratamento.



**Figura 88:** Espectros IV do PEO na forma de (a) pó, sem tratamento térmico e (b) em pastilha tratada a 80 °C por 24 h. (\*CO<sub>2</sub>)

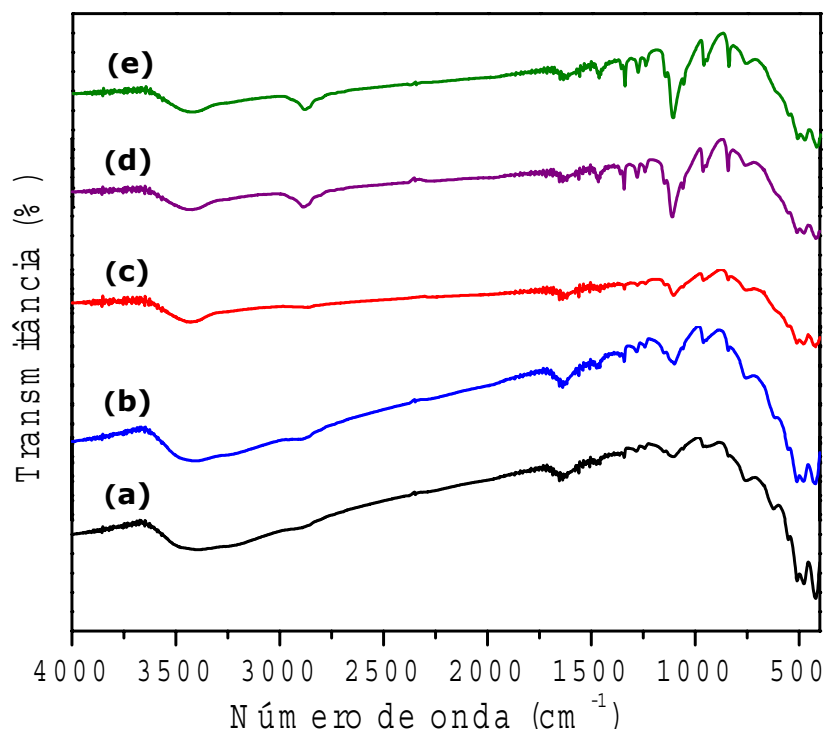
Os espectros IV das amostras de inclusão de PEO na matriz K-holandita via reações sólido-sólido se apresentam na figura 89. Observa-se que a prensagem influencia na banda referente aos estiramentos C-O-C assimétricos, centrada em 1113 cm<sup>-1</sup>, aumentando a sua intensidade e a deslocando para 1103 cm<sup>-1</sup>. Os espectros das amostras tratadas termicamente indicam uma diminuição de intensidade desta mesma banda, notando-se um deslocamento para 1101 cm<sup>-1</sup>, o que sugere um leve aumento nas interações do PEO (seu grupamento éter) com os cátions da matriz. O alargamento da banda indica um aumento da variedade de tipos de conformação das cadeias poliméricas e suas interações com os cátions da matriz. A banda em 2890 cm<sup>-1</sup>, referente a estiramentos C-H, apesar de pouco intensa, aparece mais pronunciada nas amostras tratadas por mais tempo, podendo observar-se seu alargamento.



**Figura 89:** Espectros IV do compósito K-holandita/PEO: (a) K-H/PEOsp (na forma de pó e sem tratamento térmico), (b) K-H/PEOp0 (pastilha sem tratamento térmico), (c) K-H/PEOp6 (pastilha tratada a 80 °C por 6 h), (d) K-H/PEOp24 (pastilha tratada a 80 °C por 24 h) e (e) K-H/PEOp44 (pastilha tratada a 80 °C por 44 h).

No caso dos compósitos de Mg-todorokita/PEO, após a prensagem da pastilha houve um aumento na intensidade das bandas referentes ao estiramento C-O-C do PEO em  $1107\text{ cm}^{-1}$ , assim como o seu deslocamento para  $1099\text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento do tempo de aquecimento, pôde-se observar um aumento na intensidade da banda em  $2890\text{ cm}^{-1}$  e ainda um deslocamento da banda centrada inicialmente em  $1099\text{ cm}^{-1}$  (para Mg-T/PEOp0) para  $1111\text{ cm}^{-1}$  (para Mg-T/PEOp44). Este deslocamento para um maior número de onda indica um aumento na força de ligação C-O do PEO, assim como ocorreu com a pastilha de PEO puro. Tal deslocamento pode sugerir também interações mais fracas entre as cadeias poliméricas e os cátions  $\text{Mg}^{2+}$ . As bandas na região de  $800\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , referentes a vibrações da matriz, não indicaram alterações

significativas que permitam uma interpretação nova, diferente daquelas que vínhamos dando ao longo desta tese.

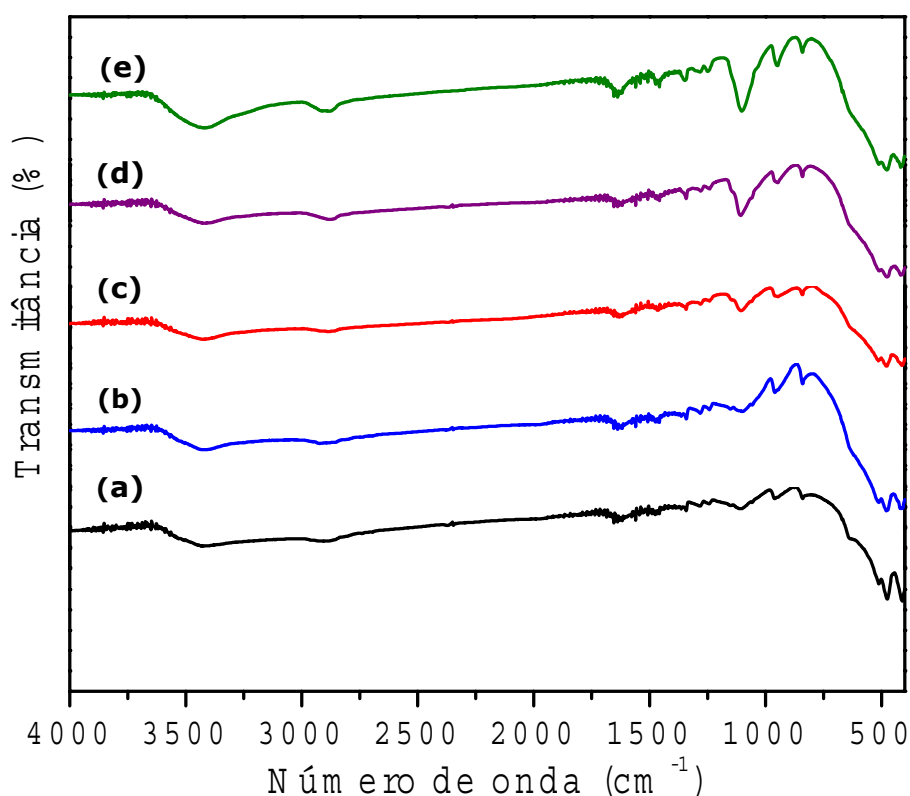


**Figura 90:** Espectros IV do compósito Mg-todorokita/PEO: (a) Mg-T/PEOsp (na forma de pó e sem tratamento térmico), (b) Mg-T/PEOp0 (pastilha sem tratamento térmico), (c) Mg-T/PEOp6 (pastilha tratada a 80 °C por 6 h), (d) Mg-T/PEOp24 (pastilha tratada a 80 °C por 24 h) e (e) Mg-T/PEOp44 (pastilha tratada a 80 °C por 44 h).

Assim como para os compósitos K-holandita/PEO e Mg-todorokita/PEO, os compósitos de Na-birnessita/PEO também tiveram suas bandas referentes às vibrações do PEO intensificadas com a prensagem e tratamento térmico das pastilhas, como pode ser observado em seus espectros IV (figura 91). Nota-se ainda que o tratamento térmico causou o estreitamento da banda de estiramento C-O-C em  $1101\text{ cm}^{-1}$ , indicando que as interações com a matriz levaram a uma maior ordem à média e curta distância das cadeias poliméricas.

A pressão aplicada no pastilhamento das amostras indicou nos difratogramas de raios X, um aumento do ordenamento estrutural na matriz a

média e longa distância. Nos espectros IV das amostras, após a prensagem e tratamento térmico, não se observou nenhuma (ou poucas) alterações nas bandas referentes à vibrações da matriz, indicando a manutenção da sua ordem estrutural à curta distância.



**Figura 91:** Espectros IV do compósito Na-birnessita/PEO: (a) Na-L/PEOsp (na forma de pó e sem tratamento térmico), (b) Na-L/PEOp0 (pastilha sem tratamento térmico), (c) Na-L/PEOp6 (pastilha tratada a 80 °C por 6 h), (d) Na-L/PEOp24 (pastilha tratada a 80 °C por 24 h) e (e) Na-L/PEOp44 (pastilha tratada a 80 °C por 44 h).

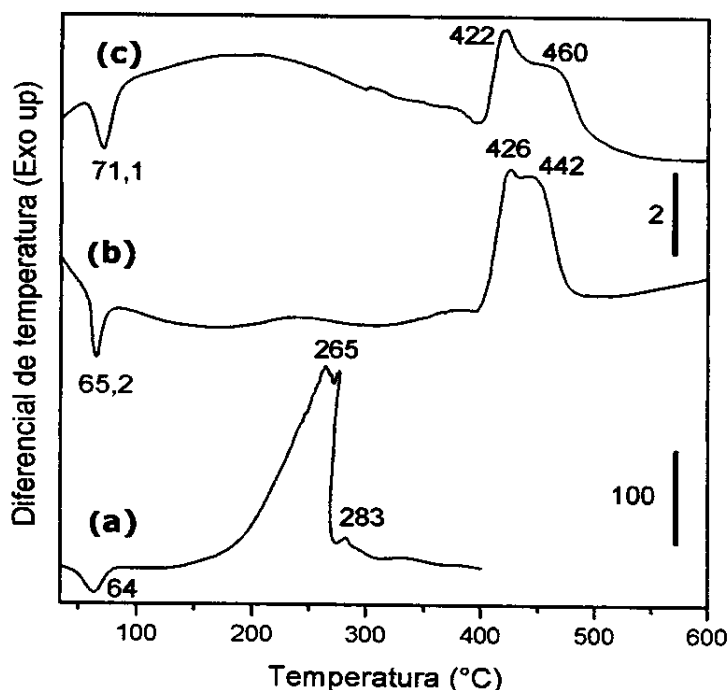
Tanto para os compósitos Mg-todorokita/PEO, quanto para os compósitos Na-birnessita/PEO, observou-se nos difratogramas de raios X a diminuição progressiva do pico de reflexão referente ao PEO com o tratamento térmico (com exceção da amostra Mg-T/PEO44). Tais observações contrastam, de certa forma, com os dados obtidos nos espectros IV, já que o aumento da

intensidade das bandas sugere um ordenamento maior à curta distância, isto é, uma maior população de vibrações quimicamente equivalentes.

É importante comentar que para cristais fortemente covalentes como o PEO as correlações de grupo fator (correlação entre a simetria cristalina e simetria pontual) são muito fracas. Sendo assim, pode ocorrer desordem estrutural de média e longa distância (estrutura cristalina) sem que necessariamente haja uma correspondente desordem à curta distância (ligações e ângulos), uma vez que em uma estamos falando do “edifício cristalino” e, em outra, da geometria molecular.

#### **IV.4.4.4 Comportamento Térmico**

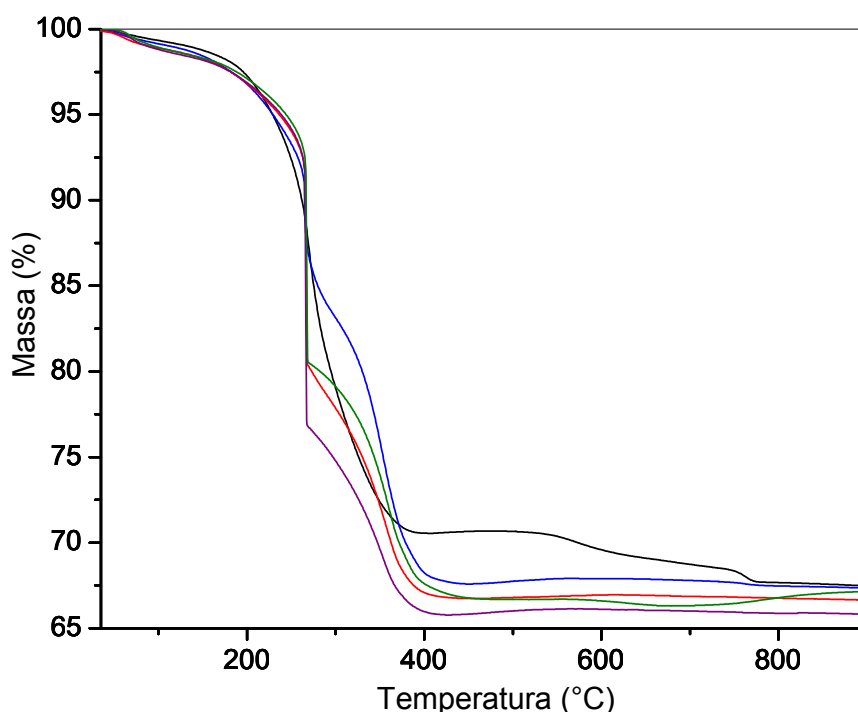
Para análise do efeito do tratamento térmico a 80 °C na pastilha de PEO, foram feitas medidas de DTA (sob atmosfera oxidante e inerte, figura 92 (a) e (b)), comparando-se com o DTA do PEO sem tratamento térmico, apresentado anteriormente, no item IV.4.1.4 (fig. 92 c). Observa-se que o pastilhamento e o tratamento térmico diminuem a temperatura de fusão do PEO de 71,1 °C para 65,2 °C. Tal diminuição de temperatura pode estar relacionada com a diminuição da cristalinidade observada no DRX, uma vez que pode ser causada pela diminuição da taxa de agregação das cadeias poliméricas. Observa-se que o intervalo de temperatura na qual ocorreu a pirólise do PEO diminuiu em ~35 °C. Em atmosfera oxidante a fusão da pastilha de PEO, tratada a 80 °C por 24 h, ocorreu na temperatura de 64 °C e sua pirólise, extremamente exotérmica, ocorreu na temperatura de 265 °C.



**Figura 92:** Curvas de análise termodiferencial: (a) pastilha de PEO tratada a 80°C por 24 h, sob atmosfera oxidante, (b) pastilha de PEO tratada a 80°C por 24 h, sob atmosfera inerte e (c) PEO sem tratamento térmico sob atmosfera inerte.

Na figura 93 são apresentadas as curvas termogravimétricas das pastilhas de K-holandita/PEO. Observa-se que o pastilhamento influencia na separação de duas inclinações na curva de perda de massa. A primeira perda de massa ocorreu em um pequeno intervalo de temperatura, a uma temperatura média de 265 °C. Nota-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico há um aumento também na perda de massa nessa região. O segundo evento observado nas curvas termogravimétricas tem início em 265 °C e vai até uma temperatura de ~400 °C. Com o aumento do tempo de tratamento térmico, observa-se uma diminuição na quantidade de massa perdida neste intervalo (concomitante com o aumento de perda de massa observado anteriormente a 265 °C). O resíduo de massa observado a 900°C variou de 67,5 % (para K-H/PEOsp) a 65,8 % (para K-H/PEOp24). Dessa maneira, as perdas de massa observadas nos dois eventos, a 265 °C e até 400

°C, podem ser atribuídas às perdas referentes aos 25 % de PEO contidos na amostra mais ~9 % referente à matriz.

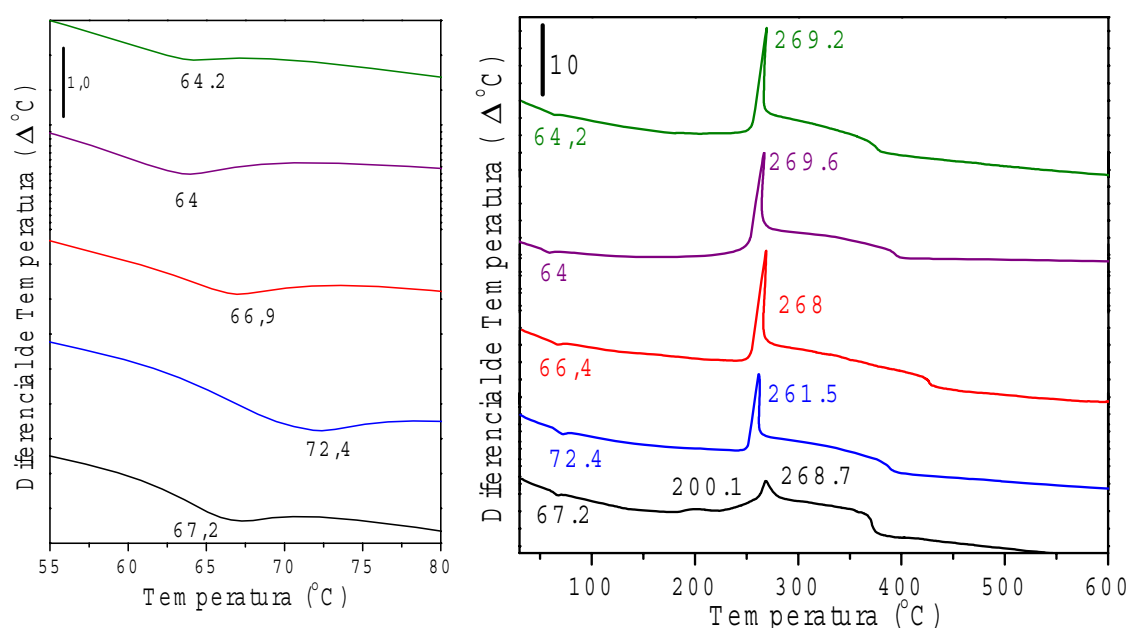


**Figura 93:** análise termogravimétrica dos compósitos ( — ) K-H/PEOsp (sem prensar) e as pastilhas: ( — ) K-H/PEOp0 (tratadas a 80°C por 0 h), ( — ) K-H/PEOp6 (tratadas a 80°C por 6 h), ( — ) K-H/PEOp24 (tratadas a 80°C por 24 h) e ( — ) K-H/PEOp44 (tratadas a 80°C por 44 h).

Comparando-se as curvas de DTA obtidas para os compósitos de K-H/PEO antes e depois da prensagem, observa-se que a mesma aumenta a temperatura de fusão do PEO, dado que a difusão de calor e gases é dificultada pelo pastilhamento. Quando analisamos o efeito do tratamento térmico nas pastilhas de K-H/PEO, observamos que há uma diminuição tanto da intensidade do sinal, quanto da temperatura de fusão do PEO de 72,4 °C para 64,2 °C. Complexos de PEO/sais apresentam um evento endotérmico em ~70 °C referente ao ponto de fusão do PEO, assim como compósitos de PEO intercalado em matrizes lamelares que apresentaram excesso de PEO adsorvidos externamente à superfície das partículas, como foi reportado na literatura<sup>[74]</sup>. A diminuição do pico, assim como a diminuição da temperatura



referente à fusão do PEO, tem sido usado como indicativos de uma mudança na agregação das cadeias poliméricas, o que pode sugerir a difusão/inclusão de uma fração do polímero para o interior da matriz. Vaia e colaboradores<sup>[74]</sup> propõem que com a intercalação do polímero, as moléculas de água, inicialmente no interior da matriz hospedeira, são deslocadas para acomodar as cadeias poliméricas. As moléculas de água deslocadas são provavelmente incorporadas aos cristalitos de PEO, deslocando a fusão para temperaturas menores. Deve-se lembrar, porém, que a pastilha de PEO, tratada a 80 °C por 24 h também teve seu ponto de fusão diminuído em ~6 °C.

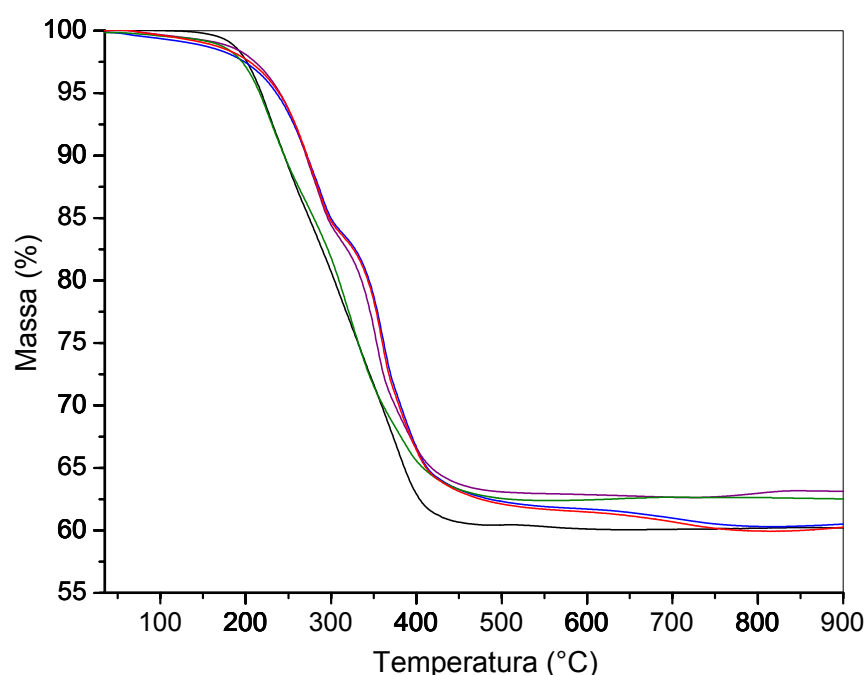


**Figura 94:** Curvas de DTA dos compósitos de K-H/PEO: ( — ) K-H/PEOsp (sem prensagem) e as pastilhas: ( — ) K-H/PEOp0 (tratadas a 80°C por 0 h), ( — ) K-H/PEOp6 (tratadas a 80°C por 6 h), ( — ) K-H/PEOp24 (tratadas a 80°C por 24 h) e ( — ) K-H/PEOp44 (tratadas a 80°C por 44 h).

Corroborando com as perdas de massa observadas nas curvas de TGA, observa-se eventos exotérmicos bem definidos nas curvas de DTA das pastilhas de K-H/PEO a ~269 °C, seguidos de um patamar. Tais eventos podem ser atribuídos à pirólise do PEO, embora o PEO puro, sob atmosfera inerte, tenha uma temperatura de pirólise superior a esta, como observado na

figura 92. Segundo Nazar e colaboradores<sup>[76]</sup>, que intercalaram PEO na matriz lamelar de  $\text{NaMoO}_3$ , a diminuição da temperatura de decomposição do PEO em nanocompósitos de  $\text{MoO}_3$ , assim como ocorreu na matriz K-holandita, pode ser creditado ao efeito dos óxidos de metais de transição da formadores da rede.

As curvas de análise termogravimétrica dos compósitos de Mg-todorokita/PEO se encontram na figura 95. A curva referente à Mg-T/PEOsp (na forma de pó) possui uma grande perda de ~40% em massa no intervalo de temperatura de 130 a 480 °C. Tal perda de massa pode ser atribuída à decomposição do PEO e da matriz, não havendo uma distinção clara entre os eventos.



**Figura 95:** Curvas de TGA dos compósitos de Mg-T/PEO: (—) Mg-T/PEOsp (sem prensar) e as pastilhas: (—) Mg-T/PEOp0 (tratadas a 80°C por 0 h), (—) Mg-T/PEOp6 (tratadas a 80°C por 6 h), (—) Mg-T/PEOp24 (tratadas a 80°C por 24 h) e (—) Mg-T/PEOp44 (tratadas a 80°C por 44 h).

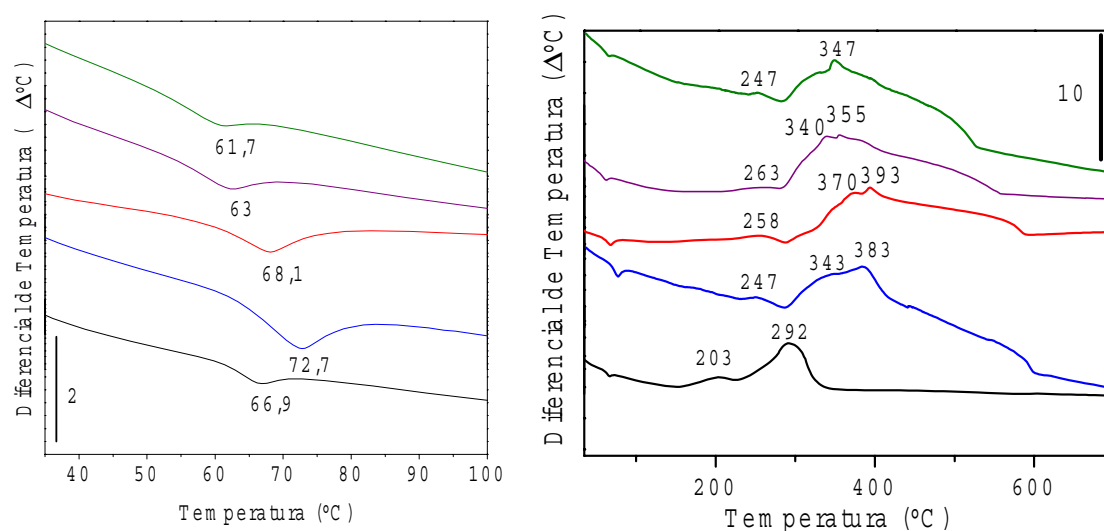
No caso das curvas referentes às pastilhas de Mg-T/PEO tratadas a 80 °C por diferentes períodos de tempo, observam-se dois tipos de eventos. O primeiro, no intervalo de ~150 a ~310 °C e o segundo, no intervalo de ~310 a

~490 °C. Para as amostras Mg-T/PEOp0, Mg-T/PEOp6 e Mg-T/PEOp24 não se observou quase nenhuma diferença, sendo a perda no primeiro intervalo de ~16,5 % e no segundo, de ~21 %. Por outro lado, a pastilha Mg-T/PEOp44 apresentou uma perda de massa de 13,1 % no intervalo de temperatura de 150 a 266 °C e de 24,3 % no intervalo de 266 a 495 °C. Tais eventos são referentes à decomposição do PEO e também da matriz, visto que a quantidade total de PEO na amostra é de 25 %. A perda de massa em dois eventos distintos pode estar relacionada com a possibilidade do PEO estar em ambientes químicos diferentes, com mais ou menos interações com a matriz, ocasionado a sua decomposição em duas etapas.

Na curva de DTA (figura 96), a da amostra Mg-T/PEOsp mostra um pico endotérmico a 66,9 °C, referente à fusão do PEO, e dois eventos exotérmicos a 203 e 292 °C. Tais eventos podem ser atribuídos a pirólise do PEO e transições da matriz. A modificação no comportamento térmico dos compósitos em relação ao observado para as matrizes isoladas indica que estão ocorrendo interações significativas entre a matriz Mg-todorokita e as cadeias de PEO.

Observa-se que a prensagem causa um retardamento nos eventos térmicos do compósito, assim como o alargamento do pico endotérmico antes em 292 °C, para dois em 343 e 383 °C, para a amostra Mg-T/PEOp0, sem aquecimento. O mesmo efeito pode ser observado para a temperatura de fusão do PEO, que se deslocou de 66,9 para 72,7 °C após a prensagem.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico, observa-se um efeito de diminuição de temperatura para os eventos da curva de DTA. A pastilha Mg-T/PEOp6 possui uma temperatura de fusão do PEO a 68,1 °C, sendo que para a amostra Mg-T/PEOp44, a fusão ocorre a 61,7 °C. Tal diminuição na temperatura de fusão, como dito anteriormente, indica uma desagregação das cadeias poliméricas causada, possivelmente, tanto pelo tratamento térmico, quanto pelo aumento das interações do PEO com a matriz.

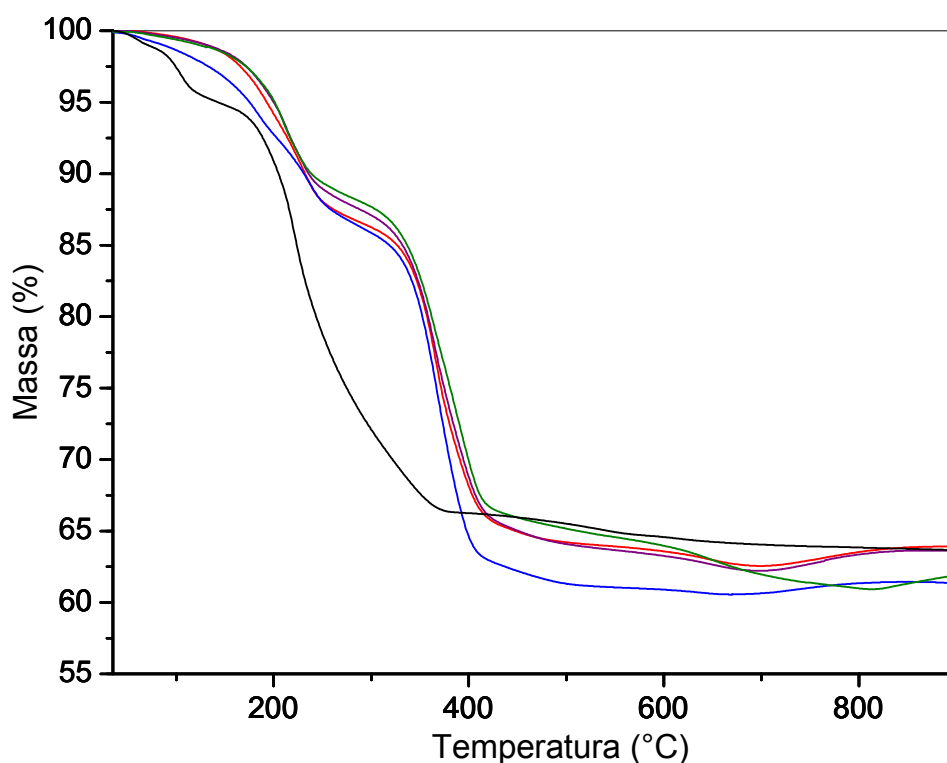


**Figura 96:** Curvas de DTA dos compósitos de Mg-T/PEO: (—) Mg-T/PEOsp (sem prensar) e as pastilhas: (—) Mg-T/PEOp0 (tratadas a 80°C por 0 h), (—) Mg-T/PEOp6 (tratadas a 80°C por 6 h), (—) Mg-T/PEOp24 (tratadas a 80°C por 24 h) e (—) Mg-T/PEOp44 (tratadas a 80°C por 44 h).

No que diz respeito às curvas de TGA (figura 97) das amostras Na-L/PEOsp e Na-L/PEOp0, (que não foram tratadas termicamente), verifica-se uma perda de massa maior no intervalo de temperatura ambiente a 200 °C, atribuída a perda de água presente na matriz.

O efeito do tratamento térmico observado nos difratogramas de raios X para as amostras de Na-L/PEO, caracterizou-se pelo desaparecimento do pico de reflexão referente aos vestígios da fase buserita, o qual apresenta uma dupla camada de moléculas de água no seu espaço interlamelar. Nas curvas de TGA das amostras tratadas termicamente, houve também a diminuição da quantidade de água presente (perda de massa no intervalo de temperatura de 35 a 200 °C), provavelmente devido ao desaparecimento da fase buserita, como visto no DRX. A diminuição da quantidade de água presente é favorável à intercalação do PEO, dada a possibilidade das cadeias poliméricas terem uma maior interação com os cátions interlamelares e estarem sendo intercaladas à medida que as moléculas de água estão sendo desintercaladas.

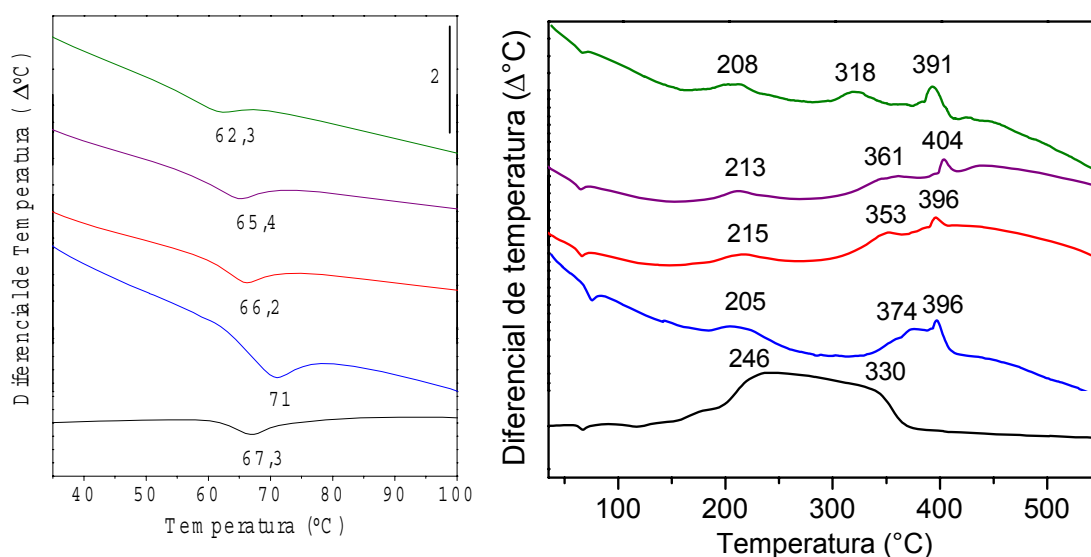
Para as pastilhas de Na-L/PEO tratadas termicamente observa-se a perda de massa em dois intervalos de temperatura. O primeiro de  $\sim 150$  a  $270$   $^{\circ}\text{C}$  e o segundo de  $\sim 270$  a  $450$   $^{\circ}\text{C}$ . A primeira perda de massa pode ser referente às moléculas de água interlamelares da birnessita sendo que, a medida que aumenta o tempo de tratamento térmico, há uma diminuição da porcentagem de perda de massa neste intervalo, indicando novamente que o aquecimento por maiores períodos causa uma diminuição na quantidade de água presente nas amostras. A perda de massa no intervalo de  $\sim 270$  a  $450$   $^{\circ}\text{C}$ , entretanto permanece aproximadamente em 22 %, com apenas pequenas variações entre as amostras.



**Figura 97:** Curvas de TGA dos compósitos de Na-L/PEO: (—) Na-L/PEOsp (sem prensar) e as pastilhas: (—) Na-L/PEOp0 (tratadas a  $80^{\circ}\text{C}$  por 0 h), (—) Na-L/PEOp6 (tratadas a  $80^{\circ}\text{C}$  por 6 h), (—) Na-L/PEOp24 (tratadas a  $80^{\circ}\text{C}$  / 24 h) e (—) Na-L/PEOp44 (tratadas a  $80^{\circ}\text{C}$  / 44 h).

A curva de DTA da amostra Na-L/PEOsp (figura 98) apresenta um evento exotérmico, no intervalo de temperatura de  $240$  a  $330$   $^{\circ}\text{C}$ . Após a

prensagem do compósito, há uma mudança significativa no perfil de sua curva de DTA. A amostra Na-L/PEOp0, sem tratamento térmico, apresenta três picos exotérmicos a temperaturas de 205, 374 e 396 °C. O primeiro pico, que acompanha perda de massa no TGA, deixa em dúvida a sua atribuição quanto ser referente à perda de água, como foi atribuída no TGA, já que a perda de água deveria ser endotérmica. Este resultado indica que este evento pode ser mais complexo envolvendo, eventualmente, fenômenos competitivos de reordenação estrutural do polímero que, no balanço geral levam a um resultado não esperado. O segundo pico, em 374°C (para a Na-L/PEOp0) se desloca para uma temperatura de 318 °C (para a Na-L/PEOp44) após seu tratamento térmico a 80 °C. O terceiro pico em 396 °C permanece em temperatura próximas nas curvas referentes a todas as pastilhas de Na-L/PEO. Estes dois últimos eventos exotérmicos podem estar relacionados com a pirólise do PEO, ocorrendo em duas etapas, provavelmente devido a cadeias poliméricas em diferentes ambientes, isto é, com mais, ou menos interação com a matriz, ou mesmo, intercaladas ou apenas recobrindo os cristalitos da Na-birnessita.



**Figura 98:** Curvas de DTA dos compósitos de Na-L/PEO: ( — ) Na-L/PEOsp (sem prensar) e as pastilhas: ( — ) Na-L/PEOp0 (tratadas a 80°C por 0 h), ( — ) Na-L/PEOp6 (tratadas a 80°C por 6 h), ( — ) Na-L/PEOp24 (tratadas a 80°C/ 24 h) e ( — ) Na-L/PEOp44 (tratadas a 80°C / 44 h).

Quanto à temperatura de fusão do PEO, observa-se que o tratamento térmico causa uma diminuição de 8,7 °C, indicando novamente a diminuição da agregação das cadeias poliméricas no compósito, sugerindo que com o tratamento térmico, há uma menor quantidade de cadeias de PEO recobrando superficialmente a matriz Na-birnessita.

Uma consideração geral sobre o conjunto destes experimentos mostra que a K-holandita e a Na-birnessita sofreram alterações em sua estrutura após a sua prensagem, sendo que a Na-birnessita teve sua cristalinidade aumentada, como observou-se o DRX.

O PEO tem sua cristalinidade diminuída após a prensagem e tratamento térmico a 80 °C por 24 h, como também mostra um pequeno deslocamento na posição de seus picos.

Os difratogramas de raios X mostraram, ainda, o desaparecimento dos picos referentes ao PEO, sugerindo a sua interação com as matrizes, havendo possivelmente a difusão das cadeias de PEO para o interior das matrizes.

A pressão e o tratamento térmico causaram um estreitamento e um deslocamento de + 20  $\text{cm}^{-1}$  na banda de  $\nu(\text{C-O-C})$  do PEO. Nos casos dos compostos de K-Holandita/PEOp, o tratamento térmico causou uma diminuição de intensidade desta banda e um deslocamento para um número de onda menores, sugerindo um aumento nas interações do oxigênio do PEO com os cátions da matriz. No caso dos compósitos de Mg-Todorokita/PEOp, com o aumento do tempo de aquecimento, houve um deslocamento de + 12  $\text{cm}^{-1}$  da banda de estiramento C-O-C, sugerindo o aumento da força de ligação C-O do PEO. No caso dos compósitos de Na-birnessita/PEOp, houve um estreitamento da banda e desaparecimento dos desdobramentos, sugerindo uma maior ordem à curta e média distância do PEO.

Os comportamentos térmicos dos materiais obtidos a partir das três matrizes apresentaram-se de modo bastante diferente, em comparação com os materiais iniciais, indicando a formação de materiais híbridos. Observou-se ainda que o ponto de fusão do PEO variou, após 44 h de aquecimento a 80 °C, de 8,2, 8,7 e 11,0 °C, para as amostras K-H/PEOp44, Na-L/PEOp44 e Mg-

T/PEOp44, respectivamente. Tal fato indica a maior taxa de agregação das cadeias poliméricas, o que sugere a sua difusão para o interior das matrizes.

#### IV.5 - Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram feitas utilizando-se do método da sonda de quatro pontas e as amostras na forma de pastilhas. Como visto anteriormente, o emprego de pressão no pastilhamento tem diferentes influências nas estruturas das matrizes de óxido de manganês.

As resistividades obtidas de amostras de pó prensado em pastilhas são inerentemente dominadas pela resistência do contato interpartículas dos grãos. Conseqüentemente, os valores de resistividade obtidos a partir destas pastilhas são tipicamente 2 ou 3 ordens de magnitude maiores do que aqueles de seu monocristal<sup>[93]</sup>. Dadas estas condições inerentes, atribuir os valores de resistividade aos sólidos extendidos de holandita, todorokita e birnessita, não seria absolutamente correto, apesar de se ter trabalhado na direção de obter pastilhas nas mesmas condições. Tem sido procedimento normal, entretanto, fazer-se comparações entre os diferentes óxidos de manganês estudados, devido às suas similaridades composicionais e estruturais.

As condutividades calculadas<sup>[94]</sup> para as matrizes e para alguns dos compósitos preparados são apresentados nas tabelas IV.8, IV.9 e IV.10.

Como pode ser observado na tabela IV.8, as condutividades eletrônicas estão na faixa de  $3,76 \times 10^{-3}$  a  $1,70 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>. A amostra que apresentou a maior condutividade foi a holandita contendo potássio obtida pelo processo sol-gel. É necessário lembrar que esta pastilha foi obtida com uma maior massa de material e com praticamente o dobro de espessura ( $\sim 560$  μm). Com exceção desta, todas as outras amostras apresentaram valores com uma ordem de grandeza de  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>. Apesar disto, observa-se para as amostras uma variação de 9,4-1,7 ( $\times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup>), que indica que as condutividades são sensíveis ao método de preparação, íons e diferentes processamentos com PEO. Estes resultados são uma ou duas ordens de grandeza menores do que os valores obtidos por DeGuzman e colaboradores<sup>[93]</sup> ( $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>), na temperatura de 25 °C em outras preparações envolvendo a família das holanditas.



**Tabela IV.8:** Condutividade elétrica das amostras relacionadas à matriz holandita (2x2).

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade / S.cm<sup>-1</sup></b>
K-H/sol-gel	$(3,76 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
K-H/refluxo	$(9,4 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
Fe-H/sol-gel	$(1,77 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
Cu-H/sol-gel	$(3,7 \pm 0,6) \times 10^{-5}$
Cu-H/refluxo	$(5,4 \pm 0,8) \times 10^{-4}$
K-H/PEO4	$(9,68 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
K-H/PEO8	$(3,36 \pm 0,8) \times 10^{-4}$
K-H/PEO8-60	$(9,7 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
K-H/PEOp0	$(6,42 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
K-H/PEOp6	$(9,23 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
K-H/PEOp44	$(1,7 \pm 0,02) \times 10^{-4}$

Na tabela IV.9 são apresentados os valores de condutividade elétrica relacionados com a matriz todorokita (3x3). Pode ser observado que as condutividades são inferiores às obtidas para as amostras tendo a holandita como matriz, de cerca de 2 ordens de grandeza.

**Tabela IV.9:** Condutividade elétrica das amostras relacionadas à matriz todorokita (3x3).

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade / S.cm<sup>-1</sup></b>
Mg-T	$(5,20 \pm 0,06) \times 10^{-6}$
Cu-T	$(6,25 \pm 0,03) \times 10^{-6}$
Mg-T/PEO4	$(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
Mg-T/PEO8	$(1,55 \pm 0,01) \times 10^{-6}$
Mg-T/PEOp0	$(2,14 \pm 0,04) \times 10^{-6}$
Mg-T/PEOp6	$(1,249 \pm 0,006) \times 10^{-6}$
Mg-T/PEOp44	$(1,85 \pm 0,02) \times 10^{-6}$
Mg-T/PEOs	$(1,27 \pm 0,02) \times 10^{-6}$
K-T/PEOs	$(13,9 \pm 0,3) \times 10^{-6}$

Os dados para as matrizes bidimensionais apresentadas na tabela IV.10 mostram que os valores são da mesma ordem de grandeza que a todorokita (3x3), concordando com os dados reportados na literatura <sup>[93]</sup>.

**Tabela IV.10:** Condutividade elétrica das amostras relacionadas à matriz Lamelar.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade / S.cm<sup>-1</sup></b>
Na-L	$(4,1 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
Cu-L	$(2,029 \pm 0,004) \times 10^{-6}$
Mg-L	$(1,41 \pm 0,03) \times 10^{-6}$
Na-L/PEOp0	$(4,2 \pm 0,8) \times 10^{-7}$
Na-L/PEOp6	$(5,63 \pm 0,07) \times 10^{-7}$
Na-L/PEOp44	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^{-6}$

Analisando-se as tabelas de condutividade das três matrizes, fica claro que tais sistemas têm comportamento semicondutor e que a sua condutividade eletrônica é pouco sensível às reações de troca iônica e à formação dos compósitos. Estes resultados mostram que a estrutura do MnO<sub>2</sub> obtida domina majoritariamente as propriedades eletrônicas do material, os quais, em princípio, não são significativamente sensíveis às mudanças que ocorrem nas suas cavidades ou poros. No caso dos compósitos com PEO, apesar de serem esperados interações mais fortes com a matriz, não foram observadas também variações importantes na condutividade eletrônica. Na verdade estes materiais apresentam uma condutividade de duas naturezas: eletrônica decorrente da sua distribuição dos elétrons no sólido e iônica devido a presença dos diferentes íons (no caso contra íons que estabilizam eletricamente a estrutura). Como as energias de ativação para os processos eletrônicos são muito diferentes, em comparação com os fenômenos de transporte iônico, efetivamente não seria o caso de esperarmos variações importantes na condutividade.

Ainda com relação aos (nano)compósitos, consideramos importante fazermos duas considerações. A primeira é que a presença do PEO não altera as propriedades semicondutoras dos óxidos e, que este fato pode ser interessante pois melhora substancialmente as possibilidades de processamento dos óxidos visando diferentes aplicações, tais como, absorvedores de gases, materiais magnéticos, entre outras.

## **V - Conclusões**

### **V.1 Estudos da Matrizes porosas de Óxido da Manganês**

O estudo da obtenção das diversas matrizes do óxido de manganês permitiu um maior entendimento das diferentes características deste complexo sistema. Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se, em relação aos métodos de preparação da K-holandita, que, apesar de ambos os métodos levarem à obtenção de materiais com a estrutura desejada (holandita), o grau de ordenamento à curta, média e longa distância apresentaram diferenças significativas. Pelo método sol-gel obteve-se materiais com maior organização estrutural à média e longa distância, além de partículas de tamanho maior em relação ao material obtido pelo método de refluxo. Quanto à ordem, à curta distância, constatou-se uma maior ordenação para o produto de refluxo, tendo como base os espectros infravermelho. No que diz respeito à condutividade elétrica, a K-H/sol-gel apresentou uma maior condutividade ( $3,76 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) em relação à K-H/refluxo ( $9,4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ).

Referente às reações de troca iônica, a quantidade de  $\text{K}^+$  trocada por  $\text{Cu}^{2+}$  foi pequena, o que não causou mudanças estruturais perceptíveis em nível de curta, média e longa distância na Cu-holandita. As diferenças observadas para os dois métodos utilizados foram similares para as K-holanditas. Na troca iônica com  $\text{Fe}^{3+}$ , obteve-se uma maior incorporação de  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo que para o produto de troca a partir da K-H/sol-gel, a estrutura foi mantida em nível de curta, média e longa distância. Por outro lado, para a Fe-

H/refluxo, houve uma diminuição da cristalinidade e/ou da organização estrutural.

Analisando-se os resultados referentes às etapas da síntese da todorokita, concluiu-se que é possível fazer a troca iônica do cátion interlamelar da birnessita ou buserita para, em seguida, se obter a estrutura todorokita, tanto com íons  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ . As reações com íons  $\text{K}^+$  não levaram a obtenção da estrutura todorokita, nem holandita, através do tratamento hidrotérmico.

## V.2 Compósitos Óxido de Manganês/PEO

A caracterização dos produtos de inclusão ou intercalação de PEO, tanto em solução quanto nas reações sólido-sólido, nas matrizes K-Holandita (2x2) e Mg-Todorokita (3x3) e Na-birnessita (lamelar), indicaram a obtenção de materiais híbridos, indicando a presença do PEO através de alterações, sobretudo, no comportamento térmico dos compostos, além da presença de bandas características nos espectros IV.

Quanto às reações de inclusão de PEO nas matrizes de estrutura de canais unidimensionais, em solução de acetonitrila, constatou-se a presença de uma maior quantidade de PEO ( $\sim 7\%$  de massa determinada no TGA) nas matrizes 2x2, contendo  $\text{K}^+$  no seu interior. Nas reações em solução com a matriz 3x3 contendo  $\text{Mg}^{2+}$ , houveram indícios da importante influência do solvente acetonitrila, especialmente de modo mais pronunciado na matriz Mg-Todorokita, devido a conhecida afinidade do solvente pelos íons  $\text{Mg}^{2+}$ .

As caracterizações dos materiais baseados no tratamento das amostras K-L e Mg-L em autoclave, em solução de PEO em acetonitrila, sugeriram, dentro das possibilidades das técnicas empregadas, uma baixíssima quantidade de PEO no material final.

As reações de intercalação e troca iônica de PEO/M ( $\text{M}=\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ), seguido de tratamento em autoclave, levaram a formação de materiais, cujos comportamentos térmicos e resultados dos espectros de IV-TF indicaram a formação de compósitos, mostrando a presença do PEO.

Quanto às reações de intercalação ou inclusão de PEO via sólido-sólido, observou-se que o processo de prensagem altera as matrizes K-holandita e Na-birnessita, sendo que a Na-birnessita tem a sua cristalinidade aumentada, como observado nos difratogramas de raios X.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico no processamento dos compósitos, os difratogramas de raios X mostraram o desaparecimento dos picos, referentes ao PEO, juntamente com a diminuição da temperatura do seu ponto de fusão. Tal resultado indica a diminuição da taxa de agregação das cadeias poliméricas e sugere a difusão das cadeias de PEO para o interior das matrizes.

### **V.3 Comentários Finais**

O sistema  $\text{MnO}_2$ , com todas as possibilidades de seu extenso polimorfismo e de suas modificações, pode ser entendido como um caso bastante interessante, que ilustra a idéia de complexidade.

A formação de estruturas de baixa dimensionalidade (birnessita) e altamente concatenadas (holandita e todorokita), mostram o papel importante da auto-organização mediada pela presença de íons hidratados e espécies que evoluem até a estabilização das estruturas.

Outro aspecto interessante é que são sistemas metaestáveis, embora possam ser isolados como sólidos com composição geralmente bem estabelecida.

A possibilidade de formar (nano)compósitos com polímeros estende o escopo da complexidade, na medida que acrescenta à multiplicidade, a interação e a integração.

Fica muito claro por este estudo a necessidade do químico, cada vez mais ter o controle sobre as estruturas (moleculares e cristalinas), funções e a organização dos sistemas visando a descrição e o entendimento da matéria condensada e das leis fenomenológicas.

## **VI - Trabalhos Futuros**

Considerando os resultados desta Dissertação, novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, destacamos:

- i) obtenção dos compósitos com diferentes concentrações de  $\text{MnO}_2$  com diferentes estruturas e diferentes materiais poliméricos;
- ii) realizar medidas de condutividade iônica para avaliação das diferenças de condutividade quando da introdução de novas espécies iônicas ou a presença de PEO;
- iii) avaliar a possibilidade de extrusão de fios de polímeros contendo  $\text{MnO}_2$  a base de PEO, metacrilatos e policarbonatos.

## VII - Bibliografia

1. Feng, Q.; Kanoh, H.; Ooi, K.; "Manganese Oxide Porous Crystals", *J. Mater. Chem.*, vol.9, p.319-333, 1999.
2. Suib, S.L.; "Zeolitic and Layered Materials", *Chem. Rev.*, vol.93, p.803-826, **1993**.
3. Bekkum, H.; Flaniger, E.M.; Jansen, J.C.; *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Amsterdam, Elsevier, **1991**.
4. Suib, S.L.; Iton, L.E.; "Magnetic Studies of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: a New Class of Spin Glasses", *Chem Mater.*, v.6, p.429-433, **1994**.
5. Giovanoli, R.; Bürki, P.; "Comparison of X-ray Evidence of Marine Manganese Nodules and Non-marine Manganese Ore Deposits", *Chimia*, vol. 29, n.6, p.266-269, **1975**.
6. Shen, Y.; Zenger, R. P.; De Guzman, R.N.; Suib, S. L.; McCurdy, L.; Potter, D. I.; O'Young, C-L., "Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications", *Science*, vol. 260, p. 511-515, **1993**.
7. Yin, Y.-G.; Xu, W.-Q.; Shen, Y.-F.; Suib, S. L., "Studies of Oxygen Species in Synthetic Todorokite-like Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves", *Chem. Mater.*, vol.6, p. 1803-1808, **1994**.
8. Turner, S.; Buseck, P.R., "Todorokites: A New Family of Naturally Occurring Manganese Oxides", *Science*, vol. 212, p. 1024, **1981**.
9. Brock, S.L.; Duan, N.; Tian, Z.R.; Giraldo, O.; Zhou, H.; Suib, S.L.; "A Review of Porous Manganese Oxide Materials", *Chem. Mater.*, vol. 10, p.2619-2628, **1998**.
10. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 43-1456, **1997**.

11. Ching, S.; Welch, E.J.; Hughes, S.M.; Bahadool, A.B.F.; "Nonaqueous Sol-Gel Syntheses of Microporous manganese Oxides", *Chem. Mater.*, vol. 14, p. 1292-1299, **2002**.
12. Luo, J.; Zhang, Q.; Huang, A.; Giraldo, O.; Suib, S.L.; "Double-Aging Method for Preparation of Stabilized Na-buserite and Transformations to Todorokites Incorporated with Various Metals", *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 6106-6113, **1999**.
13. Ching, S.; Landrigan, J. A.; Jorgensen, M. L.; Duan, N.; Suib, S.L., "Sol-gel Synthesis of Birnessite from  $\text{KMnO}_4$  and Simple Sugars", *Chem. Mater.*, vol. 7, p. 1604-1606, **1995**.
14. Luo, J.; Suib, S.L.; "Preparative Parameters, Magnesium Effects, and Anion Effects in the Crystalization of Birnessites", *J. Phys. Chem. B.*, vol. 101, p. 10403-10413, **1997**.
15. Bach, S.; Henry, M.; Baffier, N.; Livage, J.; "Sol-gel Synthesis of Manganese Oxides", *J. Solid State chem.*, vol. 88, p. 325-333, **1990**.
16. Shen, Y.-F.; Suib, S. L.; O'Young, C.-L., "Cu Containing Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials", *J. Catalysis*, vol. 161, p. 115-122, **1996**.
17. Shen, Y-F.; Zerger, R. P.; Suib, S. L.; McCurdy, L.; Potter, D. I.; O'Young, C-L., "Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization and Applications", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 1213-1214, **1992**.
18. Shen, Y.-F.; Suib, S.L.; O'Young, C.-L.; "Effects of Inorganic Cation Templates on Octahedral Molecular Sieves of Manganese Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, v.116, p.11020-11029, **1994**.
19. DeGuzman, R.N.; Shen, Y.-F.; Neth, E.J.; Suib, S.L.; O'Young, C.-L.; Levine, S.; Newsam, J.M.; "Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure", *Chem. Mater.*, v.6, p.815-821, **1994**.
20. Shen, Y-f.; Zerger, R.P.; Suib, S.L.; McCurdy, L.; Potter, D.I.; "Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization and Applications", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p.1213-1214, **1992**.
21. Nicolas-Tolentino, E.; Tian, Z.-R.; Zhou, H.; Xia, G.; Suib S. L.; "Effects of  $\text{Cu}^{2+}$  Ions on the Structure and Reactivity of Todorokite- and



- Cryptomelane-Type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves", *Chem. Mater.*, v.11, p.1733-1741, **1999**.
22. Ching, S.; Roark, J.L.; Duan, N.; Suib, S.L.; "Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane", *Chem. Mater.*, v.9, p.750-754, **1997**.
23. Yin, Y-G.; Xu, W-Q.; DeGuzman, R.; Suib, S. L., "Studies of Stability and Reactivity of Synthetic Cryptomelane-like Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves", *Inorg. Chem.*, vol. 33, p. 4384-4389, **1994**.
24. Sato, H.; Yamamura, J-Y.; Emoki, T.; Yamamoto, N., "Magnetism and Electron Transport Phenomena of Manganese Oxide Ion Exchanger with Tunnel Structure", *J. Alloys Compounds*, vol. 262-263, p. 443-449, **1997**.
25. Sato, H.; Enoki, T.; Yamaura, J-I.; Yamamoto, N., "Charge Localization and Successive Magnetic Phase Transitions of Mixed-Valence Manganese Oxides  $K_{1,5}(H_3O)_xMn_8O_{16}$  ( $0 < x < 0,5$ )", *Phys. Rev. B*, vo. 59, p. 12836-12841, **1999**.
26. Feng, Q.; Kanoh, H.; Miyai Y.; Ooi, K.; "Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-type Manganese Oxide in the Aqueous Phase", *Chem. Mater.*, vol. 7, p148-153, **1995**.
27. Rubira, A.F.; "Compósitos Polímero-óxido Metálico: Obtenção, Caracterização e Determinação de Propriedades Catalíticas", Tese de doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **1988**.
28. De Guzman, R.N.; Awaluddin, A.; Shen, Y-F; Tian, Z. R.; Suib, S.L.; Ching, S.; O'Young, C-L., "Electrical Resistivity Measurements on Manganese Oxides with Layer and Tunnel Structures: Birnessites, Todorokites, and Cryptomelanes", *Chem. Mater.*, vol. 7, p. 1286-1292, **1995**.
29. Duan, N.; Suib, S.L.; O'Young, C.-L.; "Sol-gel Synthesis of Cryptomelane, an Octahedral Molecular Sieve", *J. Chem Soc. Chem Commun.*, v.13, p.1367-1368, **1995**.
30. Feng, Q.; Kanoh, H.; Miyai, Y.; Ooi, K.; "Metal Ion Extraction/Insertion Reactions with Todorokite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase", *Chem. Mater.*, vol. 7, p.1722-1727, **1995**.
31. Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; MacNicol, D.D.; *Inclusion Compounds*, Vol.1, London, Academic Press, **1984**.

32. Jeevanandam, P.; Vasudevan, S.; "Intercalation of Alkali Metal-Polyethylene Oxide Polymer Electrolytes in Layered CdPS<sub>3</sub>", *Chem. Mater.*, v.10, p.1276-1285, **1998**.
33. Garrido, F. M. S. "Materiais lamelares formados pela reação do H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> com Zr(IV)", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **1989**.
34. Siqueira Jr., J. M., "Química do estado sólido: contribuição ao estudo da fase  $\gamma$  do fosfato de zircônio (IV)", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **1990**.
35. Vichi, F. M., "Preparação, caracterização, reação de intercalação e decomposição térmica de hidróxidos duplos lamelares contendo Cd, Mg e Zn", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **1992**.
36. Reis, R. R., "Estudo de compostos de intercalação do FeOCl: síntese, caracterização e propriedades", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **1994**.
37. Garrido, F. M. S.; Alves, O. L. "The effect of the conditions of treatment of gelon the crystallinity of the layered compound zirconium(IV) bis(phosphite)", *J. Non-Cryst. Solids*, v. 121, p. 98, **1990**.
38. Medeiros, S. M.; Oliveira, J. C. P., Mendes Filho, J., Reis, R. R., Garrido, F.M.S. "Synthesis and hyperfine interactions of the amine intercalates of FeOCl", *Prf. Interact.*, v. 66, p. 279, **1991**.
39. Medeiros, M. E.; Alves, O. L. "Tin(IV) phosphonates with  $\alpha$ -layered structure: synthesis and characterization", *J. Mat. Chem.*, v. 2, p. 1075, **1992**.
40. Medeiros, M. E.; Alves, O.L. "Study of the thermal behaviour of the  $\alpha$ -layered tin(IV) phosphonate", *Termochim. Acta*, v. 241, p. 33, **1994**.
41. Vichi, F. M.; Alves, O. L. "Preparation of hydrotalcite-like compounds and their intercalation reactions with phosphonic acids", *J. Mat. Chem.*, v. 8, p. 1631, **1997**.
42. Novo, J. M. "Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo: implementação da técnica e aplicações", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **1992**.
43. Zarbin, A. J. G.; Alves, O. L.; Amarilla, J. M., "Silver antimonates with pyrochlore-like structure prepared by thermal treatment of silver proton-

- exchanged antimonite acid: Formation process and structural characterization", *Chem. Mater.*, v. 7, p. 1652, **1999**.
44. Galembeck, A.; Alves, O.L., "Thermal behavior of  $\alpha$ -Ba(FeS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and AgFeS<sub>2</sub>: Quasi-unidimensional and 3D network compounds prepared from ion-exchange on the same precursor", *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 34, p. 3275, **1999**.
45. Sinisterra, R. D.; Najjar, R.; Santos, P. S.; Alves, O. L.; Carvalho, C. A. A.; Munson, E.; Thakur, K., "Studies of rhodium(II) 3-fluorobenzoate and their inclusion compound in  $\beta$ -cyclodextrin", *Proceeding of molecular recognition and inclusion conference*, Kluwer, p. 511, **1998**.
46. Romano, R., "Fosfatos ácidos de metais tetravalentes: intercalação de espécies orgânicas e potencialidades na preparação de nanocompósitos com polianilina e nylon-6", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **2001**.
47. Ferreira, O. P., "Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al<sup>3+</sup> e M<sup>2+</sup> (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **2001**.
48. Costella, A. M. S., "Estudo de compostos de intercalação da matriz 2-carboxietilfosfonato de estanho (IV) e substâncias nitrogenadas", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **2001**.
49. Souza, A. O., "Obtenção, caracterização e avaliação do desempenho catalítico do  $\alpha$ -fosfato de zircônio(IV) intercalados com Cu(II) ou Pt(II) na reação de HTS", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **2001**.
50. Villalobos, P. R., "Nanocompósitos organo-inorgânicos envolvendo polímeros condutores de óxidos mistos lamelares: aspectos estruturais e de reatividade", Tese de Mestrado, **2002**.
51. Ferreira, O.P.; Alves, O.L., "Material poroso bidimensional para a descoloração de efluentes têxteis contendo corantes aniônicos e sua reciclagem", PI 200354-6, 30 jan. **2002**.
52. Zarbin, A. J. G.; Vargas, M. A.; Alves, O. L. "Precursores organometálicos para a obtenção de materiais semicondutores", *Quím. Nova*, v. 18, p. 274, **1995**.

53. Zarbin, A. J. G., "Química do estado sólido: síntese, caracterização e decomposição térmica do ácido antimônico cristalino e derivados", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, **1993**.
54. Zarbin, A. J. G.; Alves, O. L. "A new route for the obtention of cadmium antimony oxide semiconducting ceramic powders", *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 13, p. 607, **1994**.
55. Gimenez, I. F.; Alves, O. L. "Immobilisation of complexes containing metal-metal bonds in porous Vycor glass and subsequent insertion of gas molecules into the Pd-Pd bonds", *Glass Technol.*, v. 43c, p. 166, **2002**.
56. Gimenez, I. F., "Sistemas químicos integrados obtidos pelas interações de compostos organometálicos contendo ligação metal-metal e o vidro poroso tipo vycor", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **2002**.
57. Alves, O.L.; Gimenez, I.F., "Sistema químico integrado reversível sensível ao dióxido de enxofre", PI 203016-0, 26 jul. **2002**.
58. Zarbin, A. J. G.; Vargas, M. D.; Alves, O. L.; Barbosa, L.C.; Proc. of 2nd. International Conference on Materials Chemistry, Pos. 48, Canterbury, UK, **1995**.
59. Gimenez, I. F.; Alves, O. L. "Formation of a novel polypyrrole/porous phosphate glass ceramic nanocomposite", *J. Braz. Chem. Soc.*, v.10, p.167, **1999**.
60. Maia, D.J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S. "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras", *Quim. Nova*, v. 23, n. 2, p. 204, **2000**.
61. Galembeck, A.; Alves, O. L. "Planar heterostructures oxide/conducting polymer (CuO/polypyrrole, ClO<sub>2</sub>/polypyrrole", *Synth. Met.*, v. 102, p. 1238, **1999**.
62. Maia, D. R. J.; Neves, S.; Alves, O.L.; De Paoli, M. A. "Photoelectrochemical conversion by SnP/Fe/PAni: An integrated chemical system", *Synth. Met.*, v. 102, p. 1151, **1999**.
63. Zarbin, A. J. G.; Neves, S.; Alves, O.L.; De Paoli, M. A. "Photoelectrochemical measurements of polyaniline growth in alayered material", *Electrochim. Acta*, v. 44, p. 1945, **1999**.

64. Zarbin, A. J. G.; Maia, D.J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O.L. "Polyaniline intercalation in  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *Synth. Met.*, v. 102, p. 1277, **1999**.
65. Watanabe, N., "Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de agregados metálicos (Cu, Co) em matrizes de polímeros condutores obtidos por eletroquímica", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **2002**.
66. Zarbin, A. J. G., "Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **1997**.
67. Zarbin, A. J. G.; Vargas, M. D.; Alves, O. L. "Polyaniline intercalation in  $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Mater. Chem.*, vol. 9, p. 519, **1999**.
68. Zarbin, A. J. G.; De Paoli, M. A.; Alves, O.L. "Nanocomposites glass/conductive polymers", *Synth. Met.*, v. 99, p 227, **1999**.
69. Mazali, I. O.; Alves, O. L. "Porous glass-ceramic with skeleton of  $\alpha\text{-NbPO}_5$  with three-dimensional network structure", *J Mater Sci Lett*, v. 20, p. 2113, **2001**.
70. Mazali, I. O., "Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) obtidos pelo processo de MOD nos poros de matrizes niobofosfato e de sílica (vycor)", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, **2002**.
71. Papke, B.L.; Ratner, M. A.; Shiriver, D.F.; "Vibrational Spectroscopy and Structure of Polymer Electrolytes, Poly(ethylene oxide) Complexes of Alkali Metal Salts", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 42, p. 493-500, **1981**.
72. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E.; "Poly(ethylene oxide) – Silicate Intercalation Materials", *Chem. Mater.*, vol.4, p. 1395-1403, **1992**.
73. Vaia, R. A.; Ishii, H.; Giannelis, E. P.; "Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates", *Chem. Mater.*, vol. 5, p. 1694-1696, **1993**.
74. Vaia, R. A.; Vasudevan, S.; Krawiec, W.; Scanlon, L.; Giannelis, E. P.; "New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Interacalation of Poly(ethylene oxide) in Mica-Type Silicates", *Adv. Mater.*, vol. 7, p. 154-156, **1995**.

75. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E.; "Poly(ethylene oxide)/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Smectite Nanocomposites", *Applied Clay Science*, vol. 15, p. 119-135, **1999**.
76. Nazar, L.F.; Wu, H.; Power, W.P.; "Synthesis and Properties of a New (PEO)<sub>x</sub>[Na(H<sub>2</sub>O)]<sub>0,25</sub>MoO<sub>3</sub> Nanocomposite", *J. Mater. Chem.*, vol. 5, p. 1985-1993, **1995**.
77. Vasudevan, S.; Jeevanandam, P.; "Intercalation of Alkali Metal-Polyethylene Oxide Polymer Electrolytes in Layered CdPS<sub>3</sub>", *Chem. Mater.*, vol. 10, p. 1276-1285, **1999**.
78. Xiao, T. D.; Strutt, P. R.; Benaissa, M.; Chen, H.; Kear, B. H., "Synthesis of high active-site density nanofibrous MnO<sub>2</sub>-base materials with enhanced permeabilities", *Nanostructured Materials*, vol. 10, p. 1051-1061, **1998**.
79. JCPDS - International Centre for Diffraction Data, 42-1348, **1997**.
80. Whiston, C., "X-Ray Methods", Chichester, ed. Wiley, **1987**.
81. Azároff, L. V., "Elements of X-Ray Crystallography", Tokio, ed. Mc Craw-Hill, **1968**.
82. Buciuman, F.; Patcas, F.; Craciun, R.; Zahn, D.R.T.; "Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides", *Phy. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, p. 185-190, **1999**.
83. Bernard, M-C.; Goff, A. H-L.; Bich, V. T.; "Electrochromic Reactions in Manganese Oxides", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, p.3065-3070, **1993**.
84. Tsuji, M., Tanaka, Y.; "Spectroscopy study of a cryptomelane-type manganic acid exchanged by divalente transition-metal cations", *J. Mater. Res.*, vol. 16, p.108-114, **2001**.
85. Kapteijn, F.; van Langeveld, A. D.; Moulijn, J. A.; Andeini, A.; Vuurman, M. A.; Turek, A. M.; Jehng, J-M., Wachs, I. E.; "Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts", *J. Catalysis*, vol. 150, p. 94-104, **1994**.
86. Strohmeier, B. R.; Hercules, D. M.; "Surface Spectroscopic Characterization of Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts", *J. Phys. Chem.*, vol. 88, p. 4922-4929, **1984**.
87. Ching, S.; Krukowska, K.S.; Suib, S.L.; "A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 294, p. 123-132, **1999**.

88. Tian, Z.R.; Yin, Y.G.; Suib, S.L.; O'Young, C.L.; "Effect of  $Mg^{2+}$  ions on the formation of todorokite type manganese oxide octahedral molecular sieves", *Chem. Mater.*, vol.9, p.1126-1133, **1997**.
89. Luo, J.; Huang, A.; Park, S. H; Suib, S. L.; O'Young, C-L., "Crystalization of Sodium-Birnessite and Accompanied Phase Transformation", *Chem. Mater.*, vol. 10, p. 1561-1568, **1998**.
90. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 38-0475, **1997**.
91. Fawcett, W.; Liu, G, "A Study of Ion Pairing in Acetonitrile Colutions Containing Magnesium Perchlorate Using Attenuates Total Reflection FTIR Spetroscopy", *J. Phys. Chem.*, vol.96, p. 4231-4236, **1992**.
92. Brandrup, J.; Immergut, E.H., *Polymer Handbook*, 2<sup>nd</sup> ed., p. IV-250, **1975**.
93. DeGuzman, R. N., Awaluddin, A., Shen, Y. e colaboradores, "Electrical Resistivity Measurements on Manganese Oxides with Layer and Tunnel Structures: Birnessites, Todorokites, and Cryptomelanes", *Chem. Mater.*, vol 7, p. 1286-1292, **1995**.
94. Giroto, E.M.; Santos, I.A., "DC Electrical Resistivity Measurements in Solids: How to Proceed Correctly", *Química Nova*, vol.25, p. 639-647, **2002**.