

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Marta Eloisa Medeiros e aprovada pela Comissão Julgadora"

Oswaldo Luiz Alves

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

MATERIAIS LAMELARES DE METAIS TETRAVALENTES
COM GRUPOS ORGÂNICOS PENDENTES: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES.

Marta Eloisa Medeiros *n. l. aut.*

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves *n. l. aut.*

Campinas

1991

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

819104481

Aos meus pais,
Fausto e Catarina,
por tudo o que sou,
dedico esta Tese.

Ao meu noivo,
Sinésio, pelo amor
e compreensão nos
momentos mais di-
fíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela amizade, orientação e dedicação durante a realização desta Tese.

Ao colega José M. Siqueira Jr., pelas valiosas discussões e sugestões.

A firma Puriquima Ltda, e em especial ao Prof. José S. Barone, pelas análises químicas.

Ao Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Unesp, Araraquara, pela obtenção das densidades reais de sólidos.

A Srta. Cássia R. Rigoletto, pela obtenção dos termogramas de ATG e curvas de CDV.

Ao Prof. Luis C. Parente de Oliveira, Departamento de Física da UFC, pela obtenção dos espectros Mössbauer.

Ao CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas.

Ao Programa de Química para Materiais Eletrônicos (PQME-FINEP/IQ-Unicamp), pelo apoio financeiro.

Aos colegas do Laboratório de Química do Estado Sólido, pelo companheirismo.

Aos amigos da turma de 83 e agregados, pela amizade, apoio e convivência nestes anos de Unicamp.

Ao meu irmão Fausto e a amiga Karla, pelo grande incentivo.

RESUMO

Neste trabalho sintetizou-se - através do método de precipitação direta - os materiais lamelares organofosfatos de metais tetravalentes: $M(R-PO_3)_2$ e $M(RO-PO_3)_2$ onde $M = Sn, Ti$ e Zr e $R =$ fenil e 2-carboxietil. No caso do éster, $R =$ dodecil.

Com a finalidade de obter-se informações sobre a influência das condições de síntese nas características estruturais, térmicas e morfológicas dos materiais obtidos nos sistemas $Sn(R-PO_3)_2$ foi feito o estudo da variação dos parâmetros de síntese: razão $P/Sn(IV)$, temperatura, tempo de tratamento hidrotérmico, concentração de ácido nítrico no meio reacional. Utilizou-se ainda, diferentes precursores e fez-se uso de agentes promotores de cristalização.

As propriedades de intercalação do material $Sn(HOOC-CH_2CH_2-PO_3)_2$ frente à moléculas orgânicas neutras (Butilamina) e íons de metais de transição (Cobre II) também mereceram atenção.

As influências dos parâmetros de síntese, o comportamento dos metais e grupos orgânicos presentes, bem como as reações de intercalação, foram estudados através das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), densidade real do sólido (DRS), espectroscopia infravermelho (IV), análise termogravimétrica (ATG), calorimetria diferencial de varredura (CDV), análise química (P e $M^{\pm V}$), microscopia eletrônica de varredura (MEV). No caso dos materiais

contendo Estanho foi também, utilizada a espectroscopia Mössbauer (EM).

Os principais resultados obtidos mostraram que:

i) estes materiais podem ser sintetizados com diferentes cristalinidades dependendo da natureza do metal e do grupo orgânico pendente, e que este último dimensiona o espaço interlamelar;

ii) os materiais de Sn(IV) exibem características diferentes dos outros, devido à natureza de pós-transição do metal. Tais diferenças residem na solubilidade no meio reacional, cristalinidade, morfologia e textura, entre outras;

iii) a intercalação não só altera a ordem estrutural à longa e curta distância, como também as propriedades térmicas e a morfologia, mostrando uma clara dependência com a natureza da espécie intercalada;

iv) os valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar nos espectros Mössbauer confirmam a simetria octaédrica para os materiais de Sn⁴⁺.

ABSTRACT

Layered materials of tetravalent metal organophosphonates of the type $M(R-PO_3)_2$ where, R = organic groups phenyl and 2-carboxyethyl and, $M(RO-PO_3)_2$ where, R = dodecyl, M = Sn, Ti, Zr(IV), were prepared by the direct precipitation reaction method.

The influence of the synthesis conditions on the structural, thermal and morphological characteristics of the $Sn(R-PO_3)_2$ family was examined by changing some variables, such as: P/Sn(IV) ratios, hydrothermal treatment time and temperature. Different precursor and crystallization promoter were also used.

Intercalation properties of the material $Sn(R-PO_3)_2$ where R = 2-carboxyethyl were also examined taking into account the presence of -COOH groups.

Materials obtained were characterized by several techniques, such as: chemical analysis (P, M^{IV}); X-ray diffractometry (XRD); infrared spectroscopy (IR); thermogravimetric analysis (TGA); differential scanning calorimetry (DSC); scanning electronic microscopy (SEM); density (SRD). In the case of the materials containing Sn(IV), Mössbauer spectroscopy was employed.

The main results obtained shown that:

i) materials with different crystallinities could be synthesized depending on the metal nature and pendant organic groups, being the latter responsible by the "modulation" of the interlayer space;

ii) due to the Sn(IV) post-transition nature these materials exhibited different characteristics from the others, concerning solubility, crystallinity, morphology and texture, among others;

iii) the intercalation of M^{2+} and neutral species, such as, butylamine, affect structural order, thermal properties and morphology of tin layered compounds, indicating a strong dependence of these characteristics with the nature of intercalated species;

iv) isomer shift values and quadrupole splitting from Mössbauer measurements confirm the O_h symmetry for the Sn^{4+} .

ABREVIATURAS

ACEF- ácido 2-carboxietilfosfônico
AFF - ácido fenilfosfônico
ADF - ácido dodecilfosfônico
ATG - análise termogravimétrica
BuAm- butilamina
CDV - calorimetria diferencial de varredura
DRS - densidade real de sólido
DRX - difratometria de raios-X
EM - espectroscopia Mössbauer
f - fraca
F - forte
ff - muito fraca
IV - infravermelho
m - média
mf - média-fraca
meq - mili-equivalente
MEV - microscopia eletrônica de varredura
n - nujol
om - ombro
ppm - partes por milhão
T_i - temperatura inicial
T_f - temperatura final
u.a.- unidades arbitrárias

ÍNDICE

	pág.
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	xi
I. PRELIMINARES.....	01
II. INTRODUÇÃO.....	04
II.1 Materiais lamelares de sais ácidos com estrutura α	04
II.2 Materiais lamelares de sais ácidos com estrutura γ	11
II.3 Compostos lamelares derivados de ácidos organofosfônicos.....	14
III. OBJETIVOS.....	22
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
IV.1 Síntese dos materiais.....	24
.1 Precipitação direta.....	26
.2 Precipitação através do uso de promotor de cristalização.....	28
.3 Reações de Intercalação.....	30
.1 Intercalação de Cobre (II).....	30
.2 Intercalação de butilamina.....	30
IV.2 Caracterização Química.....	31
.1 Metodologia de ataque das amostras.....	31
.2 Determinação de P.....	32

.3	Determinação de Zr(IV).....	33
.4	Determinação de Ti(IV).....	33
.5	Determinação de Sn(IV).....	34
IV.3	Medidas Físicas.....	34
.1	Difratometria de Raios-X (DRX).....	34
.2	Espectroscopia Infravermelho (IV).....	35
.3	Comportamento Térmico.....	35
.1	Análise Termogravimétrica (ATG).....	35
.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV).....	35
.3	Aquecimentos Estáticos.....	36
.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)....	36
.5	Densidade Real de Sólido (DRS).....	37
.6	Espectroscopia Mössbauer (EM).....	37
V.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
V.1	Caracterização dos Materiais.....	38
.1	Análise Química.....	38
.2	Difratometria de Raios-X.....	41
.1	Cristalinidade.....	41
.2	Mecanismo de Cristalização.....	49
.3	Distâncias Interlamelares.....	54
.4	Modelo Estrutural.....	56
.3	Espectroscopia Infravermelho.....	65
.1	Análise dos Espectros.....	65
.4	Comportamento Térmico.....	84
.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	97
V.2	Propriedades dos Materiais.....	103

.1 Propriedades Químicas: Reações de Intercalação.....	103
.1 Intercalação de Butilamina.....	103
.2 Intercalação de Cu^{2+}	111
.3 Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais Intercalados.....	117
.2 Propriedades Físicas: Espectroscopia Mössbauer.....	120
VI. CONCLUSÕES.....	127
VII. TRABALHOS FUTUROS.....	129
VIII. REFERÊNCIAS.....	131
IX. APÊNDICE.....	144
1. Espectroscopia Mössbauer.....	144

FIGURAS

	pág.
Figura 1: Estrutura lamelar do grafite.....	02
Figura 2: Estrutura idealizada do α -ZrP.....	07
Figura 3: Estrutura idealizada do bis-carboximetil- fosfonato de zircônio (IV).....	17
Figura 4: Difractogramas de raios-X dos materiais SnP-Fenil.....	42
Figura 5: Difractogramas de raios-X dos materiais SnP-Carboxietil.....	44
Figura 6: Difractogramas de raios-X dos materiais: (A) TiP-Fenil 2,5/24; (B) SnP-Fenil 2,5/24 e (C) ZrP-Fenil 2,5/24.....	45
Figura 7: Difractogramas de raios-X dos materiais: (A) TiP-Carboxietil 2,5/24; (B) SnP-Carbo- xietil 2,5/24 e (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24.....	46
Figura 8: Difractogramas de raios-X dos materiais: (A) TiPO-Dodecil 2,5/24; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24 e (C) ZrPO-Dodecil 2,5/24.....	47

Figura 9: Difratoogramas de raios-X dos materiais: (A) ZrP-Fenil 2,5/24 e (B) ZrP-Fenil 2,5/240/HF.....	50
Figura 10: Difratoogramas de raios-X dos materiais: (A) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (B) TiP-Car- boxietil 2,5/480/HF.....	51
Figura 11: Gráfico da distância interlamelar versus volume molar (M/O).....	62
Figura 12: Estruturas idealizadas dos materiais estudados.....	64
Figura 13: Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} , (A) AFF; (B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) TiP-Fenil 2,5/24 e (D) ZrP-Fenil 2,5/24.....	66
Figura 14: Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) AFF; (B) SnP-Fenil 2,5/24 ; (C) TiP-Fenil 2,5/24 e (D) ZrP-Fenil 2,5/24.....	67
Figura 15: Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} , (A) ACEF; (B) SnP-Carboxietil 2,5/24; (C) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (D) ZrP-Carboxietil 2,5/24.....	68

- Figura 16: Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) ACEF; (B) SnP-Carboxietil 2,5/24; (C) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (D) ZrP-Carboxietil 2,5/24..... 69
- Figura 17: Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} , (A) ADF; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24; (C) TiPO-Dodecil 2,5/24 e (D) ZrPO-Dodecil 2,5/24..... 70
- Figura 18: Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) ADF; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24; (C) TiPO-Dodecil 2,5/24 e (D) ZrPO-Dodecil 2,5/24..... 71
- Figura 19: Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) AFF, e dos materiais SnP-Fenil (B) 2,0/12; (C) 2,0/24; (D) 5,0/24 e (E) 5,0/168..... 77
- Figura 20: Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) AFF, e dos materiais SnP-Fenil (B) 2,5/12; (C) 2,5/24; (D) 2,5/168 e (F) 2,5/720..... 79
- Figura 21: Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) ACEF, e dos materiais SnP-Carboxietil (B) 2,5/12; (C) 2,5/24;

	(D) 2,5/168 e (E) 2,5/720.....	80
Figura 22:	Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} dos materiais ZrP-Fenil (A) 2,5/24 e (B) 2,5/240/HF.....	81
Figura 23:	Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} dos materiais TiP-Carboxietil (A) 2,5/24 e (B) 2,5/480/HF.....	83
Figura 24:	Curvas de ATG: (A) AFF; (B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) ZrP-Fenil 2,5/24; (D) ZrP-Fenil 2,5/240/HF e (E) TiP-Fenil 2,5/24.....	85
Figura 25:	Curvas ATG: (A) ACEF; (B) SnP-Carboxietil 2,5/24; (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24; (D) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (E) TiP-Carboxietil 2,5/480/HF.....	86
Figura 26:	Curvas de ATG: (A) ADF; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24; (C) ZrPO-Dodecil 2,5/24 e (D) TiPO-Dodecil 2,5/24.....	87
Figura 27:	Curvas de CDV: (A) AFF; (B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) ZrP-Fenil 2,5/24; (D) ZrP-Fenil 2,5/240/HF e (E) TiP-Fenil 2,5/24.....	93
Figura 28:	Curvas CDV: (A) ACEF; (B) SnP-Carboxietil	

2,5/24; (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24; (D) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (E) TiP-Carboxietil 2,5/480/HF..... 94

Figura 29: Curvas CDV: (A) ADF; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24; (C) ZrPO-Dodecil 2,5/24 e (D) TiPO-Dodecil 2,5/24..... 95

Figura 30: Fotomicrografias de MEV: (A-B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) SnP-Carboxietil 2,5/24 e (D) SnPO-Dodecil 2,5/24..... 98

Figura 31: Fotomicrografias de MEV: (A) ZrP-Fenil 2,5/24; (B) ZrP-Fenil 2,5/240/HF; (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24 e (D) ZrPO-Dodecil 2,5/24..... 99

Figura 32: Fotomicrografias de MEV: (A) TiP-Fenil 2,5/24; (B) TiP-Carboxietil 2,5/24; (C) TiP-Carboxietil 2,5/480/HF e (D) TiPO-Dodecil 2,5/24.....100

Figura 33: Difractogramas de raios-X: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/BuAm.....105

Figura 34: Representação esquemática da intercalação em camada dupla de BuAm, no material α -bis-carboximetilfosfonato de Zr(IV).....107

- Figura 35: Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} : (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/BuAm.....108
- Figura 36: Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} : (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/BuAm.....109
- Figura 37: Curvas (A) ATG e (B) CDV, do SnP-Carboxietil/BuAm.....110
- Figura 38: Difrátogramas de raios-X: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/Cu.....113
- Figura 39: Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} : (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/Cu.....114
- Figura 40: Espectros infravermelho, região de 1800 a 1300 cm^{-1} : (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/Cu.....115
- Figura 41: Curvas (A) ATG e (B) CDV do SnP-Carboxietil/Cu.....116
- Figura 42: Fotomicrografias de MEV: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168; (B) SnP-Carboxietil/BuAm e (C) SnP-Carboxietil/Cu.....118

- Figura 43: Espectros Mössbauer do SnP-Fenil 2,5/24:
(A) 300 K e (B) 80 K.....122
- Figura 44: Espectros Mössbauer do SnP-Carboxietil
2,5/24: (A) 300 k e (B) 80 K.....123
- Figura 45: Espectros Mössbauer do SnPO-Dodecil
2,5/24: (A) 300 K e (B) 80 K.....124

TABELAS

pág.

Tabela 1: Exemplo de alguns sais de metais tetravalentes com estrutura lamelar do tipo α	08
Tabela 2: Distâncias interlamelares (\AA) e composição do material α -ZrP intercalado com diferentes moléculas polares.....	10
Tabela 3: Alguns sais ácidos de metais tetravalentes com estrutura do tipo γ	11
Tabela 4: Distância interlamelar (\AA) e composição de alguns compostos de intercalação do γ -ZrP com moléculas polares.....	13
Tabela 5: Característica de alguns derivados orgânicos com estrutura α ou γ	19
Tabela 6: Distâncias interlamelares (\AA) de derivados orgânicos do α -ZrP intercalados com alquilaminas.....	19
Tabela 7: Condições de síntese do material SnP-Fenil.....	27
Tabela 8: Condições de síntese do material SnP-Carboxietil.....	28

Tabela 9: Condições de síntese dos materiais SnPO-Dodecil, TiP-Fenil, TiP-Carboxietil, TiPO-Dodecil, ZrP-Fenil, ZrP-Carboxietil e ZrPO-Dodecil.....	28
Tabela 10: Condições de síntese dos materiais obtidos pelo uso de agente promotor de cristalização.....	29
Tabela 11: Resultados da análise química de M(IV) = Ti, Zr, Sn; P e H ₂ O.....	39
Tabela 12: Distâncias interlamelares para os materiais estudados.....	55
Tabela 13: Distâncias interplanares e indexação para o difratograma de raios-X do material ZrP-Fenil 2,5/240/HF.....	58
Tabela 14: Parâmetros estruturais para alguns sistemas α	60
Tabela 15: Parâmetros estruturais calculados para os materiais de Sn(IV).....	60
Tabela 16: Distâncias interlamelares calculadas pelo método de Körney e Szirtes.....	63

Tabela 17: Distâncias interlamelares (\AA) experimentais dos materiais estudados.....	63
Tabela 18: Número de onda, intensidade e atribuição -tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho dos materiais MP-Fenil.....	73
Tabela 19: Número de onda, intensidade e atribuição -tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho dos materiais MP-Carboxietil.....	74
Tabela 20: Número de onda, intensidade e atribuição -tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho dos materiais MPO-Dodecil.....	75
Tabela 21: Resultados de ATG dos materiais preparados e sua comparação com os respectivos ácidos organofosfônicos.....	88
Tabela 22: Resultados de ATG dos materiais SnP-Fenil e SnP-Carboxietil preparados em diferentes condições de síntese.....	91
Tabela 23: Distâncias interlamelares de algumas estruturas α , comparadas com seus interca-	

lados com butilamina.....104

Tabela 24: Parâmetros de deslocamento isomérico,
desdobramento quadrupolar, largura de
linha e coeficiente Mössbauer dos mate-
riais de Sn(IV) nas temperaturas de
300 K e 80 K.....120

I . PRELIMINARES

Vasto número de materiais exhibe alto grau de anisotropia em suas propriedades físicas, além de possuir igualmente propriedades químicas não-usuais [1]. Dentre tais materiais, destacamos os denominados materiais lamelares, cuja estrutura é formada por unidades lamelares neutras ou carregadas, empilhadas numa dada direção do cristal.

Um exemplo clássico deste tipo de estrutura é o grafite, Figura 1, onde podemos notar que entre as lamelas adjacentes existem espaços vazios, ou seja, os chamados "gaps" de van der Waals. Outra característica importante destes materiais é o fato de apresentarem forças intralamelares - provenientes das ligações iônicas e covalentes - muito mais intensas que as forças interlamelares advindas das interações por pontes de hidrogênio ou van der Waals [1,2].

A literatura reporta uma grande variedade de materiais lamelares. Dentre eles podemos citar: aluminossilicatos [4], dicalcogenetos de metais de transição e correlatos [5], grafite [6], haletos de metais de transição [5], hidróxidos de metais bivalentes [7], sais ácidos de metais tetravalentes [8], etc.

A grande maioria destes compostos possui cavidades em suas estruturas podendo, portanto, comportar-se como retículos hospedeiros, o que ocasiona o aparecimento de propriedades de troca iônica [9] e reações de intercalação [10].

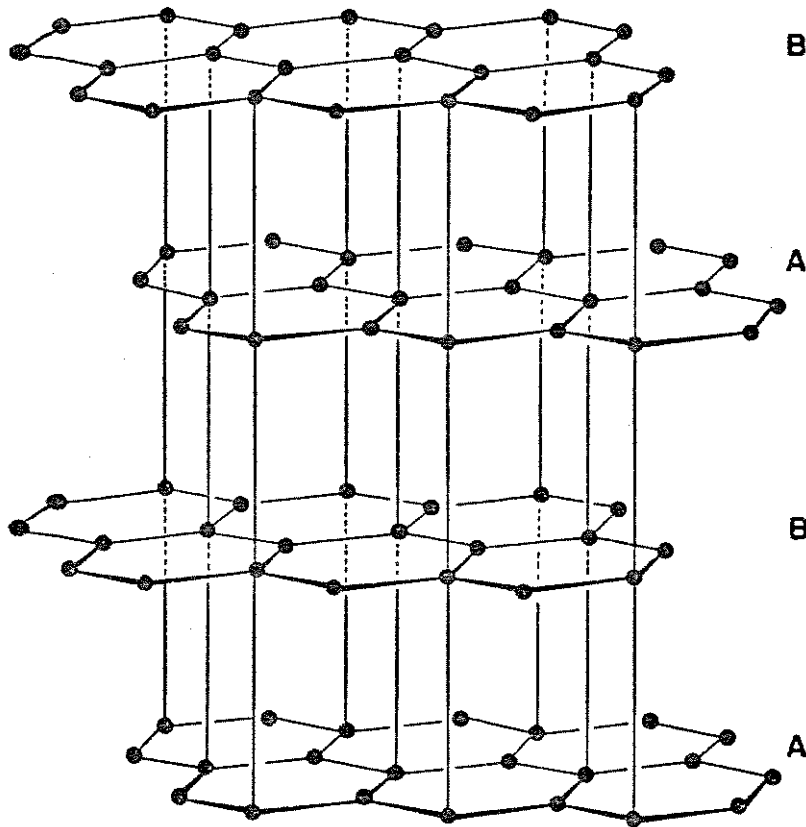


Figura 1: Estrutura lamelar do grafite (A e B:
diferentes planos lamelares)
(Adaptado de Adans [3])

Este último fenômeno: intercalação de moléculas convidadas entre as lamelas do hospedeiro tem sido muito estudado, visto poderem ocorrer modificações "moduladas" nas propriedades químicas e físicas do hospedeiro [10,11]. Dentre estas podemos citar: transporte iônico [12], supercondutividade [13], propriedades óticas [14], magnéticas [15] e catalíticas [12,16-18].

Vários pontos de interesse convergem, por conseguinte, para o estudo destes materiais, cobrindo aspectos não só acadêmicos como tecnológicos. É dentro deste escopo que se colocam os derivados orgânicos lamelares envolvendo metais tetravalentes.

Na Introdução, detalharemos melhor o assunto objeto desta Tese, de modo a que se tenha uma visão mais abrangente do tema proposto.

II . INTRODUÇÃO

Os sais ácidos de metais tetravalentes com estruturas lamelares foram inicialmente obtidos na forma de precipitados amorfos. Contudo, desde 1964 têm sido obtidos como materiais cristalinos. Tais compostos apresentam a fórmula geral $M(RXO_3)_2 \cdot nH_2O$, onde M= metal tetravalente (Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Th), X= P ou As e R= H, OH ou um radical orgânico. De maneira geral, estes compostos podem apresentar-se em duas formas cristalinas, conhecidas como α e γ . As propriedades de troca-iônica, catálise e intercalação fizeram com que tais materiais, sobretudo os do tipo $M(HXO_3)_2 \cdot nH_2O$, fossem intensamente estudados [8,10,19-23].

Se, por um lado, há um extenso estudo sobre os fosfatos e arsenatos lamelares, em contrapartida os estudos dos materiais do tipo $M(RPO_3)_2$ e $M(ROPO_3)_2$, onde R = radical orgânico, são esparsos e pouco aprofundados. Nesta Introdução, inicialmente, faremos um breve relato sobre os fosfatos lamelares de metais tetravalentes e, a seguir, uma discussão mais localizada sobre os derivados orgânicos de fosfatos lamelares, objeto desta Tese.

II.1 MATERIAIS LAMELARES DE SAIS ACIDOS COM ESTRUTURA α

Os materiais de estrutura lamelar do tipo α , de fórmula geral $\alpha-M(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, têm suas propriedades dependentes do método de preparação e possuem, geralmente,

alta estabilidade frente à temperatura, radiações ionizantes e soluções oxidantes. São geralmente preparados por refluxo de seus géis em ácido fosfórico concentrado (10 a 14 M) por alguns dias [8,20-21].

Dentre estes materiais, o mais investigado tem sido o Bis-Monohidrogênio fosfato de zircônio, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, também denominado $\alpha\text{-ZrP}$. Tal material é obtido, com diferentes cristalinidades, pela variação do tempo de tratamento hidrotérmico e da concentração de ácido fosfórico [8,10,22]. Também pode ser obtido - com alto grau de cristalinidade - pelo método de precipitação direta, na presença de HF [8,10]. Monocristais do $\alpha\text{-ZrP}$ foram preparados por Clearfield e Smith, através de crescimento hidrotérmico em tubo de quartzo [24].

Para o entendimento das propriedades dos mesmos, é importante considerar suas estruturas cristalinas. A estrutura melhor investigada, neste caso, é a do $\alpha\text{-ZrP}$, inicialmente elucidada por Clearfield [24-26]. O $\alpha\text{-ZrP}$ apresenta estrutura lamelar, cristalizando-se no sistema monoclinico, tendo como parâmetros da cela unitária $a = 9,06 \text{ \AA}$, $b = 5,297 \text{ \AA}$, $c = 15,414 \text{ \AA}$, $\beta = 101,71^\circ$; $Z = 4$ e grupo espacial $P2_1/n$.

Nesta estrutura, cada lamela pode ser considerada como um sanduiche consistindo de um plano de átomos de zircônio entre duas camadas de grupos fosfatos tetraédricos. Três oxigênios de cada grupo fosfato são ligados a três átomos de zircônio diferentes, enquanto o quarto oxigênio está ligado a um próton que, em condições controladas, pode

ser trocado por outros cátions, via processo de troca iônica. Assim, cada lamela pode ser considerada como um macroânion planar, do tipo $\alpha\text{-}[\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_{2n}]^{2n-}$, cujos oxigênios carregados negativamente são balanceados por um número equivalente de prótons ou contra-íons. Conseqüentemente, a distância interlamelar depende do tamanho e do grau de hidratação deste contra-íon. No caso dos prótons, esta distância é de 7,56 Å, sendo que as forças que unem as lamelas são, essencialmente, do tipo van der Waals [10,27-28].

Na Figura 2 pode ser vista a estrutura idealizada do $\alpha\text{-ZrP}$, onde podemos notar que a projeção dos íons -O^- , no plano intermediário entre os dois macroânions, origina pequenas cavidades, tipo zeolíticas, na região interplanar. Estas cavidades, por sua vez, são interconectadas por "janelas" que possuem tamanho máximo de 2,61 Å [10,27-28]. A molécula de água "reside" no centro de cada cavidade [10,27]. Cátions e moléculas polares maiores que o tamanho destas janelas, em princípio não poderiam difundir-se entre as lamelas. Contudo, como tais materiais não têm estrutura tridimensional rígida, uma energia suficientemente alta no processo de troca iônica ou intercalação pode distender as lamelas permitindo, assim, a entrada de moléculas maiores na região interlamelar [10,27].

Os mais importantes materiais lamelares contendo a estrutura α juntamente com a sua capacidade de troca iônica são sumarizados na Tabela 1.

Os materiais listados apresentam estruturas homólogas

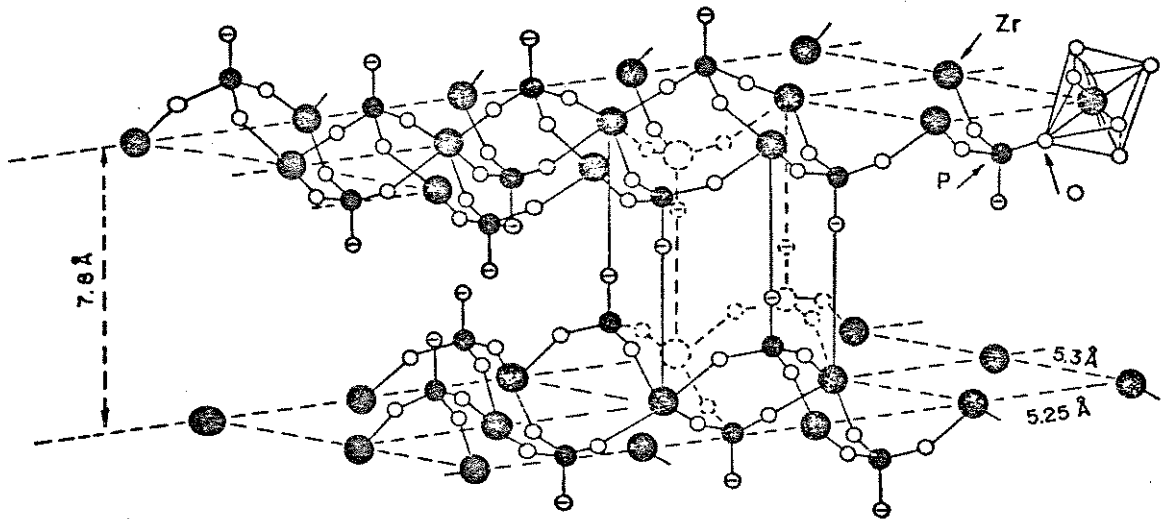


Figura 2 : Estrutura idealizada do α -ZrP. Linhas sólidas mostram a cavidade zeolítica criada pelo arranjo das lamelas. (Adaptado de Alberti [27])

ao α -ZrP, apenas com pequenas diferenças nas dimensões da cela unitária [10,19]. Acredita-se que tais diferenças sejam responsáveis pela variação na capacidade de troca iônica relatada, já que as janelas conectantes da estrutura lamelar também possuem dimensões variáveis [28].

As propriedades de troca iônica são as mais estudadas neste tipo de material. Tal fato é consequência direta de sua alta resistência química e física, quando comparada à das resinas trocadoras e dos zeólitos [22].

Tabela 1 : Exemplo de alguns sais ácidos de metais tetravalentes com estrutura lamelar do tipo α (a)

Composto	Distância interlamelar (Å)	Capacidade de troca iônica (meq/g)
Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,56	7,76
Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,56	6,64
Hf(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,56	5,17
Ge(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,60	7,08
Sn(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,76	6,08
Pb(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,80	4,79
Ti(HAsO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,77	5,78
Zr(HAsO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,78	5,14
Sn(HAsO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,80	4,80

(a) Dados compilados da referência [28].

Com relação às propriedades de intercalação, o material mais estudado com este tipo de estrutura é o α -ZrP. Este fenômeno consiste na difusão, através de alterações químicas, de espécies para o interior do espaço interlamelar, sem alterar significativamente a estrutura do composto. O processo manifesta-se pela expansão da direção normal dos planos lamelares da matriz hospedeira, tornando-se interessante estudar o aumento da distância interlamelar com o tamanho da espécie intercalada [10].

Dentre as espécies que podem ser intercaladas na matriz α -ZrP encontram-se: i) as aminas, onde a distância interlamelar cresce com o aumento do número de carbonos. Na Tabela 2, são apresentadas algumas aminas intercaladas na matriz α -ZrP com as respectivas distâncias interlamelares e composição [10,29]; ii) os álcoois e glicóis, onde a distância interlamelar também varia linearmente com o número de átomos de carbono, ou seja, 2,07 Å e 1,10 Å por átomo de carbono, respectivamente [30] e, iii) algumas moléculas polares que encontram-se igualmente listadas na Tabela 2 [10].

Tabela 2 : Distâncias interlamelares (\AA) e composição (por mol) do material α -ZrP intercalado com diferentes moléculas polares (a)

Moléculas	d_{001}	Composição
etilenodiamina	11,1	1,0
tetrametilenodiamina	13,2	1,0
metilamina	9,7	2,0
etilamina	10,6	2,0
propilamina	13,0	2,0
dietilamina	12,8	1,0
dipropilamina	15,7	1,0
didecilamina	35,3	0,8
trietilamina	12,8	0,5
tripropilamina	15,7	0,5
tridecilamina	31,3	0,3
uréia	9,4	-
dimetilsulfóxido	11,3	-
piperidina	13,4	-
hidrazina	9,4	-
dimetilformamida	11,2	-
acetonitrila	11,3	-
acetona	9,9	-
acetilacetona	13,5	-
2-propanol	15,6	-

(a) Dados compilados da referência [10].

II.2 MATERIAIS LAMELARES DE SAIS ACIDOS COM ESTRUTURA γ

Como anteriormente colocado, os sais ácidos de metais tetravalentes também podem ser obtidos com a estrutura do tipo γ . Dentre eles, os mais estudados têm sido o $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [31-32] e o $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [33-34]. Na Tabela 3 são apresentados exemplos de materiais com estrutura γ e suas capacidades de troca iônicas.

Tabela 3 : Alguns sais ácidos de metais tetravalentes com estrutura do tipo γ (a)

Composto	Distância interlamelar (Å)	Capacidade de troca iônica (meq/g)
$Zr(HPO_4)_2$	9,40	6,24
$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	12,20	6,24
$Ti(HPO_4)_2$	9,10	7,25
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	11,60	7,25
$Ti(HPO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	9,21	7,25
$Ce(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	10,10	4,30

(a) Dados compilados das referências [10,19].

O material γ -ZrP não é sintetizado diretamente mas, sim, através da remoção dos íons sódio de uma fase precursora denominada "fase P" [31-32]. Por outro lado, a preparação do material γ -TiP consiste no tratamento

hidrotérmico do gel de fosfato de Titânio com altas concentrações de ácido fosfórico [33].

As estruturas cristalinas dos materiais do tipo γ ainda não foram determinadas devido ao fato de até hoje não terem sido obtidos monocristais de tamanho e qualidade adequada. Contudo, evidências consideráveis no que diz respeito à densidade de cargas fixadas na estrutura γ , mostram que as mesmas são mais elevadas que na estrutura α [34]. Embora o arranjo destas cargas não seja conhecido, é estimado que o efeito "covering" no material γ é cerca de 1,3 vezes menor que no arranjo α . Assim, a utilização de todos os sítios ativos é mais difícil na estrutura γ , o que leva à ocorrência de compostos intercalados, geralmente não-estequiométricos [10]. As considerações indicam que estas estruturas cristalinas são diferentes o que, em primeira aproximação, pode ser observado na diferença das distâncias interlamelares. Tais distâncias são consideravelmente maiores que nos análogos contendo estrutura α [10] (vide Tabelas 1 e 3).

Outra diferença marcante reside na maior variação da distância interlamelar do composto com estrutura γ , em relação ao de estrutura α , intercalado com uma mesma molécula [10]. Tal diferença pode ser visualizada na Tabela 4 onde encontram-se listadas algumas moléculas intercaladas na estrutura γ com suas respectivas distâncias interlamelares e composição. Este fato pode ser atribuído à baixa penetração da função terminal da molécula intercalada na superfície das lamelas γ comparadas com as α , devido à

maior proximidade das cargas fixadas na primeira estrutura.

Este comportamento diferente da reação de intercalação na estrutura γ é função não apenas do valor maior da distância interlamelar mas, também, do fato da energia de ativação para a difusão das espécies no espaço interlamelar ser consideravelmente menor que na estrutura α [10,35].

Tabela 4 : Distância interlamelar (\AA) e composição de alguns compostos de intercalação do γ -ZrP com moléculas polares [10]

Moléculas	d_{001}	Composição
etilamina	14,9	1,00
propilamina	17,6	0,90
etilenodiamina	12,4	0,53
tetrametilenodiamina	14,7	0,51
uréia	13,6	-
dimetilformamida	15,9	-
acetona	19,4	-
2-propanol	14,4	-

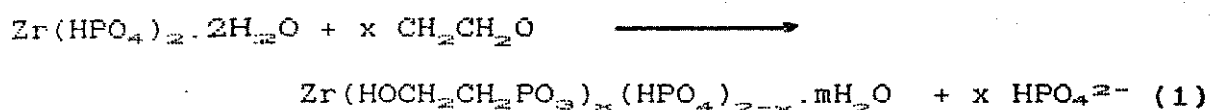
II.3 COMPOSTOS LAMELARES DERIVADOS DE ACIDOS ORGANOFOSFONICOS

Um importante desenvolvimento na química dos materiais lamelares de sais de metais tetravalentes foi, sem dúvida, conseguido em 1978 quando foram sintetizados pela primeira vez, via método de precipitação direta, compostos do tipo $M(RPO_3)_2$ e $M(ROPO_3)_2$, onde R= radical orgânico [27,36-37].

Nos últimos anos, esta família de compostos tem sido alvo de especial atenção devido ao interesse crescente nas suas aplicações potenciais: separação cromatográfica [38], troca iônica [8,11,35], fotoquímica [27], sorção seletiva [27] e catálise heterogênea [27,39]. Estas potencialidades fundamentam-se no fato de que os derivados orgânicos podem ser considerados como materiais inorgânicos contendo grupos funcionalizados na superfície, e que as propriedades citadas seriam decorrentes da natureza do grupo presente.

Os derivados lamelares orgânicos apresentam grandes vantagens quando comparados à sílica funcionalizada: são altamente ordenados; possuem elevada superfície interna; apresentam alta densidade de sítios ativos; mostram alta seletividade para alguns tipos de reações importantes, além de possuírem boa estabilidade frente à temperatura e agentes oxidantes. É importante notar que a maioria destas propriedades advém de sua estrutura bidimensional, além das características dos grupos orgânicos e metais presentes [40-41].

Os derivados orgânicos foram primeiramente relatados por Yamanaka [42-45]. As preparações eram realizadas através de reações topoquímicas com moléculas orgânicas polares, ou seja, óxido de etileno ou propileno, com a matriz γ -ZrP. Estas reações permitiram a obtenção de derivados orgânicos do tipo $Zr(ROPO_3)_x \cdot (HPO_4)_{2-x} \cdot 2H_2O$, como mostra a reação abaixo:



Os derivados orgânicos também podem ser obtidos diretamente por precipitação, como relatado, independentemente, por Alberti [36] e Dines [41], que utilizaram ácidos organofosfônicos em presença dos metais tetravalentes seguido de posterior tratamento hidrotérmico, (equação 2):



Um terceiro método baseado na utilização de HF tem sido proposto na literatura para a preparação destes derivados. Neste método é feita uma decomposição térmica lenta, em solução, de um fluoro-complexo de metal (IV) em presença do ácido fosfônico ou éster do ácido fosfônico apropriado [36-38].

A estrutura cristalina destes materiais também ainda não foi determinada. Entretanto, as evidências de suas

propriedades químicas e físicas levam a crer que se trata de uma estrutura lamelar do tipo α -ZrP. Neste caso, admite-se que os grupos HPO_4 estejam substituídos por grupos $\text{O}_3\text{P-R}$ ou $\text{O}_3\text{PO-R}$, de tal modo que o tamanho e o arranjo do grupo orgânico R pode modular o valor da distância interlamelar. Assim, dependendo de que funções químicas terminais estes grupos apresentam, as interações responsáveis pela coesão das lamelas poderão ser ou do tipo van der Waals ou pontes de hidrogênio [10,27].

Temos ainda que, a área livre associada a cada sítio ativo na região interlamelar - no caso destes derivados - deve ser similar a área dos sais ácidos lamelares com estrutura α ou γ [10].

Para facilitar a visualização, a Figura 3 mostra uma estrutura idealizada para o material Bis-Carboximetilfosfonato de zircônio (IV).

Na Tabela 5 são reportadas as fórmulas, densidades e as distâncias interlamelares de alguns derivados orgânicos.

Como consequência de sua estrutura lamelar há possibilidade de, nestes derivados, serem realizadas reações de intercalação dado que, em muitos deles, os radicais orgânicos de duas lamelas adjacentes não estão interpenetrados. Há, portanto, um baixo impedimento estérico para a difusão de moléculas polares dentro da região interlamelar [10].

Devemos, entretanto, notar que se o grupo orgânico R é apolar, a intercalação é dificultada ou mesmo impossibilitada, uma vez que a separação das lamelas é impedida.

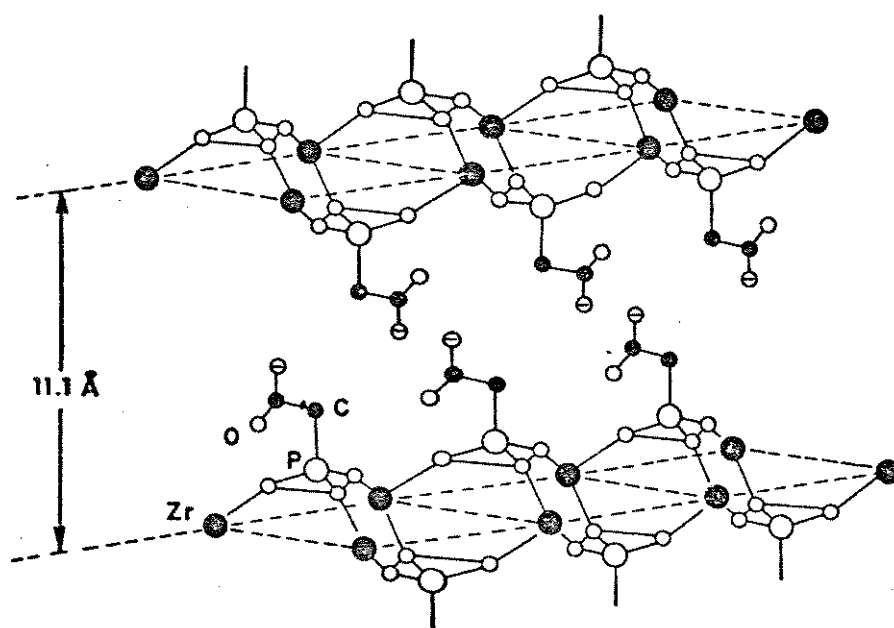


Figura 3 : Estrutura idealizada do Bis-Carboximetilfosfonato de Zircônio (IV) (Adaptado de Alberti [10])

Contudo, se R é um grupo polar ou ionogênico, tais como $N(CH_3)Cl$, OH, COOH ou SO_3H_2 , a intercalação de várias moléculas polares é possível. Dentre elas podemos citar: aminas [46-47], glicóis [47-48], cátions [8,10], etc. Quando temos grupos ionogênicos, estes materiais têm sido considerados como trocadores iônicos organo-inorgânicos [27].

Exemplos de compostos de intercalação de derivados orgânicos do α -ZrP são reportados na Tabela 6, juntamente com suas respectivas distâncias interlamelares. Estes dados mostram que variações da ordem de 10 \AA , sem destruição do arranjo lamelar, podem ser obtidas.

Um dos mais promissores aspectos dos derivados orgânicos de metais tetravalentes é a possibilidade de se poder "modular" a microporosidade no interior do espaço interlamelar, através da combinação apropriada de diferentes ácidos fosfônicos. Neste caso, teríamos a formação de materiais do tipo $M(RPO_3)_x \cdot (R'PO_3)_{2-x}$, onde R e R' são radicais orgânicos, H ou OH distintos, enquanto x pode variar de 0 a 2 [27,49]. Dentro desta perspectiva o material mais estudado foi o α -fosfato-fosfito de zircônio, ou seja, $Zr(HPO_4)_0.66(HPO_3)_{1.34}$, que possui uma área livre ao redor do grupo P-OH três vezes maior do que a do α -ZrP [27,50].

Na mesma direção têm sido preparados compostos de fórmula $M[R(PO_3)_2]$ usando-se ácidos organobifosfônicos, gerando, assim, compostos onde as lamelas adjacentes são unidas [27]. Estes materiais, com estrutura tipo α , passaram a ser denominados derivados orgânicos "colunares", uma vez

Tabela 5 : Características de alguns derivados orgânicos com estrutura α ou γ (a)

Composto	Distância Interlamelar (Å)	Densidade (g/cm ³)
α -Zr(HOCH ₂ PO ₃) ₂	9,20	2,30
α -Zr(HOOCCH ₂ PO ₃) ₂	11,10	2,31
α -Zr(C ₂ H ₅ OPO ₃) ₂	11,70	1,92
α -Zr(C ₁₄ H ₁₁ OPO ₃) ₂	20,70	1,34
α -Zr(NCCH ₂ CH ₂ OPO ₃) ₂	13,20	-
α -Zr(C ₄ H ₉ OPO ₃) ₂	15,90	1,66
α -Zr(H ₂ C=CHCH ₂ PO ₃) ₂	12,60	-
γ -Zr(H ₂ C ₂ OPO ₃)(HPO ₄).2H ₂ O	16,40	-

(a) Dados compilados das referências [10,41].

Tabela 6 : Distâncias interlamelares (Å) de derivados orgânicos do α -ZrP intercalados com alquilaminas.

Hospedeiro/Convidado	Propilamina	Decilamina	Butilamina
Zr(HOCH ₂ PO ₃) ₂	18,60	31,50	21,50
Zr(HOOCCH ₂ PO ₃) ₂	20,50	37,00	22,60

(a) Dados compilados das referências [10,27].

que a distância entre as lamelas poderia ser modulada pela variação do comprimento do grupo R (número de carbonos). Contudo, como esperado, tais materiais não resolveram o problema da falta de porosidade, visto que a região interlamelar é quase que completamente preenchida pelas colunas de R [27].

Os resultados apontaram para o fato de que a obtenção de materiais para uso em catálise e/ou peneiras moleculares, onde a criação de microporosidade satisfatória é requerida, deveria passar pela substituição de algumas colunas de R por grupos pequenos, porém quimicamente ativos como, por exemplo, o grupo P-OH [51]. Desta maneira, poder-se-ia variar a microporosidade de maneira controlada, sem afetar as propriedades do material. Há de se ressaltar que estes materiais, em geral, possuem baixa cristalinidade e, portanto, sua caracterização estrutural tem sido muito difícil, impedindo, muitas vezes, uma melhor compreensão de suas propriedades [51].

Recentemente, materiais lamelares com propriedades ainda mais específicas têm sido sintetizados. Dentre eles, podemos destacar uma nova família de fosfonatos orgânicos de Vanadila que apresentam inusitadas propriedades de reconhecimento molecular. Tais materiais mostram grandes possibilidades na separação seletiva de álcoois primários e de isômeros ramificados [52-53]. Devem ser ainda citados os organofosfinatos lamelares de zinco, que exibem propriedades poliméricas [54], e os materiais formados por reações topoquímicas envolvendo ácidos organofosfônicos com o

hospedeiro semiconductor FeOCl [55].

Contudo, a despeito da importância dos derivados orgânicos lamelares, encontramos na literatura muito poucos dados sobre estes sistemas, sendo quase a totalidade dos mesmos com respeito aos derivados de Zr(IV) e alguns aos de Ti(IV) . Com relação aos derivados de Sn(IV) , onde temos um metal de pós-transição, não há nenhuma informação sobre a possibilidade destes poderem ser formados.

Finalizando, pretendeu-se, nesta Introdução, ressaltar os aspectos mais importantes que contribuíram para o desenvolvimento dos materiais lamelares de metais tetravalentes, sobretudo no que diz respeito aos lamelares orgânicos, como também mostrar algumas direções para as quais se encaminham este importante ramo da Química de Sólidos.

III. OBJETIVOS

Os objetivos desta Tese encontram-se dentro das perspectivas do Laboratório de Química do Estado Sólido, do IQ-Unicamp, relacionados ao aprofundamento e domínio das relações entre estequiometria, estrutura e propriedades em materiais cristalinos e amorfos. Tendo em vista o relato sobre os fosfatos lamelares apresentados no capítulo precedente, propomos, a seguir, os objetivos mais específicos deste trabalho:

i) obter os compostos de ácidos organofosfônicos com metais tetravalentes, especialmente os de Sn(IV), não descritos na literatura, e comprovar sua natureza estrutural lamelar;

ii) aprofundar o conhecimento sobre os análogos derivados de Zr(IV) e Ti(IV), esparsamente descritos na literatura;

iii) verificar os efeitos da condição de síntese na estequiometria, estrutura, comportamento térmico e morfologia. Para a compreensão destes aspectos utilizar-se-ão as seguintes técnicas: difratometria de raios-X (DRX); infravermelho (IV); análise termogravimétrica (ATG); calorimetria diferencial de varredura (CDV); análise química (M^{IV} , P); densidade real de sólidos (DRS); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, especificamente para os materiais contendo estanho, espectroscopia Mössbauer (EM);

iv) realizar reações de intercalação usando moléculas

neutras e íons divalentes no material formado pelo Sn(IV) com o 2-carboxietilfosfonato e caracterizar os materiais formados pelas técnicas descritas no item anterior, procurando correlacionar as modificações ocorridas na matriz hospedeira antes e depois da intercalação.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta Tese é constituída das seguintes etapas: i) síntese dos materiais; ii) caracterização química e iii) medidas físicas.

Objetivou-se, deste modo, além da preparação verificar as eventuais diferenças relativamente à estrutura, cristalinidade, estequiometria, estabilidade térmica, densidade, morfologia e textura, considerando-se o metal tetravalente e o grupo orgânico empregado. Assim, foram estudados os sistemas contendo os metais Sn^{4+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} e os precursores da metade orgânica $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ (AFF), $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (ACEF) e $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_3\text{H}_2$ (ADF). Nestes estudos, ora visando a caracterização, ora a medida de propriedades, foram utilizadas as seguintes técnicas: i) difratometria de raios-X (DRX); ii) espectroscopia infravermelho (IV); iii) densidade real de sólido (DRS); iv) análise termogravimétrica (ATG); v) calorimetria diferencial de varredura (CDV); vi) microscopia eletrônica de varredura (MEV); vii) espectroscopia Mössbauer (EM) e, viii) análise química (P e M(IV)).

IV.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Inicialmente, nosso trabalho concentrou-se na verificação da eventual dependência das características gerais dos materiais preparados, através do método de

precipitação direta, com relação aos parâmetros de síntese.

Foram utilizados os seguintes parâmetros:

- i) concentração dos reagentes (razão molar P/M(IV));
- ii) tempo de tratamento hidrotérmico;
- iii) temperatura de tratamento hidrotérmico;
- iv) concentração de ácido nítrico no meio reacional (para os caso em que utilizou-se MCl_4).

Estes estudos foram realizados com o metal Sn(IV) e os ácidos AFF e ACEF. As Tabelas 7 e 8 sumarizam as condições de preparação destes materiais.

Após a fixação dos parâmetros de síntese, os demais materiais, ou seja, aqueles sintetizados com os metais Ti(IV) e Zr(IV) e os ácidos anteriormente mencionados, mais o ácido ADF, foram obtidos como indicado na Tabela 9.

Visando simplificar a denominação dos diferentes materiais sintetizados adotou-se a seguinte nomenclatura: MP-R ou MPO-R (razão/tempo), onde M= Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV); R= Fenil, Carboxietil (no caso dos materiais MP-R) e Dodecil para o caso do material MPO-R. Exemplificando: SnP-Fenil (2,5/12) refere-se ao material sintetizado com o metal Sn(IV) e o AFF, numa razão P/Sn(IV) de 2,5, permanecendo em contato com o meio reacional por 12 horas.

No caso onde variou-se a concentração de ácido nítrico, esta aparece na nomenclatura após o tempo de reação.

Realizamos ainda duas preparações envolvendo o uso de agente promotor de cristalização. Nestes casos, na nomenclatura aparece a fórmula química do agente.

Finalmente, no material SnP-Carboxietil (2,5/168) foi

realizada a intercalação de uma molécula orgânica neutra e de um ion divalente. Na nomenclatura destes materiais consta a designação da espécie intercalada.

Detalharemos, em seguida, as metodologias utilizadas na preparação dos diferentes materiais mencionados.

IV.1.1 Precipitação Direta.

A uma solução 1M do ácido AFF (Aldrich, PA), ACEF (Aldrich, PA) ou ADF (sintetizado de acordo com [56]) em ácido nítrico 3M (Merck 65%, PA), mantida sob aquecimento e agitação, adicionou-se SnCl_4 (Aldrich, PA), TiCl_4 (Carlo Erba, PA) -recém destilados a vácuo- ou uma solução de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, PA), numa razão molar P/M(IV), como indicado nas Tabelas 7-9. Imediatamente, ou após alguns minutos (dependendo do ácido fosfônico), ocorreu a formação de um gel que permaneceu sob refluxo pelo tempo indicado nas Tabelas anteriormente mencionadas.

O material foi então isolado por centrifugação e redispersado em água deionizada, sucessivas vezes, até que o pH da água de lavagem ficasse constante ($\sim 5,0$) e o teste de cloreto fosse negativo. Para o material MPO-Dodecil, o isolamento foi feito por centrifugação, seguido de lavagem com água deionizada e álcool etílico.

Os materiais assim obtidos foram secos ao ar a uma temperatura de aproximadamente 35°C até peso constante. Apresentaram-se como pós finos, de coloração branca, com excessão do material SnP-Carboxietil que apresentou aspecto

vítreo.

Alguns materiais foram sintetizados mais de uma vez, sendo verificada uma boa reprodutibilidade.

Os materiais, submetidos à temperatura de 100°C na síntese, seguiram o procedimento geral acima descrito. Inicialmente foram precipitados e então colocados numa ampola de vidro, que foi selada e mantida a 100°C, num banho de areia, por um tempo determinado. O isolamento seguiu o procedimento geral.

Na tentativa de se obter o material SnP-Fenil com maior grau de cristalinidade, utilizou-se como precursor do AFF um sal de bário. O material preparado por este método

Tabela 7 : Condições de síntese do material SnP-Fenil

Relação	Tempo	[HNO ₃]	Temperatura
P/Sn(IV)	(h)	(M)	(°C)
2,0	12	3,0	85
	24	3,0	85
2,5	12	3,0	85
	24	3,0	85
	24	10,0	85
	24	3,0	85 (a)
	168	3,0	85
	720	3,0	100
5,0	24	3,0	85
	168	3,0	85

(a) Utilizou-se sal de Ba do AFF como precursor.

Tabela 8 : Condições de síntese do material SnP-Carboxietil

Relação	Tempo	[HNO ₃]	Temperatura
P/Sn(IV)	(h)	(M)	(°C)
2,5	12	3,0	85
	24	3,0	85
	168	3,0	85
	720	3,0	100

Tabela 9 : Condições de síntese dos materiais SnPO-Dodecil, TiP-Fenil, TiP-Carboxietil, TiPO-Dodecil, ZrP-Fenil, ZrP-Carboxietil e ZrPO-Dodecil

Relação	Tempo	[HNO ₃]	Temperatura
P/M(IV)	(h)	(M)	(°C)
2,5	24	3,0 ^(a)	85

(a) Apenas no caso do uso do precursor MCl₄.

foi denominado SnP-Fenil (2,2/24/Ba).

IV.1.2 Precipitação através do uso de promotor de cristalização.

Empregamos como agente promotor de cristalização o ácido hidrófluorídrico (HF), utilizando um procedimento alternativo, uma vez que, por este método, não há formação

da fase gel. O procedimento de preparação é apresentado a seguir:

Num recipiente de polietileno contendo 40 ml de solução aquosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ou solução em ácido nítrico 3M de $TiCl_4$) e 0,6 ml HF (Merck 48%, PA) respeitando uma razão molar HF/M(IV) de 20:1, foram adicionados 10 ml de solução aquosa do ácido fosfônico apropriado, de modo a ter-se no final uma razão molar P/M(IV) de 2,5. O volume obtido foi completado para 80 ml. O recipiente foi fechado e colocado em um banho de areia, sendo mantido a $100^\circ C$, pelo tempo descrito na Tabela 10, para eliminação do HF, através de uma das saídas da tampa. Durante as primeiras 170 horas completou-se periodicamente o volume da solução com água destilada. Passado este tempo de tratamento o volume da solução era cerca de 40 ml, sendo que o fundo do recipiente achava-se coberto por um precipitado branco muito fino. Para o isolamento do material, seguiu-se o procedimento descrito no item IV.1.1.

Tabela 10 : Condições de síntese dos materiais obtidos pelo uso de agente promotor de cristalização.

Material	Relação P/M(IV)	Tempo (h)	[HNO ₃] (M)	Temperatura (°C)
ZrP-Fenil	2,5	240	-	100
TiP-Carboxietil	2,5	480	3,0	100

IV.1.3 Reações de Intercalação

Após a caracterização do material SnP-Carboxietil (2,5/168), realizamos um estudo de seu comportamento frente a reações de intercalação. Este estudo constituiu-se da intercalação do íon divalente Cu (II) e da molécula orgânica butilamina (BuAm). Foram verificadas as eventuais mudanças ocorridas com relação aos parâmetros estruturais, comportamento térmico, morfologia e textura, em relação ao hospedeiro livre. Detalharemos, a seguir, o procedimento utilizado nestas intercalações.

IV.1.3.1 Intercalação de Cobre (II)

Adicionou-se ao material SnP-Carboxietil (2,5/168) 6,10 meq/g de uma solução 1N de acetato de cobre II (Vetec, PA). A dispersão permaneceu sob agitação e refluxo por 24 horas, sendo que após 12 horas adicionou-se mais 6,10 meq/g de solução de Cu^{2+} . O material foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada. Em seguida, foi seco ao ar a aproximadamente 35°C até peso constante. O material assim obtido apresentou-se como um pó de coloração azul.

IV.1.3.2 Intercalação de Butilamina

A intercalação foi realizada colocando-se o material SnP-Carboxietil (2,5/168) em contato com uma atmosfera

saturada do vapor de butilamina (Riedel-de-Haen 98%, PA), à temperatura ambiente, por cinco dias. O sólido foi então submetido ao vácuo por quatro horas para eliminação de amina possivelmente adsorvida superficialmente. O material intercalado apresentou-se como um pó branco, porém com um volume bastante superior ao inicial (cerca de 02 vezes).

IV.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A determinação do metal (IV) e do fósforo nos materiais foi realizada utilizando-se os seguintes métodos:

i) Fósforo: espectrofotométrico, método do molibdato [57];

ii) Zircônio: gravimétrico, tendo sido o metal precipitado com solução de cupferron e calcinado a ZrO_2 [58];

iii) Titânio: absorção atômica;

iv) Estanho: absorção atômica.

IV.2.1 Metodologia de ataque das amostras

Nos materiais nos quais realizou-se caracterização química, a metodologia de ataque das amostras foi desenvolvida pela firma Puriquima Ltda, SP, sendo descrita a seguir:

A 100 mg do material, em um cadinho de níquel, adicionou-se cerca de 2 g de uma mistura de $NaOH/Na_2O_2$ e levou-se à fusão, à temperatura de $1000^\circ C$. O fundido foi

desagregado em água quente e dissolvido pela adição de ácido clorídrico 0,1N, a quente, até total dissolução. A amostra foi então diluída a 200 ml com água destilada (Solução A). Esta metodologia foi utilizada para as análises de Sn e Ti^{4+} e, P. A análise de Zr^{4+} foi feita pela dissolução da amostra com HF, como descrito no item IV.2.3.

IV.2.2 Determinação de Fósforo.

Transferiu-se uma alíquota de 5 ml da solução A para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionou-se 20 ml de solução de ácido molíbdico (10M) e 50 ml de acetona completando-se o volume com água destilada. Com a adição de acetona, observou-se o aparecimento de uma coloração amarela, cuja intensidade de absorção foi medida em 430 nm, num espectrofotômetro duplo-feixe (Varian/ Cary - modelo 2300), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A curva de calibração foi construída a partir de alíquotas de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 ml de uma solução padrão de fosfato. A lei de Beer é totalmente observada nesta faixa, sendo obtido um coeficiente de correlação maior que 0,9999. As amostras foram analisadas em duplicata.

IV.2.3 Determinação de Zr(IV).

Cerca de 100 mg do material foram transferidos para um bequer de teflon e dissolvidos com 10 gotas de HF concentrado. A solução foi transferida para um balão de polipropileno e diluída a 100 ml com água destilada (Solução A). Uma alíquota de 50 ml foi tomada e transferida para um bequer de 250 ml de polipropileno, no qual adicionou-se 50 ml de uma solução 20% de ácido sulfúrico (Merck 97%, PA). A seguir, iniciou-se a adição de 20 ml de uma solução 5% de cupferron (Merck, PA), vagarosamente, sob forte agitação. Imediatamente houve a formação de um precipitado fino, que posteriormente coagulou com a adição de ~ 12 ml. Tal precipitado foi lavado por decantação com 60 ml de uma solução 0,1% de cupferron e, depois de filtrado, com mais 100 ml da mesma solução. O precipitado foi calcinado a óxido de zircônio, em cadinho de platina, a 950°C, até peso constante.

IV.2.4 Determinação de Ti(IV).

Uma alíquota da solução A foi diluída com água destilada até produzir uma concentração de titânio na faixa de 1,0 a 10,0 ppm. Esta solução foi medida em espectrofotômetro de absorção atômica com uma lâmpada de cátodo oco de titânio, contra padrões preparados nas mesmas condições, na raia de 364,3 nm, utilizando-se chama redutora de acetileno/óxido nitroso.

(cone vermelho de cerca de 1,5 cm).

IV.2.5 Determinação de Sn(IV).

Uma alíquota da solução A foi diluída para se ter uma solução de estanho na faixa de concentração de 10,0 a 50,0 ppm. A solução foi medida em espectrofotômetro de absorção atômica, na raia de 286,3 nm, com uma lâmpada de catodo oco de estanho, em chama de acetileno/óxido nitroso (cone vermelho de cerca de 2 cm de altura), contra padrões preparados nas mesmas condições.

IV.3 MEDIDAS FÍSICAS

Os materiais preparados foram caracterizados por vários métodos físicos visando-se verificar a influência dos parâmetros de síntese, dos metais tetravalentes e grupos orgânicos, e da intercalação nas suas características. Para tanto, foram utilizadas as técnicas descritas a seguir.

IV.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX).

Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), filtrada pelo Ni, com uma tensão de 30 kV e uma corrente de 20 mA. As amostras foram analisadas, autosuportadas ou pulverizadas sobre Nujol, utilizando-se porta-amostras de vidro.

IV.3.2 Espectroscopia Infravermelho (IV)

Os espectros infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em um espectrômetro com transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo 60 SX-B, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações. Utilizou-se um divisor de feixe de KBr, uma fonte global e um detector de DTGS (Sulfato de triglicina deuterado). As amostras foram preparadas pela técnica de dispersão em óleo mineral (Nujol) e em dispersante fluorado (TG-60 Prolabo), utilizando-se janelas de haletos de metais alcalinos.

IV.3.3 Comportamento Térmico

IV.3.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

Os termogramas foram obtidos em um sistema de análise térmica Du Pont 1090, acoplado a um analisador termogravimétrico, modelo 951. Utilizou-se uma faixa de temperatura entre 20 e 1000°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto. As amostras foram mantidas sob fluxo de nitrogênio no decorrer do aquecimento. Utilizou-se cerca de 2 a 10 mg de material.

IV.3.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

As curvas CDV foram realizadas no mesmo sistema de análise citado no item IV.3.3.1, acoplado a um calorímetro

diferencial de varredura, modelo 910. Os dados foram obtidos numa faixa de temperatura de 20 a 650°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto. As amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio, fechados e mantidos sob fluxo de nitrogênio no decorrer do aquecimento. Utilizou-se de 2 a 8 mg de material.

IV.3.3.3 Aquecimentos Estáticos

Com a finalidade de completar os estudos de comportamento térmico de certos materiais, realizamos aquecimentos estáticos a algumas temperaturas de interesse e acompanhamos as transformações ocorridas através das técnicas de DRX (IV.3.1) e IV (IV.3.2).

Estes aquecimentos foram realizados em mufla, sendo as amostras mantidas na temperatura desejada por 6 horas, e então resfriadas até a temperatura ambiente num dessecador.

IV.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias eletrônicas de varredura foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, modelo JMS-T300, e as amostras preparadas através da dispersão do material e sua posterior deposição sobre o porta amostra. A seguir, a amostra foi recoberta com uma camada de grafite e outra de ouro, depositados pelo método de deposição a vácuo.

IV.3.5 Densidade Real do Sólido (DRS)

A DRS foi determinada pelo método picnométrico de deslocamento de gases, utilizando-se um Picnômetro Multivolume Micromeritics, modelo 1305, e hélio como gás de deslocamento. Antes da realização das medidas os materiais foram secos a 100°C e suas massas determinadas antes e após a obtenção dos dados.

IV.3.6 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um equipamento experimental com aceleração constante e geometria de transmissão, a 25°C. Utilizou-se fonte de radiação de CaSnO_3 , com atividade inicial de 10 mCi e vida média de 245 dias, e como detector um cristal de NaI(Tl) acoplado a uma fotomultiplicadora. Como padrão de calibração do deslocamento isomérico usou-se estanho metálico. As medidas de baixa temperatura (nitrogênio líquido) foram realizadas em um criostato de fluxo.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo apresentaremos os resultados e uma discussão relativa à influência dos parâmetros de síntese, comportamento dos diferentes grupos orgânicos e metais utilizados. Discutiremos, ainda, os resultados obtidos para as reações de intercalação, procurando correlacioná-los com a matriz hospedeira, através das diversas técnicas utilizadas.

V.I. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

V.1.1 Análise Química

Os resultados da análise química M^{IV} e P são apresentados na Tabela 11, juntamente com aqueles referentes à quantidade de água. Estes últimos foram obtidos via medidas de análise termogravimétrica.

Uma observação geral dos dados contidos na Tabela citada, permite constatar que os materiais obtidos pelo método de precipitação direta podem ser divididos em três grupos: i) materiais que apresentam estequiometria incompleta, ou seja, com razão estequiométrica P/M(IV) menor que 2,0, correspondendo, portanto, à fórmula $M(OR)_x(RPO_3)_{2-x}.nH_2O$. Este fato já fora observado em outros sistemas estudados em nosso Laboratório, e deve-se

Tabela 11 : Resultados da Análise Química de M(IV)= Ti,
Zr, Sn; P e H₂O

Materiais	P/M(IV) ^(a)	nH ₂ O ^(b)
SnP-Fenil 2,5/12	1,80	0,95
SnP-Fenil 2,5/24	2,10	0,72
SnP-Fenil 2,5/168	2,10	0,72
SnP-Fenil 2,5/720	1,91	0,48
SnP-Carboxietil 2,5/12	1,80	2,35
SnP-Carboxietil 2,5/24	1,90	2,35
SnP-Carboxietil 2,5/168	1,90	2,35
SnP-Carboxietil 2,5/720	1,90	2,35
SnPO-Dodecil 2,5/24	1,95	-
TiP-Fenil 2,5/24	2,20	-
TiP-Carboxietil 2,5/24	1,43	2,88
TiP-Carboxietil 2,5/480/HF	1,95	0,63
TiPO-Dodecil 2,5/24	1,91	-
ZrP-Fenil 2,5/24	2,10	0,11
ZrP-Fenil 2,5/240/HF	2,00	-
ZrP-Carboxietil 2,5/24	1,98	1,49
ZrPO-Dodecil 2,5/24	1,98	1,08

(a) Considerando a fórmula $M(RPO_3)_x \cdot nH_2O$.

(b) Determinado por ATG.

a adição rápida da solução contendo íons fosfato à solução do metal tetravalente [8,59,60]; ii) materiais com razão estequiométrica maior que 2,0, onde ocorre, provavelmente, adsorção do ácido fosfônico, sem que seja possível sua eliminação, como já fora relatado por outros autores [8]. Torna-se importante salientar que estes materiais possuem como radical orgânico o grupo fenil e, finalmente, iii) materiais que apresentam razão estequiométrica aproximadamente igual a 2,0, ou seja, entre 1,95 e 2,00 (encontrando-se dentro do erro experimental), e portanto correspondendo à fórmula $M(RPO_3)_x \cdot nH_2O$ ou $M(ROPO_3)_x \cdot nH_2O$. Há de se ressaltar que dentre estes situam-se também os obtidos pelo método do promotor de cristalização.

Com relação aos parâmetros de síntese, verificamos que com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico do gel, ocorre uma diminuição da quantidade de água nos materiais. Este fato é bastante evidente para o material SnP-Fenil, uma vez que para o SnP-Carboxietil esta adsorção, em princípio, pode ser favorecida devido a natureza do grupo -COOH, como já observado em outros sistemas estudados em nosso Laboratório [60].

Ainda sobre os sistemas SnP-Fenil e SnP-Carboxietil, podemos verificar uma influência do tempo de tratamento hidrotérmico sobre a estequiometria destes materiais. Para ambos, nota-se uma mudança expressiva da estequiometria quando são submetidos de 12 a 24 horas de tratamento, após o que esta se estabiliza. Este fato é acompanhado no material SnP-Fenil pela diminuição da quantidade de água. Neste mesmo

sistema ocorre, ainda, uma variação de 0,29 unidades na estequiometria ao se tratar o gel num espaço de 168 a 720 horas, processo este acompanhado também por uma diminuição da quantidade de água.

Observamos, ainda, que nos materiais que possuem grupos orgânicos apolares a quantidade de água tende a ser pequena ou mesmo não existir.

V.1.2 Difractometria de Raios-X

A utilização da técnica de difração de raios-X (método do pó) visou não só a obtenção das distâncias interplanares para os diferentes materiais preparados, como também, através da intensidade das reflexões observadas, inferir sobre suas cristalinidades.

V.1.2.1 Cristalinidade

Inicialmente, com relação ao estudo dos parâmetros de síntese para os materiais SnP-Fenil e SnP-Carboxietil, observamos apenas uma pequena evolução da cristalinidade com a razão P/Sn(IV) e com o tempo de tratamento hidrotérmico. Para o material SnP-Fenil (Figura 4), sobre o qual realizou-se um estudo mais detalhado da influência destes parâmetros, verificamos um aumento de intensidade e uma pequena melhora na definição dos picos do difratograma, à medida que esta razão foi aumentada de 2,0 (Figura 4-B) para 2,5 (Figura 4-D), onde verifica-se um ligeiro excesso do

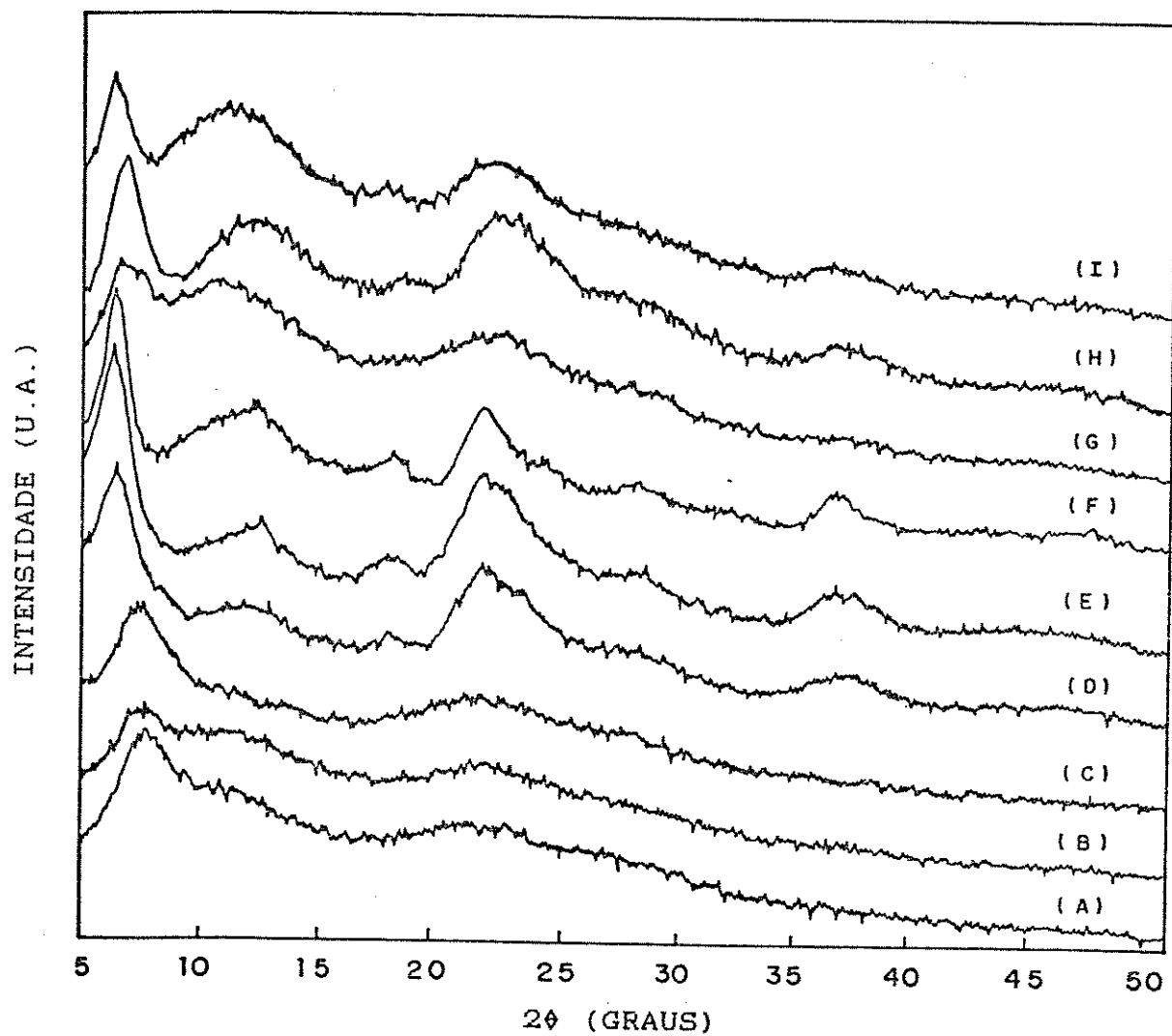


Figura 4 : Difratoogramas de raios-X dos materiais SnP-Fenil
: (A) 2,0/12; (B) 2,0/24; (C) 2,5/12; (D)
2,5/24; (E) 2,5/168; (F) 2,5/720; (G) 5,0/24;
(H) 5,0/168 e (I) 2,5/24/10

ácido organofosfônico. Contudo, ao aumentarmos esta razão para 5,0 (Figura 4-G), tal evolução não é mais observada.

Fica também evidente que, com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, há um aumento na cristalinidade dos materiais, pois tanto para o SnP-Fenil (Figuras 4-C a F e G-H) quanto para o SnP-Carboxietil (Figura 5), tem-se uma melhor definição no perfil dos difratogramas, principalmente o afinamento das reflexões em baixos valores de 2θ .

Há de se notar que os materiais sintetizados nas condições 2,5/12, e que apresentam uma estequiometria menor do que quando submetidos a tempos de tratamento hidrotérmico maiores (Figura 4-A e C), mostram perfis de curva mais pobres na difratometria de raios-X.

A concentração de ácido nítrico no meio reacional não influi na cristalinidade destes materiais, pois o contorno da curva de DRX do material SnP-Fenil 2,5/24/10 (Figura 4-I) não apresenta alterações relevantes em relação ao material obtido nas condições normais, ou seja, com concentração do ácido igual a 3M (Figura 4-D).

Os materiais de Zr e Ti(IV) (Figuras 6-8), por sua vez, apresentam-se mais cristalinos que os de Sn(IV), mostrando, assim, um aumento de intensidade e afinamento dos picos, principalmente o da reflexão situada a baixos valores em 2θ . Além disso, há o aparecimento de novas reflexões e uma melhor definição em seus perfis, levando a valores mais definidos de 2θ . Há de se notar, que o material TiP-Carboxietil 2,5/24 (Figura 7-A) apresenta-se com mistura de fase.

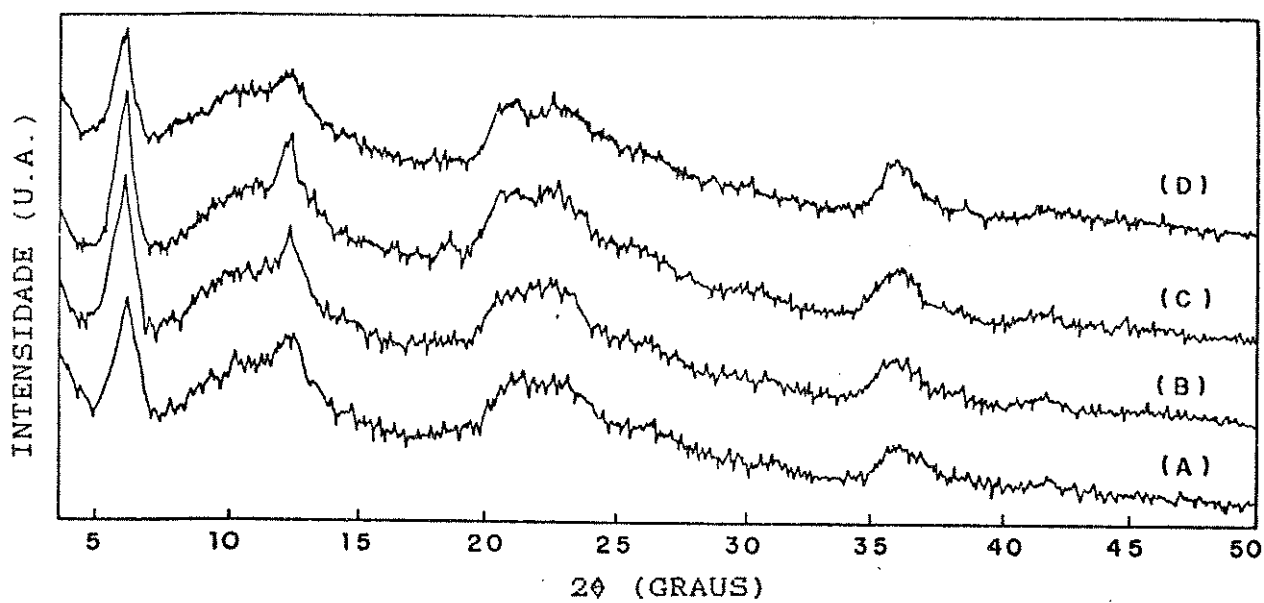


Figura 5 : Difractogramas de raios-X dos materiais SnP-Carboxietil: (A) 2,5/12; (B) 2,5/24; (C) 2,5/168 e (D) 2,5/720

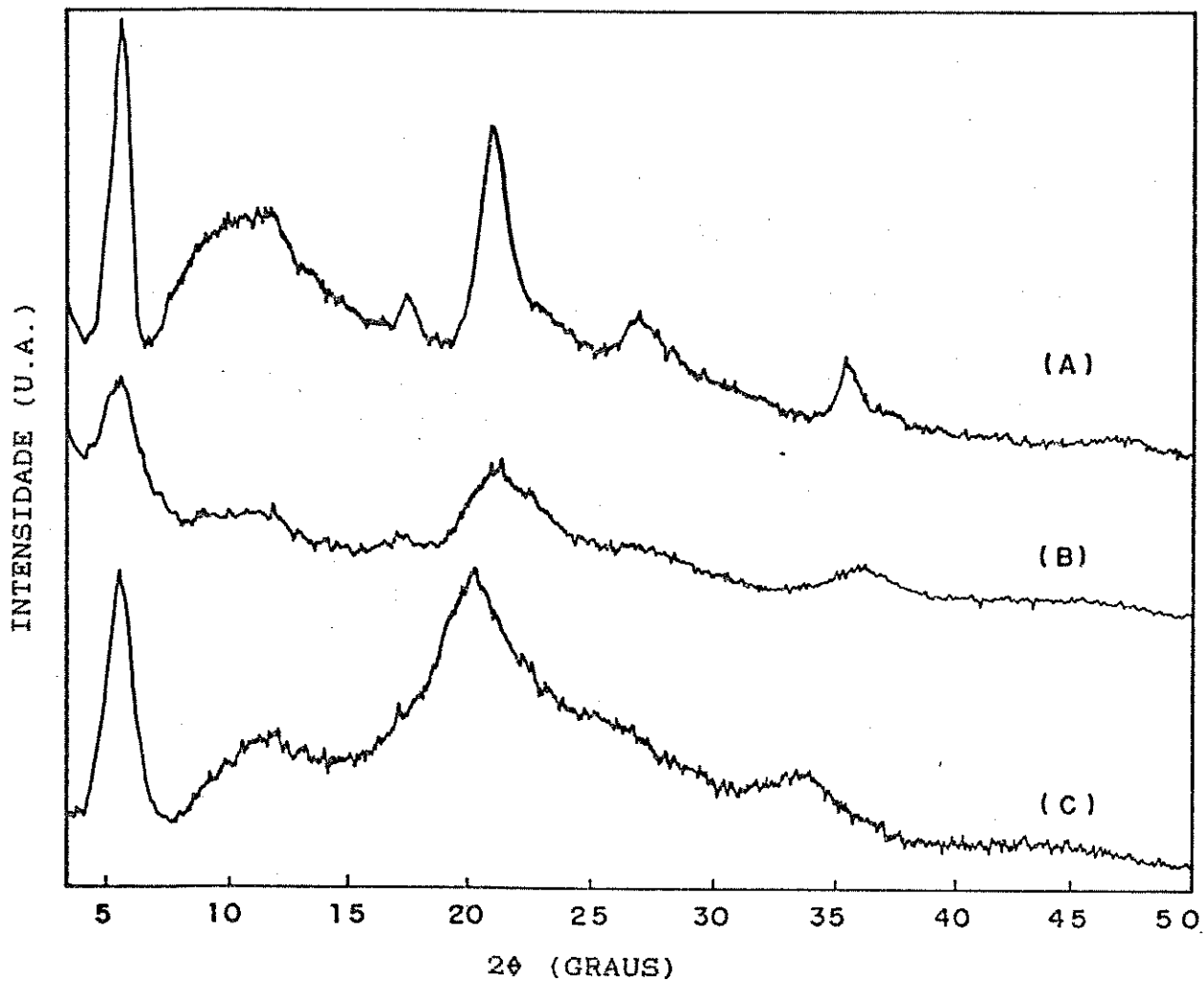


Figura 6 : Difratoogramas de raios-X dos materiais:
(A) TiP-Fenil 2,5/24; (B) SnP-Fenil 2,5/24
e (C) ZrP-Fenil 2,5/24

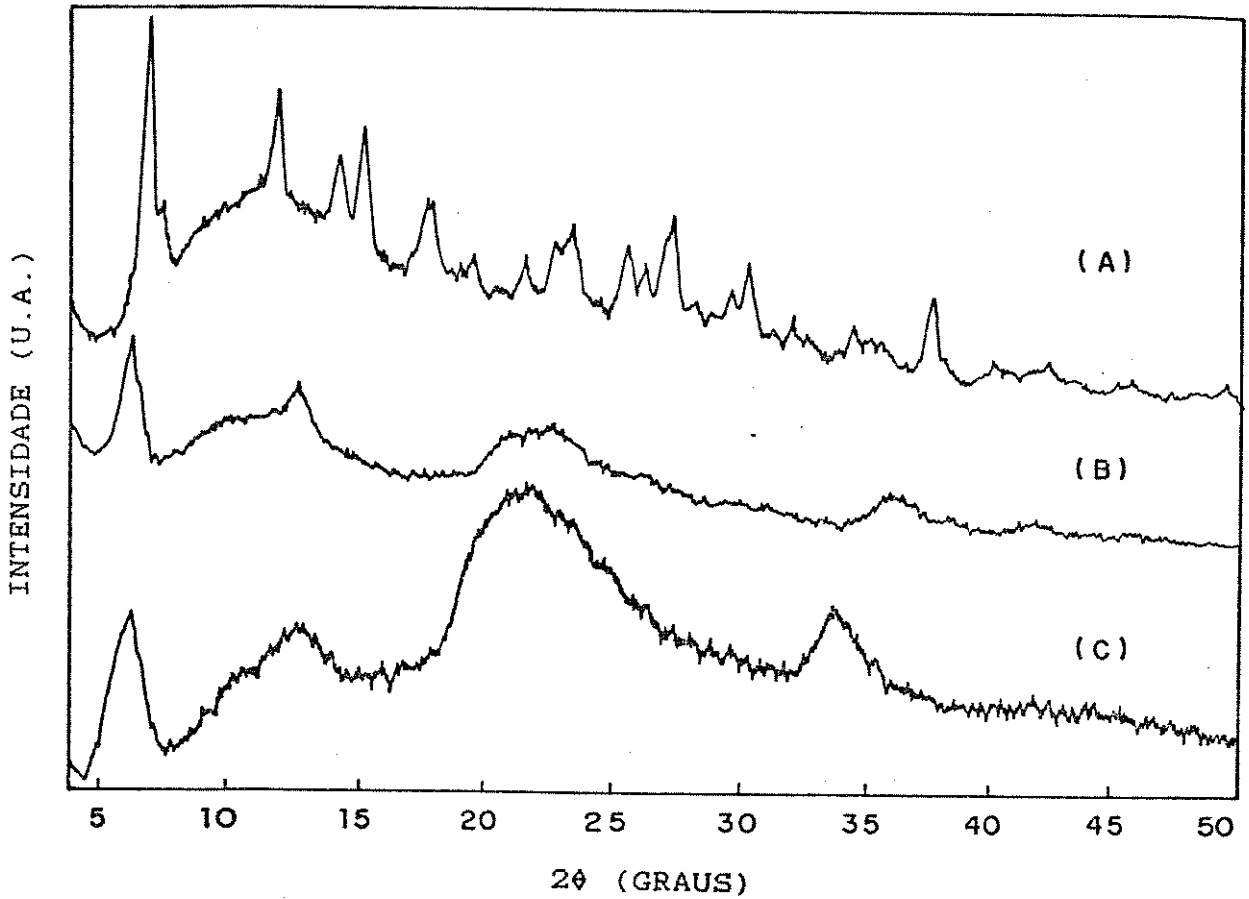


Figura 7 : Difrátogramas de raios-x dos materiais:
(A) TiP-Carboxietil 2,5/24; (B) SnP-Carboxietil
2,5/24 e (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24

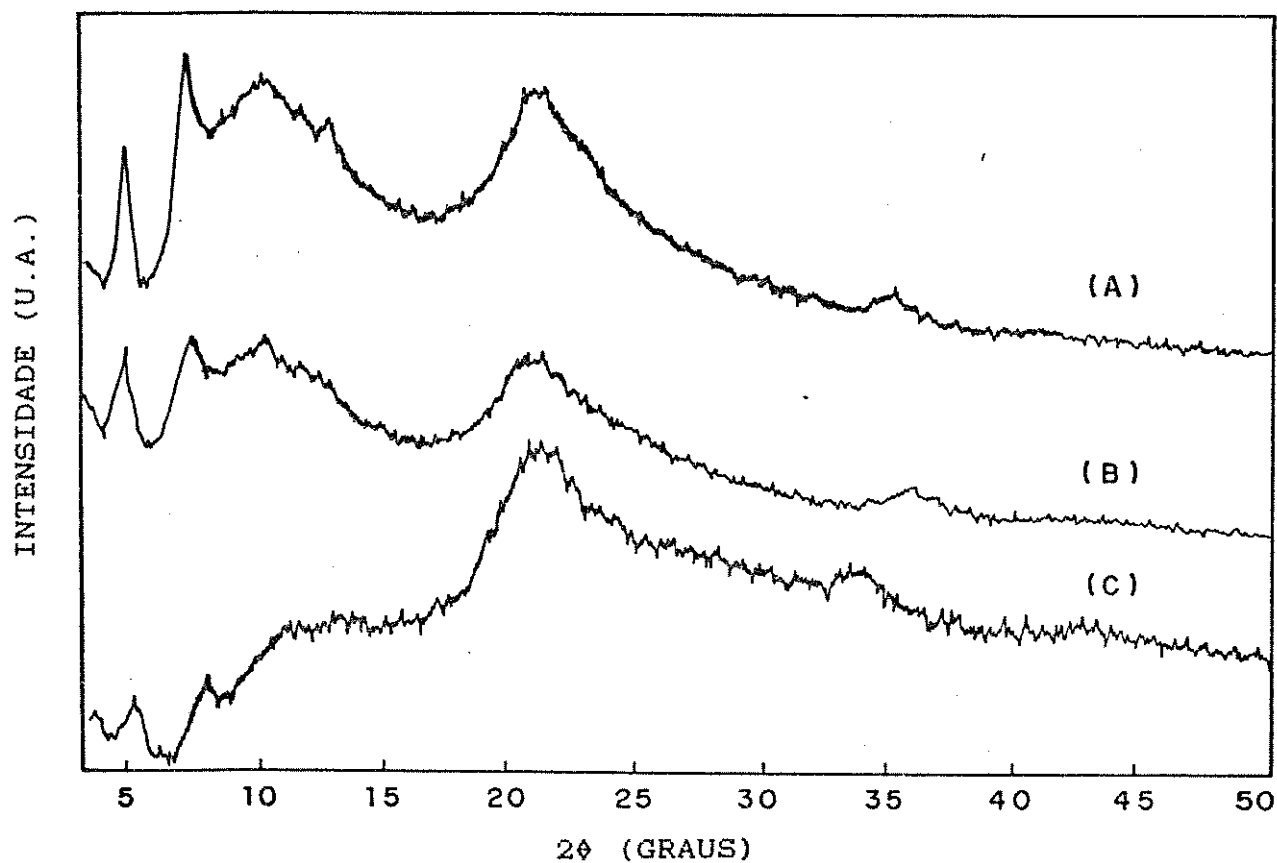


Figura 8 : Difratoigramas de raios-X dos materiais:
(A) TiPO-Dodecil 2,5/24; (B) SnPO-Dodecil
2,5/24 e (C) ZrPO-Dodecil 2,5/24

Analisando melhor as figuras anteriormente referidas, torna-se possível - através dos perfis e intensidades das curvas dos difratogramas - ordenar os sistemas em relação à cristalinidade apresentada. Podemos propor que, em relação aos metais tetravalentes utilizados, esta ordem seja dada por: Ti(IV) > Zr(IV) > Sn(IV). Relativamente aos grupos orgânicos teríamos: Carboxietil > Fenil > Dodecil. No que diz respeito a este último, nota-se claramente a existência de uma relação entre o aumento da cristalinidade, em função da solubilidade destes materiais, concomitantemente ao aumento de polaridade dos radicais orgânicos.

Um fato relevante no processo de aumento de cristalinidade do material SnP-Fenil foi verificado na síntese realizada com o precursor de Bário (SnP-Fenil 2,5/24/Ba), onde a DRX mostrou um pequeno aumento de cristalinidade, semelhante ao SnP-Fenil 2,5/168, porém utilizando-se um tempo de tratamento hidrotérmico sete vezes menor.

Como vimos, os materiais de Sn(IV), obtidos pelo método de precipitação direta, apresentam difratogramas com picos largos e pouco definidos, fato que pode ser indicativo de uma estrutura desordenada, com os átomos deslocados de suas posições finais de equilíbrio mostrando, portanto, comportamento típico de materiais semi-cristalinos [8,59]. Já os materiais de Ti e Zr(IV), como pudemos observar, possuem picos mais finos e mais definidos em relação aos de

Sn(IV) podendo contudo, ainda ser considerados como materiais semi-cristalinos.

Por outro lado, somente a utilização de ácido fluorídrico permitiu a formação de um material com alta cristalinidade, com picos finos e bem definidos, como podemos observar para o sistema ZrP-Fenil (Figura 9-B). Tal cristalinidade não foi alcançada pelo método de precipitação direta, sob influência de qualquer dos parâmetros utilizados [8,11]. Para o material TiP-Carboxietil (Figura 10-B), o aumento de cristalinidade não foi verificado, devido a ocorrência de degradação no decorrer da síntese. Foi necessário um período grande de tempo para sua precipitação, consequência da alta concentração de HF no meio. É importante mencionar que o sólido isolado nesta preparação não apresenta mistura de fases.

V.1.2.2 Mecanismo de Cristalização

Como vimos no item anterior, a razão P/M(IV) e o tempo de tratamento hidrotérmico influenciam na cristalinidade de alguns materiais. Foi proposto inicialmente por Clearfield [62], para o sistema α -ZrP, um mecanismo de cristalização que admitia que na solubilização do gel ocorresse formação de um complexo de Zr(IV) com o ácido fosfórico (que agiria como um ligante bidentado) e posterior quebra das lamelas do α -ZrP em pequenas unidades, dando-se então, a dissolução do gel. Conjuntamente, ocorreria a precipitação de pequenos cristalitos mais

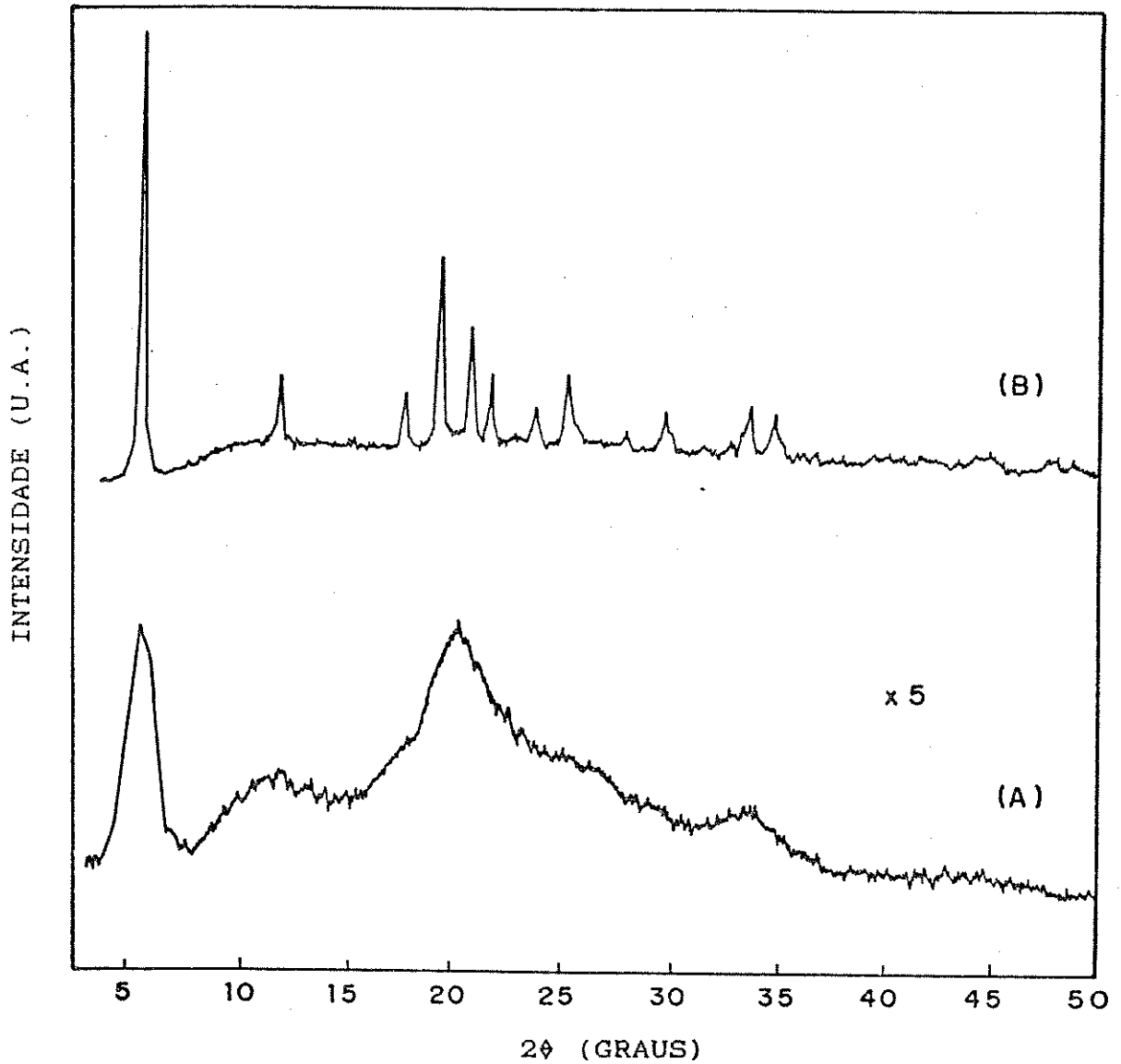


Figura 9 : Difratoqramas de raios-X dos materiais:
(A) ZrP-Fenil 2,5/24 e (B) ZrP-Fenil
2,5/240/HF

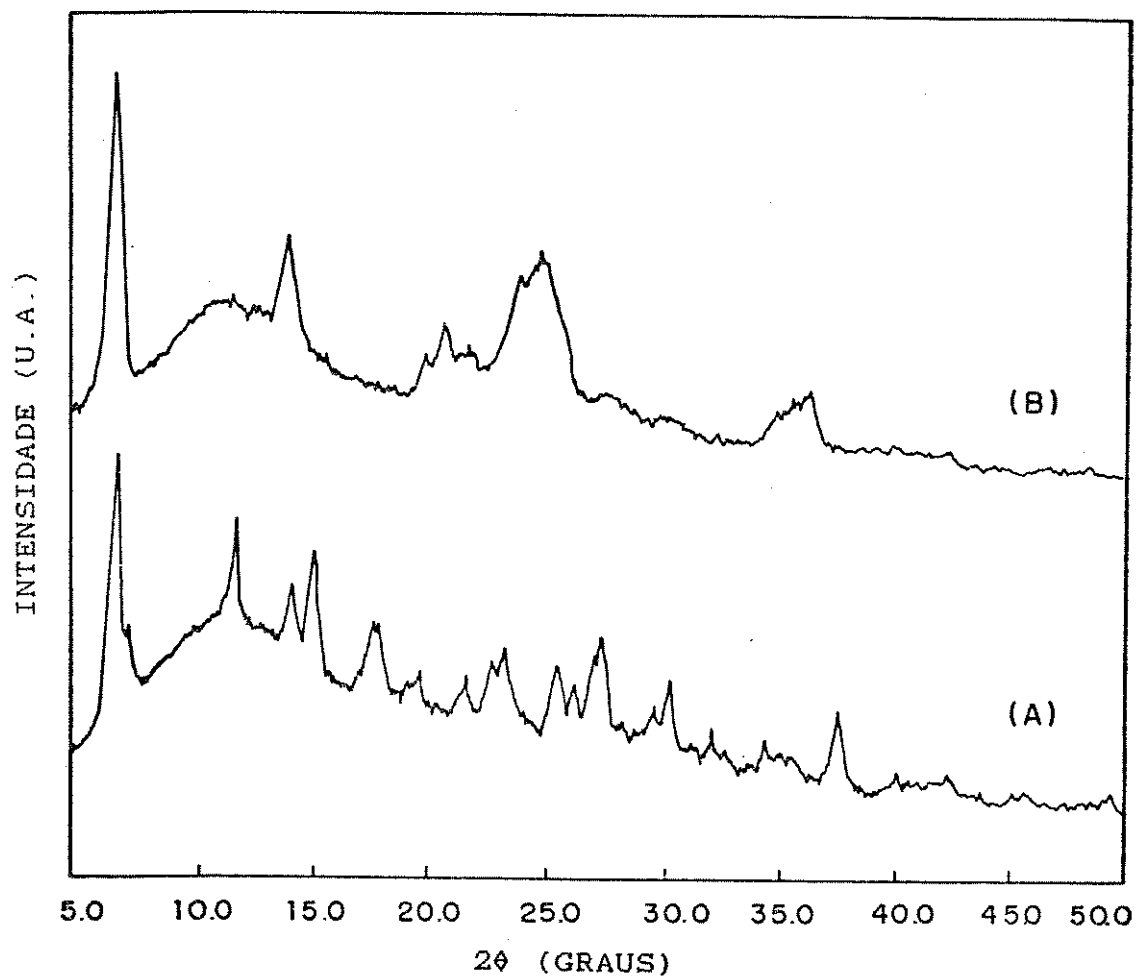


Figura 10 : Difrátogramas de raios-x dos materiais:
(A) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (B) TiP-
Carboxietil 2,5/480/HF

ordenados do material. Os resultados obtidos até o momento em nosso Laboratório, sugerem que a cristalização dos materiais ocorre segundo este mecanismo de digestão, no qual haveria uma constante solubilização e reprecipitação do gel pela ação do tempo de tratamento e concentração do ácido organofosfônico.

Entretanto, nos compostos lamelares orgânicos envolvendo Sn(IV), podemos ver que este mecanismo de cristalização não se mostra tão efetivo, uma vez que não obtivemos materiais com cristalinidades diferenciadas. Este fato sugere que o complexo bidentado, se formado, é pouco solúvel, impedindo, assim o mecanismo que leva ao crescimento dos cristalitos.

Esta constatação explica o fato das preparações realizadas com razão P/M(IV) igual a 2,0 se apresentarem com pouca definição no difratograma de raios-X, pois não há excesso de ácido organofosfônico para dissolução do gel, ainda que o mecanismo proposto não ocorra tão efetivamente. No entanto, com razão 5,0, também obtivemos o mesmo resultado, fato este oposto à formação do α -ZrP cristalino, que utiliza altas razões de ácido fosfórico no meio reacional [8]. A este fato adicione-se ainda que, um longo período de tratamento - 720 horas-, no caso dos lamelares orgânico, não permite a obtenção de materiais com alta cristalinidade, como se verifica com o sistema α -ZrP [8].

Por outro lado, o mecanismo de dissolução-reprecipitação nos materiais de Zr e Ti(IV) é mais efetivo, pois o complexo formado com estes metais deve apresentar maior

solubilidade quando comparado aos de Sn(IV), possibilitando assim o crescimento dos cristalitos e, conseqüentemente, mostrando perfis mais definidos no difratograma.

Portanto, de modo geral, estes materiais lamelares orgânicos, devido ao caráter covalente de suas ligações, não se apresentam cristalinos através do método de precipitação direta como o α -ZrP.

Finalmente, realizamos uma tentativa de obtenção do material SnP-Fenil com maior grau de cristalinidade. Valemo-nos, como precursor do ácido organofosfônico, de um sal de bário do mesmo, com o propósito de liberar o ácido lentamente ao meio reacional, via hidrólise, favorecendo, deste modo, o mecanismo de nucleação e crescimento. Esta tentativa, entretanto, não nos permitiu obter um material com cristalinidade distinta dos demais, como já discutido no subitem anterior.

Por outro lado, só obtivemos um material lamelar orgânico de Zr(IV) (Figura 9-B), com alta cristalinidade, pela utilização do método do promotor de cristalização (HF). Neste método ocorre a complexação do Zr(IV) pelo ânion fluoreto, com diminuição da concentração de metal livre na solução. Pela destruição deste complexo, através da evaporação lenta do HF, há a liberação gradativa do metal para a solução e, portanto, a razão P/Zr(IV) permanecerá sempre alta, havendo condições para ocorrer a cristalização. Este método não é aplicável aos materiais de Sn(IV), devido à formação de um complexo estável com HF que não se decompõe com temperatura ($\sim 100^\circ\text{C}$).

V.1.2.3 Distâncias Interlamelares

Como vimos nos itens anteriores, a melhor definição dos difratogramas de raios-X dos materiais lamelares orgânicos está na reflexão que se apresenta nos valores mais baixos em 2θ , e que define a distância interlamelar.

Nestes sistemas parece ocorrer inicialmente uma definição desta distância (parâmetro c), devido ao tamanho do grupo orgânico que tem necessidade de orientar-se entre as lamelas definindo, assim, prioritariamente, a distância entre as mesmas. Neste caso, temos situação francamente diferente da que ocorre com os sistemas α -ZrPH e γ -ZrP, onde os planos ab definem-se mais rapidamente, como observado por Garrido e Alves [61], e Siqueira Jr. [60], respectivamente.

Na Tabela 12 são apresentados os valores das distâncias interlamelares dos materiais estudados.

Observando-se a referida Tabela, juntamente com as Figuras 4 e 5 onde tem-se a evolução de cristalinidade dos materiais SnP-Fenil e SnP-Carboxietil, é possível notar que, ao aumentar a definição dos perfis das curvas e a intensidade das reflexões dos difratogramas e, em consequência, a cristalinidade, a primeira reflexão (baixos valores em 2θ) responsável pela distância interlamelar se desloca para valores de 2θ menores. Este fato já fora observado na evolução de cristalinidade dos materiais α -ZrP e α -ZrPH, em nosso Laboratório [63, 59].

O valor da distância interlamelar (d) para os materiais obtidos com razão F/M(IV) igual a 2,5, apesar de

Tabela 12 : Distâncias Interlamelares para os materiais estudados (a)

Materiais	d(Å)
SnP-Fenil 2,0/12	13,00
SnP-Fenil 2,0/24	12,90
SnP-Fenil 2,5/12	13,00
SnP-Fenil 2,5/24	15,37
SnP-Fenil 2,5/168	15,37
SnP-Fenil 2,5/720	15,37
SnP-Fenil 2,5/24/10	15,37
SnP-Fenil 5,0/24	14,81
SnP-Fenil 5,0/168	14,37
SnP-Fenil 2,5/24/Ba	15,37
ZrP-Fenil 2,5/24	15,58
ZrP-Fenil 2,5/240/HF	14,83
TiP-Fenil 2,5/24	15,56
SnP-Carboxietil 2,5/12	14,09
SnP-Carboxietil 2,5/24	13,87
SnP-Carboxietil 2,5/168	13,87
SnP-Carboxietil 2,5/720	13,87
ZrP-Carboxietil 2,5/24	14,32
TiP-Carboxietil 2,5/24	12,76
TiP-Carboxietil 2,5/480/HF	13,10
SnPO-Dodecil 2,5/24	16,77
ZrPO-Dodecil 2,5/24	16,80
TiPO-Dodecil 2,5/24	17,06

(a) A distância interlamelar é dada pelo plano 002, com exceção do sistema MPO-Dodecil que é obtido da reflexão referente ao plano 004.

Tabela 12 : Distâncias Interlamelares para os materiais estudados (a)

Materiais	d(Å)
SnP-Fenil 2,0/12	13,00
SnP-Fenil 2,0/24	12,90
SnP-Fenil 2,5/12	13,00
SnP-Fenil 2,5/24	15,37
SnP-Fenil 2,5/168	15,37
SnP-Fenil 2,5/720	15,37
SnP-Fenil 2,5/24/10	15,37
SnP-Fenil 5,0/24	14,81
SnP-Fenil 5,0/168	14,37
SnP-Fenil 2,5/24/Ba	15,37
ZrP-Fenil 2,5/24	15,58
ZrP-Fenil 2,5/240/HF	14,83
TiP-Fenil 2,5/24	15,56
SnP-Carboxietil 2,5/12	14,09
SnP-Carboxietil 2,5/24	13,87
SnP-Carboxietil 2,5/168	13,87
SnP-Carboxietil 2,5/720	13,87
ZrP-Carboxietil 2,5/24	14,32
TiP-Carboxietil 2,5/24	12,76
TiP-Carboxietil 2,5/480/HF	13,10
SnPO-Dodecil 2,5/24	16,77
ZrPO-Dodecil 2,5/24	16,80
TiPO-Dodecil 2,5/24	17,06

(a) A distância interlamelar é dada pelo plano 002, com exceção do sistema MPO-Dodecil que é obtido da reflexão referente ao plano 004.

interlamelar com o tamanho do grupo orgânico, sugerem que estes materiais possuem uma estrutura muito similar ao α -ZrP. Nestes casos, teríamos a substituição do -OH do grupo hidrogenofosfato por -R ou -OR.

Como os materiais acima citados encontram-se precariamente descritos na literatura, obtivemos o material ZrP-Fenil, com alta cristalinidade, a fim de complementar nossos estudos e servir de comparação para a família. Como pode ser visto, na Tabela 13 foi obtida a mesma fase relatada por Alberti [36], na qual a distância interlamelar, dada pela primeira reflexão do difratograma, representa o plano 002 e tem valor igual a 14,8 Å.

Ao tentarmos indexar o difratograma do ZrP-Fenil, considerando uma estrutura monoclinica com os parâmetros de cela $a = 9,06$ Å; $b = 5,297$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 101,71^\circ$ igual ao α -ZrP e o parâmetro c , obtido experimentalmente para o material ZrP-Fenil 2,5/240/HF - utilizando o programa computacional Bragg [64] - verificamos ser possível realizá-lo para todos os planos (Tabela 13). Tal resultado pode ser indicativo de que a cela unitária pode ser indexada como uma estrutura monoclinica igual ao α -ZrP. Acredita-se, ainda, devido à pequena diferença entre os difratogramas calculado e experimental, que distorções, principalmente em relação ao ângulo β , devem ocorrer, uma vez que o produto de parâmetros axb calculado para este sistema aproxima-se bastante do α -ZrP (Tabela 14).

Tabela 13 : Distâncias interplanares e indexação para o difratograma de raios-X do material ZrP-Fenil 2,5/240/HF

$d_{\text{calculada}}$ (Å) (a)	$d_{\text{calculada}}$ (Å) (b)	$d_{\text{exp.}}$ (Å)	I/I ₀ (%)	hkl
14,70	14,80	14,80	100	002
7,35	7,30	7,46	20	004
4,92	4,98	4,97	17	012
4,48	4,55	4,52	46	110
4,33	4,29	-	-	014
4,19	4,22	4,22	32	112
4,01	4,02	4,05	20	202
3,83	3,92	3,85	8	015
3,70	3,69	3,70	13	114
3,46	3,49	3,48	21	204
3,16	3,16	3,18	8	116
2,96	2,99	2,98	12	206
2,86	2,86	2,83	5	109
-	2,76	2,73	7	215, 019
2,69	2,68	2,67	9	303
-	2,65	2,65	14	020
-	2,57	2,60	12	304, 208

(a) Dados compilados da referência [36].

(b) Calculado utilizando-se os parâmetros estruturais do α -ZrP e o parâmetro c obtido experimentalmente.

Algumas evidências em relação aos materiais lamelares orgânicos de Zr(IV) e aos fosfatos lamelares de metais tetravalentes, permitem-nos mostrar que os materiais lamelares orgânicos de Sn(IV), ainda não descritos na literatura, tenham também estrutura lamelar semelhante ao α -ZrP.

Levando-se em consideração que os materiais α -ZrP, α -TiP e α -SnP são isoestruturais [8,20], e de posse dos valores das densidade dos materiais lamelares orgânicos de Sn(IV) por nós obtidos, calculamos vários parâmetros estruturais visando a comparação com os dados disponíveis na literatura. Entre tais parâmetros, temos: i) número de unidades-fórmula contidas em um cm^2 de lamela, dado por $n = (\rho \times d_{002}) / M$, onde ρ é a densidade, d a distância interlamelar e M o mol do material [19]; ii) axb , calculado pela expressão, $axb = 2/M.n$ [36] e, iii) área livre associada por sítio, dada por $axb/2$ [19]. Resultados estes apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Como podemos observar, o produto dos parâmetros axb para os derivados orgânicos de Sn(IV) são bem similares àqueles valores atribuídos às outras estruturas α . Isto também ocorre para o valor de n . Dado que o produto axb depende, essencialmente, neste tipo de estrutura, da distância M(IV)-M(IV) na lamela, sendo que esta é tão somente afetada pelo tamanho do M(IV), (lembrar que Sn, Ti e Zr têm raios iônicos comparáveis), tal resultado pode ser indicativo de que a estrutura do macroânion $[\text{M}_n(\text{PO}_4)_{2n}]^{-2n}$ - nos compostos de Sn (IV), deve ser

Tabela 14 : Parâmetros estruturais para alguns sistemas α

Material	d_{002} (Å)	ρ gcm^{-3}	axb (Å ²)	n $\text{mol.cm}^2 \cdot 10^{-23}$	$axb/2$ (Å ²)
ZrP	7,56 ³⁴	2,72 ³⁴	48,3 ³⁴	6,8 ³⁴	24,2 ³⁴
TiP	7,56 ³⁴	2,61 ³⁴	43,1 ³⁴	7,7 ³⁴	21,6
SnP	7,80 ¹¹	3,12 ¹¹	44,9 ¹¹	7,4	22,5
ZrP-Carbox.	13,20 ⁴⁶	2,18 ⁴⁶	45,6	7,3	22,8
ZrP-Fenil	14,70 ³⁵	1,89 ³⁵	48,2	6,9	24,1
ZrPO-Dodec.	32,69 ³⁵	1,28 ³⁵	49,1	6,8	24,6

(a) Números sobrescritos na tabela indicam as referências

Tabela 15 : Parâmetros estruturais calculados para os materiais de Sn(IV)

Material	d_{002} (Å)	ρ gcm^{-3}	axb (Å ²)	n $\text{mol.cm}^2 \cdot 10^{-23}$	$axb/2$ (Å ²)
SnP-Carbox.	13,87	2,20	46,1	7,2	23,1
SnP-Fenil	15,37	1,92	48,5	6,9	24,3
SnPO-Dodec.	33,54 ^m	1,32	48,7	6,8	24,4

(a) Calculado através da densidade pela expressão

$$d_{002} = 0,0656 M/\rho + 0,3327 \quad [38]$$

similar a outros compostos, já que valores de n semelhantes foram obtidos. Considerando que a estrutura do macroânion é determinante na formação da fase cristalina e que o conjunto de valores calculados são similares, podemos sugerir uma estrutura do tipo α , para os materiais derivados orgânicos de Sn(IV).

Para confirmação de tais hipóteses, adicionalmente foi traçado um gráfico da dependência do volume molar em relação a distância interlamelar. O volume molar foi obtido simplesmente através do produto do mol pela densidade, (Figura 11). Alguns autores têm admitido que se o comportamento da curva for uma reta, há forte evidência de que se está frente a uma família de materiais isoestruturais [34]. Os materiais orgânicos de Sn(IV), como pode ser observado, mostram este tipo de comportamento, o que nos permite concluir que tais materiais apresentam uma estrutura lamelar.

Com a finalidade de verificar-se, ainda, se as distâncias interlamelares experimentais obtidas para os materiais lamelares orgânicos estudados condizem com a estrutura proposta, calculamos estas através do método descrito por Körney e Szirtes [47], que considera que as mesmas consistem do dobro da distância das ligações entre o baricentro do átomo de carbono terminal e o plano dos átomos dos M(IV), mais um espaço de $2,0 \text{ \AA}$ entre os radicais orgânicos, tomando-se o modelo do α -ZrP. Os resultados estão descritos na Tabela 16. Tais valores mostram que a distância experimental encontra-se bem próxima daqueles calculados,

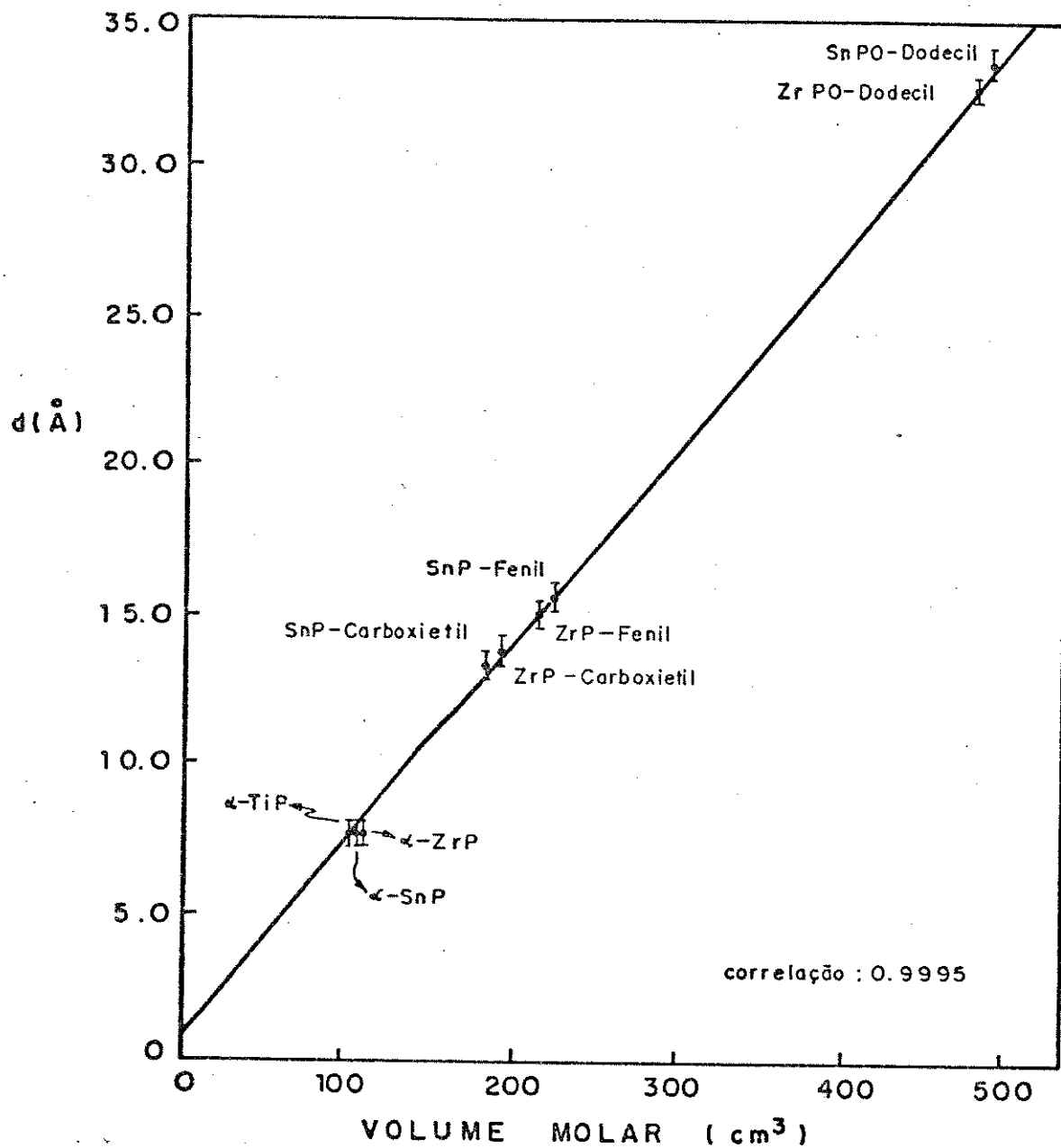


Figura 11 : Gráfico da distância interlamelar versus volume molar (M/ρ)

Tabela 17, apesar do baixo grau de cristalinidade dos materiais obtidos pelo método de precipitação direta.

Baseado nestes resultados e nas considerações realizadas anteriormente, podemos propor, portanto, para os materiais lamelares orgânicos estudados nesta Tese, uma estrutura idealizada com os diferentes grupos orgânicos, que pode ser visualizada na Figura 12.

Tabela 16 : Distâncias interlamelares calculadas pelo método de Körney e Szirtes [47]

Radical	d(Å)
Fenil	14,70
Carboxietil	13,10
O-Dodecil	32,70

Tabela 17 : Distâncias interlamelares (Å) experimentais dos materiais estudados

Radical	Fenil	Carboxietil	O-Dodecil
Sn(IV)	15,37	13,87	33,54
Ti(IV)	15,56	12,76	34,12
Zr(IV)	15,58	14,32	33,60

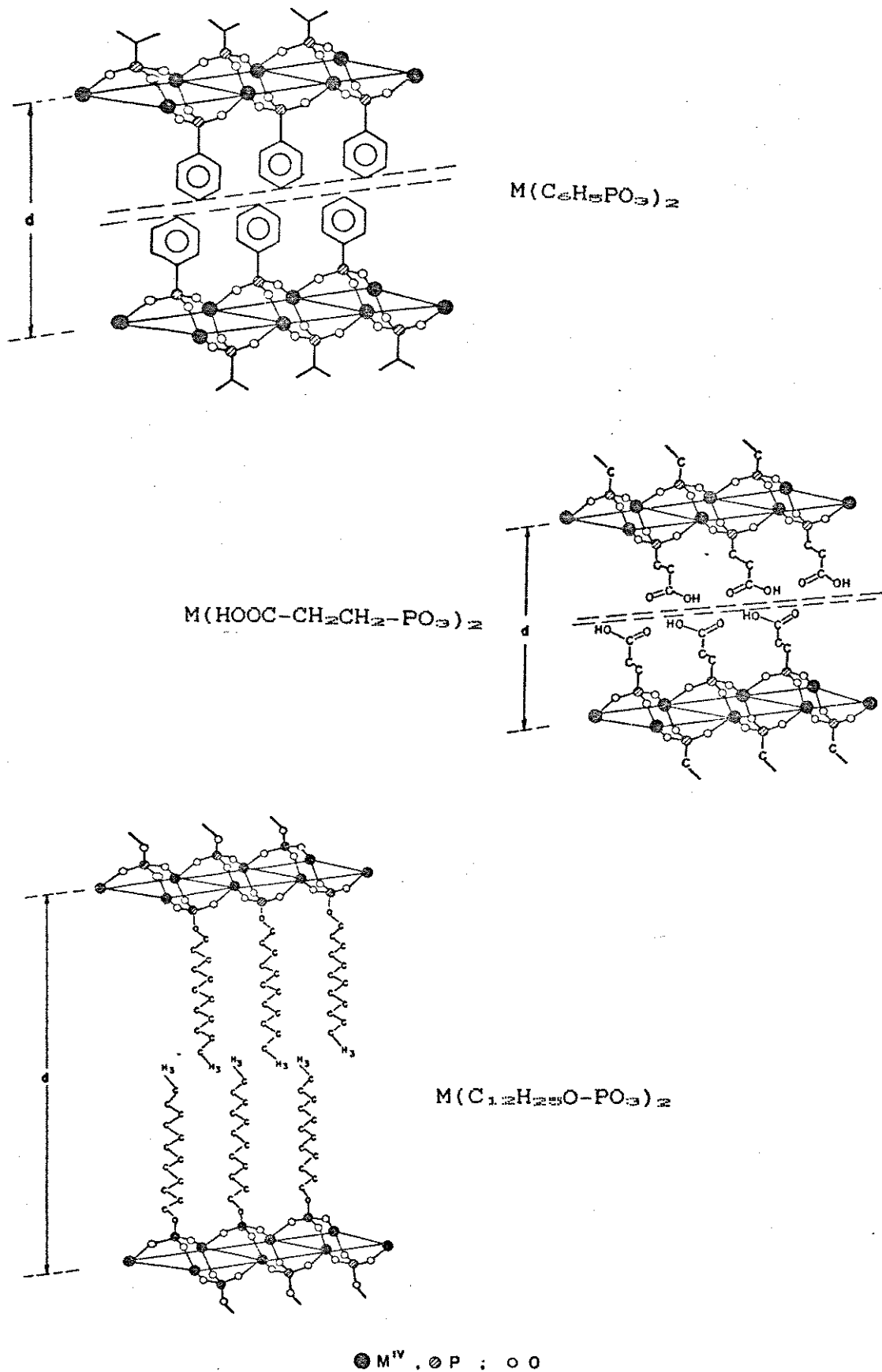


Figura 12 : Estruturas idealizadas dos materiais estudados

V.1.3 Espectroscopia Infravermelho

Neste item, discutiremos os resultados obtidos pela técnica de infravermelho. Tal técnica será aqui utilizada não só com a finalidade de caracterizar os materiais, como também de verificar os efeitos de ordenamento a curta distância.

V.1.3.1 Análise dos espectros

Os espectros de infravermelho dos materiais lamelares orgânicos de Sn(IV), Ti(IV) e Zr(IV) obtidos, Figuras 13-18, comparados com os ácidos organofosfônicos, mostram nítidas modificações nas regiões onde são esperados os modos vibracionais associados ao esqueleto R-PO₃. Tais modificações refletem-se: i) no desaparecimento das bandas, em aproximadamente 2700 e 2250 cm⁻¹, devidas aos modos vibracionais de estiramentos P-OH e deformação P-OH, respectivamente [65] e, em aproximadamente, 1240 cm⁻¹, relativa ao modo vibracional de estiramento P=O, presentes no ácido organofosfônico livre [66]; ii) no aparecimento de um conjunto de bandas associadas ao grupo PO₃, entre 950-1100 cm⁻¹ e entre 500-600 cm⁻¹; iii) no deslocamento e modificação das bandas entre 600-800 cm⁻¹, devido à mudanças na natureza das ligações P-C dos grupos orgânicos. Tais alterações indicam que na formação dos derivados lamelares ocorre o rompimento das ligações PO-H e P=O do ácido organofosfônico, havendo, portanto, a formação do

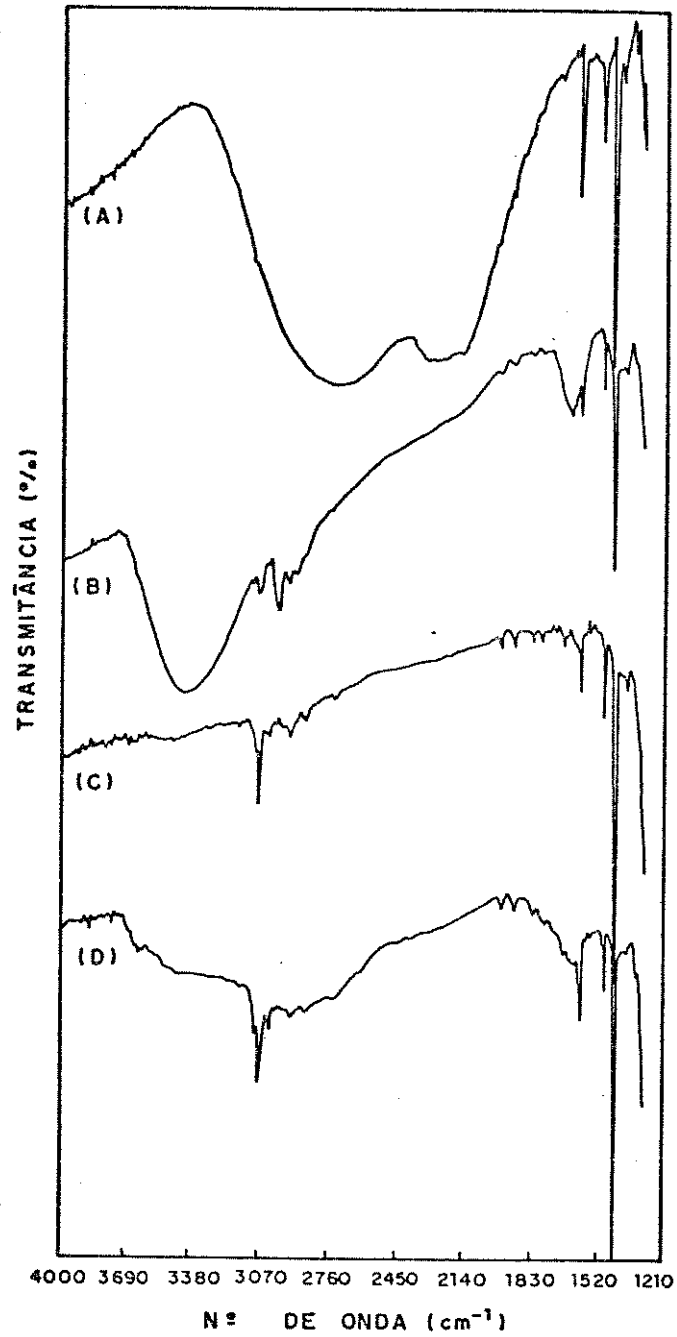


Figura 13 : Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} , (A) AFF; (B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) TiP-Fenil 2,5/24 e (D) ZrP-Fenil 2,5/24

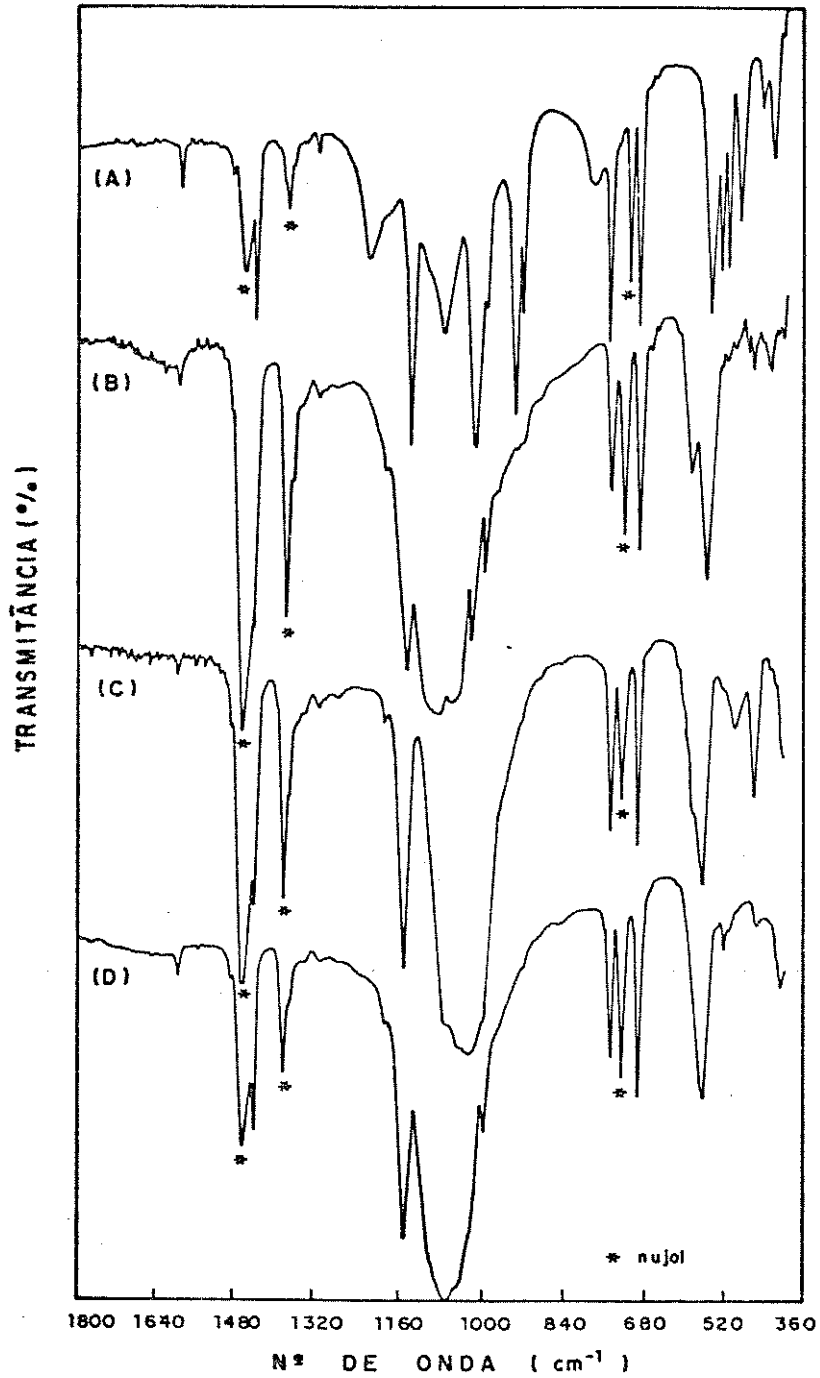


Figura 14 : Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) AFF; (B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) TiP-Fenil 2,5/24 e (D) ZrP-Fenil 2,5/24

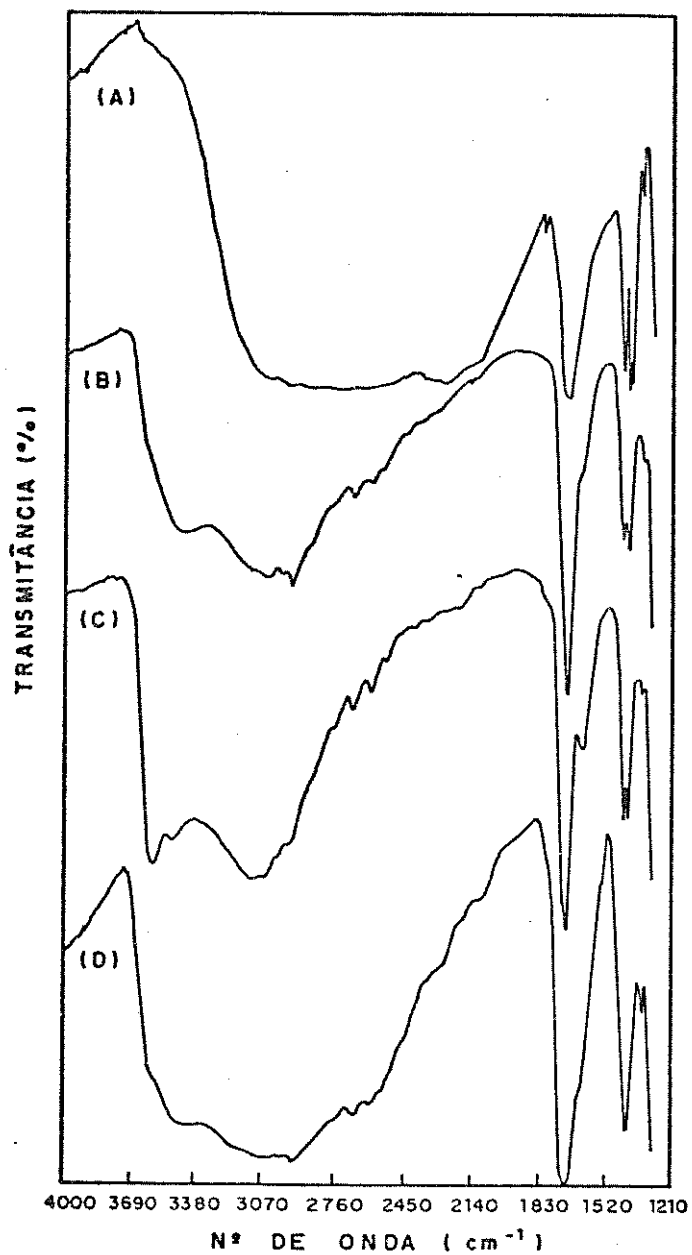


Figura 15 : Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} , (A) ACEF; (B) SnP-Carboxietil 2,5/24; (C) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (D) ZrP-Carboxietil 2,5/24

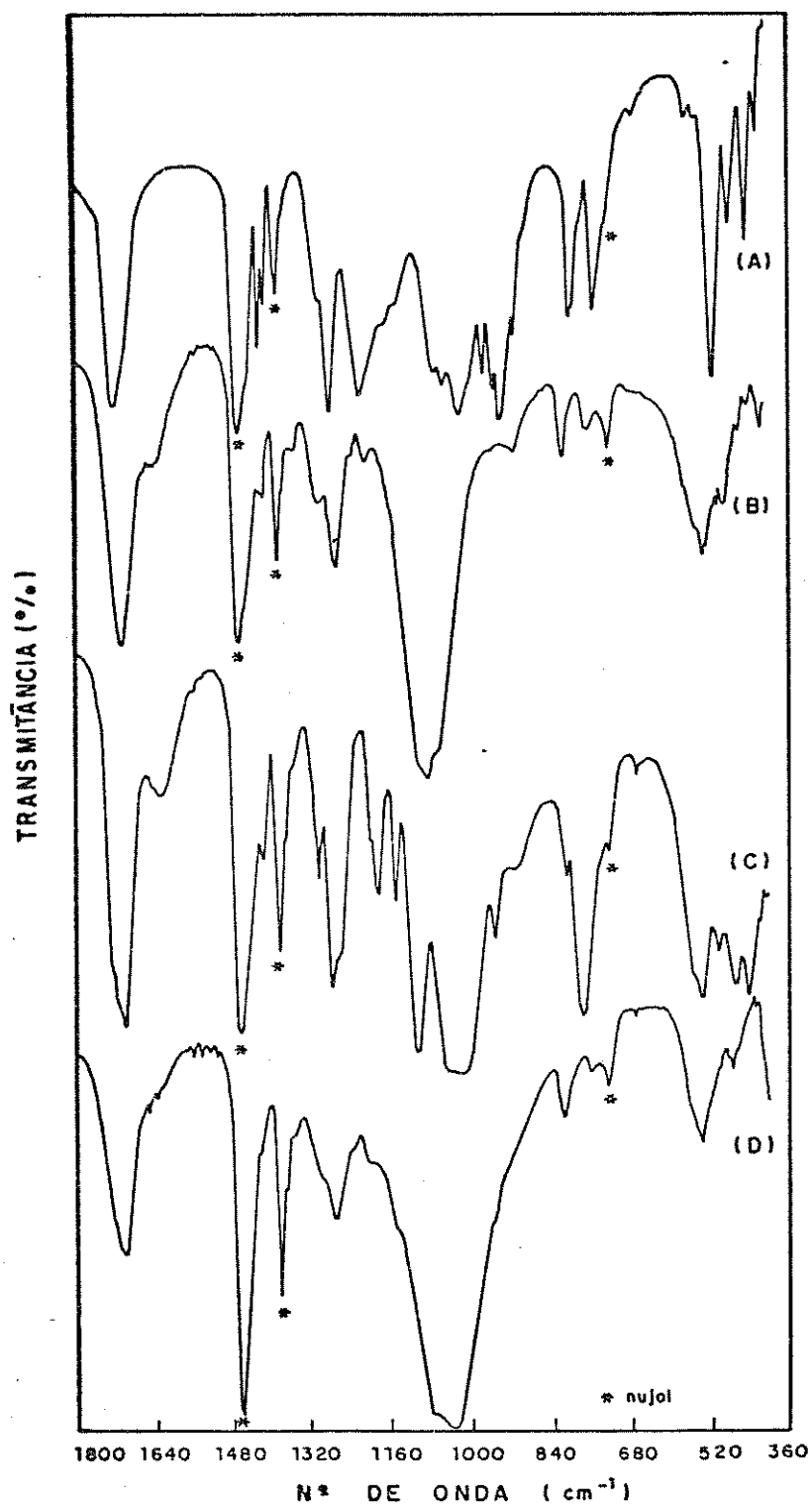


Figura 16 : Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) ACEF; (B) SnP-Carboxietil 2,5/24; (C) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (D) ZrP-Carboxietil 2,5/24

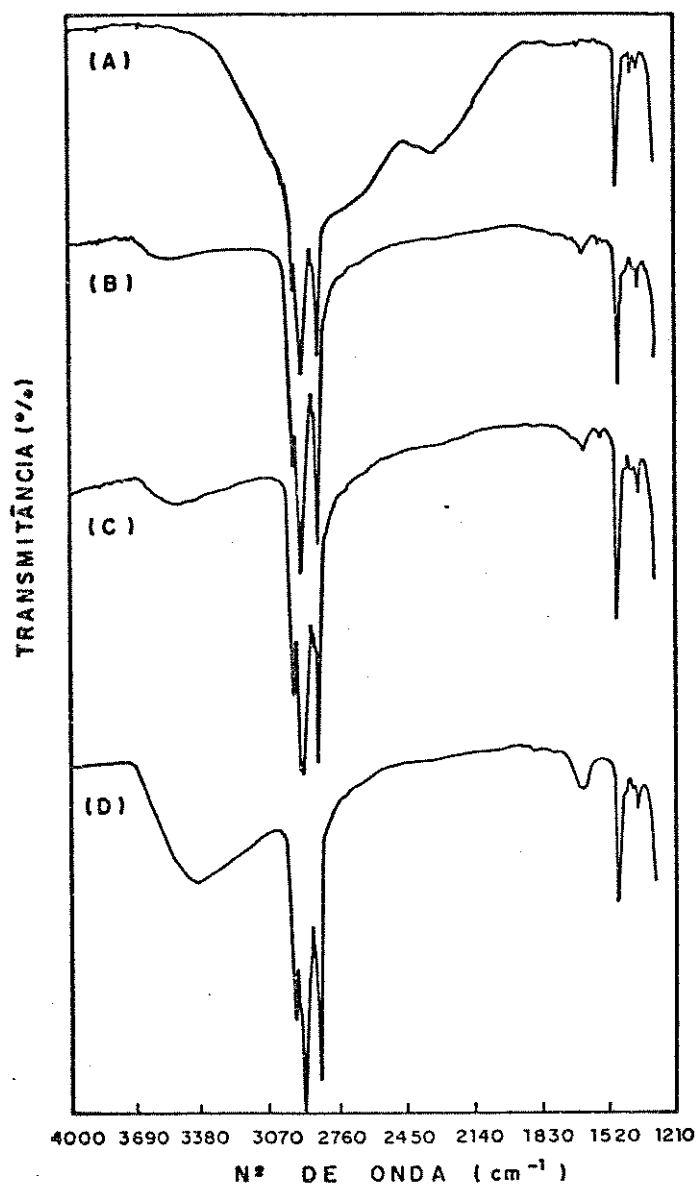


Figura 17 : Espectros infravermelho, região de 4000 a 1300 cm^{-1} , (A) ADF; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24; (C) TiPO-Dodecil 2,5/24 e (D) ZrPO-Dodecil 2,5/24

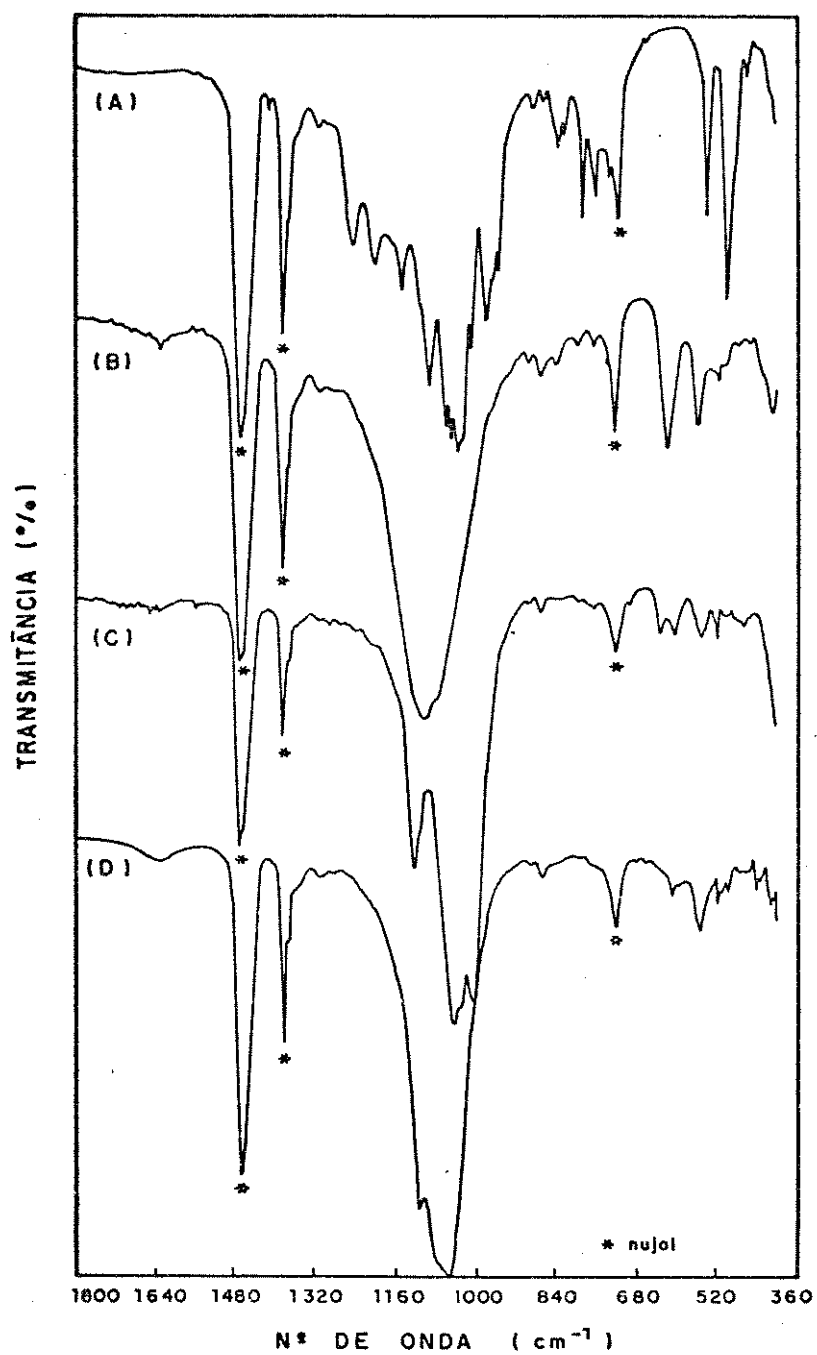
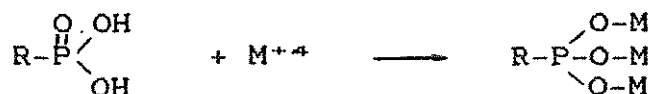


Figura 18 : Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) ADF; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24; (C) TiPO-Dodecil 2,5/24 e (D) ZrPO-Dodecil 2,5/24

esqueleto P-O-M^{xv}. Este fato é uma boa indicação da formação destes derivados. Esquemáticamente, estas ligações poderiam ser representadas por:



Nas Tabelas 17-19 são apresentados, para os materiais MP-Fenil, MP-Carboxietil e MPO-Dodecil, os números de onda e as intensidades das bandas observadas, assim como suas atribuições tentativa. Tais atribuições foram realizadas tomando-se como base análises vibracionais de compostos similares [61, 66-69]. Ressaltamos que os dados aqui apresentados não fazem parte de uma análise vibracional completa. A intenção foi mostrar evidências da formação dos derivados orgânicos lamelares.

Os modos vibracionais de estiramento M-O não são esperados na região estudada neste trabalho (4000 a 400 cm⁻¹), uma vez apresentam-se entre 350 e 275 cm⁻¹. Para o sistema α-ZrPH, que pertence a esta família de materiais, este modo ocorre em 288 cm⁻¹ [59]. Pelo comportamento similar verificado entre este sistema e os por nós aqui estudados, relativamente aos espectros de infravermelho, os modos associados à formação do esqueleto P-O-M^{xv} também são esperados em números de onda menores que 400 cm⁻¹.

Correlacionamos, agora, as modificações ocorridas nos

Tabela 18 : Número de onda (cm^{-1}), intensidade e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho dos materiais MP-Fenil

SnP-Fenil	TiP-Fenil	ZrP-Fenil	Atribuição Tentativa [61, 66-69]
3386 m	-	3380 m	ν O-H (H_2O)
3064 m	3058 m	3058 m	ν CH aromático
1960 ff	1960 ff	1960 ff	} "overtone" de δ CH fora do plano de \emptyset monosubstituído
1902 ff	1897 ff	1897 ff	
1817 ff	1817 ff	1817 ff	
1775 ff	1775 ff	1770 ff	
1638 m	-	1636 m	δ OH ₂ (H_2O)
1595 m	1595 m	1595 m	} ν C-C do grupo fenil
1489 m	1484 m	1490 m	
1431 F	1436 F	1437 F	
1189 f	1189 f	1186 f	} ν PO ₃ e ν P-C (anel)
1148 m	1151 mf	1150 mf	
1088 F	-	-	
1066 F	-	1068 F	
1025 m	1025 F	-	
997 m	-	997 m	
748 m	748 m	748 m	} δ CH fora do plano de \emptyset mono-subst.
693 m	693 m	693 m	
589 m	583 om	-	} δ PO ₃ e δ C-C do anel fora do plano
558 m	564 m	562 m	
-	-	520 f	
471 f	498 f	-	
-	457 mf	458 ff	
427 f	-	-	

ν = estiramento e δ = deformação

Tabela 19 : Número de onda (cm^{-1}), intensidade e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho dos materiais MF-Carboxietil

SnP-Carbox.	TiP-Carbox.	ZrP-Carbox.	Atribuição Tentativa [61, 66-69]
3420 m	3577 m	3418 m	νOH (H_2O e COOH)
2927 m	3096 m	2927 m	νCH_2
1704 F	1701 F	1701 F	$\nu\text{C}=\text{O}$
1638 m	1627 m	1628 m	δOH_2 (H_2O)
1460 m	1458 m	1460 m	} $\delta\text{P}-\text{CH}_2$
1411 m	1411 m	1416 mf	
1378 m	1378 m	1378 m	δCH
1293 m	1296 m	1296 mf	} $\nu\text{C}-\text{O}$ acoplada com δOH no plano
1260 m	1271 mf	1266 m	
1202 f	1180 m	1200 f	} νPO_3
-	1145 m	1140 om	
1079 F	1101 F	1071 F	
-	1013 F	1030 F	
-	953 f	-	
920 f	912 om	918 f	δOH fora do plano
813 f	808 f	814 f	} $\nu\text{P}-\text{C}$
767 f	775 mf	761 f	
526 mf	534 mf	534 m	} δPO_3
490 mf	501 f	-	
479 f	466 mf	471 f	
-	438 mf	-	

ν = estiramento e δ = deformação

Tabela 20 : Números de onda (cm^{-1}), intensidade e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho dos materiais MPO-Dodecil

SnPO-Dodec.	TiPO-Dodec.	ZrPO-Dodec.	Atribuição Tentativa [61, 66-69]
3523 m	3475 m	3386 m	νOH (H_2O)
2958 m	2958 m	2958 m	} νCH_3 e/ou CH_2
2922 F	2921 F	2922 F	
2853 F	2853 F	2853 F	
1632 f	1627 f	1630 f	δOH_2 (H_2O)
1469 m	1469 m	1469 m	} δCH_2 e/ou δCH_3
1379 f	1379 f	1379 f	
-	1118 m	1115 F	} νPO_3 e $\nu\text{P-O-C}$
1101 F	1044 F	1051 F	
-	1003 F	-	
874 f	871 f	871 f	} "rock" CH_3
838 f	-	-	
-	633 f	-	} δPO_3
616 m	603 f	607 f	
556 m	551 f	552 f	
512 f	523 f	514 f	
-	-	495 f	

ν = estiramento e δ = deformação

espectros infravermelhos com relação aos diferentes metais, grupos orgânicos, e as condições de síntese.

Observando-se os espectros das Figuras 14, 16 e 18, relativamente aos diferentes materiais obtidos na condição 2,5/24, nota-se variações no número, posição e forma das bandas referentes aos modos vibracionais de estiramento e deformação, do grupo PO_3 . Para os materiais que possuem como radical orgânico os grupos Carboxietil e O-Dodecil (Figuras 15-17), observa-se que o número de bandas nas regiões citadas aumenta e/ou ocorre uma melhor definição de seus perfis. Tais modificações sugerem a ocorrência de um aumento do ordenamento estrutural destes materiais. Esta constatação não é verificada com relação aos materiais que possuem como grupo orgânico o radical Fenil (Figura 14), pois nas regiões comentadas há a influência dos modos vibracionais do anel aromático.

Com relação ao estudo dos parâmetros de síntese realizado nos materiais SnP-Fenil e SnP-Carboxietil, observou-se, através da espectroscopia infravermelho algumas modificações que podem ser atribuídas à variação do grau de ordenamento a curta distância.

Na Figura 19 são apresentados os espectros infravermelho dos materiais SnP-Fenil sintetizados com razão P/Sn(IV) igual a 2,0 e 5,0. As bandas do modos vibracionais de estiramento do grupo PO_3 apresentam-se largas, sugerindo um baixo grau de ordenamento. Por outro lado, o material SnP-Fenil 5,0/24 (Figura 19-D), quando submetido a um tempo de tratamento hidrotérmico maior,

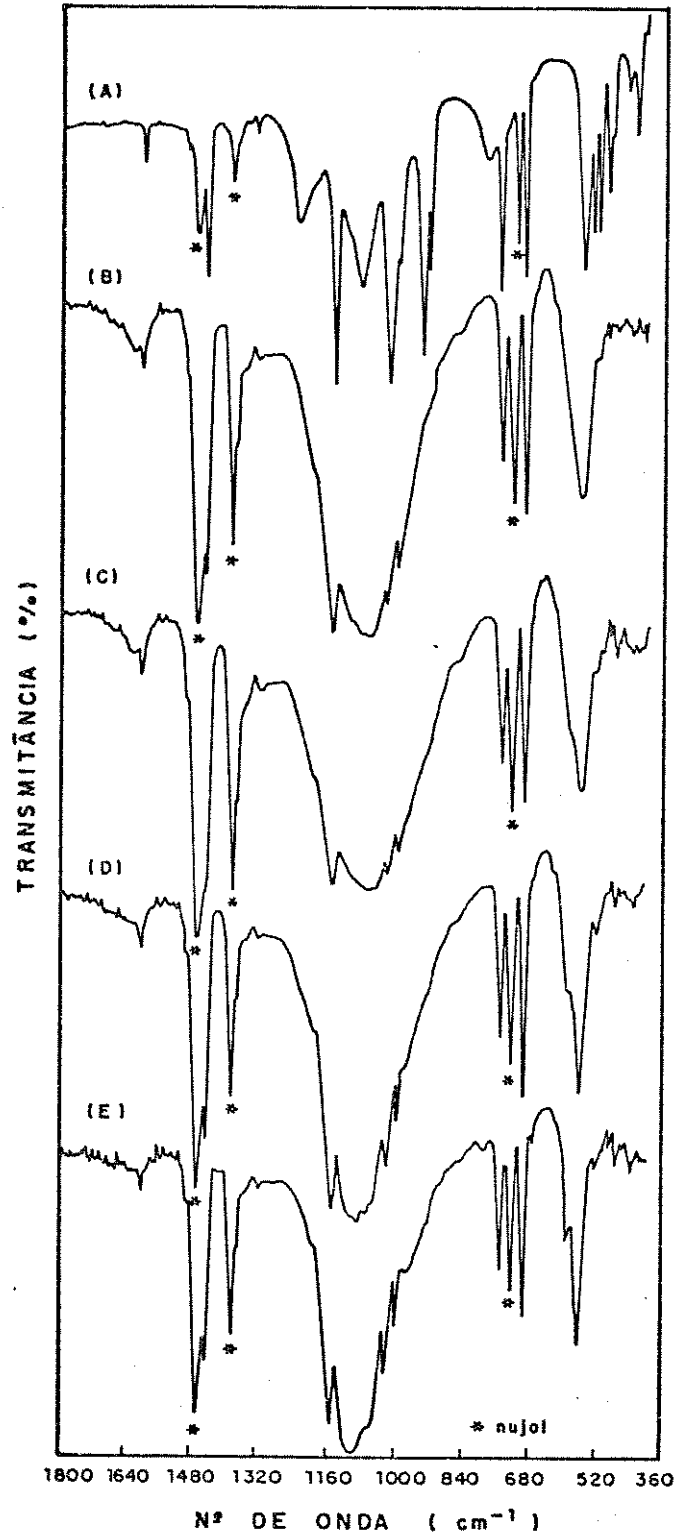


Figura 19 : Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) AFF, e dos materiais SnP-Fenil (B) 2,0/12; (C) 2,0/24; (D) 5,0/24 e (E) 5,0/168

ou seja, 168 horas, SnP-Fenil 5,0/168, (Figura 19-E) mostra, além de uma melhor definição na região de 1000 cm^{-1} , o surgimento de uma banda em 589 cm^{-1} , que nos outros apresenta-se como um ombro. Este fato pode ser melhor visualizado pela Figura 20, onde temos os espectros dos materiais com razão P/Sn(IV) igual a 2,5, os quais foram submetidos a tempos de tratamento diferentes. Pode-se observar que com o aumento deste tempo há um afinamento e uma melhor definição das bandas (região de 1000 e 500 cm^{-1}), além de ocorrer uma diminuição da intensidade daquelas atribuídas aos modos vibracionais da água (Figura 20-E).

O estudo vibracional realizado com o material SnP-Carboxietil apresentou resultados semelhantes (Figura 21), ou seja, surgimento de uma banda em 613 cm^{-1} (Figura 21E) e afinamento das bandas dos modos vibracionais associados aos estiramentos PO_3 com o aumento do tempo de tratamento.

Apesar destas poucas modificações, a técnica de infravermelho mostrou-se interessante por apresentar informações adicionais com relação a ordem estrutural, onde a difratometria de raios-X não permitia diferenciar os materiais mostrando, mais uma vez, a complementaridade destas técnicas.

Com relação à preparação do material ZrP-Fenil 2,5/240/HF (com agente promotor de cristalização), Figura 22, observa-se um aumento do número de bandas na região dos modos vibracionais do grupo PO_3 , concomitante com seu afinamento, indicando que para este sistema ocorre o

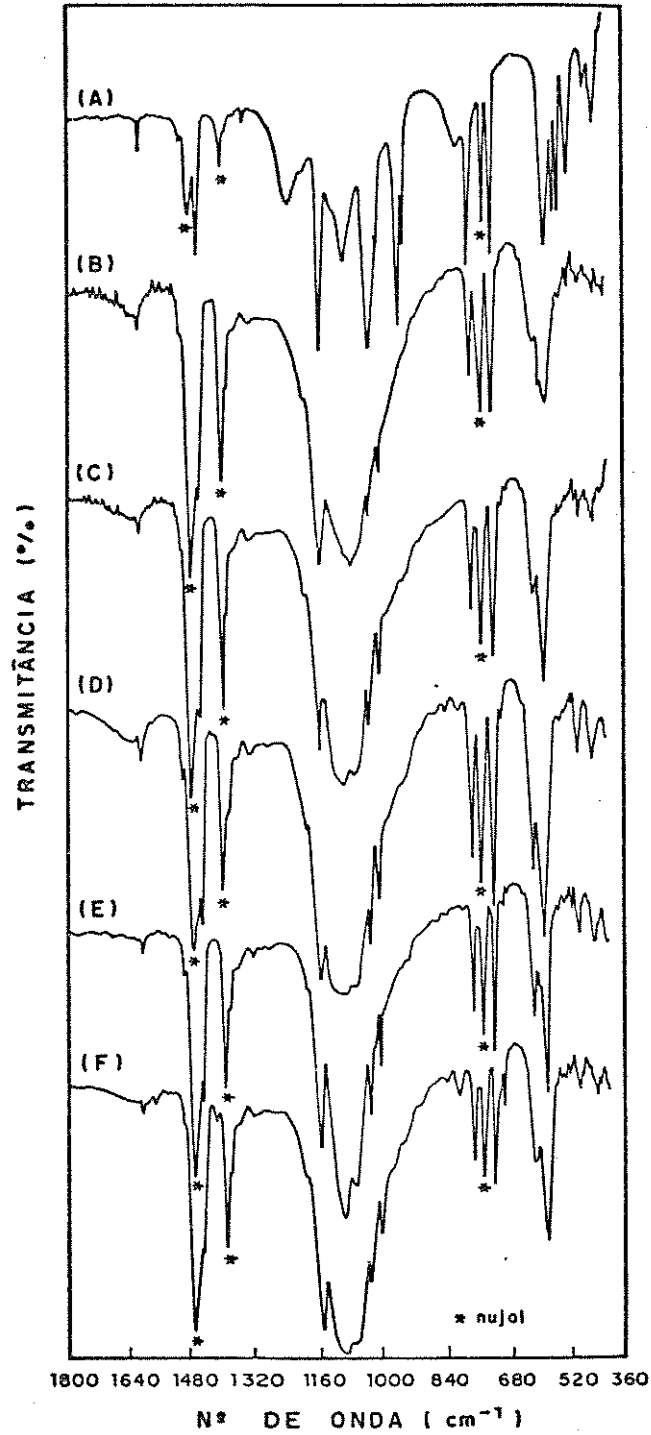


Figura 20 : Espectros infravermelho, região 1800 a 400 cm^{-1} , (A) AFF; e dos materiais SnP-Fenil (B) 2,5/12; (C) 2,5/24; (D) 2,5/168; (E) 2,5/720 e (F) 2,5/24/10

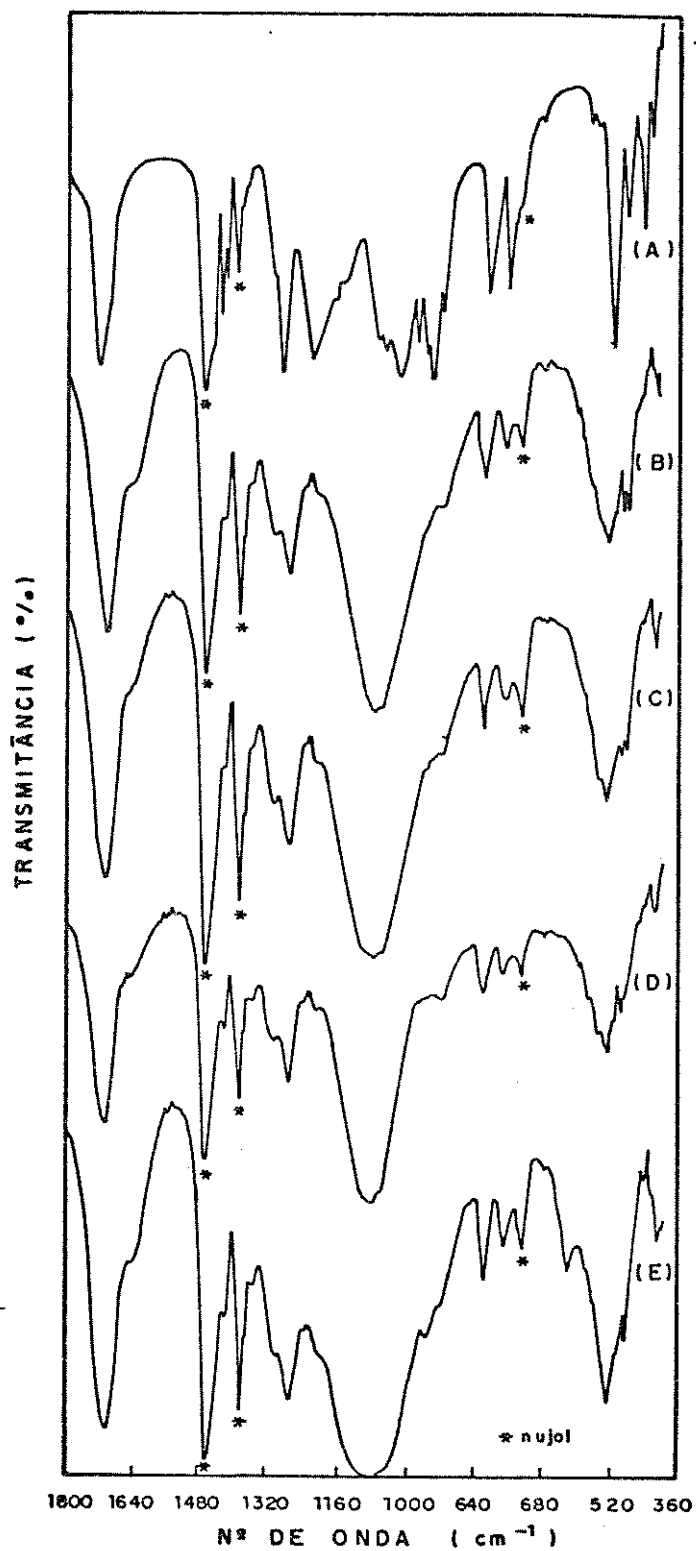


Figura 21 : Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , (A) ACEF; e dos materiais SnP-Carboxietil (B) 2,5/12; (C) 2,5/24; (D) 2,5/168 e (E) 2,5/720.

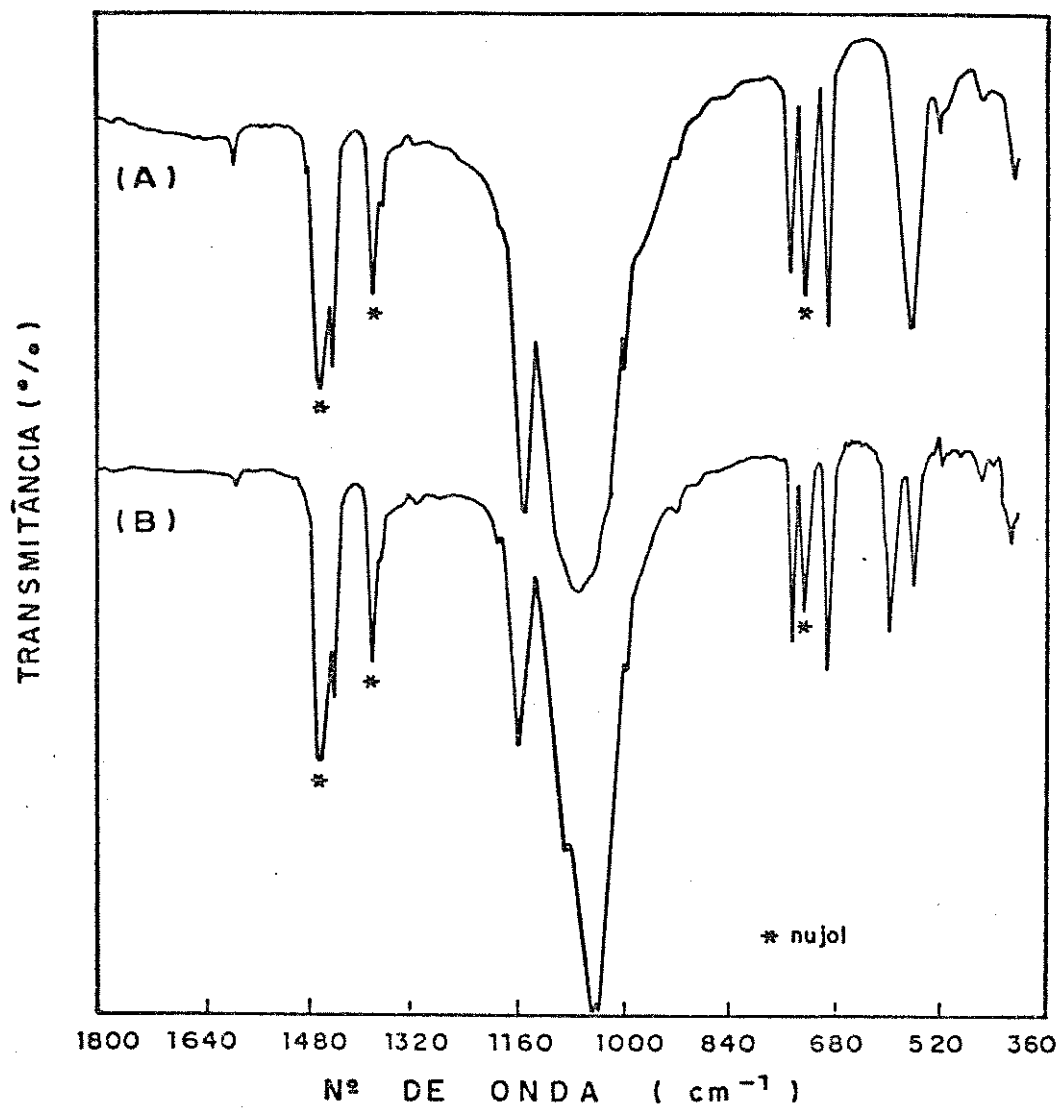


Figura 22 : Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , dos materiais ZrP-Fenil (A) 2,5/24 e (B) 2,5/240/HF

desdobramento de bandas quando temos um material altamente ordenado. O outro material obtido por este método, ZrP-Carboxietil 2,5/480/HF, Figura 23, não apresentou resultados semelhantes devido a não obtenção de um material de alta cristalinidade, como já foi comentado. No entanto, nota-se claramente algumas modificações no espectro, como o desaparecimento das bandas em 775 e 953 cm^{-1} , que devem estar associadas às orientações dos grupos orgânicos e a alterações na forma das bandas dos modos vibracionais do grupo PO_3 .

Finalizando, podemos notar que as relações observadas entre o ordenamento estrutural a curta (IV) e longa distância (DRX), para os sistemas α -ZrP e α -ZrPH [8, 61], ou seja, os efeitos de afinamento e/ou desdobramento de bandas no infravermelho, ocasionadas pelo aumento de cristalinidade destes, são menos pronunciados no caso dos materiais lamelares orgânicos, devido a presença dos radicais orgânicos que concedem a estes materiais um caráter covalente mais pronunciado.

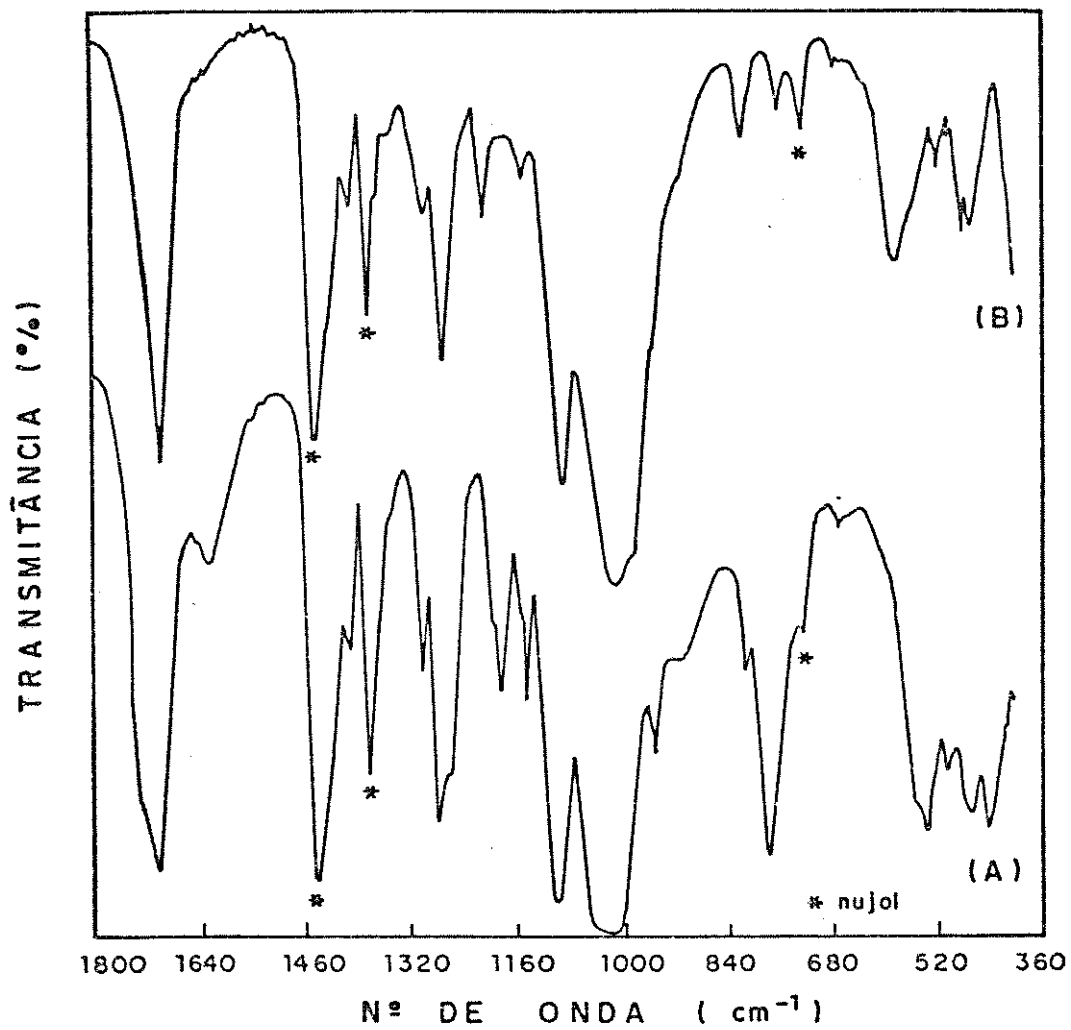
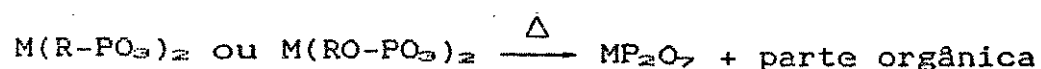


Figura 23 : Espectros infravermelho, região de 1800 a 400 cm^{-1} , dos materiais TiP-Carboxietil (A) 2,5/24 e (B) 2,5/480/HF

V.1.4 Comportamento Térmico

Estas medidas foram realizadas não só com o intuito de caracterizar os materiais formados, como também, de verificar a existência, ou não, de relação entre a estabilidade térmica e/ou a cinética de decomposição com os parâmetros de síntese.

A análise termogravimétrica dos materiais lamelares (Figuras 24-26), apresenta, como resultado geral, a perda de toda parte orgânica, com subsequente formação de pirofosfato do M(IV). Este processo é esquematizado abaixo:



Nota-se, igualmente, que o comportamento térmico dos derivados orgânicos, em comparação com os respectivos ácidos organofosfônicos, mostra significativas diferenças que permitem confirmar a formação de novos materiais. Dentre estas diferenças podemos destacar a superior estabilidade térmica de tais derivados em relação aos ácidos livres e as diferenças nas cinéticas de decomposição.

No que diz respeito à estabilidade térmica (Tabela 20) verifica-se que os materiais que possuem os radicais orgânicos fenil e carboxietil [MP-R] decompõem-se em temperaturas mais altas que aqueles que possuem o radical orgânico dodecil [MPO-R], independentemente do metal (IV) utilizado. Este fato, em princípio, pode ser atribuído a caminhos de decomposição distintos. Os materiais do tipo

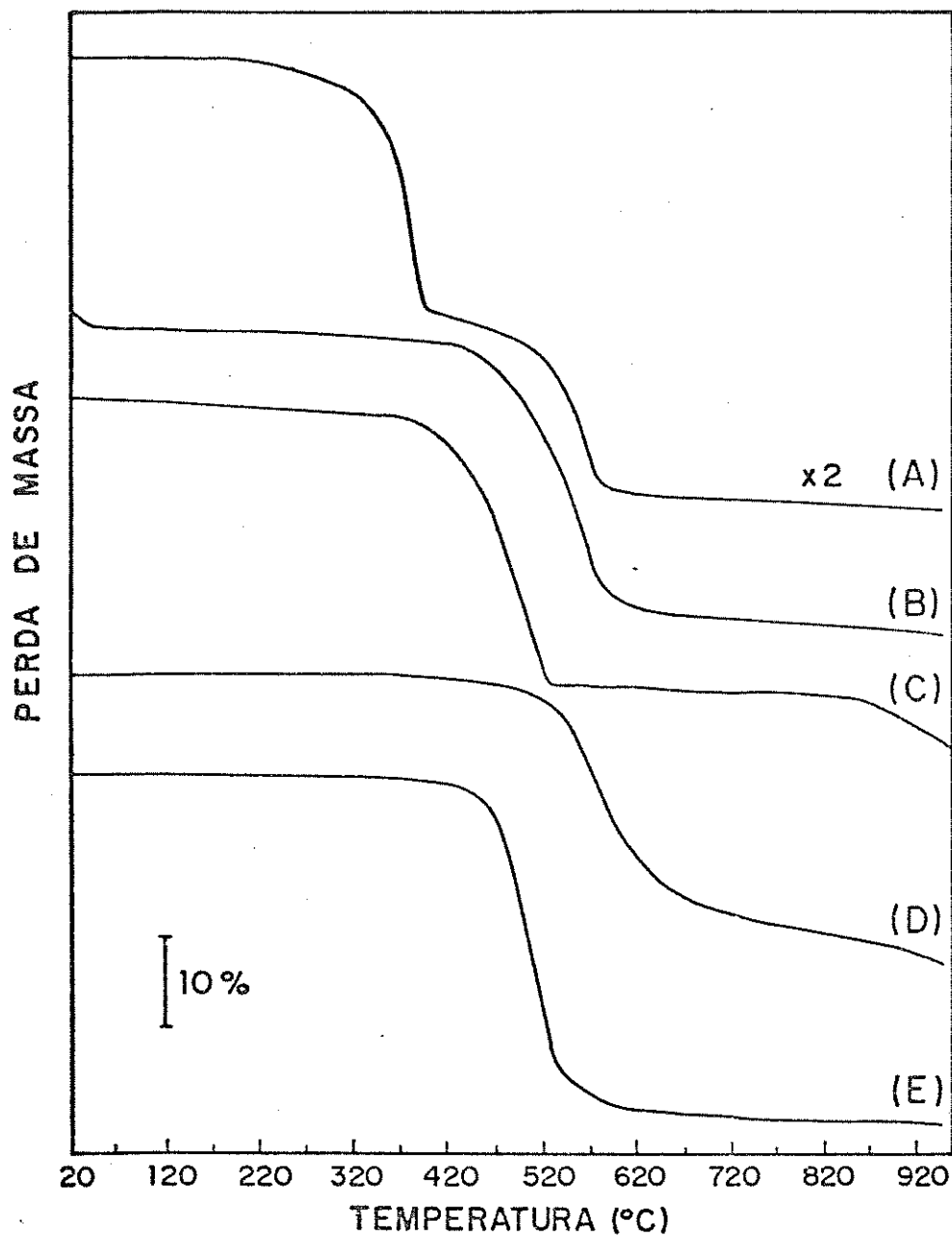


Figura 24 : Curvas de ATG: (A) AFF.; (B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) ZrP-Fenil 2,5/24; (D) ZrP-Fenil 2,5/240/HF e (E) TiP-Fenil 2,5/24

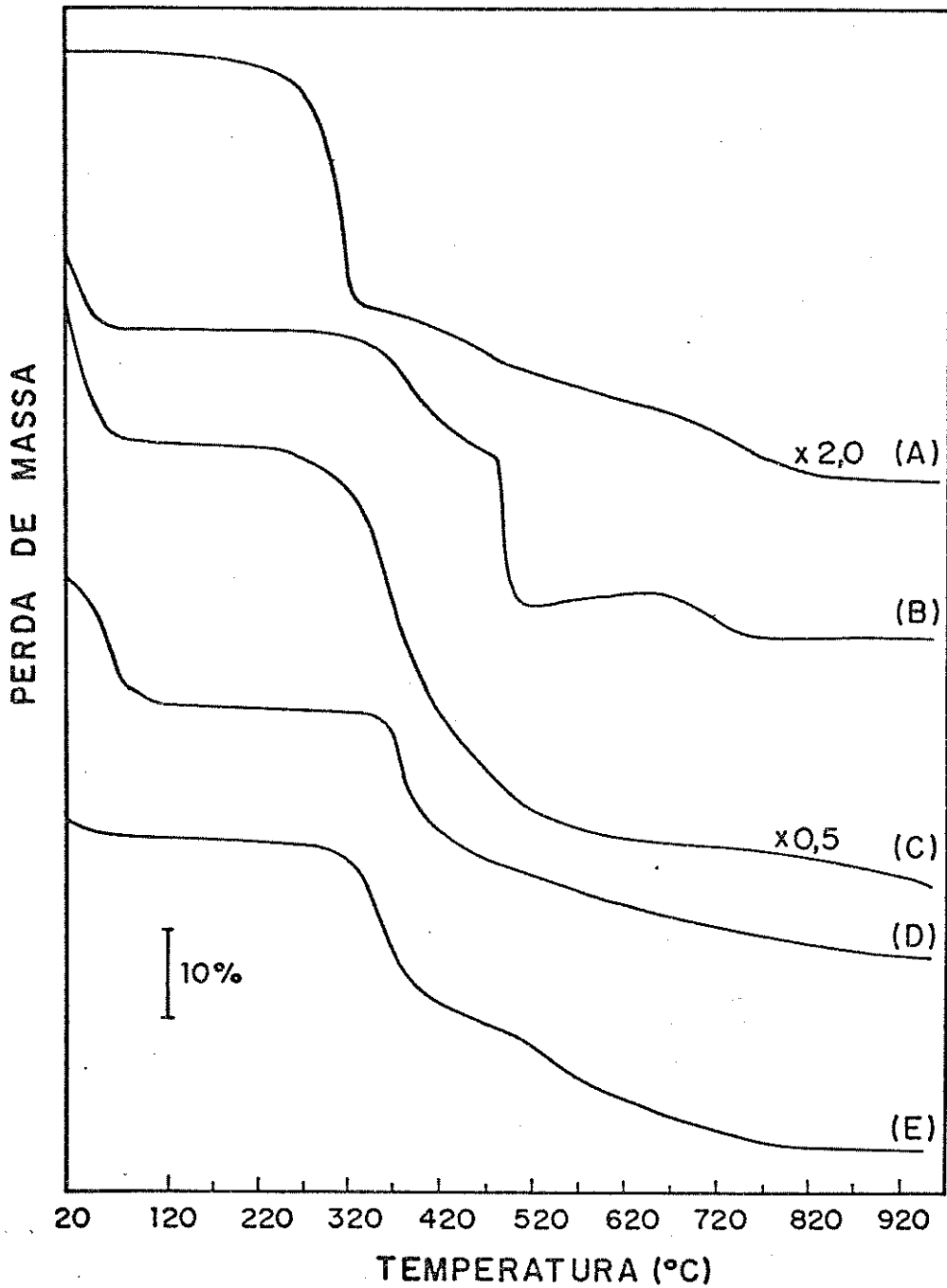


Figura 25 : Curvas de ATG: (A) ACEF.; (B) SnP-Carboxietil 2,5/24; (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24; (D) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (E) TiP-Carboxietil 2,5/480/HF

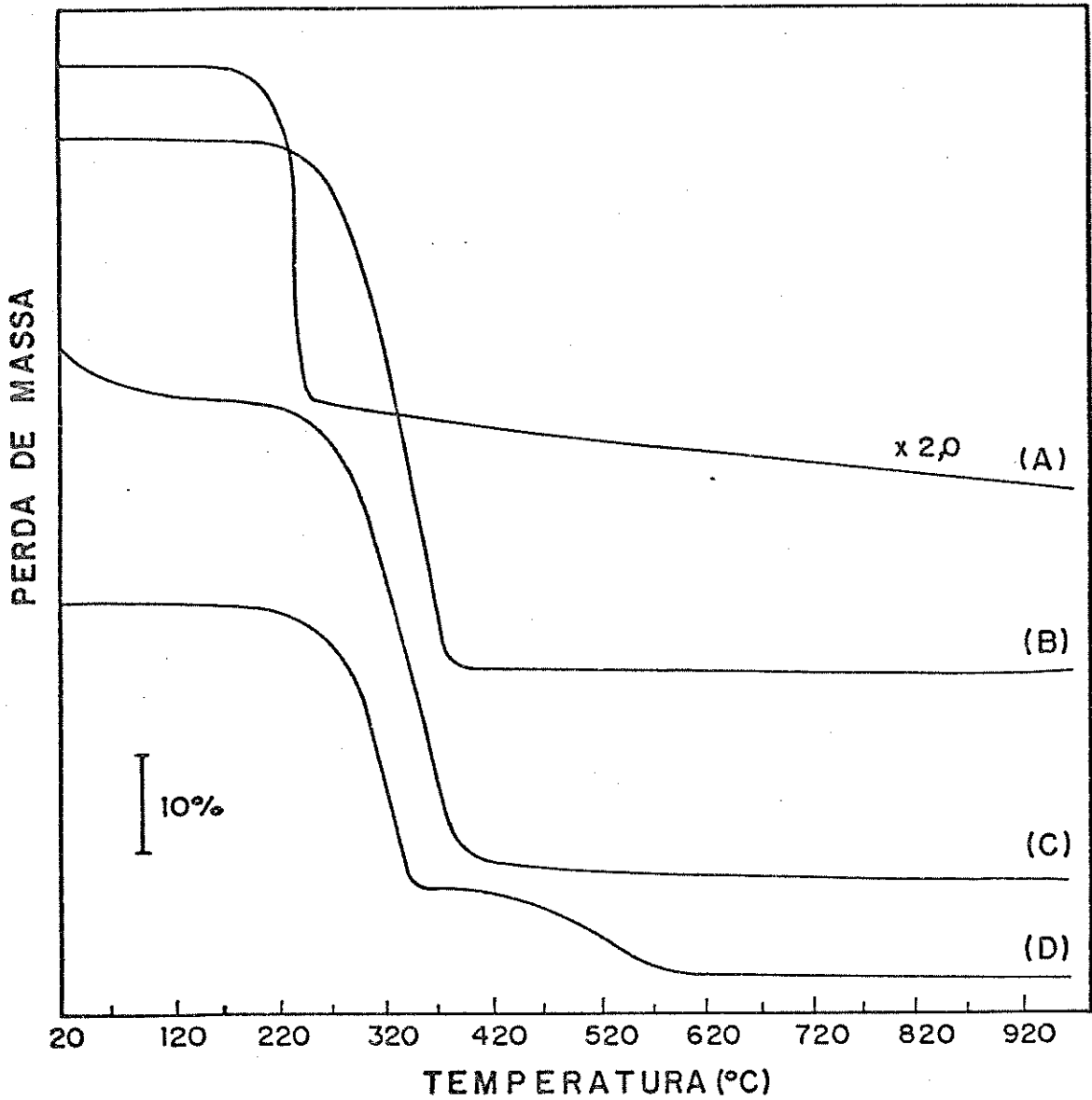


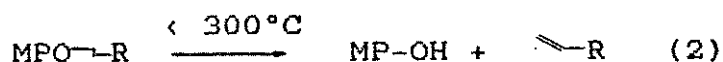
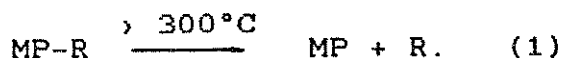
Figura 26 : Curvas de ATG: (A) ADF.; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24; (C) ZrPO-Dodecil 2,5/24 e (D) TiPO-Dodecil 2,5/24

Tabela 21 : Resultados de ATG dos materiais preparados e sua comparação com os respectivos ácidos organofosfônicos

Material	% perda da parte orgânica (a)	% perda de água	T _i decomp. (°C)	T _r decomp. (°C)
AFF	100,0 -	-	170	560
SnP-Fenil 2,5/24	33,0 (32,1)	3,0	440	560
ZrP-Fenil 2,5/24	32,9 (34,3)	0,5	425	513
ZrP-Fenil 2,5/24/HF	31,7 (34,3)	-	517	640
TiP-Fenil 2,5/24	38,0 (38,4)	-	460	550
ACEF	97,0 -	-	270	840
SnP-Carbox. 2,5/24	31,0 (30,8)	10,0	340	770
ZrP-Carbox. 2,5/24	25,0 (32,9)	6,8	307	870
TiP-Carbox. 2,5/24	28,2 (37,0)	15,0	320	820
TiP-Carbox. 2,5/480/HF	35,6 (37,0)	2,5	370	820
ADF	92,0 -	-	210	920
SnPO-Dodec. 2,5/24	52,5 (54,8)	-	270	395
ZrPO-Dodec. 2,5/24	52,5 (57,2)	3,0	270	395
TiPO-Dodec. 2,5/24	74,0 (61,5)	-	270	570

(a) Os números entre parênteses correspondem aos valores calculados, considerando-se a fórmula geral $M(R-PO_3)_2$ ou $M(RO-PO_3)_2$

MP-R provavelmente devem decompor-se via cisão homolítica da ligação P-C, formando espécies radicalares que podem ser rapidamente decompostas (reação 1), necessitando, deste modo, de mais energia para iniciar o processo, o que lhes confere uma maior estabilidade térmica. Por outro lado, os materiais MPO-R podem apresentar, inicialmente, uma eliminação similar ao tipo éster (reação 2) e posterior decomposição da parte orgânica que, neste caso, necessitaria de menores temperaturas ocasionando, conseqüentemente, uma menor estabilidade térmica [41]. É importante frisar que



a natureza dos metais não exerce influência sobre a estabilidade térmica dos derivados com os mesmos grupos orgânicos, uma vez que a decomposição inicial ocorre em temperaturas muito próximas.

Os resultados da Tabela 20 mostram, ainda, que a água está presente, em maior grau, somente no material que possui radical orgânico polar, ou seja, o carboxietil. Entretanto, é razoável admitir-se que se trata de água de adsorção, dado poder ser removida em temperatura baixa, cerca de 55°C. Deve-se observar, ainda, que quanto maior a cristalinidade dos materiais, menor a quantidade de água adsorvida. Resultados semelhantes foram observados para o sistema α -ZrPH [59, 61], o que parece indicar que este comportamento

é uma característica destas famílias de materiais lamelares.

Os resultados obtidos relativamente a percentagem de perda de massa da parte orgânica em relação a esta perda calculada (Tabela 20), apontam para a existência de variações na cinética de decomposição, provavelmente devido não só às diferenças de cristalinidade dos materiais [70], como também, à complexidade do mecanismo de decomposição, o qual não foi objeto de estudo nesta Tese.

Como pode ser observado na Figura 25, o SnP-Carboxietil apresenta cinética de decomposição da parte orgânica muito diferente dos seus análogos de Zr(IV) e Ti(IV), o mesmo ocorrendo com o TiPO-Dodecil (Figura 26), com relação a sua correspondente família. A referida decomposição para o SnP-Carboxietil dá-se em duas etapas: i) entre 340 e 485°C, indicando o início da decomposição e, ii) a 485°C, como perda abrupta de massa, cerca de 16 %. Para o TiPO-Dodecil, a perda da parte orgânica ocorre também em duas etapas: i) entre 270 e 320°C, com perda de 60% e, ii) entre 320 e 570°C, com perda de 14%. Estes resultados podem estar associados às características físicas e morfológicas distintas para estes materiais.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas realizadas para os materiais nos quais foram feitos estudos da influência dos parâmetros de síntese. Mais uma vez fica claro o efeito das condições de síntese no comportamento térmico. Tais efeitos são marcantes, sobretudo nas temperaturas iniciais e finais de decomposição. Para o caso dos SnP-Fenil, temos uma faixa

Tabela 22 : Resultados de ATG dos materiais SnP-Fenil e SnP-Carboxietil preparados em diferentes condições de síntese

Material	% perda da parte orgânica	% perda de água	T _i decomp. (°C)	T _f decomp. (°C)
SnP-Fenil 2,0/12	30,3	2,3	420	620
SnP-Fenil 2,0/24	31,0	2,0	420	630
SnP-Fenil 5,0/24	33,0	2,0	370	620
SnP-Fenil 5,0/168	34,0	1,0	370	650
SnP-Fenil 2,5/12	32,3	4,0	420	630
SnP-Fenil 2,5/24	33,0	3,0	440	560
SnP-Fenil 2,5/168	33,0	3,0	440	560
SnP-Fenil 2,5/720	32,5	2,0	440	570
SnP-Fenil 2,5/24/10	32,0	1,0	440	650
SnP-Fenil 2,5/24/Ba	31,0	2,0	440	570
SnP-Carbox. 2,5/12	29,0	10,0	340	770
SnP-Carbox. 2,5/24	31,0	10,0	340	720
SnP-Carbox. 2,5/168	29,0	10,0	340	900
SnP-Carbox. 2,5/720	24,0	10,0	340	900

(a) T_i e T_f são respectivamente temperaturas iniciais e finais de decomposição

variando de 370 a 440°C e de 560 a 650°C para as temperaturas iniciais e finais, respectivamente. Já os SnP-Carboxietil, não obstante apresentarem temperaturas iniciais de decomposição idênticas, mostram temperaturas finais variando entre 720 a 900°C. Pode ser feita uma correlação destes dados com os raios-X, mostrando que quanto menos definidos os perfis de raios-X, maior a faixa de decomposição da parte orgânica e menor a estabilidade térmica destes materiais.

O material ZrP-Fenil 2,5/240/HF (alta cristalinidade) apresenta na análise termogravimétrica (Figura 24-D) uma estabilidade térmica cerca de 90°C maior que aquele sintetizado pelo método de precipitação direta (Figura 24-C). No caso dos materiais de Ti(IV) com radical carboxietil (Figuras 25-D e E), também observamos variação na temperatura de decomposição quando das preparações por precipitação direta ou utilizando HF.

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (CDV), Figuras 27-29, mostram, de maneira geral, as seguintes características: i) um pico endotérmico, em 55°C, referente à saída de água adsorvida e, ii) picos referentes a trocas de calor, realizadas nas temperaturas iniciais e finais da perda da parte orgânica.

O comportamento anômalo apresentado pelo SnP-Carboxietil, nas curvas de ATG, também foi confirmado nas curvas de CDV (Figura 28-B). A 485°C temos o aparecimento de um pico endotérmico bastante fino, que caracteriza um evento crítico. Este fenômeno, não observado nos outros materiais,

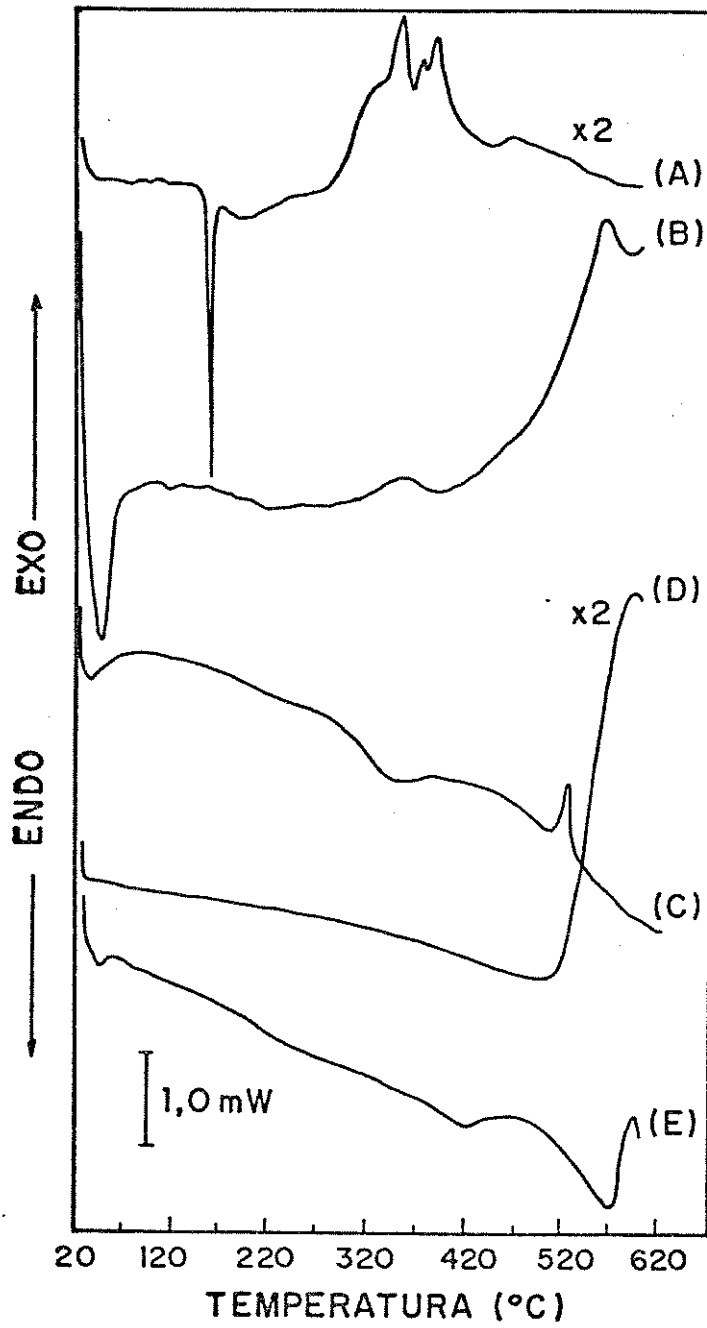


Figura 27 : Curvas de CDV: (A) AFF; (B) SnP-Fenil 2,5/24; (C) ZrP-Fenil 2,5/24; (D) ZrP-Fenil 2,5/240/HF e (E) TiP-Fenil 2,5/24

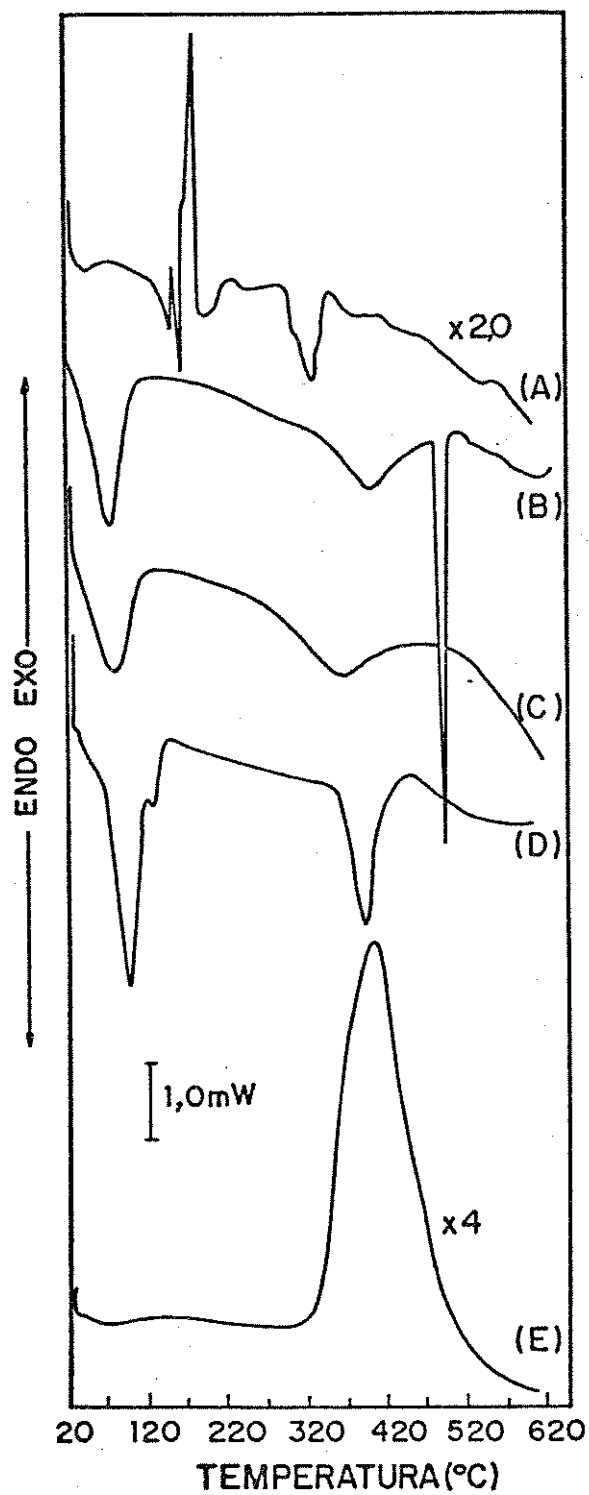


Figura 28 : Curvas CDV: (A) ACEF; (B) SnP-Carboxietil 2,5/24; (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24; (D) TiP-Carboxietil 2,5/24 e (E) TiP-Carboxietil 2,5/480/HF

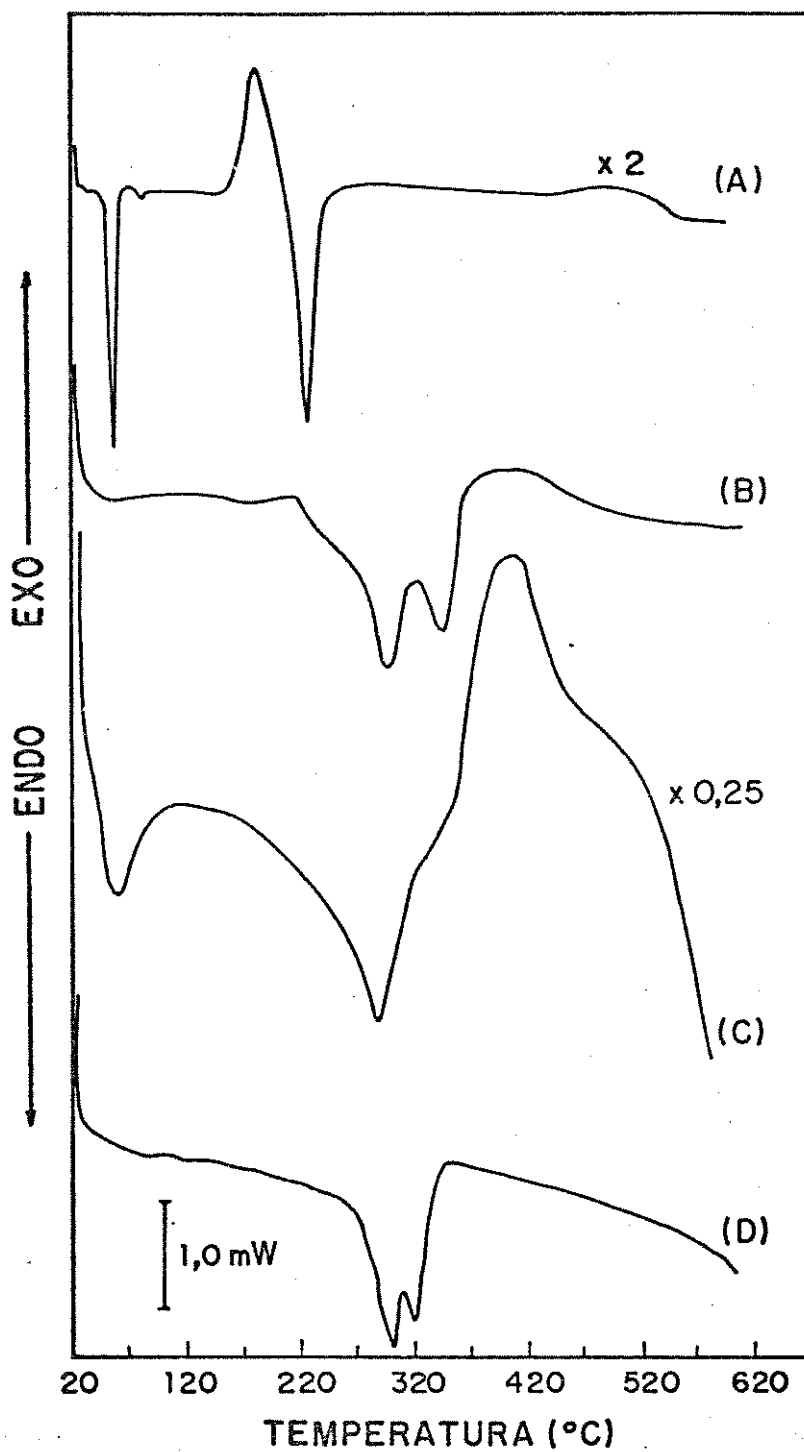


Figura 29 : Curvas de CDV: (A) ADF; (B) SnPO-Dodecil 2,5/24 ; (C) ZrPO-Dodecil 2,5/24 e (D) TiPO-Dodecil 2,5/24

ou seja, os de Ti(IV) e Zr(IV), pode estar relacionado com a natureza de pós-transição do estanho e do grupo -COOH, que delega ao material características distintas dos demais.

O material ZrPO-Dodecil apresenta um comportamento na CDV, em relação ao final da perda da parte orgânica, diferente dos análogos de Sn(IV) e Ti(IV). Há 405°C tem-se um pico exotérmico.

Os materiais sintetizados pelo método do promotor de cristalização, ZrP-Fenil 2,5/240/HF (Figura 27-D), e TiP-Carboxietil 2,5/480/HF, (Figura 28-E), apresentam, também, curvas na calorimetria diferencial de varredura distintas dos demais materiais. Tais curvas possuem um pico exotérmico de grande intensidade, referente ao final da perda de massa da parte orgânica. Este fato, conforme comentado acima em relação ao ZrPO-Dodecil, pode estar relacionado, como já fora discutido, às diferenças de cristalinidade em relação aos materiais da mesma família, ou àqueles obtidos por outros métodos de síntese [70].

V.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 30-32 são representativas da morfologia dos materiais discutidos nas seções precedentes.

Na Figura 30, podemos observar as fotomicrografias dos materiais contendo Sn(IV). O SnP-Fenil 2,5/24 exibe dois tipos de morfologia: uma onde tem-se partículas de cerca de 10-20 μm , que apresentam buracos mais ou menos uniformes de aproximadamente 2 μm , (Figura 30-A), e outra manifestando-se como aglomerados de tamanho semelhante ao primeiro, onde tem-se a formação de "pescoços", (Figura 30-B). Ambos possuem superfície bastante lisa. O SnP-Carboxietil 2,5/24, (Figura 30-C), por outro lado, possui partículas de cerca de 150-500 μm , com morfologia de blocos irregulares, com estrias uniformes, da ordem de 10 μm . Para ambos materiais não houve influência do tempo de tratamento hidrotérmico na morfologia apresentada. Para o SnPO-Dodecil (Figura 30-D), notamos a presença de aglomerados de partículas pequenas, da ordem de 8 μm , de textura não-uniforme. Aparentemente existe uma dependência da morfologia com o tipo de radical empregado.

O exame das fotomicrografias dos materiais contendo Zr(IV), apresentadas na Figura 31, mostram claramente as diferenças de morfologia destes materiais quando comparados aos de estanho. Verificamos que o material ZrP-Fenil 2,5/24 (Figura 31-A) é um agregado de partículas de diversos tamanhos, com textura irregular. Em contrapartida, o

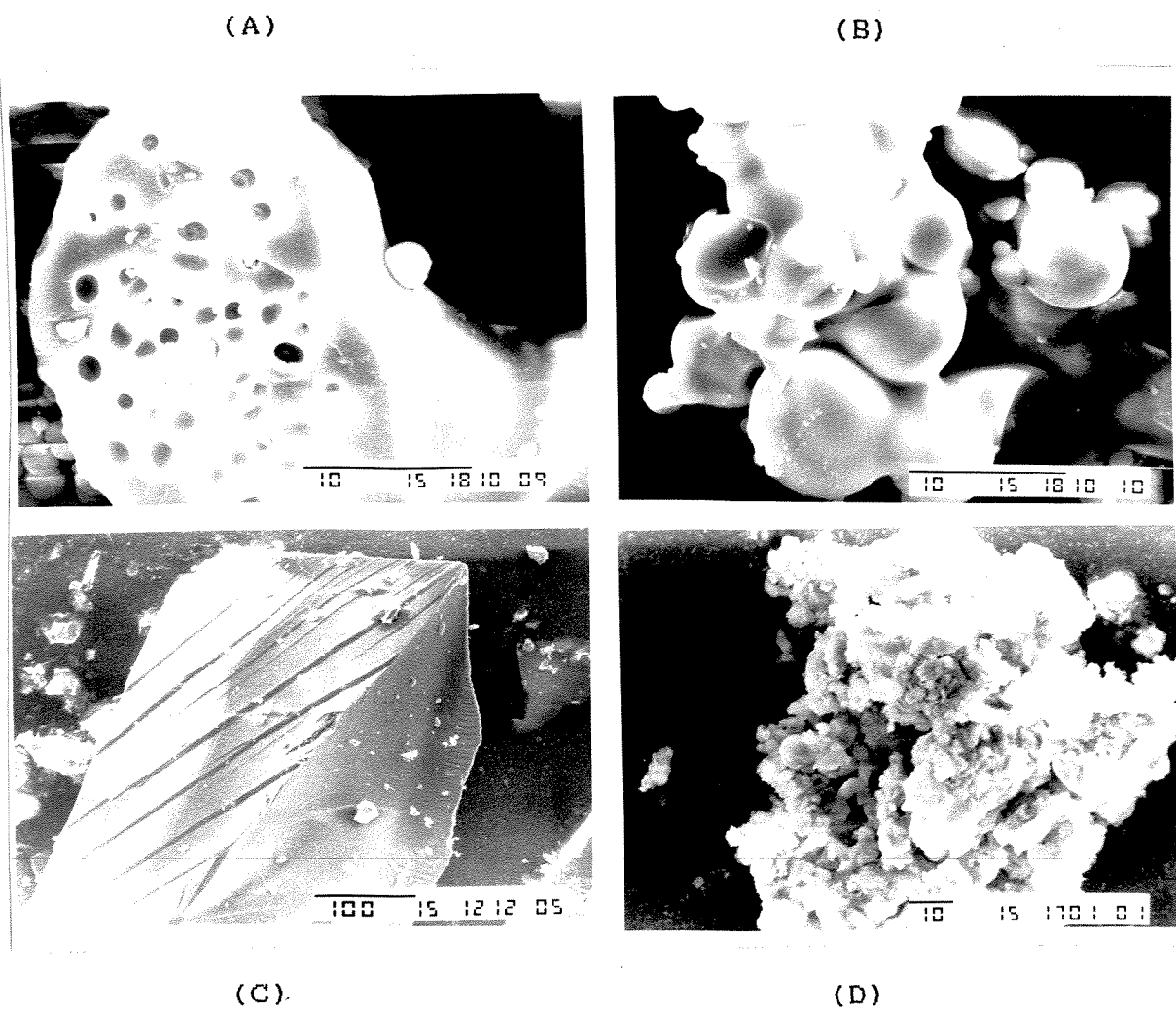


Figura 30 : Fotomicrografias de MEV: (A -B) SnP-Fenil 2,5/24 [x 3500]; (C) SnP-Carboxietil 2,5/24 [x 200] e (D) SnPO-Dodecil 2,5/24 [x 1000]

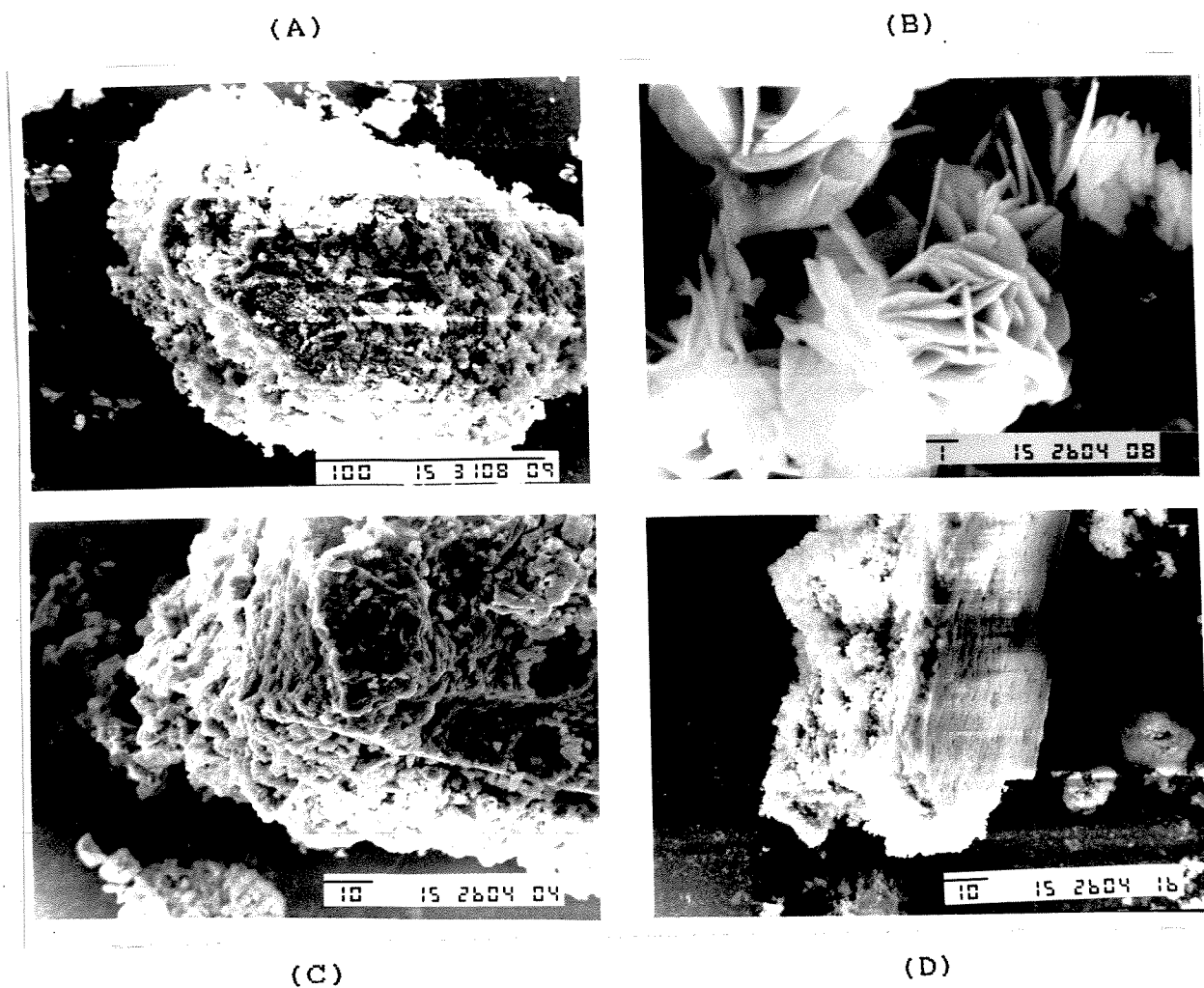


Figura 31 : Fotomicrografias de MEV: (A) ZrP-Fenil 2,5/24 [x 500]; (B) ZrP-Fenil 2,5/240/HF [x 7500]; (C) ZrP-Carboxietil 2,5/24 [x 1000] e (D) ZrPO-Dodecil 2,5/24 [x 1000]

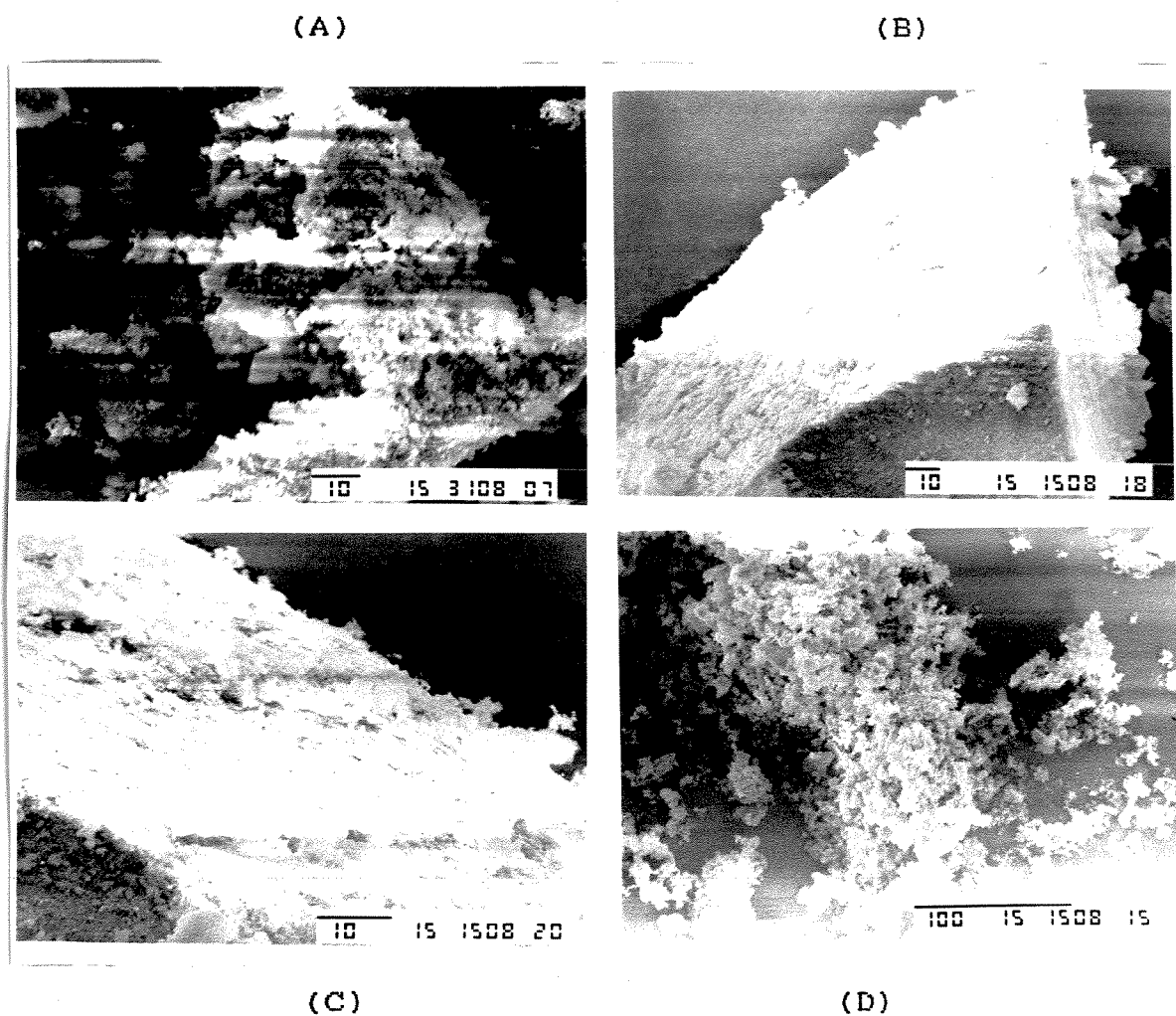


Figura 32 : Fotomicrografias de MEV: (A) TiP-Fenil 2,5/24 [x 750]; (B) TiP-Carboxietil 2,5/24 [x 750]; (C) TiP-Carboxietil 2,5/480/HF [x 1500] e (D) TiPO-Dodecil 2,5/24 [x 350]

material ZrP-Fenil 2,5/240/HF, de alta cristalinidade, Figura 31-B, apresenta-se como "placas" justapostas, finas e lisas, com tamanho de 3 μm , lembrando "rosáceas". Estes resultados relacionam-se com os discutidos no item V.1.2.1, onde o aumento de cristalinidade deste material deve-se não só ao ordenamento estrutural como também ao crescimento dos cristalitos. Para o material ZrP-Carboxietil 2,5/24 (Figura 31-C), temos a presença de um aglomerado de partículas com morfologia não-uniforme, aparentemente depositadas em camadas. O material ZrPO-Dodecil 2,5/24, Figura 31-D, também apresenta-se morfologicamente como um agregado de partículas. Tais agregados, em alguns casos, apresentam superfícies relativamente planas, onde pode ser notada sua formação porosa.

O material TiP-Fenil 2,5/24 (Figura 32-A) apresenta morfologia bastante semelhante à do ZrP-Fenil 2,5/24, ou seja, na forma de um agregado de partículas de tamanho variado, com camadas definidas e textura porosa. Já o material TiP-Carboxietil 2,5/24, Figura 32-B, possui configuração morfológica na forma de blocos grandes (50 μm), irregulares, com pequenas placas espalhadas sobre superfície de textura rugosa. O mesmo material sintetizado pelo método do HF, Figura 32-C, não obstante apresentar o mesmo tipo de morfologia e textura, possui partículas de tamanho bem menor (20 μm). No que diz respeito ao material TiPO-Dodecil 2,5/24, (Figura 32-D), temos também morfologia semelhante ao caso anterior, porém com partículas menores que 20 μm .

Como pudemos observar, os derivados orgânicos

lamelares mostram rica morfologia. Esta, como vimos, varia não apenas com o radical orgânico, mas também com o metal tetravalente utilizado, sendo que os derivados de estanho -devido a natureza do metal- apresentam morfologia e textura bem diferentes dos outros materiais análogos de Zr(IV) e Ti(IV).

V.2 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

V.2.1 Propriedades Químicas: Reações de Intercalação

Discutir-se-á neste item o estudo das propriedades de intercalação do material SnP-Carboxietil 2,5/168, frente a moléculas orgânicas neutras e ions de metais de transição. Foram escolhidos, respectivamente, a butilamina e o ion Cu^{2+} , para o primeiro e segundo casos.

Visando a comparação com a matriz hospedeira foi utilizada a mesma sistemática de caracterização, já descrita em capítulos precedentes.

V.2.1.1 Intercalação de Butilamina.

Os sais lamelares com grupos orgânicos pendentes podem, em princípio, dar lugar a reações de intercalação, desde que possuam grupos ionogênicos terminais, como o grupo $-\text{COOH}$. As aminas tornam-se, portanto, agentes intercalantes efetivos, pois sendo bases de Brønsted há possibilidade de forte interação com este grupo [11].

A intercalação de alquilaminas geralmente ocorre por um processo descontínuo e simultâneo, por todas as lamelas, dando origem a materiais estequiométricos, como mostrado por Clearfield e Twinda, para o $\alpha\text{-ZrP}$ [71]. Acredita-se que mecanismo semelhante ocorra com os outros sais lamelares, uma vez que possuem uma área livre associada aos sítios muito semelhantes ao $\alpha\text{-ZrP}$ (24 \AA^2), como foi discutido no

item V.1.2.4 [71-73].

Com o intuito de observar se este mesmo comportamento é verificado relativamente ao SnP-Carboxietil, foi realizada a intercalação de butilamina.

A difratometria de raios-X, Figura 33, mostra a obtenção de uma nova fase para o material intercalado. Observou-se, em relação ao hospedeiro livre, uma variação da distância interlamelar de 10,13 Å. A Tabela 22 mostra a distância interlamelar de algumas estruturas α , bem como seus respectivos intercalados com butilamina. Nestes materiais, a variação da distância interlamelar sofrida pelo hospedeiro, devido a intercalação, condiz com a formação de uma dupla camada de moléculas não interpenetradas, e

Tabela 23 : Distâncias interlamelares de algumas estruturas α , comparadas com seus intercalados com Butilamina [11, 71, 73 e 74]

Materiais	d_{001} (Å)	d_{001} (Å)	Δd (Å)
α -Zr(HOCH ₂ PO ₃) ₂ ·H ₂ O	10,1	21,5	11,4
α -Zr(HOOCCH ₂ PO ₃) ₂	11,1	22,6	11,5
α -Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,55	18,8	11,3
α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,56	18,2	10,6
α -Sn(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	7,8	19,5	11,7

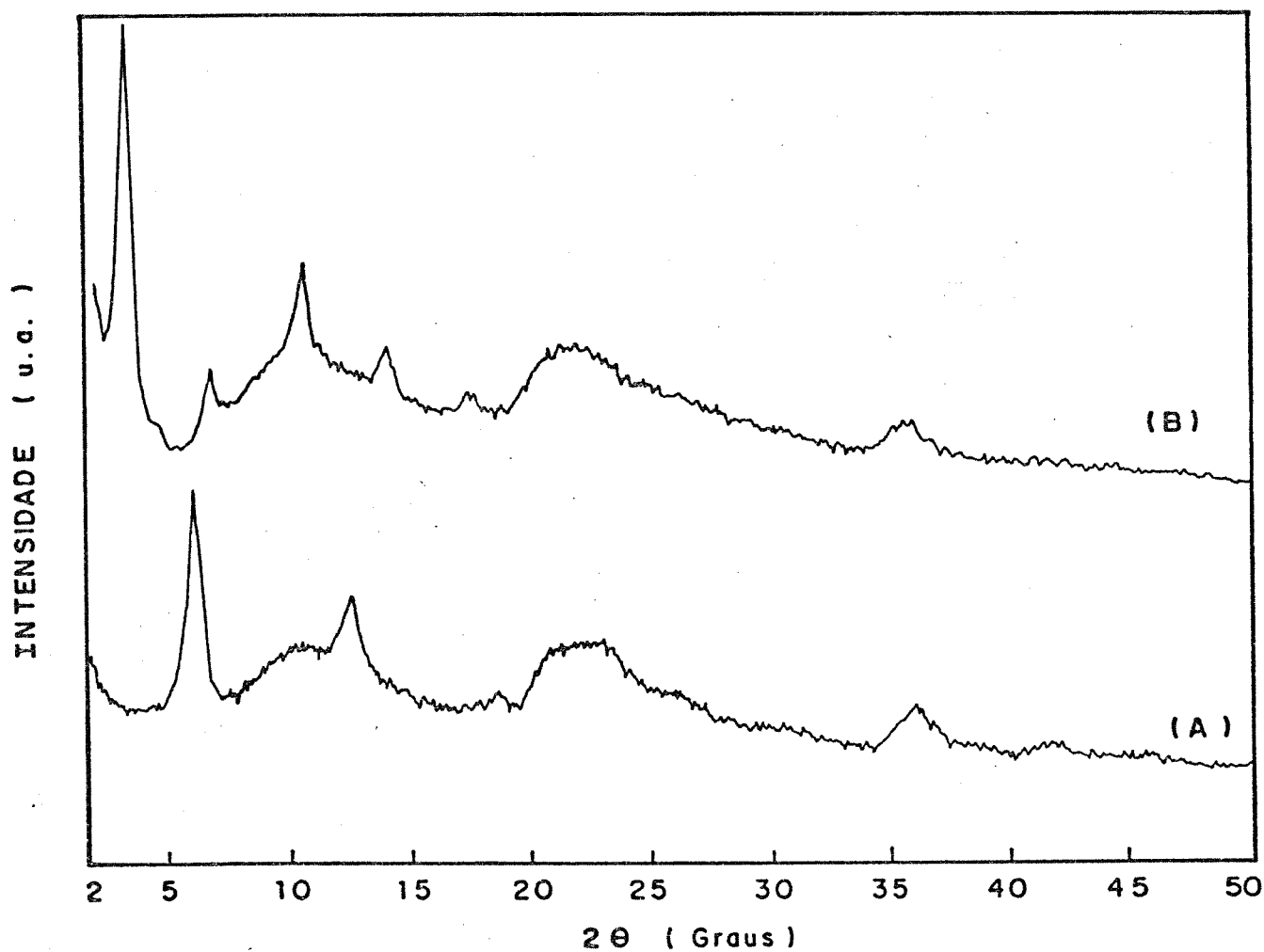


Figura 33 : Difratoqramas de raios-X: (A) SnP-Carboxietil
2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/BuAm

inclinadas num ângulo de aproximadamente 60° , com respeito ao macroânion planar, Figura 34. Similar arranjo pode ter ocorrido SnP-Carboxietil/BuAm pois a variação da distância interlamelar obtida é comparável aos valores listados na tabela citada.

Como a butilamina comporta-se como base forte, provavelmente encontra-se protonada pelos prótons do grupo -COOH, formando o íon butilamonium ($R-NH_3^+$) [73]. Através dos espectros infravermelho, Figuras 35-36, do material intercalado, e da matriz hospedeira, podemos notar as seguintes modificações: i) formação de um ombro a 1706 cm^{-1} , no lugar da banda relativa ao modo vibracional do grupo C=O do hospedeiro; ii) aparecimento de duas bandas em 1627 e 1547 cm^{-1} , atribuídas ao modo vibracional de deformação NH_3^+ [65, 69]. Tais modificações mostram a interação da butilamina com o hospedeiro, confirmando, portanto, que a amina encontra-se intercalada entre as lamelas.

O comportamento térmico (Figura 37), mostra que o intercalado possui uma estabilidade menor que a matriz hospedeira. A curva ATG mostra, inicialmente, que há uma perda de massa de 25,81%, entre 20 e 220°C , devido à saída de água e butilamina. Nesta mesma faixa, a curva CDV apresenta três eventos: i) um pico endotérmico correspondente à saída de água, a 88°C ; ii) outro, também endotérmico, referente ao início da perda da amina, a 160°C e, iii) um pico exotérmico a 220°C , associado provavelmente à troca de calor realizada ao final da perda da amina.

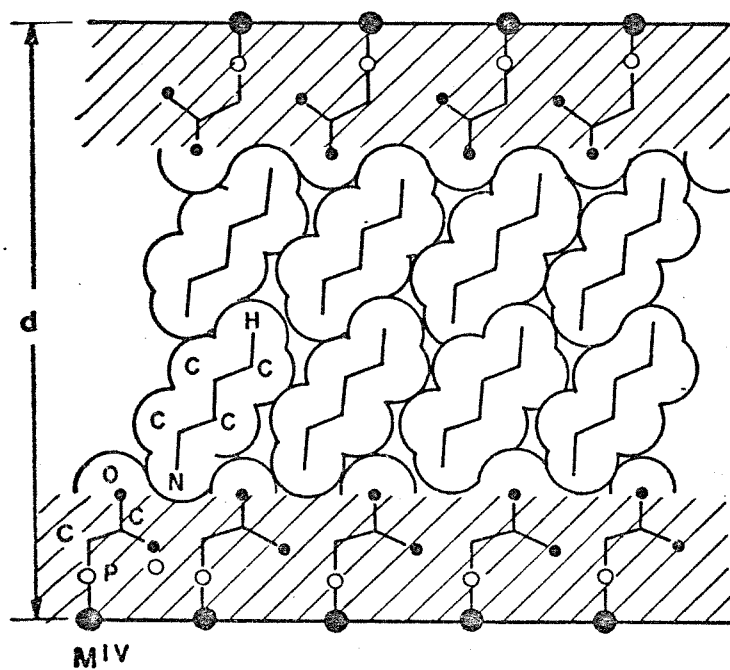


Figura 34 : Representação esquemática da intercalação em camada dupla de butilamina, no material α -bis-carboxietilfosfonato de Zircônio (IV) [11. 71-74].

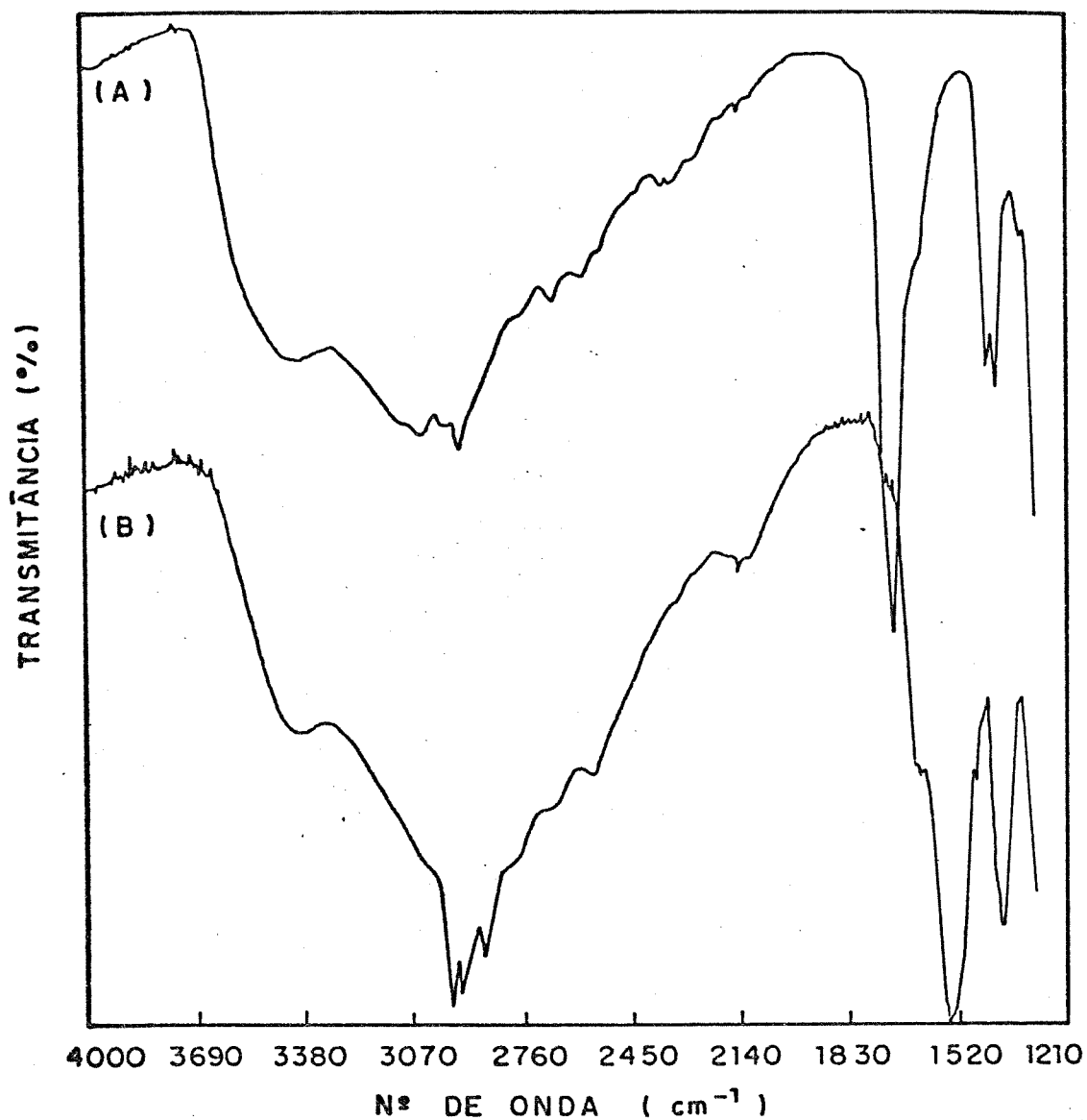


Figura 35 : Espectros infravermelho, na região de 4000 a 1300 cm⁻¹: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/BuAm

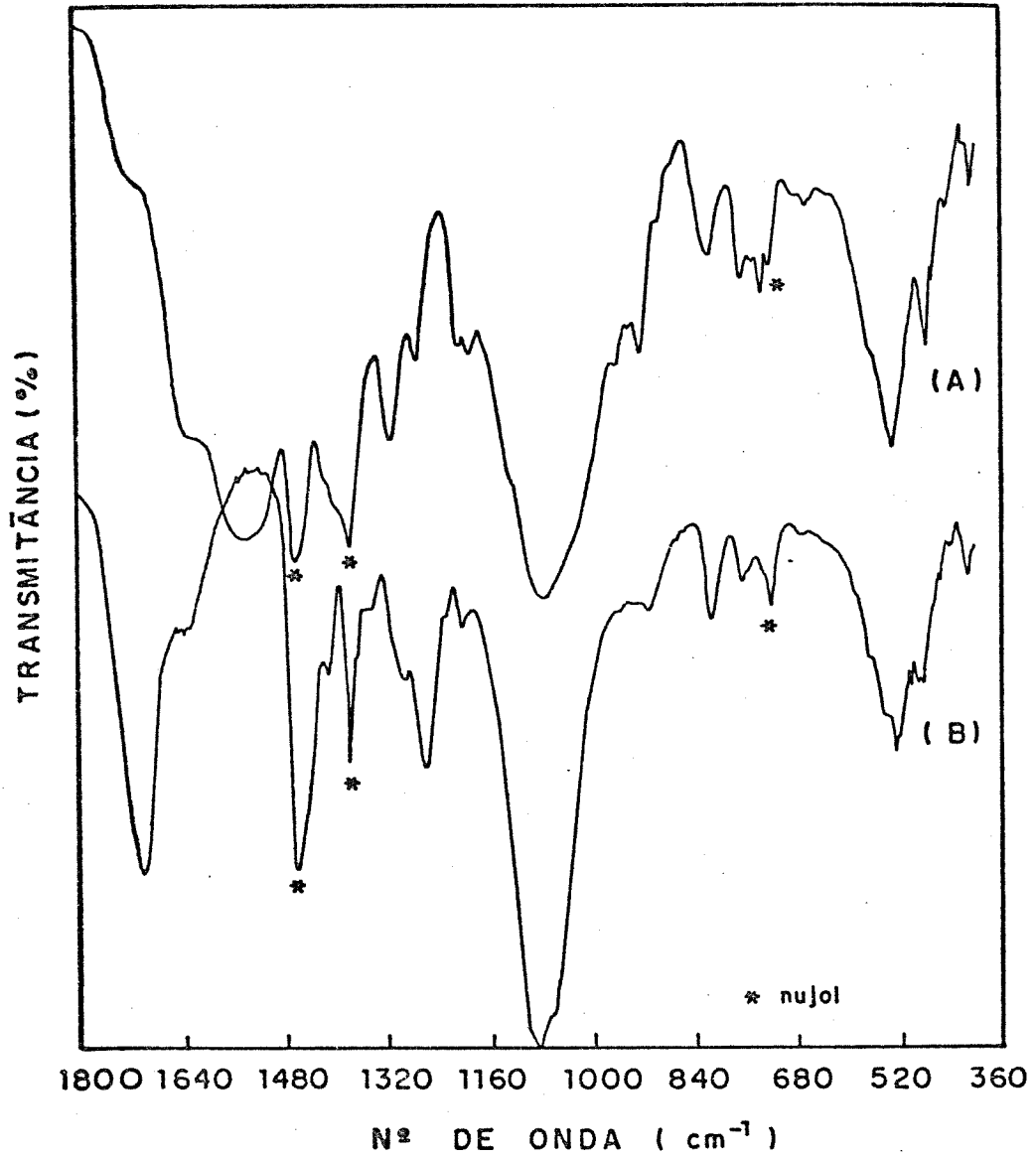


Figura 36 : Espectros infravermelho, na região de 1800 a 400 cm⁻¹: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/BuAm

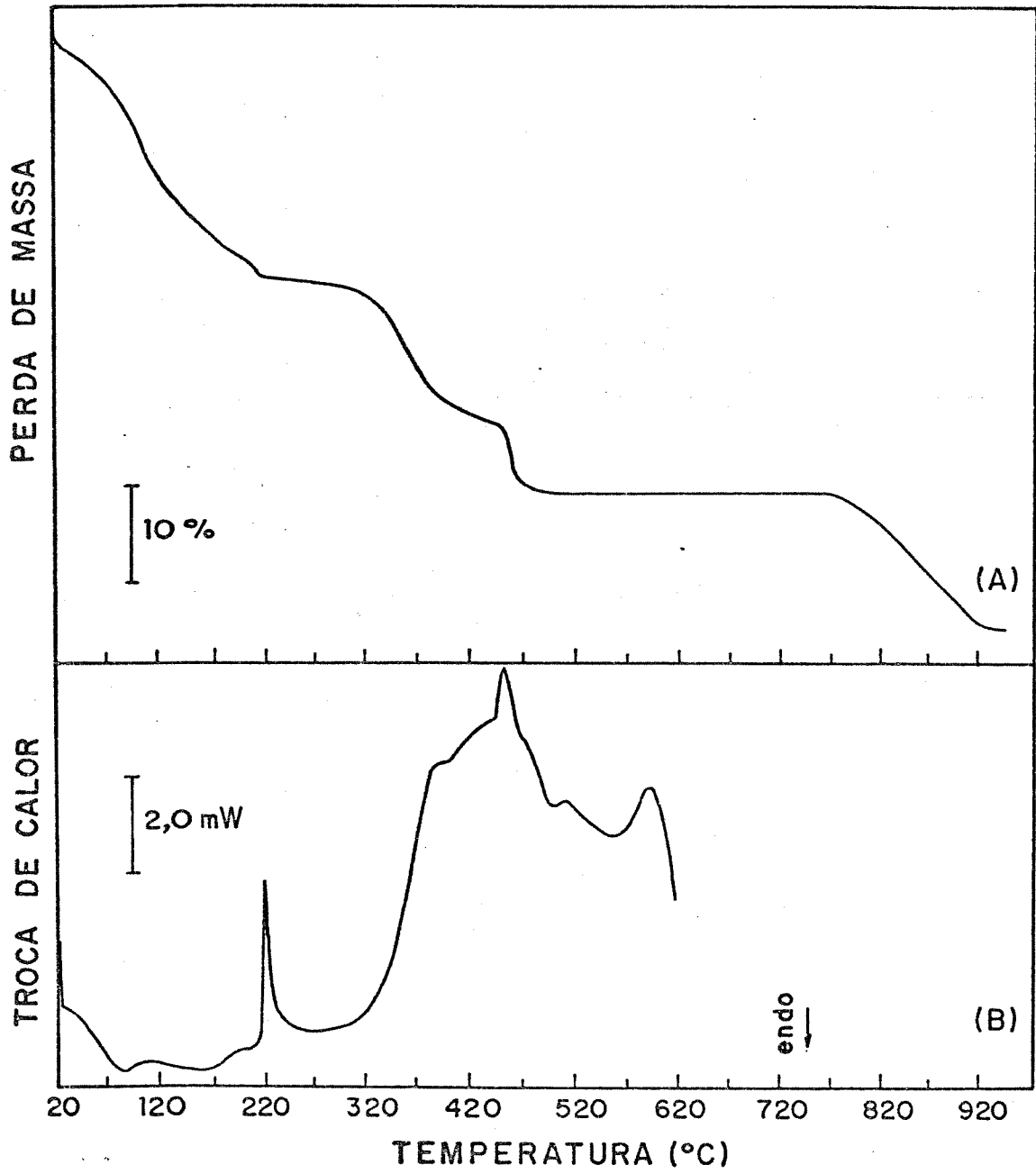


Figura 37 : Curvas (A) ATG e (B) CDV, do SnP-Carboxietil/BuAm

Em seguida, na ATG, entre 220 e 520°C, tem-se uma perda de massa, de cerca de 23,01%, em duas etapas, decorrentes do início e final da perda da parte orgânica do hospedeiro. Na faixa descrita, na curva CDV verifica-se a ocorrência de várias trocas de calor, associadas a esta decomposição. A temperaturas maiores que 520°C, temos, na ATG, perda de aproximadamente 10% e, na CDV, pequenas trocas de calor, que podem estar associadas a transições de fase devido a rearranjos estruturais.

O processo de intercalação modifica substancialmente o comportamento do hospedeiro frente a CDV, uma vez não verificar-se a ocorrência de pico intenso, a 485°C, discutido no item V.1.4..

As diferenças observadas entre o comportamento térmico do intercalado e da matriz hospedeira, constituem-se em evidências adicionais da formação de uma nova fase, do tipo $\text{Sn}(\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PO}_3)_2 \cdot x(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

V.2.1.2 Intercalação de Cobre II

A intercalação de Cu^{2+} , nos sistemas α e γ -ZrP, tem merecido atenção, dado que alguns intercalados apresentam interessantes propriedades catalíticas [8, 75-76].

Os derivados com grupos orgânicos pendentes, que possuem grupos terminais do tipo -OH, poderiam, igualmente, realizar a intercalação com metais de transição divalentes.

É relatado na literatura o fato de que, devido ao

grande volume do ion Cu^{2+} ; sua difusão para dentro das lamelas, na estrutura α , é difícil, dado ao tamanho das janelas conectantes [75]. Contudo, o uso de solução de acetato de cobre (II) permite a difusão rápida do ion Cu^{2+} , para o interior da lamela, à temperatura de 100°C . O material SnP-Carboxietil/Cu foi obtido com base no acima referido.

Os resultados de difratometria de raios-X (Figura 38) mostram a formação de uma fase distinta do hospedeiro, com variação da distância interlamelar de $3,20 \text{ \AA}$. Para outros sistemas intercalados com Cu^{2+} , esta variação se dá em torno de $2,10 \text{ \AA}$ [75, 76]. O efeito verificado é, portanto, indicativo da ocorrência de intercalação.

Os espectros infravermelho do material intercalado (Figuras 39-40) mostram as seguintes alterações: i) surgimento de uma banda fina, em 3574 cm^{-1} , que pode estar associada ao estiramento OH de água livre de pontes de hidrogênio; ii) deslocamento de 109 cm^{-1} , para números de onda menores do modo vibracional associado ao grupo C=O, condizente com a formação do grupo $-\text{COO}^-$ [65]; iii) desaparecimento dos modos vibracionais de estiramento C-O, acoplado com a deformação -OH no plano, a aproximadamente 1200 cm^{-1} , devido a formação do grupo carboxilato [65]; iv) desdobramento nos modos vibracionais de estiramento do grupo PO_3 , provavelmente devido ao abaixamento de simetria, ou a não equivalência de sítios, ocasionado pela intercalação.

O comportamento térmico do material SnP-Carboxietil/

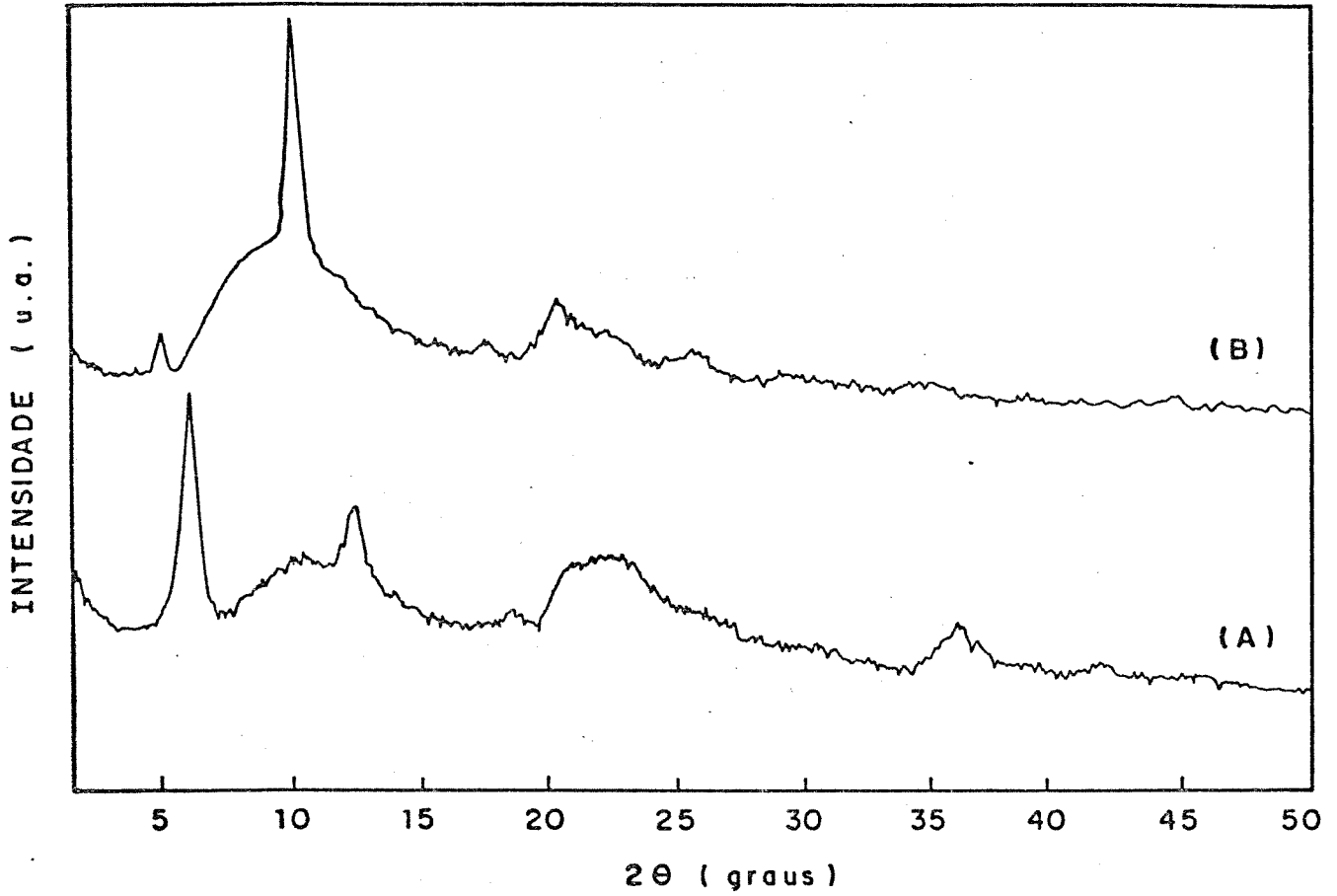


Figura 38 : Difratoqramas de raios-X: (A) SnP-Carboxietil
2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/Cu

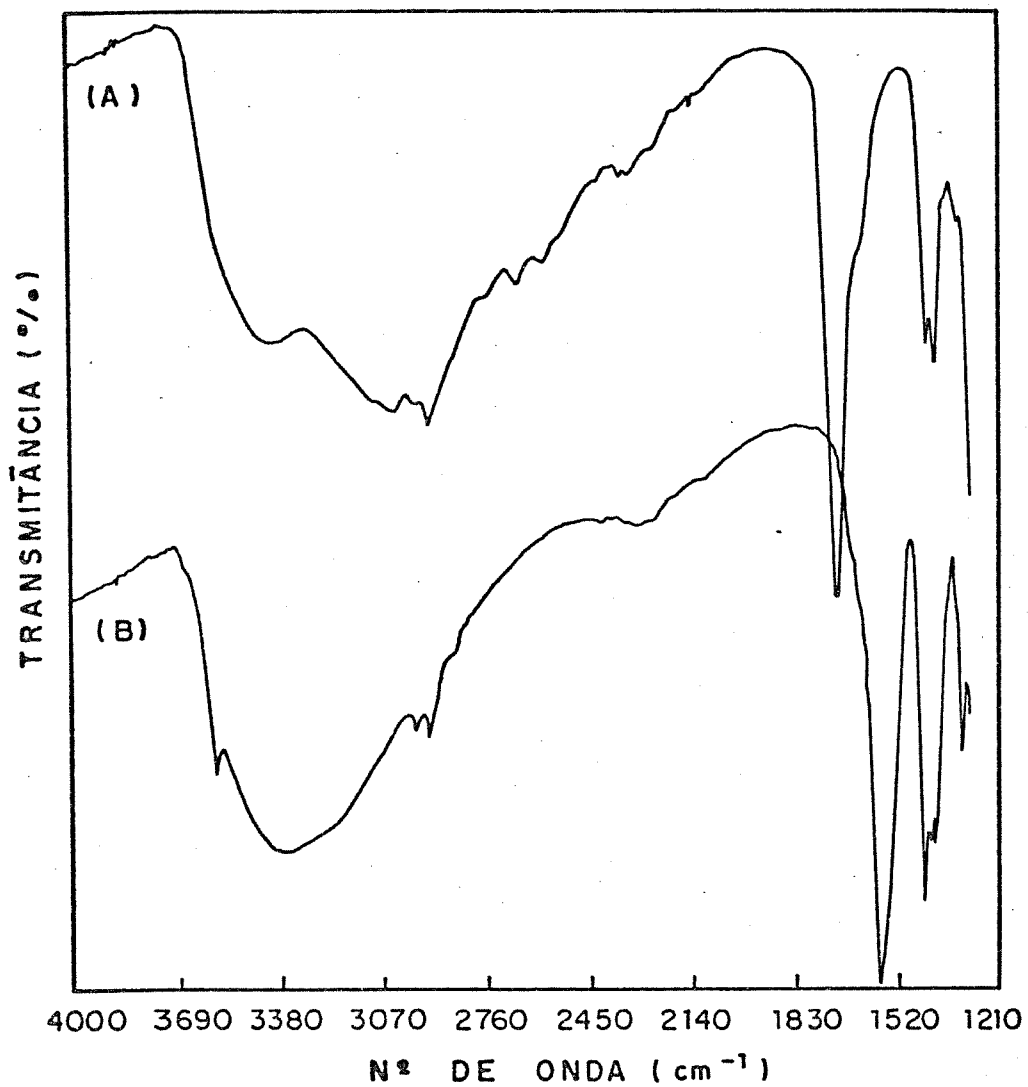


Figura 39 : Espectros infravermelho, na região de 4000 a 1300 cm⁻¹: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/Cu

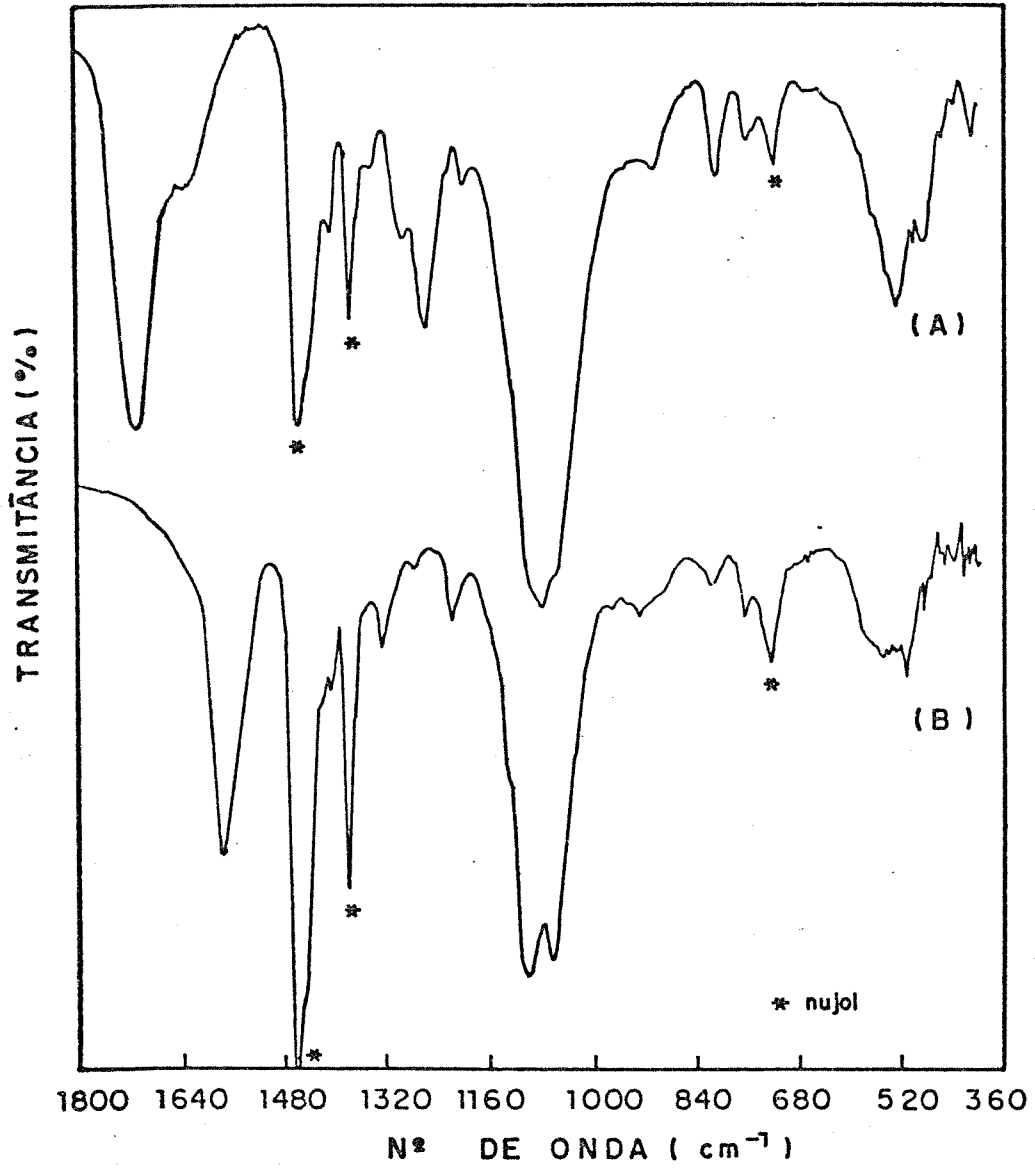


Figura 40 : Espectros infravermelho, na região de 1800 a 400 cm⁻¹: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 e (B) SnP-Carboxietil/Cu

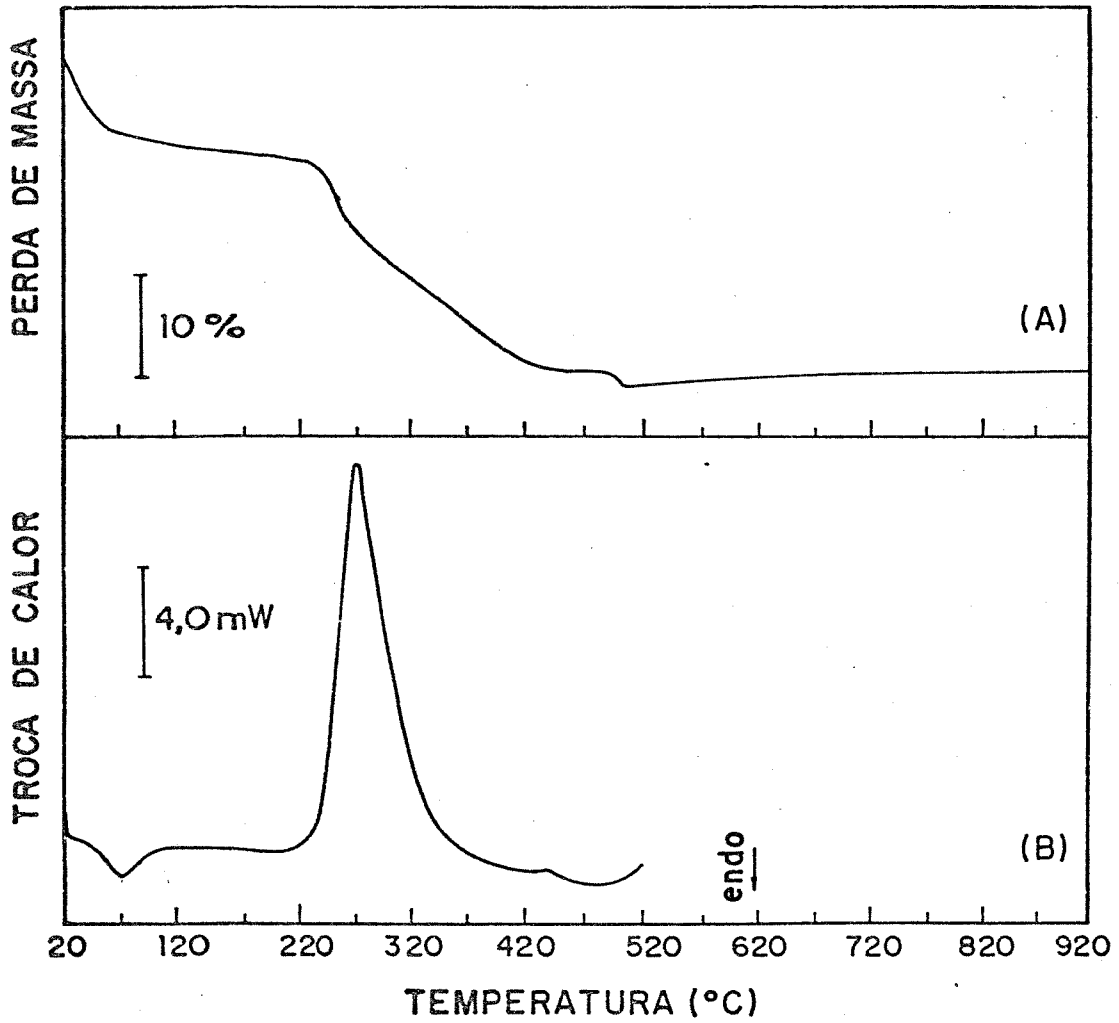


Figura 41 : Curvas (A) ATG e (B) CDV do SnP-Carboxietil/Cu

Cu, apresentado na Figura 41, mostra características bem diferentes do intercalado de BuAm. Inicialmente, na ATG, o material intercalado com Cu apresenta perda de massa de 8,78%, decorrente da saída de 2,9 moléculas de água, a 70°C, sendo acompanhado na CDV por um pico endotérmico. A seguir, entre 240 e 520°C, temos a decomposição da parte orgânica, com formação de um composto cujo difratograma de raios-X não corresponde nem ao pirofosfato e nem ao óxido de cobre, sendo tal evento acompanhado na CDV por um pico exotérmico, a 270°C, e um endotérmico, a 470°C.

Estes resultados, conjuntamente com os anteriormente discutidos confirmam a intercalação de cobre sendo, provavelmente, formado um composto do tipo $\text{Sn}(\text{OOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cu}_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

V.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Materiais

Intercalados

As fotomicrografias apresentadas na Figura 42 são representativas da morfologia dos materiais intercalados com butilamina e Cu^{2+} .

Observa-se que o material intercalado com butilamina (Figura 42-B) deixa de apresentar morfologia na forma de blocos irregulares, com estrias, e passam a formar aglomerados de partículas irregulares, menores que 100 μm , de aspecto liso.

Por outro lado, o material intercalado com Cu^{2+} forma um agregado de partículas pequenas, de tamanho

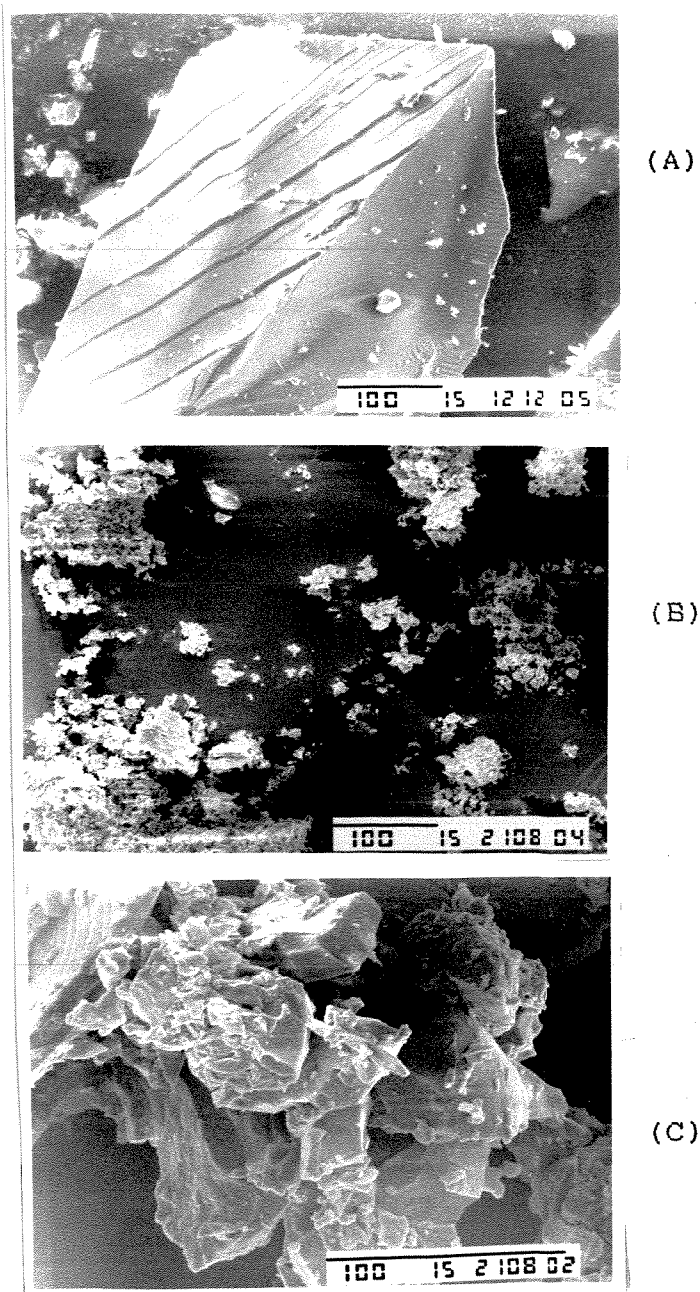


Figura 42 : Fotomicrografias de MEV: (A) SnP-Carboxietil 2,5/168 [x 200]; (B) SnP-Carboxietil/Cu [x 200] ; (C) SnP-Carboxietil/BuAm [x 500]

variando entre 10 e 25 μm , e com textura porosa, completamente diferente do intercalado com butilamina (Figura 42-C) .

Deste modo, verifica-se que a intercalação altera a morfologia e a textura dos materiais, em função da natureza dos intercalantes.

V.2.2 Propriedades Físicas: Espectroscopia Mössbauer

A técnica de Espectroscopia Mössbauer foi utilizada não só com o intuito de caracterização dos materiais de Sn(IV), mas também visando o estudo da dependência dos parâmetros Mössbauer com abaixamento da temperatura. Como trata-se de técnica pouco utilizada entre os químicos, apresentamos, no Apêndice, uma conceituação básica do fenômeno, bem como o significado dos parâmetros através dela obtidos.

Os resultados para os materiais SnP-Fenil 2,5/24, SnP-Carboxietil 2,5/24 e SnPO-Dodecil 2,5/24, nas temperaturas de 300 e 80 K, são apresentados na Tabela 19 e nas Figuras 42-44.

Inicialmente, tivemos o desdobramento Quadrupolar (Δ) para todos materiais, igual a zero, resultado este consistente com o obtido para compostos de Sn^{IV} , com coordenação seis, ou seja, simetria octaédrica. Tal dado indica igualmente a existência de ligações equivalentes, que resultam em populações iguais dos orbitais 5p de valência dos núcleos de estanho [77]. Observa-se pertinência deste resultado, relativamente ao modelo proposto para os materiais lamelares de Sn(IV), ou seja, o modelo estrutural α , com o metal octaedricamente coordenado por seis oxigênios equivalentes.

Os resultados obtidos para o Deslocamento Isomérico (δ), a 300 K em relação ao SnO_2 (padrão), são característicos de Sn^{IV} ($\delta < +2,0$ mm/s) [77] e permitem

colocar os radicais na seguinte ordem:

Fenil < Carboxietil < Dodecil

Esta série indica uma maior densidade de elétrons 5s no núcleo do átomo de estanho, para o derivado dodecil. Tal densidade, em princípio, provavelmente pode estar relacionada a variações na ionicidade dos ligantes, uma vez que, quanto menor o deslocamento isomérico, maior será o caráter covalente da ligação. Na temperatura de 80 K, o mesmo ordenamento pode ser observado, sendo que o

Tabela 24 : Parâmetros de deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (Δ), largura de linha (Γ) e coeficiente Mössbauer (f) dos materiais de Sn(IV) nas temperaturas de 300 e 80 K.

Materiais			
Parâmetros	SnP-Fenil	SnP-Carboxietil	SnPO-Dodecil
δ_{300} (mm/s)	-0,327	-0,315	-0,300
δ_{80} (mm/s)	-0,320	-0,276	-0,279
Γ_{300} (mm/s)	0,884	0,846	2,000
Γ_{80} (mm/s)	1,077	1,203	0,959
Δ_{300} (mm/s)	0	0	0
Δ_{80} (mm/s)	0	0	0
f_{300} (%)	16,74	11,93	0,24
f_{80} (%)	25,19	25,85	10,79

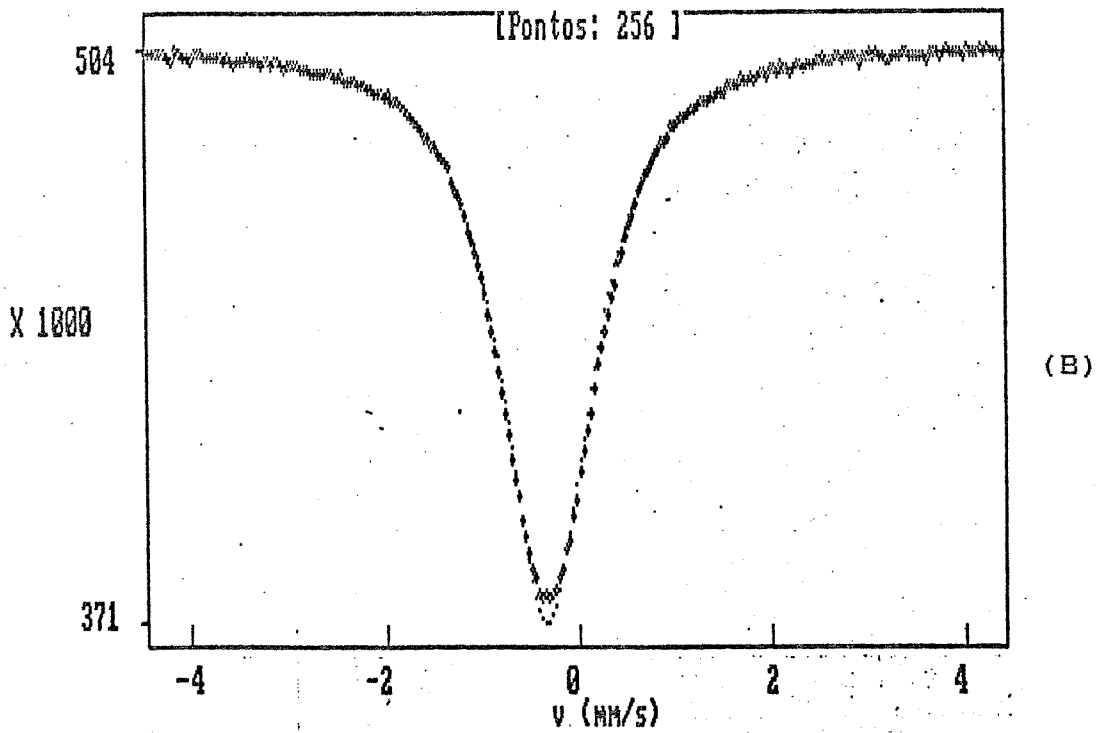
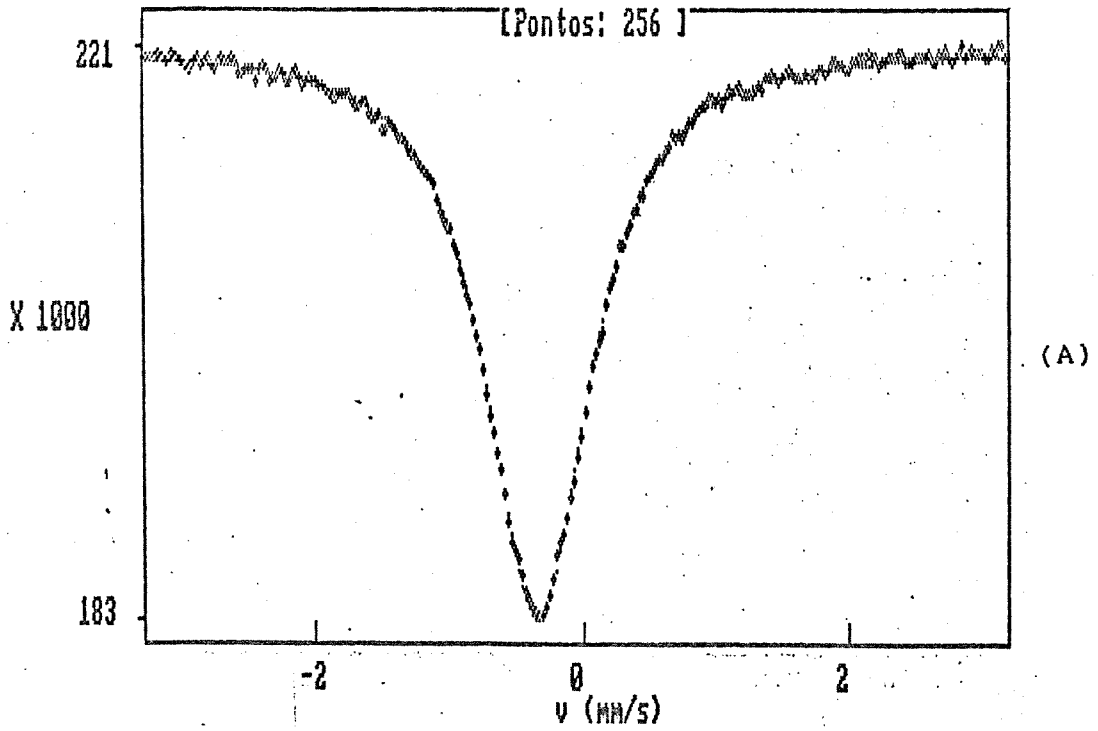


Figura 43 : Espectros Mössbauer do SnP-Fenil 2,5/24:
 (A) 300 K e (B) 80 K

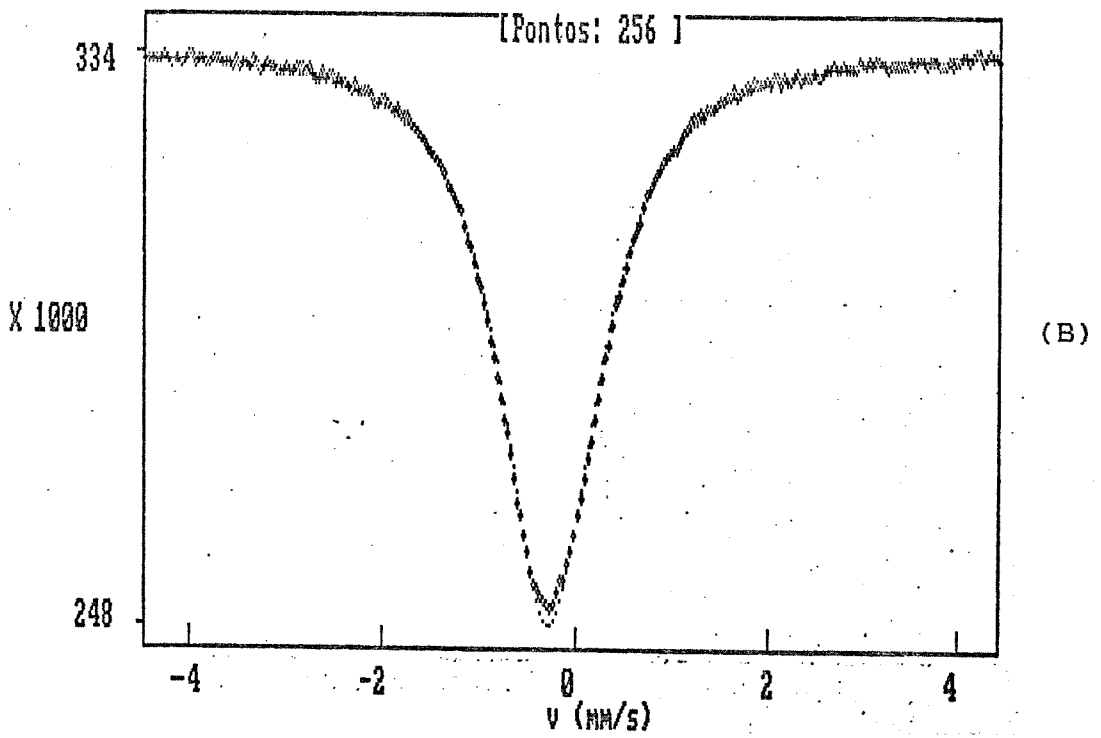
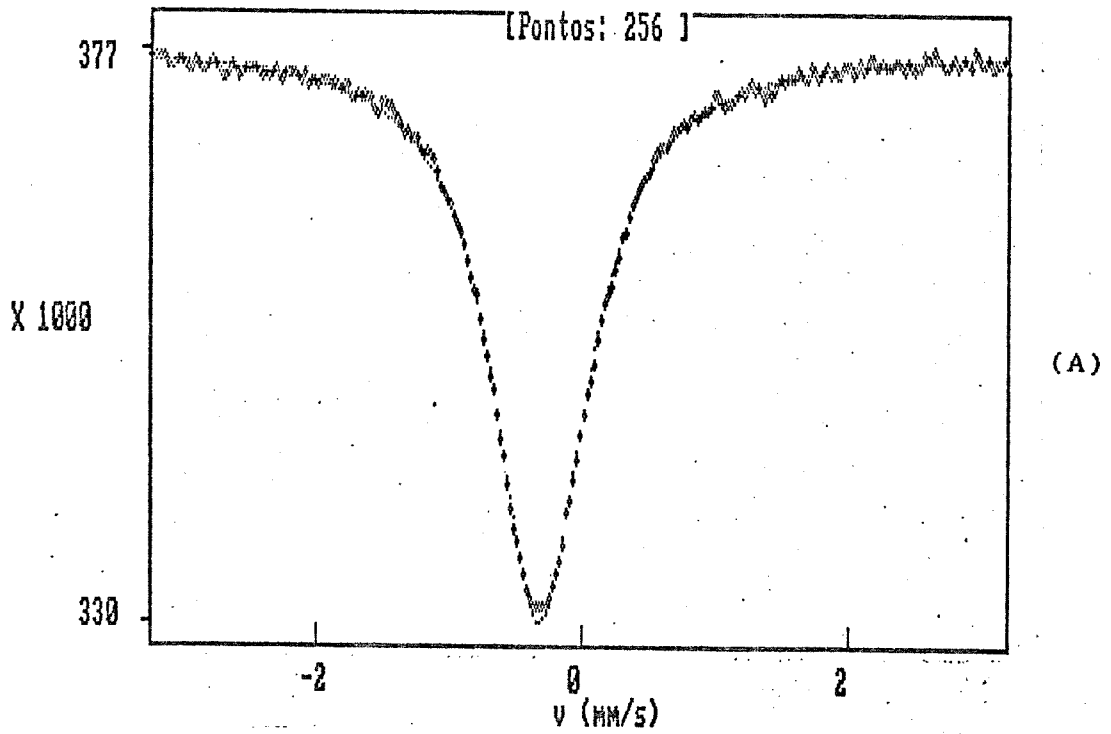


Figura 44 : Espectros Mössbauer do SnP-Carboxietil 2,5/24:
(A) 300 K e (B) 80 K

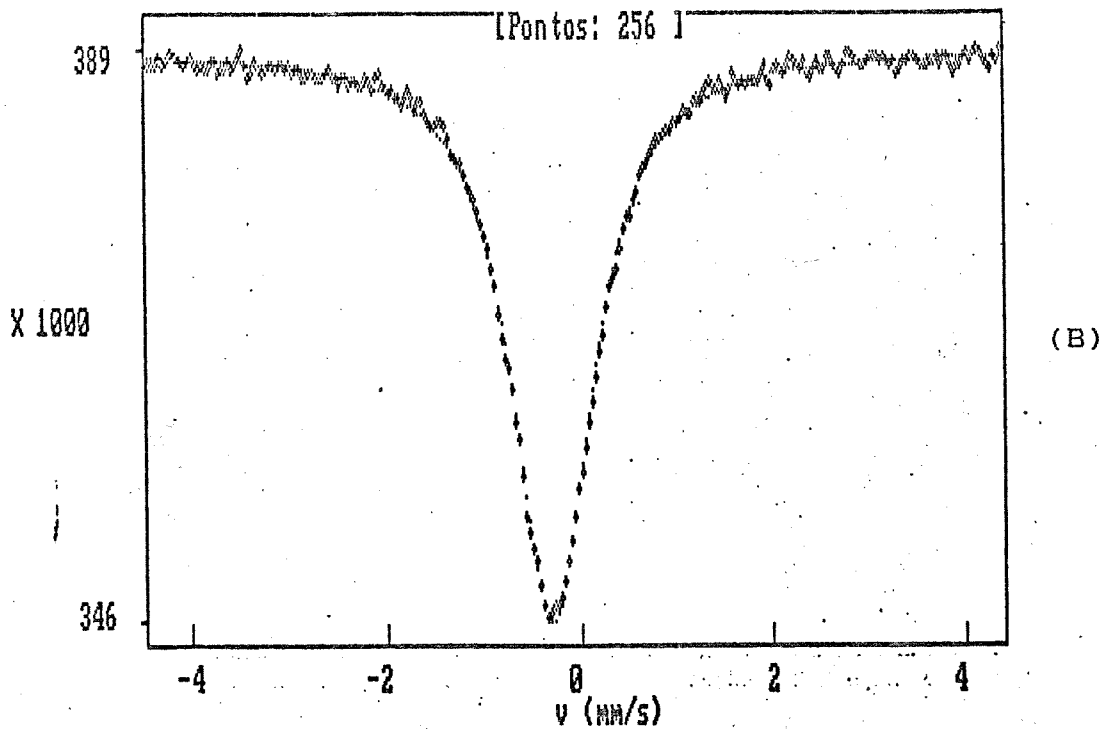
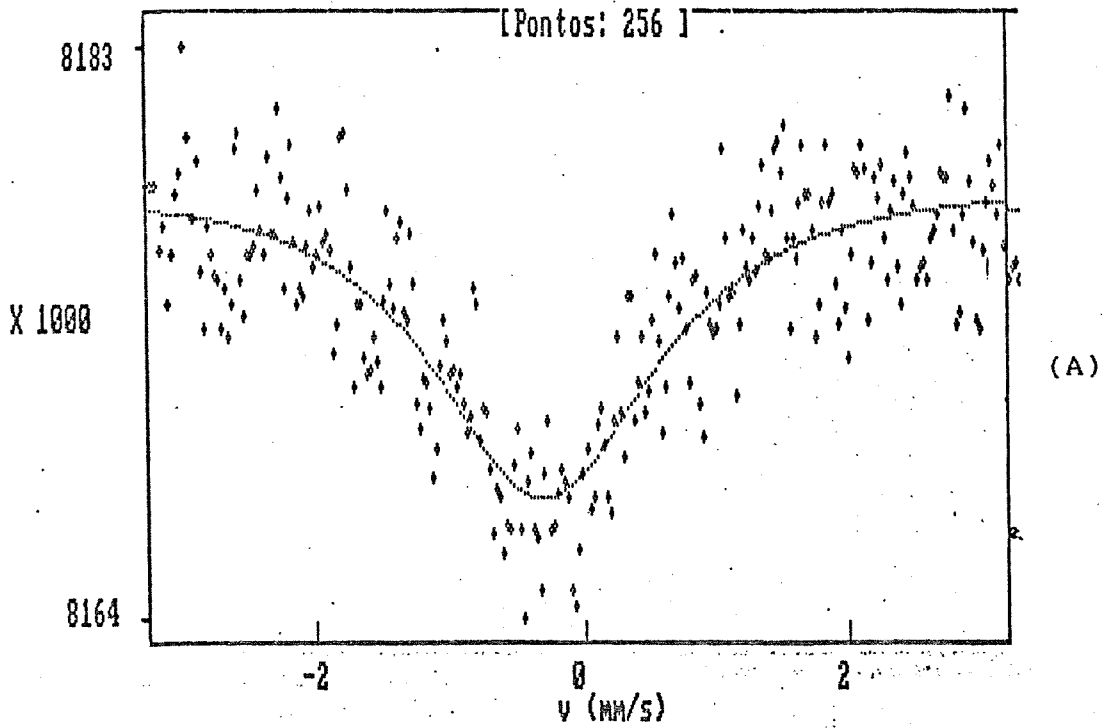


Figura 45 : Espectros Mössbauer do SnPO-Dodecil 2,5/24:
 (A) 300 K e (B) 80 K

deslocamento isomérico, para todos os materiais, cresce com o abaixamento de temperatura. Este crescimento, na ordem de grandeza apresentada, condiz com a contribuição do efeito Doppler de 2ª ordem. Tal efeito é uma contribuição para o deslocamento isomérico de um termo dependente da temperatura, devido a vibração do átomo absorvedor ou emissor, em um sítio cristalino. Contudo, há um termo de 2ª ordem no deslocamento isomérico que não é nulo, pois depende de v^2 . A variação medida para o δ , devido a este efeito, é de $3,5 \cdot 10^{-4}$ mm/sK, que entre 300 K e 80 K dá $\delta = 0,0077$ mm/s, que é a variação observada nos valores de δ para os materiais, quando abaixamos a temperatura [77].

Com relação à largura de linha (Γ), que define a vizinhança dos sítios individuais, podemos notar que, a 300 K, os materiais SnP-Fenil e SnP-Carboxietil (Figuras 42-A e 43-A) possuem, aproximadamente, sítios equivalentes para o núcleo de estanho, uma vez que apresentam largura de linha entre 0,8 e 0,9 mm/s (pouco menor que o dobro da largura natural de emissão da fonte). Por outro lado, o material SnPO-Dodecil (Figura 44-A) indica a presença de um grande número de sítios não-equivalentes para o núcleo ressonante de estanho. Ao abaixarmos a temperatura, entretanto, nota-se o crescimento da largura de linha para os materiais SnP-Fenil e SnP-Carboxietil, indicando que, certamente deve existir mais de um sítio para o núcleo de estanho. Contudo, em contrapartida, o abaixamento da temperatura para o material SnPO-Dodecil (Figura 44-B) provoca uma transição do tipo ORDEM-DESORDEM, pois todas as vizinhanças colapsam-se

em apenas uma, fato este extremamente interessante.

Merece destaque, ainda, o grande crescimento do coeficiente Mössbauer (f) para o material SnPO-Dodecil com abaixamento de temperatura, indicando que o núcleo estanho encontra-se mais fortemente ligado, ou seja, há fortes forças interatômicas.

Os materiais não apresentam desdobramento magnético, pois, sendo o estanho diamagnético, normalmente não seria observado tal efeito no sítio do núcleo de ^{119}Sn .

Estes resultados continuam a ser estudados, na direção de uma análise mais aprofundada, objetivando a realização de novos ajustes que deverão possibilitar uma melhor compreensão dos fenômenos citados. Não obstante, os resultados obtidos até o momento permitem confirmar a formação dos materiais lamelares de Sn(IV), onde o metal encontra-se octaedricamente coordenado.

VI . CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, permitem-nos tirar conclusões, das quais, as mais significativas passamos a enumerar:

i) os derivados orgânicos dos metais tetravalentes Sn, Zr e Ti podem ser obtidos com diferentes cristalinidades, dependendo da natureza do metal e do grupo orgânico presente, sendo que este, por sua vez, dimensiona a distância interlamelar;

ii) os materiais contendo Sn(IV) são lamelares, apresentando características diferentes daquelas de seus análogos com os outros metais. Isto deve-se ao fato de possuírem um metal de pós-transição. Dentre elas, temos a solubilidade que se evidencia pela impossibilidade de aumento da cristalinidade via mecanismo de solubilização-reprecipitação, comportamento térmico, na morfologia e textura, entre outras;

iii) nestas famílias de materiais, os mesmos só puderam ser obtidos com alta cristalinidade, graças à utilização de promotores de cristalização;

iv) a intercalação no material SnP-Carboxietil altera não só a ordem estrutural a curta e longa distância, como também as propriedades térmicas e a morfologia, revelando nitida influência da natureza da espécie intercalada, além

de ser prova adicional confirmando que os materiais de Sn(IV) são lamelares;

v) os derivados de Sn(IV) tiveram seus espectros Mössbauer que vieram confirmar indiretamente a formação de materiais lamelares, devido a coordenação octaédrica do metal. Além disto, reafirmam as considerações feitas relativamente à ordem estrutural destes derivados, mostrando ter sido uma técnica complementar importante na caracterização desta família;

vi) os derivados lamelares orgânicos de metais tetravalentes, comportam-se como uma família de materiais com características próprias, mostrando, entretanto, várias similaridades com outros fosfatos lamelares, dentre eles o α -ZrPH, α -ZrP e γ -ZrP.

VII. TRABALHOS FUTUROS

Bastante rico, o sistema M^{4+} /fosfonato, logicamente - devido ao escopo desta Tese-, não recebeu uma abordagem que cobrisse todas as suas diferentes possibilidades. Assim, para um conhecimento detalhado destes sistemas, avançamos algumas propostas para a realização de trabalhos futuros. Dentre elas:

i) aumentar a cristalinidade dos materiais de Sn(IV), através de outros métodos de síntese, como por exemplo, sol-gel, métodos dos precursores, etc., concomitantemente com um estudo das relações entre ordem a curta e longa distância;

ii) realizar medidas de IV e Raman na região de baixa frequência dos derivados orgânicos e, ainda, dos intercalados, afim de termos informações sobre os fonons associados aos movimentos das lamelas. Neste caso, as medidas com variação de temperatura (menores que a ambiente) seriam de grande interesse;

iii) estudar, em maior detalhe, o comportamento térmico desta família em diferentes atmosferas, visando entender melhor a cinética de sua decomposição, acompanhando as modificações ocorridas sobretudo com as técnicas de DRX e IV;

iv) obter dados da área de superfície e a

distribuição de poros, visando uma correlação com os dados de microscopia eletrônica;

v) estudar as modificações ocorridas nos espectros Mössbauer, após a intercalação, procurando correlacioná-las com a matriz hospedeira;

vi) realizar a intercalação de outras espécies na matriz SnP-Carboxietil, visando compreender melhor seu complexo ambiente interlamelar;

vii) verificar a possibilidade de realização de reações típicas de grupos -COOH, tais como a esterificação, valendo-se do ambientes restritos do espaço interlamelar.

VIII. REFERÊNCIAS

- 1- S .A. Solin; Novel properties of intercalated layered solids: From graphite to sheet silicates, J. Mol. Catal. , 27, (1984) 293-303
- 2- R. Schöllhorn; Intercalation Chemistry, Physica , 99B, (1980) 89-99.
- 3- D. M. Adans, in Inorganic Solids , John Wiley & Sons, London, 1974, p. 221.
- 4- Ar. Weiss, in Organic Geochemistry , A. Eglinton and W. Murphy (eds.), Springer, Berlin, 1969, p. 737.
- 5- F. R. Gamble and T. H. Geballe, in Treatise on Solid State Chemistry , N. B. Hannay (ed.), Plenum Press, New York, vol 3, 1976, p. 89.
- 6- L. B. Ebert; Intercalation compounds of graphite, Ann. Rev. Mat. Sci. , 6, (1976) 181-211.
- 7- R. M. Barrer, in Nonstoichiometric Compounds , L. Mandilcorn (ed), Academic Press, New York, 1964, p. 268.
- 8- A. Clearfield, in Inorganic Ion Exchange Materials , CRC Press, Boca Raton, 1982, p. 1.

- 9- A. Clearfield; Role of ion exchange in solid-state chemistry, Chem. Rev. , 88, (1988) 125-148.
- 10- G. Alberti and U. Costantino, em Intercalation Chemistry , M. S. Whittinghan and A.J.Jacobson (eds.) , Academic Press, New York, 1982, p. 147-80.
- 11- M.B. Dines; Intercalation in layered compounds, J. Chem. Educ. , 51, (1974) 221-223.
- 12- M.S. Whittinghan and L. B. Ebert, in Intercalated Layered Materials F. Levy (ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1979, p. 533.
- 13- F.R. Gamble, J.H. Osiecki and F.J. DiSalvo; Some superconducting intercalation complexes of TaS₂ and substituted pyridines, J. Chem. Phys. , 55, (1971) 3525-3530.
- 14- H.N. Hersh, W.E. Kramer and J.M. McGee; Mechanism of eletrochromism in WO₃, Appl. Phys. Lett. , 27, (1975), 646-648.
- 15- F.R. Gamble and A.H. Thompson; Superconductivity in layer compounds intercalated with paramagnetic molecules, Solid State Commun. , 27, (1978) 379-382.
- 16- M.A.M. Boursma; Catalytic properties of alkali metal

- graphite intercalation compounds, Catal. Rev. , 10, (1974) 243-280.
- 17- Yu.N. Novikov and M.E. Vol'Pin; Intercalation of graphite compounds, Physica , 105B, (1981) 471-477.
- 18- S.I. Ahmad and S. Friberg; Catalysis in micellar and liquid crystalline phases. I. The system water hexadecyltrimethylammonium bromide-hexanol, J. Am. Chem. Soc. , 94, (1972) 5196-5199.
- 19- G. Alberti, in Inorganic Ion Exchange Materials , CRC Press, Boca Raton, 1982, p. 76.
- 20- V. Vesely and V. Pekárek; Synthetic inorganic ion exchanger. I. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals, Talanta , 19, (1972) 219-262.
- 21- G. Alberti and U. Costantino; Recent progress in the field of synthetic inorganic exchangers having a layered or fibrous structure, J. Chromatogr. , 102, (1974) 5-29
- 22- G. Alberti; Synthesis, crystalline structure, an ion-exchange properties of insoluble acids salts of tetravalents metals and their salts forms, Acc. Chem. Res. , 11, (1978) 163-170.
- 23- S. Allulli, N. Tomassini, G. Bertoni and F. Bruner;

Synthetic inorganic ion-exchangers as adsorbents for gas chromatography, Anal. Chem. , 48, (1976) 1259-1261.

- 24- A. Clearfield and D.G. Smith; The crystallography and structure of α -Zirconium bis(monohydrogen-orthophosphate), Inorg. Chem. , 8, (1969) 431-436.
- 25- A. Clearfield, L. Kullberg and A. Oskarsson ; On the mechanism of ion exchange in crystalline Zirconium phosphate. XI. the variation in unit cell dimensions and sodium ion/hydrogen ion exchange behavior in highly crystalline α -Zirconium phosphate, J. Phys. Chem. , 78 , (1974) 1150-1153.
- 26- A. Clearfield and J.M. Troup; On the mechanism of ion exchange in Zirconium phosphate. XX. Refinement of the crystal structure of α -Zirconium phosphate, Inorg. Chem. , 16, (1977) 3311-3314.
- 27- G. Alberti and U. Costantino; Recent progress in the intercalation chemistry of layered α -Zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis, J. Mol. Catal. , 27, (1984) 235-250.
- 28- A. Clearfield; Group IV phosphates as catalysts and catalyst supports, J. Mol. Catal. , 27, (1984) 251-262.
- 29- E. Michel and A. Weiss; Crystalline Zirconium phosphate,

a cation exchange with a layer structure and the ability to show intracrystalline swelling, Z. Naturforsch , B20, (1965) 1307-1308.

- 30- U. Costantino; Intercalation of alkanols and glycols into Zirconium (IV) hydrogenphosphate monohydrate, J. Chem. Soc., Dalton Trans. , (1979) 402-405.
- 31- A. Clearfield, R.H. Blessing and J.A. Stynes; New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion-exchange properties, J. Inorg. Chem. , 30, (1968) 2249-2258.
- 32- S. Yamanaka and M. Tanaka; Formation region and structural model of γ -Zirconium phosphate, J. Inorg. Nucl. Chem. , 41, (1979) 45-48.
- 33- S. Allulli, C. Ferragina, A. LaGinestra, M.A. Massucci and N. Tomassini; Preparation and ion-exchange properties of a new phase of the crystalline titanium phosphate, $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$, J. Inorg. Nucl. Chem. , 39, (1977) 1043-1048.
- 34- G. Alberti, U. Costantino and M.L. Luciani Giovagnotti; Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. XXVIII. Synthesis of crystalline $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ by the HF procedure and some comments on its formation and structure, J. Inorg. Nucl. Chem. , 41, (1979) 643-647.

- 35- S. Yamanaka and M. Koizumi; Structural consideration of Zirconium and its organic complexes, Clays Clay Miner , 23, (1975) 477-478.
- 36- G. Alberti, S. Allulli, U. Costantino and N. Tomassini; Crystalline Zirconium phosphonates $Zr(R-PO_3)_2$ and $Zr(R-OPO_3)_2$ compounds (R= organic radical). A new class of materials having layered structure of the zirconium phosphate type, J. Inorg. Nucl. Chem. , 40, (1978) 1113-1117.
- 37- G. Alberti, U. Costantino and M.L. Luciani Giovagnotti; Synthesis and ion exchange properties of Zirconium bis(carboxymethanephosphonate): a new organic-inorganic ion exchanger, J. Chromatogr. , 180, (1979) 45-51.
- 38- L. Maya; Structure and chromatographic applications of crystalline $Zr(OPO_3R)_2$; R = Butyl, lauryl and Octylphenyl, Inorg. Nucl. Chem. Lett. , 15, (1979) 207-212.
- 39- P.M. DiGiacomo and M.B. Dines; Lamellar Zirconium phosphonates containing pendant sulfonic acid groups, Polyhedron , 1, (1982) 61-68.
- 40- T.J. Pinnavaia, R. Rayathatha, J.G. Lee, L.J. Halloran and J.F. Hoffman; Intercalation of catalytically active metal complexes in mica-type silicates. Rhodium

hydrogenation catalysts, J. Am. Chem. Soc. , 101, (1979) 6891-689.

41- P.M. DiGiacomo and M.B. Dines; Derivatized lamellar phosphates and phosphonates of M(IV) ions, Inorg. Chem. , 20, (1981) 92-97.

42- S. Yamanaka; Synthesis and characterization of the organic derivatives of Zirconium phosphate, Inorg. Chem. , 15, (1976) 2811-2817.

43- S. Yamanaka, M. Tanaka and M. Tsujimoto; Synthesis of the organic derivatives of γ -Zirconium phosphate by reaction with propylene oxide, J. Inorg. Nucl. Chem. , 41, (1979) 605-607.

44- S. Yamanaka, K. Yamasaka and M. Hattori; Preparation and properties of the layered organic derivatives of γ -Zirconium phosphate, $Zr[CH_3-(OCH_2CH_2)_n-OPO_3]_n[HPO_4]$ ($n=1-3$), J. Inclusion Phenom. , 2 , (1984) 297-304.

45- S. Yamanaka, M. Hattori and K. Sakamoto; Mechanism for the heterogeneous exchange of the interlayer phosphate groups of γ -Zirconium phosphate with phenyl phosphate groups, J. Phys. Chem. , 88, (1984) 2067-2070.

46- J. Körney, U. Costantino and L. Szirtes; Intercalation behavior of organic derivatives of α -Zirconium

phosphates , J. Radioanal. Nucl. Chem. , 89, (1985) 331-338.

47- J. Körney and L. Szirtes; Polar organic compounds with derivatized crystalline Zirconium phosphates, J. Radioanal. Nucl. Chem. , 83, (1984) 257-260.

48- A. Clearfield and C.Y. Ortiz-Avila; Polyether derivatives of zirconium phosphate, Inorg. Chem. , 24, (1985) 1773-1778.

49- A. Clearfield, B.Z. Wan, R.G. Anthony and G.Z. Peng; Characterization of organically pillared Zirconium phosphates, J. Catal. , 101, (1986) 19-27.

50- G. Alberti, U. Costantino and R. Guilietti; Synthesis and preliminary characterization of ion exchange and intercalation behaviour of Zirconium phosphate phosphite with layered structure of α -type, Gazz. Chim. Ital. , 113, (1983) 547-552.

51- M.B. Dines, R.E. Cooksey, P.C. Griffith and R.H. Lane; Mixed component layered tetravalent metal phosphonates/phosphates as precursors of microporous materials, Inorg. Chem. , 22, (1983) 1003-1004.

52- J.W. Johnson, A.J. Jacobson, J.F. Brody and J.T. Lewandowski; Layered compounds with alternating organic

and inorganic layers: vanadyl organophosphonates, Inorg. Chem. , 23, (1984) 3842-3844.

53- J.W. Johnson, A.J. Jacobson, W.M. Butler, S.E. Rosenthal , J.T. Lewandowski and J.F. Brody; Molecular recognition of alcohols by layered compounds with alternating organic and inorganic layers, J. Am. Chem. Soc. , 111, (1989) 381-383.

54- A. Clearfield, M. Shieh, K.J. Martin and P.J. Squattrito; New low-dimensional Zinc compounds containing Zinc-oxygen-phosphorus frameworks: Two layered inorganic phosphites and a polymeric organic phosphinate, Inorg. Chem. , 29, (1990) 958-963.

55- P. Palvadeau, M. Queignec, J.P. Venien, B. Bujoli and J. Villieras; Preparation and characterization of a new iron (III) methylphosphonate, Mater. Res. Bull. , 23, (1988) 1561-1573.

56- S. F. Fonseca, Comunicação pessoal

57- D.N. Bernhart and A.R. Wreath; Colorimetric determination of phosphorus by modified phosphomolybdate method, Anal. Chem. , 27, (1955) 440-441.

58- P.J. Elving and E.C. Olson; Gravimetric and titrimetric

determination of titanium, zirconium and hafnium with cupferron, Anal. Chem. , 27, (1955) 1817-1820.

59- F.M.S. Garrido; Tese de Mestrado , Instituto de Química , Unicamp, 1989.

60- J.M. Siqueira Jr.; Tese de Mestrado , Instituto de Química, Unicamp, 1990.

61- F.M.S. Garrido and O.L. Alves; The effect of the conditions of the treatment of gel on the crystallinity of the layered compounds zirconium (IV) bis(phosphite), J. Non-Cryst. Sol. , 121, (1990) 775-779.

62- A. Clearfield and J.R. Thomas; The solubility of α -Zirconium phosphate and hafnium phosphate in strong phosphoric acids, Inorg. Nucl. Chem. Lett. , 5, (1969) 775-779.

63- O.L. Alves, Comunicação pessoal

64- Programa "Bragg.bas", adaptado por J.M. Novo de, K. Ebert, H. Ederer and T.L. Isenhour, em Computer Applications in Chemistry , VCH Verlagsgesellschaft, 1989 (Programa não computa dados de intensidade relativa (I/I₀)).

65- N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, in

Introduction to infrared and raman spectroscopy ,
Academic Press, New York, 1964, capitulos 5,8-9,12.

- 66- V.U. Dietze; Infrared spectra of acids phosphonic. I. Alkyl-phosphonic acids, J. Prakt. Chem , 316, (1974) 293-298.
- 67- M. Tsuboi; Vibrational spectra of phosphite and hypophosphite anions and the characteristic frequencies of PO_3^{2-} and PO^{2-} groups, J. Am. Chem. Soc. , 79 , (1957) 1351-1354.
- 68- K. Nakamoto, in Infrared spectra of inorganic and coordination compounds , Wiley-Interscience Publ., New York, 2^a ed., 1970, p. 106-117.
- 69- K. Nakanishi, in Infrared absorption spectroscopy , Holden-Day Inc., San Francisco, 2^a ed., 1977, p. 14, 19, 33 e 53.
- 70- A. La Ginestra and M.A. Massucci; Titanium and Zirconium acid phosphate dihydrates: Thermal behaviour and phase changes of their hydrogen, sodium and strontium forms, Thermochim. Acta , 32, (1979) 241-256.
- 71- A. Clearfield and R.M. Tindwa; On the mechanism of ion exchange in Zirconium phosphates - XXI. Intercalation of amines by α -ZrP, J. Inorg. Nucl. Chem. , 41, (1978)

871-878.

- 72- S. Yamanaka, Y. Horibe and M. Tanaka; Uptake of pyridine and n-butylamine by crystalline Zirconium phosphate, J. Inorg. Nucl. Chem. , 38, (1976) 323-326.
- 73- E. Rodríguez-Castellón, S. Bruque and A. Rodríguez-García; Intercalation of alkylamines into Tin(IV) bis(hydrogenphosphate) monohydrate, J. Chem. Soc., Dalton Trans , 213-214 (1985).
- 74- M.E. Medeiros, J.M. Siqueira Jr., F.M.S. Garrido and O.L. Alves; Intercalação de aminas em hidrogenosfosfatos e hidrogenoarsenatos de metais tetravalentes contendo estrutura α : Complementaridade das técnicas de raios-X e IV-TF, Resumos da 13ª Reunião Anual SBQ , (1990), trabalho nº QI-078.
- 75- S. Allulli, C. Ferragina, A. La Ginestra, M.A. Massucci, N.Tomassini and A.A.G. Tomlison, Characterisation and eletronic properties of some inorganic ion exchangers of the Zirconium phosphate type containing transition metal ions, J. Chem. Soc., Dalton Trans , 2115-2120 (1976).
- 76- A. Clearfield and J.M. Kalmins; On the mechanism of ion exchange in Zirconium phosphates. XIII. Exchange of some divalent transition metals ions on α -ZrP, J. Inorg. Nucl. Chem. , 11 , (1976) 849-852.

77- A. Vértes, L. Korecz and K. Burger, em Mössbauer Spectroscopy , Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1979, p. 123-195.

APÊNDICE

I. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (EM) [1-2]

O efeito Mössbauer consiste na emissão com recuo, de raios gama por um núcleo e em sua conseqüente absorção por ressonância (Figura I). Este fenômeno ocorre somente em determinadas condições, uma vez que a energia de transição não é exatamente a energia dos raios gama emitidos.

Considerando-se a emissão de um fóton por um núcleo de massa M em repouso, de acordo com a conservação da quantidade de movimento antes e após a emissão, temos que a diferença entre a transição nuclear E_0 e a energia dos raios- γ é dada por:

$$\delta E = E_\gamma - \frac{E_\gamma v_{rec}}{c} \quad (1)$$

onde, $\delta E = E_0 - E$ e $E_r = E^2/2Mc^2$, sendo E_r a energia de recuo transmitida ao núcleo no processo de emissão, e o segundo termo da equação referente ao efeito Doppler.

Através do Princípio da Incerteza, sabe-se que um nível de energia não estacionário possui determinada largura, ou seja, a energia não é definida. Deste modo, apresenta uma distribuição caracterizada por uma largura de linha dada

$$\Gamma = \frac{0,693 h}{t_{1/2}} \quad (2)$$

onde $t_{1/2}$ é a vida média do estado correspondente.

A absorção ressonante não é possível se a perda de energia de recuo exceder a largura de linha dos raios- γ , dado não ocorrer sobreposição das linhas de absorção e emissão, fato este essencial para obtenção do espectro Mössbauer. Portanto, é necessário que o tempo de vida do estado nuclear entre a emissão da partícula e dos raios- γ seja suficientemente pequeno para evitar que o átomo, ao recuar, seja contido por colisões com o retículo antes que os raios- γ sejam emitidos. Deste modo, os tempos de vida para os estados nucleares excitados convenientes para a espectroscopia Mössbauer giram em torno de $\sim 10^{-6}$ a 10^{-11} s.

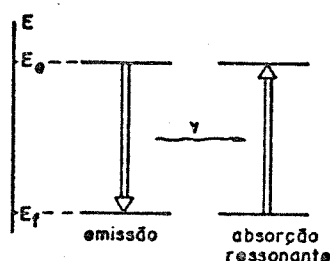


Figura I : Efeito Mössbauer: emissão de raios- γ e sua absorção por ressonância

Como o núcleo possui um movimento térmico

condicionado à natureza da estrutura em que se encontra, tem-se um deslocamento Doppler nas frequências dos fótons e, conseqüentemente, em suas energias, ocasionando assim problemas de recuo e alargamento nas linhas de emissão e absorção. Tais problemas podem ser evitados, caso o núcleo esteja firmemente ligado a uma determinada estrutura, pois neste caso, a quantidade de movimento é transferida à estrutura como um todo. Temos, assim, uma massa efetiva muito grande e, conseqüentemente, uma energia de recuo pequena. Para que isto seja possível, é necessário que a energia de recuo do átomo livre seja menor que a energia de ligação e vibração do átomo na rede. No caso de ser maior que a energia de ligação, o átomo sairá de sua posição na rede. Caso seja menor, nenhuma energia será transferida, devido a quantização na frequência de oscilação do átomo no sólido.

Este fenômeno pode ser compreendido considerando-se o sólido de Einstein -conjunto de osciladores harmônicos, cada um com uma frequência w -, onde temos:

$$w = \frac{K\phi}{h} \quad (3)$$

sendo, K = constante de Boltzman e ϕ = temperatura de Debye.

Para que haja emissão sem recuo é necessário, então, que $E_r < K\phi$.

Por esta condição, estabelece-se uma limite superior de aproximadamente 150 Kev, para transições que possibilitem

a observação do EM, ou seja, pequenas interações entre o núcleo e a estrutura envolvente são facilmente detectadas. Isto deve-se ao pequeno valor de Γ das transições nucleares.

A absorção ressonante pode ser estudada, então, fornecendo-se uma determinada velocidade à fonte, fato que possibilita cobrir toda a região de ressonância. Através do efeito Doppler compensa-se a diferença existente entre as energias de transição da fonte e do absorvedor. Esta diferença existe sempre que estejam em estruturas diferentes. O espectro Mössbauer consiste, então, das contagens feitas no detector (transmissão), em função da velocidade da fonte. Caso a fonte e o absorvedor se encontrem em estruturas iguais, o mínimo do espectro coincide com $v=0$. Caso contrário, tem-se um deslocamento que é causado pela interação do núcleo com suas vizinhanças.

Fator f (ou coeficiente Mössbauer)

Como o efeito Mössbauer consiste na emissão e absorção de raios- γ por núcleos que não recuam, ou seja, não mudam sua energia interna (não há excitação de fonons da rede cristalina) . A probabilidade para que ocorram estas emissões e absorções é chamada de fator f , dado por:

$$f = 1 - \frac{E_r}{h} \quad (4)$$

Nota-se que f aumenta com o decréscimo da energia de

recuo, ou seja, decréscimo da energia de transição. Aumenta, também, com o decréscimo da temperatura e com o aumento da força de ligação entre o átomo e a rede.

I.1 Interações Hiperfinas

I.1.1 Deslocamento Isomérico (δ)

Os estados, excitado e fundamental, de um núcleo, possuem raios diferentes, fazendo, com isto, que as interações dos núcleos com os elétrons sejam diferentes entre si, ou seja implica em diferentes deslocamentos sofridos pelos níveis nucleares.

Caso fonte e absorvedor pertençam a estruturas diferentes, não haverá absorção ressonante, a não ser que se faça o acoplamento através do efeito Doppler, isto é, nos casos em que v é tal, que $E(v)$ coincide com alguma energia onde tem-se uma transição permitida e ocorra a ressonância,

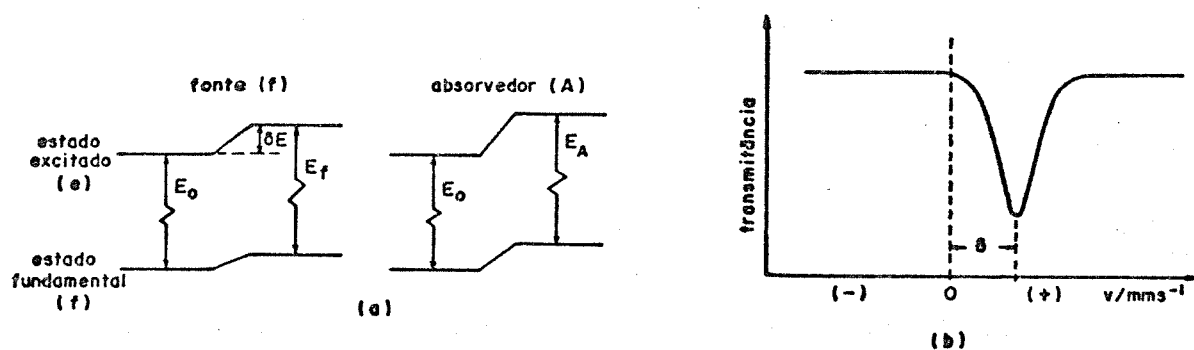


Figura II : Energia da fonte e do absorvedor no EM (A) e δ no espectro MÖssbauer (B).

fazendo com que a transmissão passe por um mínimo.

Considerando-se o núcleo como uma esfera maciça, de raio R , carregada uniformemente e situada no interior da nuvem eletrônica, obtém-se para δ a seguinte expressão:

$$\delta = E_m - E_r = \frac{2\pi Ze^2}{5} (R_m^2 - R_r^2) \{ [\Psi_m(0)]^2 - [\Psi_r(0)]^2 \} \quad (5)$$

onde, R_m e R_r são os raios dos núcleos no estado excitado e fundamental; Ψ_m e Ψ_r são as funções de onda do absorvedor e da fonte; Z é o número atômico, e e a carga do elétron.

Portanto, uma variação no valor δ indica uma mudança na densidade de elétrons s no núcleo ressonante, que pode estar relacionada à mudança de coordenação, distorções na vizinhança, etc. Como a medida de δ não é absoluta, utiliza-se um absorvedor padrão para comparar os resultados obtidos podendo, desta maneira, serem medidas pequenas diferenças na energia dos raios- γ . Para o caso do Sn, utiliza-se como padrão o SnO_2 . Assim sendo, o deslocamento isomérico não é uma característica unívoca de uma substância e, sim, de um par de substâncias.

I.1.2 Desdobramento Quadrupolar (Δ)

Tal desdobramento deve-se à interação do momento de quadrupolo Q do núcleo, com o gradiente do campo elétrico (GCE) produzido pelos elétrons do átomo ou pelos outros íons do cristal. O momento de quadrupolo nos dá a medida do

desvio do núcleo da forma esférica. Se $Q=0$, o núcleo tem forma esférica; para $Q>0$, forma alongada e para $Q<0$, forma achatada. Portanto, o desdobramento quadrupolar de um nível nuclear é dado por

$$E_{QI} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \quad (6)$$

onde I é o número quântico de spin nuclear, eq o gradiente de campo elétrico, Q o momento elétrico quadrupolar nuclear e m_I o número quântico magnético.

A origem do gradiente de campo elétrico (eq) está encontrada nas cargas externas ao átomo (íons de rede), nos elétrons pertencentes ao próprio átomo, ou nas distorções de orbitais das camadas cheias internas, sob influência das camadas externas.

Para o estado fundamental do ^{119}Sn , com spin $I=1/2$, não há desdobramento quadrupolar, devido à presença de um GCE, contudo, ocorre a quebra de degenerescência do estado excitado ($I=3/2$), que se divide em dois sub-estados, com $m_I = +3/2, -3/2$, separados de $\Delta = \frac{1}{2}e^2qQ$, que é o desdobramento quadrupolar medido. Temos, então, a presença de duas linhas no espectro Mössbauer (Figura III).

I.1.3 Desdobramento Magnético

Sabe-se que um núcleo, quando submetido a um campo magnético, apresenta desdobramento total de seus níveis nucleares. Isto determina o aparecimento de novas

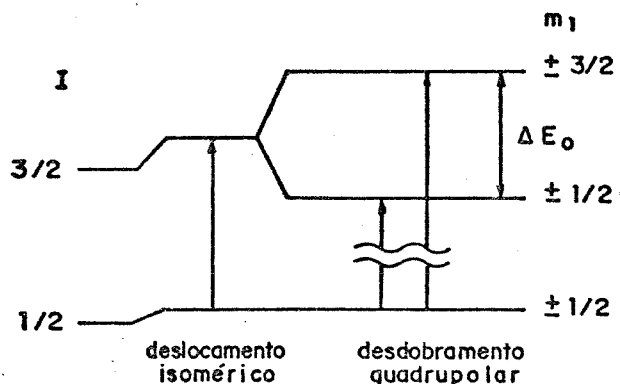


Figura III : Desdobramento Quadrupolar na EM

transições, que são estabelecidas não apenas pelo spin dos estados, mas também pelas regras de seleção. A energia dos níveis obtidos é dada por

$$E_m = -g\mu_n H m_x \quad (7)$$

onde, μ_n é o magneton nuclear, H é o campo magnético efetivo no núcleo e g é o fator giromagnético nuclear.

Por exemplo, para o Fe^{3+} , com a regra de seleção tem-se seis transições possíveis (Figura IV). O desdobramento dos níveis do ^{117}Sn só é observado quando este é colocado numa matriz magnética, ou sujeito a um campo magnético externo.

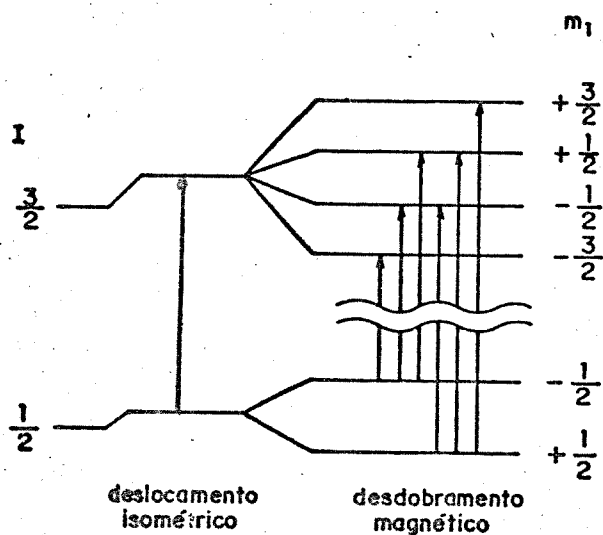


Figura IV : Desdobramento Magnético para o Fe^{3+} no EM.

REFERÊNCIAS

- 1- G.K. Wertheim, in Mössbauer Effect: Principles and Applications , Academic Press Inc., 4^o ed, New York, 1971.
- 2- P. Güthlich, R. Link and A. Trautwein, in Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry , Springer-Verlag, Berlin, 1978.