Universidade de São Paulo
Instituto de Química

***NIOBATOS LAMELARES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO,
REATIVIDADE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES***

Marcos Augusto Bizeto

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

São Paulo
(2003)

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Bizeto, Marcos Augusto

B625n Niobatos lamelares: síntese, caracterização, reatividade
e estudo das propriedades luminescentes / Marcos Augusto
Bizeto. -- São Paulo, 2003.
237p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Constantino, Vera Regina Leopoldo

1. Química inorgânica 2. Estado sólido : Química
inorgânica 3. Nióbio 4. Luminescência : Química inorgânica
I. T. II. Constantino, Vera Regina Leopoldo, orientador.

546 CDD

*“Niobatos lamelares: síntese, caracterização,
reatividade e estudo das propriedades
luminescentes”*

MARCOS AUGUSTO BIZETO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
IQ – USP

Prof. Dr. FLÁVIO MARON VICHÍ
IQ – USP

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS VIEIRA COELHO
EP – USP

Prof. Dr. JOÃO BARROS VALIM
FFCL – RP – USP

SÃO PAULO
07 DE JULHO 2003.

*Eu dedico este trabalho que representa uma etapa importante da minha vida
aos meus pais.*

Agradecimentos

À Sofia, por tudo o que vivemos juntos.

À profa. Vera pela orientação, amizade e liberdade proporcionada para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Hermi F. de Brito e Dalva L. A de Faria pela colaboração em parte deste trabalho.

À minha irmã Juliana e ao Fábio.

Às colegas de grupo Ana Lúcia e Patrícia pelo convívio ao longo de todos esses anos.

Aos colegas de bloco pelos momentos de descontração nas festas e nos jogos de futebol.

Aos amigos César, Laércio, Luciano, Fauze, Greg, Makoto.

À Cida pelo apoio técnico.

À Alzilene, secretária da química inorgânica

Aos professores e colegas do IQ, principalmente os da área de Química Inorgânica, que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq.

À FAPESP pelas bolsas concedidas.

Resumo

O estudo apresentado nesta Tese diz respeito à química dos niobatos lamelares e aborda a síntese, caracterização, avaliação da reatividade intracristalina e das propriedades luminescentes desses materiais. Os niobatos lamelares utilizados foram o hexaniobato $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, o triniobato KNb_3O_8 e as perovskitas lamelares $\text{K}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ e $x = 0,02; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$). Esses materiais são constituídos de lamelas que apresentam cargas negativas e a região interlamelar é preenchida por íons de potássio que mantêm a neutralidade dos sistemas.

A reatividade intracristalina dos niobatos lamelares foi avaliada frente à intercalação de espécies simples como a butilamina e volumosas como o macrociclo porfirínico, o polioxocátion de alumínio e compostos orgânicos de silício. A alta densidade de carga lamelar dos niobatos lamelares dificulta a intercalação direta de espécies volumosas, o que fez com que novas rotas sintéticas fossem desenvolvidas a fim de permitir a imobilização de tais espécies na região interlamelar. As metodologias sintéticas desenvolvidas foram baseadas, principalmente, no uso de dispersões coloidais dos niobatos esfoliados que, a partir da reestruturação na presença da espécie convidada de interesse, tornou possível a intercalação de espécies volumosas.

As propriedades luminescentes dos niobatos lamelares são extremamente dependentes da estrutura do material. Os niobatos com estrutura tipo perovskita não apresentam emissão enquanto que o hexaniobato apresenta emissão apenas a 77 K e o triniobato, à temperatura ambiente. Neste estudo foram avaliadas as propriedades luminescentes dos niobatos $\text{Eu}_x\text{K}_{4-3x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{Eu}_x\text{K}_{1-3x}\text{Nb}_3\text{O}_8$ e $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (intercalado com Eu^{3+} e dopado com 1 % de Eu^{3+} ou La^{3+}). Foram observados processos de transferência de energia tanto nos niobatos intercalados com Eu^{3+} quanto nos dopados. A dopagem também provocou mudanças nas propriedades fotofísicas dos niobatos com estrutura perovskita, os quais passaram a apresentar emissão da matriz de niobato mesmo à temperatura ambiente.

Abstract

The study described in this Thesis is related to the synthesis and evaluation of some chemical properties of layered niobates with formulas $K_4Nb_6O_{17}$ (hexaniobate), KNb_3O_8 (triniobate) and $K_{1-x}Ln_xCa_{2-x}Nb_3O_{10}$ (layered perovskites - $Ln = La, Eu$ and $x = 0.02; 0.25; 0.50; 0.75$ and 1.00). These niobates are constituted of negative layers and an interlayer region filled with potassium ions that maintain the system charge neutrality.

The reactivity of these niobates was evaluated through intercalation reactions of simple species such as butylamine and bulky species such as porphyrin, aluminum polyoxocation and organosilanes. The high charge density of the niobate layer makes the direct intercalation of bulky guest species more difficult. Therefore, to overcome this situation, new synthetic routes were developed. The intercalation of bulky species was achieved by using colloidal dispersions of exfoliated niobates that, upon restaking, incorporate the guest species into the interlayer region.

The luminescent properties of the lamellar niobates are very dependent on the structure. Niobates that present a perovskite structure do not show emission even at liquid helium temperature. The hexaniobate presents emission at nitrogen liquid temperature and triniobate at both room and 77 K temperatures. In this study the luminescent properties of $Eu_xK_{4-3x}Nb_6O_{17}$, $Eu_xK_{1-3x}Nb_3O_8$ e $KCa_2Nb_3O_{10}$ (intercalated with Eu^{3+} and doped with 1 % of Eu^{3+} or La^{3+}) were evaluated. Charge transfers processes were observed in both intercalated and doped niobates with Eu^{3+} ion. The lanthanide doping also promoted changes in the photophysical properties of niobates with perovskite structure, which become to show emission of the niobate group even at room temperature.

Índice

Abreviaturas	i
Apresentação da Tese	ii
Capítulo I) A Química de Intercalação	1
1 – Introdução	1
2 – Compostos Lamelares	3
2.1 – Definições	3
2.2 – Classificação dos Sólidos Lamelares	5
2.3 – Reações de Intercalação	6
2.4 – Reações de Pilarização	7
2.5 – Esfoliação	9
3 – Niobatos Lamelares	11
Capítulo II) Objetivos e Justificativas	15
Capítulo III) Parte Experimental.....	17
1 – Reagentes.....	17
2 – Equipamentos	20
Capítulo IV) Reatividade Intracristalina dos Niobatos Lamelares	24
1 – O Hexaniobato Lamelar $K_4Nb_6O_{17}$	24
1.1 – Introdução	24
1.2 – Procedimentos Experimentais	30
1.2.1 - Síntese do $K_4Nb_6O_{17}$	31
1.2.2 - Síntese do $H_2K_2Nb_6O_{17}$	32
1.2.3 - Esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com n-butilamina	32
1.2.4 - Intercalação de TMPyP no $H_2K_2Nb_6O_{17}$	33
1.2.5 - Pilarização com $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	34
1.2.6 - Pilarização com APTES	35
1.2.7 - Pilarização pelo método template	36
1.3 – Resultados e Discussões	45
1.3.1 - $K_4Nb_6O_{17}$ e seu derivado na forma ácida	45

1.3.2 - Esfoliação do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	56
1.3.3 - Intercalação de TMPyP no $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	70
1.3.4 - Pilarização com $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	79
1.3.5 - Pilarização com APTES	89
1.3.6 - Pilarização pelo método template	100
1.4 – <i>Conclusões</i>	123
2 – O Triniobato Lamelar KNb_3O_8	126
2.1 – <i>Introdução</i>	126
2.2 – <i>Procedimentos Experimentais</i>	129
2.2.1 - Síntese do KNb_3O_8	129
2.2.2 - Síntese do HNb_3O_8	130
2.2.3 - Intercalação de TMPyP a partir do niobato esfoliado	130
2.3 – <i>Resultados e Discussões</i>	132
2.3.1 - KNb_3O_8 e seu derivado na forma ácida.....	132
2.3.2 - Intercalação de TMPyP	136
2.4 – <i>Conclusões</i>	144
3 – A Perovskita Lamelar $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$)	145
3.1 – <i>Introdução</i>	145
3.2 – <i>Procedimentos Experimentais</i>	150
3.2.1 - Síntese do $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	151
3.2.2 - Síntese dos compostos da série $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$).....	151
3.2.3 - Síntese do $\text{H}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0$ e $0,25$)	151
3.2.4 - Intercalação de TMPyP no $\text{H}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0$ e $0,25$).....	152
3.2.5 - Pilarização do $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ com APTES.....	153
3.2.6 - Pilarização do $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ com TEOS.....	154
3.3 – <i>Resultados e Discussões</i>	156
3.3.1 - $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e seu derivado na forma ácida.....	156
3.3.2 - Compostos da série $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$).....	160
3.3.3 - Intercalação de TMPyP no $\text{H}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0$ e $0,25$).....	164
3.3.4 - Pilarização do $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ com APTES.....	175
3.3.5 - Pilarização do $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ com TEOS.....	179

3.4 – Conclusões.....	184
Capítulo V) Propriedades Luminescentes dos Niobatos Lamelares.....	186
1 – Introdução.....	186
2 – Procedimentos Experimentais	189
2.1 – Troca do K^+ interlamelar por Eu^{3+} nas matrizes lamelares $K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 e $KCa_2Nb_3O_{10}$	189
2.2 – Síntese das perovskitas dopadas com La^{3+} e Eu^{3+} : $K_{0,98}La_{0,02}Ca_{1,98}Nb_3O_{10}$ e $K_{0,98}Eu_{0,02}Ca_{1,98}Nb_3O_{10}$	189
3 – Resultados e Discussões	190
3.1 – Troca do K^+ interlamelar por Eu^{3+} nas matrizes lamelares $K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 e $KCa_2Nb_3O_{10}$	190
3.2 – As perovskitas dopadas com Ln^{3+} ($Ln = La$ e Eu): $K_{0,98}Ln_{0,02}Ca_{1,98}Nb_3O_{10}$	195
4 – Conclusões.....	202
Capítulo VI) Considerações Finais	204
1 – Conclusões.....	204
2 – Perspectivas Futuras	206
Referências Bibliográficas	208

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de estruturas com poros de diferentes dimensionalidades.....	1
Figura 2 - Esquema de uma estrutura lamelar com os respectivos parâmetros que a define.	4
Figura 3 - Esquema do processo de pilarização usando um polioxocátion de alumínio.....	7
Figura 4 - Efeito da densidade de carga lamelar e da carga da espécie convidada na organização estrutural do material.	8
Figura 5 - Esquemas ilustrando a seletividade e a especificidade obtidas com o uso de sólidos lamelares utilizados como catalisadores heterogêneos.	8
Figura 6 - Esquemas das cadeias (a) dupla do tipo ReO_3 , (b) de rutilo e (c) perovskita.....	12
Figura 7 - Diagrama de fase do sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$	13
Figura 8 - Difratogramas dos óxidos de nióbio fornecidos pela CBMM.	20
Figura 9 - Esquema da estrutura proposta para o niobato $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	25
Figura 10 - Difratogramas do (a) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e (b) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	46
Figura 11 - Ampliação da região ao redor do pico de difração 040 das fases (a) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$	48
Figura 12 - Esquema da célula unitária do niobato protônico interestratificado.....	49
Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ registradas com diferentes ampliações: (a) aumento de aproximadamente 1.500x e (b) 10.000x.	49
Figura 14 - Curvas TG e DTG do (a) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e (b) do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	51
Figura 15 - Difratogramas dos sólidos obtidos após calcinar o $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ a (a) 450°C , (b) 600°C e (c) 1000°C por 4 horas.	54
Figura 16 - Espectros vibracionais Raman do (a) $\text{H}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ e (b) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (linha cheia) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (linha pontilhada) registrados usando o laser 632,8 nm.	56
Figura 17 - Difratograma do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com butilamina (frações de sólidos que permaneceram depositados após formação das dispersões de partículas esfoliadas). O * identifica a repetição da região II preenchida por K^+ ; o + identifica uma fase contendo a amina intercalada paralelamente às lamelas; os quadrados identificam a fase X, amina intercalada como uma monocamada perpendicular às lamelas; os círculos identificam a fase Y, amina intercalada em bicamadas perpendiculares às lamelas.	58
Figura 18 - Esquema do arranjo interlamelar da butilamina nas fases X e Y.	60

Figura 19 - Espectros eletrônicos de absorção das dispersões de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ esfoliado obtidas utilizando diferentes razões molares de butilamina. Para efeito de comparação foram colocados os espectros registrados do hexaniobato sólido na fase potássica e de uma suspensão do hexaniobato protônico não esfoliado.	61
Figura 20 - Difratoograma do sólido isolado da dispersão formada após reação com butilamina na razão molar igual 0,5.	62
Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV do sólido que foi isolado da dispersão após a reação de esfoliação com butilamina registradas em diferentes ampliações: (a) aumento de aproximadamente 1.500x e (b) aumento de aproximadamente 50.000x.	63
Figura 22 - Curvas TG das frações de sólidos que ficaram depositados após a reação de esfoliação com a butilamina.	64
Figura 23 - Gráfico da perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura e da quantidade de niobato esfoliado em função da razão molar amina/ H^+ -niobato utilizada.	65
Figura 24 - Curvas TG da fração de sólido depositado e isolado da dispersão após a reação com butilamina na razão molar de 0,5.	68
Figura 25 - Esquema proposto para o processo de esfoliação.	69
Figura 26 - Difratoograma do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com a TMPyP, obtido pela reestruturação das lamelas esfoliadas.	72
Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV do $\text{TMPyP}_{0,35}\text{H}_{0,60}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ registradas com diferentes ampliações: (a) aumento de aproximadamente 1.500x e (b) aumento de aproximadamente 50.000x.	72
Figura 28 - Curvas TG do (a) $\text{TMPyP}\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e (b) $\text{TMPyP}_{0,35}\text{H}_{0,60}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	74
Figura 29 - (a) Espectro eletrônico de absorção da suspensão de $\text{TMPyP}_{0,35}\text{H}_{0,60}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e (b) espectro de emissão registrado à temperatura ambiente com a excitação em 430 nm.	77
Figura 30- Espectros Raman ressonante do $\text{TMPyP}_{0,35}\text{H}_{0,60}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ registrados usando o laser 457,9 nm.	79
Figura 31 - Representação da estrutura do $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	80
Figura 32 - Difratoogramas do (a) o $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com o Al_{13}^{7+} e (b) do material obtido após calcinação a 300°C por 4 horas para formação dos pilares.	81
Figura 33 - (a) Curva TG e DTG do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com Al_{13}^{7+} (proporção estequiométrica) e (b) curva DTA.	83

Figura 34 - (a) Curva TG e DTG do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com Al_{13}^{7+} (excesso do polioxocátion) e (b) curva DTA.....	84
Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (Al_{13}^{7+} em proporções estequiométricas calcinado a 300°C) registradas com diferentes detectores: (a) elétrons secundários (morfologia) e (b) elétrons retroespalhados (composição).....	88
Figura 36 - Difratomogramas do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (a) intercalado com butilamina, (b) co-intercalado com butilamina e APTES e (c) material obtido após calcinação a 550°C por 4 horas.	90
Figura 37 - Difratomogramas do (a) $\text{APTES}_x\text{H}_{2-x}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ obtido pela reestruturação das lamelas esfoliadas e (b) do material obtido após calcinação a 500°C por 4 horas...	92
Figura 38 - Curvas TG e DTG do (a) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pré-intercalado com butilamina e (b) após intercalação do APTES.	94
Figura 39 - Curvas TG, DTG e DTA do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com APTES obtido a partir da reestruturação do hexaniobato esfoliado.	97
Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV do material obtido após calcinação do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com CTMA (precursor esfoliado) registradas com diferentes detectores: (a) elétrons secundários (morfologia) e (b) elétrons retroespalhados (composição).	99
Figura 41 - Esquema do processo de pilarização pelo método do template.....	100
Figura 42 - Difrátograma do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com CTMA em cuja síntese foi utilizado (a) autoclave, (b) niobato esfoliado e (c) refluxo.....	102
Figura 43 - Curvas TG do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ intercalado com CTMA utilizando diferentes métodos e o DTA do material cuja síntese foi feita em autoclave.	103
Figura 44 - Difratomogramas do (a) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ co-intercalado com CTMA:HEX:TEOS e (b) dos materiais obtidos após calcinação a 550°C por 3 horas.....	105
Figura 45 - Esquema de um arranjo estrutural tipo castelo de cartas antes e após a calcinação.	106
Figura 46 - TG e DTA do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ co-intercalado com CTMA:HEX:TEOS.	107
Figura 47 - Difratomogramas do (a) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ co-intercalado com CTMA:OCT:TEOS e (b) do material obtido após calcinação a 500°C por 4 horas.	109
Figura 48 - Curva TG e DTG do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ co-intercalado com CTMA:OCT:TEOS, sintetizado usando refluxo.	110

Figura 49 - Difratoogramas do (a) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ co-intercalado com CTMA:OCT:TEOS (síntese na autoclave) e (b) do material obtido após calcinação a 500°C por 4 horas.	111
Figura 50 - Curva TG do (a) $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ co-intercalado com CTMA:OCT:TEOS (sintetizado usando a autoclave) e (b) precursor intercalado com CTMA (intercalação direta no niobato pré-intercalado com butilamina).	113
Figura 51 - Difratoogramas do material obtido (a) após a intercalação da mistura template a partir do niobato esfoliado e (b) após calcinação a 500°C por 4 horas.	115
Figura 52 - Curvas TG e DTA do material intercalado com a mistura template (CTMA:OCT:TEOS) obtido a partir do niobato esfoliado.	116
Figura 53 - Difratoograma do $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_x\text{H}_{2-x}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ obtido por meio da intercalação direta na autoclave.	118
Figura 54 - Curvas TG e o DTA do $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_x\text{H}_{2-x}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e as curvas TG dos respectivos derivados co-intercalados com TEOS e CTMA. A curva referente ao material descrito por $\text{SiO}_2/\text{TEOS:OCT}$ foi registrada após suspender o sólido em água para promover a hidrólise do TEOS.	119
Figura 55 - Difratoogramas do $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ obtido após calcinação a 500°C do niobato co-intercalado com (a) TEOS:OCT e (b) TEOS:CTMA:OCT.	121
Figura 56 - Esquema da estrutura proposta para o KNb_3O_8	126
Figura 57 - Difratoogramas do (a) KNb_3O_8 e (b) $\text{H}\text{Nb}_3\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$	132
Figura 58 - Micrografias obtidas por MEV do KNb_3O_8 registradas em diferentes ampliações (a) 1.500x e (b) 30.000x.	133
Figura 59 - Curva TG e DTG do $\text{H}\text{Nb}_3\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$	134
Figura 60 - Espectro vibracional Raman do (a) $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ e (b) KNb_3O_8 registrados usando o laser 632,8 nm.	135
Figura 61 - Difratoograma do $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_x\text{H}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$	137
Figura 62 - Curva TG e DTG do $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_x\text{H}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$	138
Figura 63 - Difratoograma do $\text{TMPyP}_x\text{H}_{1-4x}\text{Nb}_3\text{O}_8$	140
Figura 64 - Curva TG e DTG do $\text{TMPyP}_{0,14}\text{H}_{0,40}\text{Nb}_3\text{O}_8$	141
Figura 65 - Micrografias obtidas por MEV do $\text{TMPyP}_{0,14}\text{H}_{0,40}\text{Nb}_3\text{O}_8$ registradas em diferentes ampliações (a) aproximadamente 1500x e (b) 50.000x.	142
Figura 66 - Espectros eletrônicos de absorção e de emissão do $\text{TMPyP}_{0,14}\text{H}_{0,40}\text{Nb}_3\text{O}_8$	143
Figura 67 - Espectros Raman do (a) TMPyPCl_4 e (b) $\text{TMPyP}_{0,14}\text{H}_{0,40}\text{Nb}_3\text{O}_8$ registrados usando o laser 457,9 nm.	144

Figura 68 - Esquema da estrutura proposta para o $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	146
Figura 69 - Difractogramas do (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (b) $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	157
Figura 70 - Curvas TG e DTG do $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	158
Figura 71 - Micrografias obtidas por MEV do $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ em diferentes ampliações: (a) 10.000x e (b) 50.000x.	159
Figura 72 - Espectro vibracional Raman do (a) $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ e (b) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ registrados usando o laser 632,8 nm.	160
Figura 73 - Difractogramas dos compostos da série $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$). Os asteriscos identificam a fase $\text{K}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	161
Figura 74 - Micrografias obtidas por MEV dos compostos da série $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$).	162
Figura 75 - Difractograma do $\text{H}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	163
Figura 76 - Curvas TG e DTG do $\text{H}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	164
Figura 77 - Difractogramas do $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (a) intercalado com butilamina e (b) intercalado com TMPyP.	166
Figura 78 - Esquema do deslocamentos dos planos lamelares no niobato com estrutura tipo perovskita que promove a mudança do sistema cristalino de tetragonal para ortorrômbico.....	167
Figura 79 - Curvas TG e DTG do (a) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_x\text{H}_{1-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (b) $\text{TMPyP}_x\text{H}_{1-4x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	169
Figura 80 - Difractogramas do (a) $\text{H}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ intercalado com butilamina (linha cheia - sólido depositado; linha pontilhada - sólido isolado da suspensão) e (b) do $\text{H}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ intercalado com TMPyP.	171
Figura 81 - Curvas TG e DTG do (a) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_x\text{H}_{0,75-x}\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (sólido depositado) e (b) $\text{TMPyP}_x\text{H}_{0,75-4x}\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	173
Figura 82 - Micrografias obtidas por MEV com diferentes ampliações do (a) $\text{TMPyP}_x\text{H}_{1-4x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (b) $\text{TMPyP}_x\text{H}_{0,75-4x}\text{La}_{0,25}\text{Ca}_{1,75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	174
Figura 83 - Espectros eletrônicos de absorção do niobato com estrutura tipo perovskita (espectro do sólido) e das suspensões dos compósitos intercalados com a TMPyP.	175
Figura 84 - Difractogramas do (a) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\cdot\text{APTES})_x\text{H}_{1-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (b) do material obtido após calcinação a 500°C por 4 horas.....	176
Figura 85 - Difractograma da fase $\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}$	177

Figura 86 - Esquema do processo de desidratação do $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ com a respectiva formação de $\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}$.	178
Figura 87 - Curvas TG e DTG do $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3:\text{APTES})_x\text{H}_{1-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.	179
Figura 88 - Difratoograma do $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_x\text{H}_{1-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.	180
Figura 89 - Curvas TG do $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_x\text{H}_{1-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e os respectivos derivados sintéticos.	181
Figura 90 - Difratoogramas dos materiais obtidos após calcinação a 500°C do (a) $\text{TEOS}:\text{OCT}-\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (b) $\text{TEOS}:\text{CTMA}:\text{OCT}-\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.	183
Figura 91 - Difratoograma do $\text{Eu}_{0,53}\text{K}_{2,41}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ comparado ao da fase potássica.	191
Figura 92 - Espectros de emissão dos niobatos intercalados com Eu^{3+} registrados a 77 K ($\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$).	192
Figura 93 - Espectros de excitação dos niobatos intercalados com Eu^{3+} registrados a 77 K ($\lambda_{\text{em.}} = 612 \text{ nm}$).	193
Figura 94 - (a) Espectro de excitação do KNb_3O_8 (linha cheia) e do $\text{Eu}_{0,07}\text{K}_{0,79}\text{Nb}_3\text{O}_8$ registrado à temperatura ambiente $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$. (b) Espectro de emissão do KNb_3O_8 (linha cheia) e do $\text{Eu}_{0,07}\text{K}_{0,79}\text{Nb}_3\text{O}_8$ registrados à temperatura ambiente $\lambda_{\text{exc.}} = 315 \text{ nm}$. (c) Espectro de excitação do KNb_3O_8 (linha cheia) e do $\text{Eu}_{0,07}\text{K}_{0,79}\text{Nb}_3\text{O}_8$ registrados a 77 K, $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$. (d) Espectro de emissão do KNb_3O_8 (linha cheia) e do $\text{Eu}_{0,07}\text{K}_{0,79}\text{Nb}_3\text{O}_8$ registrados a 77 K, $\lambda_{\text{exc.}} = 315 \text{ nm}$...	194
Figura 95 - Difratoogramas das perovskitas lamelares dopadas com íons lantanídeo.	195
Figura 96 - Micrografias obtidas por MEV do (a) $\text{K}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (b) $\text{K}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (elétrons retroespalhados).	196
Figura 97 - Espectros de emissão registrados à temperatura ambiente do $\text{K}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e $\text{K}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$).	197
Figura 98 - Espectros excitação registrados à temperatura ambiente do (a) $\text{K}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (b) $\text{K}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\lambda_{\text{em.}} = 480 \text{ nm}$). Espectros eletrônicos de absorção do (c) $\text{K}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, (d) $\text{K}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ e (e) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.	199
Figura 99 - Espectro de emissão do $\text{K}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, registrado a 77 K ($\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$ - absorção do lantanídeo).	200
Figura 100 - Espectro de excitação do $\text{K}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Ca}_{1,98}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\lambda_{\text{em.}} = 614 \text{ nm}$).	202

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Fórmulas, abreviações e procedência dos reagentes utilizados	17
Tabela 2 - Composição química dos óxidos de nióbio fornecidos pela CBMM.....	19
Tabela 3 - Resumo dos estudos sobre pilarização do $K_4Nb_6O_{17}$	30
Tabela 4 - Composição química do $Al_2O_3-H_2K_2Nb_6O_{17}$ determinada por EDS.	89
Tabela 5 - Composição química do $SiO_2-H_2K_2Nb_6O_{17}$ determinada por EDS.	99
Tabela 6 - Comparação entre os resultados da TG e análise elementar.	104
Tabela 7 - Resumo dos estudos sobre pilarização do KNb_3O_8	128
Tabela 8 - Resumo dos estudos sobre a pilarização de niobatos pertencentes a série das perovskitas lamelares.	149
Tabela 9 - Perdas de massa referente à presença de matéria orgânica intercalada dos vários intermediários sintéticos do processo de pilarização do $HCa_2Nb_3O_{10}$	181
Tabela 10 - Composição química do $K_{0,98}Eu_{0,02}Ca_{1,98}Nb_3O_{10}$ obtida através do EDS.....	197

Abreviaturas

Al_{13}^{7+}	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ - íon de Keggin
APTES	3-Trietoxi-silil-propilamina
BUTIL	n-Butilamina
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CTMA	Cetil-trimetilamônio
Curva TG	Curva termogravimétrica
Curva DTG	Curva referente à 1ª derivada da curva termogravimétrica
DRX	Difratometria de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Análise diferencial termogravimétrica (1ª derivada da curva TG)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EtOH	Etanol
HEXIL	n-Hexilamina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OCTIL	n-Octilamina
TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamônio
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Análise termogravimétrica
TMPyP	Tetrametilpiridilporfirina
TCLM	Transferência de carga ligante-metal
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
$\lambda_{\text{em.}}$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{\text{exc.}}$	Comprimento de onda de excitação

Apresentação da Tese

O estudo apresentado nesta Tese diz respeito à química dos niobatos lamelares e aborda a síntese e a avaliação de algumas propriedades físicas e químicas desses materiais. Os niobatos lamelares são compostos ainda muito pouco estudados. Na última década foram publicados algo em torno de 100 trabalhos (*fonte: Web of Science - <http://isi0.isiknowledge.com/portal.cgi> - levantamento feito no período de 1992 a 2002 usando como critério de busca as palavras *layered* e *niobate**) o que pode ser considerado pouco quando comparado a outros sistemas lamelares como argilas e hidróxidos duplos lamelares. Devido ao pouco conhecimento a respeito desses materiais, decidiu-se por um projeto de pesquisa que envolvesse um estudo exploratório de várias matrizes lamelares contemplando aspectos referentes à síntese, reatividade intracristalina e propriedades luminescentes dessa classe de materiais. O intuito dessa abordagem ampla é de gerar informações suficientes para estudos posteriores em temas mais específicos dentro da química dos niobatos lamelares.

Tendo em vista a diversidade de niobatos lamelares estudados e os diferentes enfoques dos estudos envolvidos, optou-se por dividir esta Tese em seis capítulos visando facilitar a leitura da mesma.

O capítulo I traz uma introdução geral sobre a nomenclatura e a química dos compostos lamelares em geral e uma breve introdução sobre os niobatos lamelares.

O capítulo II relaciona os objetivos e justificativas deste trabalho

O capítulo III apresenta uma relação dos reagentes utilizados e a descrição dos equipamentos empregados nas caracterizações dos materiais sintetizados. Os procedimentos sintéticos envolvidos na obtenção e modificação das fases de niobatos lamelares serão apresentados ao longo do capítulo IV.

O capítulo IV descreve a parte do estudo referente à síntese e reatividade intracristalina dos niobatos lamelares de fórmulas $K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 e $K_{1-x}La_xCa_{2-x}Nb_3O_{10}$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$). No que diz respeito à reatividade intracristalina desses niobatos, foram exploradas reações de esfoliação, intercalação e pilarização. Este capítulo foi dividido em subitens que descrevem cada matriz lamelar estudada em separado, subdivididos em introdução, parte experimental (descrição das metodologias sintéticas), resultados e discussões e uma breve conclusão.

O capítulo V descreve a parte do estudo referente à avaliação das propriedades luminescentes dos niobatos lamelares $K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 e $KCa_2Nb_3O_{10}$, os quais foram submetidos à troca iônica e dos niobatos com estrutura tipo perovskita que foram dopados com íons lantanídeos por meio da substituição isomórfica de parte dos íons de Ca^{2+} . Este capítulo foi subdividido em: introdução às propriedades luminescentes dos niobatos lamelares, procedimentos experimentais empregados, resultados e discussões e conclusão.

O capítulo VI traz um item de conclusão geral sobre os resultados obtidos no qual faz-se uma comparação entre as propriedades das diversas matrizes lamelares estudadas, além de um item tratando das perspectivas para estudos futuros envolvendo temas específicos que podem ser desenvolvidos a partir dos resultados apresentados nesta Tese.

E por último, um item de referências bibliográficas com a relação de todos os artigos utilizados na elaboração do estudo descrito nesta Tese.

A ordem na qual os dados encontram-se apresentados não reflete a ordem cronológica na qual foi desenvolvido o estudo. Por exemplo, a parte referente aos estudos sobre pilarização e esfoliação só foram possíveis após a realização do estudo sobre a intercalação de porfirina. Da mesma forma, o estudo referente à estabilidade térmica do hexaniobato protônico só foi realizado após os estudos sobre pilarização pois esse item foi de crucial importância na explicação dos resultados referentes à pilarização.

Capítulo I) A Química de Intercalação

1 – Introdução

Atualmente, é observado um grande interesse nos chamados compostos de inclusão e intercalação. Esses compostos apresentam poros (ou cavidades) na estrutura que podem abrigar espécies de diferentes naturezas tais como íons, moléculas orgânicas e inorgânicas, entre outras. Novos materiais nanoestruturadosⁱ com uma vasta gama de aplicações tecnológicas podem ser obtidos pelo confinamento de moléculas hóspedes nesses poros. A forma pela qual os poros encontram-se dispostos na estrutura do material pode conferir diferentes dimensionalidades às cavidades formadas, conforme os esquemas mostrados na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática de estruturas com poros de diferentes dimensionalidades [1].

Considerando a dimensionalidade e a natureza dos poros na estrutura, esses compostos podem ser divididos em duas classes principais [2]. A primeira compreende os compostos que apresentam estrutura com poros rígidos nos quais a inserção de espécies convidadas é limitada pelo diâmetro dos mesmos. Nessa categoria inserem-se as peneiras moleculares como os

ⁱ Um material nanoestruturado é aquele obtido por métodos que permitem o controle de sua estrutura no nível de nanoescala (1-100 nm). Geralmente, a síntese é idealizada a partir de uma abordagem chamada de “bottom-up” pela qual a estrutura é gerada a partir de unidades de montagem (“building blocks”) que apresentem, por exemplo, propriedades de auto-organização.

sistemas zeolíticos e mesoestruturasⁱⁱ de sílica e metais de transição. A segunda classe é formada por compostos bidimensionalmente organizados, nos quais as dimensões dos poros podem adaptar-se às dimensões das espécies convidadas, ou seja, a estrutura apresenta poros flexíveis. Essa categoria engloba os chamados *compostos lamelares*.

A crescente quantidade de estruturas hospedeiras conhecidas e o grande número de espécies convidadas que podem ser combinadas a essas estruturas, oferecem uma grande versatilidade tanto em termos de estratégias de síntese quanto de aplicações desses sistemas nano-organizados [2].

A interação que se estabelece entre hóspede e hospedeiro pode alterar significativamente as propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas de uma ou de ambas as partes. Por exemplo, a intercalação de metais alcalinos na grafite causa um aumento na condutividade eletrônica da matriz em razão da transferência de elétrons da espécie hospedeira para a banda de condução da grafite [3]. A polimerização *in situ* de moléculas orgânicas no ambiente restrito das estruturas hospedeiras provoca um alto grau de organização das cadeias poliméricas melhorando as propriedades mecânicas desses materiais [4].

Uma abordagem interessante para esses materiais porosos consiste na utilização das cavidades da estrutura como microreatores e na obtenção de materiais modelos que mimetizam sistemas enzimáticos naturais [5]. Esses materiais combinados a complexos metálicos de porfirinas, ftalocianinas e bases de Schiff vêm sendo avaliados como catalisadores em processos oxidativos [6]. Segundo esse enfoque, a matriz hospedeira atua como a estrutura da enzima, gerando o arranjo adequado dos centros ativos, direcionando o substrato a esses centros e conferindo propriedades como seletividade, especificidade e

ⁱⁱ As mesoestruturas são geradas pela hidrólise e condensação de precursores inorgânicos ao redor de moldes orgânicos, geralmente micelas de surfactantes. A posterior remoção desses moldes origina uma estrutura inorgânica com poros de tamanhos compatíveis com o diâmetro do molde usado.

reconhecimento molecular. A transformação de um catalisador homogêneo em heterogêneo é também um tópico importante da chamada “*Química Verde*” [7], pois permite a fácil separação do mesmo do meio reacional para posterior reutilização, além de promover uma maior seletividade e especificidade evitando a formação de subprodutos.

2 – Compostos Lamelares

2.1 – Definições

Os compostos lamelares são materiais cristalinos, com estrutura de poros bidimensionais, formado pelo empilhamento de várias camadas (ou lamelas) ao longo de um dos eixos cristalográficos. As lamelas são formadas por átomos que interagem entre si através de ligações químicas, enquanto que a interação entre átomos de lamelas adjacentes se dá por forças físicas como, por exemplo, forças de van der Waals [8]. Uma única camada pode ser chamada de lamela, folha ou placa [8,9]. O empilhamento dessas camadas definem uma região entre as unidades empilhadas denominada de *região interlamelar*. A distância entre os baricentros de duas lamelas adjacentes é chamada de *distância interlamelar* ou *espaçamento basal*. Quando a espessura da lamela é subtraída do espaçamento basal, obtém-se uma distância chamada de *altura da galeria* [9]. A Figura 2 mostra um esquema da estrutura de um material lamelar com as respectivas definições dos parâmetros que descrevem a estrutura.

Um outro parâmetro importante a ser definido é a área superficial do sólido lamelar. Esse parâmetro pode ser entendido como sendo a área referente a 1 g do material considerando-o como uma única lamela.

Figura 2 - Esquema de uma estrutura lamelar com os respectivos parâmetros que a define.

Em estruturas nas quais as lamelas são eletricamente neutras, como a grafite e o FeOCl, a região interlamelar está vazia e os planos das camadas adjacentes interagem entre si através de forças fracas do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Grande parte dos sólidos lamelares apresenta as lamelas com cargas fixas, nos quais a eletroneutralidade é mantida por íons que ocupam a região interlamelar e possuem cargas opostas as das lamelas. Nesses casos um novo parâmetro pode ser definido, a *densidade de carga lamelar*, que pode ser entendida como o número de cargas positivas ou negativas por unidade de área da superfície lamelar.

Os sólidos lamelares que despertam mais interesse são aqueles que apresentam *reatividade intracristalina*, ou seja, têm a propriedade de fixar moléculas neutras ou carregadas, de origem inorgânica ou orgânica, na região interlamelar mantendo a sua integridade estrutural [10]. Essa classe de compostos pode oferecer uma série de vantagens comparada a outros compostos porosos como baixo custo, diversidade de métodos de preparação, fácil modificação através de reações de intercalação e pilarização que ocorrem a temperatura e pressão ambientes (*soft chemistry*)ⁱⁱⁱ, estabilidade térmica e química, entre outras.

ⁱⁱⁱ Metodologia sintética que emprega condições brandas de síntese muito utilizada na obtenção de materiais metaestáveis.

2.2 – Classificação dos Sólidos Lamelares

Um sistema lamelar pode ser classificado de três maneiras diferentes, dependendo do parâmetro que está sendo avaliado [9]. A forma mais simples de se classificar um material lamelar seria em função da natureza orgânica ou inorgânica do material porém, essa forma de classificação não é a mais adequada pois são conhecidos inúmeros sólidos lamelares híbridos que apresentam estrutura formada por uma parte inorgânica e outra orgânica.

A segunda maneira de classificação dos sólidos lamelares leva em conta a presença ou não de lamelas carregadas. Utilizando esse parâmetro para a classificação, os sólidos lamelares podem ser divididos em dois grandes grupos: os que possuem carga elétrica lamelar e os neutros. Os compostos que apresentam cargas nas lamelas podem ser subdivididos em duas classes: os que apresentam carga lamelar positiva e os que tem carga negativa. Nos sólidos lamelares nos quais a carga lamelar é positiva, a região interlamelar encontra-se preenchida por ânions que mantêm a eletroneutralidade; esses materiais são também chamados de *sólidos lamelares aniônicos*. Da mesma forma, os que apresentam lamelas negativas, têm cátions na região interlamelar e são chamados de *sólidos lamelares catiônicos*. No caso dos sólidos lamelares neutros, estes podem ser subdivididos em condutores e isolantes. Essa distinção é feita em razão dos sólidos condutores apresentarem a possibilidade de ganhar elétrons da espécie convidada no processo de intercalação originando, assim, cargas lamelares. Essa forma de classificação é a que vem sendo mais utilizada pois pode ser aplicada à maioria dos sólidos lamelares.

A terceira forma de classificação dos sólidos lamelares é em função da espessura das lamelas que o constituem. Segundo essa classificação, esses materiais seriam divididos em três classes: a classe I que engloba os sólidos cujas lamelas são formadas por monocamadas atômicas, como a grafite; a classe II que engloba os sólidos que apresentam as lamelas compostas de camadas com poucos átomos de espessura, como o FeOCl; a classe III que

engloba os sólidos formados por lamelas compostas de várias camadas de átomos, como as argilas.

2.3 – Reações de Intercalação

A reação de intercalação é definida como sendo a inserção reversível de uma espécie convidada na região interlamelar de um sólido lamelar. Essa reação deve ser *topotática*, ou seja, a estrutura lamelar deve ser mantida no processo de intercalação ou desintercalação da espécie convidada [9]. O que difere uma reação de intercalação de uma inclusão é que no primeiro caso, a reação gera mudanças estruturais que podem ser identificadas por meio da difratometria de raios-X.

A intercalação da espécie convidada pode ocorrer por diferentes tipos de reações dependendo da natureza da matriz lamelar e do tipo de interação que pode ser estabelecida entre hospedeiro e convidado. Nas matrizes que apresentam carga lamelar, a troca iônica é o processo mais utilizado. Reações do tipo ácido-base também podem ser utilizadas na intercalação dependendo do tipo de matriz hospedeira e da molécula hóspede. Esses sítios ácidos/básicos podem ter origem na própria composição da estrutura lamelar ou podem ser gerados através de troca iônica, por exemplo, trocando o cátion interlamelar por prótons. Nesse caso, a espécie convidada deve possuir grupos protonáveis a exemplo das aminas.

Nas matrizes neutras condutoras, podem ser empregadas reações de eletrointercalação, pela qual são geradas cargas nas lamelas a partir da oxidação ou redução de um componente da estrutura lamelar. Neste caso, o sólido lamelar deve ser adsorvido em um eletrodo e a solução deve conter os contra-íons (espécie convidada de interesse) que irão neutralizar as cargas lamelares geradas. Nos sólidos lamelares condutores pode ser utilizada também uma reação de oxi-redução pela qual, geralmente, a matriz lamelar recebe elétrons da espécie convidada e a carga lamelar gerada é neutralizada pela própria espécie doadora dos elétrons.

Já no caso de sólidos lamelares neutros não condutores, a intercalação da espécie convidada geralmente ocorre por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo.

2.4 – Reações de Pilarização

Nos últimos anos, observa-se na literatura o uso crescente de reações de intercalação com o intuito de se sintetizar sólidos lamelares *pilarizados*. A pilarização é um processo pelo qual um sólido lamelar é transformado em um material que apresenta micro e/ou mesoporos, não existentes anteriormente e cuja estrutura gerada, é térmicamente estável [8]. No processo de pilarização utiliza-se espécies precursoras dos pilares, geralmente polioxocátions metálicos ou compostos orgânicos de silício que, após intercaladas e submetidas à calcinação, transformam-se nos respectivos óxidos. Essas partículas de óxido formadas na região interlamelar propiciam o aumento do espaçamento basal e atuam como pilares que evitam o colapso da estrutura lamelar. A Figura 3 apresenta um esquema simplificado do processo de pilarização de um sólido lamelar.

Figura 3 - Esquema do processo de pilarização usando um polioxocátion de alumínio.

Para um sólido lamelar ser considerado como pilarizado, esse deve obedecer a dois critérios importantes. Primeiro, as espécies na região interlamelar devem ser suficientemente volumosas para prevenir o colapso das galerias após a desidratação/calcinação. Segundo, os pilares devem estar lateralmente espaçados de forma que permitam o acesso aos poros

formados entre os pilares de moléculas que tenham pelo menos o tamanho da molécula de nitrogênio [8].

A combinação da carga da espécie a ser intercalada com matrizes de diferentes densidades de cargas lamelares permite variar o espaçamento lateral entre os pilares de modo que se torna possível modular o tamanho dos poros formados fazendo com que se possa controlar o acesso de moléculas de diferentes tamanhos a essa região. A Figura 4 mostra um esquema da influência da densidade de carga lamelar e da carga da espécie convidada no arranjo interlamelar. A organização estrutural é uma característica importante para algumas aplicações industriais, principalmente na área de catálise heterogênea e separação, pois confere seletividade e especificidade ao material pilarizado, conforme esquemas mostrados na Figura 5.

Figura 4 - Efeito da densidade de carga lamelar e da carga da espécie convidada na organização estrutural do material.

Figura 5 - Esquemas ilustrando a seletividade e a especificidade obtidas com o uso de sólidos lamelares utilizados como catalisadores heterogêneos.

A classe de sólidos lamelares mais explorada em estudos de pilarização é a das argilas do grupo das esmectitas [11]. Os principais fatores que contribuem para a formação das argilas pilarizadas são a baixa densidade de carga das lamelas e o alto grau de intumescimento da região interlamelar. Na maioria dos casos, tais fatores possibilitam a intercalação direta do agente pilarizante, gerando materiais que apresentam pilares com espaçamento lateral satisfatório e formação de microporos após calcinação.

Por outro lado, em sistemas lamelares que apresentam camadas com alta densidade de carga e baixo grau de intumescimento, a intercalação direta do agente pilarizante geralmente não é viável. Nesses casos, é necessária a utilização de uma espécie convidada que atue como um expansor lamelar e que permita a posterior substituição através da troca iônica com o agente pilarizante [12].

Uma outra estratégia de síntese que vem sendo empregada com sucesso para a intercalação de espécies volumosas é baseada no uso de dispersões coloidais de partículas esfoliadas, conforme será discutido no tópico seguinte.

2.5 – Esfoliação

Novos materiais obtidos pela intercalação de espécies volumosas podem ser sintetizados através da reestruturação das lamelas esfoliadas na presença da espécie convidada de interesse [13]. Essa metodologia pode ser também utilizada na obtenção de materiais com áreas superficiais elevadas e na confecção de filmes finos.

O processo de esfoliação pode ser descrito sucintamente como o aumento gradativo da distância entre lamelas adjacentes até uma situação limite na qual não apresentam mais interação entre si, separando-se do cristal. A esfoliação de compostos lamelares pode ser realizada por três métodos diferentes [13]: esfoliação química, modificação estrutural (pré-intercalação de agentes expansores ou alterações na superfície lamelar) e por rotas mecânicas.

O método a ser empregado depende da natureza e, principalmente, da densidade de carga lamelar do sistema em questão.

Nos compostos que apresentam baixa densidade de carga lamelar, a esfoliação pode ocorrer espontaneamente através do processo chamado de esfoliação química, utilizando-se uma combinação de cátions interlamelares e solventes apropriados [14]. Já em compostos que apresentam alta densidade de carga lamelar, a esfoliação química torna-se difícil, sendo necessário introduzir algumas modificações estruturais, como a pré-intercalação de um agente expensor, com a finalidade de facilitar a entrada de solvente e reduzir a atração eletrostática entre a lamela e o íon interlamelar. Uma outra opção, dependendo da natureza do sistema lamelar, é diminuir a densidade de carga lamelar por meio da oxidação ou redução de um componente da estrutura lamelar.

Já os métodos mecânicos baseiam-se na diminuição gradativa do tamanho das partículas pelo uso de ultra-som de alta intensidade ou mesmo moagem e são mais indicados para compostos lamelares neutros.

O processo de formação de uma dispersão de partículas lamelares esfoliadas por meio de métodos químicos é um tanto quanto complexo e envolve basicamente três estágios [15]: (1) umidecimento do sólido, (2) quebra dos agregados e separação das lamelas e (3) estabilização da dispersão. Esses três estágios podem ocorrer tanto em etapas simultâneas quanto consecutivas, sendo que cada um dos estágios pode ser formado por vários processos operando simultaneamente.

No primeiro estágio, o ar presente nas superfícies e poros é deslocado através de processos de interação entre superfícies como imersão, adesão e capilaridade. O segundo estágio consiste na quebra de aglomerados e na separação das lamelas do cristal, ou seja, a esfoliação propriamente dita. Nesse estágio, parte dos íons interlamelares que mantêm a eletroneutralidade do sistema migram para a solução em razão de efeitos osmóticos que fazem

com que ocorra a entrada de solvente na região interlamelar. A repulsão entre as cargas lamelares que perderam o contra - íon gera o afastamento das lamelas e, consequentemente, a entrada de solvente até a situação limite na qual as lamelas não têm nenhuma interação entre si e se separam do cristal. Esse processo também é conhecido como “*inchamento osmótico*”. O terceiro estágio é descrito pela estabilização da dispersão coloidal e depende do balanço das forças de repulsão e atração entre as partículas. As forças de atração têm origem em interações entre dipolos, dipolos induzidos, ou seja, forças fracas do tipo van der Waals. As forças de repulsão têm origem na dupla camada elétrica formada ao redor das partículas lamelares carregadas. A adição de eletrólito à dispersão modifica o potencial da superfície da partícula em razão da adsorção de íons com cargas opostas as da superfície; com isso as partículas dispersas se aproximam até aglutinarem e flocularem. Da mesma forma, a adição de certa quantidade de surfactante pode estabilizar a dispersão pela adsorção dessas moléculas na superfície das partículas, impedindo que as mesmas se aproximem muito e aglutinem.

A utilização de lamelas esfoliadas amplia as possibilidades de aplicações dos sólidos lamelares. Através da reestruturação das lamelas esfoliadas na presença da espécie convidada ou da deposição controlada dessas partículas sobre um substrato é possível obter nanoestruturas organizadas, filmes finos, materiais com alta área superficial, além de proporcionar a intercalação de espécies volumosas cujo processo de intercalação é inviável através dos métodos tradicionais [13].

3 – *Niobatos Lamelares*

O nióbio é um metal de transição do grupo VB, cuja configuração eletrônica é $[\text{Kr}]4d^45s^1$. Podendo assumir vários estados de oxidação, o mais estável e comum é o Nb(V). A alta carga e o pequeno tamanho (0,69 Å) faz com que o Nb(V) em meio aquoso sofra hidrólise, dando origem a estruturas condensadas do óxido hidratado. Na forma de óxido, o

cátion Nb(V) geralmente ocupa sítios octaédricos; niobatos tetraédricos são mais difíceis de serem encontrados e um dos poucos exemplos conhecidos é o ANbO_4 ($A = \text{Y, Yb, Sm e La}$) [16]. Essa classe de óxidos, na temperatura ambiente, apresenta o Nb(V) em um sítio octaédrico. Com o aumento da temperatura ocorre uma mudança de fase e o Nb(V) passa a apresentar coordenação tetraédrica [17].

A dificuldade em se encontrar o Nb(V) em estruturas tetraédricas ocorre devido ao fato do cátion ser grande para se ajustar no centro de um tetraedro formado por ânions de oxigênio [16]. Por outro lado, o Nb(V) também é pequeno para formar uma estrutura octaédrica regular [18], consequentemente, os compostos oriundos do Nb_2O_5 são formados pelo compartilhamento de unidades octaédricas de NbO_6 distorcidas^{iv}.

Essas unidades octaédricas de NbO_6 podem se organizar de três formas distintas para dar origem às estruturas estendidas [19]. Na primeira delas, o compartilhamento entre arestas adjacentes das unidades NbO_6 leva à formação de uma cadeia chamada de cadeia dupla do tipo ReO_3 . Na segunda, o compartilhamento entre arestas opostas leva à formação de uma cadeia do tipo rutilo. A terceira forma é aquela na qual ocorre o compartilhamento entre os vértices dos octaedros originando cadeias do tipo perovskita. A Figura 6 mostra um esquema das possíveis cadeias formadas a partir do compartilhamento das unidades NbO_6 octaédricas.

Figura 6 - Esquemas das cadeias (a) dupla do tipo ReO_3 , (b) de rutilo e (c) perovskita.

^{iv} A razão entre os raios iônicos ($r_{\text{menor}}/r_{\text{maior}}$) permite estimar o número de coordenação (NC). Quando esse valor é maior do 0,7 o NC é 8, entre 0,4 - 0,7 o NC é 6, entre 0,2 - 0,4 o NC é 4 e entre 0,1 - 0,2 o NC é 3.

As fases lamelares de niobatos conhecidas são formadas apenas por cadeias do tipo ReO_3 e perovskita. As lamelas dos niobatos apresentam cargas negativas e a região interlamelar é ocupada por cátions, geralmente K^+ , Rb^+ ou Cs^+ , que mantêm a eletroneutralidade do sistema [19]. As primeiras fases de niobato lamelar foram identificadas em estudos realizados no final da década de sessenta [20]. Esses sólidos lamelares são obtidos através do método cerâmico (síntese no estado sólido), a partir do aquecimento à temperaturas elevadas (tipicamente entre 900 - 1200°C) de uma mistura do óxido de nióbio (Nb_2O_5) com os carbonatos de metais alcalinos. Geralmente é usado um pequeno excesso (1 a 2 % em mol) do carbonato do metal alcalino para minimizar as perdas por volatilização. Fases contendo Li^+ ou Na^+ na região interlamelar não são estáveis, o que impede a síntese direta dessas fases lamelares.

A temperatura de aquecimento da mistura e a proporção molar entre os reagentes são fatores muito importantes na síntese dos niobatos lamelares pois várias fases podem ser formadas sendo que nem todas apresentam a estrutura lamelar [21,22]. A Figura 7 mostra o diagrama de fase do sistema $\text{K}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ [22]. De todas as fases presentes no diagrama, as únicas que apresentam estrutura lamelar são as de composição $\text{K}_2\text{O} : 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $2\text{K}_2\text{O} : 3\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Figura 7 - Diagrama de fase do sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ adaptado da referência 22.

Grande parte dos estudos a respeito dos niobatos lamelares estão relacionados com a utilização desses materiais como fotocatalisadores heterogêneos, principalmente para a decomposição total da água em H_2 e O_2 [23]. Esse tipo de reação é de grande interesse tecnológico e o que se almeja nessa área, é o desenvolvimento de um material que proporcione uma produção elevada de H_2 e O_2 sob irradiação na região da luz visível. Os niobatos lamelares apresentam absorção na região do UV porém, devido às características estruturais, eles propiciam uma maior eficiência na produção desses gases quando comparados aos óxidos usualmente estudados sob esse enfoque.

Capítulo II) Objetivos e Justificativas

O presente trabalho tem como objetivos principais:

- 1 – sintetizar os niobatos lamelares $K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 , $K_{1-x}Ln_xCa_{2-x}Nb_3O_{10}$ ($Ln = La, Eu$ e $x = 0,02; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$);
- 2 – estudar a reatividade intracristalina frente à intercalação de espécies simples como aminas e volumosas como macrociclo porfirínicos, polioxocátion de alumínio e compostos orgânicos de silício;
- 3 – desenvolver metodologias sintéticas que permitam a esfoliação das matrizes de niobatos lamelares;
- 4 – desenvolver rotas sintéticas que permitam a obtenção de niobatos pilarizados e intercalados com espécies volumosas a partir de modificações estruturais como pré-intercalação de um agente expensor, utilização de moldes interlamelares e esfoliação;
- 5 – estudar as propriedades luminescentes dos niobatos $K_4Nb_6O_{17}$, KNb_3O_8 e $KCa_2Nb_3O_{10}$ intercalados com íons Eu^{3+} e do $KCa_2Nb_3O_{10}$ dopado com 1 % de Eu^{3+} e La^{3+} (substituição isomórfica dos íons Ca^{2+} intralamelares).

As espécies de interesse para intercalação são aquelas que podem gerar materiais pilarizados que apresentem porosidade após a intercalação e aquelas que atuem como sonda pela qual seja possível obter informações a respeito do ambiente no qual ela está localizada.

Devido à alta densidade de carga dos niobatos lamelares, a intercalação direta de espécies volumosas não é possível, sendo necessário o desenvolvimento de métodos de síntese que permitam tal intercalação.

Atualmente, verifica-se na literatura científica um grande interesse na preparação de novos materiais com micro- e mesoporosidade, obtidos através do processo de intercalação e pilarização de estruturas bidimensionais. Com este tipo de processo, variando-se tanto a rota

sintética quanto o agente pilarizante, é possível modular o tamanho e o volume dos poros dos materiais. Os sólidos porosos em geral possuem uma grande gama de aplicações industriais e tecnológicas como, por exemplo, catalisadores heterogêneos, adsorventes, sensores, filmes finos, peneiras moleculares e membranas, entre outras [24].

A parte do estudo referente às propriedades luminescentes tem como objetivo verificar a existência de processos de transferência de energia entre as matrizes lamelares e íons lantanídeos presentes na região interlamelar, visando a possível obtenção de materiais luminescentes. Também pretende-se utilizar o íon Eu^{3+} como uma sonda espectroscópica para a obtenção de informações a respeito da microssimetria e do ambiente químico no qual o íon se encontra.

O interesse nos óxidos lamelares de nióbio se deve ao fato dessas matrizes apresentarem algumas propriedades interessantes que não são encontradas na maioria dos outros materiais lamelares conhecidos como: (i) alta estabilidade térmica e química, requisito de grande importância para a promoção de algumas reações catalisadas de emprego industrial; (ii) presença de sítios ácidos de Lewis e Brönsted; (iii) propriedades semicondutoras que podem conduzir à promoção de reações fotocatalisadas; (iv) a disponibilidade e o baixo custo do óxido de nióbio em razão da grande abundância do minério desse metal em solo brasileiro, sendo o Brasil o maior produtor de nióbio do mundo.

Capítulo III) Parte Experimental

1 – Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses encontram-se listados na Tabela 1, a qual traz também a fórmula molecular e a procedência. Uma breve discussão será feita a respeito do óxido de nióbio utilizado.

Tabela 1 - Fórmulas, abreviações e procedência dos reagentes utilizados

Reagente	Fórmula / Estrutura	Procedência
Óxido de Nióbio (grau ótico)	Nb_2O_5	CBMM
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	Merck
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Merck
Tetra-metil piridil porfirina 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4- piridil)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porfirina	$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Cl}_4$	Midcentury
Óxido de Lantânio	La_2O_3	Merck
Óxido de Európio	Eu_2O_3	Merck
Butilamina	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	Merck
Hexilamina		Merck
Octilamina	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	Merck

Continuação da Tabela 1

Cloreto de cetil-trimetilamônio	$[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Cl$	Merck
3-Trietoxi-silil-propilamina	$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	Merck
Tetraetilortossilicato	$[C_2H_5O]_4Si$	Merck
Etanol absoluto	CH_3CH_2OH	Merck
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	Merck
Nitrato de Alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck

Todos os reagentes foram utilizados como fornecidos com exceção do carbonato de potássio que foi tratado previamente em estufa antes da utilização nas sínteses para eliminação de água.

O Nb_2O_5 - grau ótico é uma das formas mais puras do óxido de nióbio comercializado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), indicado para uso na preparação de materiais para aplicação em ótica não linear, laser, lentes especiais etc. Esse óxido contém poucas impurezas, principalmente de Fe^{3+} , que pode atuar como supressor de emissão. A Tabela 2 apresenta os dados da análise química dos dois tipos de óxidos fornecidos pela CBMM.

Tabela 2 - Composição química dos óxidos de nióbio fornecidos pela CBMM.

<i>Elemento</i>	<i>Nb₂O₅ – normal</i> <i>(98,5 % min.) / ppm</i>	<i>Nb₂O₅ – grau ótico</i> <i>/ ppm</i>
Ta	2000	1500
Fe	1000	5
Ti	1500	-
Si	1000	30
K	1000	-
Na	500	-
P	100	-
C	100	-
S	100	-
Al	-	10
Cr, Mn, Co	-	1
Cu	-	2
Pb, Sn	5	-

O óxido de nióbio apresenta várias estruturas polimorfas relacionadas com a estrutura do ReO_3 . Nas temperaturas nas quais são feitas as sínteses dos niobatos lamelares, a fase predominante é a monoclinica, também conhecida como fase H [22]. O Nb_2O_5 grau ótico utilizado apresenta estrutura pertencente ao sistema ortorrômbico, não muito comum para esse óxido. Segundo a literatura [25], essa fase parece ser obtida apenas em condições de alta pressão e em processos de sínteses de partículas ultra-finas de Nb_2O_5 , o que sugere que no processo de purificação do Nb_2O_5 efetuado pela CBMM está ocorrendo a modificação estrutural também. A Figura 8 mostra os difratogramas de raios-X registrados dos dois tipos de óxidos de nióbio fornecidos pela CBMM. A identificação da fase ortorrômbica foi feita com base na referência [25] e da monoclinica (H- Nb_2O_5) na referência [26].

Figura 8 - Difrátogramas dos óxidos de nióbio fornecidos pela CBMM.

2 – Equipamentos

As matrizes lamelares foram sintetizadas através do método cerâmico que emprega reações no estado sólido em temperaturas elevadas. Para tais sínteses, foi utilizado um forno EDG-1700 com controlador que permite a programação de até cinco rotinas de aquecimento. O forno foi aquecido a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de patamar. A etapa de resfriamento não foi controlada pois o forno não dispõe de mecanismo para tal controle.

As matrizes lamelares pilarizadas foram obtidas por calcinação dos precursores em um forno Carbolite modelo ELF 11/6B com controlador 201 que permite a programação de 1

rotina de aquecimento. O forno foi aquecido a uma taxa de 25°C/min até a temperatura de patamar e a etapa de resfriamento não foi controlada.

A autoclave usada nas sínteses consiste em um copo de aço-inox com tampa de rosca, o qual possui internamente um copo de Teflon, também com tampa. Não existe controle de pressão e temperatura operando no sistema, este deve ser tampado e levado à estufa com a temperatura pré ajustada para as condições do experimento.

Os difratogramas de raios-X foram registrados em um difratômetro Philips modelo MPD 1880 do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas (Poli-USP). O raio-X é gerado por um ânodo de Cu ($K\alpha$) utilizando-se 40 kV de tensão, 40 mA de corrente e fendas fixas. Os difratogramas foram obtidos empregando-se o método do pó com orientação de cristais. A preparação das amostras foi feita colocando-se algumas gotas de uma suspensão aquosa do material a ser analisado em uma placa circular de vidro que é deixada sob condições ambientes até que a água evapore e, então, a amostra é seca em dessecador sob vácuo e com sílica-gel como secante. No caso de amostras que não dispersam ou não podem ser colocadas em água (compostos passíveis de hidrólise e intercalados com espécies orgânicas que evitam a dispersão em água), foi utilizada cola a base d'água para fixar a amostra ao porta amostra. Os difratogramas das perovskitas dopadas com íons lantanídeos foram registrados em um difratômetro Philips modelo X'PERT-MPD (POLI-USP) com ânodo de Cu ($K\alpha$), utilizando 30 kV de tensão, 30 mA de corrente e fendas variáveis. As amostras de filmes orientados foram preparadas conforme o procedimento descrito anteriormente.

Os espectros eletrônicos de reflectância difusa das matrizes sólidas e os espectros eletrônicos das suspensões foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2401PC com sistema de esfera integradora. Para o registro dos espectros de reflectância, foi empregado no porta amostra uma mistura de aproximadamente 0,1 g da amostra diluída

em 1,5 g de BaSO₄ (branco). Os espectros foram convertidos do modo reflectância para absorbância pelo próprio software fornecido com o equipamento, utilizando o método Kubelka-Munk^v.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50, utilizando cadinho de Pt, ar sintético como gás de purga a uma vazão de 50 mL/min e velocidade de aquecimento de 5°C/min a partir da temperatura ambiente até 900°C. As análises térmicas diferenciais foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo DTA-50, utilizando cadinhos de alumina com tampas de Pt, ar sintético como gás de purga a uma vazão de 50 mL/min e velocidade de aquecimento de 20°C/min a partir da temperatura ambiente. Como referência foi utilizada alumina em quantidades proporcionais à massa de amostra utilizada.

As micrografias com análise de composição e morfologia foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências (USP). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO 440i com detector de SiLi acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X Oxford modelo ISIS-300. Para as análises de composição, foi utilizado o detector de elétrons retroespalhados e as amostras foram recobertas com uma camada de carbono. No caso das análises da morfologia dos materiais, foi utilizado o detector de elétrons secundários e as amostras recobertas com ouro.

Os espectros de emissão e excitação foram registrados em espectrofluorímetro SPEX Fluorolog-2, modelo FL212 system double grating 0,22 m, que possui uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os espectros dos sólidos foram registrados no modo *front-face*, no qual a amostra fica posicionada em um ângulo de 22,3° em relação ao

^v Método matemático que proporciona a conversão de reflectância para unidades KM que, em determinadas condições (diluição infinita em um meio não absorvedor, coeficiente de espalhamento constante), é proporcional à transmitância que, por sua vez, é proporcional à absorbância. A equação para reflectância é $KM = [(1-R)^2/2R]$ onde R corresponde à razão entre a reflectância da amostra/referência.

sistema de detecção. Para a obtenção dos espectros à temperatura ambiente foi utilizada uma cubeta de quartzo, própria para amostras sólidos. No caso dos espectros registrados em 77 K foi utilizado uma cubeta de quartzo em forma de tubo que se encaixa ao dewar do equipamento.

Os espectros vibracionais Raman foram registrados no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP em um espectrofotômetro Renishaw image microscope, modelo U3000 com a linha do LASER em 457,9 nm e potência de 0,5 mW para os materiais intercalados com TMPyP e 632,8 nm com potência de 7mW para as matrizes dopadas com íons lantanídeo.

As medidas de área superficial utilizando o método BET foram realizadas em um equipamento Quantachrome, modelo Quantasorb, empregando-se os gases nitrogênio (99,999 %) e hélio (99,999 %). A desgaseificação da amostra foi feita sob fluxo de N₂ e aquecimento por 2 horas, a uma temperatura previamente determinada com base no resultado da análise termogravimétrica de cada amostra.

As análises elementares (C, H, N) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química (USP) em um equipamento Perkin Elmer modelo CHN2000.

Para isolar os sólidos do meio reacional e efetuar as lavagens necessárias foi utilizada uma centrífuga Hermle Z383 que possui controle de velocidade e tempo. A velocidade de centrifugação empregada foi de 14.000 rpm (22.570 g) por um período médio de 20 minutos.

Nas sínteses que necessitavam de agitação mecânica em temperatura ambiente foi utilizada uma mesa agitadora Nova Técnica NT145 com capacidade para 15 erlenmeyers de 250 mL.

A água desionizada utilizada nas sínteses foi obtida em um desionizador Elga PureLab Maxima.

Capítulo IV) Reatividade Intracristalina dos Niobatos Lamelares

1 – O Hexaniobato Lamelar $K_4Nb_6O_{17}$

1.1 – Introdução

O $K_4Nb_6O_{17}$ foi sintetizado e caracterizado no final da década de sessenta [20]. A evidência de que se tratava de um composto lamelar foi a constatação de que a dimensão do parâmetro b da célula unitária variava em função do grau de hidratação do composto que, por sua vez, era dependente da umidade relativa do ambiente. Segundo o estudo [20], a fase mais estável nas condições normais de uso no laboratório (25 - 85 % de umidade relativa) é a que contém três moléculas de água intercaladas.

Na década de oitenta, Gasperin e Bihan determinaram a estrutura cristalina da fase $Rb_4Nb_6O_{17}$ com base nos dados de difratometria de raios-X de monocristal [27]. Segundo esse estudo, o $Rb_4Nb_6O_{17}$ apresenta lamelas formadas pelo compartilhamento de vértices e arestas de octaedros de NbO_6 distorcidos, em um arranjo de cadeias duplas do tipo ReO_3 deficientes, ou seja, existe uma falta periódica de unidades octaédricas em uma das cadeias que originam as lamelas [19]. A célula unitária pertencente ao sistema ortorrômbico, grupo espacial $Pmnb$, e é formada pelo empilhamento de quatro lamelas carregadas negativamente ao longo do eixo cristalográfico b . A região interlamelar encontra-se preenchida por íons de metais alcalinos (K^+ , Rb^+ , Cs^+) que mantêm a eletroneutralidade do sistema, conforme mostra o esquema na Figura 9. O hexaniobato lamelar ($A_4Nb_6O_{17}$ - $A = K^+$, Rb^+ , Cs^+) apresenta duas regiões interlamelares distintas designadas como região I e II, respectivamente. Essa diferenciação é feita em razão dessas regiões serem cristalograficamente diferentes e por apresentarem propriedades distintas relacionadas com a intercalação de moléculas.

Figura 9 - Esquema da estrutura proposta para o niobato $Rb_4Nb_6O_{17}$ [27].

Segundo estudo sobre mecanismos de hidratação da região interlamelar dos niobatos de fórmula geral $A_4Nb_6O_{17}$ ($A = K, Rb, Cs$) [28], apenas a região interlamelar I apresenta-se hidratada, enquanto que a região II está sempre na forma anidra. Esse comportamento faz com que essas duas regiões interlamelares apresentem diferentes propriedades relacionadas com a troca iônica e a intercalação de moléculas conforme será discutido mais adiante.

Hexaniobatos lamelares contendo os íons alcalinos Li^+ e Na^+ na região interlamelar não são estáveis, o que impede a síntese direta dessas fases pelo método cerâmico. O único estudo relatado na literatura [29] no qual não foi utilizado o método cerâmico trata da síntese hidrotérmica do $K_4Nb_6O_{17}$, sintetizado a partir de suspensões alcalinas contendo KOH e Nb_2O_5 . Segundo o estudo [29], a fase lamelar só é obtida como fase principal quando a concentração de KOH na mistura Nb_2O_5 - KOH - H_2O está entre 1,0 – 1,5 (mol / kg de solvente) e a temperatura de aquecimento entre 220 e 285°C. Contudo, o composto sintetizado por esse método apresenta cristalinidade muito inferior ao sintetizado pelo método convencional (método cerâmico).

No que se refere à reatividade intracristalina do $K_4Nb_6O_{17}$, o cátion interlamelar pode ser substituídos por cátions de naturezas variadas, sob condições brandas de síntese (temperatura e pressão ambientes). Lagaly e Beneke [30] foram os primeiros a explorar a reatividade intracristalina do $K_4Nb_6O_{17}$, promovendo a troca iônica do potássio interlamelar

por uma série de cátions orgânicos (n-alquilamônios) com cadeias carbônicas variando entre 4 e 18 átomos de carbono. O potássio interlamelar pode ser trocado também por íons simples [31,32,33], complexos metálicos como $[M(bpy)_3]^{2+}$ ($M = Fe, Ru, Ni$) [34] e $[Ru(phen)_3]^{2+}$ ($bpy = 2-2'$ bipiridina, $phen =$ fenantrolina) [35] entre outras espécies.

Segundo estudo realizado por Kinomura e colaboradores [31], as duas regiões interlamelares do $K_4Nb_6O_{17}$ comportam-se de maneiras diferentes em relação à troca iônica, dependendo principalmente da carga do cátion a ser intercalado. Segundo esse estudo [31], a porcentagem de troca do potássio interlamelar por cátions monovalentes é de 100 %, ou seja, a troca iônica ocorre nas duas regiões interlamelares. Já no caso de cátions divalentes ou superiores, a troca é sempre menor que 50 %, o que indica que apenas o K^+ da região I está sendo substituído. Filmes finos obtidos através da calcinação de partículas ultra finas de $K_4Nb_6O_{17}$ depositadas sobre um substrato de quartzo ou silício apresentaram um comportamento semelhante frente à troca iônica de diferentes espécies catiônicas [36].

A intercalação de espécies, principalmente as volumosas, é dificultada pela alta densidade de carga lamelar que confere uma maior rigidez à estrutura devido à alta atração eletrostática entre as lamelas (carregadas negativamente) e os cátions interlamelares. Uma metodologia desenvolvida para contornar essa dificuldade consiste na transformação do hexaniobato para a sua respectiva fase protônica através da troca iônica do K^+ interlamelar por H^+ . Depois, monoalquilaminas são incorporadas à estrutura através de uma reação ácido-base. A intercalação da amina aumenta o espaçamento entre as lamelas diminuindo a interação eletrostática entre as lamelas e os cátions interlamelares. O íon alquilamônio formado na região interlamelar pode ser substituído posteriormente pela espécie convidada de interesse por meio de uma reação de troca-iônica.

Grande parte dos estudos relacionados com o hexaniobato lamelar tem focado a intercalação de espécies que permitam o emprego desse material como fotocatalisador

heterogêneo, visando principalmente a produção de H_2 e O_2 a partir da quebra da molécula de água. Para estudar os mecanismos envolvidos na transferência de elétrons entre a matriz lamelar e a espécie convidada, foi realizada a intercalação de metilviologênio na forma de cátion bivalente [37]. Irradiando o material com luz na região do UV, foi observada a transferência fotoinduzida de elétrons da matriz hospedeira para o íon intercalado. O cátion-radical interlamelar formado apresentou um grande aumento de estabilidade (tempo de vida) comparado ao da espécie livre, evidenciando alterações nas propriedades fotofísicas da espécie quando intercalada.

Estudos mostram que a presença de níquel metálico na região interlamelar do $A_4Nb_6O_{17}$ ($A = K, Rb$) é capaz de promover a fotodecomposição da água em oxigênio e hidrogênio moleculares com uma eficiência de 3,5 %, que é superior àquela observada usualmente nesses processos utilizando materiais baseados em óxidos metálicos [38]. A maior eficiência da fotodecomposição da água se deve ao fato dos gases serem produzidos em regiões distintas, o que impede a reação de recombinação. Na região I, onde se encontram as partículas de níquel obtidas pela redução dos íons Ni^{2+} , produz-se o gás H_2 , enquanto que na região II, ocorre a oxidação da água e a conseqüente formação de O_2 . O niobato contendo níquel entre as lamelas também catalisa a decomposição de álcoois e a hidrogenação de olefinas [39]. A geração de H_2 e O_2 a partir da água foi verificada também para o niobato contendo partículas ultra-finas de platina metálica na região interlamelar [40].

O complexo tris(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) de rutênio(II) foi ancorado na superfície do hexaniobato platinizado com o propósito de atuar como um sensibilizador e, assim, promover a fotocatalise utilizando a luz na região do espectro visível, [41]. Suspendendo esse material em uma solução aquosa de HI (o iodeto atua com reagente de sacrifício regenerando o catalisador) e irradiado na região do visível, foi verificada a produção

de H_2 . O resultado confirma a injeção de elétrons na banda de condução do niobato porém a eficiência observada foi inferior à observada quando o sistema foi irradiado na região do UV.

Em um outro trabalho [42], seguindo a mesma linha de fotocatalise, a atividade catalítica do $CdS/K_4Nb_6O_{17}$ (mistura mecânica dos sólidos e intercalado) foi avaliada na produção de H_2 em solução de K_2SO_3 com a irradiação feita na região da luz visível. Foi verificada a transferência fotoinduzida de elétrons do CdS para a superfície do niobato onde ocorre a redução do H^+ . A produção de H_2 foi muito inferior para a mistura mecânica dos sólidos comparada ao material obtido pela troca do K^+ interlamelar por Cd^{2+} e posterior tratamento com solução aquosa de Na_2S para gerar as partículas de CdS interlamelares.

Na busca por materiais com alta área superficial para emprego principalmente na área de catálise, vários pesquisadores tentaram com sucesso a esfoliação do hexaniobato utilizando vários tipos de agentes expansores. A esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ foi realizada pela primeira vez utilizando uma solução aquosa de TBAOH [43]. A utilização de condições brandas para a reação de troca iônica de K^+ por H^+ (processo que antecede o de esfoliação), fez com que apenas o K^+ da região interlamelar I fosse substituído. Em razão desse fato, o processo de esfoliação resultou na formação de partículas coloidais constituídas de duas lamelas compreendendo uma região interlamelar preenchida por íons K^+ (região II). Essas lamelas esfoliadas foram utilizadas posteriormente na construção de heteroestruturas nanoorganizadas, formadas a partir da deposição controlada de camadas sobre um substrato de silício. Domen e colaboradores [44] também efetuaram a esfoliação do $H_4Nb_6O_{17}$ com uma solução aquosa de TBAOH, sendo que o niobato foi posteriormente reestruturado pela adição de solução de ácido nítrico. O sólido floculado apresentou uma área superficial de $108\text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que o material de partida possuía apenas $4\text{ m}^2/\text{g}$. O hexaniobato com alta área superficial também foi preparado pela reestruturação das lamelas esfoliadas com partículas ultra-finas de MgO posteriormente eliminadas tratando o sólido com uma solução de H_2SO_4 diluído [45]. Esse

processo gerou um sólido com área superficial da ordem de 100 - 145 m²/g. Um outro trabalho [46] mostrou que a concentração do colóide, a força iônica do meio e o pH influenciam a morfologia da partícula dispersa. Em soluções diluídas (1 mg/mL), as partículas tendem a adquirir a forma de placas. Já no caso de soluções concentradas (50 mg/mL) ou com alta força iônica, as partículas esfoliadas tendem a se enrolarem formando um tubo oco. Recentemente, o hexaniobato foi esfoliado diretamente da fase potássica usando o íon propilamônio [47]. Nesse trabalho foi observado um drástico aumento da viscosidade com a acidificação da suspensão dando origem a um gel pseudo plástico. As partículas dispersas apresentam um alto grau de organização tendo propriedades de um cristal líquido [48].

Os trabalhos sobre a pilarização do hexaniobato lamelar ainda são escassos e enfocam basicamente a obtenção de materiais microporosos com propriedades específicas para serem utilizados como fotocatalisadores heterogêneos. Praticamente em todos esses trabalhos foi utilizada a mesma metodologia para a obtenção do material pilarizado, consistindo na intercalação do material precursor do pilar no niobato pré-intercalado com uma alquilamina. Através de uma reação de troca iônica, o íon alquilamônio (formado através de uma reação ácido-base entre a alquilamina e os prótons interlamelares da matriz) é substituído pelo agente pilarizante que, após calcinação^{vi}, é transformado no respectivo óxido, obtendo-se então o material pilarizado. Uma compilação dos trabalhos publicados sobre a pilarização do $K_4Nb_6O_{17}$ é mostrada na Tabela 3, a qual também apresenta dados referentes à área superficial dos materiais sintetizados.

^{vi} Usualmente emprega-se temperaturas entre 400-600°C para proporcionar a formação dos pilares de óxido.

Tabela 3 - Resumo dos estudos sobre pilarização do $K_4Nb_6O_{17}$.

<i>Precursor Orgânico</i> ($C_nH_{2n+1}NH_2$)	<i>Pilar / Precursor do Pilar</i>	<i>Área Superficial</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Ref.</i>
n = 3	Fe ₂ O ₃ / FeAc ₇	102	49
n = 3	Pt : TiO ₂	39, 125	50
n = 3	Cd _{0,8} Zn _{0,2} S	96	51
	CdS	98

A parte orgânica das espécies precursoras dos pilares pode ser eliminada fotoquimicamente. Por exemplo, no material intercalado com FeAc₇, os ligantes acetato foram eliminados na forma de CO₂ e H₂O irradiando o niobato com luz na região do UV. Com a absorção de luz, elétrons são promovidos para a banda de condução, deixando “buracos” na banda de valência. Esses buracos atuam como um poderoso oxidante que promove a eliminação da matéria orgânica presente na forma de CO₂ e H₂O com a respectiva formação do pilar do óxido metálico correspondente. Esse tipo de abordagem é interessante pois elimina o risco de destruição da estrutura lamelar em função do aquecimento do material para promover a formação do pilar ou mesmo devido à reação do pilar que resulta na formação de fases não desejadas.

1.2 – Procedimentos Experimentais

As condições experimentais utilizadas, bem como os procedimentos sintéticos descritos neste tópico foram aqueles que levaram aos melhores resultados. Várias outras condições e procedimentos experimentais foram testados anteriormente para possibilitar a determinação das condições experimentais ideais. O fluxograma mostrado a seguir, traz um resumo de todas as etapas sintéticas empregadas até a obtenção dos materiais finais. A descrição detalhada dos procedimentos utilizados em cada uma dessas etapas é feita adiante.

1.2.1 - Síntese do $K_4Nb_6O_{17}$

O $K_4Nb_6O_{17}$ foi sintetizado aquecendo uma mistura de Nb_2O_5 e K_2CO_3 , em proporções estequiométricas, a $1100^\circ C$ em cadinho de platina em duas etapas de 5 horas cada [37a]. Os reagentes foram triturados e misturados em um almofariz, a etapa de resfriamento não foi controlada e entre as duas etapas de aquecimento foi realizada uma nova moagem do material presente no cadinho. O sólido obtido foi lavado com água desionizada e seco em dessecador sob vácuo usando sílica gel como secante. A caracterização do material sintetizado foi feita por difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

1.2.2 - Síntese do $H_2K_2Nb_6O_{17}$

Parte do niobato na forma potássica (5 g) foi suspensa em 200 mL de uma solução 6 mol/L de HCl (ou HNO_3) e mantida sob constante agitação e aquecimento ($\approx 60^\circ C$) por 5 dias em sistema de refluxo. Após os dois primeiros dias de reação, a solução de ácido foi substituída por uma recém preparada. O sólido foi isolado da suspensão por centrifugação, lavado com água desionizada até o pH da água de lavagem ficar em torno de 6 (pH da água desionizada usada) e seco em dessecador sob vácuo usando sílica gel como secante. A caracterização do material sintetizado foi feita por difratometria de raios-X, termogravimetria e análise térmica diferencial.

1.2.3 - Esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com n-butilamina

A esfoliação do hexaniobato foi verificada de maneira não intencional em uma das etapas do procedimento sintético pelo qual pretendia-se obter o niobato intercalado com uma porfirina (procedimento descrito no item 1.2.4). Analisando o procedimento adotado e consultando dados publicados na literatura a respeito da esfoliação de titanatos lamelares com quaternários de amônio [52], verificou-se que a esfoliação depende da concentração da espécie convidada. Portanto, este experimento foi realizado com o intuito de avaliar o efeito da concentração da butilamina no processo de esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$. Foram utilizadas dez concentrações diferentes de amina no experimento, variando a razão molar entre a butilamina e os prótons do niobato de 0,1 a 20. A massa de niobato e o volume de solução de amina foram fixados em 0,5 g e 250 mL respectivamente. Os erlenmeyers tampados contendo as suspensões foram colocados em uma mesa agitadora onde permaneceram por 30 dias à temperatura ambiente (a agitação foi suspensa durante a noite e finais de semana). Após esse período, as suspensões contidas em cada erlenmayer foram transferidas para provetas e

deixadas em repouso por 1 dia para promover a deposição do sólido não esfoliado e, então, a fração de material que permaneceu suspensa foi separada da fração sedimentada.

As porções de sólidos referentes à fração depositada foram lavadas com água, secas em estufa a 100°C por aproximadamente 8 horas e depois caracterizadas por difratometria de raios-X e termogravimetria. As suspensões foram submetidas a um processo de diálise por um período de duas semanas para eliminar o excesso de butilamina e depois caracterizadas por espectroscopia eletrônica de absorção. O sólido presente na dispersão que apresentou a maior quantidade de material esfoliado foi isolado por centrifugação e depois caracterizada por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e análise térmica diferencial.

1.2.4 - Intercalação de TMPyP no $H_2K_2Nb_6O_{17}$

100 mL de uma dispersão contendo aproximadamente 0,125 g do niobato esfoliado através da reação com butilamina, foi gotejada lentamente em 50 mL de uma solução aquosa 10^{-3} mol/L de TMPyP sob constante agitação e aquecimento a aproximadamente 80°C. O sistema foi deixado sob agitação e aquecimento por mais 3 dias, até que o volume se reduzisse a aproximadamente 50 mL. O sólido floculado foi isolado por centrifugação, lavado com água desionizada até o sobrenadante não apresentar visualmente a coloração da porfirina e seco em dessecador sob vácuo e com sílica gel como secante.

O material obtido foi caracterizado por difratometria de raios-X, espectroscopia eletrônica de absorção, espectroscopia vibracional Raman, espectroscopia de luminescência e microscopia eletrônica de varredura. A composição foi determinada através das análises elementar (C, H, N) e termogravimétrica.

1.2.5 - Pilarização com $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$

Partindo de uma suspensão de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ esfoliado sintetizada conforme procedimentos descritos anteriormente (item 1.2.3), a intercalação do Al_{13}^{7+} foi feita através da reestruturação do niobato esfoliado na presença do polioxocátion de alumínio. Para avaliar o efeito da concentração do polioxocátion nas propriedades do niobato pilarizado, foram feitas duas sínteses: uma utilizando quantidades estequiométricas e outra com cinco vezes de excesso do Al_{13}^{7+} em relação a quantidade de H^+ na massa de niobato esfoliado.

Parte 1 – Preparação do $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (agente pilarizante)

O polioxocátion foi preparado de acordo com procedimento descrito na literatura [53]. 150 mL de solução de Al_{13}^{7+} foram preparados a partir de soluções aquosas de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e NaOH nas concentrações exigidas a cada procedimento descrito acima. A adição da solução de NaOH foi feita sob constante agitação até a dissolução da maior parte do precipitado formado. O pH foi constantemente monitorado permanecendo sempre acima de 4,0 e a razão molar OH/Al foi de 2,5, pois nessas condições a espécie $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ é a predominante [53]. A solução de Al_{13}^{7+} resultante foi submetida a um processo de envelhecimento aquecendo-a a 50°C por 24 horas, o que resultou na formação de uma solução límpida sem a presença de material precipitado.

Parte 2 – Preparação do Niobato Lamelar Pilarizado

Os 150 mL de solução do Al_{13}^{7+} foram transferidos para um béquer de 600 mL e mantidos sob agitação e aquecimento a 50°C. A essa solução foram gotejados lentamente sob constante agitação e aquecimento ($\approx 50^\circ C$) cerca de 250 mL da dispersão de niobato esfoliado (contendo aproximadamente 0,250 g de sólido). Após a adição da dispersão, a suspensão foi mantida sob agitação e aquecimento por mais 6 horas e, então, o sólido foi isolado por centrifugação, lavado com água desionizada e seco em dessecador sob vácuo usando sílica gel

como secante. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios-X, termogravimetria e análise térmica diferencial.

Para obtenção dos niobatos pilarizados, os sólidos obtidos foram calcinados a 300°C por 3 horas e depois caracterizados por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado e determinação da área superficial.

1.2.6 - Pilarização com APTES

Nesta etapa foram avaliados dois procedimentos experimentais, um utilizando o hexaniobato esfoliado e o outro utilizando o niobato pré-intercalado com butilamina, com a finalidade de verificar qual a forma do niobato de partida que leva à produção de um material com espaçamento basal e área superficial satisfatórios. Vale ressaltar que a intercalação direta do APTES no niobato protônico não ocorreu. Os tópicos a seguir descrevem os dois procedimentos sintéticos adotados.

Procedimento 1: Intercalação do APTES a partir da reestruturação do niobato esfoliado.

A 300 mL de uma dispersão de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ esfoliado, contendo cerca de 0,1 g de niobato, foram adicionados 1,5 mL de APTES, o que equivale a um excesso de vinte vezes em relação à quantidade de mol de H^+ do niobato esfoliado. A suspensão foi deixada sob agitação e aquecimento ($\approx 100^\circ C$) em sistema de refluxo por aproximadamente 6 horas. Após esse período, o sólido foi separado por centrifugação, lavado com água desionizada e seco em dessecador sob vácuo usando sílica gel como secante. O sólido obtido nesta etapa foi caracterizado por difratometria de raios-X, termogravimetria e análise térmica.

Para obtenção do material pilarizado, o sólido foi calcinado a 500°C por 3 horas e depois caracterizado por difratometria de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado e medida de área superficial.

Procedimento 2: Intercalação direta do APTES no niobato pré-intercalado com butilamina usando autoclave.

Cerca de 0,5 g do niobato pré-intercalado^{vii} com butilamina foram colocadas em uma autoclave e adicionado aproximadamente 2 mL de APTES sem diluição (quantidade suficiente para cobrir todo o sólido presente na autoclave). O APTES foi usado sem diluição, o que garante um excesso para forçar a reação de intercalação e, ao mesmo tempo, evita a hidrólise fora da região interlamelar pela ausência do solvente (água). A autoclave foi levada à estufa a uma temperatura de 100°C por 7 dias. O sólido foi isolado do meio reacional por centrifugação, lavado com etanol e seco em dessecador sob vácuo e com sílica gel como secante. O sólido obtido nesta etapa foi caracterizado por difratometria de raios-X, análise térmica diferencial e termogravimetria. O material pilarizado foi obtido pela calcinação do sólido a 550° C por 4 horas. A caracterização do material obtido após a calcinação foi feita por difratometria de raios-X e determinação da área superficial.

1.2.7 - Pilarização pelo método template

Este método foi desenvolvido e empregado com sucesso na síntese de diferentes tipos de argilas pilarizadas [54], porém nunca fora utilizado em niobatos. O método do template consiste em intercalar um íon quaternário de amônio com uma cadeia carbônica longa, como o CTMA. No passo seguinte, uma amina com cadeia carbônica com mais que seis átomos de carbono é co-intercalada no material para promover a formação de uma micela que vai atuar como um molde. Por fim, adiciona-se TEOS em quantidades que respeitem a razão molar $[TEOS / amina] \geq 7,5$. O TEOS co-intercalado sofre um processo de hidrólise e condensação ao redor das micelas que é promovido pela água presente na região interlamelar fazendo com

^{vii} A pré-intercalação da butilamina foi feita misturando o niobato sólido a uma solução aquosa de butilamina contendo 2 vezes de excesso de amina em relação à quantidade de prótons do niobato. O sistema foi deixado sob constante agitação e aquecimento a cerca de 80°C em refluxo por 5 dias.

que ocorra a formação de pilares de formato regular e espaçados entre si. A parte orgânica pode ser removida da região interlamelar tanto por calcinação quanto extração por solvente/solução de ácido.

Para a obtenção do hexaniobato pilarizado por esse método, foram necessárias algumas modificações no procedimento devido ao fato da alta densidade de carga lamelar do niobato que impediu a intercalação direta do CTMA. Para facilitar a compreensão da metodologia adotada, as sínteses foram divididas em quatro etapas conforme descrito a seguir.

1ª Etapa – Intercalação do CTMA

Para a obtenção do composto intercalado com o íon quaternário, três métodos foram avaliados com a finalidade de se determinar qual deles origina o composto com maior quantidade de água e CTMA intercalados, já que essa é a condição necessária para ocorrer a formação da micela e a posterior hidrólise interlamelar do TEOS.

- Método 1) Intercalação através da reestruturação das lamelas esfoliadas

A 400 mL de uma dispersão de niobato esfoliado (contendo aproximadamente 0,5 g de hexaniobato) foram adicionados 805 μ L de uma solução de CTMA^{viii}, o que corresponde à proporção estequiométrica de CTMA em relação a quantidade de prótons no niobato lamelar. A suspensão foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 48 horas e depois aquecida a aproximadamente 80°C por mais 6 horas sob constante agitação em sistema de refluxo. Após esse período, o sólido foi isolado por centrifugação, lavado com água desionizada e seco sob condições ambientes para não perder a água interlamelar. A caracterização do material obtido foi feita por difratometria de raios-X, termogravimetria e análise elementar (C, H, N).

^{viii} Reagente fornecido como uma solução a 50% em uma mistura de 2-propanol e água na proporção de 3:2

- *Método 2) Intercalação direta no sólido pré-intercalado com n-butilamina*

Cerca de 0,4 g do sólido que ficou depositado^{ix} após o processo de esfoliação foram suspensas em 50,0 mL de água desionizada e deixada sob agitação vigorosa por 1 hora. Depois, foram adicionados 1288 μ L da solução de CTMA, o que corresponde a um excesso de duas vezes em relação a quantidade de H^+ do niobato lamelar. Para o cálculo da quantidade de CTMA necessária, a quantidade de butilamina intercalada determinada através da termogravimetria foi subtraída da massa inicial pesada^x. O sólido foi deixado sob agitação e aquecimento (aproximadamente 60°C) na solução de CTMA por 15 dias. Após este período, o material foi isolado por centrifugação, lavado com água desionizada e seco sob condições ambientes. A caracterização do material obtido foi feita por difratometria de raios-X, termogravimetria e análise elementar (C, H, N).

- *Método 3) Intercalação direta no sólido pré-intercalado com n-butilamina usando autoclave*

Cerca de 0,35 g do sólido que ficou depositado^{ix} após o processo de esfoliação foram colocados em uma autoclave. A essa massa de sólido foram adicionados 5,0 mL de água desionizada e 1127 μ L da solução de CTMA^{viii}, o que corresponde a duas vezes de excesso em relação a quantidade de H^+ do niobato lamelar. O cálculo da quantidade de CTMA necessária foi feito descontando da massa inicial pesada, a quantidade de butilamina intercalada determinada através da termogravimetria^x. A autoclave foi fechada e levada à estufa a uma temperatura de aproximadamente 100°C por 15 dias. Após esse período, o sólido foi isolado do meio reacional por centrifugação, lavado com água desionizada e seco sob

^{ix} Sólido que ficou depositado após reação com a butilamina para promover a esfoliação. A razão molar amina/ H^+ -niobato utilizada foi de 0,5 e a caracterização desse material é mostrada na parte de resultados e discussões item 1.3.2

^x É necessário conhecer a massa de niobato presente para possibilitar a determinação da quantidade de carga negativa que pode ser neutralizadas pelo CTMA⁺.

condições ambientes. A caracterização do material obtido foi feita por difratometria de raios-X, análise térmica diferencial, termogravimetria e análise elementar (C, H, N).

2ª Etapa – Co-Intercalação da Amina e TEOS, Formação da Micela e Hidrólise/Condensação do TEOS

A co-intercalação da amina que atua na hidrólise do TEOS e auxilia na formação da micela foi realizada utilizando três rotas diferentes. Na primeira foi utilizada a n-hexilamina, na segunda e terceira, a n-octilamina sendo que na última, a reação foi feita em autoclave. A seguir serão descritos os procedimentos adotados em cada uma das sínteses.

Síntese 1: Intercalação direta de hexilamina e TEOS na matriz pré-intercalada com CTMA

O hexaniobato intercalado com CTMA obtido através do método 1 (intercalação do CTMA através da reestruturação do niobato esfoliado) foi dividido em duas porções de 0,15 g cada. Cada porção foi usada em sínteses com diferentes proporções de reagente para avaliar a relação desse parâmetro com as propriedades do produto final. À primeira porção foi adicionado uma mistura de hexilamina e TEOS nas proporções molares de 1 : 5 : 37,5 (H^+ -niobato : HEX : TEOS)^{xi} e a segunda, foi adicionada uma mistura com a proporção de 1 : 20 : 150. Para o cálculo da quantidade de reagentes necessária foi subtraída da massa inicial de niobato (0,15 g), a quantidade referente à matéria orgânica intercalada obtida através da termogravimetria. As razões molares empregadas nessas sínteses foram adotadas com base em trabalhos sobre a pilarização de argilas utilizando esse método [54].

Aos 0,15 g de matriz da primeira porção, foram adicionados 67 μ L de hexilamina e 833 μ L de TEOS (razão 1 : 5 : 37,5) sob constante agitação à temperatura ambiente. A mistura adquiriu uma viscosidade alta, impedindo a agitação, pois a quantidade de sólido era

muito grande comparada ao volume da parte líquida. Foi necessária a adição de 5,0 mL de etanol absoluto para que o sólido se dispersasse na mistura. Após 7 horas de agitação à temperatura ambiente em recipiente fechado, o sólido foi isolado por centrifugação, lavado com etanol absoluto e deixado secando sob condições ambientes. A caracterização do material obtido foi feita por difratometria de raios-X, análise térmica diferencial e termogravimetria.

Com a segunda porção de niobato, foi adotado o mesmo procedimento anterior com diferença de que o uso do etanol não foi necessário pois os volumes de hexilamina (267 μ L) e TEOS (3333 μ L) utilizados (razão 1 : 20 : 150) permitiram uma boa dispersão do sólido na mistura.

Para a formação dos niobatos pilarizados, os sólidos obtidos foram calcinados a 550°C por 3 horas para promover a eliminação da matéria orgânica. A temperatura de calcinação foi determinada com base em experimentos de TG e DTA. O material obtido após a calcinação foi caracterizado por difratometria de raios-X e medidas de área superficial.

Síntese 2: Intercalação direta de octilamina e TEOS na matriz pré-intercalada com CTMA

Ao sólido intercalado com CTMA obtido através do uso da autoclave (método 3) (0,35 g) foram adicionados 2,6 mL de octilamina e 26,0 mL de TEOS (proporção molar de 1 : 20 : 150)^{xi}. O cálculo da quantidade de reagente necessária foi feito descontando da massa inicial o valor referente à quantidade de matéria orgânica presente determinado pela TG. A mistura foi deixada sob constante agitação por 7 dias de agitação à temperatura ambiente em recipiente fechado. Após esse período o sólido foi isolado por centrifugação, lavado com etanol absoluto e seco sob condições ambientes. A caracterização do sólido obtido foi feita por difratometria de raios-X e termogravimetria. O material pilarizado foi obtido calcinando o

^{xi} O cálculo das proporções dos reagentes teve como ponto de partida a quantidade de carga presente no niobato e não a quantidade de CTMA intercalada. A total neutralização das cargas do niobato pelo CTMA não ocorre, além da quantidade intercalada variar conforme o método sintético adotado.

sólido a 500°C por 4 horas para promover a eliminação da matéria orgânica. A temperatura de calcinação foi determinada com base nos experimentos de TG e DTA realizados. A caracterização do material obtido após a calcinação foi feita por difratometria de raios-X e medidas de área superficial.

Síntese 3: Intercalação em autoclave de octilamina e TEOS na matriz pré-intercalada com CTMA

Em um sistema tipo autoclave foram colocados 0,4 g do niobato pré-intercalado com CTMA (método 2 – intercalação direta no sólido pré-intercalado com butilamina) e adicionados 1,3 mL de octilamina e 13,0 mL de TEOS (proporção molar de 1 : 10 : 75)^{xi}. Neste caso, não foram utilizadas as mesmas relações molares dos reagentes de experimentos anteriores em razão da autoclave não comportar os volumes necessários para estabelecer a razão molar de 1 : 20 : 150. A diminuição da massa de hexaniobato intercalado com CTMA implicaria na obtenção de pouco material, inviabilizando a caracterização. A quantidade de reagente necessária foi calculada descontando a quantidade de matéria orgânica presente da massa inicial pesada, determinada por TG. A autoclave foi levada à estufa a uma temperatura de 100°C onde permaneceu por 7 dias. Após esse período o sólido foi isolado por centrifugação, lavado com etanol absoluto e deixado secando sob condições ambientes. A caracterização do sólido obtido foi feita por difratometria de raios-X e termogravimetria.

O niobato pilarizado foi obtido calcinando o sólido a 500°C por 4 horas para promover a eliminação da matéria orgânica. A temperatura de calcinação foi determinada com base nos experimentos de TG e DTA realizados. A caracterização do material obtido após a calcinação foi feita por difratometria de raios-X e medidas de área superficial.

3ª Etapa – Intercalação Direta da Mistura CTMA : TEOS a partir da Reestruturação do Niobato Esfoliado.

Essa etapa descreve uma modificação do procedimento sintético para obtenção do hexaniobato pilarizado pelo método do template. Nessa etapa foi utilizada uma dispersão de partículas esfoliadas do niobato e os reagentes CTMA e TEOS em uma mistura nas proporções necessárias para formação de um material com mesoporosidade, conhecido como MCM41 [55]. A mistura foi preparada usando a proporção 1 TEOS : 20 EtOH : 0,1 CTMA [56]. O cálculo das quantidades de reagentes necessárias foi feito usando como base uma proporção de 1 : 2 entre a quantidade de prótons do niobato e de TEOS. A menor quantidade de TEOS utilizada neste procedimento comparado aos anteriores teve como finalidade evitar a excessiva formação de SiO_2 fora da região interlamelar devido ao grande excesso de água presente na dispersão de niobato esfoliado.

Em 1,3 mL de etanol absoluto foram adicionados 248 μ L de TEOS e 80 μ L de CTMA sob constante agitação. Após 30 minutos, essa mistura foi gotejada lentamente sob constante agitação e aquecimento ($\approx 80^\circ\text{C}$) nos 250 mL da suspensão de niobato esfoliado. A mistura foi deixada resfriando até a temperatura ambiente sob agitação e o sólido foi isolado por centrifugação, lavado com etanol absoluto e seco sob condições ambientes. A caracterização do sólido obtido foi feita por difratometria de raios-X e termogravimetria.

O niobato pilarizado foi obtido pela calcinação do sólido a 500°C por 4 horas para promover a eliminação da matéria orgânica. A temperatura de calcinação foi determinada com base nos experimentos de TG e DTA realizados. A caracterização do material obtido após a calcinação foi feita por difratometria de raios-X e medidas de área superficial.

4ª Etapa – Intercalação de TEOS e de CTMA no Niobato Pré-Intercalado com Octilamina na Autoclave

Essa etapa foi feita com a finalidade de verificar a influência da amina e do CTMA e da ordem na qual essas espécies são co-intercaladas na obtenção do hexaniobato pilarizado. A temperatura de calcinação dos sólidos para promover a eliminação da matéria orgânica foi determinada com base em experimentos de TG.

Primeiramente a octilamina foi intercalada no niobato que foi dividido em duas frações: uma para a co-intercalação de TEOS e a outra para a co-intercalação do CTMA e posteriormente do TEOS.

Na autoclave foram colocados 1 g do hexaniobato na forma protônica e 3 mL de uma solução de octilamina contendo 1 mL de água, 1 mL de EtOH e 1 mL de octilamina. O etanol foi utilizado para facilitar a dissolução da amina na água e evitar a formação de um gel. A autoclave foi levada à estufa a 100°C por 7 dias. O sólido foi isolado do meio reacional por centrifugação, lavado com etanol e seco em dessecador sob vácuo e com sílica gel como secante. O material obtido nessa etapa foi caracterizado por difratometria de raios-X e análise térmica (TG e DTA). O sólido foi dividido em 2 frações que foram empregadas conforme os procedimentos descritos a seguir.

1ª. Fração: Intercalação de TEOS

A 0,5 g do hexaniobato intercalado com octilamina foram adicionados cerca de 2 mL de TEOS sem diluição (quantidade suficiente para cobrir todo o sólido presente e garantir a presença de excesso). Essa mistura foi colocada na autoclave e levada à estufa por 7 dias a 100°C. Após esse período, o sólido foi isolado do meio reacional por centrifugação, lavado com etanol, seco em dessecador sob vácuo e com sílica gel como secante e caracterizado por termogravimetria.

No passo seguinte, o sólido foi suspenso em água para promover a hidrólise do TEOS dentro da região interlamelar. Inicialmente foi deixado sob agitação à temperatura ambiente por 2 horas para promover a quebra dos agregados, pois com a intercalação da octilamina, o sólido se torna bastante hidrofóbico. Depois, a temperatura foi aumentada para 70°C e deixado sob agitação por mais 4 horas. Após esse período, o sólido foi isolado por centrifugação, seco em dessecador sob vácuo com sílica-gel como secante e analisado por termogravimetria. O sólido obtido foi calcinado a 500°C por 4 horas para promover a formação dos pilares de sílica e eliminação da matéria orgânica intercalada e o material obtido foi caracterizado por difratometria de raios-X.

2ª. Fração: Intercalação de CTMA e TEOS

O restante do sólido intercalado com octilamina, cerca de 0,5 g, foi colocado na autoclave e foram adicionados 2 mL da solução de CTMA^{viii} e 1,5 mL de água para diminuir um pouco a viscosidade da suspensão. A autoclave foi levada à estufa por 7 dias a 100°C. Depois desse período, o sólido foi isolado do meio reacional por centrifugação, lavado com etanol, seco em dessecador sob vácuo com sílica gel como secante e analisado por termogravimetria.

O sólido co-intercalado com octilamina e CTMA foi colocado na autoclave e foram adicionados cerca de 2 mL de TEOS puro. A autoclave foi levada à estufa por 7 dias a 100°C. Após esse período, o sólido foi isolado do meio reacional por centrifugação, lavado com etanol, seco em dessecador sob vácuo com sílica gel como secante e caracterizado por termogravimetria. O sólido obtido foi calcinado a 500°C por 4 horas para promover a formação dos pilares de sílica e eliminação da matéria orgânica intercalada. O material obtido após a calcinação foi caracterizado por difratometria de raios-X.

1.3 – Resultados e Discussões

1.3.1 - $K_4Nb_6O_{17}$ e seu derivado na forma ácida

O $K_4Nb_6O_{17}$ foi obtido com pureza de fase. Todos os picos de difração que apareceram no difratograma registrado do material, mostrado na Figura 10a, podem ser atribuídos como pertencentes à fase lamelar. Os picos estreitos e intensos sugerem tratar-se de um material com alta cristalinidade. O valor do espaçamento d_{040} de 9,4 Å é compatível com o valor reportado para a fase que contém três moléculas de água de hidratação ($d_{040} = 9,43$ Å) [20,28]. Embora o composto tenha sido seco anteriormente, a amostra enviada para análise ficou exposta ao ambiente, o que pode ter causado a reidratação, já que esta é uma característica dessa fase lamelar [20].

O hexaniobato apresenta algumas particularidades que o diferem dos outros sistemas lamelares como o não aparecimento do pico de difração 020 quando na forma anidra [36a] e a intensidade desse pico 020, referente à primeira ordem de difração do empilhamento lamelar, ser menor que o da segunda ordem de difração (040). Geralmente em compostos lamelares a primeira ordem de difração é sempre mais intensa que as ordens subsequentes. Esse comportamento anômalo pode estar relacionado com a presença das duas regiões interlamelares distintas conforme discutido na parte introdutória (vide Figura 9).

Quando o K^+ interlamelar é trocado por H^+ ocorre uma grande diminuição na intensidade do pico 020 e a diminuição do espaçamento interlamelar em relação à fase potássica (Figura 10b). O valor do espaçamento d_{040} da fase protônica de 8,0 Å é compatível com a fase mono-hidratada ($d_{040} = 8,0$ Å) descrita por Lagaly e Beneke [30].

Figura 10 - Difrátogramas do (a) $K_4Nb_6O_{17}$ e (b) $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot H_2O$.

Segundo proposta de Nakato e colaboradores [37a], o desaparecimento do pico 020 ocorre porque as duas regiões interlamelares se tornam indistinguíveis com a troca iônica. A proposta desenvolvida com base na análise dos resultados obtidos neste trabalho difere da anterior. A discussão dessa proposta será feita a seguir com base nos seguintes fatos: como a região II não se hidrata [28], a troca de K^+ por H^+ ocorre preferencialmente na região I. Com isso, as duas regiões interlamelares apresentariam espaçamentos distintos, o que pode gerar uma situação de interferência totalmente destrutiva na difração dos raios-X e,

consequentemente, o desaparecimento do pico 020 dependendo da relação entre os espaçamentos interlamelares.

Com a troca iônica ocorrendo apenas na região interlamelar I, a fórmula do composto é $H_2K_2Nb_6O_{17}.xH_2O$. A substituição de apenas 50 % dos íons potássio por prótons no hexaniobato lamelar já foi proposta em alguns trabalhos da literatura [36a, 41a].

Uma análise mais detalhada da região ao redor dos picos atribuídos como 040 permite uma melhor visualização da diferença entre as duas regiões interlamelares. Na ampliação do pico da fase potássica (Figura 11a) verifica-se a presença de dois picos de baixa intensidade ao redor do pico principal atribuído como 040, um referente à distância interplanar de 10,4 Å e o outro com uma distância de 8,5 Å. O pico de 10,4 Å pode ser atribuído como referente à espessura da região interlamelar I e o outro, corresponde a espessura da região II. O pico 040, o mais intenso do difratograma, tem exatamente o valor médio da soma das distâncias das duas regiões lamelares. Os picos que apresentam as distâncias interplanares de 7,2 Å e 6,0 Å seriam harmônicos dos picos referentes às regiões I e II, respectivamente.

Os valores encontrados para a espessura das regiões interlamelares através do difratograma (Figura 11a) estão próximos aos encontrados através do gráfico de densidade eletrônica em função da distância ao longo do eixo b, calculado para a fase potássica a partir de dados experimentais de difratometria de raios-X [31]. Segundo esse estudo, a região I tem uma espessura de 9,9 Å e a região II cerca de 9,0 Å, sendo que a lamela apresenta uma espessura de 4,1 Å.

Segundo essa hipótese, pode-se concluir que o hexaniobato na forma protônica é um material interestratificado^{xii}, formado por regiões interlamelares distintas, cada uma preenchida por um tipo de cátion. Esse processo de formação de um material interestratificado

^{xii} Este termo está relacionado com o empilhamento das lamelas e é usado em mineralogia para descrever compostos lamelares que são formados por dois ou mais tipos de lamelas empilhadas de maneira ordenada ou não.

organizado é chamado de “*staging*” [9] e no caso da interestratificação na proporção de 1:1, como observado no hexaniobato, é dado o nome de “*second staging*”. Um comportamento semelhante foi observado em hidróxidos duplos lamelares intercalados com um derivado de azobenzeno [57].

Figura 11 - Ampliação da região ao redor do pico de difração 040 das fases (a) $K_4Nb_6O_{17}.3H_2O$ e (b) $H_2K_2Nb_6O_{17}.H_2O$.

A diferença entre as duas regiões interlamelares é mais evidente analisando o difratograma da Figura 11b que corresponde à ampliação da região do pico principal 040 do hexaniobato na forma protônica. A região I, preenchida por prótons, apresenta uma espessura de aproximadamente $7,0 \text{ \AA}$ enquanto que a região interlamelar II, preenchida pelos íons de K^+ , apresenta uma espessura de aproximadamente $9,3 \text{ \AA}$, conforme indicam os picos atribuídos como (040 H^+) e (040 K^+) na Figura 11b. O valor do espaçamento d_{040} do pico de difração principal é equivalente à média da soma das espessuras das duas regiões

interlamelares. Um esquema do arranjo da célula unitária do hexaniobato protônico é mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema da célula unitária do niobato protônico interestratificado.

A alta cristalinidade do hexaniobato na fase potássica pode ser comprovada através das imagens obtidas por MEV mostradas na Figura 13. Nessas imagens é possível verificar que o $K_4Nb_6O_{17}$ apresenta cristais bem formados com um formato de placas e planos de fraturas bem definidos, característicos de materiais lamelares.

Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV do $K_4Nb_6O_{17}$ registradas com diferentes ampliações: (a) aumento de aproximadamente 1.500x e (b) 10.000x.

A Figura 14 mostra as curvas termogravimétricas registradas do $K_4Nb_6O_{17}$ e do $H_2K_2Nb_6O_{17}$. A primeira derivada da curva termogravimétrica do hexaniobato na fase potássica (Figura 14a) indica a presença de três etapas de perda de massa distintas. A primeira na região entre 20 e 80°C que corresponde à saída de moléculas de água adsorvidas na superfície. A segunda, entre 80 e 220°C (1,9 % de perda), e a terceira, entre 220 e 315°C (5,6 % de perda) que estão relacionadas com a saída de moléculas de água presentes na região interlamelar I.

Segundo estudos de mecanismos de hidratação em niobatos lamelares [20,28], a liberação da água intercalada na fase com três águas de hidratação (intercalada apenas na região I) ocorre em duas etapas distintas: primeiro a perda de 2 moléculas entre 70 - 110°C e depois a perda de mais uma molécula entre 180 - 250°C. A diferença entre os intervalos de temperatura nas quais as etapas de perda de massa ocorrem nos estudos reportados na literatura [20,28] e na curva registrada neste estudo (Figura 14a) pode ser causada por diferenças nas condições experimentais utilizadas como a taxa de aquecimento do forno, a vazão e o tipo do gás de purga.

A fórmula calculada para o hexaniobato com base no resultado da TG é $K_4Nb_6O_{17}.4,5H_2O$. A análise do difratograma registrado indicou a presença de 3 moléculas de água e a diferença em relação ao resultado da TG se deve às diferentes condições de umidade relativa a que as amostras ficaram expostas antes de efetuar as análises. Considerando a fórmula calculada a partir do resultado da TG, a saída de 1 molécula de água corresponde a 1,7 % de perda de massa portanto, no intervalo compreendido entre 80 e 220°C, ocorre a saída de 1 molécula de água, sendo o restante da água intercalada (3,5 moléculas) liberado no intervalo compreendido entre 220 e 315°C.

Figura 14 - Curvas TG e DTG do (a) $K_4Nb_6O_{17}$ e (b) do $H_2K_2Nb_6O_{17}$.

No caso da curva termogravimétrica registrada do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ (Figura 14b), é possível verificar que a perda de massa ocorre em duas etapas distintas: a primeira ocorre até 315°C (1,2 %) e a segunda, no intervalo compreendido entre 315°C e 550°C (1,8 %). A primeira etapa, em razão do intervalo de temperatura em que acontece, está relacionada com a saída de moléculas de água superficial e intercalada. Já a segunda etapa acontece em temperatura muito alta para ser atribuída à saída de água intercalada e, somado a esse fato, na curva TG registrada do hexaniobato na forma potássica (Figura 14a) não é observado nenhuma perda de massa nesse intervalo de temperatura.

A perda de massa em temperaturas superiores a 315°C verificada na curva TG do hexaniobato protônico, pode estar relacionada com um processo de desidroxilação interlamelar. Os prótons localizados na região interlamelar I são eliminados com o aquecimento na forma de água formada pela condensação de grupos OH terminais (prótons interlamelares ligados aos grupos Nb=O terminais das lamelas). Esse processo de desidroxilação já foi observado em outros niobatos lamelares e tem como consequência a destruição da estrutura lamelar. A fórmula calculada para o niobato na fase ácida com base no resultado da TG é $H_2K_2Nb_6O_{17}.H_2O$.

Considerando a fórmula calculada, a perda de massa relacionada à saída de uma molécula de água é de 1,97 %. Esse valor é muito próximo ao observado (1,8 %) para a perda de massa acima de 315°C no niobato na forma protônica (Figura 14b). Esse fato reforça a hipótese de que apenas 50 % do K^+ interlamelar é substituído por H^+ e que a troca ocorre preferencialmente na região I.

O DTA registrado do niobato na fase protônica (Figura 14b) indica a existência de três eventos endotérmicos. O primeiro e o segundo estão relacionados, respectivamente, com a saída de moléculas de água adsorvidas e intercaladas e com a eliminação de água gerada na desidroxilação de grupos OH terminais. O terceiro evento corresponde à mudanças estruturais sem que haja um evento de alteração de massa associado, pois nessa região a curva TG registrada não apresenta alterações de massa.

A desidroxilação do hexaniobato protônico ainda não foi descrita na literatura. Com o intuito de verificar as possíveis alterações estruturais que ocorrem com a elevação da temperatura, o $H_2K_2Nb_6O_{17}.H_2O$ foi calcinado em diferentes temperaturas e o material obtido em cada uma delas foi caracterizado por difratometria de raios-X. A escolha das temperaturas de calcinação foi feita com base nos eventos observados nas curvas termogravimétrica e térmica diferencial registradas (Figura 14b).

Foram registrados difratogramas de raios-X dos sólidos obtidos após o aquecimento do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ em 450°C, 600°C e 1000°C (Figura 15). Verifica-se que os picos referentes ao niobato na fase protônica diminuem gradativamente de intensidade à medida que a temperatura na qual a amostra foi tratada aumenta. No material isolado a 1000°C esses picos desaparecem completamente. Analisando a região de baixo ângulo dos difratogramas (2,5 a 15 graus), é possível verificar que a estrutura lamelar começa a colapsar quando aquecida a 450°C sendo totalmente destruída em temperaturas superiores. Os materiais isolados a 450°C e 600°C apresentam baixa cristalinidade e os difratogramas indicam a presença de material amorfo e fases que não puderam ser identificadas e indexadas. Já o material isolado a 1000°C, cuja formação está relacionada ao terceiro processo endotérmico observado no DTA, apresenta alta cristalinidade e não é possível identificar a presença de fases amorfas.

Considerando a saída de moléculas de água devido ao processo de desidroxilação que ocorre apenas na região I somado às possíveis fases que podem ser formadas no sistema $K_2O:Nb_2O_5$ [21], a reação global do processo pode ser representada por:

No difratograma registrado do material obtido após o aquecimento a 1000°C (Figura 15c), praticamente todos os picos de difração podem ser atribuídos como pertencentes a uma mistura de $K_2Nb_4O_{11}$ (tetragonal) [21] e $H-Nb_2O_5$ (monoclínico) [26]. É importante destacar que o Nb_2O_5 usado inicialmente na síntese do niobato lamelar pertence ao sistema ortorrômbico (vide Figura 8). Portanto, a presença do Nb_2O_5 após o processo de desidroxilação não é resultado da sobra de reagentes na síntese do hexaniobato e que possa ter sido arrastado até esta etapa. A formação da fase $K_2Nb_4O_{11}$ é mais um indício de que a troca de K^+ por H^+ ocorre apenas na região I.

Figura 15 - Difratomogramas dos sólidos obtidos após calcinar o $H_2K_2Nb_6O_{17}$ a (a) 450°C, (b) 600°C e (c) 1000°C por 4 horas.

É importante ressaltar que não existe na literatura estudos referentes ao comportamento térmico do hexaniobato protônico e que mostrem a formação de um material interestratificado. Essa proposta foi elaborada com base nos resultados obtidos neste estudo.

A maioria dos compostos originados do Nb_2O_5 contém unidades NbO_6 octaédricas com diferentes graus de distorção. Compostos contendo unidades tetraédricas NbO_4 são mais raros. A espectroscopia vibracional Raman é uma ferramenta importante na identificação do grau de distorção e do tipo de unidade estrutural que forma as lamelas. As posições das bandas no espectro Raman são totalmente dependentes da estrutura e da ordem de ligação nos

compostos [58]. Uma alta ordem de ligação corresponde a uma distância de ligação pequena e as bandas Raman se deslocam para regiões de maior frequência. As principais bandas referentes ao estiramento Nb–O em compostos cuja estrutura é formada por octaedros com pouca distorção, aparecem na região compreendida entre 500 e 700 cm^{-1} . Já as bandas atribuídas a esse modo vibracional em estruturas formadas por octaedros com alto grau de distorção aparecem na região entre 850 e 1000 cm^{-1} . Bandas intensas e estreitas na região compreendida entre 900 e 1000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento Nb=O (ligações Nb–O terminais que apresentam caráter de dupla ligação). Na região compreendida entre 200-300 cm^{-1} estão presentes as bandas referentes à deformação angular das ligações Nb–O–Nb [58].

A Figura 16 mostra os espectros vibracionais Raman registrados do $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $K_4Nb_6O_{17}$ e sua respectiva fase protônica. No espectro do óxido de nióbio (fase H, a mais estável termodinamicamente), verifica-se que a estrutura é formada por octaedros com menor grau de distorção (bandas entre 550-750 cm^{-1}) quando comparado ao hexaniobato na forma potássica e protônica que, além dos octaedros pouco distorcidos, apresentam também octaedros com alto grau de distorção (bandas em 800 – 1000 cm^{-1}). No Nb_2O_5 , a banda referente ao estiramento Nb=O ocorre em 992 cm^{-1} , já nas fases lamelares essa banda se desloca para menores frequências ($\approx 890 \text{ cm}^{-1}$) possivelmente devido à interação com os íons interlamelares, já que essa ligação é voltada para a região interlamelar. O que se espera com esse tipo de interação é que a ordem de ligação diminua resultando em um deslocamento dessa banda para regiões de menor frequência. A troca do K^+ por H^+ altera significativamente as intensidades relativas das bandas em comparação ao espectro do hexaniobato na forma potássica e também ocorre o aparecimento de uma nova banda em 936 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento Nb=O com maior ordem de ligação. O aparecimento dessa nova banda já foi observado anteriormente na literatura [59] porém ainda não se conhece uma explicação para o fato.

Figura 16 - Espectros vibracionais Raman do (a) H-Nb₂O₅ e (b) K₄Nb₆O₁₇ (linha cheia) H₂K₂Nb₆O₁₇ (linha pontilhada) registrados usando o laser 632,8 nm.

1.3.2 - Esfoliação do H₂K₂Nb₆O₁₇

A esfoliação do hexaniobato já havia sido reportada na literatura [43-46] utilizando íons de tetralquilamônios. Por outro lado, a esfoliação usando uma amina foi observada acidentalmente neste estudo durante uma etapa do experimento no qual se procurava desenvolver uma metodologia que viabilizasse a intercalação de uma porfirina. Nesse experimento, tentou-se eliminar o excesso de butilamina empregado na síntese do intermediário pré-intercalado, através de um processo de diálise. A utilização desse processo teve como objetivo eliminar etapas subsequentes de lavagem e secagem do material,

garantindo um alto grau de hidratação da região interlamelar, o que poderia vir a facilitar o processo de intercalação da porfirina. Nesse procedimento, a suspensão foi transferida para uma membrana de diálise que foi mergulhada em água desionizada. Após alguns dias, à medida que a butilamina difundia para fora da membrana, foi observada a formação de uma fase dispersa no interior da membrana. Após o término do processo de lavagem por diálise, a parte que ficou dispersa dentro da membrana foi separada do sólido que permaneceu depositado. A intercalação da porfirina na fração de sólido que ficou depositado após o processo de diálise não ocorreu. Por outro lado, ao gotejar a fração da suspensão de niobato em uma solução aquosa de porfirina, ocorreu a imediata floculação do sólido. A caracterização desse material indicou a presença da porfirina intercalada e os dados de DRX e MEV indicaram de uma forma indireta que a dispersão utilizada era composta de lamelas esfoliadas (estudo reportado no item 1.3.3).

Diante dessas observações e com base em trabalhos da literatura [52] relacionado à esfoliação de titanatos lamelares com um quaternário de amônio, foi verificado que o processo de esfoliação depende da concentração de butilamina presente no meio. Então, foi realizado um estudo, conforme o procedimento experimental descrito, com a finalidade de se determinar como a concentração de amina interfere no processo de esfoliação e, também, a concentração de butilamina na qual a esfoliação é preferencial à intercalação. Os resultados obtidos nesse estudo serão discutidos a seguir.

A Figura 17 mostra os difratogramas registrados da fração de sólido que permaneceu depositada após o processo de esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com a butilamina. Cada difratograma é identificado segundo a razão molar butilamina / H^+ -niobato utilizada.

Figura 17 - Difratoograma do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ intercalado com butilamina (frações de sólidos que permaneceram depositados após formação das dispersões de partículas esfoliadas). O * identifica a repetição da região II preenchida por K^+ ; o + identifica uma fase contendo a amina intercalada paralelamente às lamelas; os quadrados identificam a fase X, amina intercalada como uma monocamada perpendicular às lamelas; os círculos identificam a fase Y, amina intercalada em bicamadas perpendiculares às lamelas.

A intercalação da butilamina provoca um aumento do espaçamento basal do hexaniobato e, dependendo da razão molar amina/ H^+ -niobato utilizada, pode ocorrer a formação de duas fases, denominadas de X e Y, que contêm a amina intercalada em diferentes arranjos. A existência de duas fases para o niobato intercalado com butilamina já foi descrita anteriormente na literatura [60] porém, a nossa proposta do arranjo interlamelar da amina difere da proposta feita pelos autores do trabalho que também utilizaram condições

experimentais diferentes. Segundo Nakato e colaboradores [60], a fase X é formada pela amina intercalada apenas na região I enquanto que a fase Y, é formada pela amina intercalada nas duas regiões interlamelares. A proposta que será discutida a seguir, consiste na presença de dois arranjos diferentes da amina intercalada apenas na região interlamelar I. Essa proposta foi elaborada levando em conta o fato de que a reação de troca de K^+ por H^+ ocorre preferencialmente na região I. Sendo assim, a intercalação da amina ocorre preferencialmente nessa região em razão da possibilidade de uma reação ácido-base entre os prótons interlamelares e o grupo amino.

A fase X apresenta o espaçamento d_{040} igual a 12,4 Å. Essa fase é formada preferencialmente quando usadas razões molares amina/ H^+ -niobato menores do que 1,0. Já a fase Y apresenta o espaçamento d_{040} igual a 18,1 Å e sua presença é verificada com o uso de razões molares maiores do que 1,0. Essa razão molar representa a quantidade estequiométrica entre prótons e a butilamina. Não foi possível o isolamento da fase Y pura nas condições em que o experimento foi realizado.

O aumento no parâmetro b da célula unitária com a intercalação da butilamina foi de aproximadamente 18 Å para a fase X^{xiii} e 40 Å para a fase Y^{xiii}, comparado com a célula unitária do niobato na forma protônica ($b = 32,0$ Å). Admitindo que a intercalação da amina ocorre apenas na região I e que em cada célula unitária temos duas regiões I, o aumento do espaçamento de cada uma das regiões I foi de aproximadamente 9 e 20 Å, respectivamente para as fases X e Y. Considerando que a butilamina tenha aproximadamente 6,5 Å de comprimento^{xiv} e levando-se em conta os espaçamentos determinados para cada uma das regiões, pode-se supor que a butilamina na fase X encontra-se intercalada em um arranjo de

^{xiii} Fase X: $\Delta b = (4 \times 12,4) - 32,0$.

Fase Y: $\Delta b = (4 \times 18,1) - 32,0$.

^{xiv} Tamanho estimado por modelagem molecular, método MM2, utilizando o software Chem Office Ultra.

monocamada e na fase Y em bicamadas ambas, provavelmente, perpendiculares ao plano das lamelas. A Figura 18 mostra um esquema para o arranjo estrutural das fases X e Y.

Figura 18 - Esquema do arranjo interlamelar da butilamina nas fases X e Y.

Nos difratogramas registrados, principalmente nos quais a fase X é predominante, verifica-se a existência de um pico em 2θ igual a $9,5^\circ$ ($9,3 \text{ \AA}$) identificado por um asterisco. Esse pico, conforme hipótese formulada no item anterior (item 1.3.1), corresponde a espessura da região interlamelar II preenchida por íons potássio. Esse fato reforça a hipótese de que o niobato protônico apresenta uma estrutura interestratificada.

Uma maneira rápida de identificar qual das dispersões^{xv} apresentam a maior quantidade de niobato esfoliado é através da espectroscopia eletrônica desde que o equipamento disponha de recursos para registro de espectros de amostras sólidas e suspensões. Os espectros eletrônicos de absorção das suspensões são mostrados na Figura 19. Nessa figura, também foram incluídos os espectros do hexaniobato sólido e de uma suspensão de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ não esfoliado para efeito de comparação.

^{xv} A diferenciação entre suspensão e dispersão é feita principalmente em função da estabilidade do sistema sólido/líquido. Na suspensão, o sólido se deposita em pouco tempo. Já no caso da dispersão esse processo leva muito mais tempo para ocorrer. No caso do hexaniobato esfoliado, a deposição das partículas é verificada após meses com o sistema em repouso.

A dispersão na qual foi utilizada a razão molar igual a 0,5 é a que apresenta a maior quantidade de niobato esfoliado tendo em vista a maior absorbância. Todas as dispersões foram igualmente diluídas antes do registro do espectro. Alguns espectros não foram incluídos na figura porque a quantidade de niobato esfoliado foi muito baixa, praticamente não havendo absorção na região do UV selecionada.

Figura 19 - Espectros eletrônicos de absorção das dispersões de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ esfoliado obtidas utilizando diferentes razões molares de butilamina. Para efeito de comparação foram colocados os espectros registrados do hexaniobato sólido na fase potássica e de uma suspensão do hexaniobato protônico não esfoliado.

Os espectros eletrônicos das dispersões de partículas esfoliadas, apresentam bandas mais finas com os máximos de absorção deslocados para comprimentos de onda menores em comparação com as suspensões do niobato não esfoliado nas formas potássica e protônica. Essas alterações espectrais estão relacionadas com a diminuição do tamanho das partículas causada pela esfoliação. Partículas de dimensões nanométricas apresentam propriedades espectroscópicas diferentes de partículas com dimensões maiores [61]. A banda de absorção

que aparece nos espectros registrados (Figura 19) é atribuída à transferência de carga (TCLM) $O^{2-} \rightarrow Nb(V)$ conforme será visto no capítulo VI.

Os difratogramas dos sólidos isolados das dispersões apresentam apenas picos de difração indexados como $0k0$ referentes ao empilhamento das lamelas (eixo b). A Figura 20 mostra o DRX registrado do sólido isolado da dispersão na qual foi utilizada a razão molar igual a 0,5. A ausência de organização no plano ac (perpendicular ao plano de empilhamento das lamelas) faz com que não apareçam os picos de difração que tenham índices de Miller h e l diferentes de zero. Essa é uma indicação indireta da esfoliação do composto lamelar. Devido à diferença de reatividade das regiões interlamelares, esse processo de esfoliação ocorre apenas na região I, portanto, as partículas esfoliadas consistem de duas lamelas de niobato contendo uma região preenchida por íons K^+ (região II).

Figura 20 - Difratograma do sólido isolado da dispersão formada após reação com butilamina na razão molar igual 0,5.

Na verdade, com a esfoliação, o que se esperaria como resultado da difratometria de raios-X seria um difratograma com ausência de picos, semelhante ao de um material amorfo

[52]. Contudo, devido à forma, o tamanho e a rigidez das partículas esfoliadas, estas têm a tendência de se organizarem [48] e com a evaporação do solvente no processo de preparação da amostra para o registro do difratograma, acabam adquirindo um arranjo organizado face a face, resultando no perfil de difração observado na Figura 20.

O espaçamento d_{040} do sólido isolado da dispersão indica a presença de butilamina intercalada em arranjo compatível com o da fase X. Este fato indica que a butilamina em solução interage com as partículas esfoliadas, o que pode auxiliar na estabilização do sistema coloidal formado.

As micrografias registradas por MEV do sólido isolado da dispersão na qual foi utilizada a razão molar igual a 0,5, mostradas na Figura 21, corroboram com o fato da ocorrência do processo de esfoliação evidenciado no difratograma de raios-X. As micrografias mostram que o material isolado da dispersão não tem a mesma organização do cristal de $K_4Nb_6O_{17}$. A aparência do sólido esfoliado é de um filme formado por várias camadas empilhadas face a face, o que acaba gerando uma certa organização na direção perpendicular às camadas e que dá origem ao padrão de difração observado na Figura 20.

Figura 21 - Micrografias obtidas por MEV do sólido que foi isolado da dispersão após a reação de esfoliação com butilamina registradas em diferentes ampliações: (a) aumento de aproximadamente 1.500x e (b) aumento de aproximadamente 50.000x.

As curvas termogravimétricas registradas das frações de sólido que permaneceram sedimentadas após o processo de esfoliação apresentaram perfis de perda de massa semelhantes, com a existência de três etapas distintas conforme mostrado nas curvas TG da Figura 22.

Figura 22 - Curvas TG das frações de sólidos que ficaram depositados após a reação de esfoliação com a butilamina.

O gráfico mostrado na Figura 23 apresenta os valores de perda de massa observados em cada etapa e também da quantidade de material esfoliado em função da razão molar de butilamina / H^+ -niobato utilizada. As etapas de perda de massa foram divididas conforme as inflexões da primeira derivada da curva TG.

A quantidade de niobato esfoliado para cada razão molar utilizada foi estimada subtraindo da massa de niobato inicialmente pesada (0,5 g), a massa de sólido que permaneceu sedimentado após a reação com butilamina após as frações terem sido isoladas, lavadas e secas. Do valor da massa de sólido sedimentado foram descontadas as quantidades referentes à presença de água e amina intercaladas determinadas por análise termogravimétrica.

A maior quantidade de material esfoliado é verificada para o sistema no qual foi utilizada a razão molar butilamina / H^+ -niobato igual a 0,5, que resultou na esfoliação de praticamente 50 % do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ inicialmente pesado (0,5 g). A curva referente à quantidade de material esfoliado mostrada na Figura 23 é compatível com os resultados obtidos através dos espectros eletrônicos de absorção das suspensões (Figura 19), ou seja, quanto maior a quantidade de material esfoliado mais intensa é a banda de absorbância na região do UV.

Figura 23 - Gráfico da perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura e da quantidade de niobato esfoliado em função da razão molar amina/ H^+ -niobato utilizada.

A primeira etapa de perda de massa ocorre na região compreendida entre a temperatura ambiente e 80°C e está relacionada com a liberação de moléculas de água intercaladas e adsorvidas no material. A segunda etapa, compreendido entre 80 e 315°C, está relacionada com a saída de água e amina intercaladas conforme discussão que será feita adiante. A terceira etapa ocorre acima de 315°C e está relacionada com a desidroxilação dos

grupos OH terminais do hexaniobato protônico (1,8 %) somado a saída / decomposição térmica da amina.

Na curva mostrada na Figura 23 referente à terceira etapa de perda de massa (315 - 900°C) é possível verificar que ela atinge um valor máximo de 6,0 % de perda com a razão molar igual a dois, permanecendo nesse patamar constante para as razões molares maiores. Descontando 1,8 % referente à desidroxilação da matriz protônica, o valor da perda de massa referente apenas à presença da amina é de 4,2 %. A perda de massa esperada para o niobato saturado^{xvi} de butilamina é de aproximadamente 14 %. Portanto, o valor encontrado está muito abaixo ao esperado para o niobato saturado com butilamina. Vale ressaltar que para as razões molares maiores do que 1, a butilamina encontrava-se em excesso em relação a quantidade de prótons do hexaniobato.

Por outro lado, os difratogramas registrados (Figura 17) mostram que para razões molares maiores do que 1 ocorre a formação preferencial da fase Y (amina intercalada em um arranjo de bicamadas), ou seja, seria esperado um aumento gradativo da quantidade de amina intercalada à medida que aumenta a quantidade da fase Y presente. Esse comportamento esperado é observado na segunda etapa de perda de massa (80 - 315°C), que atinge um máximo de aproximadamente 14 % de perda de massa para a razão molar igual a 10. Para as razões molares superiores verifica-se uma pequena diminuição na quantidade de massa perdida. A curva que corresponde à primeira etapa (T.amb. - 80°C) de perda de massa, relacionado com a presença de água intercalada e adsorvida, também apresenta uma diminuição na quantidade de massa perdida para as razões molares superiores a 10.

Essas observações podem ser explicadas pelo fato de que o aumento da quantidade de amina deixa o material mais hidrofóbico diminuindo, assim, a quantidade de água presente. Esse comportamento foi observado anteriormente quando a intercalação da butilamina foi

^{xvi} O niobato saturado com butilamina apresenta todos os prótons interagindo com os grupos amino.

feita sob condições mais drásticas, sob agitação e refluxo [62]; assim, o material apresentou amina em quantidades superiores ao esperado para a saturação dos prótons interlamelares. Portanto, em razão dos fatos observados, a perda de massa verificada na segunda etapa deve estar relacionada com a saída de moléculas de água e amina intercaladas, o que dificulta a determinação exata da quantidade de amina intercalada no hexaniobato.

Essas observações também sugerem a existência de dois sítios ou arranjos nos quais a butilamina se encontra na região interlamelar. A amina que está interagindo diretamente com as lamelas do niobato, possivelmente com os prótons interlamelares, encontra-se mais fortemente ligada fazendo com que a perda de massa ocorra em temperaturas mais altas conforme o observado na terceira etapa. A amina que não está interagindo diretamente com esses sítios do hexaniobato acaba sendo liberada em temperaturas mais baixas conforme o observado na segunda etapa.

O solvente tem um papel muito importante no processo de esfoliação e a diminuição da quantidade de água intercalada prejudica o processo de esfoliação. Analisando os difratogramas dos sólidos depositados (Figura 17) é possível verificar que a fase Y (amina em um arranjo de bicamadas) começa a ser formada quando utilizadas razões molares maiores do que 0,5. Comparando os dados da Figura 23 com os difratogramas registrados, verifica-se que existe uma grande diminuição da quantidade de niobato esfoliado à medida que a fase Y se torna presente. Esse fato leva à conclusão de que a formação da fase Y dificulta o processo de esfoliação pois, somado a maior hidrofobicidade da região interlamelar em razão do aumento da quantidade de butilamina intercalada, existem as interações entre as cadeias carbônicas da amina que tornam as lamelas mais coesas.

Considerando só o experimento no qual foi utilizada a razão molar de 0,5, a curva termogravimétrica do sólido isolado da dispersão foi comparada à curva registrada do sólido que permaneceu depositado após a reação com a amina, conforme mostra a Figura 24. A

hipótese formulada anteriormente a respeito da existência de dois sítios de interação para a amina intercalada fica mais evidente nas curvas TG mostradas na Figura 24. O sólido isolado da dispersão por centrifugação apresenta uma maior quantidade de butilamina intercalada quando comparado ao sólido depositado. No sólido isolado da dispersão, a perda de massa ocorre em maior extensão acima de 600°C , enquanto que no niobato que permaneceu depositado, a maior perda de massa é verificada na região entre 80 e 315°C .

Figura 24 - Curvas TG da fração de sólido depositado e isolado da dispersão após a reação com butilamina na razão molar de 0,5.

No niobato esfoliado, os prótons estão voltados diretamente para a solução ficando mais acessíveis à amina. Já no niobato depositado, os prótons interlamelares acabam sendo obstruídos pelo arranjo das cadeias carbônicas intercaladas. O processo de intercalação da amina pode envolver diferentes estágios, pois impõe mudanças estruturais no niobato a fim de permitir a sua acomodação na região interlamelar. O processo que necessita um menor gasto energético seria aquele no qual a amina se intercala primeiramente em um arranjo paralelo às lamelas e, nas etapas seguintes, à medida que mais amina entra na região interlamelar, elas

passam para um arranjo inclinado até atingir a situação na qual encontram-se perpendicular às lamelas. Cada um desses arranjos produz espaçamentos basais diferentes e esses diferentes estágios puderam ser acompanhado nos difratogramas mostrados na Figura 17.

Em um outro experimento [62] no qual foram utilizadas condições mais drásticas (intercalação em autoclave) que no experimento de esfoliação, foi observada a saturação da região interlamelar e a curva termogravimétrica registrada do material sintetizado apresentou o mesmo perfil observado para o sólido recuperado da dispersão (Figura 22).

A maior quantidade de amina encontrada no sólido esfoliado isolado da dispersão mostra que a molécula orgânica interage significativamente com as lamelas esfoliadas. Este fato indica que a butilamina tem um papel fundamental não só para promover a separação das lamelas e iniciar o processo de esfoliação, como também na estabilização da dispersão coloidal formada. A Figura 25 mostra um esquema proposto para o processo de esfoliação e reestruturação do sólido esfoliado, com base nos dados coletados neste estudo.

Figura 25 - Esquema proposto para o processo de esfoliação.

O mecanismo do processo de esfoliação pode ser proposto da seguinte forma. Quanto maior for a densidade de carga lamelar, maior será a atração eletrostática entre os cátions interlamelares e a lamela. A intercalação da amina pode diminuir^{xvii} a interação eletrostática devido ao aumento da distância entre os cátions e as lamelas, além de permitir a entrada de

^{xvii} A força elétrica diminui na razão do quadrado da distância.

solvente que acaba alterando a carga das superfícies. Somado a esse processo, a pressão osmótica é menor fora da região interlamelar (meio menos concentrado), fazendo com que o solvente tenha a tendência a migrar para a região interlamelar (meio mais concentrado). Quando a pressão osmótica supera a força de atração eletrostática, ocorre uma grande entrada de solvente e com isso as lamelas vão se distanciando umas das outras até a situação limite na qual não apresentam nenhuma interação entre si. A diminuição da força de atração entre os cátions interlamelares e as lamelas pode fazer com que parte desses íons migrem para a solução deixando cargas negativas não neutralizadas. A repulsão entre essas cargas causaria o afastamento das lamelas e, conseqüentemente, a entrada de mais solvente. Esse último é um processo adicional que também participa do processo de esfoliação.

A existência de uma concentração ideal do agente esfoliante para que a esfoliação ocorra preferencialmente à intercalação é compatível com os mecanismos propostos. Para que se atinja essa condição, a quantidade de íons em solução deve ser menor do que a da região interlamelar. Ao mesmo tempo, a quantidade da espécie convidada intercalada deve proporcionar uma situação na qual a pressão osmótica supere a força eletrostática que mantém a integridade estrutural do material.

1.3.3 - Intercalação de TMPyP no $H_2K_2Nb_6O_{17}$

As porfirinas são espécies convidadas de interesse nos estudos de intercalação porque suas propriedades espectroscópicas podem ser alteradas em função do ambiente químico no qual se encontram, permitindo a obtenção de informações estruturais sobre o composto formado entre o macrociclo e matrizes lamelares [63]. Sabe-se também, que a atividade catalítica desses macrocíclicos pode sofrer alterações significativas quando a porfirina metalada se encontra confinada em matrizes como resinas orgânicas de troca iônica [64] e argilas do grupo esmectita [6a]. Além dessa parte voltada ao estudo estrutural e catalítico, a

intercalação de porfirina em sólidos lamelares pode gerar materiais com novas propriedades, principalmente óticas relacionadas a processos fotoquímicos e fotofísicos.

A intercalação da TMPyP foi tentada utilizando diferentes procedimentos e condições experimentais. A intercalação direta da porfirina não ocorreu no hexaniobato na forma potássica, protônica e pré-intercalado com butilamina, mesmo com a utilização de condições mais drásticas como o uso de autoclave. A intercalação só foi possível a partir do uso de dispersões contendo partículas do niobato esfoliado. O método utilizado para promover a intercalação da TMPyP é totalmente inédito e foi criado com base nos estudos desenvolvidos durante o programa de Doutorado, recentemente publicado na literatura [62].

Ao gotejar a dispersão de niobato esfoliado na solução de porfirina, ocorre a imediata floculação do sólido disperso com a respectiva incorporação da TMPyP na região interlamelar. A Figura 26 mostra o difratograma registrado do material, no qual verifica-se a presença de apenas picos harmônicos referentes ao empilhamento lamelar na direção do eixo b. A distância interplanar aumentou em relação a encontrada para o hexaniobato na fase protônica e intercalado com butilamina. Todavia, não é possível fazer uma comparação direta entre esses materiais tendo em vista que o material intercalado com a TMPyP, devido ao processo de esfoliação, não apresenta mais a mesma organização estrutural que nos precursores na forma ácida e intercalado com butilamina. Neste caso, a avaliação da orientação da porfirina na região interlamelar com base apenas na difratometria de raios-X, não é possível de ser efetuada de maneira satisfatória.

Figura 26 - Difratograma do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ intercalado com a TMPyP, obtido pela reestruturação das lamelas esfoliadas.

A micrografia obtida por MEV do hexaniobato intercalado com a porfirina é mostrada na Figura 27 e tem uma aparência semelhante àquela verificada para o sólido recuperado da dispersão após a reação de esfoliação com butilamina (Figura 21). O material apresenta-se na forma de um filme formado por várias lamelas empilhadas face a face que proporcionam uma organização apenas na direção perpendicular às camadas, perdendo totalmente a organização estrutural verificada no niobato de partida (Figura 13).

Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV do $TMPyP_{0,35}H_{0,60}K_2Nb_6O_{17}$ registradas com diferentes ampliações: (a) aumento de aproximadamente 1.500x e (b) aumento de aproximadamente 50.000x.

A Figura 28 mostra as curvas termogravimétricas e as respectivas derivadas registradas da TMPyP livre (na forma de sal de cloreto) e intercalada no $H_2K_2Nb_6O_{17}$. Analisando as curvas é possível verificar que a estabilidade térmica da porfirina intercalada é maior quando comparada com a da espécie livre, cujo máximo de decomposição ocorre em aproximadamente 450°C em atmosfera de ar enquanto que para a TMPyP intercalada, o pico da curva DTG ocorre em aproximadamente 600°C . A porfirina livre apresenta três etapas de perda de massa. A primeira ($25 - 150^\circ\text{C}$) está relacionada com a perda de moléculas de água (5 moléculas). A segunda ($150 - 330^\circ\text{C}$) está relacionada com a saída dos cloretos, possivelmente na forma de H_3CCl , tendo em vista os 21,2 % de perda de massa observada^{xviii} e, também, em razão dessa etapa não ser observada quando a porfirina está confinada na região interlamelar, tendo em vista que ela foi intercalada na forma catiônica. A terceira etapa ($330 - 700^\circ\text{C}$) está relacionada com a decomposição térmica do macrociclo. Resultados semelhantes foram obtidos em um estudo sobre o comportamento térmico de porfirinas livres e intercaladas em argilas realizado em atmosfera de N_2 [65], no qual foram observadas três etapas de perda de massa respectivamente saída de água, clorometano (TMPyPCL₄ livre) e a decomposição térmica do macrociclo com liberação de piridinas.

Considerando que para o sistema hexaniobato-porfirina a perda de água intercalada ocorre no intervalo compreendido entre $100 - 315^\circ\text{C}$, e que acima dessa temperatura ocorre a decomposição térmica da porfirina somada à condensação dos grupos OH terminais (1,8 %), a fórmula calculada para o composto com base no resultado da TG é: $\text{TMPyP}_{0,35}\text{H}_{0,60}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A fórmula calculada através da termogravimetria é compatível com o resultado da análise elementar (C = 15,3 %, N = 3,4 % e H = 2,3 %). Os valores calculados a partir da fórmula proposta são: C = 15,4 %, N = 3,3 % e H = 1,8 %). O valor da razão molar C / N obtido experimentalmente é igual a 5,2, muito próximo ao valor

^{xviii} A perda calculada para a saída de 4 grupos H_3CCl na $\text{TMPyPCL}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (910,64 g/mol) é de 22,2 %.

esperado de 5,5 calculado a partir da fórmula molecular da TMPyP. Esse fato somado ao perfil da curva termogravimétrica, indica que praticamente não existe butilamina co-intercalada no material isolado.

Figura 28 - Curvas TG do (a) $TMPyPCL_4 \cdot 5H_2O$ e (b) $TMPyP_{0,35}H_{0,60}K_2Nb_6O_{17} \cdot 4H_2O$.

A síntese foi repetida três vezes com diferentes concentrações de TMPyP e foi verificado que todos os materiais apresentaram composições semelhantes, ou seja, existe um limite de saturação da região interlamelar que equivale à razão molar $TMPyP / [K_2Nb_6O_{17}]^{2-}$ de 0,35. Quando foram utilizadas soluções de porfirina com razões molares menores ou iguais a 0,35, após a floculação e sedimentação do sólido, a solução que inicialmente era marrom,

em razão da TMPyP, e turva em razão da presença do niobato esfoliado, torna-se límpida e incolor indicando a total incorporação da TMPyP no sólido depositado. A exceção ficou por conta das soluções nas quais a concentração da TMPyP era inferior a 10 % da razão molar de 0,35. Nesses casos não houve a floculação e sedimentação do sólido.

Um cálculo a respeito da saturação da porfirina na matriz lamelar em função da orientação na região interlamelar pode ser feito levando-se em consideração as dimensões e a carga da porfirina e a densidade de carga lamelar do hexaniobato. Assim, considerando as dimensões da porfirina ($17,5 \text{ \AA} \times 17,5 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$) [66], a densidade de carga lamelar do niobato de $12,6 \text{ \AA}^2$ por carga negativa [27] e, também, que a intercalação ocorre apenas na região I, a intercalação da TMPyP em um arranjo paralelo ao plano das lamelas permitiria a neutralização de apenas 16 % das cargas negativas lamelares gerando um composto de fórmula $\text{TMPyP}_{0,08}\text{H}_{1,68}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. No caso de um arranjo perpendicular ao plano das lamelas da TMPyP intercalada, 72 % das cargas negativas lamelares seriam neutralizadas gerando um composto de fórmula $\text{TMPyP}_{0,36}\text{H}_{0,56}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

Como já discutido anteriormente, a determinação do arranjo da porfirina na região interlamelar é comprometido por possíveis alterações estruturais geradas pela esfoliação. Tendo em vista a fórmula determinada para o composto e os cálculos a respeito da saturação da região interlamelar, é possível propor um arranjo da TMPyP praticamente perpendicular em relação as lamelas. Todavia, o resultado da difratometria de raios-X pode levar à duas interpretações: a primeira, de um arranjo inclinado no caso do composto apresentar uma estrutura bem organizada com célula unitária semelhante a do hexaniobato protônico; a segunda, de um arranjo perpendicular em razão da baixa organização estrutural cuja dimensão verificada do pico de difração $0k0$ está relacionada apenas com a repetição do espaçamento causado pela presença da TMPyP na região I. Arranjos em forma de agregados paralelos ao plano das lamelas não são compatíveis com o valor do espaçamento basal obtido e nem com a

fórmula proposta com base no resultado da TG e, também, com os resultados de espectroscopia eletrônica de absorção que serão discutidos adiante.

O espectro eletrônico de absorção registrado do niobato intercalado com TMPyP, mostrado na Figura 29, indica que não está ocorrendo a protonação do anel porfirínico no processo de intercalação. A TMPyP protonada apresenta uma coloração esverdeada e, devido à mudança de simetria de D_{2h} para D_{4h} , ocorre o aparecimento de apenas duas bandas Q (região entre 500 – 700 nm) [67] e o deslocamento da banda Soret para aproximadamente 450 nm. Tais modificações não são observadas no espectro eletrônico do compósito sugerindo a intercalação da TMPyP com carga (+4).

O hexaniobato intercalado com a porfirina apresenta uma coloração marrom e o espectro eletrônico mostra pequenos deslocamentos de bandas quando comparados ao espectro da TMPyP sólida na forma de sal de cloreto (absorções em 424, 522, 559, 600 e 661 nm) ou mesmo em solução (absorções em 422, 518, 551, 585 e 641 nm) [63]. A banda mais sensível às mudanças de ambiente químico é a Soret que na porfirina livre aparece em aproximadamente 420 nm. Os deslocamentos para comprimentos de onda maiores observados nas bandas do espectro eletrônico do niobato intercalado com TMPyP estão relacionados possivelmente com distorções dos grupos piridil causadas pela intercalação. Quanto maior é interação do anel porfirínico com a superfície, maior é o deslocamento. O pequeno deslocamento da banda Soret observado sugere uma interação fraca do macrociclo com as lamelas da matriz de niobato, corroborando com a proposta de um arranjo perpendicular da TMPyP na região interlamelar. Estudos mostraram [68,69] que quando a TMPyP encontra-se adsorvida em superfícies ou mesmo intercalada paralelamente ao plano das lamelas de argilas, ou seja, com uma forte interação com a superfície, a banda Soret se desloca para 450 nm e, em alguns casos, um ombro começa a surgir por volta de 480 nm. Segundo estudos recentes