UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

***PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ESPÉCIES
MACROCÍCLICAS METALADAS***

CÉSAR AUGUSTO SALES BARBOSA
Dissertação de Mestrado

Orientadora:
Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

SÃO PAULO
1999

“Preparação e Caracterização de Hidróxidos Duplos Lamelares Intercalados com Espécies Macrocíclicas Metaladas”.

CÉSAR AUGUSTO SALES BARBOSA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

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

Prof. Dr. FERGUS GESSNER
IQSC - USP

Prof. Dr. JOÃO BARROS VALIM
FFCLRP - USP

SÃO PAULO
08 DE JULHO DE 1999.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino pela orientação e dedicação que foram imprescindíveis para a realização deste trabalho e fundamentais para o meu amadurecimento científico.

Agradeço a colaboração dos seguintes professores que possibilitaram a realização deste trabalho:

À Profa. Dra. Ana Maria da C. Ferreira (IQ-USP) pela contribuição na obtenção e interpretação dos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica e assistência nos testes catalíticos. Agradeço também a sua contribuição no exame de qualificação.

Aos Profs. Drs. Koiti Araki e Henrique E. Toma (IQ-USP) por disponibilizarem equipamentos e alguns reagentes.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos V. Coelho (EP-USP) e a sua técnica Valquíria pelas análises por difração de raios-X. Agradeço também a contribuição do Prof. Antônio Carlos no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos (IQ-USP) por algumas análises termogravimétricas.

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira (IQ-USP) pelas análises por Espectroscopia de Emissão Atômica.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da EP-USP pelo registro dos difratogramas de raios-X.

Aos assessores científicos desconhecidos pelas opiniões durante o trabalho de Iniciação Científica e Mestrado.

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida e liberação de recursos para a aquisição de materiais, reagentes e participação em reuniões científicas.

Aos amigos Laércio e Renata, Luciano e Florípes, Marcos e Sofia, Makoto, Patrícia, Adelino e Érika que me proporcionaram incontáveis momentos de descontração, essenciais para enfrentar as dificuldades do dia-a-dia.

Ao demais Professores, Colegas e Funcionários do Bloco 2 pela convivência agradável no ambiente de trabalho.

Não posso deixar de agradecer aos meus pais, Edinalda e Ilídio, e irmãos, Thaís e Hugo, que sempre me apoiaram e acreditaram na minha escolha em trilhar o caminho da pesquisa científica.

Finalmente, agradecer a pessoa com quem eu estive do início até a conclusão deste trabalho, a minha namorada, Paula Keiko Kita, com quem compartilhei mais intensamente meus momentos de alegria e que foi compreensiva nos momentos de grande tensão. Obrigado pelo apoio e carinho.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
-------------	---

ABSTRACT.....	iii
---------------	-----

ABREVIATURAS.....	v
-------------------	---

I. INTRODUÇÃO	1
---------------------	---

A) Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	1
1) <i>Estrutura</i>	1
2) <i>Métodos de Síntese</i>	4
3) <i>Métodos de Intercalação</i>	7
4) <i>Propriedades e Aplicações</i>	8
5) <i>Comportamento Térmico</i>	9
B) Compostos macrocíclicos: Porfirinas e Ftalocianinas.....	11
1) <i>Estrutura</i>	11
2) <i>Atividade Catalítica</i>	13
3) <i>Espectros Eletrônicos</i>	16
C) Pofirinas e Ftalocianinas Intercaladas em Hidróxidos Duplos Lamelares.....	20
1) <i>Aspectos Gerais sobre a Química de Intercalação</i>	20
2) <i>Estrutura e Reatividade dos sistemas Macrociclo-HDLs</i>	22

II. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
---	----

III. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
------------------------------	----

A) Reagentes.....	31
B) Preparação dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	32
C) Intercalação dos Compostos Macrocíclicos nas Matrizes de HDL.....	34
1) <i>Intercalação da 3,4',4'',4'''-Tetrassulfoftalocianina de Cobre(II)</i> <i>em HDLs Mg₃Al(1) e Mg₄Al</i>	34

1.1) Método da Reconstituição.....	34
1.2) Método do Poliol.....	36
2) Intercalação da Tetrassulfofenilporfirina de Cobalto(II) em HDL $Mg_3Al(1)$	37
2.1) Método da Reconstituição.....	37
3) Intercalação da Tetrassulfoftalcianina de Cobalto(II) em HDL $Mg_3Al(2)$	38
3.1) Método da Reconstituição.....	38
3.2) Método da Coprecipitação.....	38
3.3) Método do Poliol.....	39
D) Adsorção dos Compostos Macrocíclicos nas Matrizes de HDL.....	40
1) Adsorção da 3,4',4'',4'''-Tetrassulfoftalcianina de Cobre(II) em HDLs $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al	40
2) Adsorção da Tetrassulfofenilporfirina de Cobalto(II) em HDL $Mg_3Al(1)$	40
3) Adsorção da Tetrassulfoftalcianina de Cobalto(II) em HDL $Mg_3Al(2)$	41
E) Estudo da Reatividade Catalítica dos Macrocielos Intercalados em HDLs na Decomposição do Peróxido de Hidrogênio.....	41
F) Caracterização dos Materiais Sintetizados.....	45
1) Análise Elementar e Termogravimetria.....	45
2) Difração de raios-X.....	46
3) Área Superficial Específica.....	47
4) Espectroscopia Vibracional.....	47
5) Espectroscopia Eletrônica.....	47
6) Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	47
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
A) Preparação dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	48
B) Intercalação dos Compostos Macrocíclicos nas Matrizes de HDL.....	56
1) Intercalação da 3,4',4'',4'''-Tetrassulfoftalcianina de Cobre(II) em HDLs $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al	56

1.1) Método da Reconstituição.....	56
1.2) Método do Poliol.....	77
2) Intercalação da Tetrassulfofenilporfirina de Cobalto(II) em HDL Mg ₃ Al(1).....	81
3) Intercalação da Tetrassulfoftalocianina de Cobalto(II) em HDL Mg ₃ Al(2).....	93
V. CONCLUSÕES.....	112
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
CURRICULUM VITAE.....	122

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de hidróxido duplo lamelar (HDL) do tipo hidrotalcita intercalado com metaloftalocianinas (CuPcTs e CoPcTs) e metaloporfirina (CoTPhsP) aniônicas. Como rota sintética, três métodos foram testados: (i) coprecipitação do hidróxido duplo em solução contendo o macrociclo; (ii) reconstituição estrutural da mistura de óxidos obtida pela decomposição térmica de HDL na forma carbonato e (iii) decomposição térmica do carbonato intercalado empregando um meio contendo poliol.

A influência do método de intercalação nas propriedades texturais do material e o efeito da imobilização dos macrociclos na região interlamelar foram avaliados através da caracterização textural (difração de raios-X e medidas de área superficial), espectroscópica (vibracional no infravermelho, eletrônica no UV/visível e ressonância paramagnética eletrônica) e das análises elementar (C, H, N e metais) e termogravimétrica. Avaliou-se a influência das propriedades texturais dos compósitos e do arranjo dos intercalados na reatividade e estabilidade dos macrociclos confinados no espaço interlamelar através da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

A síntese por coprecipitação dos hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita mostrou-se eficiente para a obtenção de produtos puros e de alta cristalinidade. Entretanto, os materiais obtidos a partir da intercalação dos macrociclos nas matrizes de HDL através dos diferentes métodos sintéticos resultaram em sólidos com baixa cristalinidade. Os estudos mostraram que a obtenção de materiais contendo apenas uma fase é dependente do método de intercalação empregado.

Os resultados de análise elementar indicaram um alto grau de intercalação dos macrociclos nos HDLs. Os espectros vibracionais no infravermelho apresentaram bandas que podem ser atribuídas à presença de íons carbonato no espaço interlamelar dos sistemas HDL-macrosciclos. A incorporação completa do macrociclo foi observada para a CoPcTs intercalada no HDL via método da coprecipitação. Por outro lado, o método do poliol, utilizado para a intercalação da CuPcTs e CoPcTs, resultou em materiais com baixo grau de intercalação.

A intercalação dos macrociclos nos HDLs foi confirmada através dos resultados obtidos por difração de raios-X, que indicaram um aumento substancial do espaçamento basal, que aumentou de aproximadamente 8Å nas matrizes precursoras contendo CO_3^{2-} para cerca de 23Å nas matrizes contendo os macrociclos intercalados.

As medidas de área superficial sugerem que não houve a formação de microporos nos HDLs incorporados com os macrociclos, pois estes não apresentaram valores de área superficial significativamente maior que os das matrizes de HDL na forma carbonato.

A intercalação da CoPcTs e da CoTPhsP aumenta tanto a estabilidade térmica dos HDLs em relação à matriz com carbonato, quanto a dos próprios macrociclos. Em relação aos HDLs contendo a CuPcTs, observou-se comportamento térmico distinto. A intercalação da CuPcTs também aumenta a estabilidade térmica do HDL mas o confinamento do macrociclo provoca a sua decomposição em temperatura menor que aquela observada quando livre.

Os espectros de absorção eletrônica mostraram que as metaloftalocianinas quando intercaladas nos HDLs apresentaram menor grau de agregação às espécies livres. Porém, os espectros de RPE indicaram que as espécies CuPcTs agregados são dominantes nas amostras intercaladas uma vez que apresentam apenas valor de g isotrópico ($g=2,06$). Os sistemas com a CoPcTs também apresentaram agregados mas em menor extensão que aqueles com os análogos de Cu(II).

Com relação ao comportamento catalítico dos diferentes materiais sintetizados na decomposição do peróxido de hidrogênio, os três macrociclos estudados apresentaram comportamentos distintos. A CuPcTs suportada e intercalada no HDL não apresenta atividade catalásica embora a forma livre promova a dismutação do H_2O_2 . Os materiais com a CoPcTs e CoTPhsP são mais ativos que o macrociclo livre na decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os HDLs com a CoTPhsP são mais resistentes ao ataque oxidativo do peróxido de hidrogênio que a porfirina livre. As ftalocianinas metaladas em meio homogêneo ou heterogêneo não são degradadas pelo H_2O_2 .

ABSTRACT

The aim of the present work is to synthesize and characterize layered double hydroxides (hydrotalcite-like compounds) intercalated with anionic metallophthalocyanines (CuPcTs and CoPcTs) and metalloporphyrin (CoTPhsP). Three preparative methods were tested to isolate the intercalated materials: (i) double hydroxide coprecipitation in the presence of the macrocycle, (ii) structure reconstruction of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of layered double hydroxide (LDH) phase containing volatile ion; (iii) thermal decomposition of carbonate-containing phase in a polyol media.

The influence of the intercalation method in the material textural properties and the effect of the macrocycle immobilization in the interlayer region were evaluated through the textural characterization (x-ray diffraction analysis and surface area measurements), vibrational (IR) and electronic (UV-visible) spectroscopy, elementary analysis and thermogravimetry. The effect of the composites textural properties and the intercalated species arrangement in the LDH gallery was evaluated carrying out the hydrogen peroxide decomposition reaction.

The LDHs preparation by coprecipitation was an efficient method to obtain pure and crystalline products. However the macrocycle intercalated materials isolated by the three methods mentioned above were poorly crystallized phases. The experimental data also showed that the isolation of materials containing only one phase depends on the synthetic approach.

The extension of intercalated macrocycle species in LDHs was broad as judged by elementary analysis data. The IR vibrational spectra showed some bands that can be attributed to the presence of carbonate ions in the interlayer of LDH-macrocycle systems. Material containing approximately 100% of macrocycle in the LDH gallery was isolated by the double hydroxide coprecipitation in a solution containing CoPcTs. On the other hand, polyol method rendered materials with small amount of intercalated metallophthalocyanines.

The macrocycle intercalation between LDHs layers was confirmed by the x-ray diffraction patterns: the basal spacing of the carbonate precursor (ca. 8Å) increases to approximately 23Å in the matrices intercalated with phthalocyanines or porphyrin.

The surface area data suggested that the macrocycle intercalated solids do not have microporous owing to the fact that as the surface area values are not higher than that obtained for the LDH precursor.

CoPcTs and CoTPhsP intercalation increases the thermal stability of HDLs in relation to the carbonate phase as much as the macrocycle stability. CuPcTs systems showed a particular behaviour: the thermal stability of LDH structure is increased but the phthalocyanine decomposition occurs in a lower temperature than that observed to the macrocycle free form.

The electronic absorption spectra revealed a decrease in the metallophthalocyanine aggregation when the species are intercalated in LDHs. However the EPR spectra showed only the isotropic g value ($g=2.07$) evidencing that the CuPcTs aggregated species are dominant in the LDH samples. CoPcTs systems are also aggregated but in a less extension than the Cu(II) compound.

The catalase-like activity of the intercalated materials was distinct for each macrocycle system tested. CuPcTs intercalated or supported in LDHs is not active in the hydrogen peroxide dismutation in despite of the free form shows activity. CoPcTs and CoTPhsP materials exhibit better catalytic performance than the free macrocycles. LDHs containing CoTPsP are more resistant to the oxidative attack of hydrogen peroxide than the free porphyrin. Metallophthalocyanines species in homogeneous or heterogeneous media are not degraded by H_2O_2 .

ABREVIATURAS

HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
$M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x/A^{n-}$	$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$
CuPcTs	ânion complexo tetrassulfoftalocianinacúprico
CuPcMs	ânion complexo monossulfoftalocianinacúprico
CoPcTs	ânion complexo tetrassulfoftalocianinacobalto(II)
NiPcTs	ânion complexo tetrassulfoftalocianinaníquel(II)
CuPcTc	ânion complexo tetracarboxiftalocianinacúprico
CoPcTc	ânion complexo tetracarboxiftalocianinacobalto(II)
NiPcTc	ânion complexo tetracarboxiftalocianinaníquel(II)
CoTPhsP	ânion complexo tetrassulfofenilporfirinacobalto(II)
MnTPhsP	ânion complexo tetrassulfofenilporfirinamangânes(III)
ZnTPhcP	ânion complexo tetracarboxifenilporfirinazinc(II)
TPhcP	ânion complexo tetracarboxifenilporfirina
TPhsP	ânion complexo tetrassulfofenilporfirina
CoTMPyP	cátion complexo tetrametilpiridilporfirinacobalto(II)
MnTDCPP	cátion complexo diclorossulfofenilporfirinamangânes(III)
PhIO	Iodozilbenzeno
AE	Análise elementar
TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios-X
EXAFS	Espectroscopia de absorção de raios-X
UV/vis	Ultravioleta/visível
IV	Infravermelho
Raman	Espectroscopia vibracional Raman
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
RMN	Ressonância magnética nuclear
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
SEM	Microscopia eletrônica de varredura

I. INTRODUÇÃO

A) Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

1) *Estrutura* [1-4]

Descoberto na Suécia por volta de 1842, o mineral hidrotalcita, um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio, teve seu nome definido em função de uma característica particular: de modo similar ao talco, um pó branco é obtido quando o sólido é triturado. Na mesma época também foi encontrada a piroaurita, um hidroxicarbonato de magnésio e ferro, cujo nome se deve à semelhança com o ouro quando aquecido. Posteriormente, descobriu-se que a piroaurita e a hidrotalcita são isoestruturais. Manasse foi o primeiro pesquisador a propor uma fórmula para a hidrotalcita ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e outros minerais isomorfos, além de observar que os íons carbonato são essenciais nesse tipo de estrutura. Mais tarde, através de análises por difração de raios-X, descobriu-se a existência de dois politipos de hidrotalcita com simetrias romboédrica e hexagonal.

A síntese dessas substâncias teve início com Feitknecht em 1942, que preparou pequenas quantidades reagindo soluções aquosas dos sais metálicos com base. Para tais compostos, Feitknecht deu o nome de *estruturas de duplas camadas*, atribuindo-os a seguinte estrutura:

Acreditava-se que a estrutura dos compostos sintetizados era constituída por uma camada do hidróxido de um cátion intercalada com a camada do hidróxido do outro cátion. Essa hipótese foi rejeitada anos mais tarde com base em estudos de difração de raios-X de monocristais, que mostraram que todos os cátions estão localizados na mesma camada, enquanto os ânions e as moléculas de água estão na região entre as camadas.

Para melhor entender a estrutura dos hidróxidos duplos (também chamados de *argilas aniônicas* ou *compostos tipo hidrotalcita*) de fórmula geral $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (M = íon metálico e A^{n-} = ânion interlamelar), deve-se

considerar a estrutura da brucita (hidróxido de magnésio). Na brucita, o magnésio se coordena octaédricamente a seis átomos de oxigênio na forma de hidróxido. Os octaedros, ligados pelas arestas, formam 'folhas' infinitas (Figura 1), que se empilham e são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Para se chegar à estrutura do $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por exemplo, alguns íons Mg^{2+} são substituídos por Al^{3+} . A partir daí as camadas ficam carregadas positivamente e a eletroneutralidade é mantida por ânions (no caso CO_3^{2-}) localizados na região interlamelar, que também aloja moléculas de água (Figura 2).

Figura 1: Estrutura da brucita, $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ [ref. 2].

Figura 2: Estrutura da hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ [ref. 2].

As camadas hidroxiladas podem se empacotar com duas simetrias diferentes: romboédrica (grupo espacial $R3m$), na qual o parâmetro c da célula unitária é três vezes a distância entre duas camadas sucessivas, e hexagonal (grupo espacial

P6₃mmc), na qual o parâmetro c é duas vezes o espaçamento basal. O parâmetro a da célula unitária corresponde à distância entre dois cátions metálicos em octaedros adjacentes (Figura 3) [3]. Os HDLs sintéticos apresentam quase que exclusivamente simetria romboédrica e são obtidos na forma microcristalina. Cristais de dimensões macroscópicas foram observados apenas em amostras naturais.

Figura 3: Esquema da estrutura de um HDL de fórmula geral $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^n)_{x/n} \cdot zH_2O$, onde $c=3c'$ para simetria romboédrica e $c=2c'$ para simetria hexagonal [ref. 3].

A estrutura dos HDLs pode suportar diferentes razões M^{2+}/M^{3+} , diferentes íons metálicos, além de vários tipos de ânions. Porém, na natureza, as variações são poucas e CO_3^{2-} é o ânion preferido. Na Tabela 1 estão relacionadas algumas argilas aniônicas naturais.

Tabela 1: Composição e parâmetros cristalográficos de alguns HDLs naturais [1].

Nome	Composição química	Parâmetros da célula unitária		Simetria ^(a)
		a(Å)	c(Å)	
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,054	22,81	3R
Manasseita	"	3,10	15,6	2H
Piroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4,5H_2O$	3,109	23,41	3R
"Sjögrenita"	"	3,113	15,61	2H
"Stichtita"	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,10	23,4	3R
Barbertonita	"	3,10	15,6	2H
Meixnerita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	3,046	22,92	3R
"Reevesite"	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,081	23,05	3R

(a) 3R-simetria romboédrica e 2H-simetria hexagonal

2) Métodos de Síntese

Diferentemente das argilas aniônicas naturais, as argilas sintéticas são obtidas nas mais diversas composições [1,3-5]. A natureza e valência dos cátions metálicos, a razão M^{2+}/M^{3+} e o tipo de ânion interlamelar podem ser variados para a obtenção de HDLs de diferentes composições.

Para compostos do tipo hidrotalcita, existe um limite no grau de substituição dos íons Mg^{2+} por Al^{3+} . Segundo a literatura [6-8], o valor de x das argilas aniônicas (considerando-se a fórmula geral $[Mg^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}.zH_2O]$) deve variar entre 0,201 e 0,337. Esse limite expressa a relação molar Mg^{2+}/Al^{3+} permitida para a formação de compostos puros. Para valores de x fora desse intervalo há formação de outras fases [7]: hidromagnesita, $[4MgCO_3.Mg(OH)_2.4H_2O]$, para $0,201 > x > 0,105$; bohemita ($\alpha-AlOOH$) para $x > 0,337$; uma mistura de hidromagnesita e hidróxido de magnésio, para $x < 0,105$.

Além da relação Mg^{2+}/Al^{3+} , o pH de síntese é outro fator importante na preparação de HDLs puros [1,3]. Com base nos valores de pH de precipitação dos hidróxidos simples, valores de pH entre 8-10 podem ser considerados ideais para a síntese de compostos do tipo hidrotalcita. Valores altos de pH podem levar à dissolução do alumínio, na forma $[Al(OH)_4]^-$, e à formação de $Mg(OH)_2$, enquanto que baixos valores de pH conduzem à formação preferencial de $Al(OH)_3$.

Vários são os métodos para a síntese desses materiais lamelares; isso não significa que a obtenção de compostos puros seja fácil, mas que diferentes métodos podem ser adotados em função do composto desejado. Abaixo estão descritos os métodos mais utilizados [4]:

- (a) precipitação em pH variável: o método consiste na adição de uma solução contendo os sais de dois (ou mais) cátions (di- e trivalentes) metálicos sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion que ocupará a região interlamelar do material;
- (b) precipitação em pH constante (coprecipitação): consiste na precipitação simultânea dos hidróxidos dos cátions metálicos, numa solução contendo o ânion desejado, a um pH definido;
- (c) reação de deposição/precipitação: reação de uma suspensão aquosa do óxido do metal divalente com uma solução do metal trivalente e o ânion desejado;

(d) síntese hidrotérmica: neste método os cátions na forma de óxido são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido do ânion ou forma anidra do mesmo (CO_2 , NO_2). A reação é realizada em elevada temperatura e pressão.

O método da coprecipitação é o mais utilizado e, como foi empregado para a síntese dos HDLs no trabalho ora apresentado, será discutido mais extensivamente a seguir.

A coprecipitação pode ser realizada em baixa ou alta saturação. As condições gerais utilizadas são as seguintes:

- (a) coprecipitação a *baixa saturação*: variação do pH entre 8 e 10, temperatura entre 60 a 80 °C, baixa concentração dos reagentes e adição lenta. A lavagem é realizada com água destilada à quente e a secagem é feita em temperatura inferior a 120°C;
- (b) coprecipitação a *alta saturação*: as mesmas condições descritas acima são utilizadas, aumentando-se somente a concentração das soluções e/ou a velocidade de adição dos reagentes.

Condições de baixa saturação são geralmente empregadas, pois dão origem a precipitados mais cristalinos do que os obtidos em condições de alta saturação, que propiciam uma velocidade de nucleação maior do que a velocidade de crescimento do cristal. Consequentemente, um grande número de partículas é obtido, sendo normalmente pequenas em tamanho [4].

Apesar das limitações para a preparação desses materiais (como a relação $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ e o pH de síntese), encontra-se na literatura materiais do tipo meixnerita (ânions OH^- na região interlamelar) com valores de x até 0,44 [8], preparados a partir da mistura dos óxidos metálicos tratados hidrotermicamente. Para compostos do tipo hidrotalcita, obteve-se sólidos com o mesmo grau de substituição por Al^{3+} que aquele reportado para a meixnerita [9].

Recentemente, Kukkadapu *et al.* [10] reportaram a síntese de um material do tipo hidrotalcita com tereftalato como ânion interlamelar, para o qual obteve-se, também, um elevado teor de Al^{3+} ($x=0,45$), enquanto que para o ânion CO_3^{2-} foram observados os resultados reportados por Miyata [7]. Aparentemente, o grau de substituição dos íons Mg^{2+} por Al^{3+} é função do método de síntese e do ânion intercalado.

Os HDLs sintéticos podem ser submetidos a tratamentos hidrotérmicos. Quando mantidos, por exemplo, a temperatura e pressão elevadas, esses materiais sofrem mudanças morfológicas. Segundo reporta a literatura [11-13], os materiais tratados hidrotermicamente apresentam maior cristalinidade e são formados por cristais hexagonais da ordem de 100-300 nm, enquanto que materiais não tratados apresentam menor cristalinidade e cristais da ordem de 50 nm.

Recentemente, Cox e Wise [14] reportaram a preparação de hidrotalcita com alto grau de cristalinidade, sem a necessidade de tratamento hidrotérmico, e formada por agregados esféricos, morfologia diferente daquela frequentemente encontrada para as hidrotalcitas sintéticas. A nova morfologia dos agregados cristalinos se deve, principalmente, à precipitação do HDL em um meio bastante diluído e à lenta adição dos reagentes.

Nos últimos anos, a literatura vem apresentando estudos de HDLs do tipo hidrotalcita que empregam técnicas modernas de caracterização como, por exemplo, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para sólidos [15], EXAFS [16] e microscopia de força atômica [17]. Aliando tais técnicas às aquelas convencionais, como espectroscopia vibracional no infravermelho, difração de raios-X, análise térmica (TG e DTA), medidas de área específica e microscopia eletrônica (TEM e SEM), um melhor entendimento da organização estrutural lamelar e interlamelar desses materiais vem sendo alcançado. Labajos *et al.* [11], por exemplo, mostraram através de um estudo detalhado de espectroscopia vibracional no infravermelho, a possível organização interlamelar de hidrotalcitas sintéticas. Os resultados mostraram que os íons CO_3^{2-} ficam paralelos ao plano das lamelas, interagindo com os grupos hidroxila e a água interlamelar através de ligações de hidrogênio. O tratamento hidrotérmico deu origem a um composto com maior organização interlamelar. Resultados semelhantes foram obtidos por van der Pol *et al.* [15] através de estudos de RMN de ^1H e ^{13}C . Os autores concluíram que os átomos de oxigênio das moléculas de H_2O estão ligados por ligações de hidrogênio às hidroxilas das lamelas e que as moléculas estão dispostas perpendicularmente a estas camadas hidroxiladas. Já os íons CO_3^{2-} estão dispostos paralelos às lamelas, ligados, também, por ligações de hidrogênio.

3) Métodos de Intercalação

Os HDLs sintetizados a partir dos métodos descritos anteriormente podem ser usados como precursores para a síntese de HDLs com diferentes ânions intercalados entre as lamelas. Diferentes rotas sintéticas podem ser empregadas para a obtenção de sistemas intercalados. Partindo-se de um HDL, é possível inserir íons no espaço entre as camadas através das seguintes rotas:

- (a) reação de troca iônica empregando-se geralmente um HDL intercalado com íons nitrato ou cloreto [1,3];
- (b) reação de decomposição dos íons carbonato presentes na região interlamelar pela adição de um ácido conjugado à base que se deseja inserir no material [3];
- (c) reação de neutralização de um ânion intercalado que seja conjugado de um ácido fraco (como os derivados de ácidos carboxílicos); nesse processo, a espécie quando protonada deixa o espaço interlamelar, que passa a ser ocupado por um outro íon negativo, de modo a manter a eletroneutralidade do material [18];
- (d) reação de decomposição térmica do íon carbonato em meio contendo polióis, seguida da troca dos íons hidroxila resultantes por espécies de interesse [19].

Além desses processos considerados topotáticos (topotactic), os HDLs também podem ser preparados a partir dos derivados contendo carbonato após terem sido decompostos termicamente. Esse tipo de processo está baseado no “efeito memória”, isto é, na capacidade da solução sólida de óxidos, obtidos na decomposição térmica, em reconstituir a estrutura original pela absorção de diferentes ânions [4,5]. Neste método, que passaremos a denominar *método da reconstituição*, primeiramente o material precursor é calcinado para decompor o ânion que ocupa a região interlamelar (normalmente carbonato, pela alta volatilidade) e, em seguida, a solução sólida dos óxidos é transferida para a solução do ânion, livre de CO₂, a ser intercalado. A reação é feita com agitação e aquecimento.

O ponto crítico do método é a temperatura de decomposição do HDL, que deve garantir a decomposição do precursor mas evitar a formação de espinélios estáveis (óxidos de fórmula $M^{2+}M_2^{3+}O_4$; no caso de compostos do tipo hidrotalcita, pode-se gerar o MgAl₂O₄) [4], que impedem a reconstrução da estrutura original.

Vale ainda lembrar que é possível se obter HDLs intercalados através da

coprecipitação dos cátions metálicos em solução contendo as espécies aniônicas que se deseja intercalar (nesse caso, as espécies convidadas devem ser estáveis no pH requerido para a formação da estrutura lamelar). Ressalta-se que, embora esse processo de síntese não possa ser classificado como topotático, um composto de intercalação é isolado do meio reacional.

4) Propriedades e Aplicações

Os HDLs têm sido utilizados principalmente como catalisadores ou suporte para catalisadores para a síntese orgânica, precursores de catalisadores e trocadores aniônicos e/ou absorventes de uso na área ambiental. Os HDLs encontram também aplicação na síntese de materiais cerâmicos avançados, na preparação de eletrodos modificados e em áreas como medicina e farmacologia [1,3,20-24].

Como catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores, os HDLs estão subdivididos em dois grupos [4]:

- (a) como HDLs, os processos catalíticos estão relacionados com os ânions presentes na região interlamelar;
- (b) como produto da calcinação de HDLs, as reações catalíticas estão relacionadas com as características básicas do sólido (centros básicos fortes - O^{2-}), presença de centros metálicos para reações redox (quando o material precursor é formado por um ou mais metais de transição), elevada área específica, boa estabilidade térmica e homogeneidade química.

Sabendo-se que a principal aplicação dos HDLs está voltada para a área de catálise, alguns exemplos do seu emprego como catalisadores serão citados a seguir.

O material resultante da calcinação de HDLs - uma solução sólida de óxidos - tem aplicações catalíticas, por exemplo, na polimerização de alcenos, na síntese de metanol e na condensação aldólica de aldeídos e cetonas [1]. Encontra-se também a utilização de HDLs calcinados como catalisadores na síntese de compostos aromáticos a partir de alcanos, na decomposição de N_2O e na redução seletiva de NO por amônia [22].

Como HDL, as espécies presentes na região interlamelar que participam de processos catalíticos, podem ser íons simples como haletos (Cl^- , Br^- e I^-) utilizados em reações de substituição nucleofílica entre haletos de alquila e haletos de benzila [24]. Espécies volumosas como polioxometalatos de molibdênio, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, e tungstênio, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$, intercaladas em matrizes de HDLs, podem promover a epoxidação de olefinas [25].

A intercalação de complexos metálicos macrocíclicos como ftalocianinas e porfirinas e a utilização destes materiais como catalisadores serão discutidas posteriormente.

5) *Comportamento Térmico*

Como descrito anteriormente, os materiais obtidos através do tratamento térmico de HDLs podem apresentar propriedades interessantes como atividade catalítica. Assim, existe um grande interesse no entendimento das transformações físicas e químicas que ocorrem durante esse processo.

Os primeiros trabalhos sobre as alterações estruturais diante do tratamento térmico de argilas aniônicas foram reportados por Rouxhet e Taylor [26] e por Miyata e Okada [5,7,27], que consideraram a decomposição térmica de Sjöngrenita e Piroaurita e de compostos do tipo hidrotalcita, respectivamente. Brindley e Kikkawa [28] e Marino e Mascolo [29] também investigaram o comportamento térmico de alguns HDLs.

Na maioria dos trabalhos citados acima, a caracterização dos materiais foi realizada basicamente por termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia vibracional no IV e difração de raios-X. Para compostos do tipo hidrotalcita, constatou-se as seguintes transformações em função da temperatura:

- (a) primeiramente ocorre a eliminação de moléculas de água (água superficial e água contida nos espaços interlamelares). Não há mudanças estruturais significativas, sendo os HDLs termicamente estáveis. A desidratação ocorre por volta de 200°C , sendo a temperatura exata dependente da relação $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ e do ânion interlamelar;
- (b) em uma segunda etapa, a matriz começa a se decompor devido à perda de grupos hidroxila (desidroxilação) e do ânion interlamelar (se este formar um

produto volátil). A estrutura lamelar é destruída e o produto formado é uma solução sólida de óxidos metálicos. Este sólido, se colocado em água, retorna à sua estrutura original (reconstrução) e o ânion interlamelar será aquele presente em solução (na presença de água os ânions interlamelares serão os íons OH^-). O colapso, reversível, da estrutura lamelar ocorre até aproximadamente 500°C ;

- (c) em valores de temperatura superiores a 500°C , há formação irreversível de MgO e MgAl_2O_4 (espinélio).

Da mesma forma que a utilização de técnicas modernas trouxe novas informações sobre os aspectos estruturais dos compostos do tipo hidrotalcita, um melhor entendimento das transformações estruturais em função do tratamento térmico também foi obtido em decorrência da utilização dessas técnicas. Como exemplo, Rey *et al.* [30] reportaram as alterações estruturais da hidrotalcita sintética em função da temperatura, através do auxílio de diversas técnicas. As principais observações estão descritas sucintamente abaixo:

- (a) como descrito anteriormente, primeiramente observou-se a eliminação da água superficial e daquela contida nos espaços interlamelares. Porém, constatou-se a desidroxilação parcial e reversível das lamelas, através da espectroscopia vibracional no IV e RMN- ^1H , não sendo destruída, no entanto, a estrutura lamelar. O processo de desidratação e de desidroxilação parcial ocorreu entre $27\text{-}230^\circ\text{C}$;
- (b) acima de aproximadamente 230°C , iniciou-se a decomposição do ânion CO_3^{2-} e a completa desidroxilação das lamelas. Nesta etapa, são eliminados CO_2 e H_2O . Observou-se uma grande mudança estrutural e textural, na qual a estrutura lamelar foi perdida. Os cátions Al^{3+} passam a ocupar sítios tetraédricos, devido à desidroxilação, detectados por RMN- ^{27}Al . Este fato também foi observado em estudos realizados por Bellotto *et al.* [31]. Houve formação de uma solução sólida de óxidos de alumínio e magnésio, que apresentou elevada área superficial. O composto reconstituiu-se ao ser colocado na presença de água. Porém, um fato interessante foi a observação, através de medidas de cromatografia gasosa [12] e espectroscopia no IV [30], de que o CO_3^{2-} não é completamente eliminado até aproximadamente 500°C , como usualmente reportado na literatura. O processo de desidroxilação e descarbonatação parcial ocorre entre $230\text{-}530^\circ\text{C}$;

(c) entre 527-1000°C, a perda de massa observada foi atribuída à eliminação de CO_3^{2-} . Neste intervalo ocorre também a formação irreversível de MgO e MgAl_2O_4 . O sólido formado apresentou área específica inferior a da mistura amorfa de óxidos metálicos.

B) Compostos macrocíclicos: Porfirinas e Ftalocianinas

1) Estrutura

Compostos macrocíclicos naturais como porfirinas, clorofilas e corrinas, que se coordenam a íons metálicos como Fe, Mg e Co, respectivamente, fazem parte de importantes sistemas biológicos. O anel porfirínico, por exemplo, coordena-se ao ferro(II), dentro das células, formando um complexo metálico não lábil conhecido como *heme*. O grupo *heme* associado a proteínas como hemoglobina e mioglobina desempenha papel fundamental no transporte do oxigênio molecular no organismo.

A estrutura básica desses compostos, naturais ou preparados sinteticamente, é constituída de quatro unidades pirrólicas interligadas, formando o macrociclo. A partir dessa estrutura, pode-se ter uma grande variedade de compostos correlatos como azaporfirinas, tetrabenzoporfirinas e ftalocianinas (Figura 4 e Tabela 2) [32].

Figura 4: Representação estrutural das porfirinas e derivados (R, A, X, Y, Z: veja Tabela 2)

Tabela 2: Nomenclatura de algumas porfirinas e derivados (os índices estão relacionados com a Figura 4).

Porfirinas	
$R^1=R^2=R^3=H$	porfina
$R^1=R^2=H$; $R^3=\text{fenil}$	<i>meso</i> -tetrafenilporfina
Azaporfirinas (com $R^1=R^2=H$)	
$X=Y=Z=CH$	monoazaporfina
$X=Z=CH$; $Y=N$	transdiazaporfina
$X=Y=Z=N$	tetraazaporfina
Tetrabenzoporfirinas	
$A=X=Y=Z=CH$	tetrabenzoporfina
$A=N$; $X=Y=Z=CH$	monoazatetrabenzoporfina
$A=X=Y=N$; $Z=CH$	triazatetrabenzoporfina
$A=X=Y=Z=N$	ftalocianina

As ftalocianinas, diferentemente de algumas porfirinas (estas possuem análogos naturais), são macrociclos sintéticos preparados acidentalmente no início do século XX [33]. Em 1930, Linstead e colaboradores mostraram que as ftalocianinas possuem estrutura planar, constituída por quatro unidades isoindol interligadas por átomos de nitrogênio (Figura 4).

Os compostos macrocíclicos podem atuar como ligantes tetradentados: com a dissociação dos dois prótons internos, os quatro átomos de nitrogênio centrais se ligam a cátions metálicos (por exemplo, Al, Fe, Co, Cr e Mn).

As porfirinas e ftalocianinas são, geralmente, insolúveis em solventes orgânicos comuns e em água. A introdução, por exemplo, de grupos iônicos no anel macrocíclico confere à molécula macrocíclica solubilidade em água. As porfirinas meso-substituídas (tetracarboxifenilporfina e tetra(*N*-metilpiridil)porfina) e ftalocianinas tetrassulfonadas são exemplos de complexos macrocíclicos solúveis em água (Figura 5).

Figura 5: Exemplo de ftalocianinas e porfirinas substituídas: (a) ânion complexo da tetrassulftalocianina de cobalto(II); (b) ânion complexo da tetrassulftofenilporfirina de cobalto(II).

2) Atividade Catalítica

O interesse no estudo de complexos metálicos de compostos macrocíclicos surgiu com o intuito de se compreender melhor as funções dos íons metálicos no sistema biológico [34]. As metaloporfirinas são os centros ativos responsáveis pela catálise de diversos processos biológicos como, por exemplo, aqueles mediados pela catalase (*protoheme IX*) e peroxidase. Os complexos metálicos macrocíclicos também são exemplos de sistemas biomiméticos, isto é, apresentam atividade catalítica semelhante a de algumas enzimas.

Além do interesse biológico, porfirinas e ftalocianinas apresentam uma série de aplicações, nas quais atuam com diversas funções: catalisadores, sensores químicos, células combustíveis e fotossensibilizadores para uso terapêutico [35-38]. Tais funções, entre outras, dependerão do íon metálico coordenado ao macrociclo e dos substituintes ligados ao anel conjugado.

A utilização de complexos porfirínicos e de ftalocianinas como catalisadores se deve principalmente às suas seguintes propriedades [39]:

- (a) estrutura planar altamente conjugada;
- (b) formação de complexos metálicos estáveis através de ligações entre o íon metálico e os átomos de nitrogênio internos do anel macrocíclico;
- (c) presença de dois sítios axiais de coordenação na esfera do íon metálico disponíveis para reações catalíticas;

- (d) anéis aromáticos que podem atuar como doadores ou receptores de elétrons;
- (e) considerável estabilidade térmica.

A seguir são citadas algumas das aplicações catalíticas de porfirinas e ftalocianinas metaladas [38,39]:

- (a) em reações orgânicas podem promover: oxidação, redução, carbonilação, desalogenação, reação de Friedel-Crafts, polimerização, etc.;
- (b) em sistemas biomiméticos podem atuar de modo semelhante à oxidase, catalase e peroxidase.

Algumas propriedades dos macrociclos, entretanto, contribuem para uma menor eficiência catalítica como, por exemplo, a baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns e a tendência à dimerização, em meio aquoso, de algumas porfirinas e ftalocianinas substituídas [40,41].

Na tentativa de contornar esses problemas, os macrociclos têm sido incorporados a compostos poliméricos. A interação polímero-macrociclo, além de superar problemas de solubilidade ou dimerização, pode aumentar a eficiência catalítica do composto. Um exemplo desse tipo de sistema é aquele obtido pela incorporação da tetrassulftalocianina de Co(II) em resina de troca iônica (Sephadex DEAE) para a promoção da autooxidação de tióis [42]. Nesse caso, observou-se que a velocidade de autooxidação do tiol era menor em solução aquosa do macrociclo (sistema homogêneo) do que a do catalisador incorporado à matriz polimérica (sistema heterogêneo). Tal comportamento foi explicado como decorrência da impossibilidade da tetrassulftalocianina de Co(II), quando incorporada ao polímero, de ser oxidada pelo oxigênio molecular formando espécies diméricas do tipo $\mu\text{-O}_2^{2-}$. Em meio homogêneo pode ocorrer a formação de espécies diméricas que inativam o catalisador.

Além de compostos orgânicos poliméricos, também são utilizadas matrizes inorgânicas para a incorporação de complexos metálicos de porfirinas e ftalocianinas. Entre essas matrizes, pode-se citar as zeólitas [43] e compostos lamelares como titanatos [44], fosfato de zircônio [45], silicatos do grupo das esmectitas [46] e HDLs [47]. O objetivo do confinamento de macrociclos em estruturas tri- ou bidimensionais é melhorar o desempenho catalítico dos compostos macrocíclicos, bem como a seletividade das reações.

No presente trabalho estudou-se a atividade catalásica, decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular, de tetrassulfoftalocianinas e tetrassulfofenilporfirina metaladas intercaladas em HDLs:

A enzima catalase é constituída de uma apoproteína e quatro moléculas de *protoheme IX* (Figura 6a). Sabe-se também que o centro ativo da catalase é um complexo de Fe(III) de alto spin [39].

Figura 6: (a) *protoheme IX*; (b) mecanismo proposto para a reação catalásica [ref. 39].

Em sistemas biológicos, o macrociclo *protoheme IX*, centro ativo da catalase, é envolvido por aminoácidos como lisina e um sítio de coordenação axial é ocupado por um átomo de nitrogênio do grupo imidazol de uma histidina. Quando o outro sítio axial do macrociclo é ocupado por OOH^- , gerado pela dissociação da água oxigenada, este é decomposto através da troca de um elétron com outra molécula de H_2O_2 (Figura 6b). Acredita-se que aminoácidos básicos aceleram a dissociação da H_2O_2 e que o grupo imidazol da histidina permite a formação de um complexo pentacoordenado de Fe(III) alto spin para a coordenação do OOH^- .

O estudo de sistemas que mimetizam a atividade catalásica mostrou que a incorporação de tetracarboxiftalocianinas de Fe(III) ou Co(III) em poliestireno, através da reação de Friedel-Crafts, acarreta um aumento de duas vezes na

velocidade de decomposição em relação aos macrociclos em solução. A impossibilidade da ftalocianina formar dímeros (Figura 7) quando ligada ao polímero, explica a maior atividade catalítica [39].

Figura 7: Representação de espécies diméricas de tetracarboxiftalocianinas metaladas em meio aquoso [ref. 39].

Tetrassulfofenilporfina de Mn(III) quando suportada em resina de troca iônica como Amberlite IRA 900 mostrou maior estabilidade frente a H_2O_2 , além de apresentar atividade oxidase e peroxidase [38].

3) Espectros Eletrônicos

A intensa cor característica de porfirinas e ftalocianinas deve-se às absorções relativas às transições de elétrons do orbital π HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) para o orbital π^* LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*) do anel conjugado do macrociclo, na região do ultravioleta e visível [48,49].

O espectro eletrônico típico de uma metaloporfirina é mostrado na Figura 8a. A intensa banda na região de 400 nm é denominada banda B ou Soret, enquanto que as bandas de menores intensidades na região de 550 nm são denominadas bandas Q.

Características espectrais semelhantes são encontradas para as metaloftalocianinas (Figura 8b). As bandas de absorção observadas nos espectros das metaloftalocianinas também são devidas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico, com a banda Soret na região de 350 nm e banda Q em 600-700 nm.

Figura 8: Espectros de absorção eletrônica de metaloporfirina e metalloftalocianina: (a) tetrafenilporfina de Zn(II) em benzeno e (b) ftalocianina de Zn(II) em piridina [ref. 41].

A atribuição das bandas Q e Soret na região do UV-visível do espectro eletrônico das porfirinas e ftalocianinas estão descritas a seguir [50].

Para as metaloporfirinas, os dois orbitais $a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$ encontram-se completamente preenchidos (*HOMOs*) e o orbital vazio de menor energia possui simetria e_g (*LUMO*). Nota-se que os orbitais a_{1u} e a_{2u} possuem valores de energia muito próximos ("orbitais degenerados") e, dependendo do metal, pode haver inversão relativa da posição destes orbitais.

Os estados excitados de menor energia são obtidos através da promoção de um elétron do orbital a_{1u}^2 ou a_{2u}^2 (estado fundamental com simetria A_{1g}) para um mesmo orbital e_g , gerando dois estados de simetria E_u , com energias próximas, de configuração $a_{1u}^1e_g^1$ ou $a_{2u}^1e_g^1$. Devido à ocorrência de uma extensiva interação de configuração das transições para o orbital e_g , ocorre o desdobramento dos estados excitados E_u , gerando estados de menor e maior energia, bandas Q e Soret, respectivamente (Figura 9).

Figura 9: Diagrama de orbitais moleculares de uma metaloporfirina de simetria D_{4h} e o diagrama correspondente mostrando os estados espectroscópicos envolvidos [ref. 50].

Nas metaloftalcianinas, devido à substituição no anel porfirínico por aza-grupos ligados diretamente aos átomos de carbono dos anéis pirrólicos, observa-se a quebra da degenerescência acidental dos orbitais totalmente preenchidos a_{1u} e a_{2u} (*HOMOs*), diferenciando-os e alterando sua ordem relativa (Figura 10). Assim, a origem da banda Q nas ftalcianinas (transição de a_{1u} para e_g) é diferente quando comparado com porfirinas (uma transição de a_{2u} para e_g).

Figura 10: Diagrama mostrando a origem das bandas de absorção na região do visível envolvendo as duas primeiras transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (bandas Q e Soret) nas metaloporfirinas e metaloftalcianinas [ref.50].

Como citado anteriormente, porfirinas e ftalocianinas que possuem grupos iônicos ligados ao anel macrocíclico são solúveis em água. Uma característica comum em ftalocianinas substituídas e em algumas porfirinas é a formação de espécies diméricas em meio aquoso, através da interação entre seus anéis conjugados. Vários artigos da literatura [35,51-53] relatam o comportamento dessas espécies em função da variação da concentração da espécie, da temperatura, do pH, da força iônica e do solvente, através das alterações observadas nos espectros eletrônicos dos macrociclos na região do UV-visível. Um exemplo deste comportamento é reportado para a tetrassulftalocianina de cobre(II) em meio aquoso [54]. Nos espectros eletrônicos, a banda Q de menor energia corresponde à forma monomérica e a de maior energia, à forma dimérica [55]. O grau de dimerização, tanto para a CuPcTs quanto para outras tetrassulftalocianinas metaladas (alumínio [35], cobalto [51] e ferro [53], por exemplo), pode ser avaliado comparando-se a intensidade das duas bandas Q.

Na figura 11 estão mostrados os espectros obtidos no presente trabalho para solução aquosa de CuPcTs em diferentes concentrações. O valor da constante de estabilidade para o equilíbrio monômero-dímero da CuPcTs é de $1,6 \times 10^7$ (61°C) [53].

Figura 11: Espectros eletrônicos das soluções aquosas de CuPcTs a 23°C: (a) $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L; (b) 5×10^{-5} mol/L; (c) 5×10^{-6} mol/L; (d) 5×10^{-7} mol/L.

De acordo com a Figura 11, a forma monomérica é predominante em soluções diluídas (5×10^{-7} mol/L), enquanto que em soluções relativamente mais concentradas ($5,0 \times 10^{-4}$ mol/L) há um maior grau de dimerização. Outro exemplo da alteração do equilíbrio monômero - dímero é observado na solução de CuPcTs em glicerol, meio no qual é favorecida a espécie monomérica. A Figura 12 mostra os espectros eletrônicos obtidos no presente trabalho para a CuPcTs em água e glicerol.

Figura 12: Espectro de absorção no visível da solução $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L de CuPcTs em água e em glicerol.

C) Porfirinas e Ftalocianinas Intercaladas em Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

i) Aspectos Gerais sobre a Química de Intercalação

Compostos com estrutura lamelar bidimensional possuem planos basais de átomos que determinam uma região, entre as unidades empilhadas, denominada *galeria*. Os diversos materiais lamelares existentes podem ser classificados em dois grupos [56]: os materiais com lamelas neutras, como por exemplo o grafite, e aqueles constituídos de lamelas carregadas com íons de carga contrária na região

interlamelar. Constituem-se exemplos deste segundo grupo os hidróxidos duplos lamelares e os silicatos do grupo mineralógico esmectita (ou argilas catiônicas).

O grande interesse no estudo dos materiais lamelares deve-se à sua *reatividade intracristalina*. Por reatividade intracristalina entende-se a habilidade que certos materiais lamelares possuem em fixar moléculas neutras entre suas camadas ou trocar os íons da sua região interlamelar por outros de natureza inorgânica ou orgânica.

A atenção sobre a química de intercalação em materiais lamelares se deve principalmente ao fato de que a interação entre a matriz hospedeira e o convidado pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas de uma das partes ou de ambas. É sabido que a intercalação de metais alcalinos na grafite causa um aumento na condutividade eletrônica da matriz devido à transferência de elétrons para a banda de condução da grafite [57]. Outro exemplo é a intercalação de metais alcalinos em sulfetos lamelares de metais de transição através de transferência de elétrons entre a matriz hospedeira e a espécie intercalante, de grande importância na fabricação de eletrodos para baterias [56].

Os sólidos iônicos lamelares, como as argilas catiônicas e aniônicas, possuem grande área superficial intracristalina (centenas de metros quadrados por grama) mas o espaço interlamelar é acessível somente à água e à outras moléculas polares capazes de solvatar os íons na região interlamelar e na superfície das camadas carregadas. A remoção das moléculas de solvatação por aquecimento torna a região interlamelar inacessível, especialmente se os íons intercalados são pequenos em relação ao espaçamento das lamelas. Podem os contra íons, se relativamente grandes, funcionar como suportes ou "pilares" moleculares, evitando o colapso da região interlamelar quando o meio solvatante é removido [58]. Para isso, os contra íons que neutralizam a carga da matriz hospedeira devem ser volumosos e estar lateralmente separados para permitir a formação de microporos. Cabe ressaltar que o termo *material pilarizado* se aplica somente aos compostos que possuem "pilares" separados lateralmente, em uma extensão tal que permita, pelo menos, que a região "inter-pilares" acomode moléculas maiores que a água [59].

O principal objetivo na pilarização de compostos lamelares tem sido a obtenção de materiais que apresentem características semelhantes às das zeólitas: estrutura microporosa, distribuição regular de tamanho de poro, elevada área superficial interna e estabilidade térmica. Estas propriedades podem conferir

aplicações interessantes aos materiais lamelares como peneiras moleculares e catalisadores seletivos [60]. Na busca de materiais pilarizados, os silicatos lamelares têm sido intercalados, por exemplo, com polioxocátions de alumínio, $[Al_{13}O_4(OH)_{(24+x)}(H_2O)_{12}]^{(7-x)+}$ [61] e os hidróxidos duplos lamelares, com polioxometalatos de vanádio, $V_{10}O_{28}^{6-}$ [62], e tungstênio, $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ [63].

Outra abordagem interessante é a utilização de compostos de intercalação como modelos sintéticos que mimetizam sistemas enzimáticos naturais. A estrutura hospedeira mineral substitui a porção protéica, responsável muitas vezes pela seletividade e estabilidade dos sistemas enzimáticos. Segundo esse enfoque, a matriz deve provocar o melhor arranjo dos centros ativos e direcionar os substratos a esses centros. Complexos metálicos como porfirinas, ftalocianinas e Bases de Schiff inseridos principalmente em zeólitas e argilas esmectitas vêm sendo avaliados como catalisadores na oxidação biomimética e como transportadores de oxigênio [43,64,65].

Os HDLs em particular têm sido intercalados com uma grande diversidade de espécies: ânions inorgânicos, isopoliânions e heteropoliânions, ânions complexos e orgânicos [24,66,67]. A intercalação de espécies macrocíclicas (ftalocianinas e porfirinas), e os resultados já reportados passarão a ser abordados no próximo item.

2) Estrutura e Reatividade dos sistemas Macrociclo-HDLs

Estudos sobre a intercalação de ftalocianinas e porfirinas em HDLs tiveram início há dez anos e vêm abordando além dos aspectos estruturais, a reatividade das espécies macrocíclicas no espaço interlamelar. Na Tabela 3 estão relacionados em ordem cronológica os artigos reportados na literatura sobre o tema em questão.

Tabela 3: Trabalhos publicados sobre ftalocianinas e porfirinas intercaladas em hidróxidos duplos lamelares.

Matriz HDL (M ^{II} /M ^{III})	Espécie Intercalada	Métodos de caracterização	Estudos de reatividade	Referência
Mg ₃ Al	TPhsP	AE; DRX; ²⁷ Al-RMN; IV; UV/Vis	—	Park <i>et al.</i> [68]
Mg _{2,5} Al	CoPcTs	AE; DRX; IV; BET-N ₂	Oxidação de tiol em presença de O ₂	Pérez-Bernal <i>et al.</i> [69]
Mg _{1,8} Al	MnTPhsP e MnTDCPP	UV/Vis	Epoxidação de cicloocteno e hidroxilação de heptano com PhIO	Barloy <i>et al.</i> [46]
Mg ₃ Al	CuPcTs	AE; DRX; BET-N ₂	—	Carrado <i>et al.</i> [70]
Mg ₂ Al	CoPcTs	AE; DRX; BET-N ₂	Oxidação de 2,6-di-terc-butilfenol com O ₂	Chibwe e Pinnavaia [71]
Mg ₂ Al	CoPcTs	RPE; UV/Vis	—	Ukrainczyk <i>et al.</i> [72]
Mg ₂ Al	CoPcTs	—	Desalogenação redutiva de tetracloreto de carbono	Ukrainczyk <i>et al.</i> [73]
Mg _{2,5} Al	MPcTs e MPcTc (M=Co e Cu)	DRX; UV/Vis; RPE	Oxidação de 2-mercaptoetanol com O ₂	Iliev <i>et al.</i> [74]
Mg ₂ Al e Mg ₄ Al	CoPcTs	DRX; BET-N ₂	Oxidação de 2,6-di-terc-butilfenol com O ₂	Chibwe <i>et al.</i> [47]
Zn ₃ Al e Zn ₅ Al	<i>p</i> -TPhcP, <i>o</i> -TPhcP e <i>p</i> -TPhsP	AE; DRX; UV/Vis	—	Bonnet <i>et al.</i> [75]
LiAl ₂	ZnTPhcP	DRX; UV/Vis; Raman	Fotoquímica (intermediada por TiO ₂ em presença de EDTA e viologênio)	Robins e Dutta [76]
Mg ₃ Al e Zn ₃ Al	TPhsP, TPhcP e CoPcTs	AE; DRX; UV/Vis; TG	—	Tagaya <i>et al.</i> [77]
Mg _{2,5} Al	MPcTc (M=Cu, Co e Zn)	DRX; UV/Vis; RPE	Oxidação e fotooxidação de compostos de enxofre (2-mercaptoetanol e S ₂ O ₃ ²⁻)	Iliev <i>et al.</i> [78]
Zn ₃ Al	CoPcTs	DRX	Oxidação de ciclohexano com PhIO (reação monitorada <i>in situ</i> por EXAFS/DRX)	Shannon <i>et al.</i> [79]
Mg ₂ Al, Mg ₃ Al e Mg ₄ Al	CuPcTs e CuPcMs	DRX; UV/Vis; IV; TG-DTA; RPE	Oxidação de ciclohexanol a ciclohexanona com H ₂ O ₂	Kannan <i>et al.</i> [80]
Mg ₂ Al	MPcTs (M=Co e Ni)	DRX; UV/Vis, Microscopia Raman	—	Faria <i>et al.</i> [81]

O primeiro trabalho de síntese de HDL intercalado com macrociclo trata da intercalação da TPhsP em matriz de magnésio e alumínio através da troca iônica empregando matriz precursora contendo Cl^- [68]. Valores de análise elementar indicaram que cerca de 81% dos íons Cl^- foram substituídos pela porfirina. O difratograma de raios-X indicou um espaçamento basal de 22,4Å. Segundo esse resultado, os autores sugeriram que as moléculas de porfirina estão orientadas perpendicularmente às lamelas do HDL.

Perez-Bernal *et al.* reportaram a intercalação de CoPcTs em matriz de $\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ via método da reconstituição [69]. A análise elementar indicou que 92% dos ânions que neutralizam a carga do HDL correspondem à ftalocianina. O composto de intercalação utilizado como catalisador para a oxidação de 1-decanotiol na presença de O_2 foi duas vezes mais ativo que a ftalocianina em solução. Usando o mesmo método para a intercalação do macrociclo, Chibwe e Pinnavaia reportam a intercalação de CoPcTs em matriz de Mg_2Al [71]. A partir dos resultados de análise elementar, os autores chegaram à seguinte composição para o material: $[\text{Mg}_5\text{Al}_{2,5}(\text{OH})_{14,9}][\text{CoPcTs}]_{0,6} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Os testes catalíticos indicaram que a CoPcTs intercalada no HDL apresenta maior estabilidade e velocidade de reação em relação à solução aquosa do macrociclo para a oxidação do 2,6-di-terc-butilfenol. Segundo os autores, isto ocorre, provavelmente, devido à desativação da ftalocianina em meio homogêneo através da formação de um complexo dinuclear do tipo $[\text{Co}^{\text{III}}\text{PcTs}-\text{O}_2-\text{Co}^{\text{III}}\text{PcTs}]$ que é incapaz de ligar-se ao O_2 e ativá-lo para a oxidação do substrato. A imobilização da ftalocianina no HDL deve impedir a formação do complexo dinuclear.

A baixa área superficial encontrada para o composto de intercalação (21 m^2/g), sugeriu ausência de microporosidade intracristalina e, portanto, que somente os centros de Co(II) localizados na superfície e nas arestas do HDL são acessíveis para a oxidação do fenol. Partindo-se deste pressuposto, os autores intercalaram a ftalocianina num HDL com relação molar $\text{Mg}/\text{Al}=4$ [47]. A idéia foi utilizar uma matriz com menor densidade de carga, de modo a permitir uma melhor distribuição da CoPcTs na região interlamelar do HDL, aumentando a separação entre as moléculas de ftalocianina. O maior distanciamento entre as moléculas macrocíclicas poderia permitir uma melhor acessibilidade do substrato aos centros metálicos localizados na região interlamelar do HDL. Experimentalmente, os autores observaram um aumento de aproximadamente cinco vezes na velocidade da reação catalítica

(oxidação do 2,6-di-terc-butilfenol) em relação à CoPcTs intercalada na matriz Mg_2Al . Entretanto, o valor de área específica do material com a CoPcTs intercalada na matriz de HDL com razão molar $\text{Mg}/\text{Al}=4$ (valor não reportado) não foi muito maior do que aquele do macrociclo intercalado no HDL de razão molar $\text{Mg}/\text{Al}=2$ ($28 \text{ m}^2/\text{g}$).

A maior atividade catalítica observada para o material com razão molar $\text{Mg}/\text{Al}=4$ foi atribuída à melhor acessibilidade do substrato à CoPcTs posicionada nas arestas do HDL e, adicionalmente, às moléculas de CoPcTs próximas das arestas, que devido a menor densidade de carga do HDL, estariam mais separadas lateralmente. As moléculas do macrociclo na região interlamelar não foram alcançadas pelo substrato.

O sistema HDL-CoPcTs estudado por Chibwe e Pinnavaia também foi investigado através da técnica de ressonância paramagnética eletrônica [72]. Os resultados indicaram que a CoPcTs intercalada no HDL possui moléculas de H_2O em seus sítios axiais. Dos resultados de raios-X, os autores sugeriram que a ftalocianina se encontra orientada perpendicularmente às lamelas do HDL. A possibilidade da CoPcTs estar orientada horizontalmente às lamelas do HDL, na forma de uma tricamada, foi refutada através dos resultados de raios-X para o composto desidratado sob vácuo.

Já o estudo do sistema HDL-CoPcTs por espectroscopia Raman ressonante [81] mostrou que ocorrem pequenas alterações nos espectros vibracionais devido ao confinamento da ftalocianina. As variações mais significativas foram observadas para a CoPcTs suportada em HDL Mg_2Al , principalmente nas intensidades relativas das bandas da ftalocianina atribuídas aos modos de vibração que envolvem os átomos de nitrogênio ($688, 750, 1340$ e 1545 cm^{-1}). Este efeito foi interpretado como consequência da orientação da ftalocianina no HDL. Quando intercalada, a CoPcTs está, provavelmente, orientada perpendicularmente em relação às camadas do HDL, portanto, a interação das lamelas com o anel macrocíclico da ftalocianina é pequeno. Quando suportada no HDL, a ftalocianina está, possivelmente, orientada horizontalmente em relação às lamelas e, portanto, a matriz afeta mais acentuadamente os elétrons π da ftalocianina.

Em um outro estudo, o mesmo sistema HDL-CoPcTs foi avaliado como catalisador na desalogenação redutiva do CCl_4 [73]. Neste estudo foi demonstrado que a CoPcTs apresentou maior velocidade inicial na degradação do CCl_4 em

relação à ftalocianina intercalada, entretanto o macrociclo livre foi rapidamente desativado. Segundo os autores, tal fato ocorreu devido à dimerização. Este comportamento catalítico não foi observado quando a CoPcTs estava intercalada no HDL, devido à impossibilidade da ftalocianina formar dímeros quando imobilizada.

Barloy *et al.* [46] intercalaram porfirinas tetraaniônicas de Mn(III) em HDL através do método da reconstituição. Os materiais foram utilizados como catalisadores para a epoxidação de cicloocteno e hidroxilação de heptano com PhIO. Apesar de não ter sido apresentado dados de DRX e área superficial para uma melhor avaliação estrutural do material empregado, os resultados dos testes catalíticos mostraram-se interessantes. Na hidroxilação do heptano com PhIO, observou-se maior seletividade na hidroxilação dos carbonos terminais do heptano quando a porfirimina está incorporada ao HDL. Segundo os autores, este comportamento pode ser devido ao fato da melhor acessibilidade das moléculas de heptano aos sítios de Mn(III) das porfirinas intercaladas no HDL.

O primeiro trabalho sobre a intercalação da tetrassulftalocianina de Cu(II) foi apresentado por Carrado *et al.* [70], que incorporaram a CuPcTs em matriz de Mg₃Al por dois métodos: (1) síntese direta do composto *via* coprecipitação; (2) troca iônica com a matriz precursora contendo NO₃⁻. Os resultados de DRX para os HDLs intercalados com a ftalocianina indicaram um espaçamento basal de 22,5Å e 23Å para o material preparado *via* coprecipitação e *via* troca iônica, respectivamente. Este valores levaram à proposição de uma orientação perpendicular da ftalocianina em relação às lamelas do HDL. Com relação aos valores de área específica, os materiais apresentaram valores relativamente baixos: 0,2 m²/g para o material preparado *via* coprecipitação e 1,1 m²/g para o material sintetizado *via* troca iônica (o HDL precursor apresentava área de 2,5 m²/g).

Iliev *et al.* [74,78] reportaram a intercalação de MPcTs (M=Co e Cu) e MPcTc (M=Co, Cu e Zn) em matriz de Mg_{2,5}Al por dois métodos: (1) reconstituição e (2) troca iônica com a matriz precursora contendo Cl⁻. Trabalhou-se com diferentes quantidades de ftalocianinas incorporadas aos HDLs. Os espectros de RPE apresentaram desdobramentos hiperfinos para as amostras mais diluídas (cerca de 0,4% de ftalocianina por grama de material) e um único pico para aquelas mais concentradas (cerca de 5% de ftalocianina por grama de material). Nos testes de oxidação do 2-mercaptoetanol, as ftalocianinas incorporadas aos HDLs apresentarem menor atividade na degradação do substrato do que quando em meio

homogêneo. Observou-se também que os compostos que possuíam baixa concentração de ftalocianina incorporada aos HDLs, ou seja, baixo grau de agregação, apresentaram maior atividade catalítica em relação aos compostos com maior concentração do macrociclo.

Um estudo sintético para encontrar as melhores condições e método de síntese para o isolamento de fase puras de HDLs do tipo Zn_nAl ($n=1-5$) intercalados com porfirinas aniônicas não metaladas (base livre) foi realizado por Bonnet *et al.* [75]. Os materiais foram sintetizados através da intercalação de TPhcP (isômeros *orto* e *para*) e TPhsP (isômero *para*) em matriz de Zn_nAl , por três métodos: (1) coprecipitação; (2) troca iônica com a matriz precursora contendo Cl^- e (3) reconstituição. Das diversas rotas e diferentes razões molares Zn^{2+}/Al^{3+} empregadas, foram isoladas fases puras a partir do método da coprecipitação e troca iônica com relação $Zn/Al=2$ e 3. Os materiais com maior cristalinidade foram obtidos a partir do método da coprecipitação. Um ponto interessante a ser citado refere-se às proposições para a orientação das porfirinas na região interlamelar. Partindo-se de informações como densidade de carga da matriz lamelar, dimensões das porfirinas e espaçamentos basais obtidos experimentalmente, foi proposto o arranjo das porfirinas no espaço interlamelar. A partir dos cálculos efetuados, os autores sugeriram que a porfirina com os grupos carboxilato na posição *para* está orientada perpendicularmente em relação às lamelas do HDL, enquanto que a porfirina com os grupos carboxilato na posição *orto* está orientada horizontalmente em relação às lamelas do HDL na forma de bicamadas (dímeros).

O primeiro trabalho que apresentou o comportamento térmico de um HDL intercalado com espécies macrocíclicas foi reportado por Tagaya *et al.* [77]. Os autores intercalaram diferentes porfirinas aniônicas em matrizes de HDL Zn_3Al e Mg_3Al , através do método da reconstituição. A curva TG para o HDL Zn_3Al contendo a TPhcP intercalada mostrou maior estabilidade térmica (início da decomposição em cerca de 400°C) em relação à porfirina livre (início da decomposição em cerca de 200°C).

Shannon *et al.* [79] descreveram a intercalação da CoPcTs em matriz de Zn_3Al pelo método da coprecipitação. O material foi utilizado como catalisador na oxidação de ciclohexano com PhIO. A reação monitorada *in situ* por EXAFS/DRX, mostrou que a estrutura lamelar do HDL contendo a ftalocianina não é destruída durante a reação catalítica.

Os produtos de intercalação de mono- e tetrassulfoftalocianinas de Cu(II) em matrizes de HDLs Mg_nAl ($n=2, 3$ e 4) via método da coprecipitação foram caracterizados por Kannan *et al.* [80]. Os resultados de DRX para todos os materiais forneceram valores de espaçamento basal entre 11,8Å e 16,3Å, indicando que as moléculas de ftalocianina, em nenhum caso, encontravam-se orientadas perpendicularmente em relação às lamelas do HDL.

Os resultados de espectroscopia vibracional no IV, segundo os autores, indicaram a ausência de CO_3^{2-} e a existência de bandas referentes à interação dos grupos sulfônicos com as lamelas do HDL. Porém, a qualidade das figuras apresentadas não eram boas o suficiente para se constatar as mudanças citadas. As curvas TG e DTA dos materiais, sob atmosfera de N_2 , indicaram um aumento da estabilidade térmica do macrociclo após a intercalação no HDL. O espectro de RPE da CuPcTs intercalada não mostrou nenhuma alteração em relação ao espectro da CuPcTs livre, ambos apresentando um pico largo com $g=2,04$, indicando, segundo interpretação dos autores, que a geometria quadrado-planar do Cu(II) não foi alterada.

O teste catalítico realizado por Kannan *et al.* [80] indicou que tanto a CuPcTs livre quanto intercalada no HDL apresentaram 100% de seletividade para a oxidação de ciclohexanol a ciclohexanona com H_2O_2 . A atividade catalítica da CuPcTs intercalada no HDL em relação à CuPcTs mostrou, aparentemente, o mesmo comportamento em relação aos trabalhos anteriores: a ftalocianina intercalada apresentou maior atividade em relação à solução aquosa do macrociclo. Os autores sugerem que o aumento da atividade catalítica da CuPcTs intercalada é atribuído principalmente às moléculas de ftalocianina localizadas nas arestas do HDL.

A leitura dos artigos sobre ftalocianinas e porfirinas intercaladas em HDLs mostrou que a caracterização dos materiais deveria envolver um maior número de técnicas, uma vez que os resultados são complementares. Torna-se difícil interpretar os resultados de reatividade se os dados de caracterização são insuficientes. Os autores divergem na atribuição de dados de espectroscopia (por exemplo, RPE) para o macrociclo livre, prejudicando a interpretação dos resultados coletados para o material intercalado. De um modo geral, observa-se que o assunto pode e deve ser explorado em maior profundidade.

II. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo geral do presente trabalho é a síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) do tipo hidrotalcita intercalados com porfirina e ftalocianina metaladas aniônicas, espécies convidadas que apresentam atividade catalítica.

Os objetivos específicos deste trabalho são enumerados a seguir:

1. Explorar diferentes métodos de intercalação visando o isolamento de um compósito com uma distribuição uniforme dos intercalantes no espaço interlamelar. Essa maior organização pode gerar microporosidade, permitindo o acesso de substratos aos centros reativos confinados no espaço lamelar. Para isso, três rotas de síntese serão testadas: (i) coprecipitação do hidróxido duplo em solução contendo o macrociclo; (ii) reconstituição do HDL decomposto termicamente e (iii) decomposição térmica do carbonato intercalado empregando um meio contendo poliol;
2. Avaliar a influência do método de intercalação nas propriedades texturais do material e o efeito do confinamento nos macrociclos intercalados através das seguintes técnicas:
 - Caracterização por DRX: através do espaçamento basal dos HDLs precursores e daqueles isolados após a reação de incorporação do macrociclo, pode-se avaliar se houve ou não a inserção da espécie convidada e qual deve ser o seu arranjo na região interlamelar do HDL;
 - Medidas de área específica (método BET-N₂): informações sobre a área superficial e a porosidade deverão ser obtidas para amostras isoladas empregando-se os diferentes métodos de intercalação;
 - Análise elementar e termogravimétrica: a partir das curvas termogravimétricas é possível determinar o teor de água dos compostos preparados e, juntamente com a análise elementar, determinar a composição química das amostras. As curvas de TG também fornecem dados sobre a estabilidade térmica dos compósitos formados entre o macrociclo e o HDL;

- Espectroscopia vibracional: através dos espectros no infravermelho é possível observar bandas de absorção características do intercalado (carbonato ou macrociclo), além daquelas referentes à matriz lamelar;
 - Espectroscopia eletrônica de absorção: informações sobre o grau de agregação do intercalado e o grau de perturbação nos seus níveis de energia poderão ser avaliados com base nas alterações (deslocamentos e intensidades relativas) das bandas de absorção do macrociclo no espectro eletrônico;
 - Ressonância paramagnética eletrônica: a técnica de RPE será utilizada para se obter informações sobre a orientação, grau de hidratação e de agregação e propriedades eletrônicas dos compostos presentes na região interlamelar da matriz de HDL.
3. Realizar teste catalítico para avaliar a influência das propriedades texturais dos compósitos e do arranjo dos intercalados na reatividade e estabilidade dos macrociclos confinados no espaço interlamelar. Para isso, será efetuada a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do macrociclo incorporado ao HDL através dos diferentes métodos sintéticos.

III. PARTE EXPERIMENTAL

A) Reagentes

Na Tabela 4 encontram-se listados os principais reagentes empregados no trabalho efetuado.

Tabela 4: Lista dos principais reagentes empregados neste trabalho.

Reagente	Procedência
Nitrato de Magnésio hexahidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ M.M.= 256,41	Merck
Nitrato de alumínio nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ M.M.= 375,13	Merck
Hidróxido de Sódio NaOH M.M.= 40,00	Merck
Carbonato de Sódio Na_2CO_3 M.M.= 105,99	Merck
Glicerol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ M.M. = 92,10	Merck
3,4',4'',4'''-tetrassulfoftalocianina de cobre(II) tetrassódica $\text{Na}_4(\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Cu})$ M.M.= 984,26	Aldrich Chemical Company
Tetrassulfoftalocianina de cobalto(II) tetrassódica $\text{Na}_4(\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Co})$	Midcentury Co.
Tetrassulfofenilporfirina de cobalto(II) tetrassódica $\text{Na}_4(\text{C}_{44}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Co})$	Midcentury Co.
Peróxido de Hidrogênio H_2O_2 M.M. = 34,00	Peróxidos do Brasil
Tetraborato de Sódio decahidratado $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ M.M. = 381,42	Merck
Ácido Nítrico 65% HNO_3 M.M. = 63,01	Merck

Os compostos macrocíclicos foram utilizados sem purificação adicional e caracterizados por análise elementar (C, H e N) e termogravimétrica (teor de H_2O). Análise da tetrassulfoftalocianina de cobre(II) tetrassódica: C-31,33%; H-2,98%; N-9,73%; Cu-5,39%; H_2O -11,50%; relação molar Cu:C:N igual a 0,122:3,75:1 (esperado 0,125:4:1). A partir destes resultados encontrou-se que o material possui aproximadamente 83% de ftalocianina, 11,50% de H_2O e o restante, provavelmente de NaCl, já que as ftalocianinas tetrassulfonadas são usualmente isoladas pelo

método "salting out" [82]. O catálogo da companhia fornecedora indica que o conteúdo de ftalocianina é de aproximadamente 85%.

Análise para a tetrassulfofenilftalocianina de cobalto(II) tetrassódica: C-35,84%; H-3,71%; N-3,41%; H₂O-18,22%; relação molar C:N igual a 12,26:1 (esperado 11:1). A partir destes resultados, encontrou-se que o material possui aproximadamente 73% de porfirina.

Análise da tetrassulfoftalocianina de cobalto(II) tetrassódica: C-33,90%; H-2,90%; N-9,54%; H₂O-13,52%; relação molar C:N igual a 4,14:1 (esperado 4:1). a partir destes resultados, encontrou-se que o material possui aproximadamente 86% de ftalocianina.

Os demais reagentes empregados eram de pureza analítica e de diversas procedências. A água destilada usada nas sínteses e nos experimentos que envolviam o estudo das soluções ou suspensões dos compostos isolados foi desionizada em equipamento Barnstead Nanopure.

As sínteses dos HDLs contendo porfirina e ftalocianina intercaladas foram realizadas em atmosfera de gás nitrogênio (99%, Oxilúmen), sem tratamento prévio para remoção de traços de oxigênio molecular.

Os sólidos isolados foram lavados em centrífugas Hermle modelo Z383 e Fanem Excelsa Baby II modelo 206-R, empregando tubos de plástico com tampa para evitar o contato com o dióxido de carbono da atmosfera.

B) Preparação dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Sintetizou-se compostos de fórmula geral $[\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}](\text{CO}_3).x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3).x\text{H}_2\text{O}$ pelo método da coprecipitação segundo procedimento descrito na literatura [7], alterando-se somente as quantidades de reagentes utilizados devido às diferentes relações estequiométricas.

As quantidades de reagentes utilizadas foram as seguintes:

- (a) síntese da matriz de HDL Mg₄Al: 78 mmols de Mg(NO₃)₂.6H₂O, 19,5 mmols de Al(NO₃)₃.9H₂O, 13,7 mmols ($\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+}=0,7$) e 9,7 mmols ($\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+}=0,5$) de Na₂CO₃ e 200 mmols de NaOH;

(b) síntese da matriz de HDL $Mg_3Al(1)$: 117 mmols de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 39 mmols de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 27,3 mmols ($CO_3^{2-}/Al^{3+}=0,7$) e 19,5 mmols ($CO_3^{2-}/Al^{3+}=0,5$) de Na_2CO_3 e 200 mmols de $NaOH$.

Em um balão de 500 mL de três bocas, colocou-se 150 mL de água destilada. Ao balão, adaptou-se dois funis de adição e um eletrodo para o monitoramento do pH. Em um funil foi adicionado a solução aquosa dos sais metálicos ($Al^{3+}+Mg^{2+}=1$ mol/L) e ao outro funil, a solução aquosa de Na_2CO_3 0,2 mol/L ($CO_3^{2-}/Al^{3+}=0,7$).

Primeiramente, ajustou-se o pH da água destilada contida no balão com o Na_2CO_3 0,2 mol/L para pH=10,0. Em seguida, iniciou-se a adição lenta da solução dos sais metálicos, com agitação constante, para a precipitação do hidróxido duplo. O pH foi mantido a $10,0 \pm 0,2$. Ao término da adição da solução de CO_3^{2-} , o pH da mistura reacional foi controlado com $NaOH$ 2 mol/L, até o término da adição da solução dos sais metálicos. Terminada essa etapa, os funis de adição e o eletrodo foram retirados e adaptou-se ao balão um condensador, um termômetro e uma tampa de vidro esmerilhada. O precipitado branco, em suspensão, foi mantido a $80^\circ C$ e sob agitação por 12h.

O sólido foi separado por centrifugação a 4.000 rpm (7.000G), por 20 minutos, e lavado com uma solução aquosa de Na_2CO_3 0,1 mol/L ($CO_3^{2-}/Al^{3+}=0,5$). As lavagens seguintes foram realizadas empregando-se água desionizada até o início da peptização do precipitado.

O sólido foi transferido dos tubos da centrífuga para um vidro de relógio e seco em estufa a $80^\circ C$ por 48h. Após este período, o sólido foi triturado em almofariz e transferido para um frasco de vidro e guardado em dessecador com sílica gel.

Convém ressaltar que as preparações descritas acima foram realizadas no trabalho de Iniciação Científica (IC). Uma vez que os compostos isolados foram empregados em uma parte dos estudos realizados no Mestrado, optou-se por reportar parte dos experimentos realizados durante a IC, visando uma melhor compreensão dos estudos apresentados nesta dissertação.

Também sintetizou-se um segundo lote de HDL de fórmula geral $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3).xH_2O$, durante o trabalho de Mestrado, empregando-se o método descrito acima.

As quantidades de reagentes utilizadas foram as seguintes: 99 mmols de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 33 mmols $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 23,1 mmols ($\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+}=0,7$) e 16,5 mmols ($\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}^{3+}=0,5$) de Na_2CO_3 e 200 mmols de NaOH ;

Os HDLs do tipo hidrotalcita sintetizados serão abreviados como segue: Mg_4Al e $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ para os compostos $[\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{20}](\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, sintetizados durante a IC e $\text{Mg}_3\text{Al}(2)$ para o composto $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ preparado durante o Mestrado.

C) Intercalação dos Compostos Macrocíclicos nas Matrizes de HDL

1) *Intercalação da 3,4',4'',4'''-Tetrassulfoftalocianina de Cobre(II) em HDLs $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ e Mg_4Al*

1.1) *Método da Reconstituição*

A intercalação do macrociclo nos HDLs preparados foi feita a partir da reconstrução de estrutura de HDL-carbonato decomposto termicamente e subsequente troca iônica [83]. O procedimento efetuado para a intercalação nas duas matrizes ($\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ e Mg_4Al) é o mesmo, alterando-se somente a quantidade de ftalocianina empregada.

As quantidades de reagentes utilizadas foram as seguintes:

- (a) intercalação da CuPcTs na matriz de HDL Mg_4Al : 1,000 g (2,48 mmols) de HDL Mg_4Al e 1,262 g (1,06 mmols) de CuPcTs 83%;
- (b) intercalação da CuPcTs na matriz de HDL Mg_3Al : 1,000 g (3,08 mmols) de HDL $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ e 1,500 g (1,26 mmols) de CuPcTs 83%.

A matriz precursora na forma carbonato foi colocada em um cadinho de porcelana e calcinada em mufla a 500°C por 4h em atmosfera de ar a pressão ambiente. Durante este período, efetuou-se a descarbonatação da água, colocando-se 100 mL de água desionizada para ferver por 3h em um balão de 500 mL, adaptado com um condensador de refluxo, termômetro, uma entrada para gás N_2 e agitação magnética.

Após a calcinação, esperou-se a solução sólida dos óxidos metálicos esfriar de modo que fosse possível manuseá-la. O aquecimento da água descarbonatada sob

efluxo foi interrompido, mantendo-se a passagem de gás N_2 . Em seguida, com o auxílio de um funil, o sólido calcinado foi transferido rapidamente para o balão, sob agitação constante. O sistema foi fechado novamente, diminui-se o fluxo de N_2 e aguardou-se o resfriamento da suspensão até a temperatura ambiente.

Posteriormente, o fluxo de N_2 foi interrompido, porém manteve-se a atmosfera no interior do balão saturada com o gás. As bocas do balão foram vedadas com fita Teflon. A suspensão foi mantida sob agitação por 15h.

A quantidade de ftalocianina usada na reação de intercalação correspondeu a aproximadamente duas vezes a capacidade de troca da matriz. Considerando-se que a capacidade de troca corresponde ao número de mols de carga positiva presente na matriz por unidade de massa, este valor equivale ao número de mols de Al^{3+} no HDL precursor. Assim, a relação molar utilizada para se calcular a quantidade de ftalocianina é $Al^{3+}/CuPcTs=2$.

Para a etapa de troca iônica, ferveu-se a água desionizada utilizada na preparação da solução de ftalocianina com o objetivo de eliminar íons carbonato na forma de CO_2 . No balão contendo o HDL reconstituído, adaptou-se um condensador de refluxo e uma entrada para gás N_2 , tomando-se os cuidados devidos para evitar contaminação com CO_2 . O fluxo de N_2 foi rapidamente restaurado. A ftalocianina foi dissolvida na água descarbonatada, em um volume que, somado aos 100 mL já existentes no balão, resultou em uma solução de concentração final de ftalocianina igual a $4,2 \times 10^{-3}$ mol/L.

A solução de ftalocianina em água descarbonatada foi rapidamente transferida para o interior do balão com o auxílio de um funil. Adaptou-se um termômetro ao balão e a suspensão foi aquecida a $100^\circ C$ por 12h, sob fluxo de N_2 , empregando-se uma manta com agitação magnética. Na etapa seguinte de lavagens dos sólidos intercalados com a CuPcTs, houve uma diferença nos procedimentos utilizados para as matrizes Mg_4Al e $Mg_3Al(1)$, sendo portanto, descritos separadamente.

O produto da intercalação na matriz $Mg_3Al(1)$ foi dividido em quatro tubos, e centrifugados a 4.000 rpm (7.000 G), por 20 minutos, para a remoção do excesso de ftalocianina presente em solução. As duas lavagens subsequentes foram feitas com água descarbonatada (fervida por no mínimo 3h) e as demais com álcool etílico. A lavagem com álcool etílico foi feita até que o sobrenadante após a centrifugação estivesse totalmente incolor, ou seja, livre de íons CuPcTs. A lavagem foi demorada e consumiu grande volume de álcool etílico, devido à baixa solubilidade da

ftalocianina neste solvente. Porém, a vantagem de se utilizar álcool em vez de água está no fato de que se evitaria a formação de íons CO_3^{2-} , já que a solubilidade do CO_2 em álcool etílico ($31 \text{ cm}^3/100 \text{ mL}$) é bem menor do que em água (água fria- $171,3 \text{ cm}^3/100 \text{ mL}$; água quente- $90,1 \text{ cm}^3/100 \text{ mL}$) [84]. Após a lavagem, os tubos de centrifuga com os compostos foram colocados em dessecador à vácuo contendo sílica-gel. Após a secagem, o produto foi transferido para um frasco de vidro e guardado em dessecador com sílica-gel.

O produto da intercalação na matriz Mg_4Al foi lavado como descrito acima, usando-se somente água descarbonatada. Optou-se por água como solvente de lavagem, apesar do problema da solubilidade do CO_2 , devido à maior solubilidade da ftalocianina nesse solvente, reduzindo-se, portanto, o tempo de lavagem.

Novamente, ressalta-se que as preparações descritas acima foram realizadas no trabalho de Iniciação Científica. Entretanto, a caracterização e o estudo do material como catalisador estendeu-se até o Mestrado.

1.2) Método do Poliol

A intercalação do macrociclo através do método do poliol foi realizada a partir de uma adaptação de dois métodos encontrados na literatura para a intercalação de ânions pequenos (SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^-) [19] e de polioxometalatos [85]. O método será descrito abaixo.

Em um balão de três bocas de 125 mL foram colocados 20 mL de uma solução de glicerol 87% e, em seguida, 0,300 g (0,92 mmols) de $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$. O material foi disperso no meio contendo poliol por sonicação. A seguir, adaptou-se ao balão um condensador de refluxo, um termômetro e uma entrada para fluxo de gás N_2 . O balão foi aquecido a $160\text{-}170^\circ\text{C}$ para promover a decomposição dos íons CO_3^{2-} .

Para confirmar a decomposição dos íons carbonato no experimento efetuado, adaptou-se uma mangueira de borracha na saída do fluxo de N_2 . A outra extremidade da mangueira foi mergulhada em água de barita. Na presença de CO_2 , a solução de água de barita passaria a apresentar um precipitado branco de BaCO_3 . A partir de 120°C , ocorreu a formação do precipitado. Mantendo-se o sistema nesta temperatura por alguns minutos, cessou-se a liberação de CO_2 e, aparentemente, todo o CO_3^{2-} do HDL foi eliminado. Porém, quanto a temperatura atingiu cerca de

160°C, observou-se novamente a liberação de CO₂, constatada pela formação do precipitado branco de BaCO₃. Assim que a eliminação de CO₂ foi finalizada, a manta de aquecimento foi desligada e o sistema mantido sob fluxo de N₂.

Quando a temperatura atingiu 70°C, uma solução descarbonatada 1,17x10⁻² mol/L da CuPcTs (0,37 mmols, equivalente à aproximadamente duas vezes a capacidade de troca teórica do HDL) foi adicionada rapidamente ao balão contendo a matriz. O sistema foi mantido a 70°C por 48h sob fluxo de N₂ e agitação.

As lavagens e secagem do composto foram realizadas como descrito anteriormente na síntese para a intercalação da CuPcTs no HDL Mg₄Al (item II.C.1.1). Terminada essa etapa, o composto foi transferido para um frasco de vidro e guardado em dessecador com sílica-gel.

2) Intercalação da Tetrassulfofenilporfirina de Cobalto(II) em HDL Mg₃Al(1)

2.1) Método da Reconstituição

A intercalação do macrociclo no HDL foi realizada a partir da reconstrução da estrutura da matriz de HDL Mg₃Al(1) em uma solução contendo o CoTPhsP. Na tentativa de se obter um material com maior cristalinidade, utilizou-se uma autoclave (reator de aço inox) para a intercalação do macrociclo.

Aproximadamente 1g (3,08 mmols) de Mg₃Al(1) foi colocado em um cadinho de porcelana e calcinado em mufla a 500°C por 4h.

Em um copo de Teflon (capacidade aproximada de 130 mL), colocou-se 130 mL de água descarbonatada e gás N₂ foi borbuhlado. Transferiu-se 1,620 g (1,11 mmols) de CoTPhsP 73% para o copo de Teflon e a sua dissolução foi auxiliada pela agitação provocada pelo fluxo de N₂. Em seguida, o HDL termicamente decomposto foi rapidamente transferido para o copo, que foi tampado e introduzido em um reator de aço inox. O sistema foi levado para uma estufa e mantido por 8 dias a 80-85°C.

O produto da reação entre Mg₃Al(1) e a porfirina de Co(II) foi centrifugado a 4.000 rpm (7.000 G), por 20 minutos, para a remoção do excesso de porfirina presente em solução. Em seguida foram realizadas lavagens com água descarbonatada até a obtenção do sobrenadante incolor.

Terminada a lavagem, os tubos de centrifuga com o composto foram colocados em dessecador à vácuo contendo sílica-gel. Após a secagem, o produto foi transferido para um frasco de vidro e guardado em dessecador com sílica-gel.

3) Intercalação da Tetrassulfoftalocianina de Cobalto(II) em HDL $Mg_3Al(2)$

3.1) Método da Reconstituição

O procedimento para a intercalação da CoPcTs no HDL foi o mesmo empregado na intercalação da CoTPhsP (item C.2.1), ou seja, reconstrução de estrutura seguida da incorporação da CoPcTs, utilizando-se um reator de aço inox.

As quantidades de reagentes utilizadas foram as seguintes: 1,000 g (cerca de 3 mmols) de HDL $Mg_3Al(2)$ e 1,485 g (1,30 mmols) de CoPcTs 86%.

O procedimento experimental é exatamente aquele descrito no item II.C.2.1 (p.37), exceto que o reator contendo o meio reacional foi mantido por 4 dias a 80-85°C.

O produto da intercalação foi centrifugado a 10.000 rpm (17.000 G) para a separação do excesso de ftalocianina presente em solução. Em seguida, foram realizadas lavagens com água descarbonatada até que o sobrenadante estivesse incolor, ou seja, livre de íons CoPcTs.

Terminada a lavagem, os tubos de centrifuga com o composto foram colocados em dessecador à vácuo contendo sílica-gel. Após a secagem, o produto foi transferido para um frasco de plástico e guardado em dessecador com sílica-gel.

3.2) Método da Coprecipitação

A intercalação da CoPcTs no HDL foi realizada a partir do método da coprecipitação, conforme procedimento reportado na literatura para a intercalação de CuPcTs [70].

As quantidades de reagentes utilizadas foram as seguintes: 7,05 mmols de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2,35 mmols de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 1,01 mmols de CoPcTs e 40 mmols de NaOH.

Em um balão de três bocas (500 mL), adaptou-se dois funis de adição, com braços laterais para se trabalhar sob atmosfera inerte, e fez-se passar N_2 no interior

da vidraria. Com água descarbonatada, foi preparada uma solução $7,3 \times 10^{-3}$ mol/L da CoPcTs, rapidamente transferida para o balão de 500 mL. A quantidade de ftalocianina usada corresponde à aproximadamente duas vezes a capacidade de troca da matriz (relação molar $\text{Al}^{3+}/\text{CoPcTs} = 2$).

Em um funil, adicionou-se uma solução aquosa dos sais metálicos ($\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+} = 1$ mol/L) e ao outro funil, 200 mL de NaOH 0,2 mol/L, ambas as soluções preparadas com água descarbonatada.

Sempre mantendo o sistema sob atmosfera dinâmica de N_2 , adaptou-se um eletrodo de vidro para o monitoramento do pH, ajustado com a solução de hidróxido para pH=10,0. Em seguida, iniciou-se a adição lenta da solução dos sais metálicos, com agitação constante, para a precipitação do hidróxido duplo no meio contendo a ftalocianina. O pH foi mantido constante ($10,0 \pm 0,2$) através da adição da solução de NaOH 0,2 mol/L.

Terminada a adição da solução de sais metálicos, os funis de adição e o eletrodo foram retirados e adaptou-se ao balão um condensador, um termômetro e uma tampa de vidro esmerilhada. O precipitado em suspensão foi mantido a 100°C por 14h, sob fluxo de N_2 e agitação.

O processo de lavagem foi efetuado como descrito no item anterior (II.C.3.1). Terminada a lavagem, os tubos de centrifuga com o composto foram colocados em dessecador à vácuo contendo sílica-gel. Após a secagem, o produto foi transferido para um frasco de plástico e guardado em dessecador com sílica-gel.

3.3) Método do Poliol

Na preparação do HDL intercalado com a CoPcTs utilizou-se o mesmo método empregado para a intercalação da CuPcTs, alterando-se uma etapa do procedimento experimental como será descrito a seguir.

Em um balão de 500 mL foram colocados 100 mL de uma solução de glicerol 87% e, em seguida, 1,000 g (cerca de 3 mmols) de Mg_3Al_2 disperso por sonicação no meio contendo poliol. A seguir, foram adaptados um condensador de refluxo, termômetro e uma entrada para fluxo de N_2 . Com auxílio de uma manta com agitação magnética, o balão foi aquecido a $160\text{--}170^\circ\text{C}$.

Assim que cessou-se a eliminação de CO_2 , a manta de aquecimento foi desligada e o sistema mantido sob fluxo de N_2 .

Neste ponto, realizou-se a seguinte alteração em relação à rota experimental utilizada anteriormente: a suspensão foi centrifugada a 12500 rpm (22.000 G), para isolamento do sólido.

Após descartar o sobrenadante, o sólido foi adicionado a um segundo balão de 500 mL contendo uma solução $7,3 \times 10^{-3}$ mol/L de CoPcTs (1,29 mmols, equivalente à aproximadamente duas vezes a capacidade de troca teórica do HDL) recém-preparada com água descarbonatada. O sistema foi mantido nessa mesma temperatura por 48h sob fluxo de N_2 .

As lavagens e secagem do composto foram realizadas da mesma maneira como descrito no item II.C.3.1. Terminada essa etapa, o composto foi transferido para um frasco de plástico e guardado em dessecador com sílica-gel.

D) Adsorção dos Compostos Macrocíclicos nas Matrizes de HDL

1) *Adsorção da 3,4',4'',4'''-Tetrassulfoftalocianina de Cobre(II) em HDLs $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ e Mg_4Al*

Para a preparação do HDL contendo a CuPcTs suportada, ou seja, contendo a ftalocianina apenas na superfície externa do material lamelar, cerca de 1g de $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ e Mg_4Al foram suspensos em 150 mL de solução aquosa $4,3 \times 10^{-3}$ mol/L do macrociclo. As suspensões foram mantidas a 80°C em balões adaptados com um condensador de refluxo e um termômetro, por cerca de 45 horas e sob agitação. A lavagem e secagem dos compostos foram realizadas conforme procedimento descrito no item C.1.1.

2) *Adsorção da Tetrassulfofenilporfirina de Cobalto(II) em HDL $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$*

Para a adsorção da CoTPhsP na matriz de HDL $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$, seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item anterior (II.D.1).

3) Adsorção da Tetrassulfoftalocianina de Cobalto(II) em HDL $Mg_3Al(2)$

Para a adsorção da CoPcTs na matriz de HDL $Mg_3Al(2)$, seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item anterior (II.D.1).

E) Estudo da Reatividade Catalítica dos Macrosciclos Intercalados em HDLs na Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

Os testes catalíticos visando observar a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular foram efetuados no Respirômetro Warburg B. Brown, modelo V-85. A cinética da reação foi monitorada através da observação na variação de pressão, à temperatura e volume constantes, em razão da liberação de oxigênio molecular (método manométrico).

A Figura 13a mostra um esquema do sistema Warburg, que consiste de um manômetro (M) e um frasco de reação (R). O líquido que compõe o manômetro é um ácido graxo (azul de Evans) que solubiliza gases em geral em uma baixa extensão.

Figura 13: Respirômetro Warburg utilizado para o acompanhamento da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio [ref. 86].

Para a realização dos testes de reatividade, os catalisadores foram colocados na alça dos frascos de reação que compõem o sistema respirômetro enquanto que a solução de H_2O_2 foi colocada no corpo do frasco tipo erlenmeyer. O frasco é conectado ao manômetro através de uma junta esmerilhada.

Os frascos de reação foram mergulhados em um banho-maria para termostatização do sistema reacional a 30°C . Após termostatização, o menisco do manômetro é ajustado a uma escala inicial (Figura 13a) com o válvula H aberta. Em seguida, a válvula foi fechada, isolando o frasco de reação da atmosfera externa. Os frascos foram então agitados para permitir que o catalisador entre em contato com a solução no corpo do erlenmeyer e o tempo de reação começou a ser cronometrado.

Com a liberação de O_2 , o líquido na coluna direita do manômetro desce e o líquido da coluna esquerda (aberta no topo) eleva-se (Figura 13b). Neste momento o volume do sistema de reação aumenta em uma pequena quantidade. Como a técnica manométrica é realizada a volume constante, deve-se, então, restaurar o sistema às condições iniciais. Para isso o líquido na coluna direita é retornado à posição inicial através de uma pequena torneira, que comprime um pequeno reservatório contendo o líquido que compõe o manômetro (Figura 13c). O líquido da coluna esquerda eleva-se ao mesmo tempo. A variação h na coluna esquerda refere-se a mudança de pressão devido a liberação de gás no frasco de reação.

As medidas de O_2 liberado foram efetuadas em intervalos variáveis de minutos por um período de 2 a 3 horas. Os valores lidos foram devidamente convertidos em volume de O_2 liberado, podendo-se assim obter um gráfico de volume de O_2 em função tempo.

As soluções de H_2O_2 utilizadas foram preparadas a partir de solução 35% de peróxido de hidrogênio. Uma alíquota de 0,20 mL desta solução foi diluída em balão de 25 mL com água desionizada ("solução-mãe"). Esta solução, por sua vez, foi diluída na seguinte proporção: 2,0 mL da solução foi completada a 25 mL com tampão borato de sódio/ácido bórico. A concentração da solução-mãe foi determinada espectrofotometricamente pelo método do vanadato [87], empregando-se uma solução contendo 10 mL de H_2SO_4 5 mol/L, 10 mL de NaVO_3 0,04 mol/L e 1 mL da solução de peróxido preparada, em balão volumétrico de 100 mL, cujo volume foi completado com água desionizada.

A quantidade de complexo metálico em meio homogêneo utilizado nos testes correspondia à quantidade de ftalocianina ou porfirina intercalada ou suportada na

massa de HDL usada nos experimentos. As quantidades empregadas de matriz $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$, Mg_4Al ou $\text{Mg}_3\text{Al}(2)$, para verificar a existência de atividade catalítica das matrizes precursoras, foram calculadas a partir do conteúdo de íon Al^{3+} . Todos os testes foram realizados em duplicata.

Nas Tabelas 5-11 estão relacionadas as quantidades de reagentes empregadas nos testes de reatividade catalásica.

Tabela 5: Condições experimentais usadas nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas contendo a CuPcTs.

	Compostos testados		
	CuPcTs Livre (solução $2,50 \times 10^{-2}$ mol/L)	CuPcTs intercalada em $\text{Mg}_4\text{Al}^{(a)}$	Mg_4Al
Quantidade de Catalisador	0,30 mL (concentração final = $2,50 \times 10^{-3}$ mol/L)	~21 mg ^(b)	~12 mg ^(c)
Volume de solução $6,16 \times 10^{-3}$ mol/L de H_2O_2	2,70 mL (concentração final = $5,54 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,70 mL	2,70 mL
Volume de H_2O ou tampão borato (pH 7,99)	-	0,30 mL	0,30 mL

(a) CuPcTs intercalada no HDL *via* método da reconstituição

(b) experimento em água desionizada: ~21,31 mg; experimento em meio tamponado: 21,84 mg

(c) experimento em água desionizada: ~12,07 mg; experimento em meio tamponado: 12,05 mg

Tabela 6: Condições experimentais usadas nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas contendo a CuPcTs.

	Compostos testados		
	CuPcTs Livre (solução $2,50 \times 10^{-2}$ mol/L)	CuPcTs intercalada em $\text{Mg}_4\text{Al}^{(a)}$	Mg_4Al
Quantidade de Catalisador	0,30 mL (concentração final = $2,50 \times 10^{-3}$ mol/L)	21,41 mg	12,07 mg
Volume de solução $6,12 \times 10^{-3}$ mol/L de H_2O_2	2,70 mL (concentração final = $5,51 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,70 mL	2,70 mL
Volume de tampão borato (pH 9,59)	-	0,30 mL	0,30 mL

(a) CuPcTs intercalada no HDL *via* método da reconstituição

Tabela 7: Condições experimentais usadas nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas contendo a CuPcTs.

	Compostos testados		
	CuPcTs Livre (solução $2,50 \times 10^{-2}$ mol/L)	CuPcTs intercalada em $Mg_4Al^{(a)}$	CuPcTs suportada em Mg_4Al
Quantidade de Catalisador	0,30 mL (concentração final = $2,50 \times 10^{-3}$ mol/L)	23,52 mg	68,13 mg
Volume de solução $5,44 \times 10^{-3}$ mol/L de H_2O_2	2,70 mL (concentração final = $4,90 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,70 mL	2,70 mL
Volume de tampão borato (pH 9,60)	-	0,30 mL	0,30 mL

^(a) CuPcTs intercalada no HDL *via* método da reconstituição

Tabela 8: Condições experimentais usadas nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas contendo a CoTPhsP.

	Compostos testados		
	CoTPhsP Livre (solução $2,50 \times 10^{-2}$ mol/L)	CoTPhsP intercalada em $Mg_3Al(1)^{(a)}$	$Mg_3Al(1)$
Quantidade de Catalisador	0,30 mL (concentração final = $2,50 \times 10^{-3}$ mol/L)	16,88 mg	8,10 mg
Volume de solução $5,12 \times 10^{-3}$ mol/L de H_2O_2	2,70 mL (concentração final = $4,61 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,70 mL	2,70 mL
Volume de tampão borato (pH 9,59)	-	0,30 mL	0,30 mL

^(a) CoTPhsP intercalada no HDL *via* método da reconstituição

Tabela 9: Condições experimentais usadas nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas contendo a CoTPhsP.

	Compostos testados		
	CoTPhsP Livre (solução $2,50 \times 10^{-2}$ mol/L)	CoTPhsP intercalada em $Mg_3Al(1)^{(a)}$	CoTPhsP suportada em $Mg_3Al(1)$
Quantidade de Catalisador	0,30 mL (concentração final = $2,50 \times 10^{-3}$ mol/L)	34,74 mg	70,30 mg
Volume de solução $5,44 \times 10^{-3}$ mol/L de H_2O_2	2,70 mL (concentração final = $4,90 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,70 mL	2,70 mL
Volume de tampão borato (pH 7,80)	-	0,30 mL	0,30 mL

^(a) CoTPhsP intercalada no HDL *via* método da reconstituição

Tabela 10: Condições experimentais usadas nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas contendo a CoPcTs.

	Compostos testados		
	CoPcTs Livre (solução $2,50 \times 10^{-2}$ mol/L)	CoPcTs intercalada em $Mg_3Al(2)^{(a)}$	CoPcTs suportada em $Mg_3Al(2)$
Quantidade de Catalisador	0,30 mL (concentração final = $2,50 \times 10^{-3}$ mol/L)	19,56 mg	81,10 mg
Volume de solução $6,40 \times 10^{-3}$ mol/L de H_2O_2	2,70 mL (concentração final = $5,76 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,70 mL	2,70 mL
Volume de tampão borato (pH 9,76)	-	0,30 mL	0,30 mL

^(a) CoPcTs intercalada no HDL via método da reconstituição

Tabela 11: Condições experimentais usadas nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio para os sistemas contendo a CoPcTs.

	Compostos testados		
	CoPcTs Livre (solução $2,50 \times 10^{-2}$ mol/L)	CoPcTs intercalada em $Mg_3Al(2)^{(a)}$	CoPcTs intercalada em $Mg_3Al(2)^{(b)}$
Quantidade de Catalisador	0,30 mL (concentração final = $2,50 \times 10^{-3}$ mol/L)	14,07 mg	38,64 mg
Volume de solução $6,24 \times 10^{-3}$ mol/L de H_2O_2	2,70 mL (concentração final = $5,62 \times 10^{-3}$ mol/L)	2,70 mL	2,70 mL
Volume de tampão borato (pH 9,76)	-	0,30 mL	0,30 mL

^(a) CoPcTs intercalada no HDL via método da coprecipitação

^(b) CoPcTs intercalada no HDL via método do poliol

F) Caracterização dos Materiais Sintetizados

1) *Análise Elementar (C, H, N, e metais) e Termogravimetria (TG)*

A análise de C, N e H foi realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP-SP) em um equipamento Perkin Elmer modelo 2400.

A análise de metais foi realizada por espectroscopia de emissão de plasma-ICP, em um aparelho da Spectro Analytical Instruments. As amostras para a análise

de metal, feitas em duplicata, foram preparadas como segue: cerca de 25 mg do composto foi pesado em um pesa-filtro e transferido para um balão volumétrico de 100 mL com um pouco de água desionizada. Em seguida, adicionava-se 1 mL de HNO₃ concentrado para a dissolução da amostra. Após alguns minutos de agitação e digestão, o volume do balão foi completado com água desionizada.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em um aparelho Shimadzu TGA-50, empregando-se cadinho de platina. A razão de aquecimento para todas as amostras foi de 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (99%, Air Liquide). A vazão de ar empregada foi de 50 mL/min. Nas análises realizadas utilizou-se amostras com tamanho de partículas entre 100-200 mesh.

2) Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X de amostras na forma de filme orientado foram obtidos no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP empregando-se um difratômetro Philips modelo PW1710 BASED. Os difratogramas de raios-X de amostras na forma de pó foram obtidos no laboratório do Grupo de Química Industrial do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, num difratômetro Philips modelo X'PERT-MPD. Em ambos os difratômetros, o raio-X é gerado por um ânodo de Cu (comprimento da onda de radiação: 1,54060 Å) e filtrado por um monocromador. Os difratogramas foram obtidos num intervalo de $2\theta = 2,5-45^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$ entre cada ponto.

As amostras na forma de filme orientado foram preparadas logo após a última lavagem das argilas na etapa de síntese. Com uma pipeta de Pasteur, coletou-se uma pequena quantidade de suspensão de HDL e gotejou-a no centro de um disco de vidro de aproximadamente 2 cm de diâmetro. A suspensão foi colocada para secar à temperatura ambiente protegida por um vidro de relógio sobre a bancada do laboratório ou em dessecador a vácuo com sílica-gel.

3) Área Superficial Específica (método BET-N₂)

As medidas de área superficial foram realizadas em um aparelho Quantachrome, modelo Quantasorb, empregando-se os gases nitrogênio (99,999%,

Air Liquide) e hélio (99,999%, Air Liquide). A desgaseificação das amostras foram realizadas a aproximadamente 200°C sob fluxo de N₂ por 2h.

Nas análises efetuadas empregou-se 100-150 mg de amostra com tamanho de partículas entre 100-200 mesh.

4) *Espectroscopia Vibracional*

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP-SP) em um aparelho FT-IR Perkin-Elmer modelo 1750. Obteve-se, também, espectros vibracionais num aparelho FT-IR MIDAC, modelo PRS-INT série 192, interfaceado ao computador através do software Midac/Grams386. O aparelho foi programado para fazer o registro dos espectros após 5 aquisições com uma resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos na região entre 4000–400 cm⁻¹, empregando-se os sólidos dispersos em pastilhas de KBr.

5) *Espectroscopia Eletrônica*

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo UV-2401PC, adaptado com esfera integradora, acoplado a um microcomputador DX 486. Para o registro dos espectros de reflectância difusa, as amostras sólidas foram misturadas com BaSO₄ e prensadas em um porta amostra. Os espectros de reflectância difusa foram convertidos para o modo absorbância através do método Kubelka-Munk, utilizando o *software* do espectrofotômetro. Os espectros de transmitância das suspensões aquosas foram registrados adicionando-se os sólidos à água desionizada, na própria cubeta de quartzo, agitando-se a mistura por meio de um agitador magnético.

6) *Ressonância Paramagnética Eletrônica*

Os espectros de RPE foram obtidos em um aparelho Bruker EMX ou Bruker ER 200D-SRC, operando na banda X (~9.5 GHz), e usando DPPH (α,α' -difenil- β -picril hidrazil) para calibração. Os espectros foram obtidos na fase sólida à temperatura ambiente e a temperatura de N₂ líquido (77K).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A) Preparação dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Os difratogramas de raios-X dos HDLs na forma carbonato (Figuras 14 e 15) apresentaram picos característicos de compostos do tipo hidrotalcita. A baixos valores de 2θ , encontrou-se picos intensos e simétricos devido às reflexões basais e na região de altos valores de 2θ , observou-se picos devido às reflexões não-basais [5].

A pureza e a cristalinidade dos materiais preparados também puderam ser analisadas pelo difratograma. A pureza foi constatada pela ausência de picos relacionados à formação de fases diferentes daquela do HDL e a cristalinidade foi constatada pela presença de picos bem definidos e de intensidade relativamente alta.

Figura 14: Difratogramas de raios-X (filme orientado) das matrizes de HDL $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al .

Para a matriz de HDL $Mg_3Al(2)$, obteve-se tanto o difratograma do filme orientado quanto o do pó (Figura 15).

Figura 15: Difratomogramas de raios-X da matriz de HDL $\text{Mg}_3\text{Al(2)}$ na forma do pó (2 a 70°) e do filme orientado (2 a 45°).

A partir dos difratogramas acima, nota-se que o modo como o composto é preparado para a análise por raios-X pode interferir no resultado obtido. Em uma delas, preparou-se um *slide* que, de acordo com o descrito na parte experimental, é obtido através da evaporação da suspensão aquosa dos compostos sobre uma lâmina de vidro. Nesta preparação espera-se obter um filme do composto com maior grau de orientação, já que a evaporação lenta da suspensão deve permitir uma melhor organização do material lamelar [88]. Na outra preparação, o pó do material é diretamente depositado sobre um porta amostra de aço e compactado.

De acordo com o descrito na parte introdutória, os HDLs sintéticos apresentam quase que exclusivamente simetria romboédrica, sendo que o parâmetro c da cela unitária é três vezes a distância entre duas camadas sucessivas (espaçamento basal). O parâmetro a da célula unitária corresponde à distância entre dois cátions metálicos de octaedros adjacentes.

Os índices de Miller (hkl) e as respectivas distâncias interplanares (d_{hkl}) foram obtidos a partir do valor do parâmetro c ($c=3.c'$) registrado no DRX e o valor de a disponível na literatura [7]. Estes valores encontram-se nas Tabelas 12-14 e foram gerados com o auxílio de um programa computacional [89].

Tabela 12: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e (hkl) para o HDL Mg_4Al (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,072\text{\AA}$ e $c'=8,066\text{\AA}$).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
10,96	8,066	10,96	8,066	(003)
22,02	4,033	22,10	4,019	(006)
34,49	2,598	34,38	2,606	(012)
38,59	2,331	38,44	2,339	(015)

Tabela 13: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e (hkl) para o HDL $Mg_3Al(1)$ (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,062\text{\AA}$ e $c'=7,797\text{\AA}$).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
11,34	7,796	11,34	7,797	(003)
22,79	3,898	22,88	3,884	(006)
34,66	2,586	34,62	2,589	(012)
39,01	2,307	39,06	2,304	(015)

Tabela 14: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e (hkl) para o HDL $Mg_3Al(2)$ (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,062\text{\AA}$ e $c'=7,783\text{\AA}$).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
11,36	7,783	11,36	7,783	(003)
22,83	3,892	22,86	3,887	(006)
34,66	2,586	34,62	2,586	(012)
39,03	2,310	38,92	2,312	(015)
46,22	1,963	46,10	1,967	(018)
52,15	1,752	52,08	1,755	(01,10)
55,40	1,657	55,42	1,657	(01,11)
60,42	1,531	60,38	1,532	(110)
61,70	1,502	61,68	1,503	(113)
65,46	1,425	65,52	1,424	(116)

No difratograma da matriz $Mg_3Al(2)$ (Figura 15), observou-se que na forma de um filme orientado, o material orientou-se de tal forma que as reflexões basais (003) e (006) eram mais intensas que as reflexões (012) e (015), conforme o esperado (as atribuições dos picos são mostradas na Tabela 14). Para o pó, observou-se que as

reflexões (012) e (015) possuíam maior intensidade relativa, sendo a (012) mais intensa que as reflexões (003) e (006).

O aumento do parâmetro a do composto Mg_4Al (3,072Å) em relação a $Mg_3Al(1)$ e $Mg_3Al(2)$ (3,062Å), deve-se ao conteúdo dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} , pois aumentando-se o teor de Mg^{2+} na amostra, que tem raio iônico maior que o Al^{3+} ($r_{Mg} = 0,72\text{Å}$ e $r_{Al} = 0,53\text{Å}$), eleva-se o valor do parâmetro a [7].

Para o espaçamento basal, correspondente à reflexão (003), também observou-se uma pequena variação no seu valor: $d_{003} = 8,066\text{Å}$ para Mg_4Al , $d_{003} = 7,797$ para $Mg_3Al(1)$ e $d_{003} = 7,783\text{Å}$ para $Mg_3Al(2)$. Esta diminuição do valor do espaçamento basal está relacionada ao teor de Al^{3+} nas amostras. O maior teor de íons Al^{3+} na célula unitária aumenta as forças coulômbicas atrativas entre as camadas carregadas positivamente e os ânions CO_3^{2-} , diminuindo o espaçamento entre as lamelas [90].

A fórmula mínima para os compostos sintetizados, exceto para a matriz $Mg_3Al(2)$, foi determinada a partir da análise de metal e do teor de H_2O obtido das curvas termogravimétricas. Para $Mg_3Al(1)$, a razão molar Mg^{2+}/Al^{3+} encontrada foi igual a 3,03 e o conteúdo de H_2O igual a 17,59%. Para Mg_4Al , Mg^{2+}/Al^{3+} foi igual a 4,21 e o conteúdo de H_2O , 16,57%. Estes resultados conduziram às seguintes composições: $[Mg_{4,21}Al(OH)_{10,42}](CO_3)_{0,5} \cdot 3,71H_2O$ e $[Mg_{3,03}Al(OH)_{8,06}](CO_3)_{0,5} \cdot 3,17H_2O$.

Com relação às curvas TG (Figura 16), observou-se para os materiais do tipo hidrotalcita sintetizados um comportamento térmico concordante com aqueles reportados na literatura [7,30,83,90,91].

As curvas TG mostraram que a perda de massa ocorre em três etapas distintas: temperatura ambiente até 230°C (região I), no intervalo de 230-500°C (região II) e entre 500-900°C (região III).

Figura 16: Curvas TG (—) e DTG (....) para as matrizes de HDL Mg_4Al , $Mg_3Al(1)$ e $Mg_3Al(2)$.

Os HDLs preparados são termicamente estáveis até aproximadamente 230°C. A perda de massa nesta região se deve à eliminação de água. A perda de água deve ocorrer em duas etapas: a primeira corresponde à água superficial e a segunda, à água contida nos espaços interlamelares [91].

A eliminação de água em duas etapas pode ser explicada pela relação entre esta e a matriz. A quantidade de água ligada superficialmente ao HDL é função das condições ambientais tais como umidade e temperatura e das propriedades texturais do HDL [91], sendo eliminada primeiramente. Já a água interlamelar está restrita à região compreendida entre as camadas básicas e em interação com os íons CO_3^{2-} por meio de ligações de hidrogênio. Consequentemente, as moléculas de água nesta situação são eliminadas em uma segunda etapa, a uma temperatura maior.

Na região II, após a eliminação de água, a matriz começa a se decompor devido à perda de grupos hidroxila e carbonato, na forma de água e dióxido de carbono (processos de desidroxilação e descarbonatação, respectivamente). A maior perda de massa foi observada na região de 400°C, conforme mostram as

curvas DTG. O produto formado, uma solução sólida dos óxidos metálicos, se colocado em água na presença de CO_2 , retorna à sua estrutura original (processo de reconstrução) [7].

Na região III, em temperaturas superiores a 600°C , ocorre a formação irreversível de MgO e MgAl_2O_4 (espinélio), a partir da solução sólida dos óxidos metálicos [7,30,83].

Diversos trabalhos apresentam estudos sobre a caracterização dos produtos da calcinação de HDLs. Estudos de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al , convencional [30,92-94] e "in situ" [95], mostraram que o HDL na forma carbonato possui apenas sítios de Al^{3+} octaédricos. Após a calcinação a 450°C , sem controle da velocidade de aquecimento, observou-se que parte dos cátions de Al^{3+} estão localizados em sítios tetraédricos. O espectro de RMN- ^{27}Al de HDL aquecido a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ mostrou uma menor quantidade de cátions Al^{3+} localizados em sítios tetraédricos quando comparado com aquele calcinado diretamente a 450°C . Sugeriu-se que o material contendo poucos sítios Al^{3+} tetraédricos é um melhor precursor para a síntese de novos HDLs, através da reconstrução da estrutura, quando comparado com aquele preparado a partir da calcinação direta a 450°C [95].

Encontrou-se, também, que HDLs calcinados diretamente a 450°C resultaram em materiais com elevada área superficial em relação ao HDL precursor [30,92]. Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, Reichle e colaboradores [92] mostraram que o aumento da área superficial no HDL calcinado deve-se às alterações texturais em relação ao HDL precursor. De acordo com os resultados de microscopia, a morfologia das partículas de HDL (cristais hexagonais) não mudaram após calcinação a 450°C , porém a superfície do material apresentou-se mais rugosa, devido ao surgimento de "crateras". Esta alteração foi atribuída à eliminação de CO_2 e H_2O , que ao deixarem o material rompem as lamelas do HDL alterando a superfície do material.

Os espectros vibracionais no infravermelho mostram as bandas de absorção características para os grupamentos hidroxila e CO_3^{2-} nos HDLs (Figura 17).

Figura 17: Espectros vibracionais no IV das matrizes de HDL Mg_4Al , $Mg_3Al(1)$ e $Mg_3Al(2)$.

A banda na região de 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas das camadas lamelares. O ombro observado na região entre $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao estiramento da ligação OH das moléculas de água com ligações de hidrogênio com os íons CO_3^{2-} [5]. A banda em 1635 cm^{-1} corresponde à deformação angular da molécula de H_2O .

Com relação aos íons CO_3^{2-} , considerando-se o íon livre (simetria D_{3h}), deve-se esperar a ocorrência de três bandas nas seguintes regiões dos espectros no IV: $1350\text{--}1380\text{ cm}^{-1}(\nu_3)$, $850\text{--}880\text{ cm}^{-1}(\nu_2)$ e $670\text{--}690\text{ cm}^{-1}(\nu_4)$ [1]. A primeira banda é encontrada em 1370 cm^{-1} nos espectros dos HDLs.

A banda referente ao modo vibracional ν_2 apresenta baixa definição, devido à sobreposição com a banda larga na região de 620 cm^{-1} , atribuída à deformação metal-oxigênio das lamelas do HDL [1,98]. A banda de absorção relacionada ao modo vibracional ν_4 está totalmente encoberta pela banda do HDL, não sendo possível a sua identificação.

A banda de intensidade muito baixa observada em 1050 cm^{-1} é atribuída ao modo ν_1 dos íons CO_3^{2-} . Este modo vibracional, inativo no infravermelho para o íon

livre, aparece devido ao abaixamento de simetria do íon CO_3^{2-} , decorrente da natureza desordenada do meio interlamelar [1,11,12,99].

A área superficial específica dos HDLs sintetizados foram medidas através da adsorção/dessorção de N_2 à temperatura constante, utilizando o método BET. A temperatura de desgaseificação, etapa anterior às medidas de adsorção/dessorção, foi determinada a partir da curva termogravimétrica dos compostos (Figura 16), as quais, como discutido anteriormente, mostram que temperaturas superiores a 230°C podem levar à decomposição dos HDLs. Assim sendo, os HDLs sintetizados foram tratados por 2 horas a 200°C . Apesar de não se utilizar uma temperatura de 230°C para a desgaseificação das amostras, a diferença na temperatura parece não afetar o processo de remoção da H_2O contida nos HDLs. Este fato foi evidenciado quando comparou-se a área superficial de duas amostras da matriz de HDL $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$. O valor de área obtido para a matriz tratada a 50°C por 3,5 horas, com área superficial específica de $87,6 \text{ m}^2/\text{g}$, é praticamente o mesmo valor encontrado para a matriz tratada a 200°C por 2 horas (Tabela 15).

Tabela 15: Área superficial específica obtida pelo método BET- N_2 para as matrizes de HDL na forma carbonato.

Composto	Área superficial BET (m^2/g)
Mg_4Al	109,8
$\text{Mg}_3\text{Al}(1)$	86,4
$\text{Mg}_3\text{Al}(2)$	109,0

Como citado anteriormente, a H_2O está presente superficialmente no composto e também está localizada entre as camadas básicas em interação com os íons CO_3^{2-} . Em estudo realizado em equipamento de raios-X munido de compartimento para aquecimento "in situ" de amostras de HDL [83], observou-se que o tratamento de uma amostra de $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3^{2-}$ por 2 horas a 80°C não provocou a desidratação da região interlamelar. Portanto, o tratamento por 3,5 horas a 50°C também não deve acarretar na desidratação completa do HDL, eliminando apenas as moléculas de H_2O superficiais. Já o tratamento a 200°C por 2 horas, deve provocar a formação do HDL anidro.

Nas medidas de área superficial específica obtidas através da adsorção de N_2 , a região interlamelar do HDL Mg_3Al não é acessível às moléculas de N_2 , devido à ausência de microporosidade [91], já que esta região está ocupada por espécies pequenas, no caso íons CO_3^{2-} e H_2O . Portanto, a existência ou não de moléculas de água na região interlamelar não deve alterar significativamente o valor da área superficial, como mostrou os resultados obtidos com tratamentos a $50^\circ C$ e $200^\circ C$.

Os valores obtidos de área superficial para os HDLs concordaram com os valores encontrados na literatura para materiais sintetizados pelo método da coprecipitação seguido de "envelhecimento" por aquecimento, que variam entre 77 e $120 \text{ m}^2/\text{g}$ [2,83,91].

Os valores de área superficial encontrados para as matrizes de HDLs na forma carbonato serão posteriormente comparados com os valores obtidos após a intercalação das espécies macrocíclicas. A comparação entre os valores de área superficial total pode sugerir se há formação de microporos no HDL após o processo de intercalação, uma vez que a área superficial deve aumentar significativamente.

B) Intercalação dos Compostos Macrocíclicos nas Matrizes de HDL

1) *Intercalação da 3,4',4'',4'''-Tetrassulfoftalocianina de Cobre(II) em HDLs $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al*

1.1) *Método da Reconstituição*

Os resultados da tentativa de intercalação da CuPcTs em matriz de HDL $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al (abreviados $Mg_3Al(1)/CuPcTs$ e $Mg_4Al/CuPcTs$, respectivamente) através do método da reconstituição serão tratados em conjunto.

A primeira indicação da intercalação do macrociclo é dada pela técnica de difração de raios-X, através da qual espera-se que ocorra o deslocamento dos picos de difração para a região de baixos valores de 2θ , ou seja, o aumento do espaçamento basal. Na Figura 18 são mostrados os difratogramas de raios-X para as tentativas de intercalação da CuPcTs nas matrizes de HDL.

Figura 18: Difratomogramas de raios-X (filme orientado) dos HDLs $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al intercalados com a CuPcTs. Detalhe: DRX da placa de vidro usada como suporte dos filmes orientados.

Como pode ser observado os picos deslocaram-se para a região de baixos valores de 2θ , ou seja, houve aumento do espaçamento basal (Tabelas 16 e 17). Os materiais apresentaram baixa cristalinidade conforme sugerem os picos pouco intensos e largos dos difratogramas. Os DRX das amostras na forma do pó (difratogramas não mostrados) também apresentaram picos pouco intensos e largos, observando-se apenas alterações em suas intensidades relativas. A elevação da linha base entre 15 e 35° [2θ], deve-se à reflexão causada pela placa de vidro usada para preparação dos filmes orientados (detalhe da Figura 18).

A baixa cristalinidade observada para os materiais preparados também foi encontrada em outros trabalhos reportados na literatura que envolvem a intercalação de espécies macrocíclicas como ftalocianinas [70,80] e porfirinas [75,77] em HDLs do tipo hidrotalcita. O método de preparação e as condições de síntese, como por exemplo pH e tratamento hidrotérmico, são fatores que influenciam na cristalinidade do material sintetizado.

Com os dados dos difratogramas, calculou-se, com o auxílio de programa computacional [89], os índices de Miller (hkl) e as respectivas distâncias interplanares (d_{hkl}). Calculou-se o valor de c' a partir da reflexão (006), pois o primeiro pico era pouco intenso e sem definição, dificultando a leitura de 2θ .

Tabela 16: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e (hkl) para $\text{Mg}_4\text{Al/CuPcTs}$ (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,072\text{\AA}$ e $c'=23,246\text{\AA}$).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
3,80	23,246	4,5-5,0	-	003
7,60	11,623	7,60	11,623	006
11,41	7,745	11,54	7,662	009
15,23	5,812	15,12	5,855	0012
19,07	4,649	19,28	4,600	0015
22,94	3,874	22,66	3,921	0018
26,82	3,321	26,52	3,358	0021
34,29	2,613	34,66	2,586	015

Tabela 17: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e (hkl) para $\text{Mg}_3\text{Al}(1)/\text{CuPcTs}$ (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,062\text{\AA}$ e $c'=22,944\text{\AA}$).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
3,85	22,944	4,5-5,0	-	003
7,70	11,472	7,70	11,472	006
11,56	7,648	11,50	7,688	009
15,43	5,736	15,42	5,740	0012
19,33	4,589	19,21	4,612	0015
22,24	3,824	22,93	3,874	0018
27,18	3,278	26,40	3,373	0021
34,41	2,604	34,54	2,594	015

A boa aproximação entre os valores calculados e experimentais de 2θ e d_{hkl} indicam que as atribuições dos índices de Miller (hkl) devem estar corretas. A partir do resultado acima é possível estimar o espaço ocupado pelo macrociclo intercalado. O espaçamento basal (c'), que é o valor calculado da distância interplanar para a reflexão (003), refere-se a altura da região (ou distância) interlamelar mais a espessura de uma lamela do HDL (ver Figura 3, p.3). Subtraindo-se a contribuição da lamela para o espaçamento basal encontra-se, portanto, o valor do espaço ocupado pela CuPcTs entre as lamelas do HDL.

Segundo Miyata [5] a espessura da lamela de um HDL do tipo hidrotalcita é de aproximadamente 4,8Å. Subtraindo-se este valor dos espaçamentos basais dos HDLs $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al intercalados com a CuPcTs (Tabelas 16 e 17), os valores de 18,1Å e 18,4Å, respectivamente, são obtidos para a altura da região interlamelar. Comparando-se estes valores com o comprimento lateral do macrociclo (17,3Å, conforme ref. [70]), sugere-se que a CuPcTs está orientada perpendicularmente no espaço interlamelar dos HDLs. Estes resultados concordaram com aquele obtido por Carrado *et al.* para a CuPcTs intercalada em HDL Mg_3Al via método da coprecipitação e troca iônica [70].

As fórmulas mínimas para os compostos isolados foram determinadas a partir da análise de metal e do teor de H_2O . Para o composto $Mg_4Al/CuPcTs$, a relação molar $Mg^{2+}:Al^{3+}:Cu^{2+}$ encontrada foi igual a 4,38:1:0,28 e o conteúdo de H_2O igual a 14,11%. Para $Mg_3Al(1)/CuPcTs$, $Mg^{2+}:Al^{3+}:Cu^{2+}$ foi igual a 3,28:1:0,24 e o conteúdo de H_2O , 11,88%. Estes resultados conduziram às seguintes composições aproximadas: $[Mg_{4,38}Al(OH)_{10,76}](CuPcTs)_{0,25} \cdot 4,92H_2O$ e $[Mg_{3,28}Al(OH)_{8,56}](CuPcTs)_{0,25} \cdot 3,56H_2O$.

A razão molar $Mg^{2+}:Al^{3+}$ aumentou em relação às matrizes precursoras. Isso significa que ocorreu lixiviação de íons Al^{3+} das lamelas dos HDLs.

A partir das fórmulas mínimas propostas, calculou-se o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio e comparou-se estes valores com aqueles obtidos da análise elemental (Tabela 18).

Tabela 18: Comparação dos teores de hidrogênio, nitrogênio e carbono calculados da fórmula proposta e os obtidos da análise elemental.

composto	$Mg_4Al/CuPcTs$				$Mg_3Al/CuPcTs$			
	%C	%H	%N	C/N*	%C	%H	%N	C/N*
calculado	15,30	3,79	4,46	4,00	17,81	3,49	5,19	4,00
obtido	14,79	3,28	4,03	4,28	18,17	3,27	4,59	4,62

*Razão molar carbono/nitrogênio.

A razão molar C/N mostrou que existe um pequeno excesso de carbono em relação ao esperado. Isso pode ser explicado pela possível presença de íons carbonato nos compostos, que pôde ser verificada na análise dos espectros vibracionais no IV.

Os espectros no IV da CuPcTs livre, suportada e intercalada são mostrados nas Figuras 19 e 20. Convém ressaltar que o material aqui denominado de suportado, refere-se ao HDL que contém a CuPcTs apenas adsorvida superficialmente, enquanto que a região interlamelar é ocupada pelos íons CO_3^{2-} .

As principais bandas referentes à absorção da CuPcTs são as seguintes [100, 101]: deformação do anel benzênico (602 e 638 cm^{-1}), deformação C-H (1110 cm^{-1}), respiração do anel benzênico (924 cm^{-1}), respiração do anel do macrociclo (698 cm^{-1}), respiração do anel pirrólico (1149 cm^{-1}), estiramento do anel macrocíclico (746 e 835 cm^{-1}); estiramento C-C pirrólico (1332 cm^{-1}); estiramento do anel isoindólico (1400 cm^{-1}); estiramento C-N pirrólico (1504 cm^{-1}); grupos SO_3^- (1030 , 1192 e 1225 cm^{-1}).

Figura 19: Espectros vibracionais no infravermelho da CuPcTs livre, suportada e intercalada na matriz de HDL $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$.

Figura 20: Espectros vibracionais no infravermelho da CuPcTs livre, suportada e intercalada na matriz de HDL Mg_4Al .

Os espectros mostraram que não houve alterações significativas nas bandas de absorção da CuPcTs quando suportada ou intercalada nos HDLs em relação à CuPcTs livre, exceto na região de 1350 cm^{-1} . As bandas nesta região são observadas tanto para a ftalocianina (1400 e 1332 cm^{-1}) como para íons carbonato (1370 cm^{-1}). Portanto, no espectro das amostras intercaladas essa banda pode ter a contribuição das duas espécies.

O espectro do HDL $Mg_3Al(1)$ contendo a CuPcTs intercalada apresentou a banda em 1400 cm^{-1} com maior intensidade que a banda em 1332 cm^{-1} , quando comparado com o espectro da CuPcTs livre. Esta diferença pode ser devido à presença de íons CO_3^{2-} no composto de intercalação. Já as bandas em 1400 e 1332 cm^{-1} do espectro do HDL Mg_4Al intercalado com a CuPcTs apresentaram um perfil semelhante ao da CuPcTs livre. Isto indica um menor grau de contaminação do composto de intercalação por íons CO_3^{2-} . Estes resultados concordam com a relação molar C/N obtida para os HDLs intercalados, que indicou um pequeno excesso de carbono em relação ao esperado.

Os espectros eletrônicos na região do UV/visível para a CuPcTs livre, suportada e intercalada são mostrados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21: Espectros eletrônicos de reflectância difusa da CuPcTs livre, suportada e intercalada no HDL $Mg_3Al(1)$.

Figura 22: Espectros eletrônicos de reflectância difusa da CuPcTs livre, suportada e intercalada no HDL Mg_4Al .

O espectro eletrônico da CuPcTs é caracterizado por uma banda larga e de baixa intensidade na região de 350 nm (banda B ou Soret) e por duas bandas de maior intensidade na região de 670 nm (bandas Q). Como descrito na parte introdutória, a banda Q de menor energia corresponde à forma monomérica e a de maior energia, à forma dimérica da ftalocianina [55]. A absorção observada na região de 700-800 nm está relacionada ao alto grau de agregação das moléculas da CuPcTs [55]. No estado sólido, espécies com grau de associação superior ao monômero são formadas e passarão a ser chamadas no presente trabalho de *agregados*.

Com relação aos espectros eletrônicos da CuPcTs suportada e intercalada nas matrizes de HDL, observou-se que não houve nenhum deslocamento significativo das bandas em relação à CuPcTs livre. Porém, notou-se alterações no grau de agregação e na relação entre as formas dimérica e monomérica. A CuPcTs quando suportada ou intercalada nos HDLs apresentou uma diminuição no grau de agregação, indicado pela menor absorção na região entre 700-800 nm em relação à CuPcTs livre. De acordo com os espectros, houve menor agregação da CuPcTs suportada no HDL em relação à CuPcTs intercalada. Entretanto, o aumento da intensidade da banda Q na região de 630 nm em relação à banda em 670 nm nos espectros da CuPcTs suportada ou intercalada, indica um aumento da proporção de espécies diméricas em relação às espécies monoméricas.

Comportamento semelhante foi observado nos espectros eletrônicos das suspensões aquosas (Figuras 23 e 24).

Figura 23: Espectros eletrônicos das suspensões aquosas da CuPcTs suportada e intercalada no HDL Mg₃Al(1).

Figura 24: Espectros eletrônicos das suspensões aquosas da CuPcTs suportada e intercalada no HDL Mg₄Al.

Observou-se nos espectros das suspensões uma diminuição do grau de agregação da CuPcTs quando intercalada e suportada nos HDLs em relação aos

respectivos sólidos. Entretanto, a suspensão dos materiais em água parece ter aumentado a quantidade de dímeros e diminuído a de monômeros, sendo que este efeito foi mais pronunciado para a CuPcTs suportada nos HDLs. Este comportamento concorda com aquele observado para soluções aquosas de CuPcTs, na qual é característico a formação de espécies diméricas (ver Figura 11, p. 19). O menor grau de dimerização observado para a CuPcTs intercalada nos HDLs deve estar relacionada com a maior rigidez adquirida pelo macrociclo quando intercalado na matriz de HDL. Já a rigidez da CuPcTs suportada nos HDLs deve ser menor, facilitando a formação de dímeros quando em meio aquoso.

Nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica, os compostos de Cu(II) com simetria axial apresentam em geral espectros com um componente perpendicular ($g_{\perp}$) referente ao plano do ligante macrocíclico e um componente paralelo ($g_{\parallel}$) ao longo do eixo z. O espectro da CuPcTs livre, no estado sólido (77K), apresenta apenas valor de g isotrópico, $g=2,06$ (espectro não apresentado). Isto ocorre devido à agregação das moléculas da ftalocianina que leva à interação entre os centros paramagnéticos de Cu(II) [102]. Espectro de RPE semelhante também foi observado para a CuPcTs em solução, na qual a formação de dímeros da ftalocianina leva à interação entre os centros de Cu(II) [103,104].

Os espectros da CuPcTs intercalada ou suportada no HDL $Mg_3Al(1)$, no estado sólido (77K), são semelhantes ao espectro da CuPcTs livre, apresentando g isotrópico, com $g=2,06$ para os dois compostos (Figura 25). Apesar dos espectros eletrônicos indicarem uma diminuição da agregação da CuPcTs intercalada ou suportada no HDL em relação à CuPcTs (Figura 21), o grau de agregação existente impede a observação dos desdobramentos hiperfinos. Kannan *et al.* [80] obtiveram espectro de RPE semelhante para a CuPcTs intercalada no HDL do tipo Mg_3Al , com $g=2,04$. Iliev *et al.* [74,78] observaram desdobramentos hiperfinos nos espectros de RPE da CuPcTc apenas para HDL do tipo $Mg_{2,5}Al$ contendo baixo teor de ftalocianina (cerca de 0,4% de ftalocianina por grama de material). Para amostras mais concentradas (cerca de 5% de ftalocianina por grama de material) foi observado apenas um único pico nos espectros de RPE, indicando a agregação da CuPcTc.

Figura 25: Espectros de RPE (T=77K) para a CuPcTs suportada e intercalada na matriz de HDL $Mg_3Al(1)$.

O comportamento térmico dos materiais sintetizados foi verificado através de suas curvas termogravimétricas (Figuras 26 e 27).

Não foi encontrado na literatura estudo sobre a decomposição térmica da CuPcTs. Encontrou-se apenas um artigo para metaloftalocianinas tetracarboxiladas no qual foi mostrado que na decomposição térmica em atmosfera oxidante (ar sintético), a ftalocianina inicialmente perdeu os grupos carboxilato na forma de CO_2 e, em seguida, houve a decomposição do anel macrocíclico [105]. Como a CuPcTs tem grupos sulfônico, a decomposição poderia levar a formação de sulfato. A literatura [106] reporta que ácidos sulfônicos intercalados em sais duplos de hidróxido de cobre geram sulfato quando termicamente decompostos. Em analogia com esses dados, pode-se supor que a partir de $450^\circ C$ (Figura 26), ocorre a decomposição do anel macrocíclico com formação de sulfato. O produto da calcinação possui cor cinza e o seu espectro vibracional no IV (espectro não apresentado) indica a presença de íons sulfato. Assim sendo, o produto final da decomposição térmica da CuPcTs seria provavelmente CuO e Na_2SO_4 . A perda de massa observada acima de $800^\circ C$ pode ser devida à decomposição de parte do sulfato a SO_3 .

Figura 26: Curvas TG (—) e DTG (....) da CuPcTs, da matriz de HDL $Mg_3Al(1)$ e dos compostos com a CuPcTs suportada e intercalada na matriz de HDL.

Quando a CuPcTs está suportada na matriz $Mg_3Al(1)$, observa-se a sobreposição das curvas TG da CuPcTs livre e da matriz de HDL na forma carbonato (Figura 26). Neste caso, o processo de desidratação do composto ocorre no mesmo intervalo de temperatura daquela encontrada para a matriz de HDL (até aproximadamente 230°C, com cerca de 15% de perda de massa). Durante a etapa de desidroxilação, observou-se que, possivelmente, a partir de 450°C, iniciou-se a decomposição da CuPcTs, concordando com a temperatura observada na curva TG do macrociclo puro.

Figura 27: Curvas TG (—) e DTG (....) da CuPcTs, da matriz de HDL Mg_4Al e dos compostos com a CuPcTs suportada e intercalada na matriz de HDL.

A curva TG da CuPcTs adsorvida na matriz Mg_4Al (Figura 27) apresentou um comportamento semelhante ao do sistema Mg_3Al : durante a etapa de desidroxilação notou-se que, também, a partir de $450^{\circ}C$, deve ter iniciado a decomposição da CuPcTs. Entretanto, de acordo com a curva DTG, a perda de massa ocorre mais abruptamente do que na matriz $Mg_3Al(1)$ suportada com a CuPcTs.

Os produtos da decomposição térmica da CuPcTs adsorvida nas matrizes $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al possuíam coloração verde-clara, diferentemente dos produtos obtidos da matriz de HDL (branco, devido à formação de MgO e $MgAl_2O_4$) e da CuPcTs (cinza, possivelmente devido à formação de CuO e Na_2SO_4). Isto indica que no caso da CuPcTs suportada nos HDLs, parece ocorrer a formação de uma espécie de cobre estável a elevada temperatura (ca. $900^{\circ}C$), que confere a cor verde-clara aos sólidos.

Para a matriz $Mg_3Al(1)$ intercalada com a CuPcTs (Figura 26), observou-se um comportamento totalmente diferente: ocorreu uma rápida perda de massa, cerca de 38%, em 447°C. Neste caso, provavelmente, a desidroxilação da matriz ocorreu simultaneamente com a decomposição do macrociclo.

Para a matriz Mg_4Al intercalada com a CuPcTs (Figura 27), também se notou um comportamento diferente daquele observado para a matriz $Mg_3Al(1)$ intercalada com a CuPcTs. Além da etapa de eliminação de H_2O (até 250°C), houve uma perda de massa, cerca de 22%, em 476°C e, em seguida, uma perda de massa, que se inicia em 480°C, de aproximadamente 9%.

Em ambos os casos, observou-se que em relação à matriz com carbonato, a intercalação da CuPcTs nos HDLs parece aumentar a estabilidade térmica do HDL. Por outro lado, o confinamento da CuPcTs provoca a sua decomposição em temperatura inferior àquela observada quando livre.

Os produtos de decomposição da CuPcTs intercalada nas matrizes $Mg_3Al(1)$ e Mg_4Al possuíam uma coloração amarela, indicando, também, a formação de outra espécie de cobre estável a elevada temperatura (ca. 900°C).

As medidas de área superficial (Tabela 19) mostraram que não houve aumento da área dos HDLs incorporados com a CuPcTs em relação aos HDLs na forma carbonato (Tabela 15).

Tabela 19: Área superficial específica obtidos pelo método BET- N_2 para as matrizes de HDL Mg_4Al e $Mg_3Al(1)$ contendo a CuPcTs intercalada e suportada.

Composto	Área superficial BET (m^2/g)
$Mg_4Al/CuPcTs$ -suportada	82,9
$Mg_4Al/CuPcTs$ -intercalada	26,0
$Mg_3Al(1)/CuPcTs$ -suportada	79,5
$Mg_3Al(1)/CuPcTs$ -intercalada	67,5

A área superficial encontrada para o composto de intercalação $Mg_3Al(1)/CuPcTs$ não diminuiu muito em relação ao HDL precursor (86,4 m^2/g). Já para o composto de intercalação $Mg_4Al/CuPcTs$, o valor de sua área superficial diminuiu efetivamente em relação à matriz precursora (109,8 m^2/g). Esperava-se um aumento de área superficial significativo se o material apresentasse microporos.

Esses resultados sugerem, indiretamente, que a intercalação da CuPcTs nos HDLs não resultou em um material com microporosidade interlamelar.

Apesar dos baixos valores de área superficial encontrados para os HDLs intercalados com a CuPcTs, os valores obtidos são substancialmente maiores quando comparados com trabalhos na literatura. Carrado *et al.* [70] encontraram valores de área de 1,1 e 0,2 m²/g para HDLs do tipo Mg₃Al intercalados com a CuPcTs *via* métodos da troca iônica e coprecipitação, respectivamente.

O estudo da atividade catalásica dos compostos contendo a CuPcTs serão abordados a seguir. Os testes catalíticos foram primeiramente realizados com as amostras de CuPcTs suportada e intercalada no HDL Mg₄Al, além da CuPcTs e do Mg₄Al puros.

Os resultados obtidos em sistemas de diferentes pHs são mostrados nas Figuras 28-30. Ressalta-se que o erro experimental nas medidas é de 5%.

Figura 28: Curvas da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio de pH 7,00 (não tamponado) para a matriz Mg₄Al, a CuPcTs livre e intercalada no HDL.

Figura 29: Curvas da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio tamponado de pH 7,99 para a matriz Mg_4Al , a CuPcTs livre e intercalada no HDL.

Figura 30: Curvas da cinética do decomposição do peróxido de hidrogênio em meio tamponado de pH 9,59 para a matriz Mg_4Al , a CuPcTs livre e intercalada no HDL.

Em pH 7,00 (Figura 28), a CuPcTs em solução e a matriz Mg₄Al não apresentaram atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio. Observou-se que a CuPcTs intercalada no HDL apresentou baixa atividade catalítica, decompondo cerca de 11% do H₂O₂, de acordo com a quantidade de O₂ liberado (20 µL). Quando a reação foi realizada em pH 7,99 (Figura 29), a solução da ftalocianina exibiu atividade catalítica e após um período de indução de aproximadamente 30 min., observou-se a completa decomposição do H₂O₂ (190 µL de O₂). A CuPcTs intercalada no HDL apresentou novamente baixa atividade catalítica, decompondo aproximadamente 11% do H₂O₂. A matriz Mg₄Al se mostra praticamente inativa.

Em pH 9,60 (Figura 30), a solução da ftalocianina exibiu atividade catalítica, decompondo completamente o H₂O₂, porém sem o período de indução observado para o experimento em pH 7,99. A matriz Mg₄Al foi praticamente inativa e houve um pequeno aumento na atividade da CuPcTs intercalada no HDL, que decompôs cerca de 21% do H₂O₂ (39 µL de O₂ liberado).

Adicionalmente, realizou-se mais um teste catalítico, em pH 9,60, utilizando o composto com a CuPcTs apenas suportada em Mg₄Al (Figura 31).

Figura 31: Curvas da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio tamponado de pH 9,60 para a CuPcTs livre, suportada e intercalada em Mg₄Al.

De acordo com a Figura 30, observou-se o mesmo comportamento catalítico para a CuPcTs em solução, decompondo completamente o H_2O_2 (neste experimento, 168 μL de O_2), e para a CuPcTs intercalada, que decompôs aproximadamente 21% do H_2O_2 (36 μL de O_2 liberado). A CuPcTs suportada no HDL apresentou comportamento similar ao macrociclo intercalado.

Com relação à estabilidade da CuPcTs livre, não houve alteração perceptível de sua solução, isto é, a CuPcTs parece ser estável na presença de H_2O_2 . Este dado foi confirmado com o registro dos espectros eletrônicos das soluções aquosas da CuPcTs antes e após o teste catalítico (não apresentado), que não mostraram qualquer alteração nas bandas características do macrociclo.

Na tentativa de se compreender o comportamento dos diferentes sistemas na decomposição do H_2O_2 , algumas hipóteses são sugeridas.

Uma possível explicação para o comportamento da CuPcTs intercalada na matriz de HDL pode ser dada em função da geometria de coordenação que o complexo adquire quando seu estado de oxidação é alterado. De acordo com o mecanismo proposto para a atividade da enzima catalase, o Fe(III) da porfirina *protoheme IX* é reduzido a Fe(II) durante a decomposição do H_2O_2 (Figura 6b, p.15) [39]. O mesmo foi observado na atividade catalásica de FePcTs [107] e de complexos de Cu(II) com bases de Schiff [108]. Nos complexos de Fe a geometria de coordenação do Fe(III) e do Fe(II) é geralmente octaédrica. Entretanto, nos complexos de Cu(II) e Cu(I), a geometria de coordenação é geralmente quadrado planar e tetraédrica, respectivamente [109]. A promoção da dismutação do H_2O_2 por complexos de base de Schiff parece estar diretamente relacionada com a possibilidade do ligante sofrer rearranjos de modo a estabilizar o intermediário de Cu(I) em uma simetria tetraédrica.

O efeito da intercalação da CuPcTs no HDL deve impedir ou dificultar a distorção tetraédrica do Cu(II) quando reduzido à Cu(I). Supõe-se que em solução o anel do macrociclo sofreria distorção mais facilmente que quando intercalado, favorecendo a formação da espécie de Cu(I). Porém, ao encontrar que a CuPcTs suportada sobre a matriz de HDL apresentou baixa atividade catalítica, a hipótese citada acima, aparentemente, não explica totalmente a baixa atividade da ftalocianina. A CuPcTs apenas adsorvida, provavelmente, deveria apresentar maior atividade, pois não estando confinada na região interlamelar da matriz de HDL, poderia sofrer distorção mais facilmente que quando intercalada.

Uma segunda hipótese seria que a interação da CuPcTs com a superfície hidroxilada do HDL alteraria o potencial redox Cu(II)/Cu(I), de modo a estabilizar o centro de Cu(II), prejudicando a reatividade catalásica.

Outra explicação se baseia no fato de que a atividade catalítica das metaloftalocianinas tetrassulfonadas parece depender do equilíbrio entre as espécies monomérica e dimérica [35,51]. Estudos utilizando a FePcTs como catalisador na decomposição do H_2O_2 [107] e na oxidação de triclorofenol empregando o H_2O_2 como oxidante [110], sugeriram que a forma monomérica da ftalocianina é a espécie cataliticamente ativa. Porém, apesar da elevada concentração da CuPcTs nos experimentos realizados ($2,5 \times 10^{-3}$ mol/L) indicar uma elevada proporção de dímeros em relação às espécies monoméricas (ver Figura 11, p.19), em meio de pH básico tamponado a CuPcTs foi ativa na decomposição da H_2O_2 . Assim, na tentativa de se compreender melhor o comportamento catalítico da CuPcTs, foram obtidos os espectros eletrônicos na região do UV/visível da solução da ftalocianina e das suspensões aquosas da CuPcTs intercalada e suportada em diferentes pHs em meio tamponado (Figura 32).

Figura 32: Espectro eletrônico da solução da CuPcTs $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L em H_2O desionizada (meio não tamponado) e em diferentes pHs (meio tamponado).

O espectro eletrônico da CuPcTs em água desionizada (meio não tamponado) mostra as bandas das espécies dimérica (629 nm) e monomérica (666 nm). De acordo com as intensidades relativas destas bandas, quantidade de espécie dimérica é considerável em relação à da espécie monomérica na concentração estudada ($1,0 \times 10^{-5}$ mol/L).

Nos espectros em pH 8,00 e 9,60, observou-se uma diminuição na intensidade da banda atribuída ao monômero e um aumento da intensidade da banda na região de 630 nm. Ao compararmos estes espectros com aqueles da Figura 11 (p.19), mostrando a proporção relativa entre dímero e monômero da CuPcTs em soluções de diferentes concentrações, observou-se a existência de um ponto isobéstico em aproximadamente 649 nm. Os espectros da Figura 32 mostraram claramente a ausência de ponto isobéstico, significando que as alterações observadas não estão relacionadas unicamente ao equilíbrio dímero-monômero. Uma hipótese seria que em meio básico tamponado há formação de uma espécie que deve absorver na mesma região da espécie dimérica. Esta hipótese é reforçada quando comparou-se estes resultados com o comportamento catalítico da CuPcTs na decomposição do H_2O_2 .

Nos testes catalíticos, a CuPcTs apresentou atividade somente em pH 7,99 e 9,60. Neste dois pHs os espectros eletrônicos da ftalocianina apresentaram os mesmos perfis. Este resultado sugeriu que se há formação de uma espécie diferente das formas monomérica e dimérica da CuPcTs, esta deve ser a espécie cataliticamente ativa.

Para a CuPcTs intercalada e suportada no HDL Mg_4Al , os espectros eletrônicos das suspensões aquosas em meio de pH básico tamponado (não apresentados) não mostraram alterações na região da banda Q em relação às suspensões aquosas em água desionizada (Figuras 23 e 24, p.64), porém o espectro da suspensão da CuPcTs intercalada apresentou uma pequena diminuição na intensidade da banda na região de 700-800 nm, indicando uma menor agregação da CuPcTs. Se a espécie cataliticamente ativa formada na solução da CuPcTs é esperada para a ftalocianina intercalada ou suportada no HDL, os espectros aparentemente apontam a ausência desta espécie. Entretanto, os testes catalíticos indicaram uma pequena atividade da ftalocianina, no qual observou-se um pequeno aumento da atividade da espécie intercalada com o aumento do pH.

Sabendo-se que a quantidade de catalisador utilizada foi calculada de forma que a quantidade de íons Cu^{2+} fosse aproximadamente a mesma para os três sistemas (Figura 31), pode-se relacionar os valores de área superficial de cada sistema com o volume de O_2 liberado na decomposição do H_2O_2 . Para tal, multiplicou-se a quantidade de massa de cada composto utilizado no experimento (Parte Experimental-Tabela 7, p.44) e a respectiva área superficial para se determinar a área disponível para a reação de decomposição do H_2O_2 .

Por este raciocínio, supondo-se que a ftalocianina intercalada não participa da decomposição do H_2O_2 , esperava-se que a atividade catalítica da CuPcTs intercalada na matriz Mg_4Al fosse, de acordo com a área disponível calculada ($0,6 \text{ m}^2$), aproximadamente nove vezes menor que a CuPcTs suportada na matriz Mg_4Al (área calculada igual a $5,6 \text{ m}^2$). Porém, a curva catalítica indicou que a quantidade de O_2 liberado no experimento com a ftalocianina intercalada e suportada são praticamente as mesmas (Figura 31), contrariando, inicialmente, a relação obtida da área superficial. Esta diferença indica que, provavelmente, a ftalocianina que está posicionada nas arestas do composto de intercalação também participa na decomposição do H_2O_2 , diminuindo, portanto, a relação inicialmente estabelecida para a atividade catalítica entre a matriz Mg_4Al contendo a ftalocianina suportada e aquela contendo a ftalocianina intercalada. A menor atividade da ftalocianina suportada no HDL pode também estar relacionada com a maior dimerização da CuPcTs suportada no HDL em meio aquoso do que quando intercalada, de acordo com as Figuras 23 e 24 (p.64).

As discussões acima sobre a atividade catalítica da CuPcTs livre, suportada e intercalada no HDL Mg_4Al mostraram que ainda não há um entendimento claro sobre o comportamento dos três sistemas. Entende-se que as hipóteses sugeridas apenas oferecem caminhos para um estudo mais detalhado do sistema.

1.2) Método do Poliol

No procedimento experimental para a intercalação da CuPcTs em $\text{Mg}_3\text{Al(1)}$, a matriz de HDL na forma carbonato é tratada com poliol a 160-170°C. Nesta etapa as seguintes reações podem ocorrer [19]:

Com a decomposição dos ânions CO_3^{2-} tanto OH^- e/ou ânions glicerolato podem permanecer nos espaços interlamelares, neutralizando a matriz carregada positivamente. Em seguida, ou seja, após a eliminação do CO_3^{2-} , efetuou-se a troca iônica dos ânions presentes na região interlamelar do HDL por CuPcTs, através da adição do macrociclo ao HDL recém-tratado (Parte Experimental, item II.C.1.2). Do material isolado, obteve-se inicialmente o difratograma de raios-X (Figura 33).

Figura 33: Difratogramas de raios-X da matriz precursora $\text{Mg}_3\text{Al(1)}$ (filme orientado) e do HDL intercalado com CuPcTs via o método do poliol (forma de pó).

Como pode ser observado no difratograma, o material obtido apresentou baixa cristalinidade. Comparando-se com o difratograma da matriz precursora, o DRX obtido para a tentativa de intercalação da CuPcTs *via* método do poliol pode ser considerado como uma mistura de duas fases, uma relacionada a CuPcTs intercalada e uma outra relacionada ao HDL com CO_3^{2-} como ânion interlamelar. Os picos relacionados à CuPcTs intercalada são aqueles encontrados em $7,7^\circ$ e $26,4^\circ$ [20]. Os outros picos são coincidentes com aqueles observados para a matriz precursora.

O baixo grau de intercalação foi confirmado pelos resultados da análise elementar (Tabela 20) e espectroscopia vibracional no IV (Figura 34).

A partir da relação molar carbono:nitrogênio, observa-se que existe um excesso de carbono. Isso indica a presença de íons carbonato no composto, que é verificada no espectro vibracional através das bandas na região de 1350 cm^{-1} .

Tabela 20: Análise de C, N e H do composto isolado após tentativa de intercalação da CuPcTs *via* método do poliol. O valor teórico é obtido a partir da fórmula estimada $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8](\text{CuPcTs})_{0,25}.4\text{H}_2\text{O}$.

Mg ₃ Al/CuPcTs	teórico	obtido
%C	18,13	12,94
%N	5,28	3,08
%H	3,61	3,50
razão molar C/N	4,00	4,90

Figura 34: Espectro vibracional no infravermelho do composto obtido na tentativa de intercalação da CuPcTs em $Mg_3Al(1)$ *via* método do poliol.

O espectro eletrônico da amostra sólida e em suspensão aquosa é mostrado na Figura 35.

Figura 35: Espectros eletrônicos do sólido e da suspensão aquosa do HDL $Mg_3Al(1)$ intercalado com CuPcTs *via* método do poliol.

O espectro do sólido é semelhante aos espectros encontrados anteriormente para a CuPcTs intercalada e suportada nas matrizes de HDL (Figuras 21 e 23, p.64 e 66, respectivamente): nenhum deslocamento significativo das bandas em relação à CuPcTs livre e alterações no grau de agregação e na relação entre as formas dimérica e monomérica. No espectro do sólido, observou-se que houve menor agregação da CuPcTs, porém uma diminuição de monômeros e aumento de dímeros em relação à CuPcTs livre. No espectro da suspensão aquosa, há diminuição do grau de agregação da CuPcTs e predomínio da espécie dimérica em relação ao espectro do material no estado sólido.

O espectro de RPE para o composto é idêntico ao obtido para a CuPcTs suportada ou intercalada no HDL $Mg_3Al(1)$ (Figura 25, p.66), ou seja, apresenta apenas um pico com $g=2,06$, indicando que a CuPcTs está predominantemente agregada na região interlamelar do HDL.

A curva termogravimétrica do material sintetizado é apresentada na Figura 36.

Figura 36: Curvas TG (—) e DTG (....) da matriz de HDL $Mg_3Al(1)$ intercalada com a CuPcTs via método do poliol

A curva TG apresenta duas etapas distintas: até cerca de 250°C ocorreu a desidratação do composto, com uma perda de massa de aproximadamente 12%. Na segunda etapa houve uma perda de massa abrupta de aproximadamente 30%, que

se inicia em aproximadamente 350°C, mas de acordo com a curva DTG, foi acentuada na temperatura de 460°C.

Este comportamento é bastante semelhante ao observado para a matriz $Mg_3Al(1)$ intercalada com a CuPcTs (Figura 25, p.66), indicando que, provavelmente, a desidroxilação da matriz ocorre simultaneamente com a decomposição do macrociclo. Como os resultados de análise elementar e espectroscopia no IV indicam a presença de CO_3^{2-} na região interlamelar do HDL, nesta mesma etapa de decomposição da CuPcTs deve ocorrer também o processo de descarbonatação.

A área superficial encontrada para o composto de intercalação foi de 67,5 m²/g. Este valor é menor que aquele encontrado para o HDL precursor (86,4 m²/g) e semelhante ao encontrado para o HDL intercalado com a CuPcTs *via* método da reconstituição (57,9 m²/g). Porém, como discutido anteriormente, esperava-se um aumento de área superficial significativo se o material apresentasse microporos.

O conjunto dos resultados obtidos através das diversas técnicas indicou que a CuPcTs é o ânion predominante na região interlamelar do HDL $Mg_3Al(1)$. Porém, esses mesmos resultados indicaram que não houve uma eliminação completa dos íons CO_3^{2-} .

2) Intercalação da Tetrassulfofenilporfirina de Cobalto(II) em HDL $Mg_3Al(1)$

O difratograma de raios-X para a CoTPhsP intercalada em $Mg_3Al(1)$ é mostrado na Figura 37. De acordo com o difratograma, os picos se deslocaram para região de baixos valores de 2θ , o que significa um aumento do espaçamento basal. A utilização de um reator de aço inox parece ter contribuído para aumentar a cristalinidade do material em relação aos HDLs intercalados com a CuPcTs (Figura 18, p.57).

Figura 37: Difratoograma de raios-X (filme orientado) da matriz $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ intercalada com CoTPhsP.

Com os dados do difratograma, calculou-se, com auxílio do programa computacional [89], os índices de Miller (hkl) e as respectivas distâncias interplanares (d_{hkl}). Obteve-se o valor de c' a partir da reflexão (006), que propiciou uma boa aproximação entre os valores calculados e experimentais de 2θ e d_{hkl} . (Tabela 21).

Tabela 21: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e (hkl) para $\text{Mg}_3\text{Al}(1)/\text{CoTPhsP}$ (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,062 \text{ \AA}$ e $c'=23,422 \text{ \AA}$).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
3,77	23,422	3,70	23,860	003
7,54	11,715	7,54	11,715	006
11,32	7,807	11,24	7,866	009
15,12	5,855	15,20	5,824	0012
18,93	4,684	19,04	4,581	0015
22,76	3,903	22,82	3,894	0018
34,28	2,614	34,28	2,614	015

A partir da Tabela 21, encontrou-se que o valor de espaçamento basal para o HDL intercalado com a porfirina é igual a 23,9Å. Subtraindo-se a espessura da lamela (aproximadamente 4,8Å), o espaço ocupado pelo macrociclo na região interlamelar é de 19Å. Se compararmos este valor com o do comprimento lateral do macrociclo (18Å) [68], pode-se sugerir que a CoTPhsP está orientada perpendicularmente no espaço interlamelar do HDL.

Os resultados de análise elementar (C,H e N) estão mostrados na Tabela 22 e podem indicar o grau de intercalação da CoTPhsP na matriz de HDL Mg₃Al(1).

Tabela 22: Comparação dos teores de C, N e H calculados a partir da fórmula proposta [Mg₃Al(OH)₈](CoTPhsP)_{0,25}.4,5H₂O, e os obtidos da análise elementar.

composto	Mg ₃ Al/CoTPhsP			
	%C	%H	%N	C/N
calculado	23,42	4,11	2,48	11,00
obtido	15,29	4,47	1,22	14,62

O resultado da análise elementar indicou que existe um excesso de carbono. Isso se deve provavelmente à presença de íons CO₃²⁻ no composto, o que pôde ser verificado analisando-se o espectro vibracional no infravermelho (Figura 38). Nesta figura também é apresentado o espectro da matriz de HDL contendo a CoTPhsP suportada.

As principais bandas referentes à absorção da CoTPhsP são as seguintes [111]: vibração do anel fenil monossustituído (640, 716, 743 cm⁻¹); vibração do anel pirrólico (795 cm⁻¹); deformação C-H pirrólico (885, 854, 1003 cm⁻¹); estiramento =C-N- (1290, 1348, 1392 cm⁻¹); estiramento -C=C- fenílico (1495 cm⁻¹); estiramento -C=C- pirrólico (1563 cm⁻¹). As bandas de absorção dos grupos SO₃⁻ são encontradas em 1038, 1126, 1186 cm⁻¹ [112].

Figura 38: Espectros vibracionais no infravermelho da CoTPhsP livre, suportada e intercalada na matriz $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$.

A banda na região de 1375 cm^{-1} foi observada tanto para a porfirina livre quanto para íons CO_3^{2-} . Portanto, no espectro da amostra intercalada essa banda pode ter a contribuição das duas espécies. Esta banda apresentou intensidade um pouco maior no $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ contendo a CoTPhsP intercalada do que no espectro do macrociclo livre, o que pode ser devido à presença de íons CO_3^{2-} .

Ao analisar a banda em 1186 cm^{-1} da CoTPhsP livre, notou-se que houve um pequeno desdobramento após a intercalação da porfirina. Isto deve estar relacionado ao abaixamento de simetria dos grupamentos SO_3^- , causado pela interação dos grupos sulfônicos com as camadas hidroxiladas do HDL através de ligações de hidrogênio.

Os espectros eletrônicos das amostras sólidas e em suspensão aquosa são mostrados nas Figuras 39 e 40.

Figura 39: Espectros eletrônicos da solução da CoTPhsP ($1,0 \times 10^{-5}$ mol/L) e das suspensões aquosas da CoTPhsP suportada e intercalada na matriz Mg₃Al(1).

Figura 40: Espectros eletrônicos de reflectância difusa dos sólidos da CoTPhsP livre, suportada e intercalada no HDL Mg₃Al(1).

O espectro eletrônico da solução da CoTPhsP é caracterizado por uma banda de elevada intensidade em 425 nm (banda Soret) e por uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 540 nm (banda Q). Os espectros eletrônicos das suspensões aquosas da CoTPhsP suportada e intercalada no HDL não apresentaram alterações nas posições destas bandas. Entretanto, observou-se um ombro próximo à banda Soret na região de 400 nm, ausente no espectro da CoTPhsP livre.

O espectro eletrônico de reflectância difusa do sólido da CoTPhsP livre apresentou bandas em 430 nm (banda Soret) e 551 nm (banda Q). Os espectros da CoTPhsP suportada e intercalada no HDL apresentaram pequenos deslocamentos nas posições destas bandas (valores indicados na Figura 40) e, como nos espectros da suspensões aquosas, observou-se um ombro na região de 400 nm.

Nos espectros dos sólidos, observou-se uma diminuição na intensidade da banda Soret em relação à banda Q. No espectro da CoTPhsP intercalada no HDL estas bandas são aproximadamente de mesma intensidade. A diminuição da intensidade da banda Soret em relação à banda Q também foi observada no espectro da TPhsP intercalada em HDL Mg₃Al. Essa alteração nas intensidades relativas foi atribuída à agregação da porfirina na região interlamelar do HDL [68]. Portanto, os espectros da Figura 40 devem indicar que a CoTPhsP está mais agregada quando intercalada no HDL Mg₃Al(1), uma vez que o espectro mostrou que as bandas Soret e Q têm aproximadamente a mesma intensidade.

Com relação ao ombro observado na região de 400 nm nos espectros das amostras sólidas e em suspensão aquosa, algumas interpretações podem ser dadas a partir dos estudos envolvendo a intercalação de porfirinas em argilas esmectitas (argilas catiônicas).

O espectro eletrônico da MnTMPyP intercalada em argila montmorilonita (1% em massa) mostrou um alargamento da banda Soret e o deslocamento hipsocrômico. O aumento da concentração da MnTMPyP incorporada à argila (5% em massa) levou ao surgimento de uma nova banda de menor comprimento de onda que a banda Soret [46]. Sugeriu-se que estas alterações são devidas à existência de dois sítios de ligação da MnTMPyP na argila: um relacionado às moléculas da porfirina localizadas na superfície externa da argila e o outro relacionado à porfirina intercalada na matriz [46,64]. Este resultado pode ser

utilizado para a interpretação dos espectros das Figuras 39 e 40. O ombro na região de 400 nm deve estar relacionado à porfina localizada na superfície externa da matriz $Mg_3Al(1)$, que deve interagir mais fortemente com o HDL do que quando intercalada. Esta proposição é válida somente se as moléculas de porfina intercaladas estão dispostas perpendicularmente em relação às lamelas do HDL. Esta orientação está de acordo com o resultado obtido da análise dos DRX, conforme discutido anteriormente.

O comportamento térmico dos materiais sintetizados foi estudado através de suas curvas termogravimétricas (Figura 41).

Figura 41: Curvas TG (—) e DTG (....) da CoTPhsP, da matriz $Mg_3Al(1)$ e dos compostos contendo a CoTPhsP suportada e intercalada na matriz de HDL.

A curva TG da CoTPhsP mostra que a porfirina possui elevada estabilidade térmica. Inicialmente, observou-se uma perda de massa, cerca de 18 %, até 220°C, relativa à eliminação de água. Durante a decomposição da porfirina, observou-se dois eventos principais de perda de massa: o primeiro iniciou-se em 490°C (9% de perda de massa) e o segundo, em 625°C (38% de perda de massa). Não foi encontrado na literatura estudo sobre a decomposição térmica da CoTPhsP.

A curva TG do HDL $Mg_3Al(1)$ contendo a CoTPhsP suportada apresentou um perfil bastante semelhante ao da matriz precursora. Entretanto, a comparação das curvas DTG indicou que durante a etapa de desidroxilação, possivelmente a partir de 450°C, iniciou-se a decomposição da CoTPhsP.

A curva TG da matriz $Mg_3Al(1)$ contendo a CoTPhsP intercalada apontou que, possivelmente, também há uma sobreposição das curvas TG da CoTPhsP livre e da matriz de HDL. Entretanto, o processo de desidroxilação do HDL iniciou-se em uma temperatura maior, cerca de 280°C, indicando que em relação à matriz com carbonato, a intercalação da CoTPhsP no HDL parece aumentar a estabilidade térmica do HDL. Como os resultados de análise elementar e espectroscopia no IV indicaram a presença de CO_3^{2-} na região interlamelar do HDL, nesta mesma etapa deve ocorrer também o processo de descarbonatação. A partir de 500°C, iniciou-se possivelmente a decomposição da CoTPhsP.

Comparando-se as curvas TG da CoTPhsP livre, suportada e intercalada no HDL, observou-se que a perda de massa na CoTPhsP livre que se inicia em 625°C não é observada nas curvas da porfirina suportada e intercalada. A curva DTG da CoTPhsP intercalada apresentou um início de perda de massa em 850°C, que pode ser o evento de perda de massa relacionado com a decomposição da CoTPhsP. Estes resultados indicaram que a intercalação da CoTPhsP no HDL parece aumentar a estabilidade térmica da porfirina.

Os produtos da decomposição térmica da CoTPhsP suportada e intercalada na matriz $Mg_3Al(1)$ possuíam coloração cinza-claro, enquanto que o obtido da decomposição da matriz era branco (devido à formação de MgO e $MgAl_2O_4$) e o da CoTPhsP era cinza-escuro.

O estudo da atividade catalásica dos compostos preparados contendo a CoTPhsP serão abordados a seguir. Diferentemente dos resultados obtidos anteriormente para a CuPcTs, nos quais a espécie livre apresentava atividade catalásica maior que a da espécie intercalada ou suportada no HDL, a CoTPhsP

confinada apresentou resultados positivos quanto à decomposição do peróxido de hidrogênio (Figuras 42 e 43).

Figura 42: Curvas da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio tamponado de pH 9,60 para a matriz Mg₃Al(1), a CoTPhsP livre e o composto contendo a CoTPhsP intercalada no HDL.

Figura 43: Curvas da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio tamponado de pH 7,80 para a CoTPhsP livre e os compostos contendo a CoTPhsP suportada e intercalada no HDL.

No teste catalítico correspondente à curva cinética da Figura 42, o número de mols de Co²⁺ das amostras não é o mesmo: 3,6x10⁻³ mols de Co²⁺ para a matriz

Mg₃Al(1) contendo a CoTPhsP intercalada e $2,5 \times 10^{-3}$ mols para a CoTPhsP livre. Neste teste, observou-se que até 20 minutos de reação a porfirina livre foi mais ativa que o composto intercalado. Considerando o ponto máximo da curva cinética, a porfirina livre decompôs cerca de 64% do H₂O₂ (99 µL de O₂ liberado). Porém, após esse período a CoTPhsP intercalada foi mais ativa, decompondo cerca de 79% do H₂O₂ (122 µL de O₂ liberado).

No teste catalítico correspondente a curva cinética da Figura 43, utilizou-se também o composto com a CoTPhsP apenas suportada no HDL Mg₃Al(1). Neste teste, as quantidades de íons Co²⁺ foram iguais para os três sistemas ($2,5 \times 10^{-3}$ mols). A curva cinética mostrou, novamente, que a CoTPhsP foi mais ativa que a porfirina intercalada no HDL somente nos primeiros 20 minutos, decompondo cerca de 36% do H₂O₂. A CoTPhsP intercalada decompôs cerca de 34% do H₂O₂ (57 µL de O₂ liberado). Porém, a CoTPhsP suportada no HDL foi o composto que apresentou maior atividade em todo o tempo de reação (2h), decompondo aproximadamente 61% do H₂O₂.

Analisando o volume total de O₂ liberado nos experimentos, observou-se que a porfirina livre deve estar sendo desativada mais rapidamente que aquela em interação com o HDL. Portanto, a imobilização da CoTPhsP no HDL (suportada e intercalada) proporcionou maior estabilidade à CoTPhsP na presença do H₂O₂ em relação à porfirina em solução.

Como descrito anteriormente, nos dois testes catalíticos a inativação da CoTPhsP ocorreu após aproximadamente 20 min. de reação. Após este intervalo houve um decréscimo no volume de O₂ durante o restante da reação. Esperava-se que, após a inativação da porfirina, o volume de O₂ se mativesse constante. Porém, sabe-se que porfirinas naturais sofrem degradação na presença de H₂O₂, devido ao ataque oxidativo do peróxido na posição *meso* no anel do macrociclo, com a incorporação de O₂ ao anel porfirínico [113]. As porfirinas meso-substituídas são mais resistentes quimicamente ao ataque oxidativo que as naturais [38], mas os resultados aqui reportados mostram que a CoTPhsP parece ser decomposta. Para verificar a possível degradação da CoTPhsP, obteve-se os espectro eletrônicos da solução da porfirina antes e após os testes catalíticos (Figura 44).

Figura 44: Espectros eletrônicos da solução da CoTPhsP $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L (a) antes e (b) após o teste catalítico.

O espectro eletrônico da Figura 44b mostra que houve uma diminuição da banda Soret em relação às outras bandas de absorção, sugerindo que a CoTPhsP foi degradada na presença do H_2O_2 . Este resultado explica a perda de eficiência catalítica da porfirina nos testes catalíticos realizados. Em relação à diminuição do volume de O_2 no meio reacional, duas hipóteses são consideradas: (a) degradação da porfirina na presença do H_2O_2 , como discutido anteriormente e (b) coordenação do O_2 ao sítio axial do Co^{2+} da porfirina.

A atividade catalítica observada para a CoTPhsP suportada ou intercalada na matriz $Mg_3Al(1)$ na decomposição do H_2O_2 pode ser explicada pelo fato de que a molécula de CoTPhsP não apresenta problemas conformacionais, como o que ocorre com a CuPcTs. No caso do íon $Co(II)$, ao ser reduzido, sua geometria de coordenação não se altera, contribuindo para a sua atividade catalítica.

Já a diferença no comportamento catalítico da CoTPhsP intercalada e suportada na matriz $Mg_3Al(1)$ pode ser melhor entendida quando comparamos os valores de área superficial encontrados para os dois compostos (Tabela 23).

Tabela 23: Área superficial específica obtida pelo método BET-N₂ para a matriz de HDL Mg₃Al(1) contendo a CoTPhsP suportada e intercalada.

Composto	Área superficial BET (m ² /g)
Mg ₃ Al(1)/ CoTPhsP -suportada	105,7
Mg ₃ Al(1)/ CoTPhsP -intercalada	33,7

Primeiramente, notou-se que não houve, aparentemente, a formação de microporos no HDL após a intercalação da CoTPhsP, pois este não apresentou um aumento da área superficial em relação à matriz precursora Mg₃Al(1) (86,4 m²/g). Isto indica que, provavelmente, não há acessibilidade do substrato à porfirina localizada no interior da região interlamelar da matriz de HDL. Assim, há uma diminuição da quantidade de centros reativos para a atividade catalítica. Este fato não deve ser observado para a CoTPhsP apenas suportada na matriz Mg₃Al, na qual, provavelmente, todos os centros reativos estão acessíveis ao substrato.

Utilizando-se dos mesmos cálculos empregados para os sistemas envolvendo a CuPcTs, foram também relacionados os valores de área superficial do HDL Mg₃Al(1) contendo a CoTPhsP intercalada e suportada com o volume de O₂ liberado na decomposição do H₂O₂. Multiplicou-se a quantidade de massa de cada composto utilizado no experimento (Parte Experimental-Tabela 9, p.44) e a respectiva área superficial, para se determinar a área disponível para a reação de decomposição do H₂O₂.

Supondo que a porfirina intercalada não participa na decomposição do H₂O₂, esperava-se que a atividade catalítica da CoTPhsP intercalada na matriz Mg₃Al(1) fosse, de acordo com a área disponível calculada (1,2 m²), aproximadamente seis vezes menor que a CoTPhsP suportada na matriz Mg₃Al(1) (área calculada igual a 7,4 m²). Porém, a curva catalítica indicou que a quantidade de O₂ liberado no experimento com a porfirina intercalada é aproximadamente duas vezes menor do que para a CoTPhsP suportada na matriz Mg₃Al(1) (Figura 43), contrariando, inicialmente, a relação obtida da área superficial. Esta diferença, provavelmente, indica que a porfirina que está posicionada nas arestas do composto de intercalação também participa na decomposição do H₂O₂, diminuindo, portanto, a relação inicialmente estabelecida para a atividade catalítica entre a matriz Mg₃Al(1) contendo a porfirina suportada e aquela contendo a porfirina intercalada.

Sendo a proposição acima correta, para que as moléculas de porfirina que estão nas arestas da região interlamelar do HDL apresentem atividade catalítica, estas devem estar posicionadas perpendicularmente em relação às lamelas do HDL, de forma que os centros metálicos estejam disponíveis ao substrato. Esta orientação está de acordo com os resultados de DRX, segundo os quais, o aumento do espaçamento basal se deve à orientação perpendicular das moléculas de porfirina no HDL.

3) Intercalação da Tetrassulfoftalocianina de Cobalto(II) em HDL Mg₃Al(2)

Os produtos isolados a partir dos três métodos utilizados para a tentativa de intercalação da CoPcTs no HDL Mg₃Al *via* método da coprecipitação e na matriz Mg₃Al(2) (*via* métodos da reconstituição e poliol) serão analisados em conjunto.

Os difratogramas de raios-X para os compostos sintetizados, mostrados nas Figuras 45 e 46, apresentam perfis semelhantes aos encontrados para os macrociclos intercalados anteriormente, CuPcTs e CoTPhsP, caracterizados pelo deslocamento dos picos para região de baixos valores de 2θ , significando aumento de espaçamento basal, ou seja, a intercalação do macrociclo. Este deslocamento foi mais evidente nos difratogramas dos filmes orientados. Os materiais apresentaram baixa cristalinidade conforme indicam os picos pouco intensos e largos dos difratogramas de raios-X.

Figura 45: Difratomogramas de raios-X (forma do pó) dos HDLs intercalados com CoPcTs via método da coprecipitação, da reconstituição e do poliol.

Figura 46: Difratomogramas de raios-X (filme orientado) dos HDLs intercalados com CoPcTs via método da coprecipitação, da reconstituição e do poliol.

Com relação à tentativa de intercalação da CoPcTs no HDL *via* método da reconstituição, a utilização da autoclave (reator de aço inox) não trouxe melhoria significativa à cristalinidade do material em relação aos outros métodos utilizados e em relação à CoTPhsP intercalada no HDL $Mg_3Al(1)$, que foi sintetizada utilizando um reator (Figura 37, p.82). Como descrito na Parte Experimental, o sistema HDL-CoTPhsP foi mantido em estufa a 80-85°C por 8 dias enquanto que o sistema HDL-CoPcTs foi mantido em estufa, na mesma temperatura, por 4 dias. Provavelmente o menor tempo de reação para o sistema HDL-CoPcTs pode ter levado ao isolamento de um material menos cristalino.

O grau de intercalação pôde ser mais facilmente analisado quando se comparou os resultados obtidos da análise elementar (Tabela 24).

Tabela 24: Análise de C, N e H dos compostos obtidos após tentativa de intercalação da CoPcTs por diferentes métodos. O valor teórico dos teores de C, N e H foram calculados a partir da fórmula estimada $[Mg_3Al(OH)_8](CoPcTs)_{0,25} \cdot 4,8H_2O$.

Mg ₃ Al/CoPcTs	%C	%N	%H	C/N
poliol	9,15	2,18	2,99	4,89
reconstituição	16,28	4,32	3,59	4,39
coprecipitação	20,75	6,01	3,30	4,03
teórico	17,65	5,14	3,81	4,00

A avaliação do grau de intercalação através da comparação da relação molar C:N indicou que o método da coprecipitação foi aquele que gerou um material com maior grau de intercalação da CoPcTs. Já o método da poliol, resultou em um material com o menor grau de intercalação da CoPcTs.

No material preparado *via* método da coprecipitação, o aparente excesso de carbono pode sugerir a presença de íons CO_3^{2-} , porém a relação molar C:N encontrada está de acordo com o valor esperado para o material que possui a CoPcTs como único ânion interlamelar na matriz de HDL. Deve-se lembrar que os valores teóricos de C, N e H foram estimados da fórmula $[Mg_3Al(OH)_8](CoPcTs)_{0,25} \cdot 4,8H_2O$, entretanto a composição química dos compostos preparados podem apresentar composições diferentes em relação aos teores de água, Mg^{2+} e Al^{3+} .

A partir dos resultados de análise elementar, algumas considerações podem ser feitas com relação aos difratogramas de raios-X obtidos.

O DRX do composto obtido a partir do método do poliol apresentou picos característicos do HDL contendo íons CO_3^{2-} , porém observou-se picos em aproximadamente 19° e 26° [2 θ], relacionados ao HDL intercalado com a CoPcTs. A baixa intensidade destes picos está relacionada com o baixo grau de intercalação da CoPcTs como evidenciado pela análise elementar. Maior grau de intercalação da CoPcTs foi observado para o material obtido a partir do método da reconstituição. No DRX deste composto, os picos em 19° e 26° [2 θ] são um pouco mais intensos. O DRX do HDL intercalado com a CoPcTs *via* método da coprecipitação apresentou picos relacionados somente com a ftalocianina, indicando a sua completa intercalação, resultado também obtido da análise elementar.

Com os dados dos difratogramas, calculou-se, com o auxílio do programa computacional [89], os índices de Miller (hkl) e as respectivas distâncias interplanares (d_{hkl}) para os HDLs intercalados com a CoPcTs *via* método da coprecipitação e reconstituição. Calculou-se o valor de c' a partir da reflexão (006) (Tabelas 25 e 26).

Tabela 25: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54$ Å) e (hkl) para a matriz $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_2$ contendo a CoPcTs intercalada *via* método da reconstituição (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,05$ Å e $c'=23,12$ Å).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
3,82	23,12	4,0-5,0	-	003
7,64	11,56	7,64	11,56	006
11,47	7,71	11,48	7,70	009
15,32	5,78	15,26	5,80	0012
19,18	4,62	19,22	4,61	0015
23,06	3,85	23,02	3,86	0018
26,97	3,30	26,58	3,35	0021
34,54	2,59	34,66	2,58	015

Tabela 26: Distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e (hkl) para a matriz Mg_3Al contendo a CoPcTs intercalada *via* método da coprecipitação (parâmetros utilizados no cálculo: $a=3,05\text{\AA}$ e $c'=22,46\text{\AA}$).

$2\theta_{\text{calculado}}$	$d_{\text{calculado}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$	$d_{\text{experimental}}$	hkl
3,93	22,46	4,0-5,0	-	003
7,87	11,23	7,86	11,23	006
11,81	7,49	11,62	7,61	009
15,77	5,61	15,71	5,81	0012
19,75	4,49	19,36	4,58	0015
23,75	3,74	23,20	3,83	0018
27,78	3,21	26,56	3,35	0021
34,56	2,51	35,67	2,52	015

A partir das Tabelas 25 e 26, encontrou-se os valores de espaçamento basal para os compostos preparados *via* método da reconstituição e coprecipitação: $23,12\text{\AA}$ e $22,46\text{\AA}$, respectivamente. Subtraindo-se a espessura da lamela (aproximadamente $4,8\text{\AA}$) destes valores, o espaço ocupado pelo macrociclo na região interlamelar é de $18,3\text{\AA}$ e $17,7\text{\AA}$, respectivamente. Este resultado sugere que a CoPcTs está orientada perpendicularmente no espaço interlamelar dos HDLs (considerou-se o comprimento lateral do macrociclo igual a $17,3\text{\AA}$ [72]). Os valores do espaçamento basal encontrados para as amostras de HDL contendo a CoPcTs intercalada concordaram com aqueles reportados na literatura. Pérez-Bernal *et al.* [69] e Chibwe e Pinnavaia [71] encontraram valores de espaçamento basal de $23,3\text{\AA}$ e $23,7\text{\AA}$, respectivamente, para HDLs do tipo hidrotalcita contendo a CoPcTs intercalada.

Com relação ao produto obtido na intercalação da CoPcTs *via* método do poliol, supondo-se que o primeiro pico observado no DRX em $5,6^\circ [2\theta]$ (Figura 46) corresponde à reflexão (003), o espaçamento basal calculado será igual a $15,8\text{\AA}$. Descontando-se a espessura da lamela do espaçamento basal, encontrou-se um valor de $11\text{\AA}$, sugerindo que a CoPcTs está numa posição inclinada no espaço interlamelar. Resultado semelhante foi encontrado por Kannan *et al.* [80], que intercalaram a CuPcTs em matriz de HDL Mg_3Al e Mg_4Al *via* método da coprecipitação.

Os espectros vibracionais no IV para a CoPcTs livre, suportada e intercalada são mostrados nas Figuras 47 e 48.

Figura 47: Espectros vibracionais no infravermelho da CoPcTs livre e intercalada nas matrizes de HDL via método da reconstituição e coprecipitação.

Figura 48: Espectros vibracionais no infravermelho da CoPcTs suportada e intercalada na matriz de HDL Mg₃Al(2) via método do polioli.

As principais bandas referentes à absorção da CoPcTs livre são as seguintes [100, 101]: deformação do anel benzênico (598 e 636 cm^{-1}), deformação C-H (1110 cm^{-1}), respiração do anel benzênico (935 cm^{-1}), respiração anel do macrociclo (700 cm^{-1}), respiração do anel pirrólico (1150 cm^{-1}), estiramento do anel macrocíclico (750 e 834 cm^{-1}); estiramento C-C pirrólico (1328 cm^{-1}); estiramento do anel isoindólico (1402 cm^{-1}); estiramento C-N pirrólico (1520 cm^{-1}); grupos SO_3^- (1032 , 1191 e 1222 cm^{-1}).

A presença de íons CO_3^{2-} (banda de absorção na região de 1400 cm^{-1}) altera o perfil das bandas da CoPcTs na região de 1350 cm^{-1} , como foi observado para os espectros da CuPcTs incorporada aos HDLs $\text{Mg}_3\text{Al}(1)$ e Mg_4Al (Figuras 19 e 20, p.60 e 61, respectivamente). Uma avaliação das bandas na região de 1350 cm^{-1} no espectro do composto obtido da intercalação da CoPcTs *via* método da coprecipitação mostrou que as bandas em 1405 e 1330 cm^{-1} , atribuídas à CoPcTs, não apresentaram alterações nas suas intensidades relativas em relação ao espectro da CoPcTs livre, evidenciando a ausência de carbonato na amostra.

Os espectros eletrônicos dos sólidos contendo a CoPcTs são apresentados nas Figuras 49 e 50.

Figura 49: Espectros eletrônicos de reflectância difusa da CoPcTs livre, suportada e intercalada no HDL $\text{Mg}_3\text{Al}(2)$ *via* método do poliol.

Figura 50: Espectros eletrônicos de reflectância difusa contendo a CoPcTs intercalada nos HDLs *via* método da reconstituição e coprecipitação.

Os espectros apresentaram bandas características da CoPcTs: banda Q na região de 650 nm e a banda Soret na região de 350 nm. No espectro do sólido da CoPcTs livre, a absorção na região entre 700 e 800 nm é menos intensa do que aquela observada no espectro do sólido da CuPcTs (Figura 21, p.62). Isto indica que o grau de agregação da CoPcTs é menor que o da CuPcTs. Este dado concorda com a literatura [49] que reporta estudos em solução aquosa.

Nos espectros eletrônicos da CoPcTs suportada e intercalada no HDL *via* método do poliol (Figura 49), observou-se uma menor intensidade da banda na região entre 700-800 nm em relação à CoPcTs livre, indicando uma diminuição do grau de agregação do macrociclo. Entretanto, a diminuição da intensidade da banda em 670 nm em relação à banda em 600 nm nos espectros da CoPcTs suportada ou intercalada, indicou um aumento da proporção de espécies diméricas em relação às espécies monoméricas. Observou-se, também, deslocamentos das bandas Q e Soret nos espectros da CoPcTs suportada e intercalada no HDL *via* método do poliol em relação à CoPcTs livre.

Nos espectros eletrônicos da CoPcTs intercalada nos HDLs *via* método da reconstituição e coprecipitação (Figura 50), observou-se um aumento da intensidade da banda na região entre 700-800 nm em relação à CoPcTs suportada, indicando

um maior grau de agregação da CoPcTs. Porém, a maior intensidade da banda em 670 nm em relação à banda em 600 nm mostrou que a forma monomérica da CoPcTs está em maior proporção do que a espécie dimérica, como observado no sólido da ftalocianina livre. Nos espectros da CoPcTs intercalada no HDL *via* método da reconstituição e coprecipitação, não foi observado qualquer deslocamento significativo na posição das bandas Soret e Q em relação o espectro da CoPcTs livre. Faria *et al.* [81] também não observaram alterações na posição da banda Q da CoPcTs intercalada no HDL e citaram a existência de um ombro na banda Q da CoPcTs livre na região de 790 nm, que diminuiu significativamente para a CoPcTs suportada e intercalada em matriz de HDL Mg_2Al .

Os espectros eletrônicos dos compostos em suspensão aquosa são mostrados nas Figuras 51 e 52.

Figura 51: Espectros eletrônicos das suspensões aquosas da CoPcTs suportada e intercalada no HDL $Mg_3Al(2)$ *via* método do poliol.

Figura 52: Espectros eletrônicos das suspensões aquosas da CoPcTs intercalada nos HDLs via método da reconstituição e coprecipitação.

Nos espectros das suspensões aquosas não foi observado qualquer deslocamento significativo das bandas Soret e Q em relação ao espectro da solução da CoPcTs livre (espectro não apresentado). Entretanto, a suspensão dos sólidos em água parece ter aumentado a proporção de dímeros em relação à espécie monomérica, sendo que este efeito foi mais pronunciado para a CoPcTs suportada e intercalada no HDL *via* método do poliol. Este comportamento concorda com aquele observado para a solução aquosa da CoPcTs, na qual é pronunciada a formação de espécies diméricas. Nos espectros da CoPcTs intercalada no HDL *via* método da coprecipitação e reconstituição, observou-se que apesar do aumento da concentração dos dímeros, a intensidade relativa das bandas em 670 e 600 nm indicou que a espécie monomérica ainda está em maior proporção do que o dímero. Diferentemente destes resultados, Ukrainczyk *et al.* [72] observaram um maior grau de espécies diméricas, além do deslocamento das bandas Soret e Q no espectro eletrônico da suspensão aquosa da CoPcTs intercalada em HDL Mg_3Al .

Os espectros eletrônicos podem ser interpretados em função da localização da CoPcTs no HDL. Na matriz contendo a CoPcTs suportada, supõe-se que a ftalocianina está disposta horizontalmente na superfície externa das lamelas do HDL. Esta orientação deve provocar uma elevada interação da nuvem eletrônica do

anel da ftalocianina com as camadas hidroxiladas do HDL, resultando no deslocamento das bandas Q e Soret em relação à CoPcTs livre (Figura 49). Em meio aquoso deve existir uma menor interação entre o HDL e a CoPcTs, pois não houve o deslocamento das bandas e observou-se um elevado grau de dimerização da ftalocianina. No HDL contendo a CoPcTs intercalada no HDL *via* método da coprecipitação e reconstituição, a maioria das moléculas da ftalocianina deve estar disposta perpendicularmente em reação às lamelas do HDL. Nesta orientação, provavelmente, não deve existir a interação da nuvem eletrônica do anel da ftalocianina com as camadas hidroxiladas do HDL e, conseqüentemente, não há deslocamento das bandas Q e Soret em relação à CoPcTs livre, o que foi observado na Figura 50. Em meio aquoso, o menor grau de dimerização em relação à CoPcTs suportada no HDL deve estar relacionado com a maior rigidez adquirida pelo macrociclo quando intercalado na matriz de HDL, o que deve diminuir a tendência de dimerização da ftalocianina.

A semelhança observada nos espectros eletrônicos da CoPcTs suportada e intercalada no HDL *via* método do poliol, deve-se, provavelmente, ao baixo grau de intercalação da CoPcTs. Isto indica que as alterações observadas no espectro eletrônico da ftalocianina intercalada no HDL *via* método do poliol estão relacionadas, principalmente, com as moléculas da ftalocianina presentes na superfície externa do HDL do que com aquelas presentes na região interlamelar.

As curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados são mostradas nas Figuras 53 e 54.

Figura 53: Curvas TG (—) e DTG (....) da CoPcTs, da matriz de HDL $Mg_3Al(2)$ e do composto contendo a CoPcTs suportada na matriz de HDL.

Figura 54: Curvas TG (—) e DTG (....) dos compostos contendo a CoPcTs intercalada nas matrizes de HDL $Mg_3Al(2)$ por diferentes métodos.

A curva TG da CoPcTs mostrou que há inicialmente uma perda de massa até 220°C relativa à eliminação de água (cerca de 18 %). Durante a decomposição da ftalocianina, que se iniciou em 425°C, a curva DTG indicou três eventos de perda de massa até 600°C (totalizando 48% de perda de massa). Um quarto evento iniciou-se em aproximadamente 650°C, no qual ocorreu uma perda de massa de cerca de 9,6% até 900°C. Não foi encontrado na literatura estudo sobre a decomposição térmica da CoPcTs.

Na curva TG do HDL contendo a CoPcTs suportada, observou-se a sobreposição das curvas TG da matriz de HDL e da CoPcTs livre. Neste caso, o processo de desidratação do composto ocorreu no mesmo intervalo de temperatura (até aproximadamente 230°C, com 16% de perda de massa) encontrada para a matriz. Na etapa de desidroxilação observou-se que, possivelmente, a partir de 450°C, iniciou-se a decomposição da CoPcTs, cerca de 25°C acima da temperatura de início da decomposição do macrociclo puro. Na curva TG do material com a CoPcTs suportada no HDL, não se observou a perda de massa iniciada em aproximadamente 650°C encontrada na curva TG da CoPcTs livre.

O material obtido da síntese para a intercalação da CoPcTs *via* método do poliol apresentou um comportamento muito semelhante ao do HDL suportado com a ftalocianina. Isto é indicativo da baixa concentração da CoPcTs intercalada no HDL, já discutido anteriormente.

Para a matriz intercalada com a CoPcTs *via* método da reconstituição e coprecipitação, observou-se um comportamento diferente: ocorreu uma perda de massa a partir de 300°C (cerca de 38%), devido, provavelmente, à desidroxilação. Este processo iniciou-se a partir de 230°C no $Mg_3Al(2)$, ou seja, ocorreu um aumento da estabilidade térmica para o processo de desidroxilação. A perda de massa observada a partir de aproximadamente 450°C deve estar relacionada à decomposição da CoPcTs. Também foi observado um aumento da estabilidade térmica para a decomposição do macrociclo: na curva DTG da CoPcTs, observou-se que a maior perda de massa ocorre em torno de 495°C para a CoPcTs livre enquanto que para a CoPcTs intercalada no HDL *via* método da reconstituição e coprecipitação, em torno de 540 e 550°C, respectivamente.

A avaliação das curvas TG e DTG teve caráter apenas qualitativo com o intuito de se apresentar as mudanças em decorrência da interação entre o macrociclo e a matriz de HDL.

As medidas de área superficial mostraram que não houve o aumento da área superficial dos HDLs incorporados com a CoPcTs em relação ao HDL na forma carbonato (Tabela 27).

Tabela 27: Área superficial específica obtida pelo método BET-N₂ para a matriz de HDL Mg₃Al(2) e os compostos contendo a CoPcTs suportada e intercalada em HDL por diferentes métodos.

Composto	Área superficial (m ² /g)
Mg ₃ Al(2)	109,0
Mg ₃ Al(2)/CoPcTs-suportada	87,3
Mg ₃ Al(2)/CoPcTs-poliol	59,0
Mg ₃ Al(2)/CoPcTs-reconstituição	11,4
Mg ₃ Al/CoPcTs-coprecipitação	10,7

Os resultados de área superficial sugeriram que a intercalação da CoPcTs nos HDLs não resultou em um material com microporosidade, pois esperava-se um aumento de área significativo se o material apresentasse microporos.

Entre os HDLs contendo a CoPcTs intercalada, o material obtido *via* método do polioliol apresentou uma área maior, porém, como visto anteriormente, o grau de intercalação da CoPcTs no HDL por este método foi menor. Os HDLs com maior grau de intercalação da CoPcTs (método da reconstituição e coprecipitação) apresentaram áreas superficiais bastante reduzidas. A literatura [47,69,71] também reporta valores baixos de área superficial para HDLs intercalados com a CoPcTs (entre 20 e 30 m²/g), porém um pouco maiores em relação àqueles obtidos.

O estudo da atividade catalásica dos compostos contendo a CoPcTs serão abordados a seguir. As curvas cinéticas dos dois testes realizados são apresentadas nas Figuras 55 e 56.

Figura 55: Curvas da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio tamponado de pH 9,76 para CoPcTs livre, suportada e intercalada no HDL Mg₃Al(2) *via* método da reconstituição.

Figura 56: Curvas da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio em meio tamponado de pH 9,76 para CoPcTs livre e intercalada nos HDLs *via* método do polioli e coprecipitação.

No primeiro teste (Figura 55), observou-se que a CoPcTs livre decompôs cerca de 90% do H₂O₂ (177 μL de O₂), atingindo o patamar da curva após 65 min. de

reação. A completa decomposição do H_2O_2 liberaria $194 \mu\text{L}$ de O_2 . O mesmo grau de decomposição foi observado para os compostos contendo a CoPcTs suportada no HDL e intercalada *via* método da reconstituição (91% do H_2O_2), porém apresentaram maior velocidade de reação que a CoPcTs livre, atingindo o patamar da curva após 45 min. de reação.

No segundo teste (Figura 56), observou-se que a CoPcTs livre decompôs cerca de 97% do H_2O_2 ($183 \mu\text{L}$ de O_2), atingindo o patamar da curva após 70 min. de reação. A completa decomposição do H_2O_2 liberaria $189 \mu\text{L}$ de O_2 . O composto contendo a CoPcTs intercalada no HDL *via* método da coprecipitação decompôs praticamente todo o H_2O_2 (99%) após 50 min. de reação. Apesar do maior grau de decomposição do H_2O_2 , as velocidades de reação são semelhantes às aquelas obtidas no primeiro teste.

Comportamento diferente foi observado para a CoPcTs intercalada no HDL *via* método do poliol, que apresentou maior velocidade de reação em relação aos outros compostos, decompondo cerca de 94% do H_2O_2 em apenas 15 min., quando atingiu o patamar da curva cinética. Comparando-se com os outros resultados, a velocidade da reação de dismutação do H_2O_2 com a CoPcTs intercalada *via* método do poliol foi aproximadamente três vezes maior que a observada para os compostos contendo a CoPcTs suportada ou intercalada.

Com relação à estabilidade do macrociclo, apesar de se observar diferentes graus de conversão do H_2O_2 nos testes realizados, o espectro eletrônico da CoPcTs livre (que provavelmente seria mais susceptível ao ataque do H_2O_2 do que intercalada ou suportada no HDL) antes e após o teste catalítico não mostrou qualquer alteração nas bandas características da CoPcTs (espectro não apresentado).

Utilizando-se dos mesmos cálculos empregados anteriormente, os valores de área superficial do HDL $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_2$ contendo a CoPcTs intercalada e suportada foram também relacionados com o volume de O_2 liberado na decomposição do H_2O_2 . A área disponível para a reação catalítica dos compostos foram obtidas multiplicando-se a quantidade de massa de cada composto utilizado no experimento (Parte Experimental-Tabela 10 e 11, p.45 e 46, respectivamente) e a respectiva área superficial (Tabela 27). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Área disponível para a reação catalítica dos compostos contendo a CoPcTs suportada no HDL e intercalada por diferentes métodos.

Composto	Área disponível (m ²)
Mg ₃ Al(2)/CoPcTs-suportada	7,1
Mg ₃ Al(2)/CoPcTs-poliol	2,3
Mg ₃ Al(2)/CoPcTs-reconstituição	0,22
Mg ₃ Al/CoPcTs-coprecipitação	0,15

Para a CoPcTs intercalada no HDL *via* método do polioliol, a maior velocidade observada na decomposição do H₂O₂ em relação à CoPcTs intercalada *via* método da coprecipitação e reconstituição pode ser devido a maior área disponível para a catálise, indicando que há um maior número de sítios disponíveis para a reação.

A partir da Tabela 28, encontra-se que a área disponível para catálise da CoPcTs suportada na matriz Mg₃Al(2) é cerca de trinta e duas vezes maior que a da CoPcTs intercalada *via* método da reconstituição. Portanto, esperava-se que a atividade catalítica da ftalocianina suportada fosse muito maior que a da CoPcTs intercalada. Porém, a curva cinética indicou que a velocidade de reação e a quantidade de O₂ liberado no experimento com a ftalocianina intercalada e suportada são praticamente as mesmas (Figura 55). Esta diferença, provavelmente, indica que a ftalocianina que está posicionada nas arestas do composto de intercalação também participa na decomposição do H₂O₂, diminuindo, portanto, a relação inicialmente estabelecida para a atividade catalítica entre a matriz Mg₃Al(2) contendo a ftalocianina suportada e aquela contendo a ftalocianina intercalada. A menor atividade da ftalocianina suportada no HDL pode também estar relacionada com a dimerização da CoPcTs.

Para avaliar o efeito do pH no grau de dimerização dos materiais preparados, registrou-se os espectros eletrônicos das suspensões dos compostos contendo a CoPcTs em pH 9,76 (meio tamponado). Os espectros (não apresentados) mostraram um perfil semelhante àqueles obtidos em água desionizada (Figuras 51 e 52, p.101 e 102, respectivamente) e, como discutido anteriormente, o espectro eletrônico da suspensão da CoPcTs suportada no HDL, indicou uma maior quantidade de dímero do que espécie monomérica. Este efeito, portanto, deve diminuir a atividade catalítica da ftalocianina suportada em relação ao macrociclo intercalado.

Os testes catalíticos também mostraram que a velocidade de decomposição da H_2O_2 pela CoPcTs incorporada nos HDLs foi sempre maior do que a da ftalocianina livre. Para verificar se este fato está também relacionado com a dimerização da CoPcTs livre, que se encontrava em elevada concentração no meio de reação ($2,5 \times 10^{-3}$ mol/L), obteve-se os espectros eletrônicos de uma solução aquosa da CoPcTs $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L em meio tamponado de pH 9,60 e 8,00 (Figura 57).

Figura 57: Espectro eletrônico da solução da CoPcTs $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L em H_2O desionizada (meio não tamponado) e em diferentes pHs (meio tamponado).

O espectro da solução da CoPcTs em meio aquoso é semelhante àquele obtido para a solução da CuPcTs. Entretanto, a intensidade da banda do monômero (658 nm) é maior que a da banda do dímero (628 nm) no espectro da CoPcTs, enquanto que o inverso foi observado no espectro da CuPcTs (Figura 32, p.74), indicando que a CuPcTs tem maior tendência em formar dímeros do que a CoPcTs em meio aquoso. Os espectros em pH básico apresentaram os mesmos perfis e, como interpretado anteriormente para as soluções da CuPcTs, possivelmente há formação de uma espécie que absorve na mesma região da espécie dimérica, estando em maior proporção que a forma monomérica da ftalocianina.

Na discussão da atividade catalítica da CuPcTs, sugeriu-se que esta espécie formada em pH básico seria a espécie cataliticamente ativa na decomposição do

H₂O₂ e que a atividade da CuPcTs incorporada aos HDLs foi baixa devido, aparentemente, a não formação desta espécie, de acordo com os espectros eletrônicos. Entretanto, este argumento não parece ser válido para a CoPcTs incorporada na matriz Mg₃Al(2), pois não foi observado alterações nos espectros eletrônicos das suspensões em pH básico em relação aos espectros em H₂O desionizada e mesmo assim, os compostos contendo a CoPcTs foram ativos na decomposição do H₂O₂.

As discussões sobre a atividade catalásica dos sistemas envolvendo a CoPcTs e a CuPcTs mostraram que há necessidade de um estudo mais detalhado, pois mesmo em meio homogêneo ainda não há um estudo sobre o comportamento catalítico destas espécies.

V. CONCLUSÕES

A síntese por coprecipitação dos hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita mostrou-se eficiente para a obtenção de produtos com alta pureza cristalográfica. Os compostos também apresentaram comportamento térmico (curvas TG) e valores de área superficial característicos de materiais do tipo hidrotalcita preparados sinteticamente.

Os materiais obtidos a partir da intercalação dos macrociclos nas matrizes de HDL através dos diferentes métodos sintéticos, apresentaram baixa cristalinidade quando comparados com os HDLs precursores (na forma carbonato). Uma alternativa para melhorar a cristalinidade dos materiais isolados seria a utilização da autoclave, porém em temperatura mais elevada e tempo mais longo. Observou-se, também, que a rota de síntese utilizada influenciou no grau de intercalação do macrociclo na matriz de HDL. Os resultados experimentais evidenciaram a completa intercalação da CoPcTs *via* método da coprecipitação, enquanto que o método da reconstituição, utilizado para a intercalação da CuPcTs, CoTPhsP e CoPcTs, resultou em HDLs que continham íons CO_3^{2-} entre suas lamelas.

O método do poliol, utilizado para a intercalação da CuPcTs e CoPcTs, gerou materiais com baixo grau de intercalação. Uma das hipóteses para a ineficácia do método seria que o tratamento do HDL na forma carbonato em meio contendo poliol não foi eficiente na completa decomposição dos íons CO_3^{2-} . O método do poliol é atraente do ponto de vista da intercalação de ftalocianinas metaladas porque o meio de síntese favorece a existência de espécies monoméricas em detrimento de dímeros ou agregados maiores.

Os resultados de área superficial indicaram que, aparentemente, nenhum dos métodos sintéticos utilizados resultou numa distribuição uniforme dos intercalantes no espaço lamelar, suficiente para a formação de microporos no material. Convém ressaltar que informação direta sobre a porosidade do material é possível através da obtenção de isotermas de adsorção-dessorção, da qual pode-se determinar a distribuição de tamanho de poros do material. Entretanto, este resultado está ligado diretamente com as características das espécies escolhidas como possíveis pilares.

Observou-se dos resultados de espectroscopia eletrônica que os macrociclos empregados apresentam uma forte tendência à agregação, principalmente as tetrassulftalocianinas de Cu(II) e Co(II), devido à forte interação entre as

moléculas do macrociclo de estrutura planar altamente conjugada. Uma alternativa para diminuir a agregação destes compostos seria a utilização de solventes orgânicos coordenantes durante a síntese do composto de intercalação (por exemplo, na intercalação das ftalocianinas). Neste caso, o solvente agiria no sentido de dissociar as espécies agregadas, podendo melhorar a distribuição das moléculas do macrociclo na região interlamelar do HDL.

A intercalação da CoPcTs e da CoTPhsP parece aumentar tanto a estabilidade térmica dos HDLs em relação à matriz com carbonato, quanto a dos próprios macrociclos. Em relação aos HDLs contendo a CuPcTs, observou-se um comportamento térmico um pouco diferente. A intercalação da CuPcTs nos HDLs, também parece aumentar a estabilidade térmica da matriz. Por outro lado, o confinamento da CuPcTs provoca a sua decomposição em temperatura inferior àquela observada quando livre.

Apesar dos difratogramas de raios-X parecer, às vezes, não indicar a intercalação dos macrociclos devido à baixa cristalinidade dos produtos, o comportamento térmico dos materiais intercalados e não intercalados são distintos: (a) as curvas TG dos HDLs contendo os macrociclos suportados representam uma somatória das curvas do HDL carbonato e do macrociclo livre; (b) para os HDLs intercalados com os macrociclos, as curvas TG apresentam comportamento térmico distinto dos materiais precursores. Porém, há necessidade de se compreender as transformações químicas dos compostos em função do tratamento térmico. Para tal, pode-se complementar o estudo do comportamento térmico dos materiais através do isolamento de intermediários e caracterização, por exemplo, através da espectroscopia vibracional e difração de raios-X.

Com relação ao comportamento catalítico dos diferentes materiais sintetizados na decomposição do peróxido de hidrogênio, os três macrociclos estudados apresentaram comportamentos distintos:

- (a) A CuPcTs livre só foi ativa na decomposição do H_2O_2 em meio básico tamponado. Para a CuPcTs suportada e intercalada no HDL, observou-se que não apenas o confinamento da CuPcTs na matriz lamelar e a ausência de microporosidade podem ser responsáveis pela baixa atividade catalítica, mas que existe uma influência das camadas hidroxiladas do HDL, afetando a atividade catalítica do macrociclo intercalado ou suportado;
- (b) os sistemas HDL-CoPcTs estudados foram mais eficientes na decomposição do H_2O_2 do que a ftalocianina livre, apresentando maiores velocidades de reação;

(c) a CoPThsP suportada e intercalada nos HDLs foram mais estáveis que a porfirina livre na presença do peróxido de hidrogênio e apresentaram maior atividade catalítica nos testes realizados.

Pode-se dizer que a interação macrociclo-HDL resultou, de certa forma, em algum "benefício" para as espécies macrocíclicas estudadas, seja no aumento da estabilidade frente ao H_2O_2 ou na melhoria do desempenho do catalisador (maior atividade ou velocidade de reação).

Para o sistema HDL-CuPcTs, aparentemente a interação do macrociclo com o HDL não trouxe vantagens para o catalisador. Esta afirmação é correta com relação à atividade catalítica da ftalocianina. Entretanto, a quase completa desativação do processo de dismutação do H_2O_2 pela CuPcTs incorporada ao HDL (intercalada ou suportada) pode ser benéfica para a realização de experimentos nos quais se deseja empregar o peróxido de hidrogênio como um oxidante (atividade peroxidase) para substratos orgânicos na presença de metaloftalocianinas como catalisadores.

Apesar das considerações acima, não foram obtidas informações suficientes para se explicar o comportamento catalítico dos sistemas envolvendo a CuPcTs. As hipóteses apresentadas durante a discussão dos resultados servem apenas como guia para um estudo mais aprofundado dos sistemas considerados. Provavelmente, a primeira etapa seria explorar mais a atividade catalítica dos macrociclos livres. A CuPcTs, por exemplo, poderia ser estudada através da técnica de ressonância eletrônica paramagnética, na tentativa de se identificar a espécie cataliticamente ativa. Em seguida, estudo semelhante poderia ser feito com os sistemas HDL-CuPcTs.

Os resultados de caracterização estrutural dos materiais até aqui obtidos e os dados de catálise levam a proposição de que, provavelmente, os macrociclos intercalados estão orientados perpendicularmente em relação às lamelas do HDL. Neste caso, uma caracterização complementar também é necessária para se obter informações mais precisas sobre a orientação do macrociclo na região interlamelar do HDL.

Finalmente, conclui-se que a química de intercalação envolvendo os sistemas HDLs-macrociclos representa um vasto campo de estudo que pode e deve ser explorado em maior profundidade, seja na parte que envolve a síntese e a caracterização de novos materiais ou na aplicação destes compostos de intercalação na área de catálise.

VI. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Cavani, F.; Trifirò, F. e Vaccari, A., *Catal. Today*, 11(2): 173-301, 1991.
- 2) Reichle, W.T., *Solid State Ionics*, 22: 135-141, 1986.
- 3) de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K. e Besse, J-P., *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*. In: Occelli, M.L. e Robson, H.E. (Eds.). "Expanded Clays and Other Microporous Solids", New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, Vol. 2, Cap. 7, p.108-169.
- 4) Trifirò, F. e Vaccari, A., *Hydrotalcite-like Anionic Clays (Layered Double Hydroxides)*. In: Alberti, G. e Bein, T. (eds). "Solid State Supramolecular Chemistry: Two and Three-Dimensional Inorganic Networks". In: Atwood J. L. e Lehn, J-M (Eds). "Comprehensive Supramolecular Chemistry", New York, Pergamon, 1996, Vol. 7, Cap. 8, p.251-291.
- 5) Miyata, S., *Clays Clay Miner.*, 23: 369-375, 1975.
- 6) Brindley, G.W. e Kikkawa, S., *Am. Mineral.*, 64: 836-843, 1979.
- 7) Miyata, S., *Clays Clay Miner.*, 28: 50-55, 1980.
- 8) Pausch, I.; Lohse, H.-H.; Shürmann, K. e Allmann, R., *Clays and Clays Miner.*, 34(5): 507-510, 1986.
- 9) Tsuji, M.; Mao, G.; Yoshida, T. e Tamaura, Y., *J. Mater. Res.*, 8(5): 1137-1142, 1993.
- 10) Kukkadapu, R.K.; Witkowski, M.S. e Amonette, J.E., *Chem. Mater.*, 9: 417-419, 1997.
- 11) Labajos, F.M.; Rives, V. e Ulibarri, M.A., *J. Mater. Sci.*, 27: 1546-1552, 1992.
- 12) Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K. e Tsunashima, A., *Clays and Clays Miner.*, 43(4): 427-432, 1995.
- 13) del Arco, M.; Rives, V. e Trujillano, R., *Characterization of Porous Solids III*. In: Rouquerol, J.; Sing, K.S.K. e Unger, K.K. (Eds.). "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, 1994, Vol.87, p.507-515.
- 14) Cox, S.D. e Wise, K.J., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 371: 151-157, 1995.
- 15) van de Pol, A.; Mojet, B.L., van de Ven, E. e de Boer, E., *J. Phys. Chem.*, 98: 4050-4054, 1994.
- 16) Belloto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D. e Elkaïm, E., *J. Phys. Chem.*, 100: 8527-8534, 1996.

- 17) Cai, H.; Hilier, A.C., Franklin, K.R.; Nunn, C.C. e Ward, M.D., *Science*, 266: 155-155, 1994.
- 18) Drezdson, M.A., *Inorg. Chem.*, 27: 4628-1632, 1988.
- 19) Hansen, H.C.B. e Taylor, R.M., *Clay Miner.*, 26: 311-327, 1991.
- 20) Mckenzie, A.L.; Fishel, C.T. e Davis, R.J., *J. Catal.*, 138: 547-561, 1992.
- 21) Corma, A.; Fornés, V.; Martín-Aranda, R.M. e Rey, F., *J. Catal.*, 134: 58-65, 1992.
- 22) Vaccari, A., *Catal. Today*, 41: 53-71, 1998.
- 23) Crepaldi, E.L. e Valim, J.B., *Química Nova*, 21(3): 300-311, 1998.
- 24) Pinnavaia, T.J.; Chibwe, M.; Constantino, V.R.L. e Yun, S.K., *Appl. Clay Sci.*, 10: 117-129, 1995.
- 25) Tatsumi, T.; Yamamoto, K.; Tajima H. e Tominaga, H.O., *Chem. Lett.*, 5: 815-818, 1992.
- 26) Rouxhet, P.G. e Taylor, F.W., *Chimia*, 23: 480-485, 1969.
- 27) Miyata, S. e Okada A., *Clays Clay Miner.*, 25: 14-18, 1977.
- 28) Brindley, G.W. e Kikkawa, S., *Clays Clay Miner.*, 28: 87-91, 1980.
- 29) Marino, O. e Mascolo, G., *Thermochim. Acta*, 55: 377-383, 1982.
- 30) Rey, F.; Fornés, V. e Rojo, J.M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(15): 2233-2238, 1992.
- 31) Belloto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D. e Elkaïm, E., *J. Phys. Chem.*, 100: 8535-8542, 1996.
- 32) Stuzhin, P.A. e Khjelevina, O.G., *Coord. Chem. Rev.*, 147: 41-86, 1996.
- 33) Kasuga, K. e Tsutsui, M., *Coord. Chem. Rev.*, 32: 67-95, 1980.
- 34) Boucher, L.J., *Coordination Chemistry of Porphyrins*. In: Melson, G.A. (Ed.). "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", New York, Plenum Press, 1979, cap.8, p.517-536.
- 35) Martin, P.C.; Gouterman, M.; Pepich, B.V.; Renzoni, G.E. e Schindele, D.C., *Inorg. Chem.*, 30: 3305-3309, 1991.
- 36) Lever, A.B.P.; Hempstead, M.R.; Leznoff, C.C.; Liu, W.; Melnik, M.; Nevin, W.A. e Seymor, P., *Pure Appl. Chem.*, 11(58): 1467-1476, 1986.
- 37) Wöhrle, D., *Phthalocyanines in Polymer Phases*. In: Leznoff, C.C. e Lever, A.B.P. (Eds.). "Phthalocyanines, Properties and Applications", New York, VCH Publishers, 1993, Vol.1, Cap.2, p.55-132.
- 38) Meunier, B., *Chem. Rev.*, 92: 1411-1456, 1992.

- 39) Hanabusa, K. e Shirai, H., *Catalytic Functions and Application of Metallophthalocyanine Polymers*. In: Leznoff, C.C. e Lever, A.B.P. (Eds.). "Phthalocyanines, Properties and Applications", New York, VCH Publishers, 1993, Vol.2, Cap.5, p.197-222.
- 40) McLendon, G. e Martell, A.E., *Inorg. Chem.*, 16: 1812-1813, 1977.
- 41) Darwent, J.R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G. e Richoux M-C., *Coord. Chem. Rev.*, 44:83-126, 1982.
- 42) Skorobogaty, A. e Smith, T.D., *J. Molec. Catal.*, 16: 131-147, 1982.
- 43) Balkus, K.J. e Gabrielov, A.G., *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 21:159-184, 1995.
- 44) Nakato, T.; Iwata, Y.; Kuroda, K.; Kaneko, M. e Kato, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 9:1405-1409, 1993.
- 45) Kim, R.M.; Pillion, J.E.; Burwell, D.A.; Groves, J.T. e Thompson, M.E., *Inorg. Chem.*, 32: 4509-4516, 1993.
- 46) Barloy, L.; Lallier, J.P.; Battioni, P.; Mansuy, D.; Piffard, Y.; Tournoux, M.; Valim, J.B.; Jones, W., *New J. Chem.*, 16(1-2): 71-80, 1992.
- 47) Chibwe, M.; Ukrainczyk, L.; Pinnavaia, T.J. e Boyd, S.A., *J. Mol. Catal. A.*, 113: 249-256, 1996.
- 48) Lever, A.B.P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7: 28-105, 1965.
- 49) Boucher, L.J., *Metal Complexes of Phthalocyanines*. In: Melson, G.A. (Ed.). "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", New York, Plenum Press, 1979, cap.7, p.461-515.
- 50) Toyama, M. M., *Síntese e Propriedades de Supermoléculas de Piridilporfirazinas Polimetálicas*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da USP, 1998.
- 51) Abel, E.W.; Pratt, J.M. e Whelan, R., *J. Chem. Soc.*, 6: 509-514, 1976.
- 52) Pasternack, R.F.; Huber, P.R.; Boyd, P.; Engasser, G.; Francesconi, L.; Giggs, E.; Fasella, P.; Venturo, G.C. e Hinds, L.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94: 4511-4517, 1972.
- 53) Sigel, H.; Waldmeier, P. e Prijs, B., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7: 161-169, 1971.
- 54) Gruen; L.C., *Aust. J. Chem.*, 25: 1661-1667, 1972.
- 55) Stillman; M.J. e Nyokong, T., *Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines, Part 1*. In: Leznoff, C.C. e Lever, A.B.P. (Eds.). "Phthalocyanines, Properties and Applications", New York, VCH Publishers, 1993, Vol.1, Cap.3, p.133-289.

- 56) Alberti, G. e Costantino, U., *Layered Solids and Their Intercalation Chemistry*. In: Alberti, G. e Bein, T. (Eds). "Solid State Supramolecular Chemistry: Two and Three-Dimensional Inorganic Networks". In: Atwood J. L. e Lehn, J-M (Eds). "Comprehensive Supramolecular Chemistry", New York, Pergamon, 1996, Vol. 7, Cap. 1, p. 1-23.
- 57) Weller, M.T., "Inorganic Materials Chemistry", New York, Oxford Science Publications, 1994, Vol. 23.
- 58) Yamanaka, S., *Functional Solids Derived from Layer Structured Crystals by Pillaring and Grafting*. In: Rouxel, J.; Tournoux, M. e Brec, R. (Eds.). "Soft Chemistry Routes to New Materials - *Chimie Douce*", Materials Science Forum, Switzerland, Trans Tech Publications, 1994, Vols. 152-153, p. 69-80.
- 59) Pinnavaia, T.J. e Kim, H., *Molecular Engineering of Lamellar Solids. I. Principles Derived From the Pillaring of Smectite Clays*. In: Derouane, E.G. (Ed.). "Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity", Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 79-90.
- 60) Shollhörn, R., *Chem. Mater.*, 8: 1747-1757, 1996.
- 61) Kikuchi, E. e Matsuda, T., *Shape selective acid catalysis by pillared clays*. In: Burch, R. (Ed.). *Catal. Today*, Netherlands, Elsevier Science Publishers B.V., 1988. Vol. 2 (2/3), Cap. 10. p. 297-320.
- 62) Twu, J. e Dutta, P.K., *J. Phys. Chem.*, 93: 7863-7868, 1989.
- 63) Kwon, T. e Pinnavaia, T.J., *J. Mol. Catal.*, 74(1-3): 23-33, 1992.
- 64) Bedioui, F., *Coord. Chem. Rev.*, 144:39, 1995.
- 65) Herron, N., *CHEMTECH*, 19(9): 542-548, 1989.
- 66) Newman, S.P.; Jones, W., *New J. Chem.*, 22: 105-115, 1998.
- 67) Ohtsuka, K., *Chem. Mater.*, 9: 2039-2050, 1997.
- 68) Park, I.Y.; Kuroda, K. e Kato, C., *Chem. Lett.*, 11: 2057-2058, 1989.
- 69) Perez-Bernal, M.E.; Ruano-Casero, R. e Pinnavaia, T.J., *Catal. Lett.*, 11: 55-62, 1991.
- 70) Carrado, K.A.; Forman, J.E.; Botto, R.E. e Winans, R.E, *Chem. Mater.*, 5: 472-478, 1993.
- 71) Chibwe, M. e Pinnavaia, T.J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 3: 278-280, 1993.
- 72) Ukrainczyk, L.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T.J. e Boyd, S.A., *J. Phys. Chem.*, 98: 2668-2676, 1994.

- 73) Ukrainczyk, L.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T.J. e Boyd, S.A., *Environ. Sci. Technol.*, 29: 439-445, 1995.
- 74) Iliev, V.I.; Ileva, A.I. e Dimitrov, L.D., *Appl. Catal*, 126: 333-340, 1995.
- 75) Bonnet, S.; de Roy, F.A.; Besse, J.P.; Maillard, P. e Momenteau, M., *Chem. Mater.*, 8: 1962-1968, 1996.
- 76) Robins, D.S. e Dutta, P.K., *Langmuir*, 12: 402-408, 1996.
- 77) Tagaya, H.; Ogata, A.; Kuwahara, T.; Ogata, S.; Karasu, M.; Kadokawa, J. e Chiba, K., *Microporous Mater.*, 7(2-3):151-158, 1996.
- 78) Iliev, V.; Ileva, A. e Bilyarska, L., *J. Mol. Catal. A.*, 126: 99-108, 1997.
- 79) Shannon, I.J.; Maschmeyer, T.; Sankar, G.; Thomas, J.M.; Oldroyd, R.D.; Sheehy, M.; Madill, D.; Waller, A.M. e Townsend, R.P., *Catal. Lett.*, 44(1-2): 23-27, 1997.
- 80) Kannan, S; Awate, S.V. e Agashe, M.S., *Incorporation of Anionic Copper Phthalocyanine Complexes into The Gallery of Mg-Al Layered Double Hydroxides*. In: Rao, T.S.R.P. e Dhar, M. (Eds.). "Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis", Stud. Surf. Sci. Catal., Amsterdam, Elsevier, 1998, Vol. 113, p. 927-935.
- 81) Faria, D.L.A.; Constantino, V.R.L.; Baldwin, K.J.; Batchelder, D.N.; Pinnavaia, T.J. e Chibwe, M., *J. Raman Spectrosc.*, 29(2): 103-108, 1998.
- 82) Barbosa, C.A.S.; Constantino, V.R.L. e Tavares, M.F.M., *J. Capillary Electrophor.*, 4(4): 157-166, 1997.
- 83) Constantino, V.R.L.; Pinnavaia, T.J., *Inorg. Chem.*, 4(34): 883-892, 1995.
- 84) CRC Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Hubber CO, Cleveland, 52^a edição, 1971.
- 85) Yun, S.K., Constantino, V.R.L. e Pinnavaia, T.J., *Microporous Mater.*, 4: 21-29, 1995.
- 86) Ilustração do manual do respirômetro Warburg B. Brown modelo V-85.
- 87) Ferreira, A.M.C. e Duarte, L.L.O., *J. Coord. Chem.*, 24: 339-350, 1991.
- 88) Jenkins, R.; Snyder, R.L., *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, New York, John Wiley & Sons, 1996, cap.9, p. 231-258.
- 89) M. Saux, B. Testiene, R. Vdm, 1986, L. C. S.-CNRS, Bordeaux.
- 90) Reichle, W.T., *CHEMTECH*, 16: 58-63, 1986.
- 91) Yun, S.K. e Pinnavaia, Y.J., *Chem. Mater.*, 7(2): 348-354, 1995.
- 92) Reichle, W.T.; Kang, S.Y. e Everhardt, D.S., *J. Catal.*, 101: 352-359, 1986.

- 93) Mackenzie, J.D.M.; Meinhold, R.H.; Sherriff, B.L. e Xu, Z., *J. Mater. Chem.*, 3(12) 1263-1269, 1993.
- 94) Béres, A.; Pálinkó, I.; Bertrand, J.-C.; Nagy, J.B. e Kiricsi, I., *J. Mol. Struct.*, 410-411: 13-16, 1997.
- 95) Hudson, M.J., Carlino, S. e Apperley, D.C., *J. Mater. Chem.*, 5(2) 323-329, 1995.
- 96) Carlino, S.; Hudson, M.J.; Husain, S.W. e Knowles, J.A., *Solid State Ionics*, 84: 117-129, 1996.
- 97) Carlino, S., *Solid State Ionics*, 98: 73-84, 1997.
- 98) López, T.; Bosch, P.; Asomoza, M.; Gómez, R. e Ramos, E., *Mater. Lett.*, 31: 311-316, 1997.
- 99) Hernandez-Moreno, M.J.; Ulibarri, M.A.; Rendon, J.L. e Serna, *Phys. Chem. Miner.*, 12: 34-38, 1985.
- 100) Souto, J.; Gorbunova, Y.; Rodríguez-Méndez, M. L.; Kudrevich, S.; van Lier, J., E. e de Saja, J. A., *J. Raman Spectrosc.*, 27: 649-655, 1996.
- 101) Fukui, M.; Katayama, N.; Yukihiro, O. e Iriyama, K., *Chem. Phys. Lett.*, 177(3): 247-251, 1991.
- 102) Simon, J. e Bassoul, P., *Phthalocyanine Based Liquid Crystals: Towards Submicronic Devices*. In: Leznoff, C.C. e Lever, A.B.P. (Eds.). "Phthalocyanines, Properties and Applications", New York, VCH Publishers, 1993, Vol.2, Cap.5, p.197-222.
- 103) Boyd, P.D.W. e Smith, T.D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 839-843, 1972.
- 104) Bolfo, J.A., Smith, T.D., Boas, J.F. e Pilbrow, J.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72: 481-494, 1976.
- 105) Achar, B.N.; Fohlen, G.M.; Parker, J.A. e Keshavayya, J., *Indian J. Chem.*, 27A: 411-416, 1998.
- 106) Bruschini, C. e Hudson, M.J., *Structure and Reversible Anion Exchange in Copper Hydroxy Double Salts*. In: Pinnavaia, T.J. e Thorpe, M.F. (Eds.). "Access in Nanoporous Materials", New York, Plenum Press, 1995, p.161-173.
- 107) Waldmeier, P. e Sigel, H., *Inorg. Chim. Acta*, 5(4): 659-666, 1971.
- 108) Santos, M.L.P.; Faljoni-Alário, A., Mangrich, A.S. e Ferreira, A.M.C., *J. Inorg. Biochem.*, 71: 71-78, 1998.
- 109) Miller, D. M.; Buettner, G.R. e Aust, S.D., *Free Radical Biol. Med.*, 8: 95-108, 1990.

- 110) Hadasch, A.; Sorokin, A.; Rabion, A. e Meunier, B., *New J. Chem.*, 22(1): 45-51, 1998.
- 111) Thomas, D.W. e Martell, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 18: 5111-5119, 1959.
- 112) Srivastava, T.S. e Tsutsui, M., *J. Org. Chem.*, 38(11): 2103, 1973.
- 113) Ribeiro, M.C.A.; Augusto, O. e Ferreira, A.M.C., *J. Inorg. Biochem.*, 65(1): 15-23, 1997.