

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**HEXANIOBATO LAMELAR:
ESTUDOS DE ESFOLIAÇÃO E INTERCALAÇÃO**

Ana Lucia Shiguihara

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Profa. Dra. Vera R. Leopoldo Constantino

São Paulo

Dezembro / 2004

Eu dedico esta Dissertação aos meus pais

Elza e Firoshi.

Agradecimentos

À Profa. Vera pela orientação e auxílio na realização deste trabalho, confiança e amizade.

À minha família, meus pais, irmãs, cunhado e tias, pelo apoio, incentivo, compreensão e principalmente paciência.

Ao Marcos pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho, registro das micrografias eletrônicas de transmissão e amizade.

Ao César pela amizade e disposição em ajudar.

Às minhas amigas Geise, Neide e Patrícia que sempre me ajudaram, apoiaram e incentivaram em todos os momentos.

À turma do bairro pelos momentos de descontração.

Aos colegas Victor e Timóteo pelo convívio no grupo.

À Cida pelo apoio técnico e amizade.

À Ivone pelas conversas na copa.

Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) e à Profa. Dalva Lúcia A. de Faria pelo registro dos espectros Raman.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela permissão de uso do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.

A todos que de uma forma ou de outra, direta ou indiretamente, ajudaram a atingir meus objetivos.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela doação do Nb_2O_5 .

À Fapesp pelo auxílio financeiro na aquisição de reagentes e equipamentos.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ABREVIATURAS	iii
I. INTRODUÇÃO	1
1) Compostos de Intercalação	1
2) O Hexaniobato Lamelar.....	3
3) Esfoliação de Compostos Lamelares	7
4) A Esfoliação do Hexaniobato Lamelar.....	9
II. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
III. PARTE EXPERIMENTAL	19
1) Reagentes.....	19
2) Equipamentos	19
3) Síntese do Hexaniobato de Potássio Lamelar e sua Fase Ácida.....	21
4) Intercalação e Esfoliação do Hexaniobato Lamelar com Aminas.....	22
4.1) n-Hexilamina.....	22
4.2) n-Propilamina	23
4.3) Hidróxido de Tetrabutilamônio	23
RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
1) Caracterização do Hexaniobato de Potássio Lamelar e sua Fase Ácida	27
2) Esfoliação do Hexaniobato Lamelar	33
2.1) Caracterização dos sólidos depositados.....	33
2.1.1) Análise Elementar e Termogravimétrica	33
2.1.2) Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	39

2.1.3) Espectroscopia Vibracional Raman	44
2.1.4) Difractometria de raios-X	46
2.2) Caracterização dos sistemas esfoliados	53
2.2.1) Dispersões de partículas esfoliadas.....	53
2.2.1.1) Espectroscopia Eletrônica de Absorção.....	53
2.2.2) Sólidos esfoliados.....	61
2.2.2.1) Análise Elementar (CHN).....	62
2.2.2.2) Difractometria de raios-X	63
2.2.2.3) Área Específica.....	69
2.2.2.4) Microscopia Eletrônica de Varredura	70
2.2.2.5) Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	81
V. CONCLUSÕES.....	83
VI. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	85
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de estruturas hospedeiras que apresentam: (a) poros rígidos em estruturas organizadas tridimensionalmente e (b) poros flexíveis em estruturas organizadas bidimensionais.....	1
Figura 2. Representação esquemática de um composto lamelar e dos parâmetros utilizados para sua caracterização	2
Figura 3. Esquema da estrutura proposta para o $K_4Nb_6O_{17}$	4
Figura 4. Representação esquemática do processo de esfoliação.....	8
Figura 5. Representação esquemática do nanotubo formado pelo enrolamento de uma lamela do hexaniobato.....	13
Figura 6. Tipo de nanotubos que podem ser formados: (a) folha de grafite não enrolada (W e H são largura e altura, respectivamente), onde x_1 e y_1 são os eixos de enrolamento, os quais são rotacionados em um ângulo θ em relação ao sistema de coordenadas xy de referência; (b) nanotubo tipo α e (c) nanotubo tipo β e a visão da seção transversal.....	15
Figura 7. Difratograma de raios-X do $K_4Nb_6O_{17}$	27
Figura 8. Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do $K_4Nb_6O_{17}$	28
Figura 9. Espectro eletrônico de absorção do $K_4Nb_6O_{17}$ sólido	29
Figura 10. Micrografias eletrônicas de varredura do $K_4Nb_6O_{17}$	30
Figura 11. Difratograma de raios-X do $H_2K_2Nb_6O_{17}$	31
Figura 12. Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do $H_2K_2Nb_6O_{17}$	32
Figura 13. Curvas TG dos sólidos depositados em suspensão com n-hexilamina	34
Figura 14. Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do sólido depositado HKNbH1,0	35
Figura 15. Curvas TG dos sólidos depositados em suspensão com n-propilamina.....	36
Figura 16. Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do sólido depositado HKNbP1,0.....	37

Figura 17. Curvas TG dos sólidos depositados colocados em contato com solução de TBAOH.....	38
Figura 18. Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do sólido depositado HKNbT1,0.....	39
Figura 19. Espectros vibracionais no infravermelho do $K_4Nb_6O_{17}$, sua forma protonada e dos sólidos depositados contendo n-hexilamina.....	40
Figura 20. Espectros vibracionais no infravermelho do $K_4Nb_6O_{17}$, sua forma protonada e dos sólidos depositados contendo n-hexilamina (escala: $2000-400\text{ cm}^{-1}$).....	40
Figura 21. Espectros vibracionais no infravermelho dos sólidos depositados contendo n-propilamina.....	42
Figura 22. Espectros vibracionais no infravermelho dos sólidos depositados contendo n-propilamina (escala: $2000-400\text{ cm}^{-1}$).....	43
Figura 23. Espectros vibracionais no infravermelho do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ e dos sólidos depositados colocados em contato com solução de TBAOH.....	44
Figura 24. Espectros vibracionais Raman do $K_4Nb_6O_{17}$, $H_2K_2Nb_6O_{17}$ e sólido depositado HKNbH1,0	46
Figura 25. Difratogramas de raios-X do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ e dos sólidos depositados contendo n-hexilamina ($*H_2K_2Nb_6O_{17}\cdot xH_2O$ ou amina paralela às lamelas).....	47
Figura 26. Representação esquemática proposta para o arranjo da n-hexilamina na região interlamelar do hexaniobato	48
Figura 27. Difratogramas de raios-X dos sólidos depositados contendo n-propilamina (• provavelmente fase com amina em um arranjo de bicamada; $*H_2K_2Nb_6O_{17}\cdot xH_2O$ ou amina em arranjo paralelo às lamelas).....	50
Figura 28. Representação esquemática da orientação da n-propilamina na região interlamelar do hexaniobato	50
Figura 29. Difratogramas de raios-X dos sólidos depositados após contato com solução de TBAOH nas razões indicadas.....	52
Figura 30. Esquema proposto para o processo de interação do sólido depositado colocado em contato com solução de TBAOH.....	53

Figura 31. Espectros eletrônicos dos materiais esfoliados contendo n-hexilamina nas razões indicadas e a amostra HKNbH0,50R	54
Figura 32. Representação esquemática proposta para o processo de esfoliação do hexaniobato contendo baixa quantidade de n-hexilamina na região interlamelar.....	56
Figura 33. Espectros eletrônicos dos materiais esfoliados contendo n-propilamina nas razões indicadas e a amostra HKNbP1,0R.....	57
Figura 34. Representação esquemática do processo de esfoliação do hexaniobato com n-propilamina na região interlamelar.....	59
Figura 35. Espectros eletrônicos dos materiais esfoliados contendo TBAOH nas razões indicadas (diluição 1:50).....	60
Figura 36. Esquema proposto para o processo de esfoliação do hexaniobato colocado em contato com solução de TBAOH.....	61
Figura 37. Difragrama de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbH0,50R.....	64
Figura 38. Difragrama de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbP1,0.	66
Figura 39. Difratoograma de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbP1,0R.....	66
Figura 40. Difratoograma de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbT0,75.....	67
Figura 41. Difratoograma de raios-X do sólido isolado por centrifugação (e não lavado) da suspensão HKNbT0,50 (pH = 1).....	68
Figura 42. Difratoograma de raios-X do sólido isolado por centrifugação (e não lavado) da suspensão HKNbT1,0 (pH = 7).....	69
Figura 43. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbH0,50R esfoliada e liofilizada. Ampliação: 250	71
Figura 44. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbH0,50R esfoliada e liofilizada. Ampliação: 7000	72

Figura 45. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0 esfoliada e liofilizada (3 meses em suspensão). Ampliação: 7000	73
Figura 46. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0 esfoliada e liofilizada (3 meses em suspensão). Ampliação: 25000	73
Figura 47. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0R esfoliada e liofilizada (14 dias em suspensão). Ampliação: 7500	74
Figura 48. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0R esfoliada e liofilizada (14 dias em suspensão). Ampliação: 25000	74
Figura 49. Micrografia eletrônica de varredura do sólido depositado da amostra HKNbT0,75 centrifugada. Ampliação: 7000	76
Figura 50. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbT0,75 esfoliada e liofilizada. Ampliação: 7000.....	77
Figura 51. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbT0,75 esfoliada e liofilizada. Ampliação: 150.....	77
Figura 52. Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbT0,75 esfoliada e liofilizada. Ampliação: 500.....	78
Figura 53. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra HKNbT0,50 esfoliada e centrifugada (pH = 1). Ampliações: 1700 (a) e 7000 (b)	79
Figura 54. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra HKNbT1,0 esfoliada e centrifugada (pH = 7). Ampliações: 500 (a) e 7000 (b)	80
Figura 55. Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução da amostra HKNbP1,0R esfoliada e liofilizada	81
Figura 56. Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução da amostra HKNbT1,0 esfoliada e centrifugada (pH = 7).....	82
Figura 57. Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução da amostra HKNbT1,0 esfoliada e centrifugada (pH = 7). Detalhe: representação de lamelas com arestas paralelas enroladas.....	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Estudos reportados na literatura sobre a fase $K_4Nb_6O_{17}$ esfoliada.....	9
Tabela 2. Principais reagentes utilizados nos experimentos realizados	19
Tabela 3. Reagentes utilizados na síntese do hexaniobato lamelar	19
Tabela 4. Dados das análises elementar e termogravimétrica dos sólidos depositados com n-hexilamina.....	34
Tabela 5. Dados das análises elementar e termogravimétrica dos sólidos depositados com n-propilamina.....	36
Tabela 6. Dados de análises elementar dos sólidos depositados colocados em contato com solução de TBAOH.....	37
Tabela 7. Dados de espectroscopia vibracional no IV dos sólidos depositados em suspensão com n-hexilamina	41
Tabela 8. Dados de espectroscopia vibracional no IV dos sólidos depositados em suspensão com n-propilamina.....	42
Tabela 9. Estimativa da porcentagem em massa de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ esfoliado em suspensão aquosa de n-hexilamina.....	55
Tabela 10. Estimativa da porcentagem em massa de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ esfoliado em suspensão aquosa de n-propilamina	58
Tabela 11. Estimativa da porcentagem em massa de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ esfoliado em suspensão aquosa de TBAOH	60
Tabela 12. Resultados de análise elementar dos sólidos isolados das suspensões de partículas esfoliadas.....	62

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar os processos de intercalação e esfoliação do niobato lamelar $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ em soluções aquosas de n-hexilamina, n-propilamina e hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH). Procurou-se avaliar a influência do agente esfoliante no processo de separação das lamelas do niobato. Para tanto, uma quantidade fixa de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foi suspensa em solução do agente esfoliante, nas razões molares amina/ H^+ -niobato iguais a 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0, e mantida sob agitação à temperatura ambiente por 2 semanas. O sólido depositado foi separado do sobrenadante opaco (isto é, do sólido esfoliado). Para a caracterização do sólido depositado, determinou-se a composição química e registrou-se o difratograma de raios-X, a curva termogravimétrica e os espectros vibracionais no IV e Raman. A dispersão de partículas esfoliadas foi caracterizada por espectroscopia eletrônica enquanto o sólido esfoliado, por DRX, medidas de área superficial, MEV e HRTEM. Nos sólidos depositados, as alquilaminas se encontram intercaladas em um arranjo de monocamada e praticamente orientadas perpendicularmente em relação às lamelas do niobato. As suspensões contendo as razões molares amina/ H^+ -niobato = 0,5 para a n-hexilamina e 1,0 para a n-propilamina produziram a maior quantidade de sólido esfoliado (ca. 35%). As micrografias revelam que o sólido esfoliado é formado por partículas flexíveis em um arranjo desorganizado, muito diferente da morfologia do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Os difratogramas mostram perfil de material com organização somente no eixo de empilhamento das lamelas e, ainda, que nessas partículas as aminas mantêm o arranjo de monocamadas. As partículas esfoliadas contêm 50% e 70% de n-hexilamina e n-propilamina, respectivamente, neutralizando os íons H^+ do niobato. Esses dados mostram que a insaturação das lamelas em relação às aminas favorecem a estabilização dos sistemas esfoliados, uma vez que diminuem as interações de van der Waals entre as cadeias carbônicas e promovem a hidratação da superfície das lamelas. Os sólidos depositados em suspensão de TBAOH não possuem espécie orgânica intercalada e as suspensões contendo as razões TBA^+/H^+ -niobato 0,5 produziram maior quantidade de sólido disperso (ca. 65%). O sólido esfoliado isolado da suspensão com razão 0,75 contém 10% de TBA^+ neutralizando os íons H^+ do niobato. À medida que o pH das suspensões é diminuído, o TBA^+ é substituído por H_3O^+ e as partículas planas começam a encardar. Observou-se a formação de nanotubos nas razões molares TBA^+/H^+ -niobato = 0,5 e 1,0, que tiveram o pH alterado para 1 e 7 respectivamente. A amostra isolada em pH 1 apresenta área específica de $139 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ enquanto o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ possui apenas $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os sistemas contendo tanto partículas tabulares quanto tubulares possuem potencial aplicação na área de (foto)catálise e de sensores.

ABSTRACT

The main aim of this work was to study the intercalation and exfoliation processes of the layered niobate $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ in aqueous solutions of n-hexylamine, n-propylamine and tetra-n-butylammonium hydroxide (TBAOH). It was evaluated the influence of the exfoliation agent in the process of separation of the niobate layers. A fixed amount of $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ was suspended in solution of the exfoliation agent, in the molar ratios amine/ H^+ -niobate 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0, and maintained under stirring at room temperature for 2 weeks. The deposited solid was separated from the opaque suspension (*i.e.*, the exfoliated solid). For the characterization of the deposited solid, it was determined the chemical composition and the X-ray diffractogram, the thermogravimetric curve and the infrared and Raman vibrational spectra were recorded. The dispersion of exfoliated particles was characterized by electronic spectroscopy while the exfoliated solid, for XRD, surface area measurement, SEM and HRTEM. Considering the deposited solids, the alkylamines are intercalated in a monolayer arrangement and practically oriented perpendicularly in relation to the niobate layers. The suspensions containing the molar ratios amine/ H^+ -niobate 0.5 for the n-hexylamine and 1.0 for the n-propylamine produced the highest amount of exfoliated solid (*ca.* 35%). SEM images reveal that exfoliated solid is formed by flexible particles in a disorganized arrangement, very different from the $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ morphology. The diffractograms profile show a solid with organization only in the axis of piling up of the layers and also that in these particles the amines maintain the monolayer arrangement. The exfoliated particles contain 50% and 70% of n-hexylamine and n-propylamine, respectively, neutralizing the H^+ ions of the niobate. These data show that the layers insaturation in relation to the amines seems to favor the stabilization of the exfoliated systems, once it reduces the van der Waals interactions among the carbon chains and facilitate the hydration of the layer surfaces. The deposited solids in suspension of TBAOH do not possess organic species intercalated and the suspensions containing the ratio TBA^+/H^+ -niobate 0.5 produce the highest amount of dispersed solid (*ca.* 65%). The exfoliated solid isolated from suspensions with ratio 0.75 contains 10% of TBA^+ neutralizing the H^+ ions of the niobate. As the pH of the suspensions is decreased, TBA^+ ion is replaced by H_3O^+ and the tabular particles begin to scroll. The nanotubes formation was observed to molar ratios TBA^+/H^+ -niobate = 0.5 and 1.0, which pH values were changed to 1 and 7 respectively. The sample isolated at pH 1 presents specific area of $139 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ while $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ possesses only $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The systems containing plate and tubular particles possesses potential application in (photo)catalysis and sensors areas.

ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
bpy	2,2'-bipiridina
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DRX	Difratometria de raios-X
DTG	Curva referente à primeira derivada da curva TG
EDX	Energia dispersiva de raios-X
EELS	Espectroscopia de elétrons por perda de energia
HKNbH0,25	Razão molar n-hexilamina/ niobato-H ⁺ igual a 0,25
HKNbH0,50	Razão molar n-hexilamina/ niobato-H ⁺ igual a 0,50
HKNbH0,75	Razão molar n-hexilamina/ niobato-H ⁺ igual a 0,75
HKNbH1,0	Razão molar n-hexilamina/ niobato-H ⁺ igual a 1,0
HKNbP0,25	Razão molar n-propilamina/ niobato-H ⁺ igual a 0,25
HKNbP0,50	Razão molar n-propilamina/ niobato-H ⁺ igual a 0,50
HKNbP0,75	Razão molar n-propilamina/ niobato-H ⁺ igual a 0,75
HKNbP1,0	Razão molar n-propilamina/ niobato-H ⁺ igual a 1,0
HKNbT0,25	Razão molar tetrabutilamônio/ niobato-H ⁺ igual a 0,25
HKNbT0,50	Razão molar tetrabutilamônio/ niobato-H ⁺ igual a 0,50
HKNbT0,75	Razão molar tetrabutilamônio/ niobato-H ⁺ igual a 0,75
HKNbT1,0	Razão molar tetrabutilamônio/ niobato-H ⁺ igual a 1,0
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
IV	Infravermelho na região entre 4000-400 cm ⁻¹
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
phen	Fenantrolina
SAXS	Difração de raios-X de baixo ângulo
TBA ⁺	Íon tetrabutilamônio
TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamônio
TG	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
Zn(II)TCPP ⁴⁻	Tetrakis(4-carboxifenil)porfirinato de zinco(II)