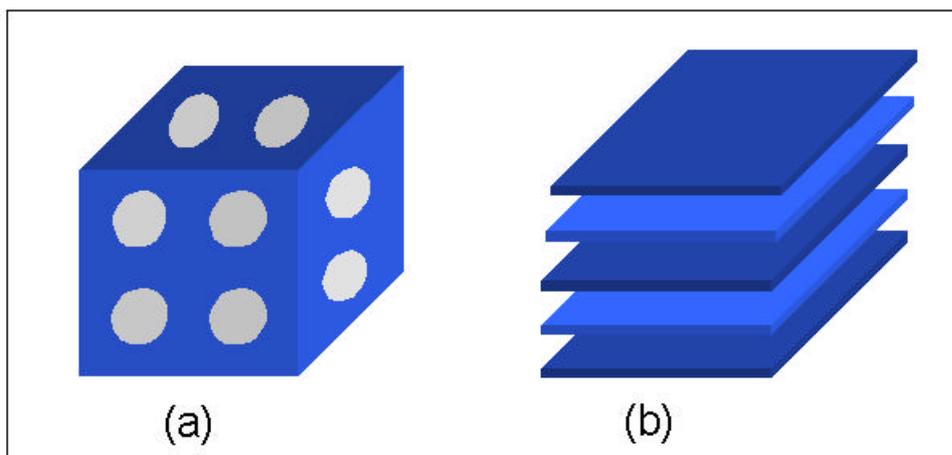


## I. INTRODUÇÃO

### 1) Compostos de Intercalação

O termo *composto de inclusão* vem sendo utilizado por muitos grupos para definir materiais cujas características são baseadas em modelos de estrutura estática e que podem ser descritos como formados por dois componentes: (i) a matriz geralmente denominada como *hospedeiro* e (ii) as *espécies convidadas* que se localizam no interior da matriz hospedeira em posições específicas<sup>1</sup>. Na classe dos compostos de inclusão, destacam-se os *compostos de intercalação* que, segundo relatório publicado pela IUPAC (Internacional Union of Applied Chemistry)<sup>2</sup>, são definidos como sendo formados pela inserção de espécies convidadas na região interlamelar de um sólido lamelar, com preservação da sua estrutura, sendo o processo de intercalação comprovado por alterações no espaçamento basal da matriz, monitorado por difratometria de raios-X.

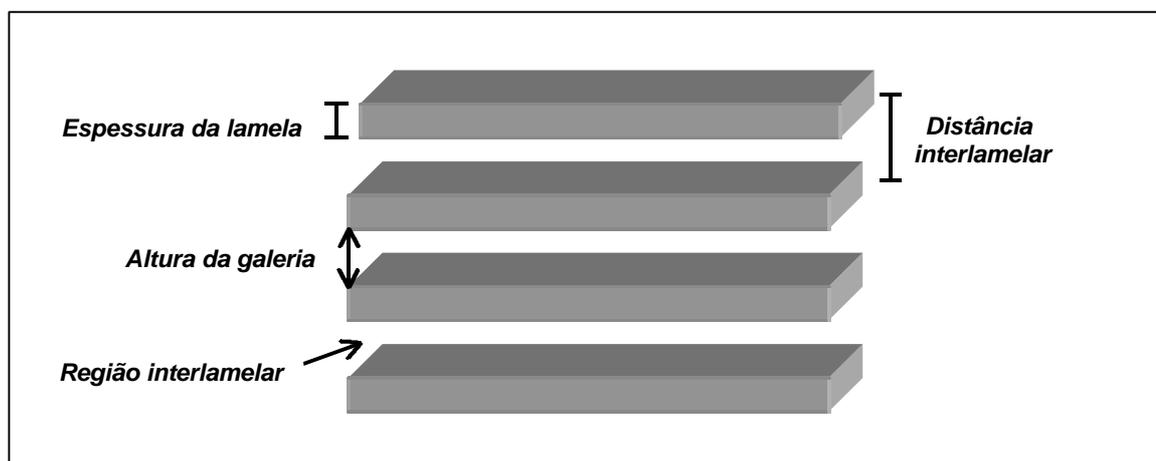


**Figura 1.** Representação esquemática de estruturas hospedeiras que apresentam: (a) poros rígidos em estruturas organizadas tridimensionalmente e (b) poros flexíveis em estruturas organizadas bidimensionais<sup>1</sup>.

Com relação à natureza e dimensionalidade dos poros presentes na estrutura hospedeira, têm-se a divisão em dois grupos (Figura 1): (a) compostos que apresentam poros rígidos, delimitados por uma estrutura tridimensionalmente organizada, onde a inserção de espécies convidadas está limitada pelo diâmetro dos canais que levam ao interior da estrutura hospedeira, como por exemplo os sistemas zeolíticos convencionais<sup>3</sup> e as estruturas mesoporosas<sup>4</sup> do tipo MCM-41 e (b) compostos que apresentam poros

flexíveis, delimitados por uma estrutura bidimensionalmente organizada, que podem se adaptar ao tamanho da espécie convidada, como por exemplo os sólidos lamelares.

Um composto lamelar é um material cristalino, formado pelo empilhamento de várias folhas ou lamelas ao longo de um dos eixos cristalográficos. Ligações covalentes unem os átomos de uma mesma lamela e forças de van der Waals, eletrostáticas ou ligações de hidrogênio, ligam as lamelas adjacentes<sup>5</sup>. A distância entre os baricentros de duas lamelas adjacentes é denominada *distância interlamelar*, *espaçamento interlamelar* ou *espaçamento basal*<sup>6</sup>. Subtraindo a espessura da lamela do valor da distância interlamelar, tem-se a altura da galeria. Um composto lamelar tem um padrão de difração de raios-X bem definido, característico da estrutura em camadas. A Figura 2 mostra uma representação esquemática de um composto lamelar.



**Figura 2.** Representação esquemática de um composto lamelar e dos parâmetros utilizados para sua caracterização<sup>5</sup>.

As matrizes hospedeiras capazes de sofrer processos de intercalação podem ou não apresentar lamelas com uma carga elétrica fixa<sup>4</sup>. Em estruturas com camadas eletricamente neutras, como a grafite e o FeOCl, a região interlamelar está vazia e os planos das camadas adjacentes interagem através de forças fracas do tipo van der Waals. Já nos compostos lamelares que possuem uma carga fixa, que pode ser positiva (como nos hidróxidos duplos) ou negativa (como nos niobatos lamelares e argilominerais), a eletroneutralidade é mantida por contra íons, geralmente solvatados por água ou outras moléculas polares, que ocupam o espaço interlamelar.

Historicamente, a química de intercalação é conhecida desde o século dezenove, quando foi reportada pela primeira vez a intercalação de ácido sulfúrico na grafite por

Schauffaütl, em 1841. Porém, o interesse no estudo desse processo só ocorreu após 1960. A característica principal do processo de intercalação que atraiu o interesse de muitos pesquisadores foi que a interação *matriz hospedeira - espécie convidada* pode alterar significativamente as propriedades químicas, físicas, mecânicas, magnéticas, catalíticas, eletrônicas e ópticas em uma ou ambas as partes. É sabido que a intercalação de metais alcalinos na grafite aumenta a sua condutividade devido à transferência de elétrons à banda de condução da matriz<sup>6</sup>. A intercalação de polímeros orgânicos ou a polimerização “in situ” melhora as propriedades mecânicas e térmicas do material, conferindo maior resistência, flexibilidade e estabilidade ao calor<sup>7</sup>.

Dependendo da natureza da matriz hospedeira e da espécie convidada, têm-se diferentes tipos de reações de intercalação. A reação de troca iônica é muito utilizada nos sólidos lamelares que apresentam carga, assim como reações ácido-base. Nas matrizes neutras são utilizadas as reações de eletrointercalação e de oxi-redução. Já para as matrizes neutras não condutoras, a intercalação é possível através do estabelecimento de ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo<sup>1</sup>.

Apesar da grande versatilidade dos compostos de intercalação e dos diversos tipos de propriedades que possam apresentar, somente alguns sistemas já alcançaram o estágio de processamento em larga escala. Do ponto de vista comercial, observa-se a aplicação industrial e tecnológica de compostos de intercalação como componentes em dispositivos eletroquímicos (baterias para telefones celulares e marcapassos<sup>5</sup>), catalisadores heterogêneos<sup>8</sup> e na indústria automobilística<sup>9</sup>, como os automóveis fabricados pela Toyota que apresentam, na sua cobertura, nanocompósitos formados por polímeros orgânicos intercalados em argilas.

## **2) O Hexaniobato Lamelar**

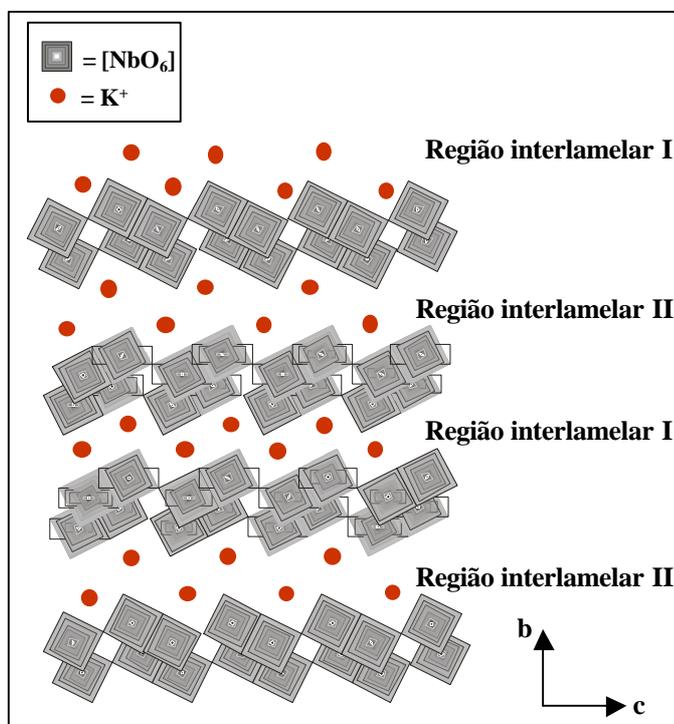
### *A) Estrutura*

A fase lamelar do hexaniobato  $K_4Nb_6O_{17}$  foi identificada no final da década de 1960<sup>10</sup> e sua estrutura cristalina determinada por difratometria de raios-X de monocristal na década de 1980<sup>11,12</sup>. Diferente do caso das argilas, cuja exploração das propriedades das mesmas ocorreu por volta do século VI dC<sup>13</sup>, com a fabricação de porcelana pelos chineses, o estudo da reatividade intracristalina dos niobatos lamelares completa aproximadamente 25 anos.

A estrutura do  $K_4Nb_6O_{17}$  apresenta lamelas carregadas negativamente, constituídas basicamente por uma cadeia dupla de octaedros distorcidos de  $[NbO_6]$ , ligados pelas

arestas (cadeias duplas do tipo  $\text{ReO}_3$ ), ocorrendo uma falta periódica de octaedros em uma das cadeias. A região interlamelar é ocupada por cátions, geralmente íons  $\text{K}^+$ , que mantêm a eletroneutralidade do sistema<sup>14</sup> (Figura 3). Os octaedros de  $[\text{NbO}_6]$  são de dois tipos: (i) os altamente distorcidos, nos quais a ligação curta Nb-O, com caráter de dupla ligação, está direcionada para o interior das lamelas, e (ii) os levemente distorcidos, nos quais a distorção da ligação Nb-O ocorre no interior da estrutura octaédrica<sup>15</sup>. Devido a essas distorções, os octaedros apresentam diferenças nas frequências Raman:  $850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  para octaedros altamente e levemente distorcidos, respectivamente<sup>15</sup>.

A célula unitária do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  na fase anidra pertence ao sistema ortorrômbico com dimensões  $a = 7,83\text{ \AA}$ ,  $b = 33,21\text{ \AA}$  e  $c = 6,46\text{ \AA}$ , existindo quatro lamelas ao longo do eixo  $b$  e dois tipos de regiões interlamelares<sup>12</sup>, designadas por regiões I e II (Figura 3), que apresentam propriedades diferentes relacionadas com a troca iônica e a intercalação de moléculas<sup>16</sup>. Segundo estudos sobre mecanismos de hidratação da região interlamelar, apenas a região I apresenta-se hidratada, enquanto que a região II é anidra<sup>12</sup>. A fase hidratada contendo três moléculas de água é a mais estável, ocorrendo em temperaturas inferiores a  $65^\circ\text{C}$  e umidade relativa entre 25 e 85%. A fase hidratada com 4,5 moléculas de água por fórmula é a mais provável de ocorrer em condições acima de 85% de umidade relativa<sup>10</sup>.



**Figura 3.** Esquema da estrutura proposta para o  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .

## B) Propriedades

As propriedades únicas do hexaniobato lamelar com relação à química de intercalação e à fotoquímica são devidas exclusivamente a sua estrutura cristalina característica.

Kinomura et al.<sup>16</sup> mostraram que as regiões I e II apresentam diferentes propriedades relacionadas com a intercalação de espécies e reações de troca iônica. Na região I os cátions são mais facilmente trocados por espécies como aminas e íons di- e trivalentes, enquanto que na região II ocorre somente a troca de espécies monovalentes.

Os cátions presentes na região interlamelar podem ser substituídos por outros cátions simples<sup>17</sup>, complexos metálicos<sup>18,19</sup> ou íons orgânicos<sup>20,21</sup>, através de reações em condições brandas de síntese.

Os estudos de intercalação com o hexaniobato foram iniciados por Lagaly e Beneke<sup>20</sup>, nos quais o cátion interlamelar  $K^+$  foi trocado por íons alquilamônio e trimetilalquilamônio com cadeias variando de quatro a dezoito átomos de carbono. A reação foi realizada utilizando um excesso do íon alquilamônio (8:1 em mol de alquilamônio em relação ao niobato), a 65-100°C em ampolas seladas. Após quatro semanas, o sobrenadante líquido foi removido e nova solução de alquilamônio foi adicionada. Após quatro semanas, foram feitos estudos de DRX, determinação fotométrica de íons  $K^+$  e análise termogravimétrica das amostras. Os resultados mostraram que os íons potássio não são totalmente substituídos pelos cátions orgânicos, sendo que ocorre 75%, 60% e 50% de troca com o alquilamônio com 12-16, 17-18 e 4-10 átomos de carbono, respectivamente. Observou-se um aumento do espaçamento basal com o aumento da cadeia do cátion orgânico e formação de uma bicamada entre as lamelas do niobato, em um arranjo de estruturas “gauche-blocks” para alquilamônios com cadeia superior a seis átomos de carbono.

Um estudo recente sobre a capacidade de troca iônica das formas potássica e ácida do hexaniobato por  $Cu(II)$  mostrou que a forma potássica apresenta uma elevada capacidade de troca iônica para íons cobre quando comparada a sua respectiva forma ácida (cerca de quatro vezes maior, 1,22 e 0,33 mmol  $g^{-1}$  para  $K^+/Cu^{2+}$  e  $H^+/Cu^{2+}$ , respectivamente)<sup>22</sup>.

A alta densidade de carga do hexaniobato lamelar (carga negativa/12,6 Å<sup>2</sup>) faz com que a inserção de espécies volumosas seja muito dificultada devido a alta interação entre as lamelas carregadas negativamente e os cátions interlamelares. Para contornar esse problema, utiliza-se monoalquilaminas como agentes expansores. Uma vez intercaladas as moléculas orgânicas diminuem a atração eletrostática entre as lamelas negativas e os cátions interlamelares devido a um aumento da distância interlamelar, possibilitando a

posterior troca iônica com a espécie desejada<sup>18</sup>. As aminas são inseridas através de reação ácido-base com os prótons gerados pela troca iônica do potássio interlamelar. Outro método para a intercalação de espécies robustas consiste na utilização de dispersões de partículas esfoliadas, que será tratado adiante.

A propriedade semicondutora do  $K_4Nb_6O_{17}$  tem proporcionado estudos sobre a fotoclivagem da água em hidrogênio e oxigênio gasosos<sup>23,24,25,26,27,28,29</sup>, a decomposição de álcoois e a hidrogenação de olefinas<sup>30</sup>. A alta eficiência na fotodecomposição da água (3,5%) em relação a outros sistemas fotossensibilizadores, é explicada pela presença de partículas metálicas na região interlamelar I e ao fato da produção dos gases  $O_2$  e  $H_2$  ocorrer em diferentes regiões do niobato, o que evita a recombinação dos mesmos. Na região I, ocupada pelas partículas de níquel formadas pela redução de  $Ni^{2+}$ , ocorre a produção de hidrogênio molecular, enquanto que na região II, a oxidação da água e conseqüente formação de  $O_2$ . Partículas ultrafinas de platina metálica na região interlamelar também auxiliam na fotodecomposição da água<sup>25</sup>.

Estudos de intercalação utilizando metilviologênio ( $MV^{2+}$ ) foram realizados para tentar explicar a transferência fotoinduzida de elétrons da estrutura hospedeira para a espécie convidada<sup>21,31</sup>. Irradiando o material com luz UV gera a transferência fotoinduzida de elétrons do niobato para o  $MV^{2+}$ , com formação do seu cátion radical ( $MV^+$ , com coloração azul), de alta estabilidade quando comparado a sua espécie livre, o que mostra mudanças nas propriedades fotofísicas quando o material é intercalado. A injeção fotoquímica de elétrons para o niobato lamelar foi observada em estudo utilizando uma metaloporfirina aniônica ( $Zn(II)TCPP^{4-}$ ) co-intercalada com um cátion surfactante (CTAB)<sup>32</sup>. A mistura racêmica e os enantiômeros de  $[Ru(phen)_3]^{2+}$  e  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  intercalados no hexaniobato mostraram mudanças nas propriedades fotoquímicas e espectroscópicas, como elevada fotocorrente e rápido decaimento luminescente, onde a proposta é de que seja devido à interação com a matriz hospedeira semicondutora<sup>33,34</sup>. Filmes de  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  com alta orientação e forte adesão, sintetizados por deposição eletroforética, apresentaram comportamento típico de um semicondutor tipo-n em solução de  $K_2SO_4$ <sup>35</sup>. Após irradiação com luz UV, observou-se uma fotocorrente anódica devido à reação oxidativa da água entre as lamelas do niobato. Conseqüentemente, o filme depositado foi convertido, por oxidação fotoeletroquímica, da forma hidratada para a forma anidra.

As propriedades luminescentes do hexaniobato lamelar foram inicialmente exploradas por Sanz-Garcia et al.<sup>36</sup>. Foi observado que o niobato apresenta emissão azul (em aproximadamente 432 nm) quando excitado em 320 nm a uma temperatura de 77 K, sendo a emissão extinta quando a temperatura é aumentada para 250 K. Também foram reportadas as propriedades fotoluminescentes da forma potássica hidratada do niobato, da forma protonada e de algumas formas derivadas de troca iônica<sup>17,37,38</sup>. Constantino et al.<sup>17</sup>

mostraram que quando ocorre a troca dos íons potássio pelo  $\text{Eu}^{3+}$ , observa-se a transferência de energia entre a matriz e o íon lantanídeo na temperatura do nitrogênio líquido.

Um artigo recente<sup>39</sup> mostrou a utilização das propriedades de adsorção do niobato para remover contaminantes orgânicos na água. O fenol e o 2-4-diclorofenol foram adsorvidos pelo niobato intercalado com íons organoamônio. O dioctadecildimetilamônio intercalado apresentou seletividade na adsorção, sendo maior para o 2,4 -diclorofenol do que para o fenol (1,32 mmol/g e 0,05mmol/g, em 0,1-10mmol/L de solução aquosa dos fenóis, respectivamente).

### *C) Métodos de Síntese*

O  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  é obtido através de reação no estado sólido a altas temperaturas (método cerâmico, cerca de 900-1200°C), partindo-se do óxido de nióbio e carbonatos de metais alcalinos como rubídio, potássio e céσιο<sup>10</sup>. Para minimizar a perda por volatilização dos carbonatos metálicos, um excesso de 1 a 2% em mol do mesmo é utilizado. A síntese direta das fases contendo  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  não ocorre por serem instáveis. Através de reações hidrotérmicas, também é possível a síntese, partindo-se de suspensões contendo KOH e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>40</sup>; porém o estudo utilizando o método hidrotérmico mostrou que o composto formado apresenta baixa cristalinidade quando comparado ao método cerâmico.

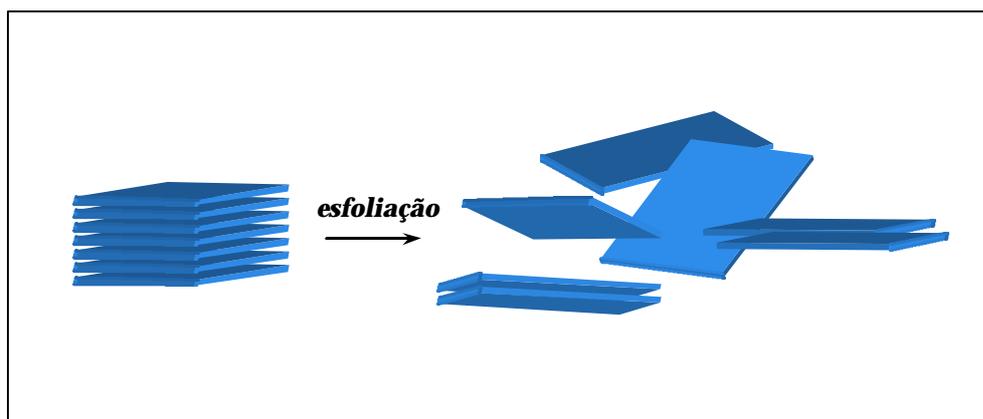
O método sol-gel pode ser utilizado para o preparo de materiais inorgânicos e envolve uma solução ou um sol que sofre uma transição, ou seja, é solidificada através de complexação e ou remoção de água, de modo a gerar uma massa rígida e porosa (o gel). Essa técnica é muito utilizada para a síntese de cerâmicas, incluindo o supercondutor de alta temperatura  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ <sup>41</sup>. Apesar das vantagens desse método como condições brandas de síntese ("soft chemistry"), elevada homogeneidade do material e formação de materiais híbridos, ele não é utilizado para produção do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , pois sua síntese requer rigoroso controle da proporção molar dos reagentes e da temperatura de aquecimento reacional, uma vez que várias fases podem ser formadas e nem todas apresentam estrutura lamelar<sup>42,43</sup>.

### **3) Esfoliação de Compostos Lamelares**

Na busca por novos compostos de intercalação (principalmente aqueles com espécies volumosas), por materiais com alta área superficial para catálise e pela produção

de filmes e compósitos orgânico-inorgânico, tem-se utilizado como estratégia de síntese a dispersão de partículas esfoliadas.

Por esfoliação entende-se o aumento gradativo da distância entre as lamelas adjacentes do cristal, até uma situação limite em que as folhas se separam formando uma dispersão coloidal (Figura 4). A dispersão coloidal é definida como sendo uma mistura heterogênea de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás), a *fase dispersa*, misturada com a fase contínua (sólido, líquido ou gás), o *meio de dispersão*, onde pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000nm<sup>44</sup>. Como em outros sistemas coloidais, a dispersão é termodinamicamente instável com relação à floculação e a sua estabilização dependerá do balanço das forças de atração e repulsão entre as partículas. Nas dispersões coloidais aquosas, a presença de eletrólitos e polieletrólitos (polímeros carregados de alta massa molecular) contribuem para a floculação do colóide.



**Figura 4.** Representação esquemática do processo de esfoliação.

Três métodos podem ser utilizados para a esfoliação de compostos lamelares: a esfoliação química, a pré-intercalação ou modificação da superfície lamelar e processos mecânicos<sup>45</sup>. A escolha do método a ser empregado está relacionada com a densidade de carga da matriz, ou seja, com a quantidade de carga elétrica por unidade de área.

Para compostos lamelares com baixa densidade de carga, utiliza-se a esfoliação química. Dependendo do cátion interlamelar e da escolha do solvente, a esfoliação ocorre espontaneamente, como é o caso das argilas esmectitas, como a montmorilonita, que é esfoliada facilmente em água. Porém, a formação das dispersões coloidais de esmectitas ou a sua floculação dependem da distância entre as partículas, uma vez que essas podem

possuir regiões com cargas diferentes (superfície negativa e arestas positivas), que podem atrair partículas com cargas opostas, contribuindo para a floculação da suspensão. Para explicar o comportamento das partículas carregadas em meio aquoso, foi desenvolvida a teoria DVLO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, autores), que considera as forças de atração (van der Waals) e repulsão (dupla camada elétrica) existentes entre as partículas coloidais na determinação da estabilidade de dispersões<sup>46</sup>.

A pré-intercalação ou modificação da superfície lamelar é utilizada para promover a esfoliação em compostos lamelares com alta densidade de carga. A intercalação de agentes expansores como aminas ou espécies contendo grupos hidrofílicos diminui as interações eletrostáticas entre as lamelas e facilita a entrada de solvente favorecendo a separação das folhas.

Os processos mecânicos consistem na diminuição do tamanho das partículas através do uso de ultra-som de alta intensidade. Esse método foi utilizado por exemplo para a esfoliação dos compostos lamelares  $\text{PbNb}_2\text{S}_5$  e  $\text{SmNb}_2\text{S}_5$ , usando etanol e isopropanol como solventes para a estabilização da dispersão coloidal<sup>47</sup>. É um método mais indicado para compostos lamelares neutros.

#### 4) A Esfoliação do Hexaniobato Lamelar

A elevada densidade de carga do hexaniobato lamelar faz com que seja necessária a introdução de agentes esfoliantes para conseguir a separação das lamelas do material. Segundo pesquisa feita na literatura e apresentada na Tabela 1, o agente mais utilizado nas reações de esfoliação do hexaniobato é o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH), seguido pela n-propilamina.

**Tabela 1.** Estudos reportados na literatura sobre a fase  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  esfoliada.

Agente esfoliante	Condições Experimentais	Técnicas de Caracterização	Referência
Solução aquosa de TBAOH (i)	Suspensão de 50-100mg $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ em 30 mL de TBAOH. Uso do ultra-som por 5-15 minutos. A dispersão foi diluída para 100 mL e deixada em repouso por algumas horas para posterior separação.	Medidas elipsométricas para observar o crescimento de filmes preparados a partir do material esfoliado.	Keller et al., 1994 [48]
Solução aquosa de TBAOH (ii)	Procedimento de Keller et al. (i), porém agitação por 12 h, a temperatura ambiente. Isolamento por centrifugação.	DRX para o material esfoliado; MEV e medidas de área superficial para o material esfoliado que foi re-empilhado com $\text{HNO}_3$ .	Domen et al, 1996 [49]
Solução aquosa de TBAOH	Suspensão do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ em 100 mL de TBAOH (quantidade molar oito vezes maior do que $\text{H}^+/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ), com agitação	Potencial eletrocínético e TEM para o material esfoliado; medidas de área superficial para o material	Abe et al., 1997 [50]

(iii)	por 24 h, a temperatura ambiente. Isolamento por centrifugação. Material esfoliado suspenso em solução aquosa.	esfoliado que foi re-empilhado com MgO.	
Solução aquosa de TBAOH (iv)	Procedimento de Abe et al. (iii).	Potencial eletrocinético e TEM para o material esfoliado; medidas de área superficial para o material esfoliado que foi re-empilhado com MgO.	Abe et al., 1998 [51].
Solução aquosa de TBAOH (v)	Adição do TBAOH em suspensão de 0,50 g do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ em 50 mL de água, com agitação, até estabilização de pH igual 10.	TEM, AFM e medidas de área superficial para o material esfoliado, cuja alteração de pH promoveu a formação de nanotubos.	Saupe et al., 2000 [52].
Solução aquosa de n-butilamina (vi)	Adição de 20 mL de solução aquosa da n-butilamina (10% v/v) em 0,5 g do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ , a 80°C por 20 dias. Eliminação de excesso de amina utilizando membrana de diálise. Agitação do composto intercalado em água desionizada a temperatura ambiente por uma semana. Separação do material esfoliado da solução após um dia de repouso.	DRX, TGA, espectroscopia de absorção eletrônica, MEV e espectroscopia Raman para o material esfoliado que foi re-empilhado após adição de porfirina.	Bizeto et al., 2002 [53].
Solução aquosa de n-propilamina (vii)	Adição de 1g de $K_4Nb_6O_{17}$ em 58 mL de solução aquosa de cloreto de n-propilamina 0,2 mM a 80°C por 3 dias. Isolamento por centrifugação e lavagem com água. Sólido redisperso em 100-1000 mL de água.	Microscópio óptico com polarizadores cruzados e espectros no visível polarizados para observar a propriedade de cristal líquido do material esfoliado após adição de sais catiônicos de corantes de cianina.	Miyamoto et al., 2002 [54].
Soluções aquosas de etilamina e (mercaptoetil) amina (viii)	Não há uma explicação de como a esfoliação foi efetuada, sendo somente citada.	DRX e XPS para os filmes preparados a partir do material esfoliado.	Unal et al., 2002 [55].
Solução de n-propilamina (ix)	Adição de 1,0 mL de n-propilamina e 20 mL de água em 0,10 g de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ (monocristal). Mistura reacional colocada em recipiente de Teflon a 120°C por 1-3 dias, sem agitação. Repouso por alguns dias para posterior separação.	DRX, AFM e TEM para as partículas grandes formadas pela esfoliação do material.	Miyamoto, et al., 2002 [56].
Solução de n-propilamina (x)	Procedimento de Miyamoto et al. (vii).	Viscosímetro rotacional para observar a transição sol-gel do material esfoliado após acidificação.	Nakato e Miyamoto, 2002 [57].
Solução aquosa de TBAOH (xi)	Procedimento de Saupe et al. O pH foi ajustado para 7 com HCl 0,1M.	EDX, TEM e medidas de área superficial para o composto mesoporoso com sílica formado a partir do material esfoliado.	Camerel et al., 2002 [58].
Solução aquosa de TBAOH (xii)	Adição de 10 mL de TBAOH (10% em água) em $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com agitação por 3 dias.	HRTEM e EDX para a caracterização dos nanotubos formados a partir do material esfoliado.	Du et al., 2003. [59].
Solução aquosa de n-propilamina. (xiii)	Procedimento de Miyamoto et al. (vii).	DRX e microscópio óptico com polarizadores cruzados para observar a transição sol-gel do material esfoliado após acidificação.	Nakato et al., 2003 [60].
Solução aquosa de n-propilamina. (xiv)	Procedimento de Miyamoto et al. (vii). Sistema coloidal contendo duas fases lamelares (hexaniobato + montmorilonita), formadas a partir dos materiais esfoliados.	Microscópio óptico com polarizadores cruzados, espectros no visível, espectros no visível polarizados, TGA e DRX para caracterização do sistema.	Miyamoto et al., 2003 [61].
Solução	Adição de 5 mL de água com TBAOH	SAXS e estudos reológicos da fase	Camerel et

aquosa de TBAOH (xv)	(pH=12) em 0,5 g de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ e agitação por 12 h. Isolamento por centrifugação.	de cristal líquido da dispersão coloidal de hexaniobato.	al., 2003 [62].
Solução aquosa de TBAOH e soluções aquosas de aminas alifáticas (xvi)	Adição de 10 mL TBAOH (10% em água) em $H_2K_2Nb_6O_{17}$ e agitação por 3 dias. Adição de 10 mL $C_nH_{2n+1}NH_2$ (n=1,3,4,5,6,7,8,12,16) na proporção amina: $K_4Nb_6O_{17}$ = 5-8:1, em $H_2K_2Nb_6O_{17}$ e agitação por 3 dias.	TEM, EELS e HRTEM para os nanotubos formados a partir dos materiais esfoliados.	Du et al., 2004 [63].
Solução aquosa de n-propilamina (xvii)	Adição de solução de cloreto de propilamônio 0,2 mM em 5 g $K_4Nb_6O_{17}$ (monocristal) a 80°C por 9 dias. Isolamento por centrifugação e lavagem com água. Sólido redisperso em 500 mL de água. Sonicação em diferentes tempos (10, 50, 90 e 180 minutos) para formação de nanofolhas com diversos tamanhos.	Microscópio óptico com polarizadores cruzados, TEM, espectroscopia no UV, DRX, espectroscopia de fluorescência de raios-X, CHN e viscosímetro para analisar o comportamento de cristal líquido da dispersão coloidal de nanofolhas, com tamanho das partículas controladas, obtidas através do material esfoliado.	Miyamoto et al., 2004 [64].
Solução aquosa de n-butilamina (xviii)	Adição de 0,50 g de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ em 250 mL de solução aquosa de n-butilamina (razão molar amina/niobato- $H^+$ = 0,25 a 20) com agitação a temperatura ambiente por 30 dias. Separação do material esfoliado por sedimentação (repouso da suspensão por 1 dia). Diálise da dispersão coloidal para eliminar excesso de amina.	DRX, espectroscopia de absorção eletrônica, MEV e TEM para o material esfoliado.	Bizeto e Constantino, 2004 [65].

Observa-se também na Tabela 1 que no começo dos estudos sobre esfoliação (1994), somente o TBAOH era utilizado, mas com o decorrer dos anos (2002 em diante), deu-se início à utilização de aminas, com ênfase na n-propilamina que, segundo Nakato e Miyamoto<sup>57</sup>, é um efetivo agente esfoliante para o  $K_4Nb_6O_{17}$ . Pode-se notar também que a esfoliação, a princípio, era só realizada com o niobato na fase protônica, porém Nakato e Miyamoto têm realizado a esfoliação direta da fase potássica<sup>54,56,57,60</sup>. Uma vez formada a dispersão de partículas esfoliadas, é possível, por exemplo, a intercalação de espécies volumosas com cargas positivas, devido ao re-empilhamento das lamelas do niobato<sup>53</sup>, entre outras aplicações.

O processo de esfoliação do  $K_4Nb_6O_{17}$  foi inicialmente investigado por Keller et al.<sup>48</sup>. A forma protonada do  $K_4Nb_6O_{17}$  foi esfoliada utilizando hidróxido de tetrabutilamônio. Devido à existência das duas regiões interlamelares com propriedades diferentes, a esfoliação gerou partículas formadas por duas lamelas do niobato, com a região interlamelar ocupada pelos íons  $K^+$ , como se fosse um “sanduíche”. Foi feita a produção de filmes finos formados pela organização de multicamadas do niobato intercaladas com cátions poliméricos. A partir desse estudo foram realizados outros trabalhos, obtendo-se resultados muito interessantes relacionados à esfoliação do hexaniobato lamelar.

Domen et al.<sup>49</sup> fizeram a reestruturação do niobato esfoliado com TBAOH através da adição de solução de ácido nítrico. Resultados de difratometria de raios-X mostraram uma

diminuição nas intensidades dos picos, mais precisamente aqueles de índice (020) e (040), quando comparados com a fase protonada precursora, indicando que o material formado pela adição do ácido apresenta uma baixa organização em relação ao empilhamento das lamelas (eixo b). Medidas de área superficial mostraram que houve um aumento da área do material de  $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para  $108 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

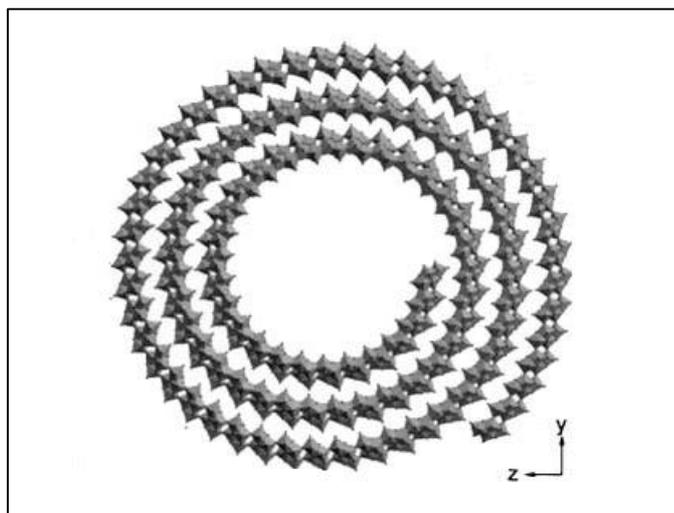
Um outro estudo mostrou que com a reestruturação do niobato utilizando partículas ultrafinas de MgO, eliminadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído, obteve-se também um aumento na área do material ( $145 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e na atividade fotocatalítica para evolução de  $\text{H}_2$  em soluções aquosas de álcoois<sup>50,51</sup>.

A acidificação de uma suspensão de partículas esfoliadas, obtidas através da esfoliação direta da fase potássica do hexaniobato com o íon propilamônio, realizada por Nakato et al.<sup>57,60</sup>, ocasionou um aumento drástico na viscosidade do niobato, com formação de um gel pseudoplástico, cuja viscosidade não depende do tipo de ácido adicionado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou HCl), mas do pH do colóide, sendo reversível a transição sol-gel.

A esfoliação direta do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  (monocristal) com solução aquosa de n-propilamina, reportada na Tabela 1, levou à formação de partículas muito grandes, formadas por duas lamelas, com cerca de  $100 \mu\text{m}$  de tamanho e  $2 \text{ nm}$  de espessura<sup>56</sup>.

Vários estudos foram realizados<sup>54,61,62,64</sup> para analisar o comportamento de cristal líquido do niobato esfoliado, como mostrado na Tabela 1.

Recentemente, alguns trabalhos foram publicados<sup>52,58,59,63</sup> relacionados à esfoliação do hexaniobato lamelar com formação de nanotubos. O primeiro estudo sobre a formação de estruturas tubulares em niobatos foi realizado pelo grupo de Mallouk<sup>52</sup>. A esfoliação da fase protonada do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  utilizando hidróxido de tetrabutilamônio levou à formação de nanotubos sob condições específicas (pH do meio e concentração do colóide). Em pH igual a sete ou elevada concentração do colóide ( $50 \text{ mg/mL}$ ), os tubos se apresentaram enrolados; em valores de pH mais elevados ou baixa concentração do colóide ( $0,1 \text{ mg/mL}$ ), os tubos se desenrolaram, e em baixos valores de pH, induziu-se a floculação do colóide. Os nanotubos formados pelo enrolamento das folhas do niobato apresentaram  $0,1\text{-}1 \mu\text{m}$  de comprimento e  $150 - 300 \text{ \AA}$  de diâmetro externo. Observou-se que a formação das partículas tubulares esfoliadas é espontânea. A explicação proposta pelo grupo de Mallouk está relacionada com a própria força mecânica das folhas lamelares individuais que causam o enrolamento ao longo de uma direção específica do cristal, devido a assimetria de uma única folha, conforme mostrado na Figura 5.



**Figura 5.** Representação esquemática do nanotubo formado pelo enrolamento de uma lamela do hexaniobato<sup>63</sup>.

Du et al.<sup>59</sup> fizeram a caracterização dos nanotubos do hexaniobato utilizando a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e energia dispersiva de raios-X e mostraram que a maioria dos nanotubos é formada pelo enrolamento de uma lamela ( $-\text{Nb}_6\text{O}_{17}-$ ) na direção do eixo [100] do niobato.

Um outro artigo<sup>63</sup> reportou a síntese de nanotubos do hexaniobato através da intercalação e esfoliação utilizando TBAOH e alquilaminas de diversos tamanhos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ,  $n = 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12$  e  $16$ ). Observou-se que o diâmetro externo variou de 20 - 90 nm dependendo da amina utilizada, onde a mesma ocupa a região entre as camadas enroladas. O espaço interlamelar das paredes dos nanotubos tornou-se maior conforme foi se aumentando o tamanho da cadeia da amina.

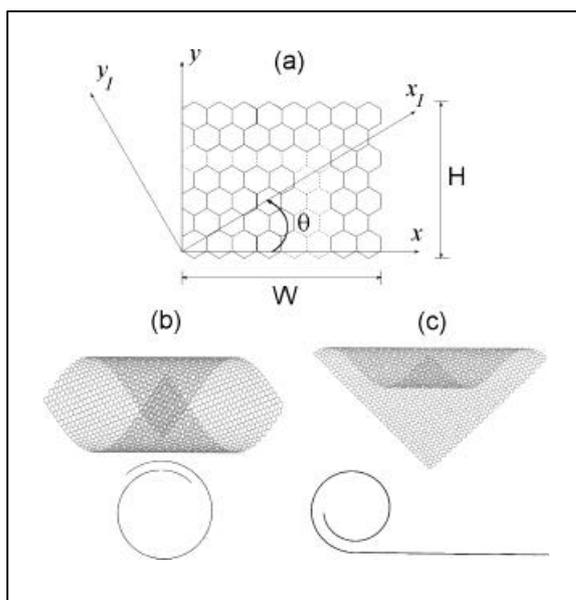
A partir da síntese de estruturas tubulares, já foi realizado um estudo sobre a formação de compósitos mesoporosos preparados através da auto-organização de nanotubos de  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ <sup>58</sup>.

Desde a descoberta da formação de nanotubos de carbono por lijima em 1991<sup>66</sup>, as estruturas tubulares têm atraído a atenção de muitos pesquisadores. Intensos estudos levaram à síntese de uma variedade de nanocristalitos como: “quantum dots” (zero-dimensional, 0D); nanotubos, nanohastes e nanofitas (uma dimensão, 1D); e nanofolhas (duas dimensões, 2D). Particularmente, os nanotubos (1D) têm sido muito investigados devido a sua estrutura atômica única, suas propriedades eletrônicas e ópticas, aplicações na fabricação de nanodispositivos e habilidade para funcionar como recipiente ou cápsula.

A síntese de nanotubos de diferentes composições pode ser encontrada na literatura como por exemplo óxido de vanádio<sup>67</sup>, óxido de zinco<sup>68</sup>, sulfetos de tungstênio<sup>69</sup> e molibdênio<sup>70</sup>, nitreto de gálio<sup>71</sup> e fosfeto de índio<sup>72</sup>. Na maioria dos casos, uma alta temperatura é necessária para a obtenção de nanotubos. Já no caso dos niobatos lamelares, por exemplo, os nanotubos são preparados em temperatura ambiente (“soft chemistry”), o que pode tornar economicamente mais viável a sua síntese em relação aos demais.

Braga et al.<sup>73</sup> mostraram através de simulações de dinâmica molecular, os dois tipos de nanotubos de carbono que podem ser formados ( $\alpha$  e  $\beta$  com  $\theta = 45^\circ$ ), quando o tubo é gerado pelo enrolamento da folha ao redor do eixo  $y_1$  (Figura 6). Na estrutura  $\alpha$ , todas as regiões da folha de grafite estão curvadas, enquanto na estrutura  $\beta$ , há simultaneamente regiões planas e curvadas. No interessante estudo, os autores realizaram simulações para avaliar a influência da largura e altura da folha, do ângulo  $\theta$  de enrolamento, e das estruturas de curvatura ( $\alpha$  e  $\beta$ ). Alguns resultados obtidos foram os seguintes: (a) fixando o valor do ângulo  $\theta$  de enrolamento, a razão entre altura e largura da folha de grafite afeta acentuadamente a estabilidade do tubo encaracolado; (b) considerando uma folha retangular ( $W = 146 \text{ \AA}$  e  $H = 45 \text{ \AA}$ ), a formação de tubos  $\alpha$  é mais favorável energeticamente e mais rápida que a da estrutura  $\beta$ ; (c) para folhas grandes ( $W$  e  $H$  aproximadamente  $200 \text{ \AA}$ ), pode-se obter tanto estruturas tubulares quanto cônicas.

A formação de estruturas tubulares a partir de sólidos lamelares ainda não foi completamente compreendida, sendo várias as propostas, que dependem do tipo de estrutura da lamela esfoliada, como é o caso dos nanotubos encaracolados de carbono cuja explicação difere dos nanotubos encaracolados de hexaniobato. Segundo Viculis et al.<sup>74</sup>, o enrolamento das lamelas de carbono ocorre devido ao processo de sonicação do material esfoliado, sendo observado a necessidade do uso de ultra-som (500 W) por uma hora para a formação de cerca de 80% de nanotubos. No artigo de Braga et al.<sup>73</sup>, a formação de nanotubos encaracolados de carbono (investigada através de simulações de dinâmica molecular) ocorre espontaneamente quando um arranjo crítico de sobreposição de regiões da folha é atingido para o enrolamento parcial da folha. Nessa situação, as forças de atração de van der Waals devem se sobrepôr às forças de tensão. Antes que ocorra tal sobreposição, o processo de enrolamento da lamela diminui a estabilidade do sistema (aumento da energia elástica), sugerindo que o início do processo requer energia (através da sonicação, por exemplo). A folha ou lamela se enrola até atingir um diâmetro interno crítico, abaixo do qual as forças de estabilização de van der Waals não superam as forças desestabilizadoras de tensão de ligações na lamela. O diâmetro crítico depende das dimensões da folha e do ângulo  $\theta$  de enrolamento (Figura 6). Com a injeção de cargas, a simulação mostrou que ocorre o desenrolamento do nanotubo de grafite.



**Figura 6.** Tipos de nanotubos de carbono 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  $\theta$  em relação ao sistema de coordenadas  $xy$  de referência; (b) nanotubo tipo á e (c) nanotubo tipo â e a visão da seção transversal<sup>73</sup>.

Existem argilas formadas por lamelas contendo uma folha octaédrica condensada a uma folha tetraédrica (1:1), como a serpentina ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ), que também formam estruturas encaracoladas. Nesse caso, há tensões superficiais provenientes de um ajuste não tão satisfatório entre as folhas de octaedro e de tetraedro<sup>75</sup>.

Já Ma et al.<sup>76</sup> propõem que o enrolamento das lamelas é um processo universal, ou seja, a transformação de nanofolhas 2D em nanotubos 1D (através da intercalação e desintercalação de um íon simples a temperatura ambiente) é aplicável a qualquer sólido lamelar, desde que sejam obtidas as partículas esfoliadas.

O  $K_4Nb_6O_{17}$  é a fase lamelar dos niobatos mais explorada até o momento, sob o ponto de vista do processo de esfoliação. Alguns artigos citam a esfoliação da perovskita  $KCa_2Nb_3O_{10}$ <sup>76,77,78,79,80,81,82</sup>, sendo encontrado somente dois artigos do triniobato  $KNb_3O_8$ , onde um deles é pertencente ao nosso grupo<sup>83,84</sup>.

A maioria dos estudos de esfoliação da fase perovskita utilizou o hidróxido de tetrabutylamônio como agente esfoliante. Porém, Han et al.<sup>78</sup> conseguiram a esfoliação das

lamelas do niobato com o uso de um aminoácido de cadeia longa. O ácido aminoundecanóico foi intercalado em condições de pH que favoreceram a presença do grupo carboxilato protonado. Posteriormente, a matriz intercalada foi colocada em solução alcalina, de modo a provocar a ionização do grupo  $-\text{COOH}$ . A formação da dispersão coloidal de partículas esfoliadas seria devido à repulsão eletrostática entre o carboxilato e as lamelas negativas do niobato.

Até o momento, somente dois artigos reportam a formação de estruturas tubulares encaracoladas de  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ <sup>76,82</sup>, que apresentaram diâmetro entre 15-60 nm, espessura formada por 3 a 6 lamelas. A dimensão corresponde a um nanotubo formado por uma lamela única 2D, com tamanho lateral entre 140-1130 nm, que está de acordo com as dimensões das nanofolhas de partida (0,1-1  $\mu\text{m}$ ). Isso indica que não houve fratura ou quebra das lamelas durante o processo de formação do tubo.

O  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  foi esfoliado utilizando n-butilamina e TBAOH em estudos realizados sobre a intercalação de uma espécie macrocíclica catiônica<sup>83</sup> e obtenção de fase de cristal líquido<sup>84</sup>, respectivamente.

Diante de todos os resultados mencionados, observa-se a importância do estudo de esfoliação do hexaniobato lamelar somado à formação de nanotubos, uma vez que as propriedades únicas desses materiais proporcionam aplicações como catalisador ou suporte para catalisadores, fotocatalisador, filmes condutores, sensores. Estudos de modelagem devem ser realizados para compreender o mecanismo de esfoliação e enrolamento das lamelas.

## II. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar o processo de esfoliação do hexaniobato lamelar de composição  $H_2K_2Nb_6O_{17}$ , utilizando soluções aquosas de n-hexilamina, n-propilamina e hidróxido de tetrabutilamônio em condições nas quais a razão molar agente esfoliante/ $H^+$ -niobato seja menor e igual a 1. Para tanto foram caracterizadas as frações depositada (ou não esfoliada) e esfoliada para cada tipo de agente de esfoliação empregado, na tentativa de avaliar a influência da natureza do agente no processo de separação das lamelas do niobato e encontrar as condições experimentais que propiciem a formação de maior quantidade de partículas esfoliadas.

Os objetivos específicos desta Dissertação são numerados a seguir:

1. Investigar o processo de intercalação e esfoliação do hexaniobato lamelar com os agentes escolhidos, empregando as seguintes técnicas de caracterização:
  - *Análise elementar e termogravimétrica*: a partir das curvas termogravimétricas é possível determinar a estabilidade térmica dos materiais, o teor de água dos compostos e, juntamente com a análise elementar, determinar a composição química das amostras tanto esfoliadas quanto não esfoliadas.
  - *Difratometria de raios-X*: através da variação do espaçamento basal, pode-se avaliar se houve a inserção das aminas e estimar o seu arranjo estrutural no interior das lamelas. Essa técnica também permite avaliar o processo de esfoliação, uma vez que o grau de organização do sólido esfoliado é muito inferior ao do sólido lamelar precursor.
  - *Espectroscopia vibracional no infravermelho e Raman*: é possível observar modos vibracionais característicos de aminas, além daquelas referentes à matriz lamelar.
2. Avaliar a influência do agente de esfoliação empregado com relação à quantidade de material esfoliado e seu efeito na morfologia dos materiais, através das seguintes técnicas:
  - *Espectroscopia eletrônica*: a partir do espectro eletrônico das suspensões é possível comparar diferentes amostras e determinar aquela que apresenta maior quantidade de partículas coloidais;
  - *Medidas de Área Superficial Específica*: permite a obtenção de informações sobre a área superficial das amostras esfoliadas com os diferentes tipos de aminas; ressalta-se que é esperado que a área aumente à medida que o grau de esfoliação cresça (ou seja, quanto menor o número de lamelas sobrepostas nas partículas) e a morfologia varie de tabular para tubular.

- *Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução*: ambas as técnicas auxiliam na determinação da morfologia do material esfoliado. No caso do hexaniobato em particular, a microscopia de transmissão permite distinguir partículas tabulares de partículas tubulares.
-

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 1) Reagentes

A Tabela 2 mostra os principais reagentes utilizados neste trabalho.

**Tabela 2.** Principais reagentes utilizados nos experimentos realizados.

Reagente	Procedência
n-Hexilamina – 98% $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ (Massa molar = 101,19 g/mol)	Merck
n-Propilamina – 99% $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (Massa molar = 59,11 g/mol)	Merck
Hidróxido de Tetrabutilamônio – 20% em água (m/m) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NOH}$ (Massa molar= 259,48 g/mol)	Merck
Ácido Clorídrico - 36,5-38% (m/m) HCl (Massa molar = 36,46 g/mol)	Synt

O hexaniobato lamelar ( $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ) e sua fase ácida ( $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ) foram sintetizados pelo Dr. Marcos Augusto Bizeto durante o seu trabalho de Doutorado<sup>85</sup>. Segue na Tabela 3, os reagentes utilizados na síntese.

**Tabela 3.** Reagentes utilizados na síntese do hexaniobato lamelar.

Reagente	Procedência
Óxido de Nióbio (grau óptico) $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Massa molar = 265,81 g/mol)	CBMM*
Carbonato de Potássio $\text{K}_2\text{CO}_3$ (Massa molar = 138,21 g/mol)	Merck

\* Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

#### 2) Equipamentos:

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

Os difratogramas de raios-X dos sólidos depositados com n-hexilamina foram obtidos em um difratômetro Philips modelo MPD 1880 do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. O raio-X é gerado por um ânodo de Cu (comprimento de onda da radiação: 1,54060 Å) utilizando-se 40kV de tensão e 40mA de corrente. O raio-X gerado passa por um monocromador. Os demais difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando fonte de radiação de Cu que passa por um filtro de níquel, tensão 30kV e corrente de 15mA. Para o registro dos difratogramas obtidos em ambos os equipamentos, foi empregado o método do pó com amostragens de pó compactado ou filme orientado. A preparação da amostra na forma de filme foi feita colocando-se algumas gotas de uma suspensão aquosa do material a ser analisado em uma placa de quartzo que foi deixada em condições ambientais até que a água evaporasse. Posteriormente, a amostra foi seca em dessecador com sílica gel. Para algumas amostras esfoliadas com TBAOH e para as amostras dos sólidos depositados com n-propilamina, que foram obtidas em quantidade suficiente para preencher o porta-amostra, foi utilizado o método do pó compactado.

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em um aparelho Shimadzu modelo TGA-50, utilizando cadinho de platina, ar sintético como gás de purga a uma vazão de 50 mL/min e velocidade de aquecimento de 5°C/min a partir da temperatura ambiente até 900°C.

As análises elementares (CHN) foram realizadas em equipamento Perkin Elmer modelo 2400 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Os espectros vibracionais no infravermelho foram obtidos em um equipamento FT-IR Perkin Elmer modelo 1750 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os sólidos foram dispersos em pastilhas de KBr.

Os espectros vibracionais Raman foram registrados em um aparelho Renishaw Raman Microscope modelo 300, com linha de excitação 632,8 nm (laser He-Ne), do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP.

Os espectros eletrônicos de absorção das suspensões foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2401PC com sistema de esfera integradora.

As medidas de área superficial utilizando o método BET foram realizadas em um equipamento Quantachrome, modelo Quantasorb, empregando-se os gases nitrogênio

(99,999%) e hélio (99,999%). A desgaseificação da amostra foi feita sob fluxo de  $N_2$  e aquecimento por duas horas, a uma temperatura previamente determinada com base no resultado da análise termogravimétrica de cada amostra.

As micrografias foram registradas em microscópio eletrônico de varredura e microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura LEO 440i com detector de SiLi do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Para a análise da morfologia dos materiais, foi utilizado o detector de elétrons secundários e as amostras recobertas com ouro. Utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução HRTEM-JEM 3010 URP, operando em 300kV com resolução pontual de 0,17 nm e equipado com um detector de raio-X para nano-análises, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A preparação da amostra analisada no HRTEM foi feita dispersando-a em etanol, com uso de ultra-som, e gotejando a suspensão em um “mini grid” de cobre recoberto com filme de carbono.

Para a separação dos sólidos do meio reacional e lavagem, foi utilizada a centrífuga Hermle Z383, que possui controle de velocidade e tempo. A velocidade de centrifugação empregada foi 14.000 rpm (22.570 g) por um período médio de 15 min.

Nas sínteses que envolviam agitação a temperatura ambiente, foi utilizada a mesa agitadora Nova Técnica NT145, com capacidade para 15 erlenmeyers de 250mL e o agitador Heidolph Instruments - Unimax 1010, com capacidade de 5 erlenmeyers de 250mL.

A liofilização das amostras esfoliadas em suspensão aquosa foi realizada no Liofilizador Thermo Savant – ModulyoD.

Para pesagem de reagentes e amostras, utilizou-se as balanças Digital Marte AL – 500 e Digital Sartorius Research R 160 P.

As medidas de pH foram feitas empregando-se pHmetro Digimed - DM 20.

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

### **3) Síntese do Hexaniobato de Potássio Lamelar e sua Fase Ácida**

A síntese do  $K_4Nb_6O_{17}$  foi realizada aquecendo-se uma mistura de  $Nb_2O_5$  e  $K_2CO_3$ , em proporções estequiométricas, a 1100°C em cadinho de platina em duas etapas de cinco horas cada. Os reagentes foram misturados e triturados em um almofariz, e entre as duas etapas de aquecimento foi realizada uma nova moagem do material. O sólido obtido foi lavado com água desionizada, para eliminar o  $K_2O$  que não tenha reagido, e seco em dessecador sob vácuo usando sílica gel como secante. A caracterização do material

sintetizado foi feita por difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

Para a obtenção da fase ácida, de composição  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , 5 g do niobato na forma potássica foram suspensas em 200mL de uma solução 6 mol/L de HCl (ou  $\text{HNO}_3$ ) e mantida sob constante agitação a aproximadamente 60°C por cinco dias em sistema de refluxo. Após os dois primeiros dias de reação, a solução de ácido foi substituída por uma recém preparada. O sólido foi isolado da suspensão por centrifugação, lavado com água desionizada até o pH da água de lavagem ficar em torno de 6 (pH da água desionizada usada) e seco em dessecador sob vácuo usando sílica gel como secante. A caracterização do material foi feita por difratometria de raios-X e análise termogravimétrica.

#### **4) Intercalação e Esfoliação do Hexaniobato Lamelar com Aminas**

##### **4.1) n-Hexilamina**

Uma quantidade fixa do niobato ácido de composição  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  (cerca de 0,250 g) foi suspensa em solução aquosa de n-hexilamina 0,1 mol/L, de modo que a razão molar amina/  $\text{H}^+$ -niobato fosse 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0, com volume final igual a 125 mL. A suspensão foi mantida sob agitação, que era iniciada na parte da manhã e finalizada no final da tarde, e à temperatura ambiente em frascos fechados. As mudanças ocorridas nas suspensões eram observadas no dia seguinte antes de se iniciar novamente o processo de agitação. Após duas semanas, o sobrenadante opaco contendo as partículas não depositadas foi separado do sólido depositado, colocando-se as suspensões em provetas de 125mL, sendo deixadas em repouso por um dia. Com o auxílio de uma pipeta, separou-se o sobrenadante turvo do sólido depositado no fundo das provetas. Os sobrenadantes de cada frasco contendo o material esfoliado foram caracterizados primeiramente por espectroscopia eletrônica de absorção. Posteriormente, para lavagem do sólido depositado, utilizou-se a centrífuga e, para o material esfoliado no sobrenadante, utilizou-se uma membrana de diálise (foram feitas quatro trocas de água do sistema durante dois dias). Feita a separação, o material depositado foi seco em dessecador com sílica gel. Os sólidos depositados em cada um dos quatro frascos foram caracterizados por difratometria de raios-X, análise elementar (CHN), TG, espectroscopia vibracional no infravermelho e Raman. Após a remoção do solvente por liofilização, o sólido esfoliado foi caracterizado por difratometria de raios-X, análise elementar (CHN) e MEV. As amostras do sólido depositado e do material esfoliado serão denominadas  $\text{HKNbH}_{0,25}$ ,  $\text{HKNbH}_{0,50}$ ,  $\text{HKNbH}_{0,75}$  e  $\text{HKNbH}_{1,0}$  para razão molar amina/ $\text{H}^+$ -niobato 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0, respectivamente.

Como a quantidade obtida de sólido esfoliado e liofilizado foi muito pequena, repetiu-se novamente a reação de intercalação e esfoliação do niobato com a n-hexilamina, mas somente naquela razão que apresentou maior quantidade de material esfoliado. As quantidades dos reagentes foram então dobradas, de maneira que cerca de 0,5 g de  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  foi suspensa em solução da amina, na razão molar n-hexilamina/ $\text{H}^+$ -niobato igual a 0,50, com volume final igual a 250 mL. Essa amostra será denominada HKNbH0,50R.

#### 4.2) n-Propilamina

O mesmo procedimento utilizado na obtenção das amostras intercaladas e esfoliadas com n-hexilamina foi empregado nos experimentos com n-propilamina. Novamente, em virtude da baixa quantidade de sólidos isolados, foi repetida a reação de esfoliação na razão que apresentou maior quantidade de partículas em suspensão. Assim sendo, cerca de 0,5 g de  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  foi suspensa em solução da amina, na razão molar n-propilamina/ $\text{H}^+$ -niobato igual a 1,0, com volume final igual a 250 mL. A amostra será denominada HKNbP1,0R.

Os sólidos depositados em cada um dos quatro frascos foram lavados e caracterizados por difratometria de raios-X, análise elementar (CHN), TG e espectroscopia vibracional no infravermelho. Os sobrenadantes de cada frasco contendo o material esfoliado foram caracterizados primeiramente por espectroscopia eletrônica de absorção. Após lavagem e remoção do solvente por liofilização, o sólido esfoliado foi caracterizado por difratometria de raios-X, análise elementar (CHN), medidas de área específica, MEV e HRTEM. As amostras do sólido depositado e do material esfoliado serão denominadas HKNbP0,25, HKNbP0,50, HKNbP0,75 e HKNbP1,0 para razão molar amina/ $\text{H}^+$ -niobato 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0, respectivamente.

#### 4.3) Hidróxido de Tetrabutylamônio

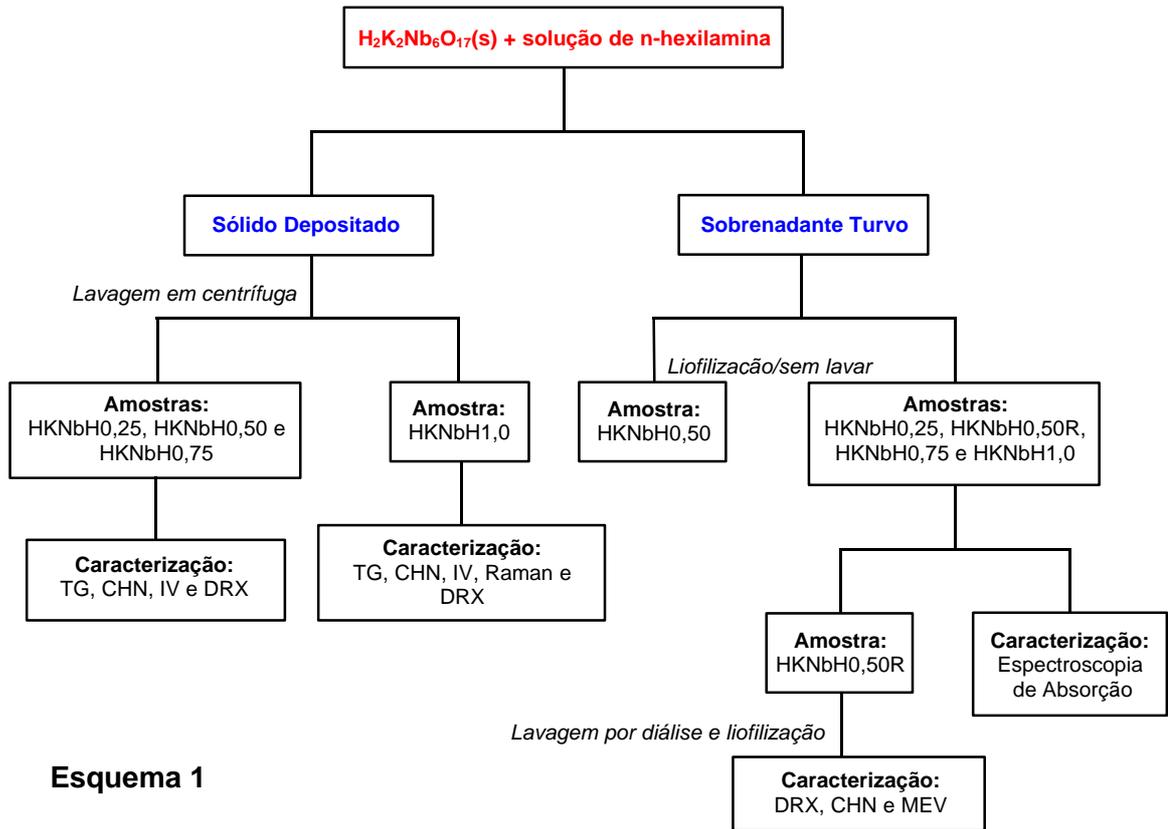
Nesse caso, para evitar a pequena quantidade de material esfoliado e liofilizado, foi realizada a reação de intercalação e esfoliação com a quantidade de reagentes já dobradas, mantendo-se a razão molar hidróxido de tetrabutylamônio/ $\text{H}^+$ -niobato igual a 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0 e seguindo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para as aminas alifáticas.

Os sólidos depositados em cada um dos quatro frascos foram caracterizados por difratometria de raios-X, análise elementar (CHN), TG, espectroscopia vibracional no

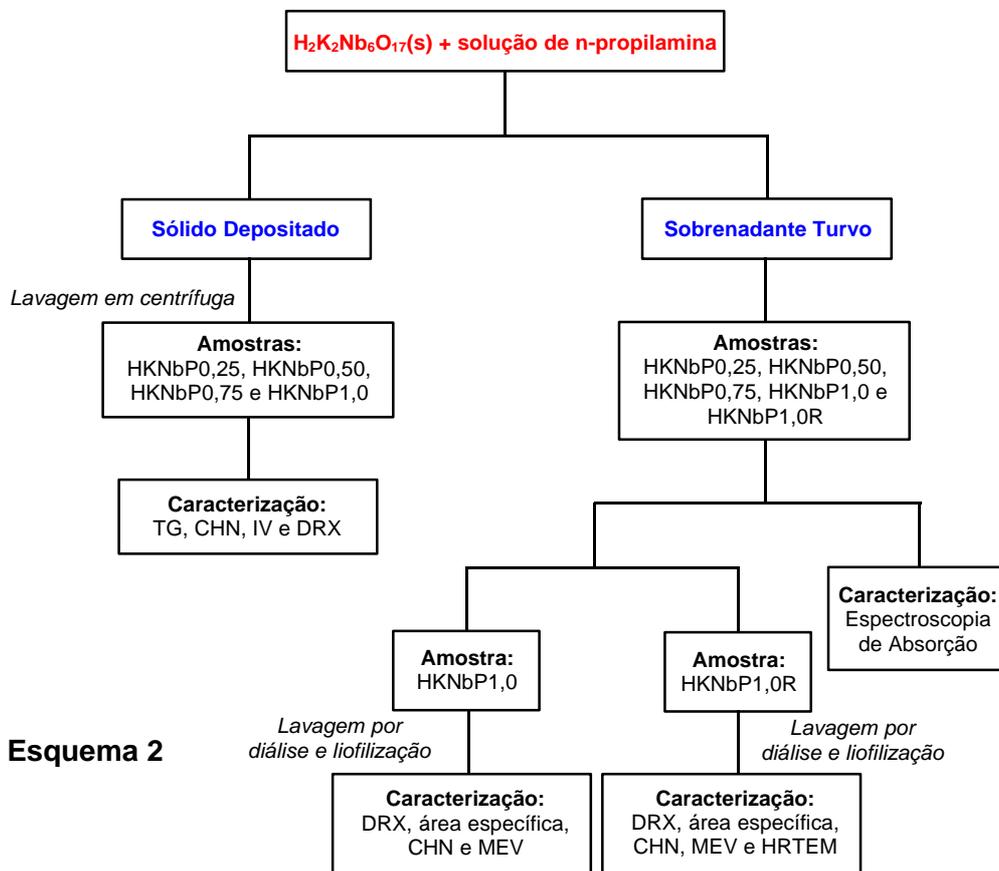
infravermelho e MEV. Os sobrenadantes de cada frasco contendo o material esfoliado foram caracterizados primeiramente por espectroscopia eletrônica de absorção. Com base nesses resultados, fez-se um estudo alterando-se o pH das suspensões para verificar a formação de estruturas tubulares encaracoladas. Da suspensão de partículas esfoliadas, retirou-se, a partir da parte superior do frasco, aproximadamente 95% da suspensão contendo o material esfoliado, pois como a mesma ficou em repouso por aproximadamente 20 dias antes do início do estudo de variação de pH, houve a deposição de sólido no fundo do frasco. Nessa nova fração, alterou-se os valores de pH para aproximadamente 7 e 1 para as razões 1,0 e 0,50, respectivamente, utilizando-se HCl 0,1 mol/L. Para a razão 0,75, que apresentou maior quantidade de material esfoliado, o pH não foi alterado, sendo realizado somente a lavagem da suspensão em membrana de diálise, cuja troca de água foi feita até que o pH da água de lavagem se aproximasse ao pH da água.

Para o isolamento dos sólidos esfoliados das amostras HKNbT0,50 (pH=1) e HKNbT1,0 (pH=7), as suspensões foram divididas em duas partes. Em uma delas, foi efetuada a lavagem com água desionizada e centrifugação. Na outra parte, a lavagem não foi efetuada, removendo-se o solvente com o uso da centrífuga. Somente para a amostra HKNbT0,75 foi feita a liofilização. Os sólidos esfoliados obtidos foram então caracterizados por difratometria de raios-X, análise elementar (CHN), medidas de área superficial, MEV e HRTEM. As amostras do sólido depositado e do material esfoliado serão denominadas HKNbT0,25, HKNbT0,50, HKNbT0,75 e HKNbT1,0 para razão molar TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>-niobato 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0, respectivamente. As amostras cujo pH foi alterado serão denominadas HKNbT0,50 (pH=1) e HKNbT1,0 (pH=7) para razão molar amina/H<sup>+</sup>-niobato 0,50 e 1,0, respectivamente.

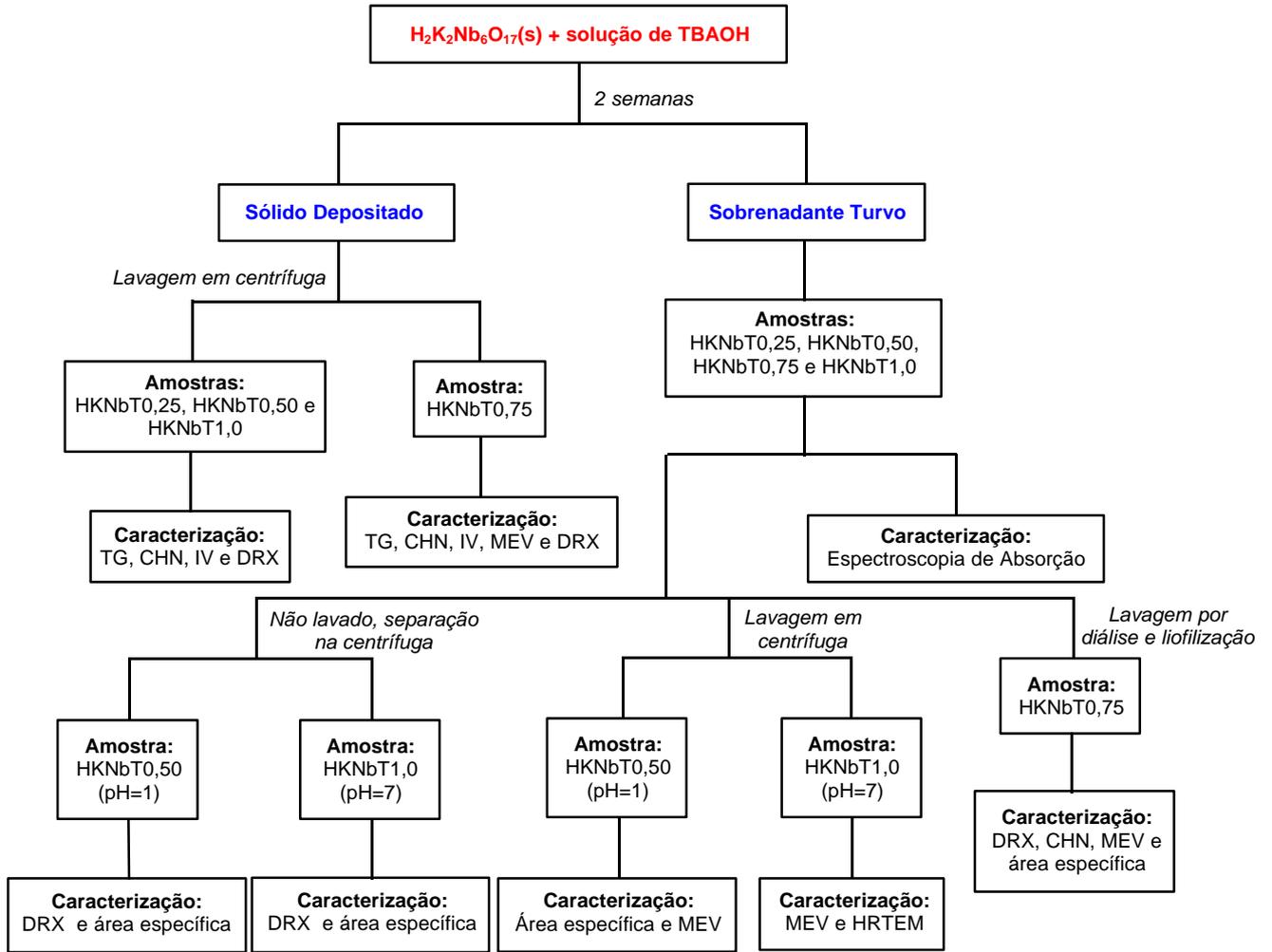
Na sequência são apresentados três esquemas indicando resumidamente as etapas realizadas com os sistemas de hexaniobato com n-hexilamina (Esquema 1), n-propilamina (Esquema 2) e TBAOH (Esquema 3).



Esquema 1



Esquema 2



**Esquema 3**

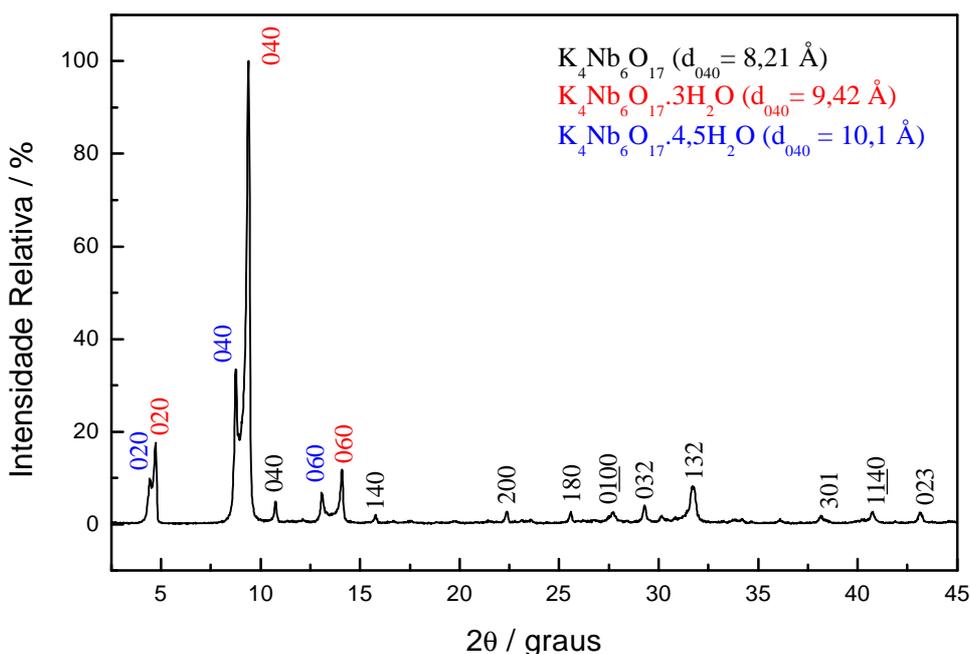
## IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 1) Caracterização do Hexaniobato de Potássio Lamelar e sua Fase Ácida

Como explicado na Parte Experimental, a síntese do  $K_4Nb_6O_{17}$  e sua fase ácida foram realizadas pelo Dr. Marcos Augusto Bizeto<sup>85</sup> e seus resultados obtidos na caracterização dos compostos serão aqui apresentados.

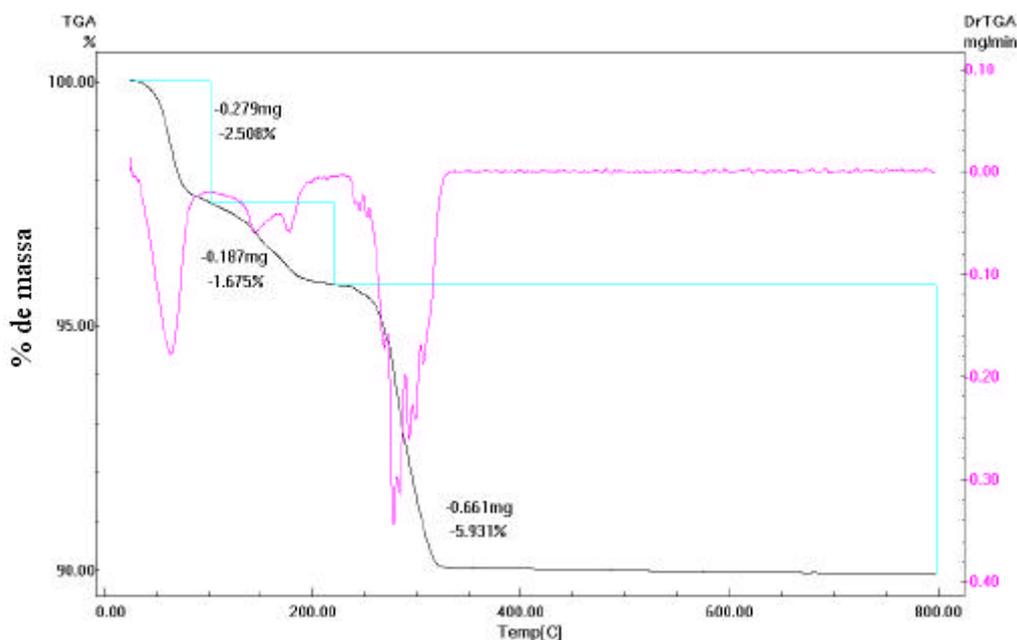
#### 1.1) Hexaniobato Lamelar

Pelos resultados da difratometria de raios-X (Figura 7), observa-se que o  $K_4Nb_6O_{17}$  foi obtido com pureza de fase. Os picos estreitos registrados (característicos de estruturas cristalinas) são atribuídos à fase lamelar e apresentam-se duplicados devido ao composto apresentar lamelas com diferentes graus de hidratação. Estudos realizados por Nassau et al.<sup>10</sup> mostraram a existência de duas fases hidratadas (3 e 4,5 moléculas de água por fórmula), além da fase anidra, sendo a fase com 3 moléculas de água estável a temperaturas inferiores a 65°C e umidade relativa entre 25 e 85% (condições observadas no laboratório). O valor do espaçamento  $d_{040}$  observado pelos pesquisadores para a fase do niobato com três moléculas de água de hidratação (9,48 Å)<sup>10</sup> é compatível ao resultado obtido neste trabalho, ou seja,  $d_{040}$  igual a 9,42 Å.



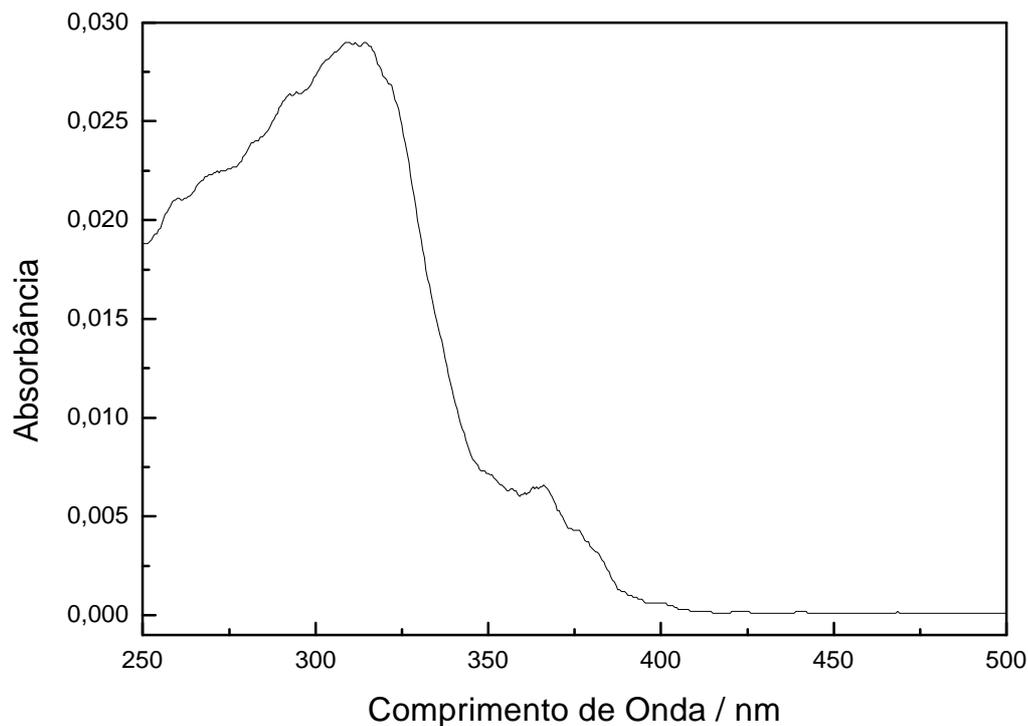
**Figura 7.** Difratograma de raios-X do  $K_4Nb_6O_{17}$ .

A análise da curva termogravimétrica (Figura 8) também indica que o composto se apresenta hidratado. Observa-se três eventos de perda de massa, todos relacionados à liberação de moléculas de água. O primeiro evento, compreendido entre a temperatura ambiente até aproximadamente 100°C, está sendo atribuído a perda de água adsorvida na superfície e o segundo e terceiro eventos na faixa de 100-350°C, está sendo relacionado à perda de moléculas de água intercaladas na região I. Segundo estudos de mecanismos de hidratação em niobatos lamelares ( $A_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $A = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) realizados por Gasperin e Bihan<sup>12</sup>, a região II nunca se encontra hidratada e a perda de água na região I ocorre basicamente em dois eventos (nas condições estudadas pelos autores) para o composto com três moléculas de água de hidratação: primeiro a perda de duas moléculas entre 70-110°C e depois a perda de mais uma molécula entre 180-250°C. Considerando que a perda de massa de água intercalada ocorra na faixa de 80-350°C (Figura 8), chegou-se a fórmula calculada  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Logo, no intervalo de temperatura entre a ambiente e 80°C, a perda de massa de 2,508% corresponde a saída de 1,5 moléculas de água interpartículas; no intervalo 80-220°C, a perda de massa de 1,675% corresponde a aproximadamente 1 molécula de água, sendo o restante da água intercalada (3,5 moléculas) liberado no intervalo 220-350°C. A diferença dos resultados da difratometria de raios-X (3 moléculas de água) e da TG (4,5 moléculas de água) com relação à quantidade de moléculas de água intercaladas pode ser devida às condições em que a amostra ficou exposta durante a análise termogravimétrica.



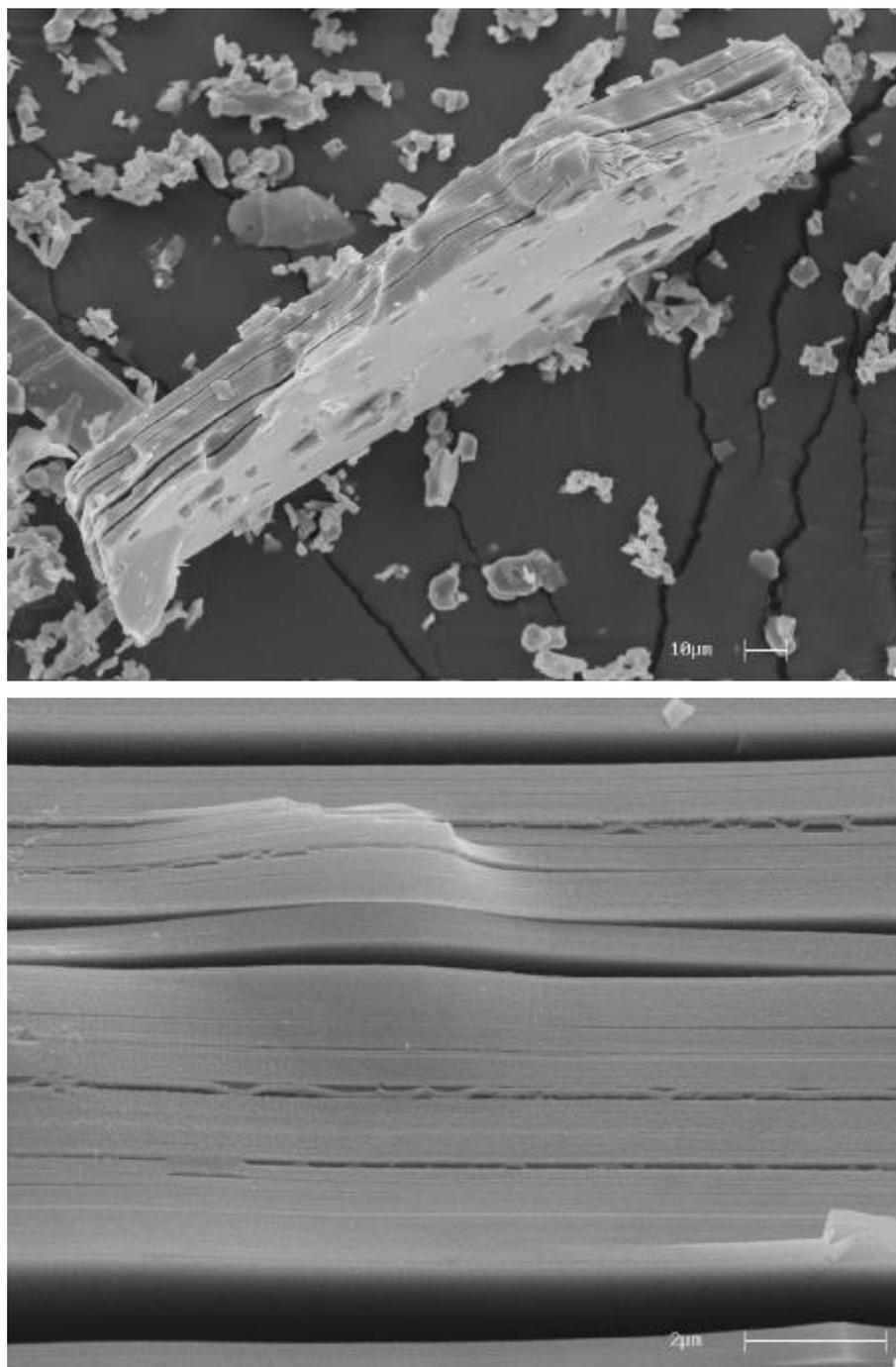
**Figura 8.** Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ .

A Figura 9 mostra o espectro eletrônico de absorção do hexaniobato, que apresenta uma banda intensa com máximo em aproximadamente 310 nm e uma segunda banda menos intensa com máximo em aproximadamente 365 nm. Essas bandas são atribuídas à transição de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Nb(V)^{86}$ .



**Figura 9.** Espectro eletrônico de absorção do  $K_4Nb_6O_{17}$  sólido.

As micrografias de varredura (Figura 10) mostram que o  $K_4Nb_6O_{17}$  apresenta cristais na forma de placas, bem formados, com planos de fratura bem definidos, característicos de um material lamelar.

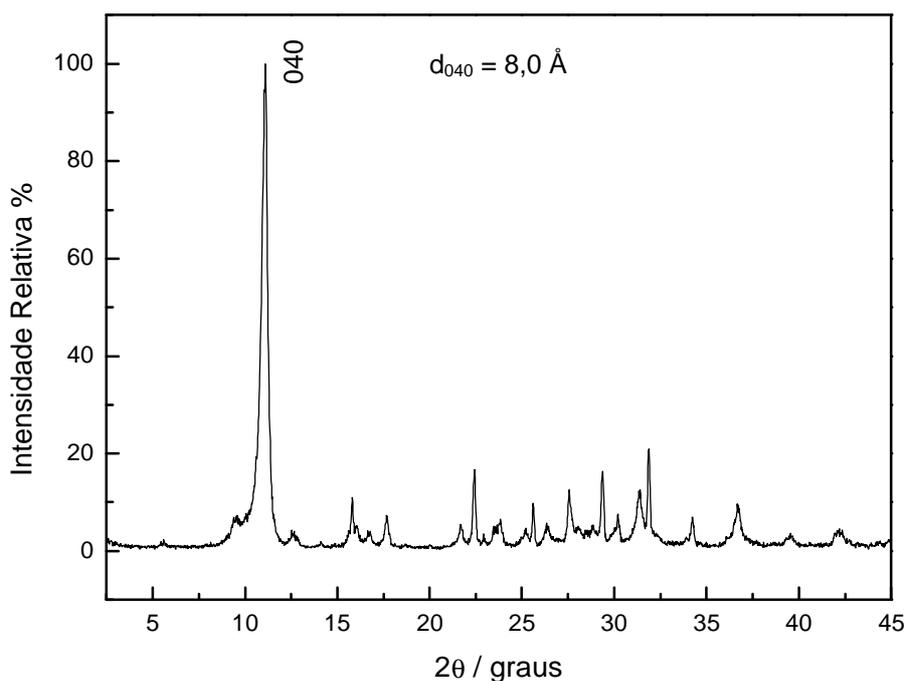


**Figura 10.** Micrografias eletrônicas de varredura do  $K_4Nb_6O_{17}^{85}$ .

### 1.2 ) Fase Ácida do Hexaniobato Lamelar

A Figura 11 mostra o difratograma de raios-X do hexaniobato na forma ácida. Observa-se o desaparecimento do pico 020 e a diminuição do espaçamento interlamelar em

relação à fase potássica ( $d_{040} = 9,42 \text{ \AA}$ ). Segundo Nakato et al.<sup>21</sup>, o desaparecimento do pico 020 é devido ao fato das duas regiões interlamelares se tornarem indistinguíveis com a troca iônica, como ocorre com o  $K_4Nb_6O_{17}$  na fase anidra. No difratograma de raios-X da fase que contém três moléculas de água, o pico (020) aparece com uma baixa intensidade, porque as moléculas de água estariam intercaladas somente na região I. Porém, quando a diferença entre as regiões interlamelares I e II tornam-se grandes, a intensidade do pico (020) será muito maior que a do pico (040). Isso é observado, por exemplo, na intercalação de metilviologênio, apresentando o pico (020) muito intenso, indicando a grande diferença entre as duas regiões interlamelares<sup>21</sup>. Acreditamos que o fato do pico 020 aparecer ou não nos difratogramas de raios-X do hexaniobato ainda carece de mais estudos. Não nos parece plausível afirmar que na fase  $H_2K_2Nb_6O_{17}$ , as regiões I e II são indistinguíveis. Vale ressaltar que nos estudos mais antigos, considerava-se que na troca iônica do  $K^+$  por  $H^+$  se formava o  $H_4Nb_6O_{17}$ . Como será visto adiante, trabalhos mais recentes não consideram que a troca é completa.



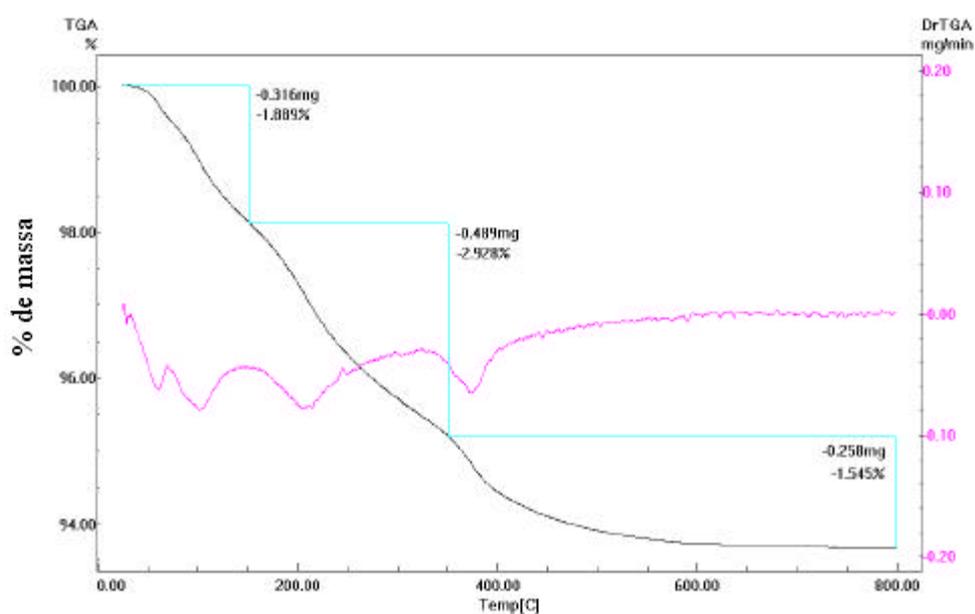
**Figura 11.** Difratograma de raios-X do  $H_2K_2Nb_6O_{17}$ .

As curvas TG e DTG mostradas na Figura 12 indicam que o composto se apresenta hidratado. Observa-se um evento de perda de massa na região entre a temperatura ambiente até aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , que pode ser atribuído à liberação de água adsorvida na superfície. O evento de perda de massa na faixa  $150\text{-}350^\circ\text{C}$  está relacionado a perda de água intercalada (baseado na curva obtida para a fase potássica mostrada na

Figura 8) e o último evento, pode ser devido à perda de água originada da condensação dos grupos OH terminais (prótons interlamelares ligados aos grupos Nb=O terminais). Então, considerando-se que a perda de massa de água intercalada ocorra até 350°C e que acima dessa temperatura ocorre a desidroxilação da matriz, chegou-se à fórmula calculada  $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot 1,5H_2O$ .

Recentemente, Bizeto e Constantino<sup>87</sup> publicaram um estudo sobre o comportamento térmico da fase protônica do hexaniobato lamelar. Foram registrados os difratogramas de raios-X dos sólidos obtidos após aquecimento do  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  a 450, 600 e 1000°C por 4 h. O difratograma de raios-X da amostra aquecida a 450°C mostra que a fase lamelar ainda está presente, mas uma nova fase não identificada começa a se formar. A 600°C, observa-se a presença de três fases: do niobato lamelar e  $H-Nb_2O_5$  (H representa uma das fases polimorfos do  $Nb_2O_5$ ) em menor quantidade, e a nova fase não identificada. Em 1000°C, ocorre um aumento da cristalinidade da amostra, onde os picos intensos podem ser atribuídos à fase não lamelar  $K_2Nb_4O_{11}$  e os picos de menor intensidade ao  $H-Nb_2O_5$ . A equação química que descreve a reação de desidroxilação seguido do colapso da estrutura lamelar é:  $H_2K_2Nb_6O_{17} \rightarrow Nb_2O_5 + K_2Nb_4O_{11} + H_2O$ .

A formação da fase  $K_2Nb_4O_{11}$  durante a decomposição térmica do  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  é mais um indício de que a troca de  $K^+$  por  $H^+$  só ocorre na região I. No estudo<sup>87</sup> também é mostrado, através da análise dos difratogramas de raios-X do hexaniobato potássico e protônico, que a troca por prótons só ocorre na região I, produzindo um material interestratificado com fórmula  $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot H_2O$ , no qual uma região lamelar é ocupada por íons  $H_3O^+$  (região I) e a outra, somente por íons  $K^+$  (região II).



**Figura 12.** Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do  $H_2K_2Nb_6O_{17}$ .

## 2) *Esfoliação do Hexaniobato Lamelar*

Como já explicado na Parte Experimental, após a agitação da solução aquosa contendo o hexaniobato lamelar e a amina, foi feita a separação de duas frações: uma formada pelo sólido depositado e a outra pela suspensão de partículas esfoliadas. Realizou-se, então, a caracterização do sólido depositado de cada agente esfoliante estudado, assim como da suspensão de partículas esfoliadas e do sólido esfoliado, ambos aqui denominados como *sistemas esfoliados*.

### 2.1) Caracterização dos Sólidos Depositados

#### 2.1.1) Análises Elementar e Termogravimétrica

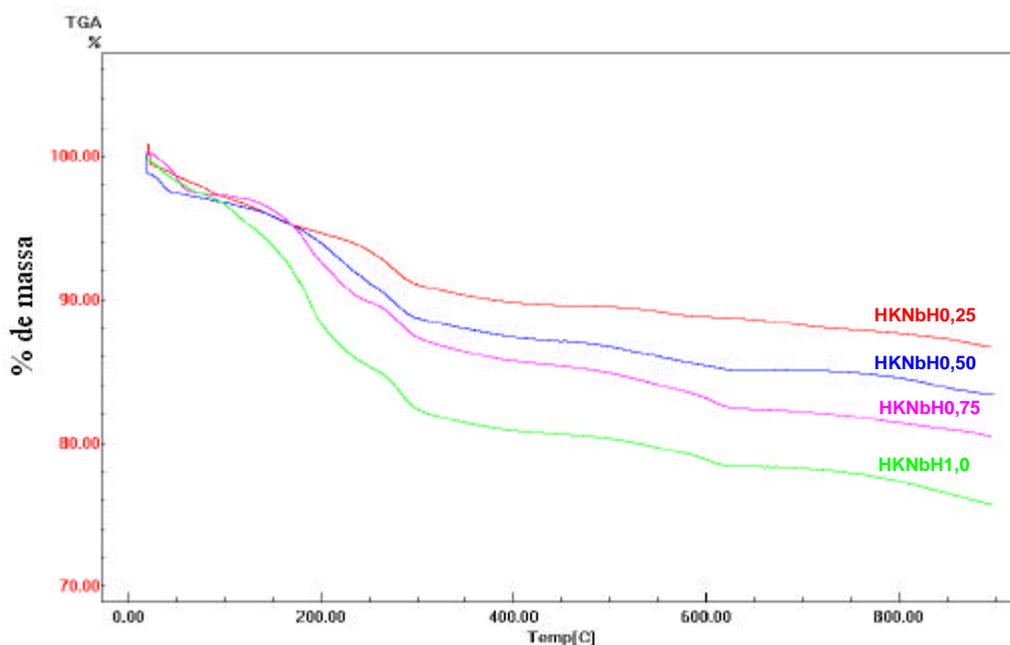
##### A) *n-Hexilamina*

Os dados das análises elementar e termogravimétrica das quatro amostras depositadas estão de acordo com a fórmula geral  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_x\text{H}_{2-x}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  onde  $x$  é aproximadamente 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 respectivamente para os sólidos depositados das soluções de *n*-hexilamina com razão molar amina/  $\text{H}^+$ -niobato igual a 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0 (vide Tabela 4).

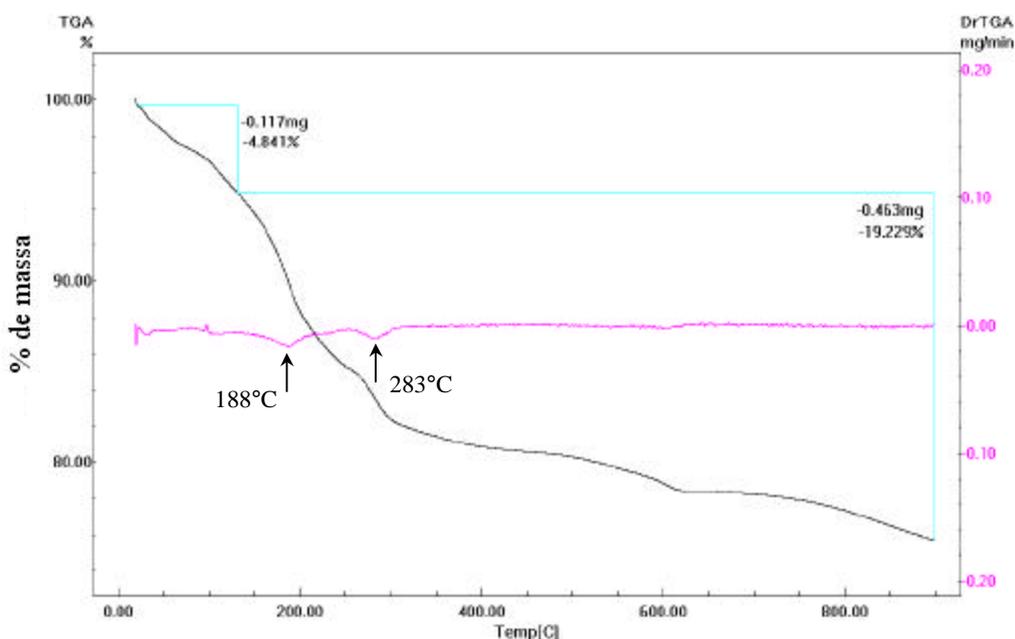
As curvas TG dos sólidos depositados mostradas nas Figuras 13 e 14 indicam um evento de perda de massa na região compreendida entre a ambiente até aproximadamente 130°C, que está sendo atribuído à liberação de moléculas de água intercaladas e também adsorvidas na superfície externa das partículas. O evento de perda de massa na faixa de 130-900°C está relacionado à perda de amina intercalada, sendo que nessa faixa também ocorre a desidroxilação da matriz, assim como um evento pouco pronunciado de perda de massa em aproximadamente 600°C. Nota-se que em altas temperaturas não foi observado um patamar no perfil das curvas, sugerindo que o material ainda perde massa acima de 900°C. O fato da perda de amina ocorrer em regiões tão distintas (aproximadamente 200°C e 600°C) pode indicar que há sítios com força ácida muito diferentes no niobato. Esse resultado é muito semelhante ao observado para o sólido depositado do  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  intercalado com *n*-butilamina<sup>85</sup>.

**Tabela 4.** Dados das análises elementar e termogravimétrica dos sólidos depositados com n-hexilamina.

Fórmula Proposta	Calculado				Experimental			
	%C	%H	%N	%H <sub>2</sub> O	%C	%H	%N	%H <sub>2</sub> O
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_{0,6}\text{H}_{1,4}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ HKNbH0,25	4,35	1,38	0,85	2,35	4,05	1,26	0,83	3,44
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_{1,1}\text{H}_{0,9}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ HKNbH0,50	7,55	2,08	1,47	2,75	7,92	1,94	1,56	2,79
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ HKNbH0,75	9,80	2,66	1,90	3,76	9,70	2,37	1,94	3,49
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ HKNbH1,0	12,4	3,28	2,40	4,64	13,1	3,00	2,55	4,84



**Figura 13.** Curvas TG dos sólidos depositados em suspensão com n-hexilamina.



**Figura 14.** Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do sólido depositado HKNbH1,0.

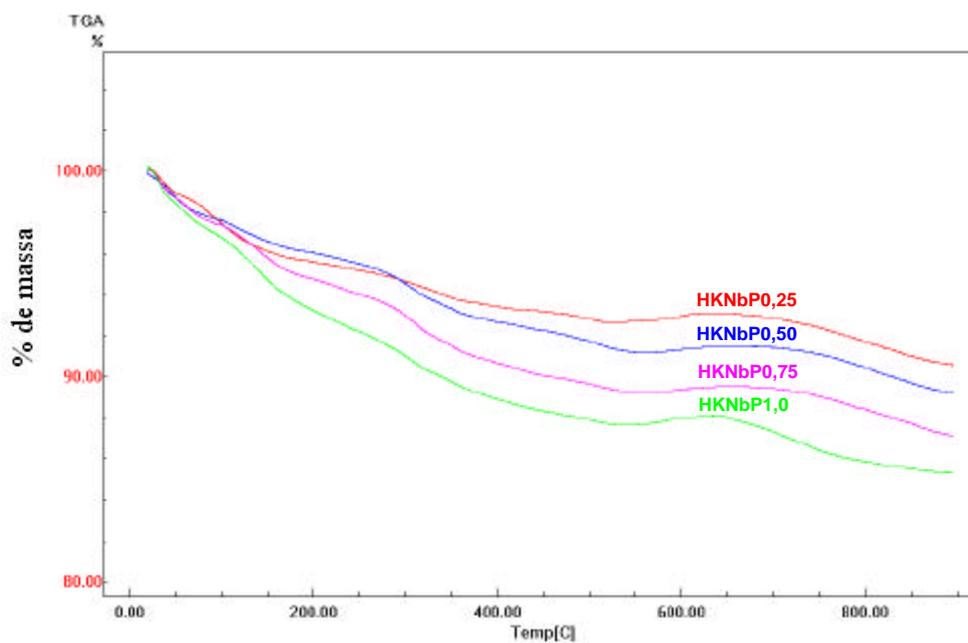
### B) *n*-Propilamina

Do mesmo modo que no caso da *n*-hexilamina, os dados das análises elementar e termogravimétrica das quatro amostras depositadas com *n*-propilamina (Tabela 5) estão de acordo com a fórmula geral proposta  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_x\text{H}_{2-x}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  onde  $x$  é aproximadamente 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 respectivamente para os sólidos depositados das suspensões com razão molar *n*-propilamina/ $\text{H}^+$ -niobato igual a 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0.

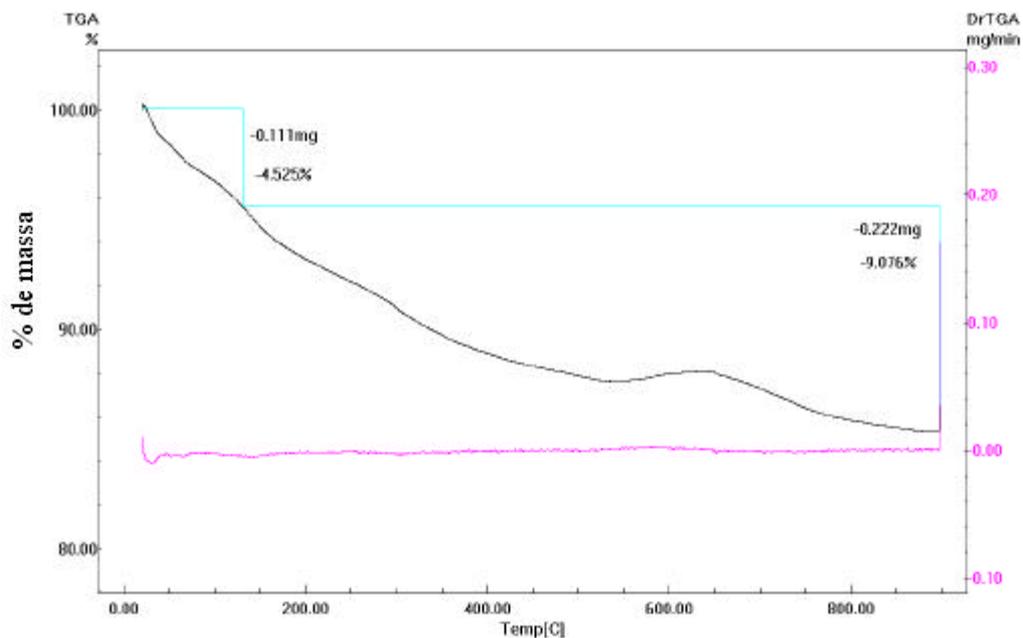
A análise das curvas (Figura 15) mostra a presença de um evento de perda de massa na região compreendida entre a ambiente até aproximadamente 130°C, que está sendo atribuído à perda de moléculas de água intercaladas e também adsorvidas na superfície das partículas. O evento de perda de massa na faixa 130-900°C está relacionado à perda de amina intercalada e à desidroxilação da matriz, observando-se também um evento pouco pronunciado de perda de massa em aproximadamente 600°C. Do mesmo modo que a *n*-hexilamina, nota-se um aparente ganho de massa em torno de 600°C que pode ser devido à formação de  $-\text{NO}_x$  a partir de  $-\text{NH}_2$ .

**Tabela 5.** Dados das análises elementar e termogravimétrica dos sólidos depositados com n-propilamina.

Fórmula Proposta	Calculado				Experimental			
	%C	%H	%N	%H <sub>2</sub> O	%C	%H	%N	%H <sub>2</sub> O
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{0,6}\text{H}_{1,4}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$ HKNbP0,25	2,20	1,17	0,86	3,67	2,24	1,12	0,67	3,61
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{1,1}\text{H}_{0,9}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ HKNbP0,50	3,94	1,53	1,53	3,05	4,13	1,82	1,58	3,04
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ HKNbP0,75	5,18	1,98	2,01	4,32	5,02	1,98	1,75	3,61
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{1,7}\text{H}_{0,3}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ HKNbP1,0	5,80	2,15	2,25	4,43	5,75	2,16	2,02	4,53



**Figura 15.** Curvas TG dos sólidos depositados em suspensão com n-propilamina.



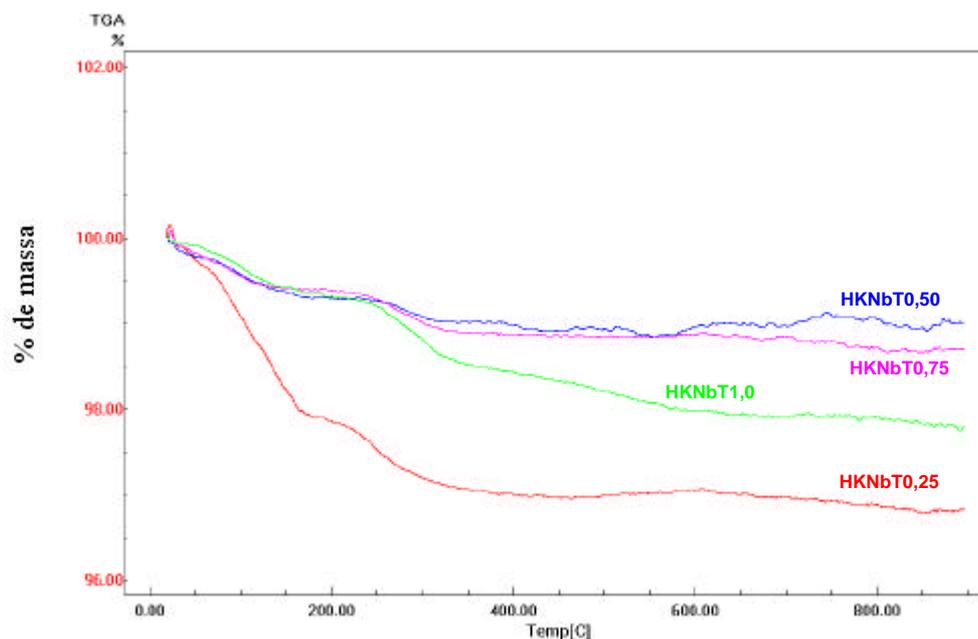
**Figura 16.** Curvas TG (linha vermelha) e DTG (linha rosa) do sólido depositado HKNbP1,0.

### C) Hidróxido de tetrabutilamônio

Os resultados das análises elementar e termogravimétrica (Tabela 6 e Figura 17) mostram que a intercalação do TBA<sup>+</sup> no H<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> não ocorre nas condições experimentais empregadas neste trabalho. O fato do material depositado não sofrer intercalação sugere que o mecanismo de esfoliação é diferente daquele observado para as aminas alifáticas. Como não ocorreu intercalação, as amostras devem apresentar a fórmula H<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.xH<sub>2</sub>O, que concorda com os resultados da TG, onde os eventos aparecem nas mesmas regiões que o hexaniobato protonado, porém variando no conteúdo de água. Observa-se que a amostra HKNbT0,25 apresenta maior quantidade de água.

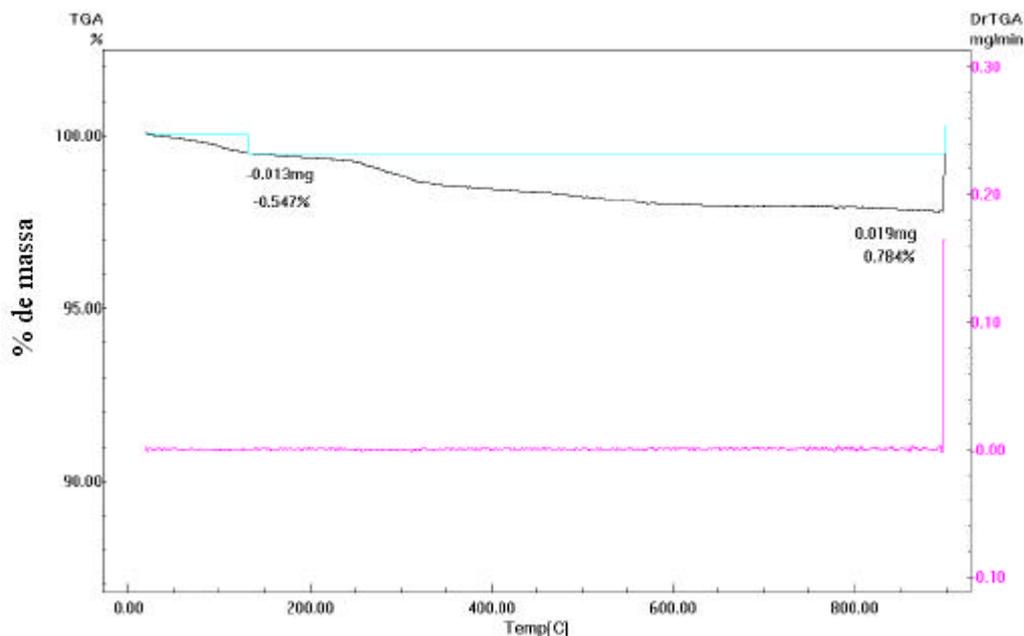
**Tabela 6.** Dados de análise elementar dos sólidos depositados colocados em contato com solução de TBAOH.

Amostra	%C	%H	%N
HKNbT0,25	0,24	0,19	0,02
HKNbT0,50	0,34	0,07	0
HKNbT0,75	0,39	0,15	0,02
HKNbT1,0	0,88	0,13	0,05



**Figura 17.** Curvas TG dos sólidos depositados colocados em contato com solução de TBAOH.

Analisando a Figura 18, observa-se a presença de um evento de perda de massa na região compreendida entre a temperatura ambiente até aproximadamente 100°C, que está sendo atribuído à liberação de moléculas de água intercaladas e adsorvidas na superfície das partículas. O evento de perda de massa na faixa de 100-350°C, deve estar relacionado com a decomposição de pequena fração de  $TBA^+$  (~0,8%) na amostra HKNbT1,0, que possa estar nas superfícies externas do niobato, e à desidroxilação da matriz.



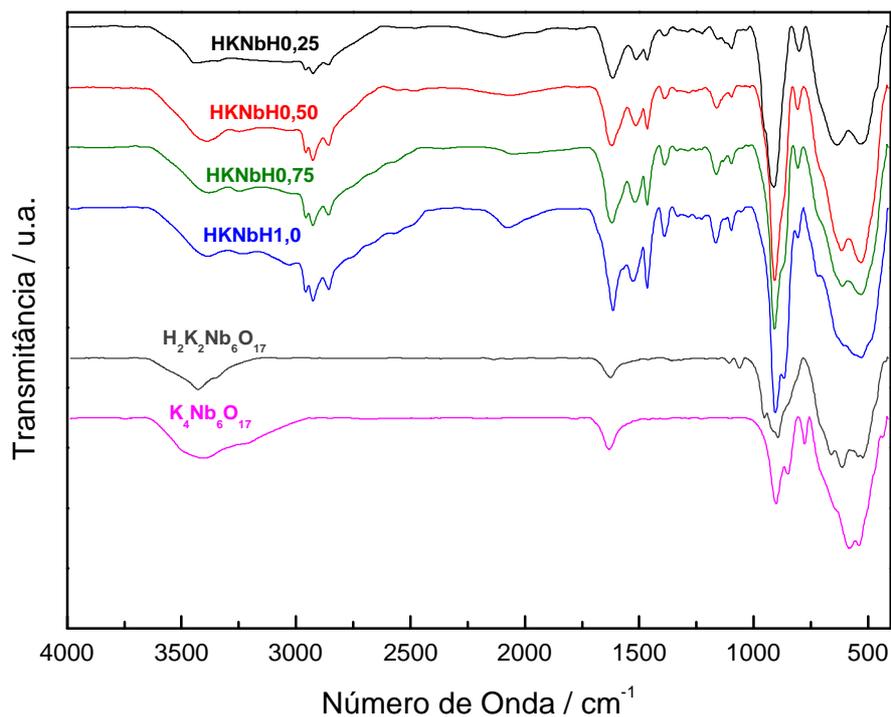
**Figura 18.** Curvas TG (linha preta) e DTG (linha rosa) do sólido depositado HKNbT1,0.

### 2.1.2) Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

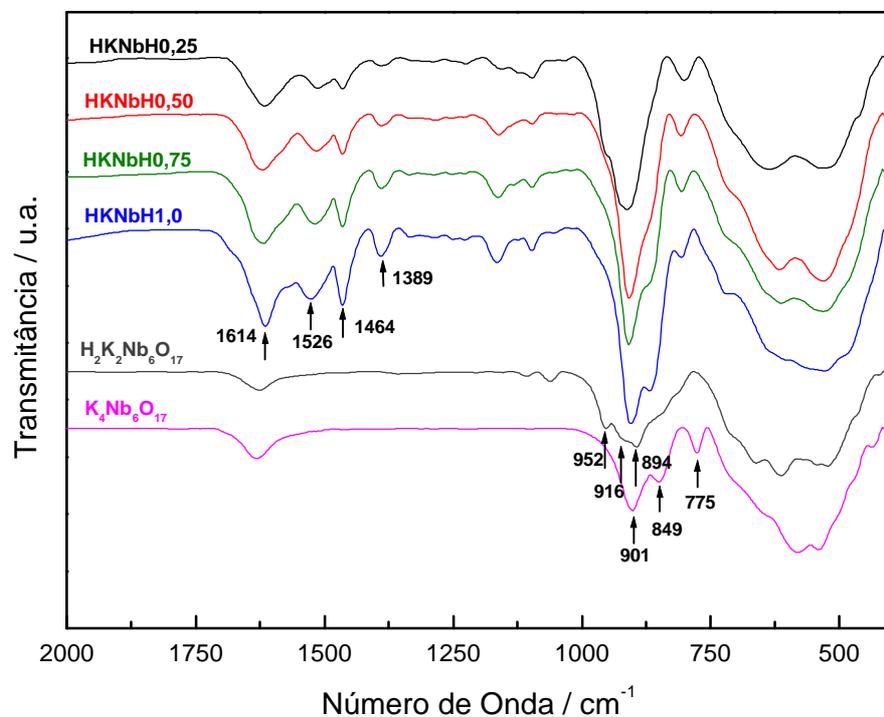
#### A) *n*-Hexilamina

Os espectros vibracionais no infravermelho (Figuras 19 e 20) dos sólidos depositados mostram bandas de absorção atribuídas à amina e à estrutura inorgânica formada por unidades  $[\text{NbO}_6]$ , conforme atribuição mostrada na Tabela 7.

Através da Figura 20, nota-se que na banda de absorção em aproximadamente  $910\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento  $\text{Nb}=\text{O}$ , ocorre um aumento gradual de um ombro em aproximadamente  $860\text{ cm}^{-1}$ , que provavelmente está relacionado com o aumento da quantidade de amina intercalada no sólido. Observa-se também que houve um aumento nas intensidades das bandas atribuídas à amina com o aumento da concentração, mais precisamente para os modos:  $\nu_{\text{ass}}\text{CH}_2$  ( $2926\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$  ( $2853\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$  do grupo  $(\text{R})\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  ( $1475\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{s}}\text{N-H}$  ( $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ ), com pequenos deslocamentos significativos. Na região do modo  $\delta_{\text{s}}\text{N-H}$ , também ocorre a absorção de água no IV (cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 19.** Espectros vibracionais no infravermelho do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, sua forma protonada e dos sólidos depositados contendo n-hexilamina.



**Figura 20.** Espectros vibracionais no infravermelho do K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, sua forma protonada e dos sólidos depositados contendo n-hexilamina (escala: 2000-400 cm<sup>-1</sup>).

**Tabela 7.** Dados de espectroscopia vibracional no IV dos sólidos depositados em suspensão com n-hexilamina<sup>15,88</sup>.

	$\nu_{\text{ass}} \text{ N-H}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (f)	$\nu_{\text{s}} \text{ N-H}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (f)	$\nu_{\text{ass}} \text{ CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (F)	$\nu_{\text{s}} \text{ CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (F)	$\delta_{\text{s}} \text{ N-H}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (M/F)	$\delta \text{ CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (M)	$\nu \text{ CN}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (M/f)	$\text{Nb=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (F)
<b>HKNbH0,25</b>	3438	3340	2926	2859	1616	1465	1097	912
<b>HKNbH0,50</b>	3390	3249	2927	2859	1620	1465	1097	908
<b>HKNbH0,75</b>	3380	3248	2927	2858	1619	1465	1097	909
<b>HKNbH1,0</b>	3384	3230	2926	2857	1615	1465	1097	906

(Intensidade das bandas: F, M e f indicam forte, média e fraca, respectivamente).

As bandas observadas na região de 700-500  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos octaedros levemente distorcidos<sup>15</sup> (distorção da ligação Nb-O no interior da estrutura lamelar), como mencionado anteriormente.

Observa-se na forma protonada do hexaniobato lamelar, uma banda em 952  $\text{cm}^{-1}$  com pequena intensidade, cuja provável atribuição seja para o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Segundo artigos publicados<sup>89,90,91</sup>, esse íon pode apresentar uma banda na região de 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação axial  $\nu_2$ , sendo possível seu deslocamento para regiões de menor frequência em virtude ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio.

### B) n- Propilamina

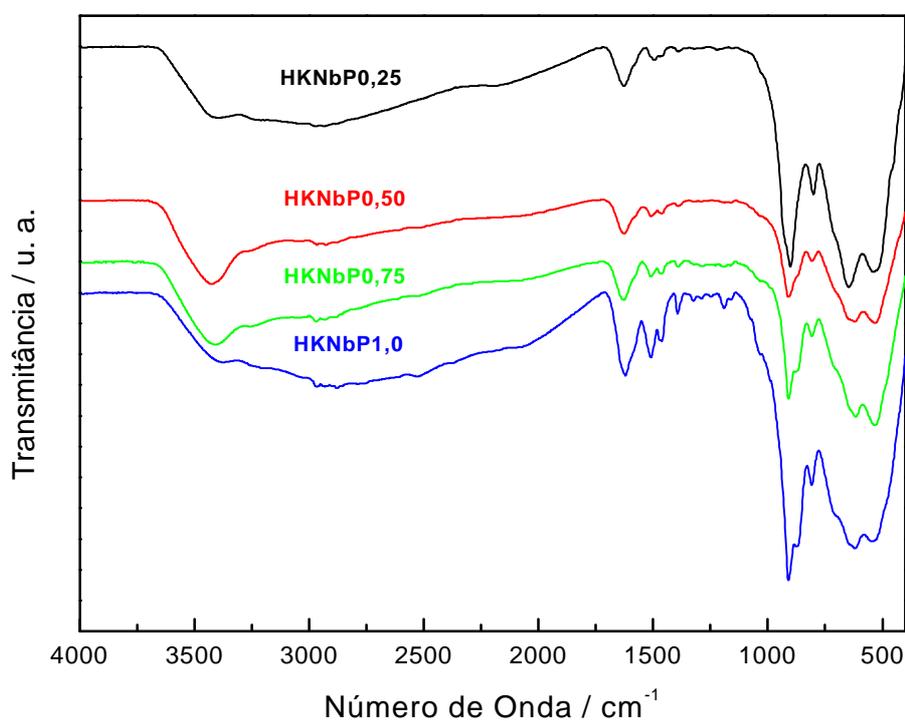
Os espectros vibracionais no infravermelho (Figuras 21 e 22) dos sólidos depositados mostram bandas de absorção atribuídas à amina e à estrutura inorgânica formada por unidades  $[\text{NbO}_6]$ .

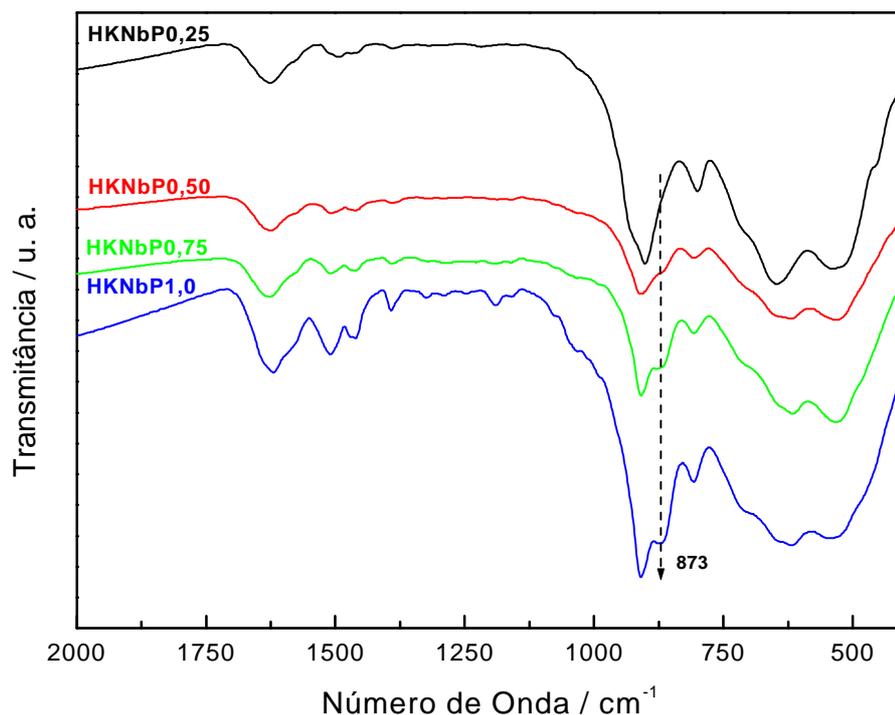
Com os dados da Tabela 8, nota-se que somente a amostra HKNbP1,0 apresentou a maior parte das bandas de absorção esperadas, provavelmente devido ao efeito de concentração de amina. Os sólidos depositados das amostras intercaladas com n-propilamina mostram bandas da amina menos intensas e menos pronunciadas, quando comparadas aos sólidos depositados intercalados com n-hexilamina.

**Tabela 8.** Dados de espectroscopia vibracional no IV dos sólidos depositados em suspensão com n-propilamina<sup>15,88</sup>.

	$\nu_{\text{ass}} \text{N-H}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (f)	$\nu_{\text{ass}} \text{CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (F)	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (F)	$\delta_{\text{s}} \text{N-H}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (M/F)	$\delta \text{CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (M)	$\text{Nb=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (F)
<b>HKNbP0,25</b>	3397	-----	-----	1627	1492	901
<b>HKNbP0,50</b>	3423	2926	-----	1625	1461	910
<b>HKNbP0,75</b>	3412	2969	-----	1628	1461	909
<b>HKNbP1,0</b>	3376	2933	2878	1621	1469	909

(Intensidade das bandas: F, M e f indicam forte, média e fraca, respectivamente).

**Figura 21.** Espectros vibracionais no infravermelho dos sólidos depositados contendo n-propilamina.



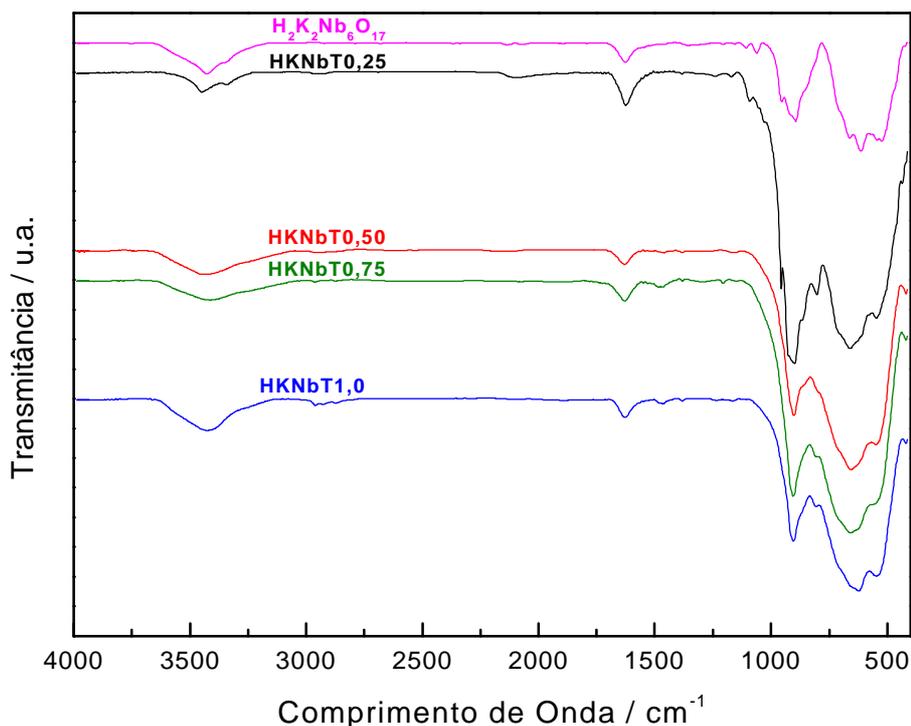
**Figura 22.** Espectros vibracionais no infravermelho dos sólidos depositados contendo n-propilamina (escala: 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Através da Figura 22, como nas amostras contendo n-hexilamina, observa-se que na banda em aproximadamente  $910 \text{ cm}^{-1}$ , referente às grandes distorções das unidades  $[\text{NbO}_6]^{15}$ , ocorre um aumento gradual de um ombro em aproximadamente  $873 \text{ cm}^{-1}$ , que provavelmente está relacionado com o aumento da quantidade de amina intercalada no sólido. Observa-se também que houve um aumento na intensidade das bandas atribuídas à amina com o aumento da concentração, mais precisamente para os modos  $\delta_s \text{ N-H}$  ( $1650\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{ass}} \text{ CH}_2$  ( $2926 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_s \text{ CH}_2$  ( $2853 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\delta \text{ CH}_2$  do grupo  $(\text{R})\text{-CH}_2\text{-(NH}_2)$  ( $1475\text{-}1445 \text{ cm}^{-1}$ ). Para o estiramento  $\nu_{\text{ass}} \text{ N-H}$ , em aproximadamente  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , ocorreu um aumento da intensidade à medida que aumentou a razão amina /H<sup>+</sup>-niobato de 0,25 para 0,75.

### C) Hidróxido de tetrabutilamônio

Os espectros vibracionais no infravermelho dos sólidos depositados (Figura 23) apresentam algumas bandas características de estiramento OH da água (em

aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$ <sup>88</sup> e da estrutura inorgânica formada por unidades  $[\text{NbO}_6]$  (em aproximadamente  $900\text{ cm}^{-1}$ )<sup>15</sup>. A ausência de bandas referentes à amina está relacionada com a não intercalação de  $\text{TBA}^+$  no niobato. Observa-se que os espectros são muito semelhantes ao hexaniobato protonado  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , o que contribui para a proposta de que não ocorre a intercalação do íon orgânico nos sólidos depositados.



**Figura 23.** Espectros vibracionais no infravermelho do  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  e dos sólidos depositados colocados em contato com solução de TBAOH.

### 2.1.3) Espectroscopia Vibracional Raman

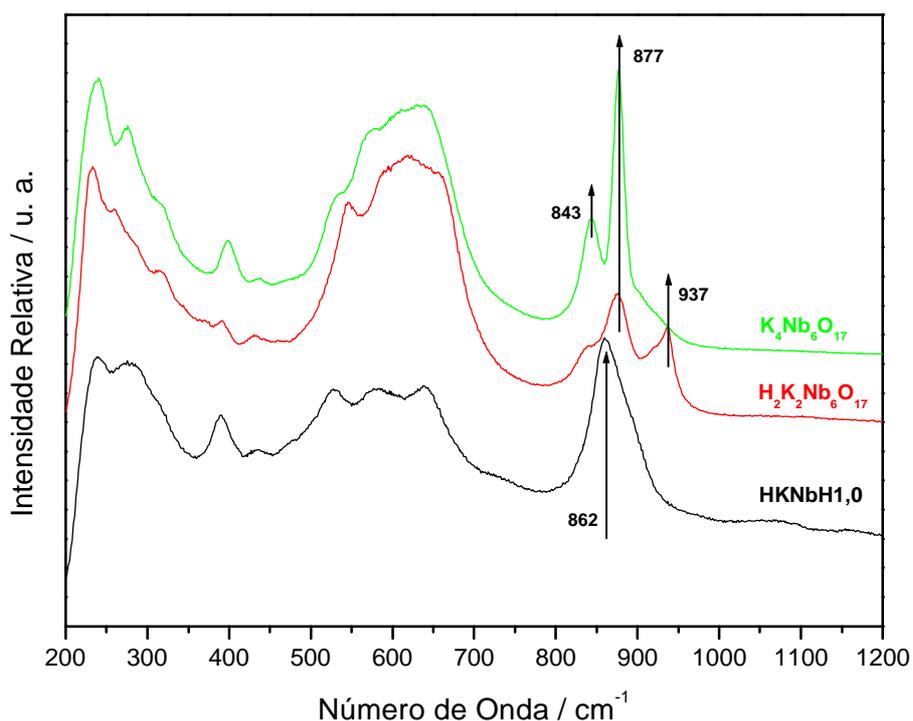
#### A) *n*-Hexilamina

O espectro Raman foi registrado somente para o  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , sua forma protonada e para a amostra HKNbH1,0 (Figura 24). Assim como a espectroscopia vibracional no IV, essa técnica é muito sensível a modificações estruturais e ordens de ligações. Uma das vantagens do uso da espectroscopia Raman em relação ao IV para as amostras estudadas, é que as bandas relacionadas às moléculas de água são muito fracas, não interferindo na

análise dos espectros. Uma alta ordem de ligação corresponde a uma distância de ligação curta e as bandas Raman se deslocam para as regiões de maior frequência (maior energia). Da mesma forma, uma baixa ordem de ligação corresponde a uma distância de ligação longa e as bandas Raman se deslocam para as regiões de menor frequência (menor energia). Segundo a literatura<sup>15</sup>, niobatos lamelares apresentam octaedros com baixo grau de distorção que absorvem na região de 500-700  $\text{cm}^{-1}$ , e com alto grau de distorção que absorvem na região de 850-1000  $\text{cm}^{-1}$ . A região compreendida entre 200-300  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às bandas referentes à deformação angular das ligações Nb-O-Nb.

Na região de 850-1000  $\text{cm}^{-1}$ , referente à absorção da ligação curta Nb-O direcionada para o interior das lamelas<sup>15</sup>, observa-se o surgimento de uma banda em aproximadamente 937  $\text{cm}^{-1}$  na amostra  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . Esse resultado, obtido também por Kudo e Sakata<sup>38</sup>, é totalmente o inverso do esperado, uma vez que a ordem da ligação Nb=O deveria decrescer devido à interação com íons hidrogênio (proveniente da troca com o íon potássio). Assim a banda Raman atribuída ao estiramento Nb=O deveria se deslocar para região de baixa frequência (menor energia). Porém esse deslocamento não foi observado e, por enquanto, uma interpretação para isso não foi encontrada. Alguns artigos relacionados ao estudo de espectroscopia Raman e infravermelho de prótons de alguns ácidos no estado sólido e em solução aquosa<sup>89,90,91</sup>, mostram que o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  pode apresentar uma banda em aproximadamente 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ocorrer uma diminuição da frequência de absorção devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio. Dessa forma, a banda em 937  $\text{cm}^{-1}$  pode ser devida ao íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  presente no interior das lamelas e não à estrutura octaédrica altamente distorcida, uma vez que essa banda está presente somente na amostra que contém próton. As amostras  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e HKNbH1,0 (ou seja, saturada com amina) não apresentam absorção em 937  $\text{cm}^{-1}$ .

Na intercalação da amina com troca total de prótons (amostra HKNbH1,0), ocorreu o aumento da intensidade da banda em aproximadamente 860  $\text{cm}^{-1}$ . No momento, não se tem também uma atribuição para essa banda, mas pode ser devida à ligação Nb=O direcionada para o interior da lamela em interação com a espécie intercalada. A ligação de hidrogênio Nb=O $\cdots$ H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-R poderia diminuir a ordem da ligação metal-oxigênio. Na literatura, nada consta até o momento sobre o estudo de espectros vibracionais Raman ou de IV de aminas intercaladas em niobatos.



**Figura 24.** Espectros vibracionais Raman do  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  e do sólido depositado HKNbH1,0.

#### 2.1.4) Difratometria de raios-X

##### A) *n*- Hexilamina

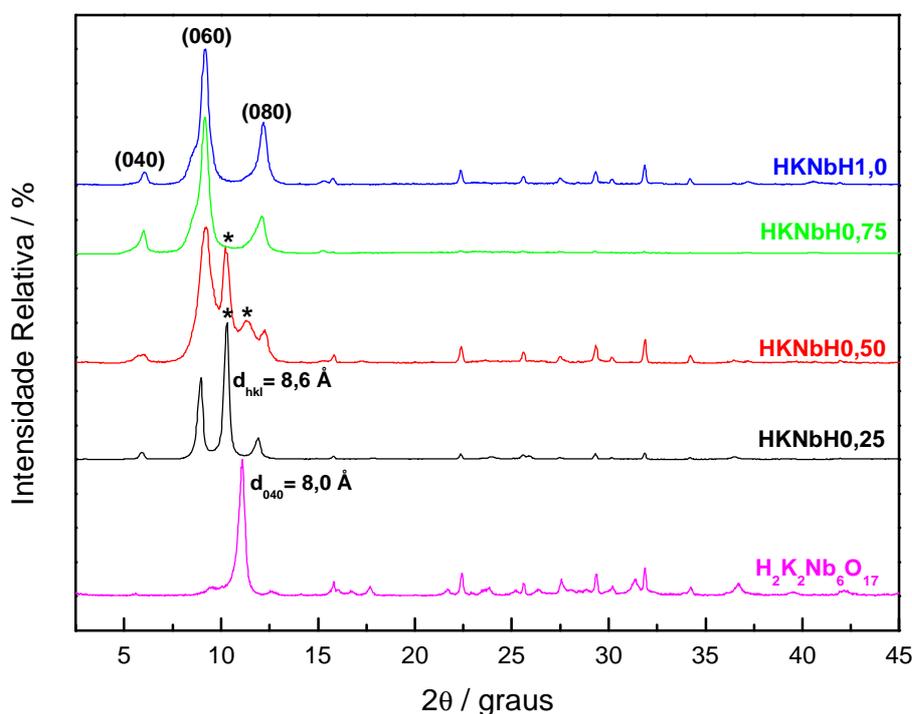
A Figura 25 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para o  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  e amostras HKNbH0,25, HKNbH0,50, HKNbH0,75 e HKNbH1,0. Como já mencionado anteriormente, quando o  $K^+$  interlamelar é trocado por  $H^+$  ocorre o desaparecimento do pico 020, assim como a diminuição do espaçamento interlamelar em relação à fase potássica.

No difratograma de raios-X do sólido depositado de composição  $[CH_3(CH_2)_5NH_3]_2K_2Nb_6O_{17} \cdot 3,2H_2O$  (amostra HKNbH1,0), observa-se a presença de uma fase com a série de picos (0k0) correspondendo às distâncias interplanares 14,6 Å (040), 9,60 Å (060) e 7,26 Å (080). Logo, o valor do parâmetro b da célula unitária é 58,4 Å. Segundo a fórmula  $d = [(n-1) \cdot 1,26 + 1,25 + 1,50 + 2,00] \text{ Å}$  ( $n$  = número de átomos de C) que permite estimar o tamanho de monoalquilaminas primárias<sup>92</sup>, o comprimento da molécula de n-

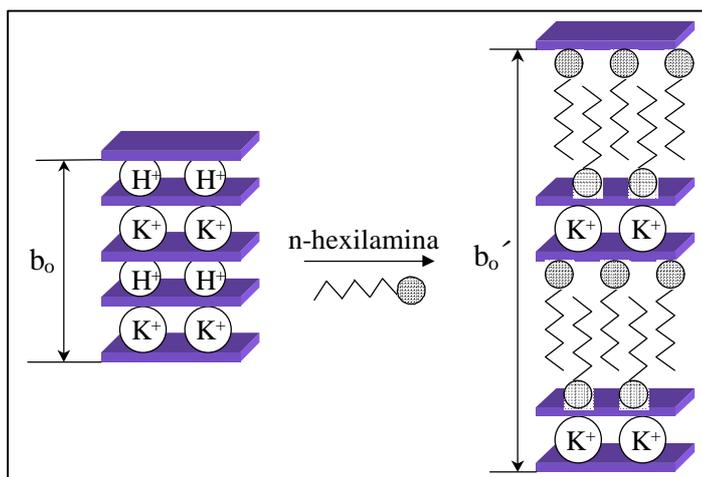
hexilamina é 11 Å. O aumento do espaçamento basal (referente ao parâmetro b da célula unitária) com a intercalação da n-hexilamina foi de 26,4 Å comparado à célula unitária da fase ácida do hexaniobato ( $b = 32,0$  Å). Considerando que a intercalação da n-hexilamina só ocorreu na região I, e que em cada célula unitária há duas regiões I, o aumento em cada uma das regiões foi de aproximadamente 13,2 Å, que comparado ao comprimento calculado da amina, permite propor que os íons hexilamônio estão em um arranjo de uma monocamada perpendicular em relação às lamelas do niobato.

Para as amostras HKNbH0,25 e HKNbH0,50 (não saturadas com a n-hexilamina), os difratogramas mostram, além dos picos acima mencionados, picos que podem ser atribuídos à fase ácida  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  com alto grau de hidratação ou a uma fase com a amina intercalada paralelamente às lamelas.

Diante dos resultados obtidos na caracterização dos sólidos depositados com n-hexilamina, propôs-se uma representação para o arranjo da n-hexilamina (amostra HKNbH1,0) no hexaniobato (Figura 26).



**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).



**Figura 26.** Representação esquemática proposta para o arranjo da n-hexilamina na região interlamelar do hexaniobato.

Na literatura existem somente dois artigos que reportam a intercalação de n-hexilamina no hexaniobato<sup>18,20</sup>. Um deles<sup>20</sup> foi realizado no início dos estudos de intercalação em niobatos e trata da troca do potássio presente na região interlamelar por íons alquilamônio e trimetilamônio com cadeias variando de quatro a dezoito átomos de carbono (citado na Introdução). Porém, diferente do procedimento experimental realizado neste trabalho, a reação foi efetuada utilizando um excesso do alquilamônio (8 vezes maior em relação ao niobato), a 65-100°C em ampolas seladas por 8 semanas, com troca do sobrenadante líquido por nova solução de alquilamônio após 4 semanas. Os resultados mostraram que os íons potássio não são totalmente substituídos pelos cátions orgânicos, sendo que ocorre 50% de troca com os alquilamônios com 4 a 10 átomos de carbono (intercalação somente na região I). O aumento do espaçamento basal para o íon hexilamônio foi de aproximadamente 21 Å ( $d_{040} = 13,3$  Å), com formação de uma monocamada entre as lamelas do niobato, em um arranjo de estruturas “gauche-blocks”, isto é, a forma estirada da cadeia em trans com desvios característicos.

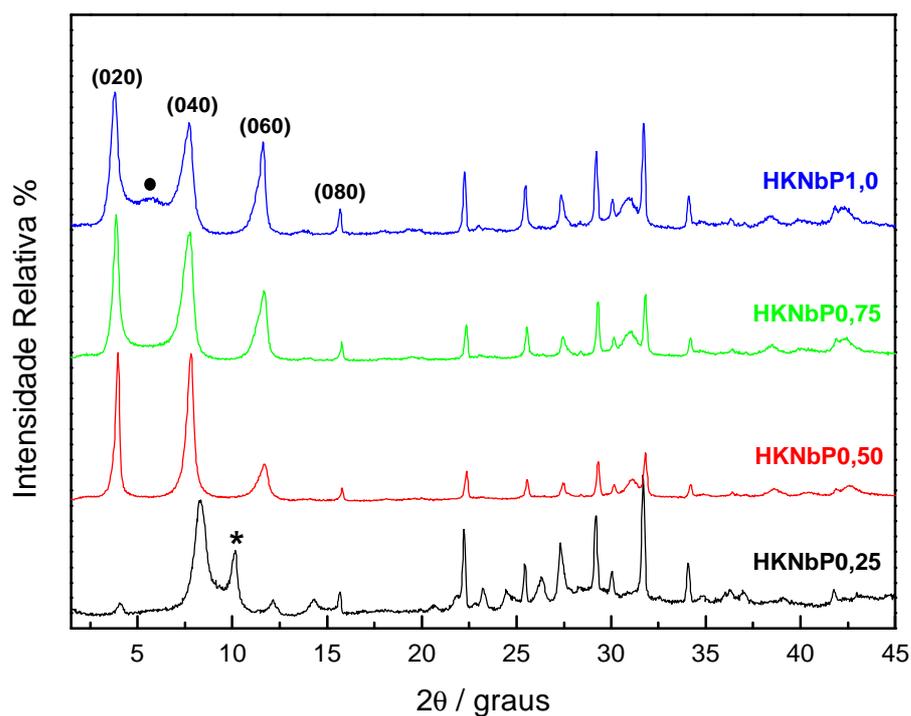
O outro artigo<sup>18</sup> cita a intercalação do íon hexilamônio para posterior troca iônica com um íon complexo metálico tris(2,2'-bipiridil). Nesse caso, o procedimento experimental utilizado foi semelhante ao do artigo acima mencionado, porém a temperatura da reação foi de 60°C por três semanas para a intercalação do íon hexilamônio nas regiões I e II, sendo que para que a intercalação da amina ocorra somente na região I, os autores sugerem que a reação seja conduzida em condições mais brandas, como temperatura ambiente e por 30 minutos. Na reação com intercalação da amina nas duas regiões, o espaçamento basal foi

de 20,7 Å ( $d_{040}$ ) e a orientação da amina na região interlamelar não foi esclarecida, podendo estar num arranjo de uma monocamada ou bicamada perpendicular em relação às lamelas do niobato.

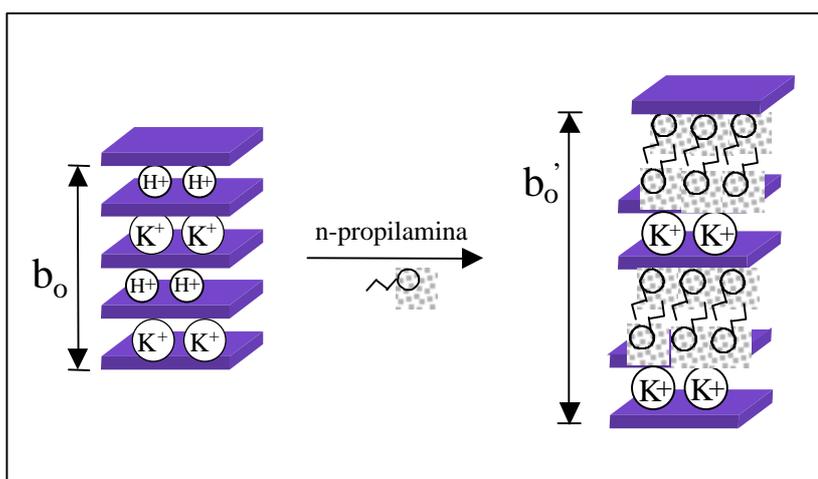
### B) *n*-Propilamina

Através da Figura 27, observa-se que o sólido depositado referente à amostra HKNbP1,0 apresenta somente uma fase com a série de picos (0k0) correspondendo às distâncias interplanares 23,2 Å (020), 11,5 Å (040), 7,61 Å (060) e 5,64 Å (080). Segundo a fórmula  $d = [(n-1) \cdot 1,26 + 1,25 + 1,50 + 2,00] \text{ Å}$  ( $n = \text{número de átomos de C}$ )<sup>92</sup>, o comprimento da molécula de *n*-propilamina é 7,3 Å.

O aumento do espaçamento basal (referente ao parâmetro *b* da célula unitária) com a intercalação da *n*-propilamina foi de 14,0 Å comparado à célula unitária da fase ácida do hexaniobato ( $b = 32,0 \text{ Å}$ ). Considerando que a intercalação da *n*-propilamina só ocorreu na região I, e que em cada célula unitária há duas regiões I, o aumento em cada uma das regiões foi de aproximadamente 7,0 Å, que comparado ao comprimento da amina calculado, permite deduzir que os íons propilamônio estão em um arranjo de uma monocamada em relação às lamelas do niobato, como mostrado na Figura 28. Somente para a amostra HKNbP0,25, observa-se, além dos picos acima mencionados, picos atribuídos à fase ácida  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou a uma fase com a amina orientada paralelamente às lamelas. O pico marcado com um círculo cheio ( $d_{040} \sim 15 \text{ Å}$ ), provavelmente indica a formação de uma nova fase, onde o aumento em cada uma das regiões é de cerca de 14 Å, o que levaria a um arranjo de uma bicamada perpendicular em relação às lamelas do niobato. Com o aumento da concentração da amina no meio de reação, esse pico talvez se tornasse mais intenso e definido no sólido isolado.



**Figura 27.** Difratomogramas de raios-X dos sólidos depositados contendo n-propilamina (• provavelmente fase com a amina em um arranjo de bicamada; \*  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou amina em arranjo paralelo à s lamelas).



**Figura 28.** Representação esquemática da orientação da n-propilamina na região interlamelar do hexaniobato.

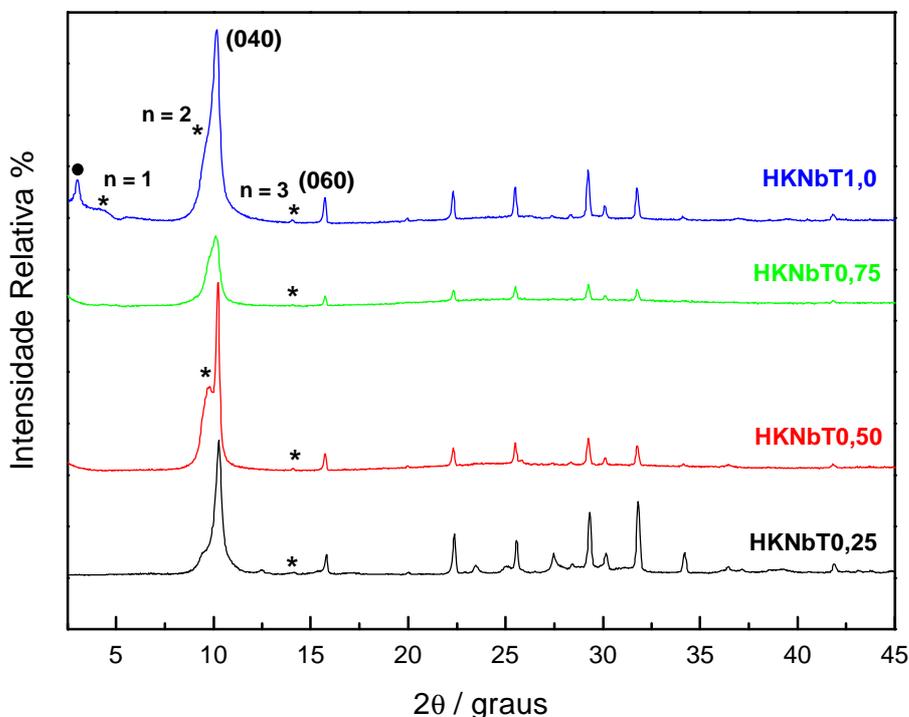
Foram encontrados apenas dois artigos relacionados à intercalação da n-propilamina no hexaniobato<sup>93,94</sup>. Tawkaew et al.<sup>93</sup> utilizaram a n-propilamina como expensor de lamela para posterior troca com TiO<sub>2</sub>. Cerca de 1 g de H<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> foi adicionado em 34,6 mL de solução 50% em volume de n-propilamina, sob refluxo por 6 h. O difratograma de raios-X mostra que o espaçamento basal com a intercalação da amina foi de 26,8 Å (d<sub>040</sub>). Tong et al.<sup>94</sup> também fizeram a intercalação da n-propilamina para posterior troca iônica com o íon porfirínico. Para a introdução da amina nas regiões I e II do hexaniobato, foi adicionada 1 g de H<sub>2</sub>K<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> em 50 mL de solução aquosa de n-propilamina (30% v/v), deixando reagir por três semanas a 70°C. Resultados de difratometria de raios-X mostraram espaçamento basal de 15,7 Å (d<sub>040</sub>), após introdução da amina. Em ambos os artigos não foi sugerido o modo do arranjo da n-propilamina no interior da lamela. Observa-se que esses dados e aqueles apresentados neste trabalho não são concordantes. Talvez o fato das condições experimentais serem distintas possa explicar as diferenças observadas nos espaçamentos basais da n-propilamina no hexaniobato.

### C) Hidróxido de tetrabutilamônio

Os difratogramas de raios-X dos sólidos depositados (preparados na forma de filme orientado), obtidos após contato com solução de TBAOH (Figura 29) mostram resultados bem diferentes se comparados aos das aminas alifáticas estudadas. Observa-se que para todas as amostras houve um pequeno deslocamento do pico (040) referente à fase ácida (de 8,0 Å para 8,67Å), podendo-se concluir então que não houve a intercalação do TBA<sup>+</sup> (resultado que está de acordo com aqueles de análise elementar, TG e espectroscopia no infravermelho).

Observa-se que os picos pouco definidos identificados com asteriscos podem ser considerados harmônicos, com  $n = 1, 2$  e  $3$  e  $d_{hkl} = 19,7 \text{ \AA}$ ,  $18,1/2 \text{ \AA}$  e  $18,9/3 \text{ \AA}$ , respectivamente. Porém, o pico marcado com um círculo cheio ( $2\theta = 3,02^\circ$  e  $d_{hkl} = 29,2 \text{ \AA}$ ) não pôde ser identificado como harmônico de um conjunto de picos observados no difratograma. Na literatura nada consta sobre o estudo de intercalação do TBA<sup>+</sup> no hexaniobato lamelar, uma vez que seu uso sempre foi direcionado somente para a esfoliação. Porém, há dois artigos que reportam sistemas contendo TBAOH e KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>81,82</sup>. Ebina et al.<sup>81</sup> estudaram a esfoliação da perovskita na razão molar TBA<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>-niobato igual a 1,0 (mesma razão da amostra HKNbT1,0), com agitação por 7 dias à temperatura ambiente, e observaram a intercalação do TBA<sup>+</sup> ( $d_{hkl}$  aproximadamente igual a 15,7 Å). Já Xu et al.<sup>82</sup> não observaram a intercalação, tendo usado razão molar amina/H<sup>+</sup>-niobato igual a 0,5 (mesma razão molar da amostra HKNbT0,50), com agitação à

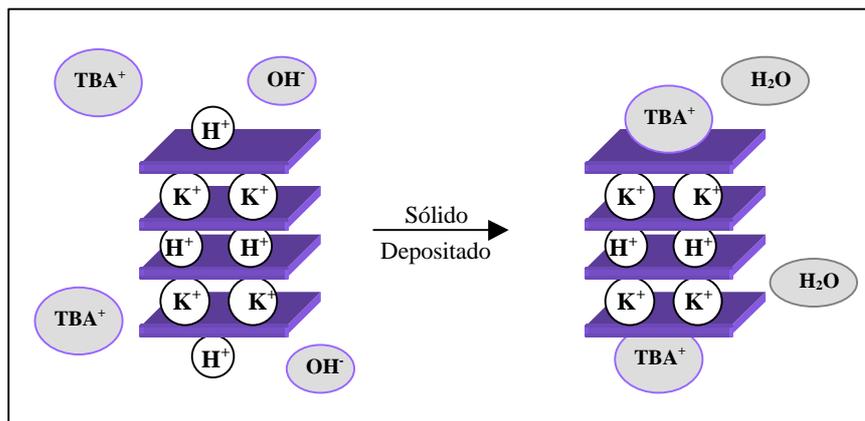
temperatura ambiente por 4 dias. Conclui-se então que o mecanismo de esfoliação e intercalação utilizando TBAOH ainda não está totalmente esclarecido, variando conforme a razão molar e o tipo do niobato lamelar utilizado.



**Figura 29.** Difratogramas de raios-X dos sólidos depositados após contato com solução de TBAOH nas razões indicadas.

Considerando o fato de que a fase com os picos marcados com asterico aparecem em todas as amostras, e que resultados de espectroscopia no IV e análise elemental mostram que não há praticamente  $TBA^+$  nos sólidos depositados, o aparecimento desses picos pode estar relacionado a regiões com maior grau de hidratação.

Pode-se sugerir que, diferentemente do caso das aminas (bases que sofrem protonação no espaço interlamelar), na presença de solução de TBAOH, o íon hidróxido neutralizaria os prótons no exterior das partículas empilhadas face a face e o  $TBA^+$  manteria a eletroneutralidade da superfície das lamelas, conforme mostrado no esquema proposto na Figura 30. Essas partículas grandes e não intercaladas com  $TBA^+$  fazem parte da amostra que tem-se denominado neste trabalho como *sólido depositado*.



**Figura 30.** Esquema proposto para o processo de interação do sólido depositado colocado em contato com solução de TBAOH.

## 2.2) Caracterização dos Sistemas Esfoliados

### 2.2.1) Dispersões de partículas esfoliadas

#### 2.2.1.1) Espectroscopia Eletrônica de Absorção

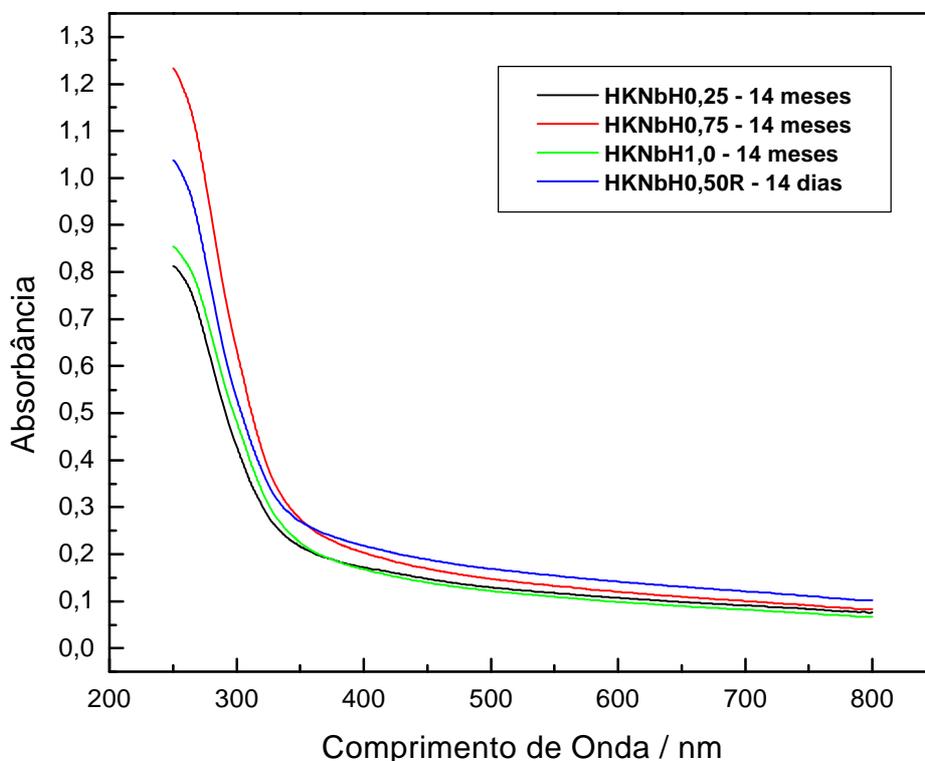
##### A) *n*-Hexilamina

Foi observado visualmente que a amostra HKNbH0,50 apresentou uma maior quantidade de partículas esfoliadas. Diante desse resultado, após aproximadamente 14 meses de armazenamento em suspensão de amina, a amostra HKNbH0,50 foi liofilizada para posteriores caracterizações, não sendo registrado seu espectro eletrônico. Como a quantidade de material liofilizado foi muito pequena (partiu-se de 0,25 g do hexaniobato e obteve-se somente 0,092 g de material esfoliado), repetiu-se novamente a intercalação e esfoliação do niobato com a *n*-hexilamina na razão molar amina/H<sup>+</sup>-niobato igual a 0,50, dobrando-se as quantidades dos reagentes.

Os espectros eletrônicos mostrados na Figura 31 referem-se ao material esfoliado na razão (0,50) e que ficou duas semanas em suspensão de amina, juntamente com os demais materiais esfoliados nas respectivas razões (0,25, 0,75 e 1,0), mas que ficaram armazenados por aproximadamente 14 meses em suspensão. A amostra que apresentou

maior quantidade de material esfoliado corresponde àquela com maior valor de absorbância<sup>95</sup>. Observa-se também que houve uma variação no perfil dos espectros quando comparado ao hexaniobato sólido (Figura 9), apresentando banda deslocada para a região do azul. Isso é devido à mudança no tamanho das partículas, que no material esfoliado é de dimensão nanométrica, alterando portanto seu comportamento espectroscópico.

Observa-se através dos espectros que o tempo em que as partículas esfoliadas são mantidas em suspensão contribuem para aumentar quantidade das mesmas. Apesar da amostra HKNbH0,50 apresentar maior quantidade de material esfoliado por inspeção visual, quando comparado o espectro eletrônico da amostra HKNbH0,50R com o da amostra HKNbH0,75, a última apresentou maior absorbância e portanto maior quantidade de material particulado. Porém, deve-se levar em consideração que a amostra HKNbH0,50R ficou somente duas semanas em suspensão, enquanto que as demais, 14 meses. Uma explicação para este resultado é que quanto maior o tempo em que o material esfoliado fica em suspensão de amina, maior a quantidade de lamelas que se separam, aumentando assim sua concentração.



**Figura 31.** Espectros eletrônicos dos materiais esfoliados contendo n-hexilamina nas razões indicadas e a amostra HKNbH0,50R.

Não foi observado visualmente diferença entre as amostras HKNbH0,50 e HKNbH0,50R após a liofilização do material esfoliado. Ambas se apresentaram na forma de um pó fino com coloração levemente bege.

Estimou-se a quantidade de niobato esfoliado para cada amostra, subtraindo da massa inicialmente pesada (0,25 g), a massa do sólido depositado obtido, sendo descontadas as quantidades referentes à presença de moléculas de água e amina intercaladas, que foram determinadas por análise termogravimétrica. A partir dos dados da Tabela 9, observa-se que as amostras que apresentaram maior quantidade de material esfoliado foram HKNbH0,50, HKNbH0,75 e HKNbH1,0. A diferença entre o resultado obtido a partir dos espectros eletrônicos e os apresentados na Tabela 9 provavelmente é devida à perda da amostra depositada durante a separação e lavagens na centrífuga. Como esse foi o primeiro experimento com as dispersões realizado neste trabalho, erros operacionais devem ser considerados.

**Tabela 9.** Estimativa da porcentagem em massa de  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  esfoliado em suspensão aquosa de n-hexilamina.

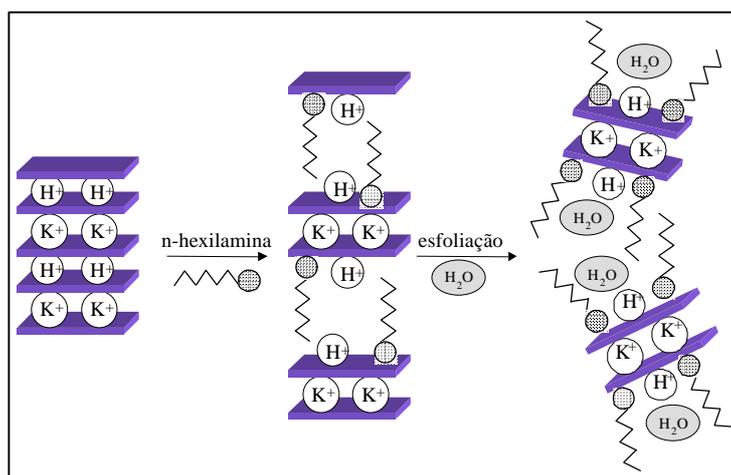
Amostra	% Material esfoliado
HKNbH0,25	27%
HKNbH0,50	37%
HKNbH0,75	34%
HKNbH1,0	37%
HKNbH0,50R	25%

Foi dito anteriormente que visualmente a suspensão contendo amina/ $H^+$ -niobato na razão igual a 0,50 foi a que apresentou uma maior quantidade de partículas esfoliadas, o que foi comprovado pela análise dos espectros eletrônicos (Figura 31). Um resultado semelhante foi obtido em estudos empregando soluções de n-butilamina<sup>65</sup>, sugerindo que a não saturação da região interlamelar é um fator importante para promover a esfoliação, uma vez que as interações entre as cadeias de carbono são menores quando comparadas à condição de saturação (Figura 26).

A Figura 32 mostra um esquema proposto para o processo de esfoliação em solução aquosa de n-hexilamina. Quando a região interlamelar está saturada com n-hexilamina, o processo de intercalação predomina à esfoliação. Uma possível explicação é que, em uma alta concentração de solução de amina (no caso utilizado, razão molar amina/ $H^+$ -niobato =

1,0), maior é a quantidade da mesma no interior das lamelas do niobato, de forma que o aumento das forças de van der Waals entre as cadeias de carbono desfavorecem a separação das lamelas, ocorrendo, portanto, predominantemente o processo de intercalação. Deve-se considerar também que a região interlamelar com maior quantidade de n-hexilamina é mais hidrofóbica, o que dificultaria a entrada de moléculas de água e o processo de inchamento osmótico.

Foi reportado recentemente na literatura um trabalho<sup>63</sup> utilizando o TBAOH e alquilaminas primárias (com número de átomos de carbono 1, 3-8, 12 e 16) para a esfoliação do hexaniobato lamelar, na razão molar amina/ $H^+$ -niobato igual a 5-8:1. Porém, o estudo visava a formação e caracterização de nanotubos (não há dados com relação à quantidade de material esfoliado obtido ou o difratograma de raios-X dos sólidos esfoliados).



**Figura 32.** Representação esquemática proposta para o processo de esfoliação do hexaniobato contendo baixa quantidade de n-hexilamina na região interlamelar.

### B) *n*- Propilamina

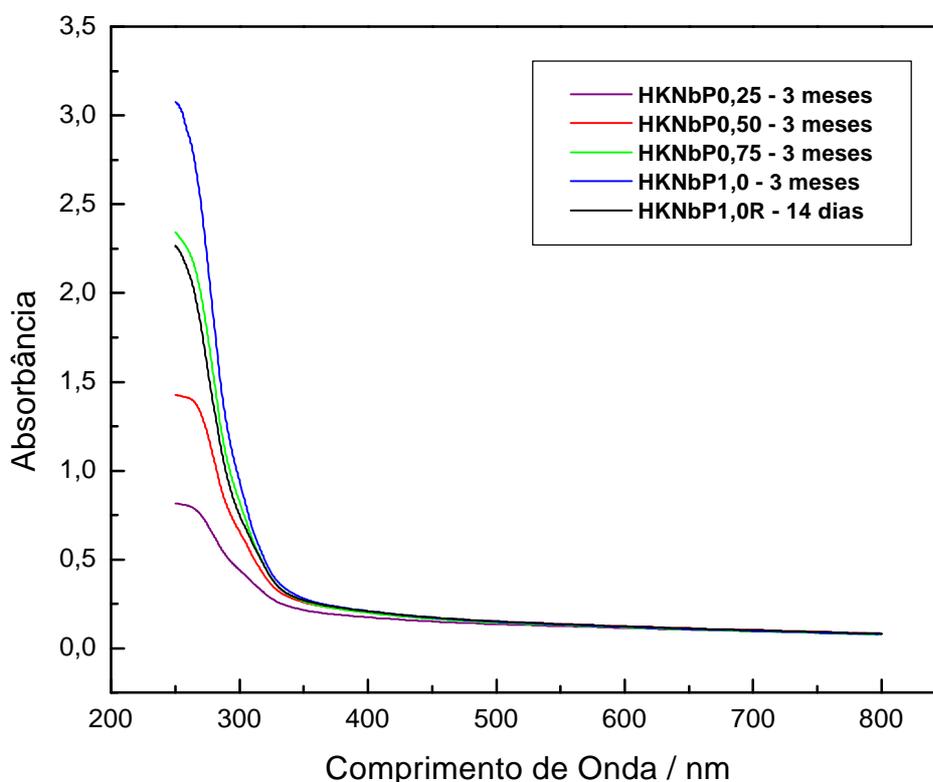
Visualmente foi observado que a amostra HKNbP1,0 gerou uma maior quantidade de partículas esfoliadas. Esse resultado foi comprovado através do registro dos espectros eletrônicos após as amostras esfoliadas ficarem armazenadas por aproximadamente três meses em suspensão contendo amina (Figura 33).

Diante desse resultado, a amostra esfoliada HKNbP1,0 foi liofilizada para posteriores caracterizações. Porém como a quantidade de material liofilizado obtido foi muito pequena (partiu-se de 0,25 g e foi obtido somente 0,079 g), repetiu-se novamente a

intercalação e esfoliação do niobato com a n-propilamina na razão molar igual 1,0, dobrando-se a quantidade dos reagentes (o sistema recebeu a abreviação HKNbP1,0R).

Registrou-se o espectro eletrônico da amostra HKNbP1,0R que ficou duas semanas na suspensão de amina. Observa-se na Figura 33 que a absorvância da amostra HKNbP1,0R ficou abaixo da amostra HKNbP1,0, que ficou 3 meses em suspensão (após as duas semanas mencionadas na parte experimental).

Novamente, como no caso da n-hexilamina, observa-se que o tempo em que as partículas esfoliadas são mantidas em suspensão é um fator importante para a obtenção de maior quantidade de material esfoliado. Para a amostra HKNbP1,0 (3 meses em suspensão) e HKNbP1,0R (14 dias), foi observado visualmente diferenças significativas. Enquanto a amostra HKNbP1,0 apresentava-se na forma de grânulos fofos, com aparentemente baixa densidade, a amostra HKNbP1,0R era um pó bem fino. Através das micrografias de varredura que serão mostradas adiante, será possível uma melhor observação da morfologia dessas amostras.



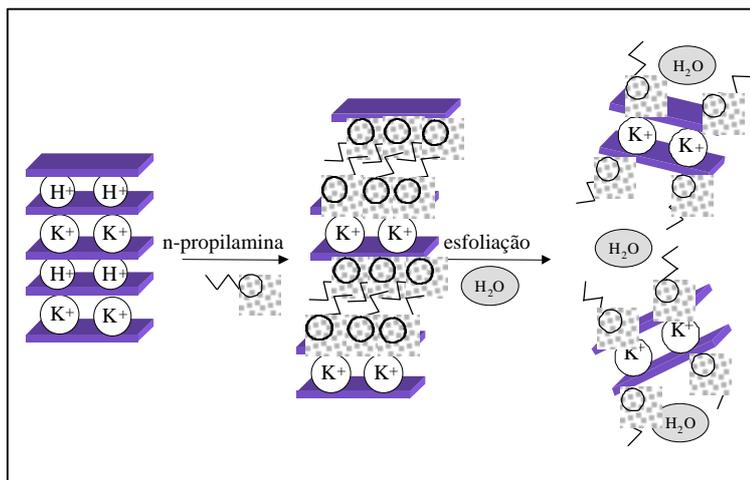
**Figura 33.** Espectros eletrônicos dos materiais esfoliados contendo n-propilamina nas razões indicadas e a amostra HKNbP1,0R.

Estimou-se a quantidade de material esfoliado da mesma forma que foi feito para as amostras com n-hexilamina. A diferença nos resultados quando comparados aos espectros eletrônicos foi devida a perda de amostra depositada durante a separação e lavagens na centrífuga. Conclui-se então que é pouco exato estimar a porcentagem de material esfoliado através da pesagem do sólido depositado.

**Tabela 10.** Estimativa da porcentagem em massa de  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  esfoliado em suspensão aquosa de n-propilamina.

<b>Amostra</b>	<b>% Material esfoliado</b>
HKNbP0,25	42%
HKNbP0,50	29%
HKNbP0,75	32%
HKNbP1,0	32%
HKNbP1,0R	32%

Com os espectros eletrônicos comprovando a maior quantidade de material esfoliado para a amostra HKNbP1,0, propôs-se um esquema para o processo de esfoliação (Figura 34). Neste caso, uma menor quantidade de amina (menor concentração) faz com que o processo de intercalação seja favorecido à esfoliação, resultado oposto ao observado com a n-hexilamina, uma vez que a razão molar propilamina/ $H^+$ -niobato igual a 1,0 é que produziu maior quantidade de material esfoliado. Porém, deve-se levar em consideração que essas aminas apresentam tamanhos diferentes. A n-hexilamina intercalada forma uma monocamada perpendicular em relação às lamelas do niobato, enquanto a n-propilamina forma uma monocamada perpendicular com um certo grau de inclinação em relação às lamelas.



**Figura 34.** Representação esquemática do processo de esfoliação do hexaniobato com n-propilamina na região interlamelar.

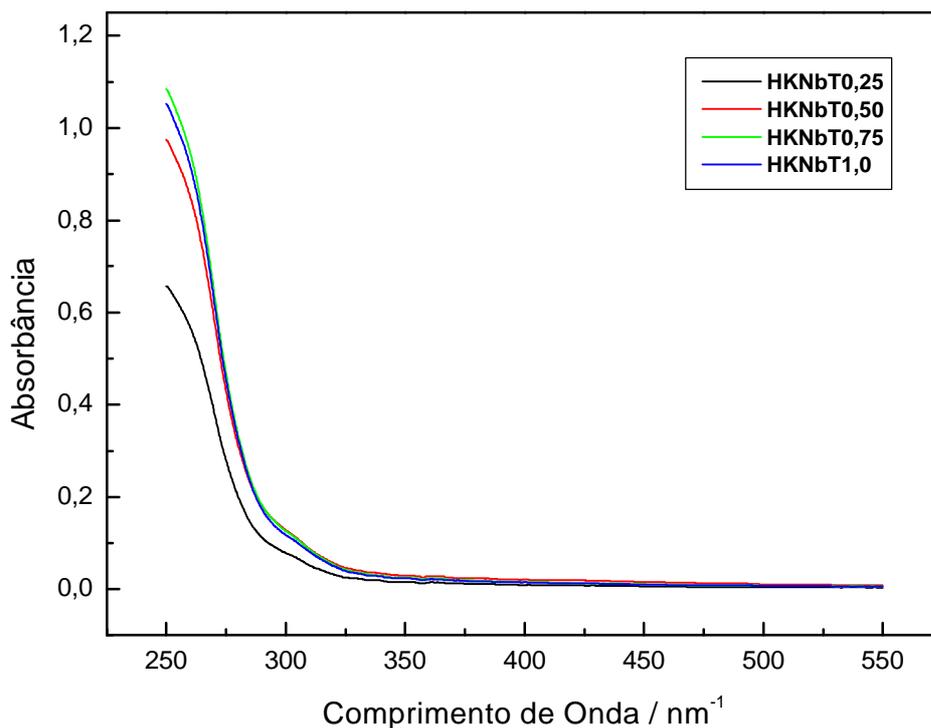
Como mostra a Tabela 1, referente aos estudos reportados na literatura envolvendo a fase lamelar  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  esfoliada (página 9), há seis estudos recentes do processo de esfoliação utilizando a n-propilamina, devido à descoberta de que as suspensões esfoliadas apresentam comportamento de cristal líquido. Embora as propriedades de cristal líquido sejam esperadas para sistemas coloidais formados por nanofolhas inorgânicas, por causa da anisotropia da forma, poucos foram os estudos sobre a sua formação. O sistema coloidal de nanofolhas do hexaniobato mostra uma estável cristalinidade líquida e um raro alinhamento macroscópico induzido pela força gravitacional, devido ao elevado tamanho lateral das lamelas<sup>54</sup>.

### C) Hidróxido de tetrabutilamônio

Para as amostras esfoliadas em suspensão com TBAOH não foi observado uma grande diferença visual entre elas em relação à quantidade de material esfoliado. Em uma inspeção apenas visual, todas as suspensões, exceto a HKNbT0,25, apresentavam a mesma turvação. Assim sendo, foram registrados os espectros eletrônicos (Figura 35) para identificar a suspensão com maior quantidade de material esfoliado. Pode-se observar que a dificuldade na visualização das diferenças nas suspensões é devido ao fato delas apresentarem praticamente a mesma quantidade de material esfoliado (exceto a HKNbT0,25). Todas as amostras ficaram em suspensão com TBAOH por 14 dias e a turvação dos sistemas ocorreu mais rapidamente do que com aqueles contendo n-

hexilamina ou n-propilamina. É importante observar que para o registro do espectro eletrônico dessas amostras, foi necessário a diluição das mesmas (1:50), fato que comprova que o TBAOH é o melhor agente esfoliante entre aqueles aqui estudados.

A quantidade de material esfoliado obtido é mostrado na Tabela 11. Nesse caso, os resultados estão de acordo com aqueles obtidos através da análise dos espectros eletrônicos.

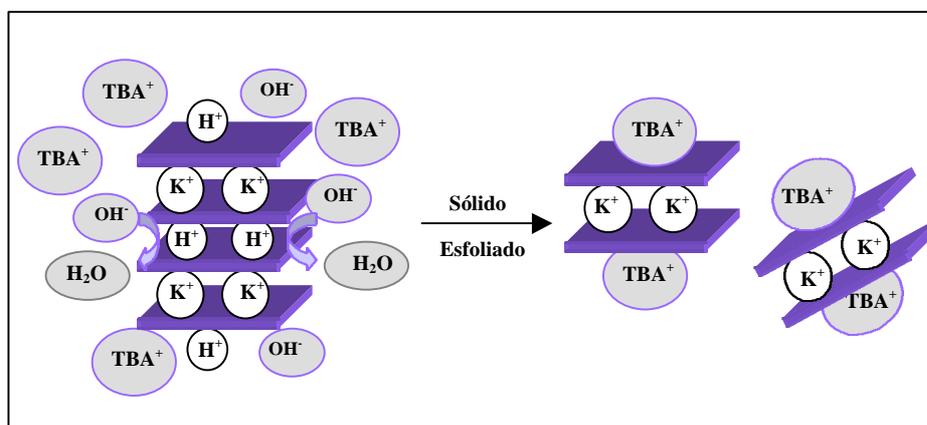


**Figura 35.** Espectros eletrônicos dos materiais esfoliados contendo TBAOH nas razões indicadas (diluição 1:50).

**Tabela 11.** Estimativa da porcentagem em massa de  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  esfoliado em suspensão aquosa de TBAOH.

Amostra	% Material esfoliado
HKNbT0,25	42%
HKNbT0,50	66%
HKNbT0,75	67%
HKNbT1,0	65%

Diante de todos os resultados, propôs-se um esquema para o processo de esfoliação do niobato com TBAOH. As partículas maiores poderiam ser quebradas à medida que íons  $H^+$  da região interlamelar e próximo das arestas fossem neutralizados pelas hidroxilas. Os íons  $TBA^+$  se difundiriam para o espaço entre as lamelas para balancear a carga negativa do niobato. O íon orgânico volumoso pode provocar um aumento do espaçamento basal próximo às arestas (sem intercalar) e facilitar a entrada de moléculas de água na região intracristalina, de modo a gerar partículas menores. O aumento do grau de hidratação interlamelar poderia facilitar a separação das lamelas, clivando o cristal. Dependendo da extensão do processo de clivagem, poderia ocorrer a formação de diminutas partículas de dimensões nanométricas (Figura 36).



**Figura 36.** Esquema proposto para o processo de esfoliação do hexaniobato colocado em contato com solução de TBAOH.

### 2.2.2) Sólidos esfoliados

Nesse item será apresentada a caracterização dos sólidos isolados das suspensões de partículas esfoliadas. Somente foram analisadas as amostras que apresentaram maior quantidade de partículas esfoliadas, ou seja, HKNbH0,50R (14 dias em suspensão), HKNbP1,0 (3 meses em suspensão), HKNbP1,0R (14 dias em suspensão), HKNbT0,50 (pH=1), HKNbT0,75 e HKNbT1,0 (pH=7).

Deve-se levar em consideração o modo como os sólidos esfoliados foram isolados e secos para melhor entendimento dos resultados. As amostras HKNbH0,50R, HKNbP1,0, HKNbP1,0R e HKNbT0,75 foram lavadas em membrana de diálise e liofilizadas. As demais

amostras (HKNbT0,50 e HKNbT1,0) foram divididas em duas frações (uma lavada com água e outra não) e isoladas em centrifuga, como mostram os esquemas 1, 2 e 3 (páginas 25 e 26). O número de análises para a caracterização dos sólidos esfoliados foi muito limitado em virtude das baixas quantidades de amostras obtidas.

### 2.2.2.1) *Análise Elementar (CHN)*

A análise elementar foi realizada para as amostras HKNbH0,50R, HKNbP1,0, HKNbP1,0R e HKNbT0,75.

Na Tabela 12 são mostrados os valores percentuais das quantidades de C, H e N nos sólidos esfoliados de alguns sistemas aqui estudados. Para as amostras HKNbT0,50 (pH 1) e HKNbT1,0 (pH 7) não foram feitas análises de CHN. Porém, estudos preliminares de espectroscopia Raman da amostra HKNbT1,0, aqui não reportados, mostraram a ausência de TBA<sup>+</sup>.

**Tabela 12.** Resultados de análise elementar dos sólidos isolados das suspensões de partículas esfoliadas.

	%C	%H	%N
<b>HKNbH0,50R</b>	7,47	2,52	2,09
<b>HKNbP1,0 (3 meses em suspensão)</b>	5,01	1,37	1,47
<b>HKNbP1,0R (14 dias em suspensão)</b>	5,09	1,80	1,66
<b>HKNbT0,75</b>	3,39	1,31	0,43

Com base nesses resultados, propôs-se as fórmulas  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_{1,1}\text{H}_{0,9}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{1,4}\text{H}_{0,6}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  e  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+]_{0,2}\text{H}_{1,8}\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  para as amostras HKNbH0,50R, HKNbP1,0 e HKNbP1,0R (a mesma fórmula para ambas, pois praticamente não houve muita variação nos valores de CHN) e HKNbT0,75, respectivamente. Miyamoto e Nakato<sup>64</sup> calcularam a fórmula do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  esfoliado com cloreto de propilamônio, obtendo-se  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_{0,9}\text{K}_{3,1}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , que confirma a formação da bicamada sanduíche (com íons K<sup>+</sup>) do niobato. Observa-se que a composição das partículas esfoliadas é igual ao do sólido depositado nos sistemas contendo n-hexilamina (isto é, a amina neutraliza 50% dos prótons interlamelares). Já para os sistemas contendo n-propilamina, embora o sólido depositado esteja saturado com amina, o sólido esfoliado apresenta menor quantidade (isto é, 70% dos

prótons estão neutralizados pela amina). Esses dados parecem sugerir que a separação das lamelas e a estabilização das partículas coloidais é favorecida quando a região interlamelar não está saturada. Acreditamos que para que ocorra a separação das lamelas, as interações de van der Waals entre as cadeias das aminas não devem ser grandes e a região interlamelar deve ser hidrofílica para permitir a entrada de água. Logo, a insaturação das lamelas em relação às aminas e a presença de  $\text{H}_3\text{O}^+$  contribuem positivamente para a esfoliação.

Na pesquisa feita sobre os estudos relacionados com a esfoliação do  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  (Tabela 1, página 9), observa-se que a maioria dos artigos reportados utiliza o TBAOH como agente esfoliante. Antes de 2000, a maioria das reações de esfoliação era realizada utilizando um excesso de TBAOH (quantidade molar oito vezes maior do que  $\text{H}^+/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ), não sendo relatada a quantidade obtida de material esfoliado. Porém, os pesquisadores sugerem a presença de  $\text{TBA}^+$  no material esfoliado através de medidas de potencial eletrocinético e medidas de área superficial de amostras calcinadas em temperaturas crescentes<sup>50,51</sup>. O difratograma de raios-X do  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  esfoliado, isolado com o uso de centrífuga, e seco não mostrou a intercalação do  $\text{TBA}^{+49}$ . De 2000 em diante, não é citado a concentração de solução de TBAOH utilizada, mencionando somente o volume utilizado (5-10 mL) e adição até pH igual a 10-12. Em nenhum dos artigos foi reportada a quantidade obtida de material esfoliado, sendo somente dada ênfase à síntese e caracterização de nanotubos com alteração de pH. Nesse caso, não é observada a presença de  $\text{TBA}^+$  (através de resultados de EDX e EELS<sup>59,63</sup>), podendo indicar que o  $\text{TBA}^+$  está no interior dos tubos<sup>63</sup>. Porém, estudos preliminares de espectroscopia Raman por nós realizados e aqui não reportados, mostram que os nanotubos de hexaniobato, obtidos após alteração de pH para 7, não possuem matéria orgânica. Tal resultado sugere que em pH igual e menor que 7, os íons  $\text{TBA}^+$  são trocados pelos íons  $\text{H}^+$  do ácido utilizado no abaixamento do pH da suspensão. Como mostram os dados da Tabela 12, a quantidade de  $\text{TBA}^+$  na amostra esfoliada sem alteração de pH, a concentração de cátion orgânico não é alta (aproximadamente 90% do íon que neutraliza as lamelas de  $\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}^{2-}$  é de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

#### 2.2.2.2) Difratometria de raios-X

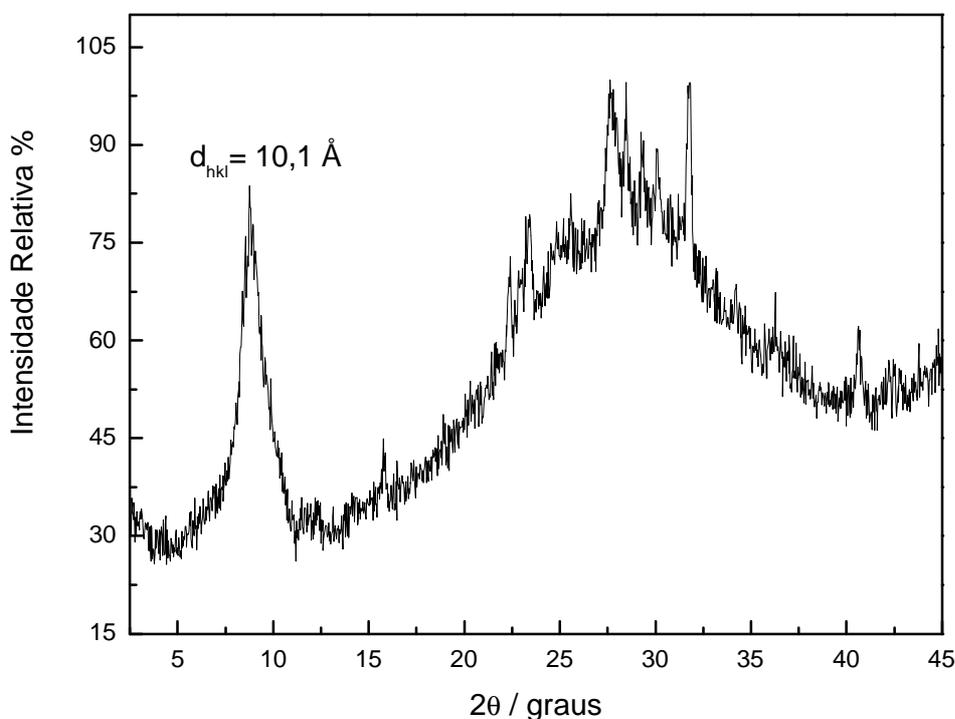
##### A) *n*- Hexilamina

A Figura 37 mostra o difratograma de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbH0,50R. Devido à baixa quantidade de amostra, o sólido foi analisado na

forma de filme orientado. A esfoliação, então, será observada de uma maneira indireta, ou seja, pela presença apenas dos picos de difração indexados como  $0k0$  referentes ao empilhamento das lamelas (quando a amostra é preparada na forma de filme, as partículas tendem a se organizar em um arranjo face a face, no sentido do eixo  $b$ ). O resultado esperado para um material totalmente esfoliado (constituído por uma única lamela) seria um difratograma com ausência de picos.

Com a baixa quantidade de amostra só foi possível fazer um filme muito fino, gerando picos com pequena intensidade e pouco definidos, como pode ser observado pelo perfil do difratograma. A baixa definição dos picos também é devida a amostra ter sido esfoliada e liofilizada, o que gera um sólido com organização muito pequena. Porém, pode-se notar a presença de um pico em  $2\theta = 8,77^\circ$ , que corresponde a um espaçamento basal  $d_{hkl}$  de aproximadamente  $10 \text{ \AA}$ . O perfil do difratograma é muito diferente daquele obtido para o sólido depositado HKNbH0,50. Tal resultado mostra que o sólido esfoliado é formado por partículas com baixa agregação face a face e que os íons hexilamônio se encontram na superfície externa das partículas esfoliadas.

Uma proposta para a fase com o pico em  $10,1 \text{ \AA}$  não nos parece viável em virtude da baixa qualidade do difratograma. O estudo para caracterização do sólido esfoliado em  $n$ -hexilamina deve ser repetido para a obtenção de maior quantidade de material.

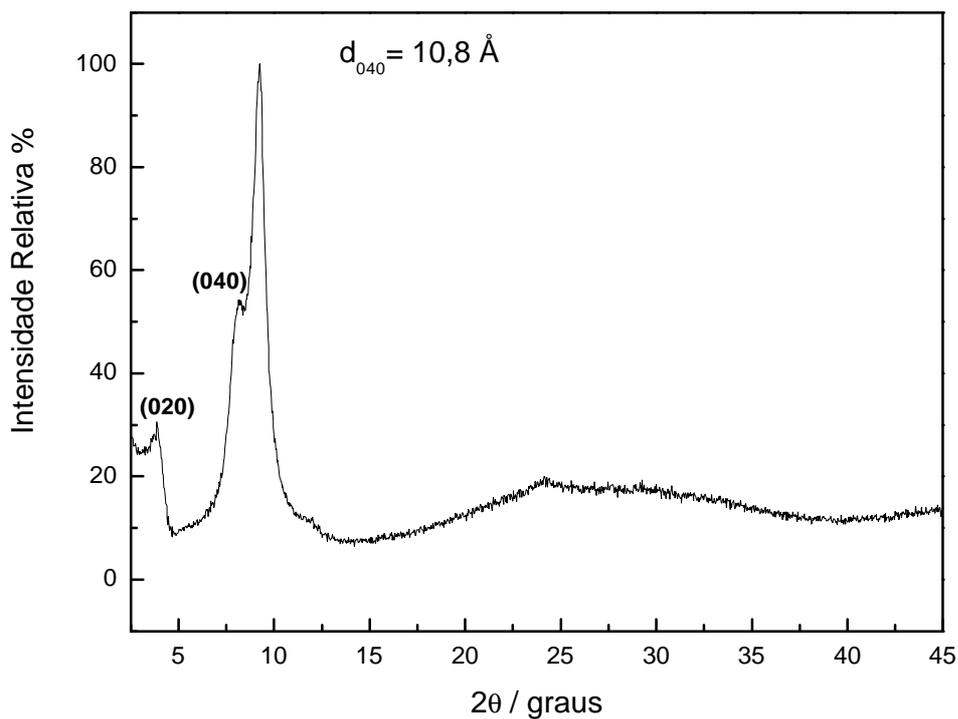


**Figura 37.** Difratograma de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbH0,50R.

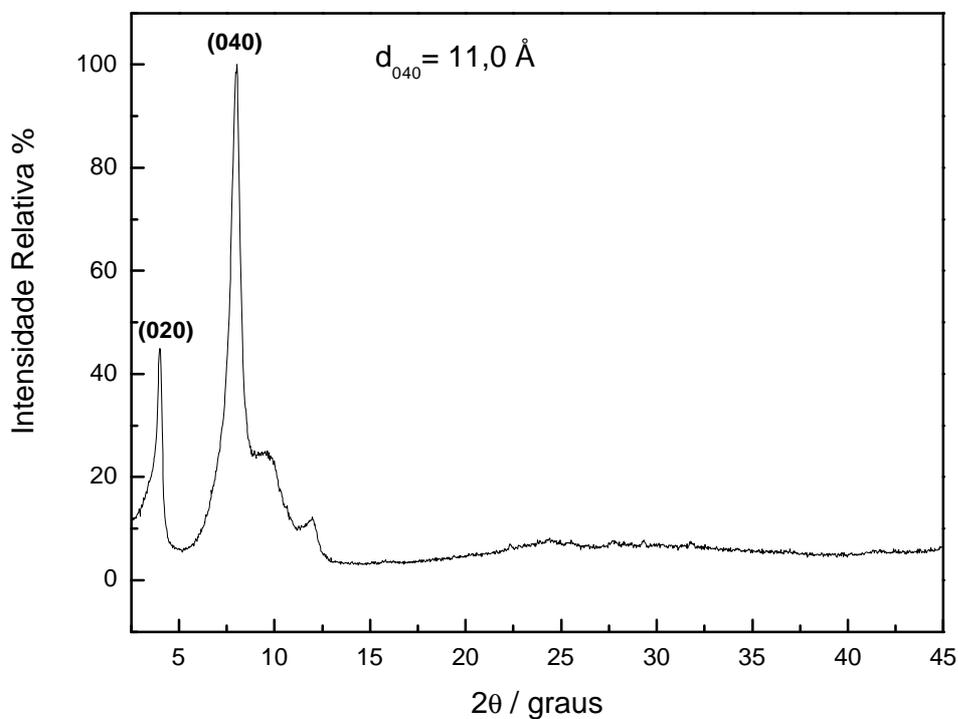
### B) *n*- Propilamina

As amostras HKNbP1,0 (3 meses em suspensão) e HKNbP1,0R (14 dias em suspensão) também foram preparadas pelo método de filme orientado, sendo que ambas foram liofilizadas. Observa-se que o difratograma é de melhor qualidade que aquele registrado com a *n*-hexilamina, devido a maior quantidade de amostra e conseqüentemente preparo de um filme mais espesso. O difratograma mostra a série de picos (0k0), com (020), (040) e (060) igual a 22,9 Å, 10,8 Å e 7,47 Å para HKNbP1,0 e 21,8 Å, 11,0 Å e 7,38 Å para HKNbP1,0R. Os picos referentes aos planos a e c não são observados, o que caracteriza um material esfoliado com certo grau de organização apenas no eixo b. Observa-se que esses picos são semelhantes à queles do respectivo sólido depositado (Figura 27), o que evidencia semelhanças estruturais. Os picos das amostras esfoliadas HKNbP1,0 e HKNbP1,0R apresentam pequenas diferenças que estão relacionadas com o tempo em que ficaram suspensas e conseqüentemente da estrutura resultante. A amostra HKNbP1,0, que ficou um maior tempo em suspensão, apresenta picos menos intensos e definidos do que HKNbP1,0R, que ficou somente 14 dias em suspensão. Os seguintes picos não puderam ser indexados: aquele em  $2\theta = 9,25^\circ$ , intensidade 100% e  $d_{hkl} = 9,55 \text{ \AA}$  (Figura 38) e o pico em  $2\theta = 9,52^\circ$ , intensidade 25% e  $d_{hkl} = 9,28 \text{ \AA}$  (Figura 39). Segundo material suplementar do artigo de Miyamoto e Nakato<sup>64</sup>, o difratograma de raios-X da suspensão esfoliada de  $K_4Nb_6O_{17}$  com íons propilamônio, após secagem em suporte de vidro, mostrou picos em aproximadamente 22 Å, 11 Å e um pico largo em cerca de  $2\theta$  igual a  $12^\circ$ .

Para ter uma caracterização do arranjo de partículas esfoliadas via difratometria de raios-X, seria melhor a preparação das amostras utilizando o método do pó, já que na forma do filme orientado pode haver interferência do solvente. Mas os difratogramas analisados, mesmo sendo na forma de filme, permitiram observar apenas picos 0k0, o que indica que se trata de partículas que foram separadas por esfoliação.



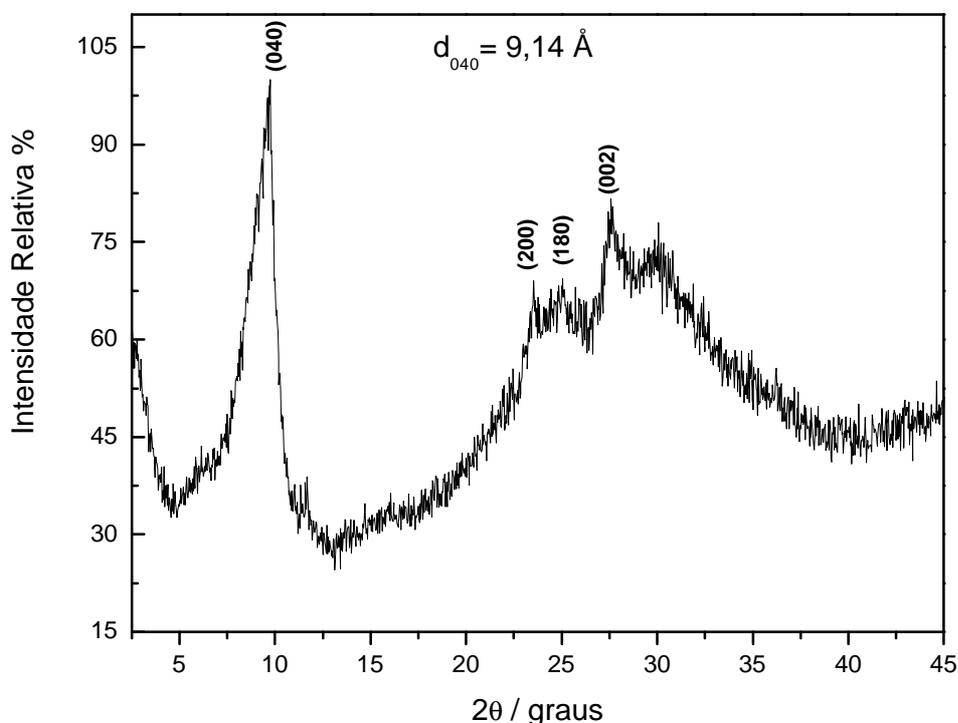
**Figura 38.** Difratoograma de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbP1,0.



**Figura 39.** Difratoograma de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbP1,0R.

### C) Hidróxido de tetrabutilamônio

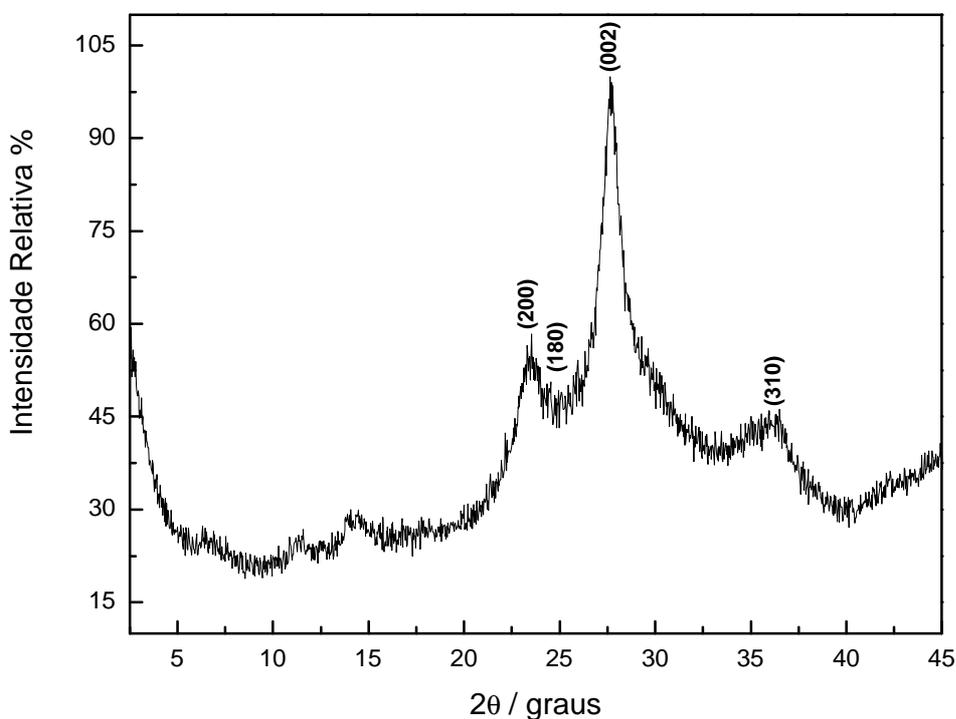
A amostra HKNbT0,75, que foi lavada em membrana de diálise e liofilizada, também foi analisada na forma de filme orientado. O padrão de difração obtido é semelhante ao das aminas acima citadas, ou seja, há picos largos e de baixa intensidade, o que indica material com baixa cristalinidade. O pico mais intenso indica uma distância interplanar de 9,14 Å, que pode estar relacionado com a fase indicada com asteriscos na Figura 29 (sólido depositado HKNbT1,0). Os picos largos na região de 20 - 30° podem ser indexados como (200), (180) e (002) com valores de espaçamento basal 3,78 Å, 3,55 Å e 3,23 Å, respectivamente. Esses picos foram identificados a partir dos dados JCPDS do  $K_4Nb_6O_{17}$ <sup>96</sup>. Esses picos, que também estão presentes nas demais amostras esfoliadas com TBAOH mostradas adiante, parecem estar relacionados com a formação de nanotubos, uma vez que dados experimentais coletados pelo nosso grupo para estruturas tubulares caracterizadas por HRTEM mostram difratogramas com esse perfil. Ainda não temos uma interpretação para tal observação experimental. Com isso, pode-se propor que apesar do pH não ter sido alterado para o isolamento dessa amostra (objetivando a formação dos nanotubos), o TBAOH por si só deve auxiliar no enrolamento das lamelas e algumas partículas se encontram enroladas.



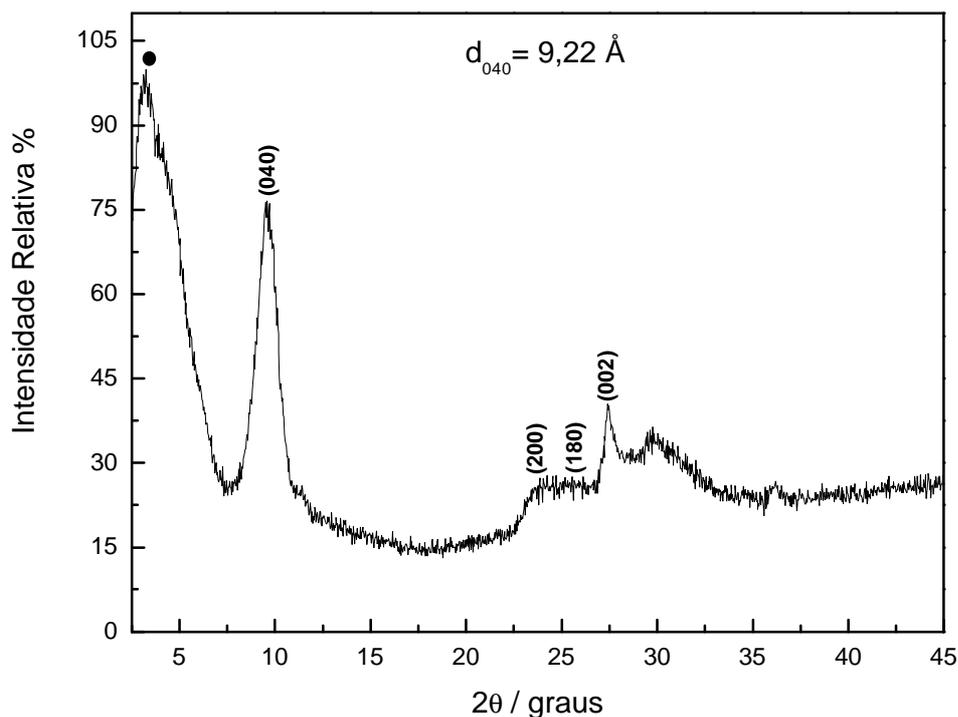
**Figura 40.** Difratograma de raios-X do sólido isolado por liofilização da suspensão HKNbT0,75.

As amostras HKNbT0,50 (pH = 1) e HKNbT1,0 (pH = 7) foram analisadas na forma de pó, pois essas foram as únicas isoladas em quantidades suficientes para utilizar esse método. Ambas foram esfoliadas e isoladas por centrifugação sem lavagem.

A amostra HKNbT0,50 teve o pH alterado para aproximadamente 1, pois a literatura indica a floculação do colóide nesse valor de pH<sup>52</sup>. Observa-se que o difratograma (Figura 41) apresenta picos largos e de baixíssima intensidade em região que caracteriza a fase lamelar precursora (2 $\theta$  è aproximadamente 5-15°). Resultados de medidas de área específica (que serão apresentados adiante) mostram que provavelmente essa amostra é formada por nanotubos (as micrografias HRTEM ainda não foram obtidas). Logo, o não aparecimento do pico pode estar relacionado com alterações na estrutura (de tabular para tubular). Novamente observa-se os picos na região de 2 $\theta$  è igual a 20 – 30°: picos (200), (180), (002) e (310) correspondentes aos espaçamentos 3,78 Å, 3,52 Å, 3,22 Å e 2,50 Å, respectivamente. Esses picos são mais intensos e definidos que aqueles observados para a amostra HKNbT0,75, caracterizando a estrutura de nanotubos.



**Figura 41.** Difratograma de raios-X do sólido isolado por centrifugação (e não lavado) da suspensão HKNbT0,50 (pH = 1).



**Figura 42.** Difratoograma de raios-X do sólido isolado por centrifugação (e não lavado) da suspensão HKNbT1,0 (pH = 7).

Com o intuito de se obter estruturas tubulares conforme proposto pelo grupo de Mallouk <sup>52</sup>, alterou-se para aproximadamente sete o pH da amostra HKNbT1,0. Resultados de HRTEM comprovam a formação de nanotubos, mas também mostram a presença de partículas tabulares, como se fossem placas. O difratograma de raios-X da amostra é mostrado na Figura 42. Uma possível explicação para o aparecimento do pico (040) pode ser devido a essas partículas tabulares que podem ser formadas pelo empilhamento de lamelas. Novamente, observa-se os picos que caracterizam os nanotubos: reflexões (002), (180) e (002) com espaçamentos 3,77 Å, 3,48 Å e 3,25 Å, respectivamente. A menor intensidade desses picos é provavelmente devida à menor quantidade de estruturas tubulares formadas, quando comparadas às tabulares. Nota-se a presença de um pico em  $2\theta = 3,25^\circ$  com  $d_{hkl} = 27,2 \text{ \AA}$  (marcado com um círculo cheio na Figura 42) que não pôde ser indexado e que também aparece no sólido depositado dessa amostra (Figura 29).

### 2.2.2.3) Área Específica

As amostras analisadas foram submetidas a um prévio tratamento térmico (120°C por 2 h sob N<sub>2</sub>) para eliminação de água adsorvida na superfície das partículas. A escolha

da temperatura a ser utilizada foi baseada nas curvas TG das amostras do sólido depositado. Não foi possível a análise da amostra HKNbH0,50R, pois a quantidade não era suficiente para tal procedimento.

#### *A) n- Propilamina*

Para as amostras esfoliadas HKNbP1,0 (3 meses em suspensão) e HKNbP1,0 R (14 dias em suspensão), lavadas na membrana e liofilizadas, os resultados das medidas de área foram 13,1 m<sup>2</sup>/g e 7,7 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Esses valores são diferentes quando comparados ao K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (ou sua fase protonada), cuja área específica é de aproximadamente 1-2 m<sup>2</sup>/g. Observa-se que a amostra que ficou maior tempo em suspensão apresentou área um pouco maior.

#### *B) Hidróxido de tetrabutylamônio*

As amostras HKNbT0,75 (lavada na membrana e liofilizada) e HKNbT1,0 (pH = 7, não lavada e centrifugada) apresentaram área de 6,31 m<sup>2</sup>/g e 5,27 m<sup>2</sup>/g respectivamente, resultados muito semelhantes ao das amostras esfoliadas com n-propilamina. Apesar da amostra HKNbT1,0 apresentar nanotubos, o valor de medida de área é característico de materiais esfoliados que possuem forma de placas. Uma possível explicação para o valor de área específica seria a formação de partículas tabulares em maior quantidade do que as estruturas tubulares.

Para HKNbT0,50 (pH = 1, centrifugada), fez-se a medida de área específica tanto para a amostra lavada como para a não lavada, obtendo-se 139 m<sup>2</sup>/g e 127 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. O valor elevado deve estar relacionado com a formação de nanotubos. Infelizmente essas amostras não puderam ser analisadas por HRTEM em tempo para ser apresentadas nesta Dissertação. É interessante observar que tanto a amostra lavada como a não lavada apresentaram valores semelhantes, fato que mostra que a lavagem, com consequente mudança no pH, não promove o desenrolamento dos tubos.

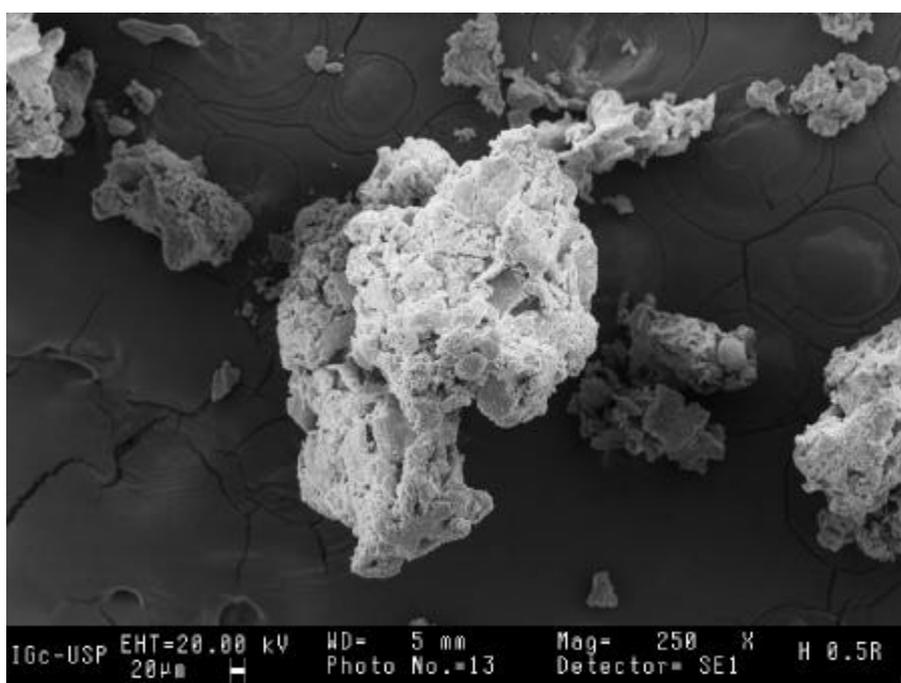
#### *2.2.2.4) Microscopia Eletrônica de Varredura*

#### *A) n- Hexilamina*

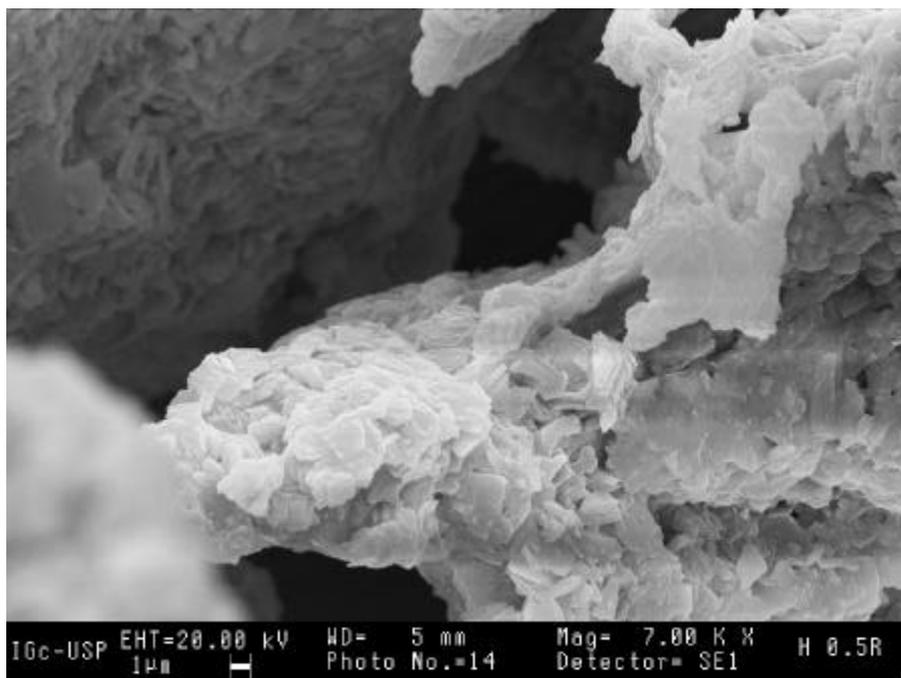
---

Foram realizados experimentos de microscopia eletrônica de varredura somente da amostra HKNbH0,50R, que após liofilizada se apresentou na forma de um pó fino com coloração levemente bege. Não foi observado visualmente uma diferença no aspecto dos materiais liofilizados das amostras HKNbH0,50 (14 meses) e HKNbH0,50R (14 dias).

As micrografias mostradas na Figura 43 e 44 revelam que o material apresenta uma estrutura desorganizada e partículas pequenas, característica de um material esfoliado, muito diferente da morfologia apresentada pela matriz precursora  $K_4Nb_6O_{17}$  (Figura 10, página 30). Porém, quando comparadas com as micrografias das amostras esfoliadas com n-propilamina (Figuras 45 a 48), observam-se diferenças que devem estar relacionadas à influência do tamanho da cadeia das aminas no processo de esfoliação, como citado anteriormente.



**Figura 43.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbH0,50R esfoliada e liofilizada. Ampliação: 250.

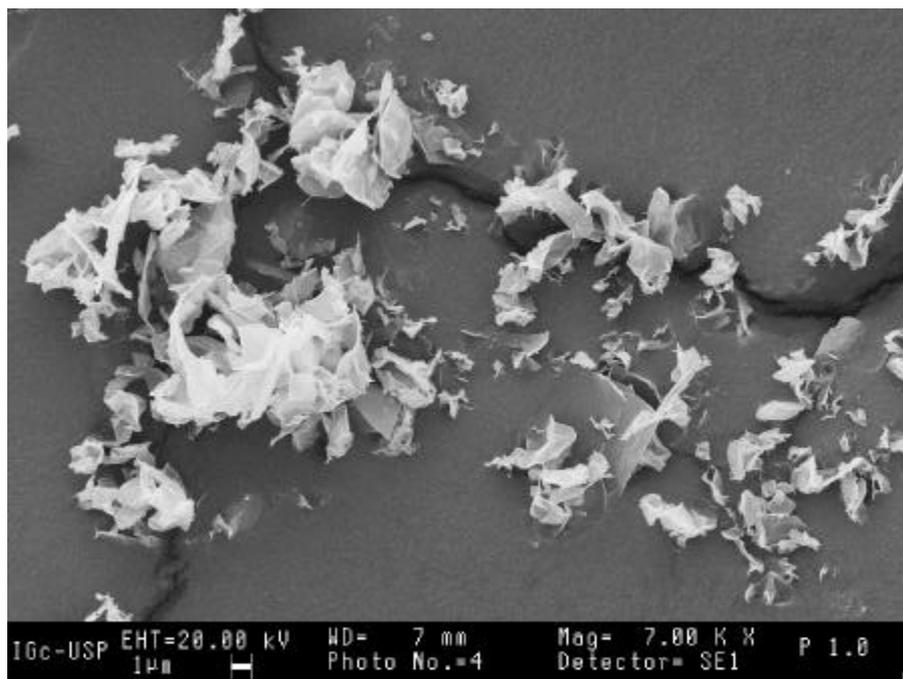


**Figura 44.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbH0,50R esfoliada e liofilizada. Ampliação: 7000.

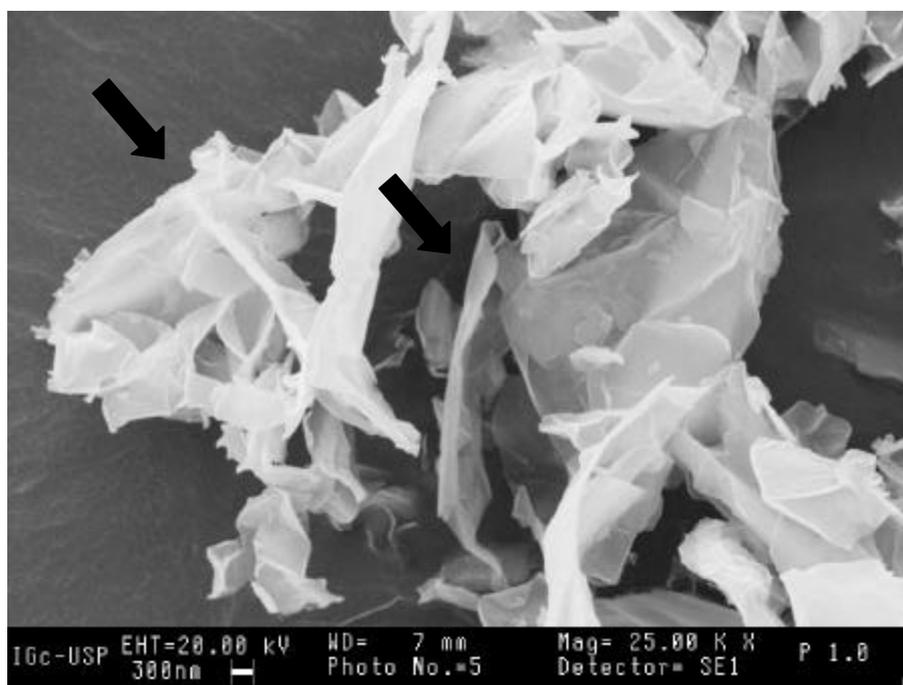
#### *B) n- Propilamina*

Através das micrografias de varredura (Figuras 45 e 46), observa-se que a amostra HKNbP1,0 que ficou mais tempo em suspensão (3 meses) e conseqüentemente pode apresentar maior quantidade de material esfoliado, mostrou portanto, uma maior desorganização quando comparada à amostra HKNbP1,0R que ficou 14 dias em suspensão (Figuras 47 e 48). As partículas menos compactas e de menor tamanho das amostras HKNbP1,0 e HKNbP1,0R, em relação ao precursor  $K_4Nb_6O_{17}$ , caracterizam um material esfoliado.

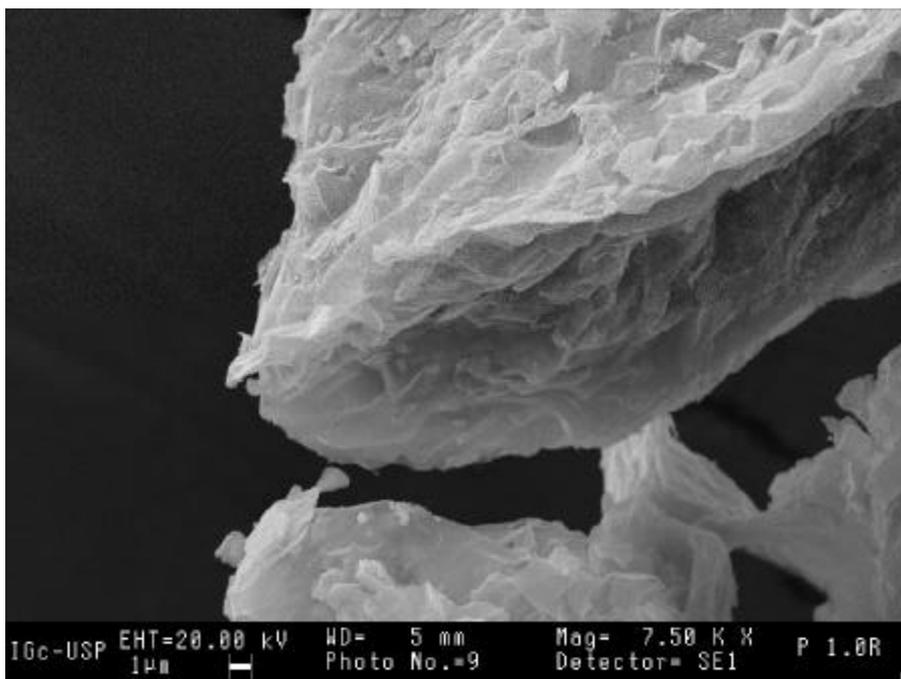
Na Figura 46, pode-se observar as partículas da amostra esfoliada HKNbP1,0 se curvando (indicadas pelas flechas). Neste caso, não foi realizada nenhuma alteração no valor de pH para auxiliar na formação dos tubos. Nota-se também a transparência e flexibilidade do material.



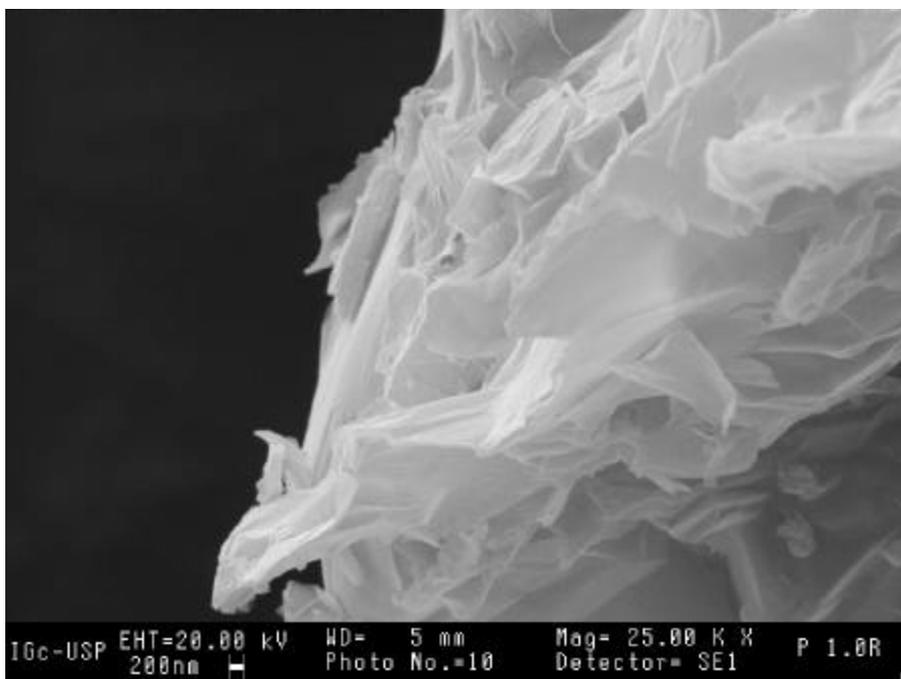
**Figura 45.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0 esfoliada e liofilizada (3 meses em suspensão). Ampliação: 7000.



**Figura 46.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0 esfoliada e liofilizada (3 meses em suspensão). Ampliação: 25000.



**Figura 47.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0R esfoliada e liofilizada (14 dias em suspensão). Ampliação: 7500.



**Figura 48.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbP1,0R esfoliada e liofilizada (14 dias em suspensão). Ampliação: 25000.

### C) Hidróxido de tetrabutilamônio

Como mencionado na parte experimental, o pH das suspensões de partículas esfoliadas foi alterado com o intuito de se avaliar o efeito do pH na forma das partículas, já que em pH igual a 7, a formação de estruturas tubulares é reportada em alguns artigos<sup>52,58</sup>.

Inicialmente, fez-se novamente a separação das amostras esfoliadas, retirada de uma nova fração, após 13 dias de repouso, de aproximadamente 95% da parte superior da suspensão contendo o material esfoliado (o restante foi guardado para posteriores análises).

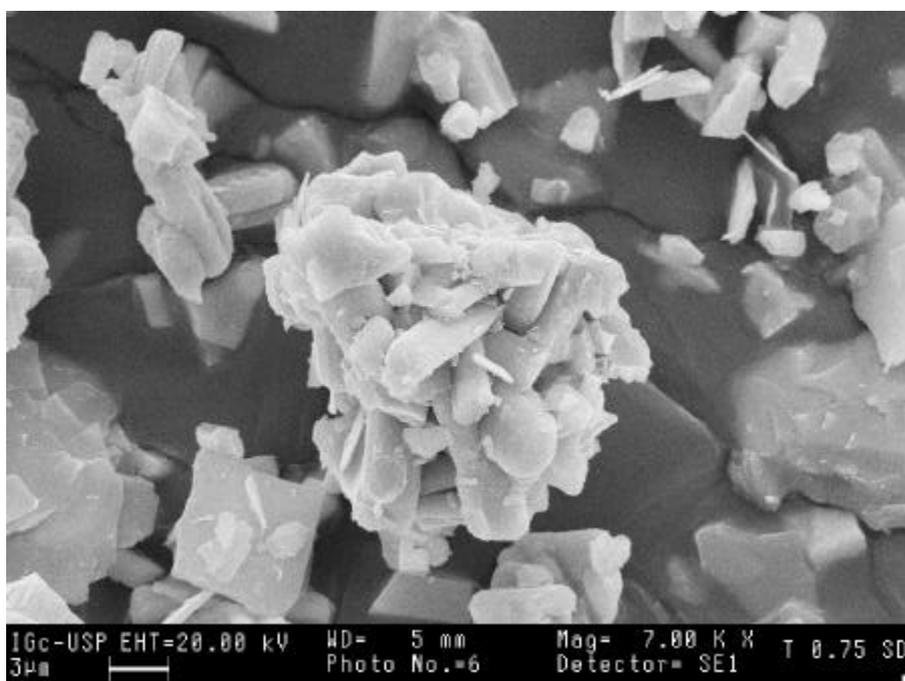
Para a amostra HKNbT0,75, decidiu-se fazer somente a liofilização do material, mas antes disso foi realizada a lavagem da suspensão em membrana de diálise, para a retirada de TBAOH, sendo monitorado as “águas de lavagem” até que o pH ficasse aproximadamente igual ao da água.

A suspensão HKNbT1,0 teve seu pH alterado para aproximadamente 7, pela adição de HCl 0,1 mol/L porque, de acordo com o grupo de Mallouk<sup>52</sup>, é nesse valor de pH que ocorre a formação de estruturas tubulares. Já para a amostra HKNbT0,50, diminuiu-se o pH até aproximadamente 1, para indução da floculação do colóide. Para ambas as amostras, foi utilizada a centrifugação para lavagem (utilizando água desionizada) e isolamento do material. A amostra HKNbT0,25 foi guardada para posteriores estudos.

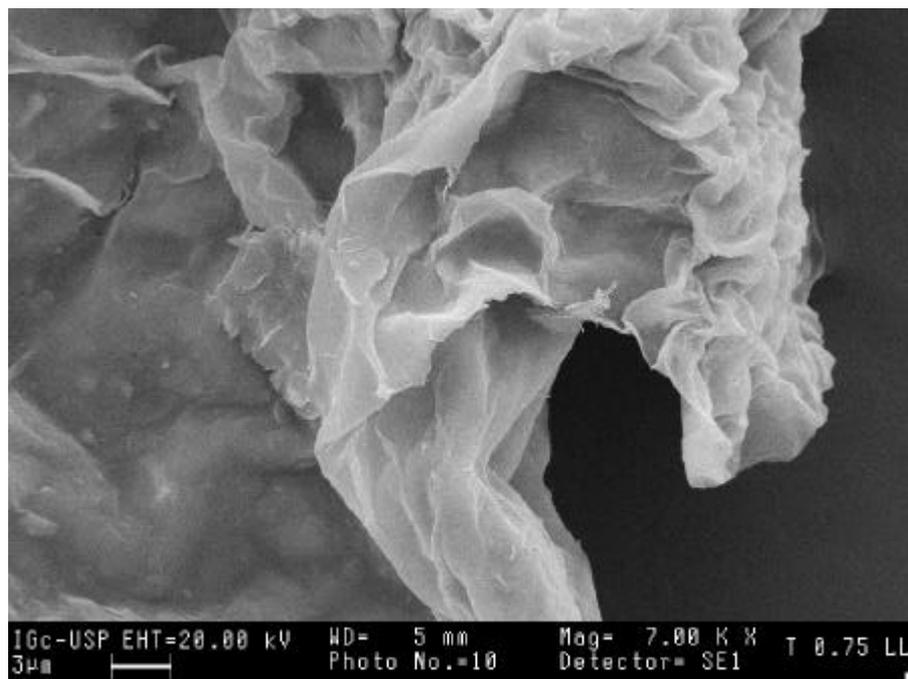
Não foi observada nenhuma alteração visual na amostra HKNbT0,75 após a lavagem na membrana de diálise. Mas, para as amostras que tiveram o pH alterado, tem-se algumas considerações. Para a amostra HKNbT0,50, que teve seu pH diminuído para aproximadamente 1, o valor inicial de pH (antes da adição do ácido) era 10,6. Quando foi atingido o valor 3,3, observou-se que era necessário uma maior quantidade do HCl para diminuir o pH, como se estivesse em uma região de tampão. Nakato e Miyamoto<sup>57</sup> efetuaram a titulação de uma suspensão de hexaniobato e íons propilamônio com ácido sulfúrico ou clorídrico e observaram que inicialmente os prótons são consumidos na neutralização das cargas negativas do niobato. Durante esse processo, o pH se mantém praticamente constante. Após a neutralização, o pH diminui acentuadamente e a viscosidade da dispersão aumenta abruptamente (formação do gel em virtude da repulsão entre as partículas com carga superficial positiva). No caso da acidificação das dispersões de partículas coloidais em solução de TBAOH, podemos inferir que a zona tamponante em pH aproximadamente 3,3 pode estar ocorrendo em virtude da troca dos íons  $TBA^+$  das partículas esfoliadas por  $H_3O^+$ . Seria interessante realizarmos futuramente uma titulação cuidadosa com HCl para obtenção das curvas de pH *versus* volume de  $H^+$  adicionado. Por volta do pH igual a 2,7 é que foi visualizado o início da floculação do colóide, de coloração branca. A partir desse ponto, ficou muito mais difícil diminuir o pH.

A amostra HKNbT1,0, no qual o pH inicial era de 11,4 e foi alterado para 7, não mostrou nenhuma mudança visual. No início da adição do ácido na suspensão, era necessário uma maior quantidade de ácido para a diminuição do pH. Após pH aproximadamente 7,5 foram necessárias somente algumas gotas do ácido para atingir o valor 7.

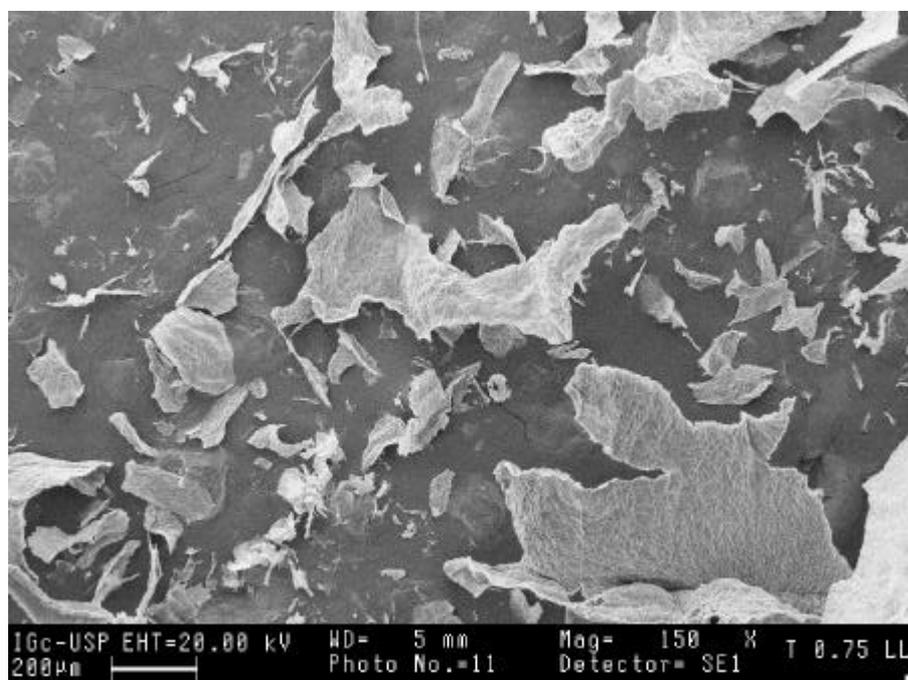
Foi feito o registro das micrografias das amostras esfoliadas e também do sólido depositado da amostra HKNbT0,75, que não apresentou intercalação do TBA<sup>+</sup>. Pode-se observar muitas diferenças nas morfologias dos sólidos depositado e esfoliado (Figuras 49 e 50, respectivamente). As partículas esfoliadas são menos espessas que a do sólido depositado e apresentam aspecto ondulado, sugerindo que as partículas são flexíveis.



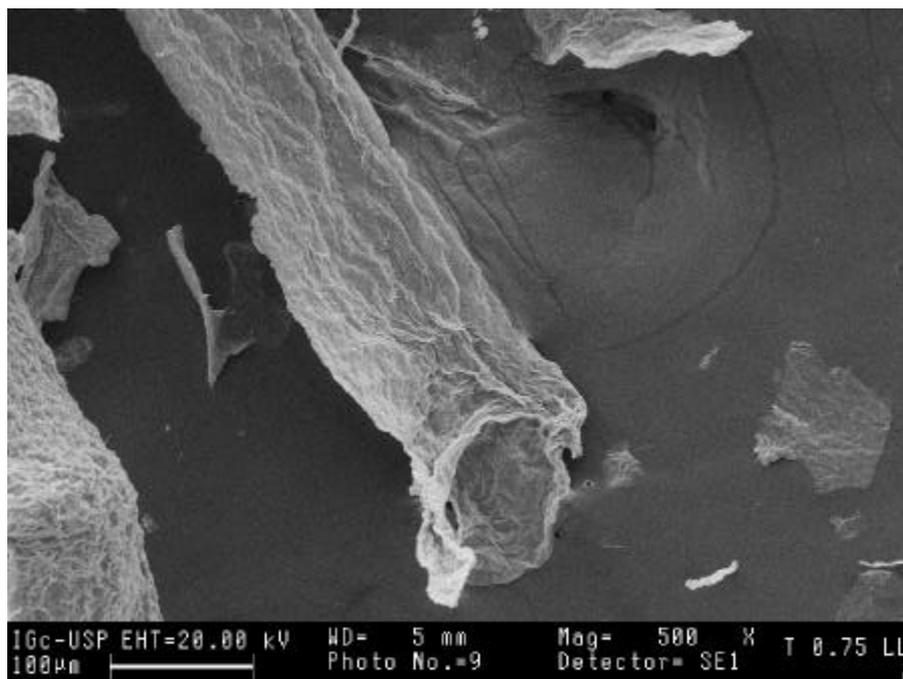
**Figura 49.** Micrografia eletrônica de varredura do sólido depositado da amostra HKNbT0,75 centrifugada. Ampliação: 7000.



**Figura 50.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbT<sub>0,75</sub> esfoliada e liofilizada. Ampliação: 7000.



**Figura 51.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbT<sub>0,75</sub> esfoliada e liofilizada. Ampliação: 150.

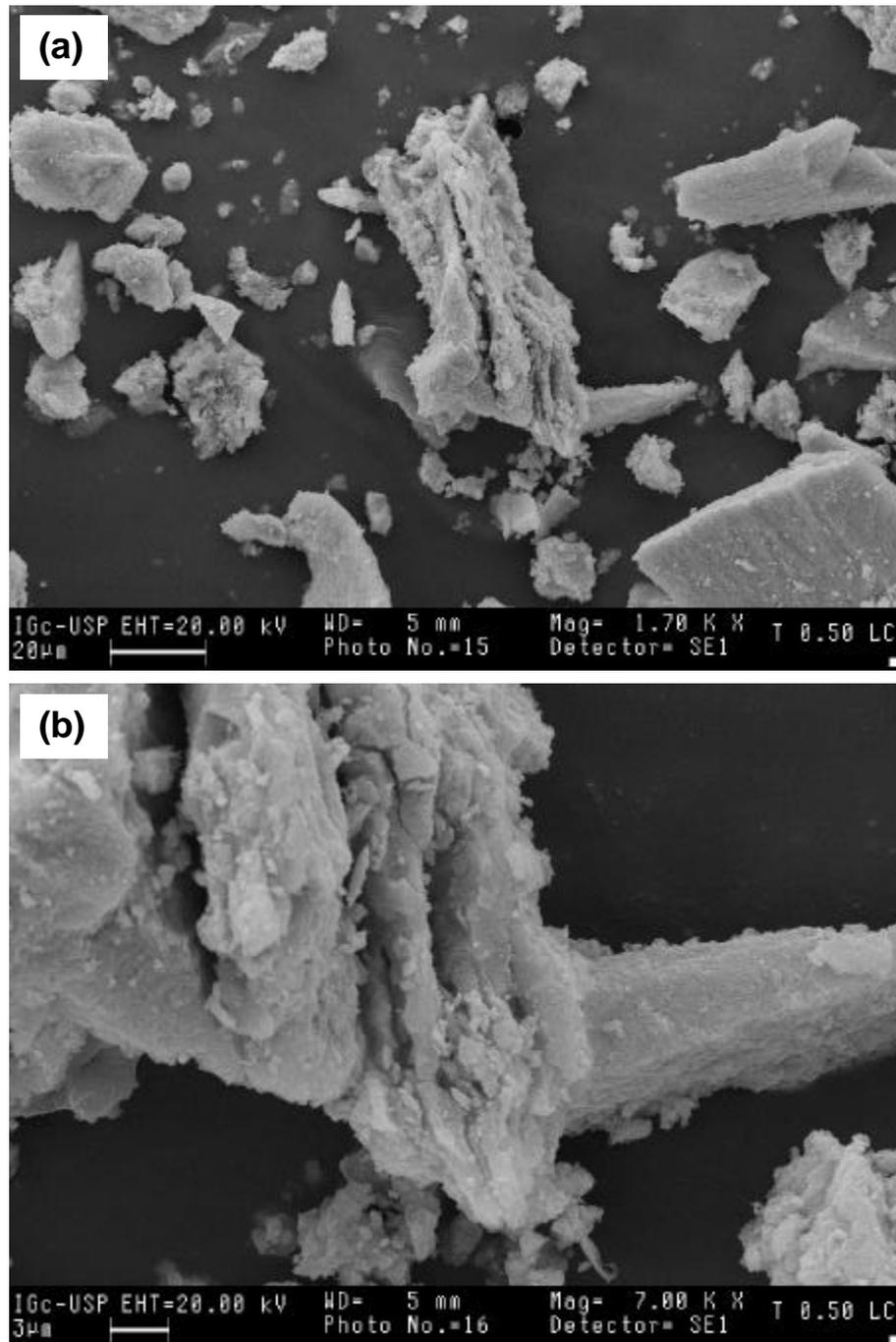


**Figura 52.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra HKNbT<sub>0,75</sub> esfoliada e liofilizada. Ampliação: 500.

Pela Figura 51, observa-se como as partículas da amostra HKNbT<sub>0,75</sub> esfoliada e liofilizada são grandes, transparentes e flexíveis, quando comparadas ao respectivo sólido depositado (Figura 49).

Na ampliação mostrada na Figura 52, pode-se observar com maior clareza o aspecto encurvado das partículas esfoliadas e também a formação de um microtubo. Infelizmente não foi possível o registro das micrografias HRTEM para esclarecer se há formação de nanotubos nas amostras isoladas em pH alcalino. O perfil de difração de raios-X (Figura 40) parece indicar que há folhas planas e tubos.

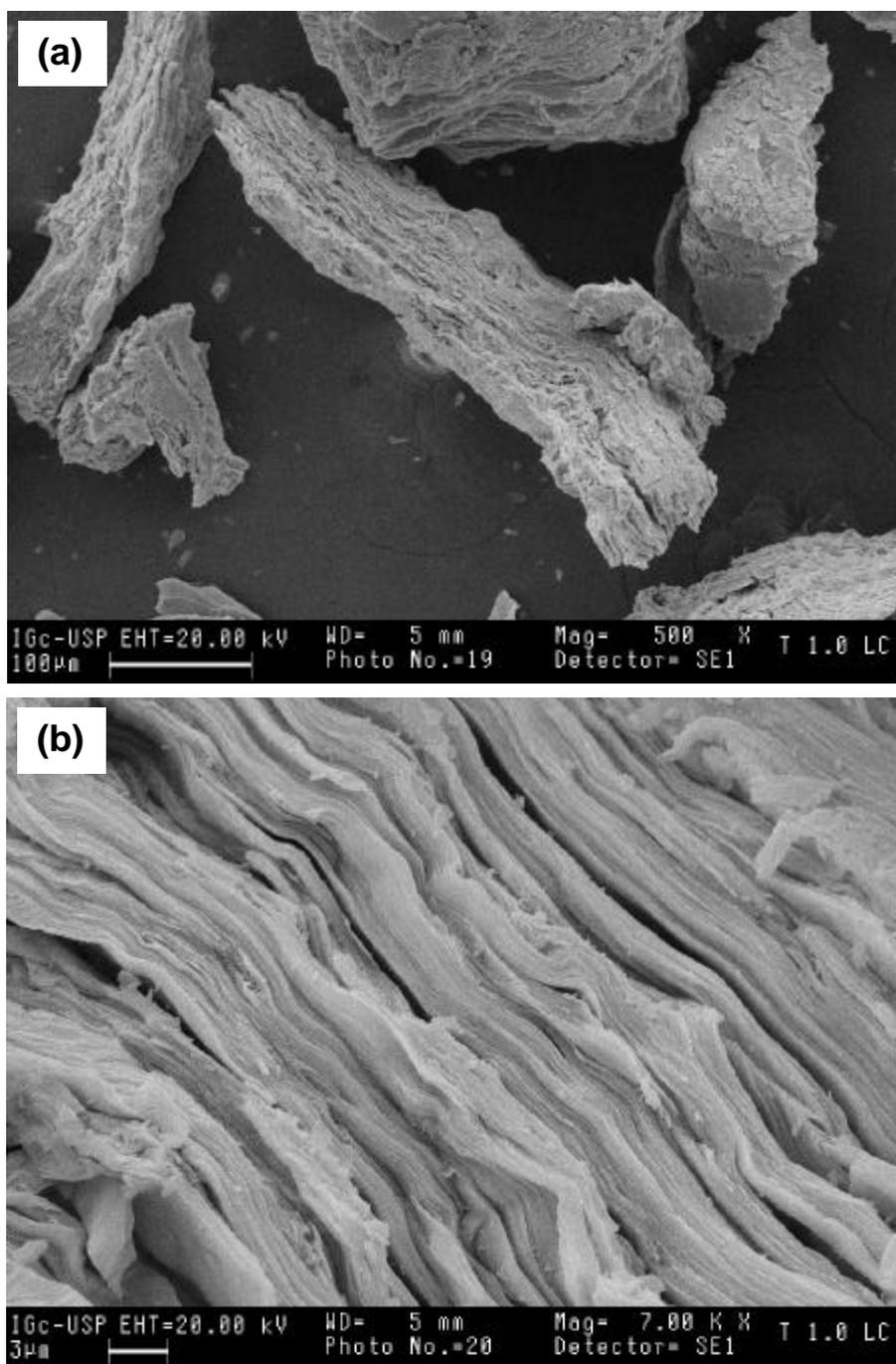
Na Figura 53 são mostradas as micrografias da amostra HKNbT<sub>0,50</sub> que foi esfoliada e o pH diminuído para 1 pela adição de ácido clorídrico. Quando se compara a morfologia das partículas esfoliadas sem alteração de pH (Figura 50) e aquelas obtidas pela floculação em pH igual a 1, observa-se que as últimas são maiores e parecem compostas pelo arranjo de várias camadas empilhadas. Dados de área superficial mostraram que a amostra apresenta elevada área que faz com que seja possível a sua utilização como catalisador ácido ou suporte para catalisadores.



**Figura 53.** Micrografias eletrônicas de varredura da amostra HKNbT0,50 esfoliada e centrifugada (pH = 1). Ampliações: 1700 (a) e 7000 (b).

A Figura 54 mostra as micrografias da amostra HKNbT1,0 esfoliada e isolada em meio cujo pH foi ajustado para o valor 7. Observa-se que o abaixamento do pH das suspensões de TBA<sup>+</sup> contendo niobato esfoliado provoca a agregação das lamelas em arranjo do tipo face a face quando comparado com o material isolado em meio onde o pH

não foi alterado (Figura 50). Talvez o isolamento por centrifugação com lavagem (método utilizado para o isolamento dessa amostra) tenha contribuído para a orientação dos cristais.

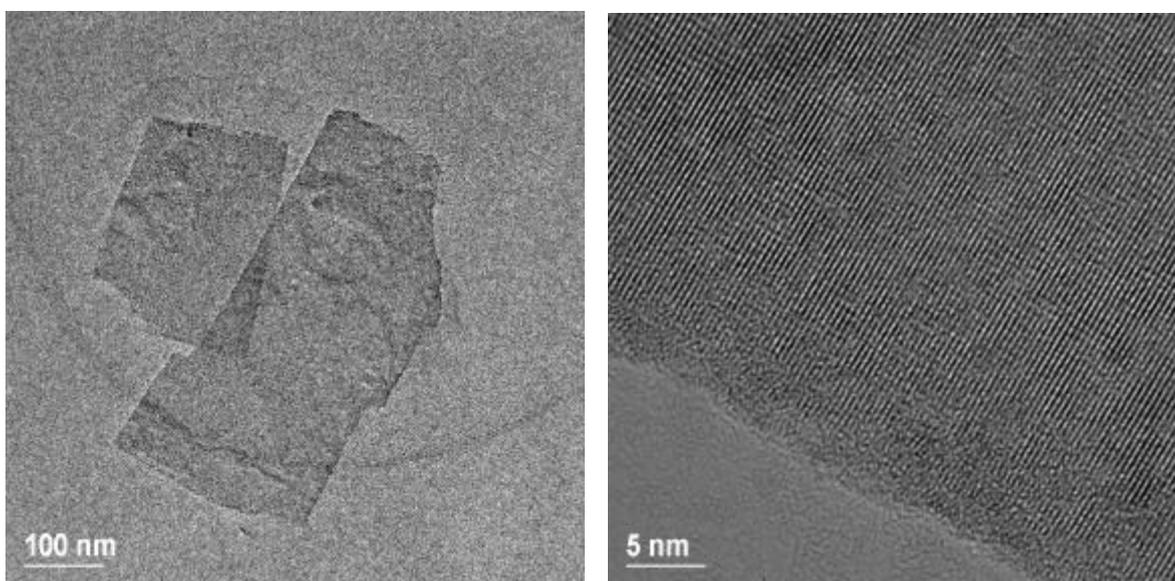


**Figura 54.** Micrografias eletrônicas de varredura da amostra HKNbT1,0 esfoliada e centrifugada (pH = 7). Ampliações: 500 (a) e 7000 (b).

### 2.2.2.5) *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

#### A) *n-Propilamina*

Somente a amostra HKNbP1,0R (14 dias em suspensão) foi analisada através da HRTEM (Figura 55). Verifica-se que não ocorre a formação de nanotubos, mas somente partículas tabulares, o que concorda com os resultados de difratometria de raios-X e medida de área específica. As partículas tabulares devem ser pouco espessas, uma vez que se apresentam com boa transparência ao feixe de elétrons. Na imagem de maior ampliação (Figura 55, direita), observa-se os planos atômicos relativos ao plano cristalográfico ac.

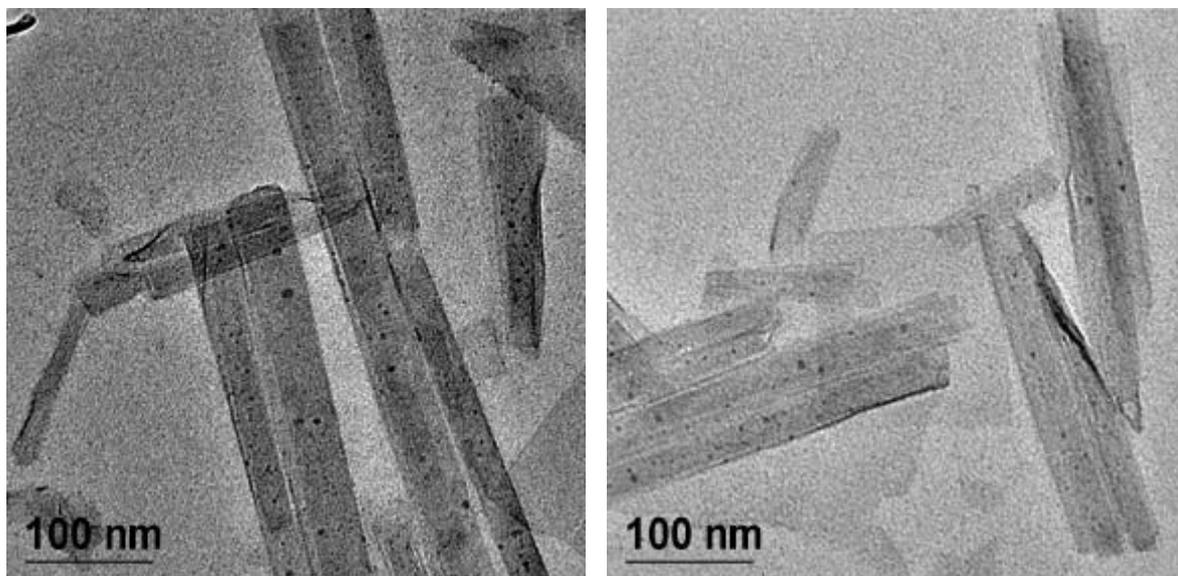


**Figura 55.** Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução da amostra de HKNbP1,0R esfoliada e liofilizada.

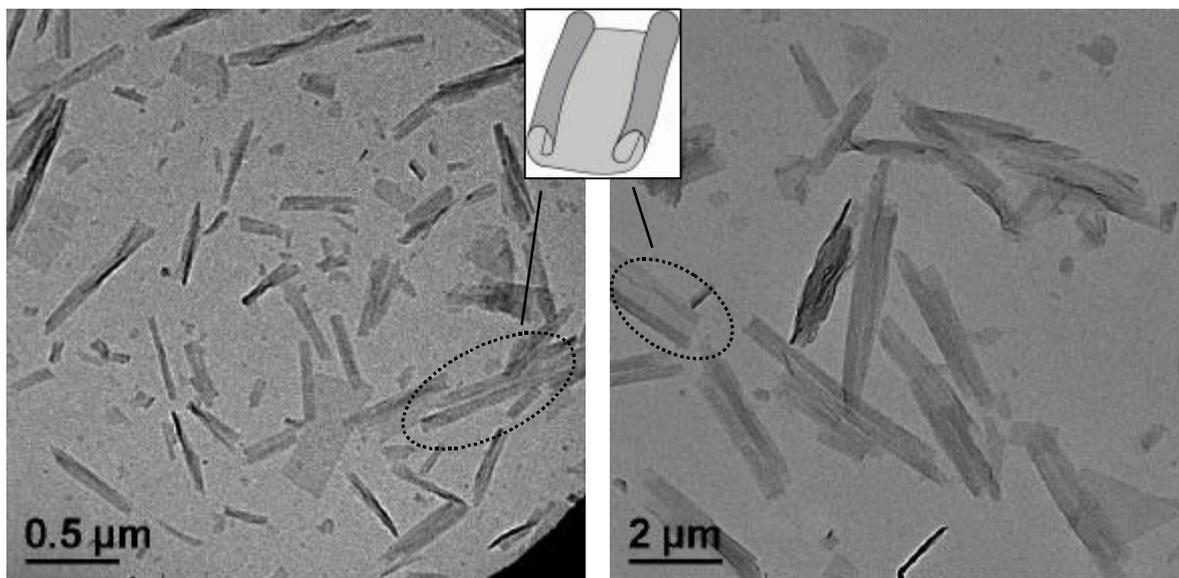
#### B) *Hidróxido de tetrabutílamônio*

Na micrografia da amostra HKNbT1,0 (pH = 7) esfoliada, centrifugada e lavada, observa-se a presença tanto de placas quanto de tubos, comprovando-se que no valor de pH 7 ocorre a formação de nanotubos (Figuras 56 e 57). O diâmetro médio das partículas é variável e uma nova maneira de preparar as amostras para o registro das micrografias poderá permitir a medida da espessura dos tubos e o diâmetro interno. Vale notar que vários tubos ocorrem aos pares, ou seja, lado a lado. Esse arranjo parece indicar que folhas planas

podem se enrolar a partir das arestas opostas, formando partículas como aquela mostrada no detalhe da Figura 57.



**Figura 56.** Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução da amostra HKNbT1,0 esfoliada e centrifugada (pH = 7).



**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.

## V. CONCLUSÕES

Os resultados das análises dos sólidos depositados mostraram que a n-propilamina e a n-hexilamina quando intercaladas formam uma monocamada praticamente perpendicular em relação às lamelas do niobato, enquanto o íon  $TBA^+$  não sofre intercalação.

Com relação à quantidade de material esfoliado obtido, observou-se um maior valor para a razão molar amina/ $H^+$ -niobato igual a 0,50 e 1,0 para a n-hexilamina e n-propilamina, respectivamente. No caso do TBAOH, somente a razão molar igual a 0,25 apresentou uma menor quantidade de material esfoliado. Dentre os agentes esfoliantes estudados, aquele que resultou em uma maior quantidade de material esfoliado foi o TBAOH, provavelmente devido ao seu tamanho e, conseqüentemente, um mecanismo diferente de esfoliação quando comparado às n-alquilaminas utilizadas. Pode-se observar que a esfoliação com n-alquilaminas é favorecida quando a quantidade do agente esfoliante no espaço interlamelar é tal que favorece tanto o aumento do espaçamento basal quanto a entrada de moléculas de água (ou seja, o inchamento osmótico).

O tempo é um fator que influencia na quantidade de material esfoliado e na forma das partículas. Quanto maior o tempo do material esfoliado em suspensão, maior o grau de separação das lamelas, sendo esse resultado observado para as amostras HKNbP1,0 (3 meses em suspensão) e HKNbT1,0R (14 dias em suspensão), cujas observações visuais e resultados de MEV mostraram cristais com espessuras e grau de organização diferentes.

A caracterização das partículas esfoliadas mostrou a presença da n-alquilamina neutralizando 50% (no caso da n-hexilamina) e 70% (no caso da n-propilamina) dos íons  $H^+$  do precursor  $H_2K_2Nb_6O_{17}$ . Esse resultado parece indicar que a insaturação das lamelas em relação ao agente esfoliante é um fator importante na formação da dispersão coloidal. As partículas esfoliadas com n-alquilaminas são planas e contém as aminas em um mesmo arranjo que nos sólidos depositados.

Para a amostra HKNbT1,0, cujo pH foi alterado para 7, observou-se a formação de nanotubos através das micrografias eletrônicas de transmissão. O difratograma de raios-X e a medida de área mostraram resultados característicos de um material esfoliado, com partículas em forma de placas. Os dados de HRTEM corroboram tais observações, uma vez que as micrografias mostram que, além dos tubos há lamelas não encaracoladas. Esse dado está de acordo com o fato das estruturas tabulares também estarem presentes na amostra. No caso de HKNbT0,50 (pH = 1), o difratograma de raios-X e a medida de área indicam a formação de nanotubos. As medidas de área específica da amostra esfoliada HKNbT0,50 (pH = 1) lavada e não lavada apresentaram o mesmo valor, indicando que a lavagem com conseqüente alteração de pH não provoca o desenrolamento dos nanotubos formados. Este resultado é particularmente interessante uma vez que um dos principais

objetivos da floculação de niobato em meio ácido é o isolamento de sólidos com propriedades de catalisador ácido.

---

## VI. PERSPECTIVAS FUTURAS

O projeto de Mestrado desenvolvido deu continuidade aos estudos de esfoliação do hexaniobato lamelar utilizando aminas alifáticas iniciados em nosso grupo. A partir desses estudos foi possível estimar as condições experimentais que levam a uma maior quantidade de partículas esfoliadas, a avaliação da influência da natureza do agente no processo de separação das lamelas do niobato e a exploração da formação de estruturas tubulares. Os resultados mostrados nesta Dissertação possibilitam a proposição de vários outros estudos, em uma área de pesquisa pouco explorada até o momento, ou seja, a formação de nanotubos inorgânicos a partir da esfoliação de sólidos lamelares. Os trabalhos que terão continuidade no nosso grupo deverão ter como objetivo:

1. Investigar condições experimentais que permitam a obtenção de maior quantidade de sólido esfoliado. Para tanto, é interessante realizar experimentos fixando a razão molar amina/ $H^+$ -niobato e variando o volume de solvente. Nos próximos ensaios, pretendemos fazer o uso de ultra-som para diminuir o tamanho das partículas do  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  precursor.
2. Avaliar o tempo necessário para a formação de dispersões coloidais. Nesta Dissertação, os sistemas foram mantidos por duas semanas em reação. Pode ser que em um período mais curto, as dispersões já se formem. Para tanto, pode-se fazer uso da difração de raios-X de baixo ângulo (SAXS).
3. Caracterizar o sólido esfoliado com um maior número de técnicas, uma vez que a baixa quantidade de material obtido não permitiram estudos de decomposição térmica, difratometria de raios-X pelo método do pó, espectroscopia vibracional e medidas de tamanho de poros. No caso das micrografias por transmissão, seria interessante obter imagens da seção transversal do tubo para estimar os diâmetros interno e externo do mesmo. No caso das partículas tabulares, seria interessante conhecer a espessura (ou o número de lamelas) das placas e como o método de esfoliação (natureza do agente esfoliante, por exemplo) influencia esse parâmetro.
4. Realizar a calcinação dos nanotubos obtidos em pH 1 de modo a encontrar as condições ideais para que ocorra a desidroxilação das paredes dos tubos sem que haja alteração na morfologia. Assim, seria isolado um material com características de óxido inorgânico mas com alta área superficial (como se trata de um niobato, vale lembrar de suas propriedades catalíticas e semicondutoras).
5. Explorar condições que promovam a formação de estruturas encaracoladas sem o abaixamento de pH (pela alteração da força iônica, por exemplo), uma vez que em meio ácido, o  $H_3O^+$  acaba deslocando qualquer cátion em interação com o niobato.

6. Investigar a possibilidade de uso das estruturas tabulares e tubulares na formação de compósitos com polímeros orgânicos, em catálise como catalisador ácido, suporte para catalisadores ou mesmo fotocatalisador para decomposição de substâncias orgânicas (descontaminação).

---

---

**VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Schöllhorn, R., "Intercalation Compounds". In: Atwood, J. L., Davies, J. E. D. e MacNicol, D. D. (eds). *Inclusion Compounds*, Academic Press, Londres, 1984, Vol. 1, Cap. 7, p. 249-349.
  2. Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G e Gangas, N., *Pure Appl. Chem.*, **71**: 2367, 1999.
  3. Corma, A., *Chem. Rev.*, **97**: 2373, 1997.
  4. Schöllhorn, R., *Chem. Mater.*, **8**: 1747, 1996.
  5. 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*. Nova York, Pergamon, 1996, Vol. 7, Cap. 1, p. 1-23.
  6. Rao, C. N. R. e Gopalakrishnan, J., *New Directions in Solid State Chemistry*, 2a. ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
  7. Giannelis, E., "Nanoscale Two-Dimensional Organic-Inorganic Materials". In: Interrante, L.V., Casper, L. A. e Ellis, A. B. (eds), *Materials Chemistry - An Emerging Discipline*, Washington DC, Am. Chem. Soc., 1995. Cap. 10. p. 259-281.
  8. Vaccari, A., *Catal. Today*, **41**: 53, 1998.
  9. Hitzky., E. R., Aranda, P. e Serratos, J. M. In: Auerbach, S. M, Carrado, K. A. e Dutta, P. K. (eds), *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker, Inc, Nova York, 2004, Cap. 3, p. 91.
  10. Nassau, K., Shiever, J. W. e Bernstein, J. L., *J. Electrochem. Soc.*, **116**: 348, 1969.
  11. Gasperin, M. e Bihan, M. T. L., *J. Solid State Chem.*, **33**: 83, 1980.
  12. Gasperin, M. e Bihan, M. T. L., *J. Solid State Chem.*, **43**: 346, 1982.
  13. Weiss, A., *Angew. Chem. Inter. Edit.*, **2**: 697, 1963.
  14. Raveau, B., *Rev. Inorg. Chem.*, **9**: 37, 1987.
  15. Jehng, J. M. e Wachs, I. E., *Chem. Mater.*, **3**: 100, 1991.
  16. Kinomura, K., Kumada, N. e Muto, F., *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **11**: 2349, 1985.
  17. Constantino, V. R. L., Bizeto, M. A. e Brito, H. F., *J. Alloy Compd.*, **278**: 142, 1998.
  18. Nakato, T., Sakamoto, D., Kuroda, K. e Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**: 322, 1992.
  19. Nakato, T., Kusunoki, K., Yoshizawa, K., Kuroda, K. e Kaneko, M., *J. Phys. Chem.*, **99**: 17896, 1995.
  20. Lagaly, G. e Beneke, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**: 1513, 1976.
  21. Nakato, T., Kuroda, K. e Kato, C., *Chem. Mater.*, **4**: 128, 1992.
  22. Nunes, L. M., Souza, A. G. e Farias, R. F., *J. Alloy Compd.*, **319**: 94, 2001.
-

- 
23. Kudo, A., Sayama, K., Tanaka, A., Asakura, K., Domen, K., Maruya, K. e Onishi, T., *J. Catal.*, **120**: 337, 1989.
  24. Sayama, K., Tanaka, A., Domen, K., Maruya, K. e Onishi, T., *J. Catal.*, **124**: 541, 1990.
  25. Sayama, K., Tanaka, A., Domen, K., Maruya, K. e Onishi, T., *J. Phys. Chem.*, **95**: 1345, 1991.
  26. Ikeda, S., Tanaka, A., Shinohara, K., Hara, M., Kondo, J. N., Maruya, K. e Domen, K., *Microporous Mater.*, **9**: 253, 1997.
  27. Takata, T., Tanaka, A., Hara, M., Kondo, J. N. e Domen, K., *Catal. Today*, **44**: 17, 1998.
  28. Chung, K. H., Park, D. C., *J. Mol. Catal. A – Chem.*, **129**: 53, 1998.
  29. Arakawa, H. e Sayama, K., *Catal. Surv. Jpn.*, **4**: 75, 2000.
  30. Ebitani, K., Ohmatsuzawa, T., Matsunami, E., Tanaka, T. e Hattori, H., *Catal. Today*, **16**: 447, 1993.
  31. Nakato, T., Kuroda, K. e Kato, C., *Catal. Today*, **16**: 471, 1993.
  32. Yamaguchi, Y., Yui, T., Takagi, S., Shimada, T. e Inoue, H., *Chem. Lett.*, **7**: 644, 2001.
  33. Yao, K., Nishimura, S., Ma, T., Okamoto, K., Inoue, K., Abe, E., Tateyama, H. e Yamagishi, A., *J. Electroanal. Chem.*, **510**: 144, 2001.
  34. Yao, K., Nishimura, S., Imai, Y., Wang, H., Ma, T., Abe, E., Tateyama, H. e Yamagishi, A., *Langmuir*, **19**: 321, 2003.
  35. Koinuma, M., Seki, H. e Matsumoto, Y., *J. Electroanal. Chem.*, **531**: 81, 2002.
  36. Sanz-Garcia, J. A. e Dieguez, E., Zaldo, C., *Phys. Stat. Sol.(a)*, **108**: K145, 1988.
  37. Kudo, A. e Sakata, T., *Chem Lett.*, 2179, 1994.
  38. Kudo, A. e Sakata, T., *J. Phys. Chem.*, **100**: 17323, 1996.
  39. Nakato, T., Miyashita, H. e Yakabe, S., *Chem. Lett.*, **32**: 72, 2003.
  40. Uchida, S., Inoue, Y., Fujishiro e Y., Sato, T., *J. Mater. Sci.*, **33**: 5125, 1998.
  41. Weller, T., *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 2001, p. 28.
  42. Appendino, P., Montorsi, M. e Vallino, M., *Ann. Chim.*, **66**: 417, 1976.
  43. Fairbrother, F., *The Chemistry of Niobium and Tantalum*, Elsevier Publishing Company, Amsterdã, 1967.
  44. Jafelicci, M. e Varanda, L.C., *Química Nova na Escola*, **9**: Maio, 1999.
  45. Jacobson, A., J., “Colloidal Dispersion of Compounds with layer and Chain Structures”. In: Alberti, G. e Bein, T. (eds.). *Solids State Supramolecular Chemistry: Two and Three – Dimensional Inorganic Networks*, Nova York, Pergamon, 1996, vol.7, p. 315.
  46. Oliveira, I. R., Studart, A. R., Pileggi, R. G. e Pandolfelli, V. C., *Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. Fazendo Arte Editorial, São Paulo , 2000, p. 38.
-

- 
47. Bonneau, P., Mansot, J. L. e Rouxel, J., *Mater. Res. Bull.*, **28**: 757, 1993.
  48. Keller, S. W., Kim, H. N. e Mallouk, T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**: 8817, 1994.
  49. Domen, K., Ebina, Y., Ikeda, S., Tanaka, A., Kondo, J. N. e Maruya, K., *Catal. Today*, **28**: 167, 1996.
  50. Abe, R., Shinohara, K., Tanaka, A., Hara, M., Kondo, J. N. e Domen, K., *Chem. Mater.*, **9**: 2179, 1997.
  51. Abe, R., Shinohara, K., Tanaka, A., Hara, M., Kondo, J. N. e Domen, K., *J. Mater. Res.*, **13**: 861, 1998.
  52. Saupe, G. B., Waraksa, C. C., Kim, H. N., Han, Y. J., Kaschak, D. M., Skinner, D. M. e Mallouk, T. E., *Chem. Mater.*, **12**: 1556, 2000.
  53. Bizeto, M. A., Faria, D. L. A. e Constantino, V. R. L., *J. Mater. Sci.*, **37**: 01, 2002.
  54. Miyamoto, N. e Nakato, T., *Adv. Mater.*, **14**: 1267, 2002.
  55. Unal, U., Matsuo, D., Matsumoto, Y. e Koinuma, M., *J. Mater. Res.*, **17**: 2644, 2002.
  56. Miyamoto, N., Yamamoto, H., Kaito, R. e Kuroda, K., *Chem. Commun.*, **20**: 2378, 2002.
  57. Nakato, T. e Miyamoto, N., *J. Mater. Chem.*, **12**: 1245, 2002.
  58. Camerel, F., Gabriel, J. C. P. e Batail, P., *Chem. Commun.*, 1926, 2002.
  59. Du, G. H., Peng, L. M., Chen, Q., Zhang, S. e Zhou, W. Z., *Appl. Phys. Lett.*, **83**: 1638, 2003.
  60. Nakato, T., Miyamoto, M., Harada, A. e Ushiki, H., *Langmuir*, **19**: 3157, 2003.
  61. Miyamoto, N. e Nakato, T., *Langmuir*, **19**: 8057, 2003.
  62. Camerel, F., Gabriel, J. C. P., Batail, P., Panine, P. e Davidson, P., *Langmuir*, **19**: 10028, 2003.
  63. Du, G., Chen, Q., Yu, Y., Zhang, S., Zhou, W e Peng, L. M., *J. Mater. Chem.*, **14**: 1437, 2004.
  64. Miyamoto, N. e Nakato, T., *J. Phys. Chem. B*, **108**: 6152, 2004.
  65. Bizeto, M. A., Constantino, V. R. L., *Mat. Res. Bull.*, **39**: 1811, 2004.
  66. Iijima, S., *Nature*, **354**: 56, 1991.
  67. Krumeich, F., Muhr, H. J., Niederberger, M., Bieri, F., Schnyder, B. e Nesper, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 8324, 1999.
  68. Xing, Y. J., Xi, Z. H., Xue, Z. Q., Zhang, X. D., Song, J. H., Wang, R. M., Xu, J., Song, Y., Zhang, S. L. e Yu., D. P., *Appl. Phys. Lett.*, **83**: 1689, 2003.
  69. Li, Y.D., Li, X.L., He, R.R., Zhu, J. e Deng, Z.X., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 1411, 2002.
  70. Chen, J., Li, S. L., Tao, Z. L., *J. Alloy Compd.*, **356**: 413, 2003.
  71. Hu, J. Q., Bando, Y., Golberg, D. e Liu, Q.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**: 3493, 2003.
  72. Tang, C. C., Bando, Y., Liu, Z. W. e Golberg, D., *Chem. Phys. Lett.*, **376**: 676, 2003.
-

- 
73. Braga, S. F., Coluci, V. R., Legoas, S. B., Giro, R., Galvão, D. S. e Baughman, R. H., *Nano Lett.*, **4**: 881, 2004.
74. Viculis, L. M., Mack, J. J. e Kaner, R. B., *Science*, **299**: 1361, 2003.
75. Klein, C., Hurlbut, C.S.J. e Dana, J.D., *Manual of Mineralogy*, John Willey & Sons, Nova York, 1993, p. 504.
76. Ma, R., Bando, Y. e Sasaki, T., *J. Phys. Chem. B*, **108**: 2115, 2004.
77. Treacy, M. M. J., Rice, S. B., Jacobson, A. J. e Lewandowski, J. T., *Chem. Mater.*, **2**: 279, 1990.
78. Han, Y.S., Park, I., Choy, J.H., *J. Mater. Chem*, **11**: 1277, 2001.
79. Xu FF, Bando Y, Ebina Y e Sasaki T, *Philos. Mag. A-Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop.*, **82**: 2655, 2002.
80. Ebina, Y., Sasaki, T., Harada, M. e Watanabe, M., *Chem. Mater.*, **14**: 4390, 2002.
81. Ebina, Y., Sasaki, I. e Watanabe, A., *Solid State Ion.*, **151**: 177, 2002.
82. Xu, F. F., Ebina, Y., Bando, Y. e Sasaki, T., *J. Phys. Chem. B*, **107**: 9638, 2003.
83. Bizeto, M. A., Faria, D. L. A. e Constantino, V. R. L., *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**: 643, 1999.
84. Nakato T., Miyamoto, N. e Harada, A., *Chem. Comm.*, **1**: 78, 2004.
85. Bizeto, M. A., *Niobatos Lamelares: Síntese, Caracterização, Reatividade e Estudos das Propriedades Luminescentes* - Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2003.
86. Blasse, G. e Grabmaier, C., *Luminescence Materials*, Springer Verlag; Heidelberg, 1994.
87. Bizeto, M. A. e Constantino, V. R. L., *Mat. Res. Bull.*, **39**: 1729, 2004.
88. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. e Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Trad. Ricardo B. de Alencastro e Roberto de B. Faria. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1979, p. 93.
89. Taylor, R. C. e Vidale, G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**: 5999, 1956.
90. Savoie, R. e Giguère, P. A., *J. Chem. Phys.*, **41**: 2698, 1964.
91. Giguère, P. A. e Gullot, J. G., *J. Phys. Chem.*, **86**: 3231, 1982.
92. Jacobson, A. J., *Intercalation Chemistry*. In: Whittingham, M. S. e Jacobson, A. J. (eds), Academic Press, Nova York, 1982, p.229.
93. Tawkaew, S., Yin, S. e Sato, T., *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**: 855, 2001.
94. Tong, Z., Shichi, T., Kasuga, Y. e Takagi, K., *Chem. Lett.*, **31**: 1206, 2002.
95. Henglein, A., *Chem. Rev.*, **89**: 1861, 1989.
96. JCPDS ficha 21-1295.
-