



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares
intercalados com polímeros condutores”

Jairo Tronto

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras
de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte
das exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores”

Jairo Tronto

Tese de Doutorado

Prof. Dr. João Barros Valim

Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2006

Tronto, Jairo

Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. Ribeirão Preto, 2006.

211 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração:
Química.

Orientador: Valim, João Barros.

1. Compostos lamelares. 2. Híbridos orgânico-inorgânicos. 3.
Hidróxido duplo lamelar. 4. Polímeros condutores

Este trabalho pôde ser realizado
graças ao apoio financeiro da



e da



Ao meu pai Jayme e minha mãe Dalva, pelo apoio e incentivos irrestritos dedicados em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão Juliano, pela amizade e companheirismo.

A minha querida esposa Fabiana, pelo amor, companheirismo e compreensão que sempre teve comigo.

Ao meu sogro José e minha sogra Zamita, pela amizade e consideração.

A todos meus parentes.

Ao Prof. Dr. João Barros Valim, meu orientador, pela paciência e amizade dedicada nestes anos de trabalho.

Ao Dr. Fabrice Leroux, pela colaboração e por ter me aceito para um estágio em seu grupo de pesquisa.

Aos amigos e colaboradores Crepaldi, Christine, Erwan, Fabiano, Lorivaldo, Lucelena, Luiz Fernando, Marc, Márcio, Rachid, Stéphanie e Yong-Jung, pela amizade e ajuda neste trabalho.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa e auxílios concedidos.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa e auxílios concedidos.

Ao Departamento de Química da FFCLRP-USP, por ter permitido a execução deste trabalho.

A Université Blaise Pascal e ao Laboratoire des Matériaux Inorganiques, por terem me acolhido para um estágio de seis meses.

Ao Prof. Dr. Stanlei Ivair Klein, pela amizade, pelos conselhos e pela ajuda neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Zeki Naal, pela amizade e pela ajuda em muitos momentos.

À Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, pela amizade, paciência e pela ajuda.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff e o Dr. João Francisco Borin, pelas discussões e pela ajuda com os experimentos de RPE.

À Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino, pelas discussões e pela ajuda com os experimentos de Raman.

À Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini e a Celly, pela ajuda com os experimentos de Raman.

Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira, pela amizade e colaboração em trabalhos.

Ao Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin, pela ajuda nas discussões.

Ao Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets, pela ajuda nas discussões.

Aos funcionários de departamento: Dias, Djalma, Emerson, Isabel, Lâmia, Losane, Sônia, Emerson, Maria, Mércia, Valdir, Vera, Carlos.

Aos assessores científicos desconhecidos, pelas opiniões e sugestões durante este trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Sumário

Sumário	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas.....	xi
Abreviaturas	xv
Resumo.....	xvii
Abstract	xix
I. Introdução	1
I.1 - Hidróxidos Duplos Lamelares	8
I.1.1 – Breve Histórico	8
I.1.2 – Nomenclatura	10
I.1.3 – Estrutura	11
I.1.4 – Composição Química.....	16
I.1.5 – Métodos de Síntese	18
I.1.5.1- Métodos de Síntese Direta	19
I.1.5.2- Métodos de Síntese Indireta	21
I.1.6 – Tratamento Hidrotérmico.....	23
I.1.7 – Propriedades.....	23
I.1.8 – Aplicações.....	30
I.2 – Interação Hidróxidos Duplos Lamelares / Polímeros	37
I.3 – Polímeros Condutores	44
I.3.1 – Síntese de Polímeros Condutores.....	48
I.3.2 – Mecanismos de Condutividade dos Polímeros Condutores.....	49
I.3.3 – Aplicações dos Polímeros Condutores.....	52
II. Objetivos e Justificativas	57
III. Parte Experimental	59
III.1 - Reagentes	59
III.2 – Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	59
III.2.1 - Síntese direta por co-precipitação a pH constante	59
III.2.2 - Tratamento Hidrotérmico dos Precipitados	61
III.2.3 - Tratamento Térmico dos Precipitados	61
III.3 - Métodos de Caracterização	61
III.3.1 - Difração de Raios X no Pó (DRXP)	62
III.3.2 - Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF)	62
III.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	62
III.3.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	63
III.3.5 - Análise Termogravimétrica (ATG).....	63
III.3.6. - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63

III.3.7. - Análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX)	64
III.3.8. - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	64
III.3.9. – Espectroscopia Raman	64
III.4 - Forma de Análise dos Resultados.....	64
IV. Resultados e Discussão	69
IV.1 – Materiais Híbridos Preparados com Pirróis Substituídos	69
IV.1.1 – HDLs intercalados com ânion 4-Pirrol-1-yl-benzoato.....	69
IV.1.2 – HDLs intercalados com ânion 3-Pirrol-1-yl-propanoato	91
IV.1.3 – HDLs intercalados com ânion 7-Pirrol-1-yl-heptanoato	105
IV.1.4 – Influência do Grupo Substituente Presente no Pirrol na Formação dos Materiais Híbridos.....	117
IV.2 – Materiais Híbridos Preparados com Tiofenos Substituídos.....	120
IV.2.1 – HDLs intercalados com ânion Tiofeno-2-carboxilato	120
IV.2.2 – HDLs intercalados com ânion Tiofeno-3-carboxilato	133
IV.2.3 – HDLs intercalados com ânion Tiofeno-3-acetato	146
IV.2.4 – Influência do Grupo Substituente Presente no Tiofeno na Formação dos Materiais Híbridos.....	158
IV.3 - Materiais Híbridos Preparados com Anilina Substituída	160
IV.3.1 – HDLs intercalados com ânion 3-aminobenzoato.....	160
IV.3.2 – Influência do Cátion Divalente na Formação dos Materiais Híbridos Derivados do 3-AMB.	181
V. Conclusões	183
VI. Perspectivas Futuras	186
VII. Referências Bibliográficas	188
Apêndice A.....	201
Apêndice B.....	203

Lista de Figuras

Figura I.1: Esquema dos diferentes tipos de compósitos que surgem da interação entre compostos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito com fases separadas; (b) Nanocompósito intercalado; (c) Nanocompósito esfoliado.	3
Figura I.2: Estrutura de um filossilicato 2:1.	7
Figura I.3: Estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar.	7
Figura I.4: Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht.	9
Figura I.5: Representação esquemática da estrutura dos HDLs.	12
Figura I.6: (a) Seqüência de empilhamento das folhas em HDLs, (b) representação esquemática do empilhamento de três camadas sucessivas no sistema hexagonal, simetria romboédrica (3R).	13
Figura I.7: Modelo proposto para ordem local de cátions em HDLs de composição: (a) $M(II)/M(III) = 2:1$ e (b) $M(II)/M(III) = 3:1$	14
Figura I.8: Domínios de pH e faixas ótimas para formação de alguns HDLs.	20
Figura I.9: Variação da Capacidade de Troca Aniônica (meq/100g) dos HDLs em função da quantidade do cátion trivalente informado por fórmula molecular.	24
Figura I.10: Imagens de MEV para (a) $Zn_2Al-Cl-HDL$ e (b) nanocompósito $Zn_2Al-Alginato-HDL$	26
Figura I.11: Representação esquemática da incorporação de polímeros em hidróxidos duplos lamelares. Em todos os casos, a rota (1) indica um método direto, e a rota 2 um método indireto.	40
Figura I.12: Representação da estrutura geral da polianilina forma base (a) espécies reduzidas (b) espécies oxidadas.	46
Figura I.13: Representação esquemática de “sólitons” no poliacetileno. (a) “sóliton neutro”; (b) “sóliton negativo” e (c) “sóliton positivo”.	50
Figura I.14: Representação esquemática das estruturas do polipirrol nas formas (a) polímero neutro – forma aromática; (b) “polaron” – forma quinóide; (c) “bipolaron” – forma quinóide.	51

Figura I.15: Ilustração dos possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol.	52
Figura III.1: Fórmula estrutural dos monômeros estudados neste trabalho.	60
Figura IV.1: DRXP para (a) Zn-Cr-PyB-HDL, (b) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico à 120 °C, (d) Zn-Al-PyB-HDL, (e) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico e (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico 120 °C.	70
Figura IV.2: Exemplo do cálculo do tamanho médio de partículas do Zn-Cr-PyB-HDL, calculado a partir do pico basal (009).	71
Figura IV.3: Curvas de ATG para (a) ácido PyB, (b) Poli-PyB, (c) Zn-Cr-PyB-HDL, (d) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyB-HDL, (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico.	73
Figura IV.4: Espectros de IV-TF para (a) Na-PyB, (b) Poli-PyB, (c) Zn-Al-PyB-HDL, (d) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico 120 °C, (f) Zn-Cr-PyB-HDL, (g) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico 120 °C.	75
Figura IV.5: Espectros de RMN ²⁷ Al MAS para (a) Zn-Al-PyB-HDL, (b) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico.	79
Figura IV.6: Espectros de RMN de ¹³ C CP-MAS para: (a) ácido pirrolbenzóico (b) Zn-Al-PyB-HDL, (c) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico e (d) Zn-Al-PyB-HDL com tratamento térmico.	80
Figura IV.7: Espectros de RPE para Zn-Al-PyB-HDL (a) em função da temperatura, (b) ampliação vertical do espectro a temperatura ambiente.	82
Figura IV.8: Espectros de RPE em função da temperatura para (a) Zn-Al-CI-HDL, (b) ácido benzóico, (c) Zn-Al-Ben-HDL e (d) ácido PyB.	83
Figura IV.9: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Cr-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico, o valor das barras é de 2 µm.	85
Figura IV.10: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico, o valor das barras é de 2 µm.	86
Figura IV.11: Micrografias de MET para (a) e (b) Zn-Cr-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Cr-PyB-HDL com tratamento hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico.	88

- Figura IV.12:** Micrografias de MET para (a) e (b) Zn-Al-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico..... 89
- Figura IV.13:** Representação esquemática (a) bidimensional e (b) tridimensional da disposição do Poli-PyB intercalado no HDL.. 90
- Figura IV.14:** DRXP para (a) Zn-Al-PyP-HDL, (b) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 120 °C, (d) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 160 °C.. 91
- Figura IV.15:** Curvas de ATG para (a) ácido PyP, (b) Poli-PyP, (c) Zn-Al-PyP-HDL, (d) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico. 94
- Figura IV.16:** Espectros de IV-TF para (a) Na-PyP (b) Poli-PyP, (c) Zn-Al-PyP-HDL, (d) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 120 °C, (e) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 160 °C. 96
- Figura IV.17:** Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico, (b) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 120 °C, (c) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 160 °C..... 99
- Figura IV.18:** Espectros de RPE para Zn-Al-PyP-HDL (a) em função da temperatura, (b) ampliação vertical do espectro para o material com tratamento térmico a 120 °C. 100
- Figura IV.19:** Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-PyP-HDLs sem tratamento hidrotérmico, (c) e (d) Zn-Al-PyP-HDLs com tratamento hidrotérmico. O valor das barras é de 3 μm ... 102
- Figura IV.20:** Imagens de MET para (a) e (b) Zn-Al-PyP-HDLs sem tratamento hidrotérmico, (c) e (d) Zn-Al-PyP-HDLs com tratamento hidrotérmico..... 103
- Figura IV.21:** Representação esquemática (a) bidimensional e (b) tridimensional do arranjo do Poli-PyP intercalado no HDL..... 104
- Figura IV.22:** DRXP para (a) Zn-Al-PyH-HDL, (b) Zn-Al-PyH-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico 120 °C, (d) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico 160 °C. Fase identificada (o) ZnO. 105
- Figura IV.23:** Curvas de ATG para o (a) ácido PyH, (b) Poli-PyH, (c) Zn-Al-PyH-HDL, (d) Zn-Al-PyH-HDL com trat. hidrotérmico. 107
- Figura IV.24:** Espectros de IV-TF para (a) Na-PyH, (b) Poli-PyH, (c) Zn-Al-PyH-HDL, (d) Zn-Al-PyH-HDL após trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyH-HDL após trat. térmico 120 °C, (f) Zn-Al-PyH-HDL após trat. térmico 160 °C. 109

- Figura IV.25:** Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) Zn-Al-PyH-HDL, (b) Zn-Al-PyH-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 112
- Figura IV.26:** Espectros de RPE para Zn-Al-PyH-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material com tratamento térmico a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 113
- Figura IV.27:** Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-PyH-HDLs sem tratamento hidrotérmico, (c) e (d) Zn-Al-PyH-HDLs com tratamento hidrotérmico..... 114
- Figura IV.28:** Imagens de MET para (a) e (b) Zn-Al-PyH-HDLs, (c) e (d) Zn-Al-PyH-HDLs com trat. hidrotérmico..... 115
- Figura IV.29:** Representação esquemática (a) bidimensional e (b) tridimensional do arranjo do PyH intercalado no HDL..... 116
- Figura IV.30:** DRXP para (a) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. térmico $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL, (e) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (f) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. térmico $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 120
- Figura IV.31:** Curvas de ATG para (a) ácido 2-TFC, (b) ácido 2-TFC após tratamento, (c) o Zn-Al-2-TFC-HDL, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (f) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico. 122
- Figura IV.32:** Espectros de IV-TF para (a) Na-2-TFC, (b) Poli-2-TFC, (c) Zn-Al-2-TFC-HDL, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (f) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (g) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (h) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 124
- Figura IV.33:** Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido 2-TFC, (b) Zn-Al-2-TFC-HDL, (c) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. térmico $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 127
- Figura IV.34:** Espectros de RPE em função da temperatura para Zn-Al-2-TFC-HDL..... 129
- Figura IV.35:** Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (c) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL (e) e (f) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico..... 130
- Figura IV.36:** Imagens de MET para (a) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-2-TFC-TFC-HDL, (d) (e) e (f) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico..... 131

Figura IV.37: Representação esquemática do arranjo do 2-TFC intercalado no HDL.	132
Figura IV.38: DRXP para (a) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL, (e) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (f) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C.	134
Figura IV.39: Curvas de ATG para (a) o ácido 3-TFC, (b) Poli-3-TFC, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (f) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.	136
Figura IV.40: Espectros de IV-TF para (a) Na-3-TFC, (b) Poli-3-TFC, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. térmico 120 °C, (f) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (g) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. térmico 120 °C.	138
Figura IV.41: Espectros de RMN de ¹³ C CP-MAS para: (a) ácido 3-TFC, (b) Zn-Al-3-TFC-HDL, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C.	140
Figura IV.42: Espectros de RPE em função da temperatura para Zn-Al-3-TFC-HDL.	141
Figura IV.43: Imagens de MEV para (a) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (b) e (c) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL, (e) e (f) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.	143
Figura IV.44: Imagens de MET para (a) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL, (d), (e) e (f) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.	144
Figura IV.45: Representação esquemática do arranjo do 3-TFC intercalado no HDL.	145
Figura IV.46: DRXP para (a) Zn-Al-3-TFA-HDL, (b) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico 120 °C, (d) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico 160 °C.	147
Figura IV.47: Curvas de ATG para (a) ácido 3-TFA, (b) Poli-3-TFA, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL, (d) Zn-Cr-3-TFA-HDL com trat. hidrotérmico.	149
Figura IV.48: Espectros de IV-TF para (a) Na-3-TFA, (b) Poli-3-TFA, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL, (d) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico 120 °C.	151

- Figura IV.49:** Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido 3-TFA, (b) Zn-Al-3-TFA-HDL, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico $120\text{ }^\circ\text{C}$, (d) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$ 153
- Figura IV.50:** Espectros de RPE para Zn-Al-3-TFA-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material com tratamento térmico a $120\text{ }^\circ\text{C}$ 154
- Figura IV.51:** Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-3-TFA-HDLs, (c) e (d) Zn-Al-3-TFA-HDLs com trat. hidrotérmico 155
- Figura IV.52:** Imagens de MET para (a) e (b) Zn-Al-3-TFA-HDLs, (c) e (d) Zn-Al-3-TFA-HDLs com trat. hidrotérmico 156
- Figura IV.53:** Representação esquemática (a) bidimensional (b) tridimensional do arranjo do Poli-3-TFA intercalado no HDL 157
- Figura IV.54:** DRXP para (a) Mg-Al-3-AMB-HDL, (b) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL, (e) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (f) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$, (g) Ni-Al-3-AMB-HDL como precipitado, (h) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (i) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$ 160
- Figura IV.55:** Curvas de ATG para (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-AMB-HDL, (f) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (g) Ni-Al-3-AMB-HDL, (h) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico..... 163
- Figura IV.56:** Espectros de IV-TF para (a) 3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$ 164
- Figura IV.57:** Espectros Raman de (I): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$; (II): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico e com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$ 167
- Figura IV.58:** Espectros de IV-TF para (a) Na-3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL após trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-AMB-HDL após trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$ 169
- Figura IV.59:** Espectros Raman de (I): (a) ácido 3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico $160\text{ }^\circ\text{C}$; (II): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-

AMB, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico e com trat. térmico 160 °C.....	169
Figura IV.60: Espectros de IV-TF para (a) Na-3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Ni-Al-3-AMB-HDL, (d) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C.....	170
Figura IV.61: Espectros Raman do (I): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Ni-Al-3-AMB-HDL, (d) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C; (II): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico e com trat. térmico 160 °C.....	170
Figura IV.62: Espectros de RMN de ¹³ C CP-MAS para: (a) ácido 3-AMB, (b) Mg-Al-3-AMB-HDL, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico.....	172
Figura IV.63: Espectros de RMN de ¹³ C CP-MAS para: (a) ácido 3-AMB, (b) Zn-Al-3-AMB-HDL, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico.....	172
Figura IV.64: Espectros de RPE para Mg-Al-3-AMB-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material a temperatura ambiente.	173
Figura IV.65: Espectros de RPE para Zn-Al-3-AMB-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material a temperatura ambiente.	174
Figura IV.66: Imagens de MEV para (a) e (b) Mg-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.....	175
Figura IV.67: Imagens de MET para (a) e (b) Mg-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Mg-Al-3-AMB-HDLs com trat. hidrotérmico.	176
Figura IV.68: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.....	177
Figura IV.69: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.....	178
Figura IV.70: Imagens de MET para (a) e (b) Ni-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.....	180
Figura IV.71: Representação esquemática (a) bidimensional (b) tridimensional do arranjo do Poli-3-AMB intercalado no HDL.....	180

Lista de Tabelas

Tabela I.1: Desenvolvimento cronológico de nanocompósitos bidimensionais modificados organicamente.	4
Tabela I.2: Classificação e estruturas químicas de filossilicatos ^a 2:1 mais comumente utilizados.	6
Tabela I.3: Associação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes em HDLs.	17
Tabela I.4: Ânions intercalados em HDLs.	18
Tabela I.5: Classificação de Nanocompósitos HDL/Polímero	43
Tabela I.6: Estrutura e valores de condutividade elétrica de alguns polímeros condutores.	45
Tabela I.7: Estados de oxidação mais importantes da polianilina.	46
Tabela IV.1: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e as razões entre os cátions para os HDLs contendo o ânion PyB.	72
Tabela IV.2: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido PyB.	74
Tabela IV.3: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-PyB.	77
Tabela IV.4: Atribuição dos picos aos carbonos nas análises de RMN e RMN ¹³ C CP-MAS para o ácido PyB, valores em ppm.	79
Tabela IV.5: Espaçamento basal, tamanhos de partícula e a razão entre os cátions para os HDLs contendo ânion PyP.	93
Tabela IV.6: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido PyP.	95
Tabela IV.7: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-PyP.	97
Tabela IV.8: Atribuição dos picos de carbonos nas análises de RMN ¹³ C CP-MAS para o ácido PyP e Zn-Al-PyP-HDLs com tratamento hidrotérmico e tratamentos térmicos, valores em ppm.	98
Tabela IV.9: Espaçamento basal, tamanhos de partícula e a razão entre os cátions para os HDLs contendo ânion piroheptanoato.	106
Tabela IV.10: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido PyH.	108

Tabela IV.11: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-PyH.	110
Tabela IV.12: Atribuição dos picos de carbonos nas análises de RMN ¹³ C CP-MAS para o ácido PyH e Zn-Al-PyH-HDLs com tratamento hidrotérmico e tratamentos térmicos, valores em ppm.	111
Tabela IV.13: Espaçamento basal, tamanhos de partícula e a razão entre os cátions para os HDLs contendo o ânion 2-TFC.....	121
Tabela IV.14: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido 2-TFC.....	123
Tabela IV.15: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-2-TFC.....	125
Tabela IV.16: Atribuição dos carbonos nas análises de RMN e ¹³ C CP-MAS para o ácido 2-TFC, valores em ppm.	127
Tabela IV.17: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e a razões entre os cátions para os HDLs contendo ânion 3-TFC.	135
Tabela IV.18: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o 3-TFC.	135
Tabela IV.19: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-3-TFC*	139
Tabela IV.20: Atribuição dos carbonos nas análises de RMN e ¹³ C CP-MAS para o ácido 3-TFC, valores em ppm.....	140
Tabela IV.21: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e as razões entre os cátions para os HDLs contendo ânion 3-TFA.	147
Tabela IV.22: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o 3-TFA.	148
Tabela IV.23: Denominação das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-3-TFA.. ..	150
Tabela IV.24: Atribuição dos carbonos nas análises de RMN para o ácido 3-TFA, simulação e ¹³ C CP-MAS, valores em ppm.	152
Tabela IV.25: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e as razões entre os cátions para os materiais híbridos derivados do 3-AMB.	161
Tabela IV.26: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o 3-AMB.	164

Tabela IV.27: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-3-AMB. ...	166
Tabela IV.28: Denominação das bandas observadas no espectro de Raman para o 3-AMB. ...	167
Tabela IV.29: Atribuição dos picos aos carbonos nas análises de RMN e CP-MAS para o ácido 3-AMB, valores em ppm.	171

Abreviaturas

2-TFC – Tiofeno-2-carboxilato

3-AMB – 3-aminobenzoato

3-TFA – Tiofeno-3-acetato

3-TFC – Tiofeno-3-carboxilato

ATG – Análise termogravimétrica

Ben – Benzoato

CTAB – Brometo de *N*-cetil-*N,N,N*-trimetilamônio

DRXP – Difração de raios-X no pó

DS – Ânion dodecil-sulfato

EDX – Análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X

HDL – Hidróxido duplo lamelar

IV-TF – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M^{II}-M^{III}-A-HDL – Designa HDLs contendo o cátion bivalente M^{II}, o trivalente M^{III} e o ânion A

M^{II}-M^{III}-HDL – Designa de forma geral HDLs contendo o cátion bivalente M^{II} e o trivalente M^{III}, independente do ânion

PyB – 4-Pirrol-1-yl-benzoato

PyH – 7-Pirrol-1-yl-heptanoato

PyP – 3-Pirrol-1-yl-propanoato

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN de ¹³C CP-MAS – Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C com polarização cruzada e rotação da amostra em torno do ângulo mágico

RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica

T.H. – Tratamento hidrotérmico

T.T. – Tratamento térmico

ZnO – Óxido de Zinco

M(II) – Designa o cátion divalente

M(III) – Designa o cátion trivalente

Resumo

A combinação de polímeros condutores e matrizes inorgânicas hospedeiras é um campo de pesquisa que teve um desenvolvimento considerável nos últimos anos. Particularmente, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais cuja arquitetura lamelar provê a oportunidade de separar em escala nanométrica as contrapartes inorgânica (do hidróxido duplo) e orgânica (do polímero), formando assim um composto híbrido. A estrutura dos HDLs é baseada no empilhamento de camadas de hidróxido duplo com estrutura do tipo da brucita, $Mg(OH)_2$, contendo ânions hidratados na intercamada. Por meio da variação dos cátions metálicos, da proporção entre estes e da substituição do ânion interlamelar, uma grande variedade de HDLs pode ser preparada. O “crescimento” de polímeros condutores em espaços limitados, como a região interlamelar dos HDLs, tem se mostrado um método bastante promissor para a melhoria das propriedades dos polímeros condutores.

O presente trabalho tem como foco a síntese e a caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, utilizando HDLs como matrizes inorgânicas hospedeiras e monômeros de pirrol, tiofeno e anilina, funcionalizados com grupos carboxilato, como espécie convidada.

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram produzidos pelo método de coprecipitação a pH constante, com a intercalação dos monômeros funcionalizados e posterior polimerização *in situ*.

Com base nos resultados obtidos, é possível deduzir que, dentro da intercamada dos HDLs, as espécies convidadas estão intercaladas em um arranjo de bicamadas. Nesse arranjo, os grupos carboxilato estão dirigidos para as lamelas, e os anéis aromáticos estão ocupando a região central do espaçamento interlamelar. A natureza do grupo substituinte (alifático ou aromático)

influencia na organização estrutural e no processo de polimerização dos materiais híbridos produzidos. Durante a síntese, alguns materiais apresentaram uma polimerização espontânea, enquanto que outros necessitaram de tratamentos térmicos para alcançar a polimerização. Em alguns casos, o tratamento térmico causou o colapso da estrutura lamelar e a formação de ZnO. Na maioria dos materiais híbridos, foi possível notar um aumento na estabilidade térmica do polímero quando este se encontrava intercalado.

Abstract

The combination of conducting polymers and inorganic layered materials has developed considerably in the last years. Particularly, Layered Double Hydroxides (LDHs) are intercalation-type materials with a special architecture that provides the opportunity of separating, periodically and in the nanoscale, the inorganic and organic counterparts of the hybrid composite. The structure of LDHs can be described considering the brucite-like structure, $Mg(OH)_2$, where M(II) cations are in the centre of edge-sharing octahedra, which results in an overall planar structure. Part of the divalent cations is isomorphously replaced by trivalent cations, positively charged layers are formed, and the excess positive charge is compensated by interleaved anions. The incorporation of conducting polymers into limited spaces such as the interlamellar domains of the LDHs has been a promising method for the obtaining of polymers with preferential orientation.

The present work describes the synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid materials, Layered Double Hydroxides, as host structure, and substituted conducting polymers as guest species. The hybrid LDHs were synthesized by the coprecipitation method at constant pH, followed by *in situ* polymerization.

For the hybrid LDH materials, the basal spacing is found to be consistent with the formation of bilayers of the intercalated organic monomers, where the intercalated anions adopt a vertical arrangement within the gallery. In the monomers, the form of the substituted groups (aromatic or aliphatic) has influence on the structural organization and in the polymerization.

During the synthesis of the hybrid materials, some materials present spontaneous polymerization, while others, require thermal treatments to form the polymers. In some cases, the thermal treatment caused the collapse of the lamellar structure and the formation of zinc oxide. Concerning the hybrid LDH materials, the thermal decomposition of the organic moiety occurs at much higher temperatures than that for the unsupported polymer, underlining the stabilizing effect of the host structure.

I. Introdução

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma classe especial de materiais multifuncionais que estão recebendo muita atenção nos últimos anos.¹⁻⁵ A arquitetura específica destes materiais proporciona um efeito sinérgico entre as contrapartes orgânica e inorgânica, que origina compostos com propriedades físicas ou químicas distintas de seus componentes isolados.¹⁻⁵ Estes compostos representam não só uma alternativa criativa para se pesquisar novos materiais, como também permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras. As aplicações potenciais para os híbridos orgânico-inorgânicos incluem: membranas inteligentes e dispositivos de separação, dispositivos fotovoltaicos, células combustíveis, fotocatalise, novos catalisadores, (bio)sensores, dispositivos microeletrônicos inteligentes, microóptica, novos cosméticos, liberação controlada de moléculas ativas, compósitos combinando cerâmica e polímeros, etc.¹

Uma grande variedade de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pode ser preparada a partir da combinação entre sólidos inorgânicos lamelares e polímeros. A Tabela I.1 apresenta alguns exemplos desses possíveis sistemas. Em relação aos polímeros não modificados, os materiais híbridos formados podem exibir melhorias drásticas em suas propriedades, como, por exemplo, rigidez, resistência química e mecânica, densidade, impermeabilidade aos gases, estabilidade térmica, condutividade elétrica e térmica, além de um alto grau de transparência óptica.^{1,5,6}

O primeiro desenvolvimento bem sucedido para sólidos inorgânicos lamelares e polímeros foi realizado pelos pesquisadores da Toyota[®] para aplicações estruturais em veículos. Estes

prepararam nanocompósitos a partir da combinação entre nylon-6 e montmorilonita (argila) pelo método de polimerização *in situ*.⁷⁻⁹ Pesquisas realizadas nos últimos 10 anos demonstraram que nanocompósitos deste tipo, contendo apenas uma pequena quantidade de silicato inorgânico (2% em volume), duplicaram o módulo elástico e a força sem sacrificar sua resistência ao impacto.^{5,7-9} Companhias como a Ford, General Motors Corporation, Volvo e etc, passaram a utilizar este tipo de material em seus veículos e têm intensificado sua pesquisa nesta área. A incorporação de nanopartículas de silicatos lamelares em matrizes poliméricas cria uma forma de labirinto dentro da estrutura, que retarda fisicamente a passagem de moléculas de gás.¹⁰

As excelentes propriedades de barreira contra gás e transmissão de vapor destes nanocompósitos resultam em aplicações principalmente nas indústrias alimentícias, no empacotamento de comida e bebida.¹¹ Esses materiais também podem ser utilizados no revestimento de tanques de estocagem em navios e linhas de combustíveis criogênicos em sistemas aeroespaciais. Em relação ao polímero não modificado, os nanocompósitos formados, além de retardarem a propagação do fogo, também apresentam uma maior estabilidade térmica.^{6,11} Os híbridos formados apresentam uma vantagem crucial em relação aos chamados polímeros à prova de fogo: o baixo carregamento de sólido lamelar inorgânico (tipicamente 2-5%) em contraste com até 60% de aditivos utilizados nos clássicos polímeros à prova de fogo. Isto pode ser explicado pela formação de uma camada isolante superficial que não só retarda a degradação do polímero, mas também diminui seu poder calorífico.¹⁰ A temperatura de decomposição destes nanocomposites pode ser aumentada em até 100 °C, estendendo o uso destes materiais a ambientes em temperaturas mais altas, como nos motores de automóveis.

Recentemente, com relação às aplicações ambientais, sólidos inorgânicos lamelares combinados com polímeros biodegradáveis têm sido utilizados como agentes reforçadores. Estes materiais, denominados nanocompósitos “verdes”, são uma alternativa atrativa para substituir derivados de petróleo na produção de plásticos.¹²

Dependendo da natureza dos componentes utilizados e do método de preparação, três principais tipos de compósitos podem ser obtidos quando um composto lamelar é associado a um polímero, como mostrado na Figura I.1:

(a) Microcompósito com fases separadas: quando o polímero está adsorvido nas lamelas, duas fases são obtidas, e o material possui propriedades de um microcompósito, Figura I.1 (a).

(b) Nanocompósito intercalado: quando o polímero é intercalado entre as lamelas inorgânicas, um nanocompósito com cadeias poliméricas e lamelas inorgânicas alternadas é formado. Nesse caso, a intercalação do polímero geralmente acarreta um aumento no espaçamento interlamelar, ou seja, na distância entre duas lamelas inorgânicas adjacentes, Figura I.1 (b).

(c) Nanocompósito esfoliado: quando o material não apresenta mais ordenação ao longo do eixo de empilhamento das lamelas, ou ainda, quando o espaçamento entre as camadas inorgânicas é maior que 8 nm, Figura. I.1 (c).

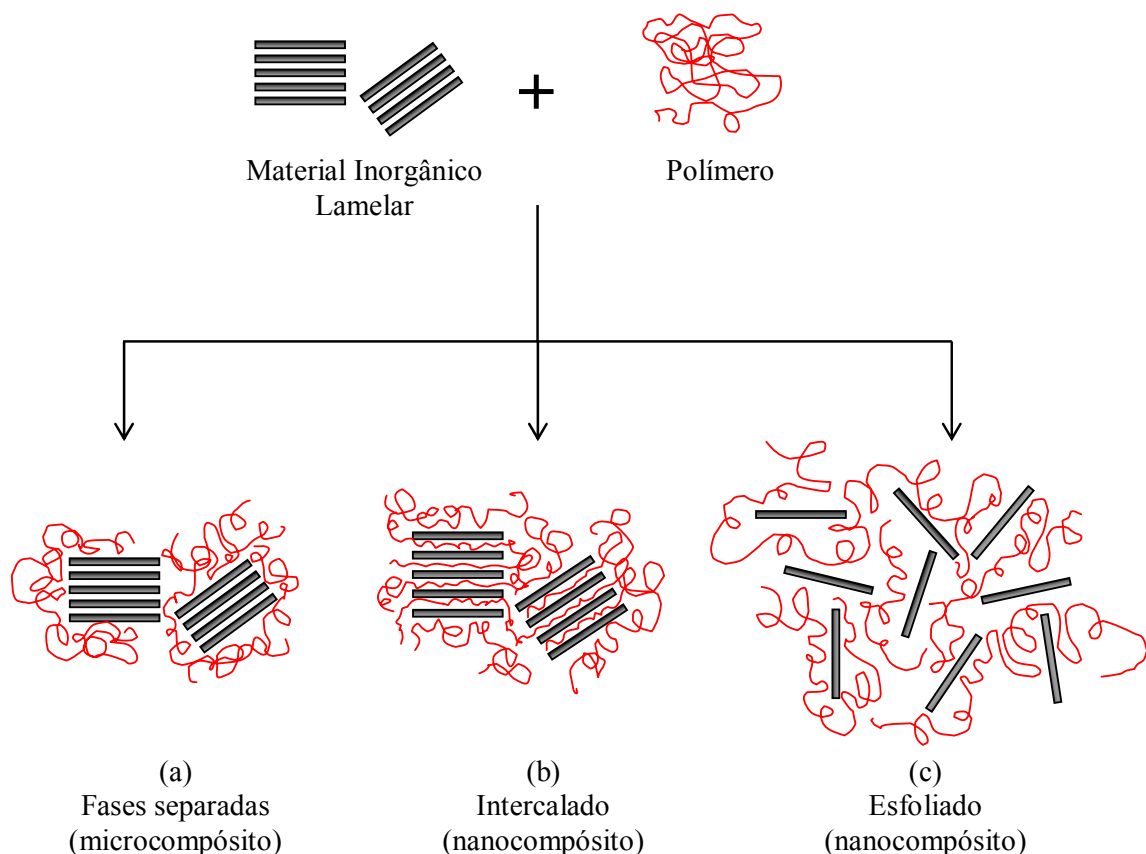


Figura I. 1: Esquema dos diferentes tipos de compósitos que surgem da interação entre compostos lamelares e polímeros: (a) Microcompósito com fases separadas; (b) Nanocompósito intercalado; (c) Nanocompósito esfoliado.⁵

Eventualmente, além dessas estruturas bem definidas citadas acima, uma terceira forma estrutural intermediária pode ocorrer, na qual o material apresenta, ao mesmo tempo, características de intercalação e esfoliação. Nesse caso, é observado um alargamento dos picos de difração de raios X.

Tabela I.1: Desenvolvimento cronológico de nanocompósitos bidimensionais modificados organicamente. (adaptado da referência 1)

Ano	Híbrido orgânico-inorgânico	Exemplos	Autores	Referência
1939	Argilas minerais intercaladas com cátions orgânicos	Montmorilonita/espécies de amônio quaternário	Giesecking	13
1948	Argilas minerais intercaladas com espécies neutras	Montmorilonita/moléculas polares neutras	MacEwan	14
1959	Óxido de grafite e compostos de intercalação	Óxido de grafite/alquilaminas	Aragón et al.	15
1961	Argilas intercaladas com polímeros	Montmorilonita/poliacrilonitrila	Blumstein	16
1965	Fosfatos lamelares e compostos de intercalação	α -[Zr(PO ₄) ₂ H ₂].H ₂ O/alquilaminas	Michel e Weiss	17
1967	Oxicloreto de metais de transição e compostos de intercalação	FeOCl/aminas	Hagenmuller et al.	18
1969	Calcogenetos de metais de transição e compostos de intercalação	TiS ₂ /aminas	Weiss e Ruthard	19
1973	HDL intercalados com ânions orgânicos	[Zn ₃ Al(OH) ₈]/dicarboxilatos	Miyata e Kumora	20
1964 - 1968	Derivados orgânicos de silicato	Organossilanos enxertados em olivina, crisotila, etc	Lentz, Fripiat e Mendelovici	21,22
1976 - 1978	Derivados orgânicos de fosfatos lamelares	Síntese direta de organofosfonatos em α -Zr fosfato	Yamanaka, Alberti et al.	23,24
1979	Compostos de intercalação baseados em ácido silícico lamelar	Magadiita/alquilaminas	Lagaly	25
1980	Derivados orgânicos de ácido silícico lamelar	Enxerto interlamelar de grupos trimetilsilil H-Magadiita	Ruiz-Hitzky e Rojo	26
1986	Polímeros condutores intercalados em matrizes hospedeiras bidimensionais	FeOCl/polipirrol	Kanatzidis et al.	27
1987	Argila intercalada com polímero	Montmorilonita/poliamida 6	Fukushima e Inagaki	7
1990 - 1992	Polímeros condutores iônicos intercalados em matrizes hospedeiras bidimensionais	Polióxido de etileno e Polietilenoglicol/filossilicatos	Ruiz-Hitzky e Aranda	28,29
1991 - 1992	Derivados orgânicos de óxidos de metais de transição lamelares	Polióxido de etileno/V ₂ O ₅ lamelar	Liu et al., Ruiz-Hitzky et al.	30,31
2000	Bio-orgânicos derivados de HDLs	DNA/HDL	Choy et al	32
2002	Macrosciclos/Argilas híbridos orgânico-inorgânicos lipossomas	Montmorilonita- éter coroa/membrana compósito polibutadieno	Ruiz-Hitzky et al.	33

Várias estratégias têm sido utilizadas para preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos com sólidos inorgânicos lamelares e polímeros, dentre elas, as principais são:⁵

- *Esfoliação-adsorção*: pela esfoliação do composto lamelar, usando um solvente em que o polímero é solúvel. Alguns compostos lamelares apresentam forças de interação fracas entre as lamelas e podem ser facilmente esfoliados em solventes adequados. O polímero pode então ser adsorvido sobre as lamelas esfoliadas e, quando o solvente é evaporado, estas se juntam novamente, intercalando o polímero para formar uma estrutura multilamelar ordenada.³⁴

- *Polimerização intercalativa in situ*: pelo intumescimento do composto lamelar (afastamento das lamelas) dentro de uma solução contendo o monômero. A formação do polímero ocorre na região interlamelar. A reação de polimerização pode ocorrer por ação de calor ou de radiação, por meio de um iniciador orgânico, ou ainda, por um catalisador fixo.⁸

- *Intercalação do polímero fundido*: pela mistura do composto lamelar com a matriz polimérica no estado fundido. Nessas condições, se as superfícies lamelares inorgânicas forem suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, o polímero pode penetrar no espaço interlamelar e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Nessa técnica, não se requer nenhum solvente.³⁵

- *Síntese de modelo*: esse método somente é utilizado para polímeros solúveis em água. Neste caso, o composto lamelar (geralmente uma argila hectorita) é formado *in situ* em uma solução aquosa que contém o polímero de interesse. Nesta técnica, baseada em forças de automontagem, o polímero ajuda a nucleação e o crescimento das lamelas inorgânicas. À medida que as lamelas crescem, os polímeros são retidos entre elas.³⁶

Dentre os sólidos inorgânicos lamelares mais comumente utilizados para formação de compósitos híbridos orgânico-inorgânicos, estão as argilas. Considerando a distribuição de cargas, as argilas podem ser divididas em duas classes, argilas catiônicas (Silicatos Lamelares) e argilas aniônicas (Hidróxidos Duplos Lamelares). Inúmeros trabalhos têm reportado a combinação entre polímeros e argilas catiônicas, conhecidas como filossilicatos 2:1, mais

especificamente as argilas do grupo das esmectitas, montmorilonita, hectorita e saponita.⁵ As classificações e as estruturas químicas dessas argilas são mostradas na Tabela I.2.

Tabela I.2: Classificação e estruturas químicas de filossilicatos^a 2:1 mais comumente utilizados.

nome	grupo	sub-grupo	fórmula geral
montmorilonita	esmectita	dioctaédrico	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
hectorita	esmectita	trioctaédrico	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
saponita	esmectita	trioctaédrico	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

^a M = Cátion monovalente; x =grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3).

As argilas 2:1 são formadas por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, que se repetem formando planos bidimensionais empilhados. As folhas tetraédricas são formadas por átomos de silício coordenados tetraedricamente a átomos de oxigênio (SiO_4^{4-}). Nesses tetraedros de SiO_4^{4-} , três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados com outras unidades tetraédricas, formando um arranjo hexagonal. O quarto átomo de oxigênio é compartilhado pelo silício da folha tetraédrica e pelo alumínio (ou magnésio) da folha octaédrica. Essas ligações mantêm as folhas unidas, pois as dimensões das folhas são similares e suas simetrias análogas. Nos octaedros, seis grupos OH estão localizados nos vértices, e íons alumínio ou magnésio ocupam o centro. Alguns átomos de silício da folha tetraédrica e íons alumínio ou magnésio da folha octaédrica podem ser substituídos por átomos de menor valência, mas com tamanhos semelhantes (*substituições isomórficas*), sendo comum a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica e de Al^{3+} por Mg^{2+} na folha octaédrica. Como resultado, as lamelas passam a apresentar cargas negativas, que são contrabalançadas pela inserção de cátions localizados na região interlamelar. Quando as folhas de octaedros estão ocupadas por cátions M^{2+} , todos os sítios octaédricos são preenchidos para manter a neutralidade das folhas, e o filossilicato é classificado como trioctaédrico. O filossilicato é classificado como dioctaédrico quando as folhas de octaedros são ocupadas por cátions M^{3+} , e somente dois terços dos sítios octaédricos são preenchidos para manter a neutralidade da camada. A representação da estrutura de um filossilicato 2:1 é mostrada na Figura I.2.

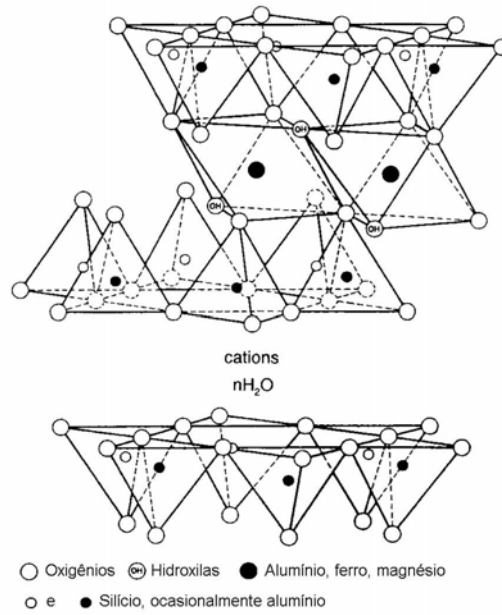


Figura I.2: Estrutura de um filossilicato 2:1.³⁷

As argilas aniônicas, mais comumente conhecidas como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs),^{37,38} têm sido combinadas com polímeros para formação de nanocompósitos (HDLs/polímeros).³⁹⁻⁴⁹ Os HDLs podem ser estruturalmente descritos como o empilhamento de lamelas positivamente carregadas com ânions hidratados, intercalados entre essas lamelas. A representação esquemática de um HDL é mostrada na Figura I.3.

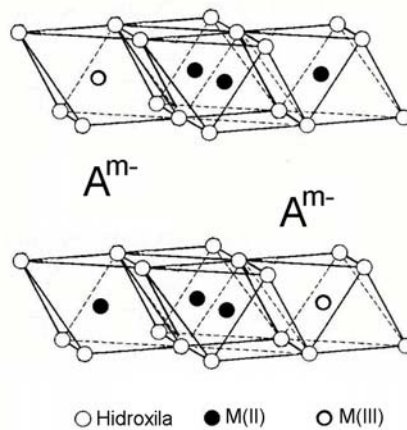


Figura I.3: Estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar.³⁷

Uma descrição mais detalhada sobre os HDLs será apresentada na próxima seção.

I.1 - Hidróxidos Duplos Lamelares

I.1.1 – Breve Histórico

Minerais da família das argilas aniônicas são reportados por mineralogistas desde o início do século passado (Kurnakov e Chernykh 1926; Aminoff e Broomé 1930; Read e Dixon 1933; Frondel 1941).³⁸ Entretanto, o primeiro relato da existência destes minerais ocorreu na Suécia, em 1842, com a descoberta de um mineral branco que podia ser facilmente macerado, resultando em um pó semelhante ao talco. Este mineral foi chamado de hidrotalcita.³⁷

Ao mesmo tempo em que foi descoberta a hidrotalcita, outro hidroxicarbonato misto de magnésio e ferro foi encontrado. Este material foi chamado de piroaurita devido à sua semelhança com o ouro quando aquecido. Mais tarde, este material foi identificado como sendo de estrutura análoga a da hidrotalcita e de outros minerais contendo características semelhantes, porém com elementos diferentes.³⁷ A primeira fórmula exata para hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ foi proposta por E. Manasse. Este autor foi o primeiro a reconhecer que os íons carbonatos eram essenciais para este tipo de estrutura.⁵⁰ Na ocasião, a opinião que persistiu por muitos anos era que tais minerais eram constituídos por uma mistura de hidróxidos.

Com base em investigações de difração de raios X, Aminoff e Broomè reconheceram a existência de dois politipos de hidrotalcita: o primeiro, com simetria romboédrica, e o segundo, apresentando simetria hexagonal.⁵¹

Com a publicação de Frondel em 1941, as inter-relações entre os vários minerais e seus verdadeiros constituintes foram reconhecidas.⁵² A confusão e incerteza foram geradas devido à falta de dados cristalográficos à composição complexa e não usual destes minerais, e ao fato das publicações dos trabalhos de Manasse, Aminoff e Broomè terem sido pouco divulgadas na época.

Em 1942, Feitknecht realizou as primeiras sínteses de vários compostos com a estrutura do tipo da hidrotalcita, os quais ele denominou *estruturas de duplas camadas*.^{53,54} A Figura I.4 apresenta a estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht para a hidrotalcita. A idéia de

Feitknecht era de que os compostos sintetizados eram constituídos por uma camada de hidróxidos de um tipo de cátion, intercalados com uma camada de hidróxidos de um outro tipo de cátions.

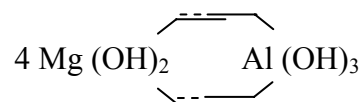


Figura I.4: Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht.³⁷

A hipótese de estrutura proposta por Feitknecht foi definitivamente refutada por Allmann e Talyor.^{55,56} Por meio de análises de difração de raios X em monocristal, eles concluíram que os dois tipos de cátions estão localizados em uma mesma lamela e somente os íons carbonato e a água estão localizados na intercamada. Na realidade, os trabalhos iniciais de Allmann e Taylor tratavam dos minerais esjogrenita e piroaurita. A hidrotalcita começou a ser estudada somente mais tarde.

Trabalhos paralelos, envolvendo este tipo de material, foram publicados por Zelinski e Konnorewsky em 1924.⁵⁷ O material resultante da co-precipitação de Ni e Al como hidróxido apresentou boa atividade catalítica em reações de hidrogenação. Posteriormente, Molstad e Dodge prepararam óxidos mistos de Zn e Cr para catalisar a síntese de metanol.⁵⁸ Posteriormente, os trabalhos de Milligan e Richardson,⁵⁹ Langebeck,⁶⁰ Dent et al.⁶¹, Merlin et al.⁶², Rubinshtein et al.⁶³, reportaram a formação de um catalisador contendo Ni e Al preparado por co-precipitação. Anos mais tarde, a composição deste catalisador foi reconhecida como de compostos do tipo da hidrotalcita.

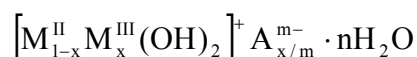
A primeira patente mencionando compostos do tipo da hidrotalcita surgiu em 1970. O material produzido por precipitação apresentava boa atividade catalítica para reações de hidrogenação. Neste mesmo período, a empresa Bayer AG iniciou a produção de MgAl-CO₃-HDL como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid[®]. Atualmente outras indústrias farmacêuticas produzem este tipo de material.

Na literatura, o primeiro artigo científico que trata de compostos do tipo da hidrotalcita foi escrito por Miyata et al. em 1971.⁶⁴ Estes pesquisadores reportaram a utilização destes compostos em catálises básicas.

O interesse das indústrias e da comunidade científica nestes materiais tem aumentado dia após dia, devido à grande gama de propriedades e aplicações para os HDLs, aliado ao desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização dos mesmos.

I.1.2 – Nomenclatura

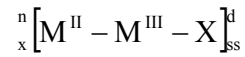
Uma grande variedade de termos tem sido utilizada para designar os HDLs (naturais ou sintéticos): argilas aniônicas, compostos do tipo da hidrotalcita, compostos do tipo da piroaurita, hidróxidos duplos lamelares (HDLs), hidróxidos metálicos mistos, sais duplos lamelares, etc.^{37,38,65} Dentre esses, os mais utilizados são: hidróxidos duplos lamelares (HDLs), compostos do tipo da hidrotalcita, argilas aniônicas. Os HDLs sintéticos não apresentam composição bem definida, o que torna inviável utilizar os mesmos nomes dados para as argilas naturais, como, por exemplo, hidrotalcita, manasseita, piroaurita, etc. Além disso, os materiais sintéticos não apresentam todos os requisitos para serem considerados como argilas, por exemplo, tamanho de partícula reduzido. Por ser mais abrangente, o termo hidróxido duplo lamelar (HDL) será utilizado nesse trabalho. Esses compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



Em que M^{II} representa um cátion bivalente, M^{III} representa um cátion trivalente e A^{m-} representa o ânion intercalado com carga m-.

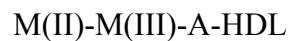
Formas abreviadas também são utilizadas para representar esses materiais. Alguns autores, para descrever o sistema no qual o HDL é composto, simbolizam esses materiais como MII-MIII, MII-MIII-X, ou ainda, MII/MIII-X (em que X representa o ânion intercalado). Essas notações abreviadas não fornecem informações sobre a estrutura e/ou não representam

completamente a composição química. Uma forma mais completa de abreviatura foi proposta por de Roy et al.:³⁸



Em que n é o número de moléculas de água de hidratação na fórmula molecular, x é a razão entre os cátions, ss é o tipo de simetria e d representa o espaçamento basal (distância entre duas camadas inorgânicas adjacentes) em angstroms.

Nesse trabalho, será adotado preferencialmente para representar os HDLs o seguinte modelo:



Em que M(II) representa o cátion divalente, M(III) representa o cátion trivalente, e A representa o ânion intercalado.

I.1.3 – Estrutura

Para que se possa entender melhor a estrutura dos HDLs, é conveniente iniciar pela estrutura da brucita. Na brucita, um mineral de $Mg(OH)_2$, os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Quando, nesse tipo de estrutura, cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva. Para que o sistema adquira a eletroneutralidade, é necessária a presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar pouco ordenado. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática

entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares. A representação esquemática da estrutura dos HDLs é apresentada na Figura I.5.

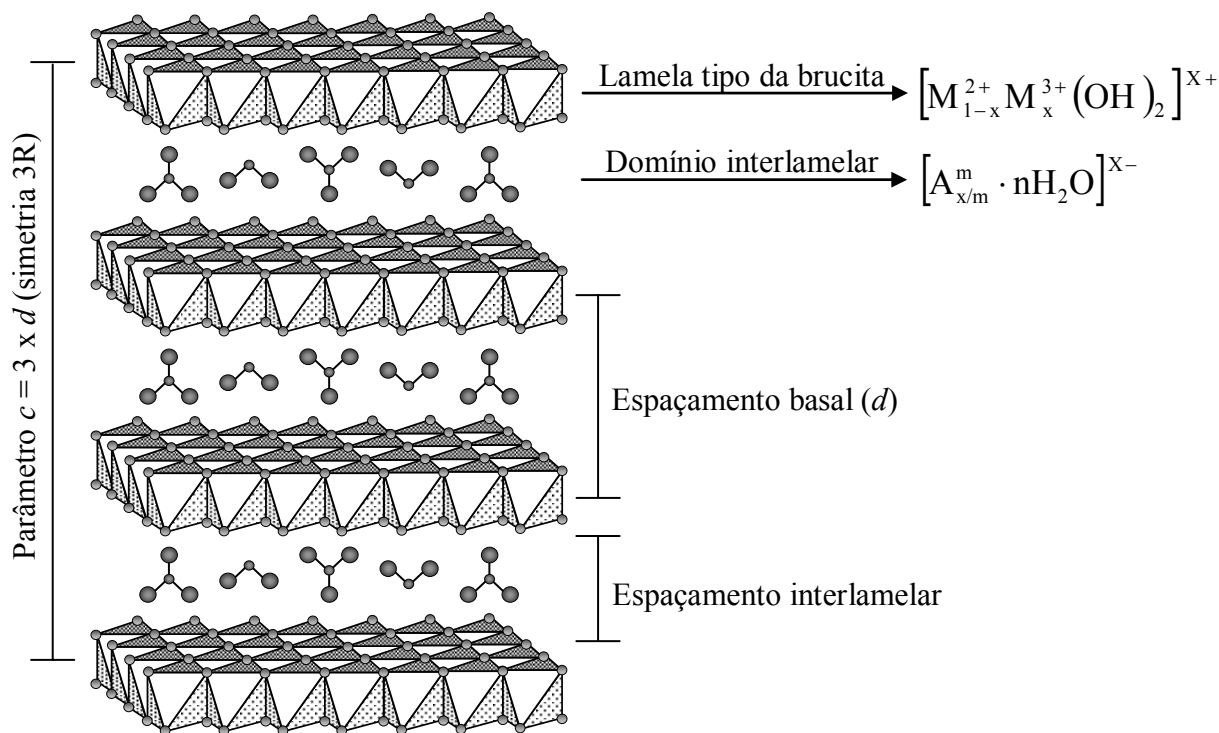


Figura I.5: Representação esquemática da estrutura dos HDLs.

As camadas inorgânicas dos HDLs podem ser empilhadas de acordo com duas simetrias diferentes, resultando em células unitárias romboédrica ou hexagonal.³⁷ A maioria dos HDLs sintéticos apresenta célula unitária hexagonal, apenas os HDLs com proporção M(II)/M(III) igual a 1 apresentam célula unitária ortorrômbica. Como demonstrado na Figura I.6 (a), se os três eixos distorcidos dos grupos OH nas folhas fossem denominados ABC, a seqüência de empilhamento BC-CA-AB-BC corresponderia à célula unitária romboédrica, e a seqüência de empilhamento BC-CB-BC corresponderia à célula unitária hexagonal. Para a célula unitária romboédrica, o parâmetro c é igual ao triplo do espaçamento basal, grupo espacial R3m. No caso da célula unitária hexagonal, o parâmetro c é igual ao dobro do espaçamento basal, grupo espacial P6₃mmc. As notações 3R e 2H são utilizadas para denominar as células unitárias como sendo romboédrica ou hexagonal, respectivamente.

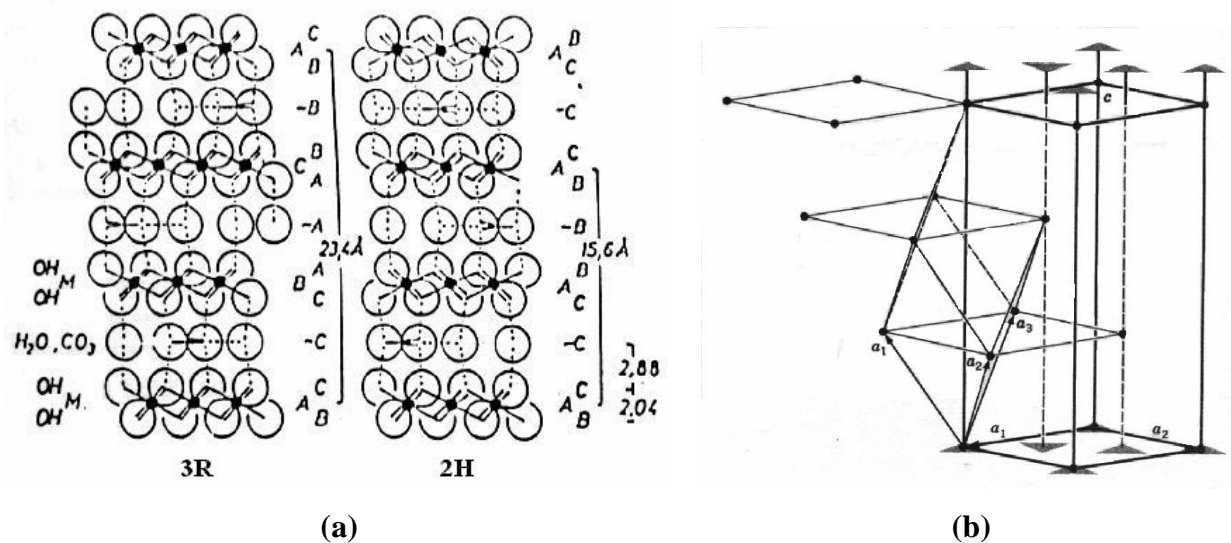


Figura I.6: (a) Seqüência de empilhamento das folhas em HDLs, (b) representação esquemática do empilhamento de três camadas sucessivas no sistema hexagonal, simetria romboédrica (3R).³⁷

Através do modelo ideal proposto para a estrutura dos HDLs e de estudos de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (EXAFS), é possível determinar o ambiente local ao redor de cada tipo de cátion, para diferentes densidades de carga das lamelas.^{46,66-69} A Figura I.7 apresenta um modelo proposto para o ambiente local dos cátions em HDLs de $M(II)xM(III)$, para valores de $x=2$ e $x=3$. A correlação entre os cátions é feita da seguinte forma: P1 é a primeira esfera de coordenação e representa a distância metal-oxigênio (Me-O). Para não sobrecarregar o modelo, a Figura I.7 apresenta somente os cátions M(II) e M(III), portanto, a esfera de coordenação P1 não está representada. A segunda esfera de coordenação P2 está relacionada com a distância a (em que a é o parâmetro de rede para a distância cátion-cátion, Me-Me) numa primeira correlação entre Me-Me. As esferas P3, P4, P5 e P6 representam as distâncias $a\sqrt{3}$, $2a$, $a\sqrt{7}$ e $3a$, respectivamente. Como ilustrado na Figura I.8, é interessante notar que o ambiente local P2 ao redor do cátion M(III) é composto de 6 M(II), independente da relação M(II)/M(III), enquanto que para M(II), o ambiente local é dependente da razão M(II)/M(III).

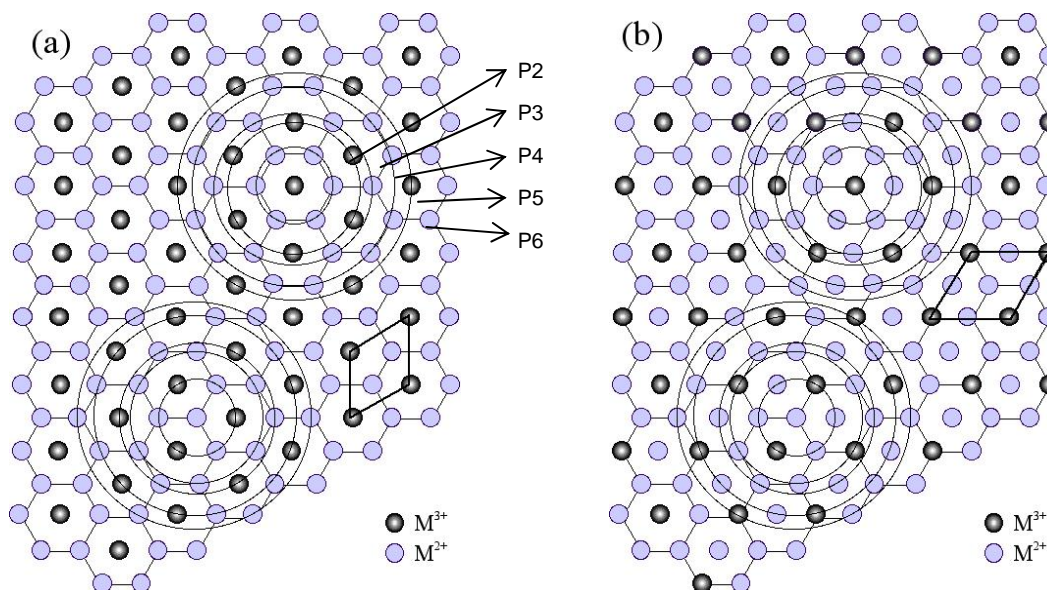


Figura I.7: Modelo proposto para ordem local de cátions em HDLs de composição: (a) $M(\text{II})/M(\text{III}) = 2:1$ e (b) $M(\text{II})/M(\text{III}) = 3:1$.⁴⁶

O estudo da ordem local é útil para se entender o emparelhamento potencial existente entre a estrutura inorgânica hospedeira e a espécie convidada. Trabalhos encontrados na literatura envolvem HDLs de composições, tais como, Mg_2Fe ,⁶⁷ $\text{Co}_2\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y$,⁶⁸ M_2Cr ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$),⁶⁶ Co_xAl ($x = 2$ and 3) etc. Um exemplo de estudo de ordem local em HDLs intercalados com polímeros foi mostrado por Leroux et al..⁷⁰ Neste trabalho, foram comparadas as ordens locais de nanocompósitos sem e com tratamento hidrotérmico, produzidos com a intercalação de poliestireno sulfonato em Zn-Al-HDLs. Neste trabalho, conclui-se que a organização estrutural dos nanocompósitos formados pode ser melhorada através do tratamento hidrotérmico. A partir das informações de raios X, foi demonstrado que, após o tratamento hidrotérmico, os nanocompósitos apresentaram uma maior cristalinidade. Além disso, estudos de EXAFS demonstraram que os materiais tratados hidrotérmicamente apresentaram as camadas inorgânicas mais planares.

Na estrutura dos HDLs, o domínio interlamelar compreende a região entre as camadas inorgânicas adjacentes. Esta região é composta pelos ânions e moléculas de água distribuídos casualmente. Estudos de difração de raios X no pó e de EXAFS, realizados por de Roy et al.,

evidenciaram a natureza altamente desordenada desta região.⁶⁶ As moléculas de água estão localizadas no domínio interlamelar (hidratando os ânions intercalados) e entre os cristalitos. As moléculas de água que estão adsorvidas na superfície dos microcristalitos são denominadas moléculas de água extrínsecas e aquelas que estão localizadas no domínio interlamelar são denominadas moléculas de água intrínsecas. O estado de hidratação global dos HDLs é a soma dos termos: hidratação intrínseca e hidratação extrínseca. Muitos pesquisadores consideram o domínio interlamelar dos HDLs um estado quase líquido, o que confere aos ânions interlamelares uma grande mobilidade. A mobilidade dos ânions interlamelares será detalhada na seção I.1.7, em que será discutida a propriedade de troca aniônica. Uma grande variedade de ânions pode fazer parte da estrutura dos HDLs, como, por exemplo, ânions orgânicos, inorgânicos e orgânico-inorgânicos (ver Tabela I.5). A intercalação de mais de um tipo de ânion no domínio interlamelar é um fenômeno extremamente raro. Geralmente, a presença de dois ou mais tipos de ânions durante a síntese gera uma competição entre estes ânions, de modo que aquele que apresentar maior tendência em estabilizar o sistema e/ou estiver em maior quantidade será intercalado. O'Hare et al., utilizando técnicas de difração de raios X e espectroscopia de dispersão de energia de raios X *in situ*, reportaram a presença de um segundo estágio intermediário devido à co-intercalação de íons Cl^- e succinato em LiAl-HDLs.⁷¹ Besse et al. estudaram a troca de ânions Cl^- por ânions succinato e tartrato em HDLs do sistema $[\text{Zn}_2\text{Al}-\text{Cl}]$, $[\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}]$ e $[\text{Cu}_2\text{Cr}-\text{Cl}]$.⁷² A reação de troca foi acompanhada *in situ*, utilizando técnicas de difração de raios X e espectroscopia de dispersão de energia de raios X. As análises revelaram a formação de um segundo estágio intermediário em todos os materiais, causado pela co-intercalação dos ânions orgânicos e dos íons cloreto. Kaneyoshi e Jones demonstraram que ânions tereftalato, quando intercalados em HDLs de Mg-Al, podem adotar duas orientações diferentes em relação às folhas inorgânicas, com o eixo mais longo perpendicular ou paralelo ao plano das lamelas.⁷³ Essas duas orientações foram denominadas como fases intermediárias interestratificadas. A ocorrência das duas orientações para os ânions tereftalato intercalados foi

comprovada pelo aparecimento de um terceiro espaçamento basal, causado pela contribuição das duas diferentes orientações dos ânions na intercamada.

I.1.4 – Composição Química

Um grande número de HDLs naturais e sintéticos, contendo vários cátions metálicos, tem sido estudados. Para formar o HDL, os cátions metálicos que fazem parte da camada inorgânica devem obrigatoriamente apresentar coordenação octaédrica e apresentarem raio iônico na faixa entre 0,50-0,74 Å. Por meio da variação dos cátions metálicos, da proporção entre estes e da substituição do ânion interlamelar, pode ser preparada uma grande variedade de HDLs. Vários cátions podem fazer parte desta estrutura, dentre eles: Mg^{2+} , Al^{3+} , a maioria dos cátions do primeiro período de transição, Cd^{2+} , Ga^{3+} , La^{3+} , etc. Além disso, é possível a síntese de HDLs contendo mais de um cátion bivalente e/ou trivalente, o que amplia ainda mais as possibilidades quanto à composição.^{37,68,74} A razão entre os cátions metálicos M(II)/M(III) também é muito importante na formação dos HDLs. A alteração na razão entre os cátions metálicos causa uma variação na densidade de carga da lamela, pois, como já foi dito anteriormente, a carga é gerada a partir da substituição isomórfica de cátions bivalentes por cátions trivalentes na estrutura das folhas inorgânicas. Existe bastante controvérsia quanto aos possíveis valores x (parâmetro apresentando na fórmula geral dos HDLs) para síntese destes materiais. Segundo de Roy et al., o valor x deve variar entre 0,14 e 0,50, com a formação de HDLs cuja razão M(II)/M(III) pode variar entre 1 a 6.³⁸ Para Vaccari et al., o valor de x deve ficar entre 0,20 e 0,34, com a razão M(II)/M(III) variando entre 2 e 4.³⁷ Entretanto, pelo método sol-gel, alguns pesquisadores têm reportado a síntese de HDLs com razões entre os cátions M(II) e M(III), diferentes das citadas acima.^{75,76} A Tabela I.3 apresenta combinações de cátions bivalentes e trivalentes, utilizados na obtenção de HDLs.

Tabela I.3: Associação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes em HDLs.

<i>Cátion Bivalente</i>	<i>Cátion Trivalente</i>														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X	X	X				X					
Zn	X		X												
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X					X	X					
Mn	X		X		X			X							
Fe	X	X													
Ca	X														
Li**	X														
Cd	X														

*tetravalente, ** monovalente

Como já descrito anteriormente, o domínio interlamelar é constituído principalmente por ânions e moléculas de água. Praticamente não há limitação para a natureza dos ânions que podem compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDLs. Entretanto, a obtenção de materiais puros e cristalinos não é uma tarefa fácil. Geralmente, ânions inorgânicos simples que apresentam maior relação carga/raio têm uma tendência maior para serem intercalados. Isto ocorre porque estes ânions apresentam uma maior interação eletrostática com as camadas inorgânicas. Para a intercalação de ânions orgânicos, principalmente no caso de polímeros aniônicos, devem ser levados em consideração fatores como a geometria do ânion, a interação que ocorre entre os ânions, o tamanho, e a relação entre o tamanho e a carga. Alguns ânions interlamelares apresentam grande mobilidade, proporcionando a estes materiais propriedades de troca. Segundo Leroux et al., quando polímeros estão localizados na intercamada dos HDLs, as reações de troca rápida são impedidas pela lenta difusão do polímero, promovendo uma grande estabilidade cinética do material, mesmo quando este é colocado em meio aquoso contendo carbonato de sódio (ânion preferencial nas argilas aniônicas).⁴⁶ A Tabela I.4 mostra exemplos da ampla variedade de ânions, que já foi intercalada.

Tabela I.4: Ânions intercalados em HDLs.

Ânions	Exemplos	Autores	Referências
Haletos	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Vaccari et al., Besse et al.	37,38
Oxo-ânions	CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , silicatos,	Vaccari et al., Besse et al.	37,38
Ânions complexos	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , [NiCl ₄] ²⁻ , [IrCl ₆] ²⁻ , [PtCl ₆] ²⁻	Beres et al., Okada et al., Besse et al.	77-79
Polioxo-metalatos	vanadatos, molibidatos, tungstatos	Ulibarri e Rives	80
Carboxilatos	tereftalato, benzoato	Jones et al.	73,81
Tensoativos	dodecil-sulfato, octil-sulfato, dodecilbenzeno-sulfonato	Vance et al., Valim et al.	82,83
Fosfatos e Fosfonatos	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , C ₆ H ₅ PO ₃ H ⁻	Costantino et al.	84
Polímeros aniônicos	poli(acrilato), poli(estireno-sulfonato)	Vaysse et al., Leroux et al.	42,48
Macrociclos	ftalocianinas e porfirinas	Constantino et al., Carrado et al	85-87
Biomoléculas	Peptídeos, ATP, DNA	Choy et al.	32,88
Compostos lamelares	(Mg ₂ Al(OH) ₆) ⁺ [Mg ₃ (OH) ₂ /Si ₃ AlO ₁₀] ⁻	Allmann	89

I.1.5 – Métodos de Síntese

Para síntese de HDLs, vários fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, o grau de substituição de cátions M(II) por M(III), a natureza dos cátions, a natureza do ânion interlamelar, o pH de síntese, e, em alguns casos, o controle da atmosfera. Além disso, para a obtenção de materiais mais cristalinos, devem ser controladas as concentrações das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de agitação, o pH final da suspensão obtida (para métodos a pH variável), o pH durante a adição (para o método a pH constante) e a temperatura da mistura (normalmente realizada em temperatura ambiente).

Existem vários métodos para a síntese dos HDLs, que podem ser divididos em duas categorias:

i) Métodos de síntese direta: método sal-base ou co-precipitação,^{37,38,90} método sal-óxido,^{38,91} síntese hidrotérmica,⁹² hidrólise induzida,⁹³ método sol-gel,^{75,76} preparação eletroquímica.⁹⁴

ii) Métodos de síntese indireta: método de troca aniônica simples,³⁸ troca aniônica por regeneração de material calcinado⁹⁵ e troca aniônica, usando fase dupla, com a formação de um sal entre os tensoativos.⁹⁶

A seguir, serão detalhados alguns dos métodos mais utilizados.

I.1.5.1- Métodos de Síntese Direta

(a) Co-precipitação

O método de co-precipitação pode ser subdividido em três tipos : i) método de co-precipitação a pH crescente;³⁷ ii) método de co-precipitação a pH decrescente;⁹² iii) método de co-precipitação a pH constante.^{37,38}

O *método de co-precipitação a pH crescente*, também chamado de método da titulação, consiste na precipitação simultânea (co-precipitação), quando se adiciona uma solução alcalina, contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução contendo os cátions. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pHs mais baixos que os bivalentes, dificilmente serão obtidos HDLs puros através deste tipo de método.

O processo experimental do *método de co-precipitação a pH decrescente* consiste em adicionar uma solução contendo os sais dos cátions sobre uma solução que contem a base e o ânion a ser intercalado. Este método é bastante simples e tem apresentado bons resultados.

A preparação de HDLs pelo *método de co-precipitação a pH constante* é o processo de síntese mais utilizado para obtenção de vários tipos de HDLs sintéticos. Este método geralmente apresenta resultados altamente satisfatórios, com a obtenção de HDLs com boa organização estrutural e pureza de fase. Neste método, uma solução contendo os sais dos cátions metálicos é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Durante a síntese, uma solução contendo NaOH ou KOH é adicionada para manter o pH constante num valor considerado como ótimo para co-precipitação. A Figura I.8 apresenta as faixas de pH, ótimas para obtenção de alguns HDLs.

Na maioria das vezes, a co-precipitação é feita a temperatura ambiente, mas em alguns casos, durante a síntese, pode ser necessário manter a temperatura elevada (55 °C).⁹⁷ A concentração das soluções pode variar entre 0,1-0,5 mol dm⁻³. Quanto à velocidade de adição, uma baixa saturação é obtida quando a adição da solução dos cátions metálicos é lenta, por exemplo, até 1 cm³ min⁻¹ em escala laboratorial, enquanto que uma alta saturação ocorre quando a velocidade de adição da solução dos cátions é rápida. A condição de baixa saturação é empregada para obtenção de materiais mais cristalinos, pois acarreta uma maior velocidade de nucleação e, conseqüentemente, um grande número de partículas de tamanho reduzido.

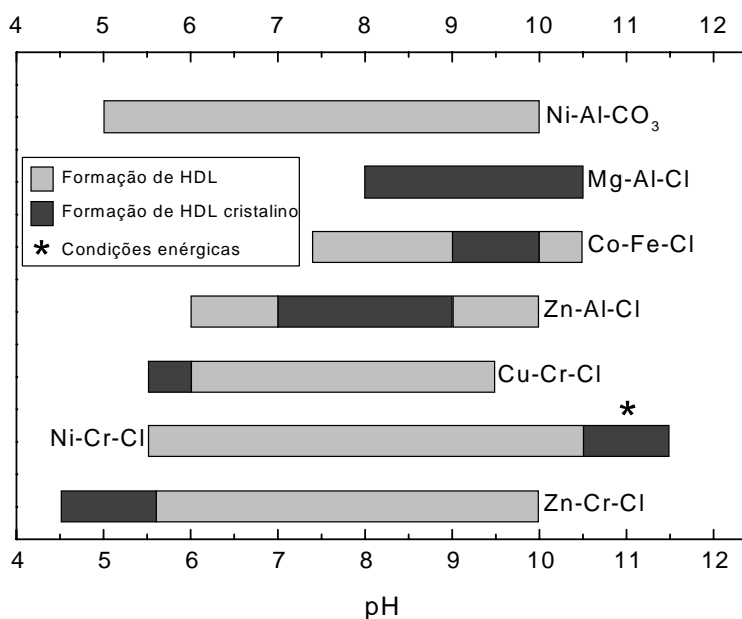


Figura I.8: Domínios de pH e faixas ótimas para formação de alguns HDLs.³⁸

(b) Método do Sal Óxido

Este método consiste na reação de uma suspensão do óxido do metal bivalente com uma solução do sal, formada entre o cátion metálico trivalente e o ânion a ser intercalado. O pH deve ser mantido levemente ácido para que ocorra a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente. Este método apresenta algumas limitações, como, por exemplo, a necessidade do óxido do cátion bivalente sofrer hidrólise lenta, o ânion intercalante deve ser capaz de formar um sal solúvel com o cátion trivalente e ser estável em meio ácido.⁹¹

(c) Método de Síntese Hidrotérmica

O método de síntese hidrotérmica utiliza uma suspensão formada pelos óxidos dos cátions bi e trivalentes. Sobre esta suspensão, adiciona-se uma solução contendo o ácido do ânion ou a forma anidra do mesmo. A reação ocorre em temperaturas e pressões elevadas. A grande vantagem deste método é evitar a presença de sais.⁹²

(d) Método de Hidrólise Induzida

O método de hidrólise induzida consiste na precipitação de um hidróxido do cátion metálico trivalente em um pH ligeiramente mais baixo do que aquele em que ocorre a precipitação do hidróxido do cátion metálico bivalente. A suspensão aquosa do cátion metálico trivalente é adicionada à solução aquosa do cátion bivalente, mantendo o pH em um valor fixo pela adição simultânea de uma solução aquosa de NaOH.⁶³

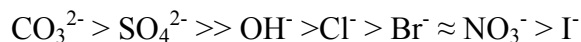
(e) Método Sol-Gel

Neste método, ocorre a reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida em refluxo e agitada até a formação do gel. Os materiais preparados por este método apresentam tamanho de poros controlados e elevada área superficial específica. O método sol-gel tem sido utilizado na síntese de HDLs com a grande vantagem de produzir materiais mais puros.⁷⁵

I.1.5.2- Métodos de Síntese Indireta

Os HDLs precursores utilizados nos métodos de síntese indireta são sintetizados por métodos diretos de síntese. A difusão dos ânions interlamelares altamente favorável nos HDLs possibilita a preparação de novos materiais por meio de reações de substituição. Esta substituição pode ser realizada de várias formas e envolve a capacidade dos ânions envolvidos para

estabilizar a estrutura lamelar. A ordem da capacidade de estabilização dos ânions inorgânicos simples nas camadas dos HDLs foi descrita por Miyata,⁹⁸ como segue:



(a) Método de Troca Iônica em Solução

Este método consiste em utilizar um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares cloreto ou nitrato, que é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. Neste método, a eficiência de troca é bastante variada, o ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência de ser intercalado) e/ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor, normalmente cloreto ou nitrato.³⁸

(b) Método de Troca Iônica em Meio Ácido

Neste método, o HDL precursor deve conter um ânion interlamelar capaz de sofrer ataque ácido. Assim, sobre uma suspensão contendo o HDL precursor, é adicionada uma solução de um ácido fraco cuja base conjugada se deseja intercalar. A reação, baseada no deslocamento do equilíbrio, ocorre porque o ânion precursor é protonado e “abandona” o espaço interlamelar, que passa a ser ocupado pela base conjugada do ácido utilizado, mantendo assim a eletroneutralidade do sistema.⁹⁹

(c) Método de Troca Iônica por Regeneração de um Precursor Calcinado

Este método é baseado em uma propriedade chamada “efeito memória” que alguns HDLs apresentam. O HDL contendo o ânion carbonato é geralmente utilizado como precursor, devido ao comportamento deste ânion durante a calcinação. A calcinação deve ser realizada numa temperatura adequada para decompor o ânion interlamelar em uma forma volátil, e não decompor as hidroxilas das lamelas, formando um óxido misto. O material assim calcinado é então colocado em contato com uma solução do ânion a ser intercalado, que através de hidrólise resulta na regeneração do HDL, com a intercalação do ânion de interesse. Geralmente, durante o

processo de regeneração, ocorre um aumento no valor de pH, que deve ser corrigido para se evitar a intercalação de ânions hidroxila. Este método é limitado a HDLs com composições Mg-Al e Zn-Al, que são os únicos que apresentam o “efeito memória”.⁹⁵

I.1.6 – Tratamento Hidrotérmico

Muitos pesquisadores utilizam o tratamento hidrotérmico com o objetivo de melhorar a organização estrutural e a pureza de fase dos HDLs.³⁸ Logo após a precipitação, o material em suspensão é lavado para a retirada de possíveis contaminantes (NO_3^{2-} , Cl^- , etc), sendo então re-suspenso em água destilada e submetido ao tratamento hidrotérmico, por um determinado tempo, em um reator à temperatura e pressão controladas. Alguns autores realizam o tratamento hidrotérmico resuspendendo o sólido em uma solução contendo o ânion de interesse em um pH considerado como ideal, normalmente entre 7,0 e 8,0, para se evitar a contaminação por íons OH^- e/ou CO_3^{2-} .

I.1.7 – Propriedades

Os HDLs apresentam um grande número de propriedades devido às diferentes composições e aos diferentes métodos de síntese com os quais estes materiais podem ser produzidos.

(a) Capacidade de Troca Aniônica

Nos HDLs, a mobilidade apresentada pelos ânions interlamelares é responsável por uma das mais importantes propriedades destes materiais, a capacidade de troca aniônica. A capacidade de troca aniônica dos HDLs depende da razão entre os cátions metálicos, da capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar e da massa molecular dos cátions e ânions envolvidos. Segundo Besse e Leroux, os valores de capacidade de troca aniônica podem variar entre 450 e 200 meq/100g.⁴⁶ Valores abaixo de 200 meq/100g não seriam

possíveis, já que a razão entre o cátion M(III) e o cátion M(II) seria muito baixa para manter a estrutura do HDL. A capacidade de troca aniônica de algumas composições de HDL é reportada na Figura I.9.

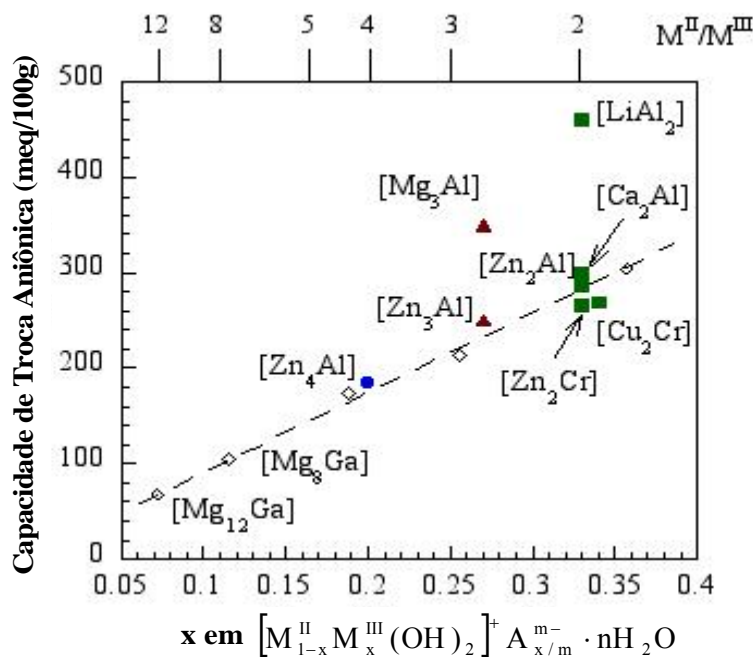


Figura I.9: Variação da Capacidade de Troca Aniônica (meq/100g) dos HDLs em função da quantidade do cátion trivalente informado por fórmula molecular.³⁹

(b) Condutividade Elétrica

Uma propriedade que é de muito interesse e que é desejável em materiais sólidos é a condutividade elétrica. Lal e Howe realizaram estudos de condutividade elétrica com HDLs do sistema $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot nH_2O$, em que $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$ e $1/2CO_3^{2-}$.¹⁰⁰ Estes pesquisadores notaram que a condutividade elétrica dos HDLs depende diretamente da relação carga/raio, da geometria e do grau de interação dos ânions com as folhas inorgânicas dos HDLs. Os materiais intercalados com ânions F^- e CO_3^{2-} apresentaram baixa condutividade, que pode ser justificada pela interação destes ânions com as folhas inorgânicas. Já o HDL contendo Cl^- apresentou uma condutividade maior que os materiais intercalados com Br^- e I^- , este resultado pode ser explicado pela relação carga/raio e a geometria destes ânions.

(c) Propriedades Coloidais

O pequeno tamanho de partícula e baixa densidade de carga, que alguns HDLs apresentam, são importantes para formação de sistemas com características coloidais e/ou esfoliados. Muitas vezes, o grande tamanho do ânion hospedeiro causa problemas de difusão. Assim, para superar estes problemas, os sistemas coloidais e/ou delaminados, formados a partir dos HDLs, permitem um melhor arranjo entre as folhas inorgânicas do anfitrião e os ânions hospedeiros grandes, como, por exemplo, os polímeros. Vários trabalhos têm reportado a formação de sistemas com características coloidais, formados a partir da combinação de HDLs e moléculas orgânicas.^{46,69,101,102} A partir de suspensões coloidais de HDLs, Pinnavaia et al. produziram filmes contínuos e transparentes.¹⁰¹ HDLs de natureza hidrofóbica, também com características coloidais, foram preparados a partir da combinação entre hidrocaulinita e tensoativos aniônicos, como, por exemplo, heptano, benzeno, tolueno e propanol. Besse et al. realizaram a delaminação de Zn₂Al-HDL intercalado com dodecilsulfonato.¹⁰³ O HDL organicamente modificado foi colocado em butanol, que resultou na formação de soluções coloidais translúcidas altamente estáveis. Hibino e Jones realizaram a delaminação de HDLs intercalados com aminoácidos, observando que ótimos resultados foram obtidos com HDLs intercalados com glicina em soluções contendo formamida.¹⁰⁴ Segundo esses autores, o processo de delaminação não é o resultado de uma força motriz decorrente da inclusão do solvente, mas ele é bastante influenciado pela escolha do ponto de ebulição do solvente. Solventes que apresentam altas constantes dielétricas são conhecidos por facilitar o processo de delaminação. O aumento na cadeia alquílica dos álcoois proporciona um aumento no ponto de ebulição, mas diminui a constante de dielétrica.

(d) Propriedades Morfológicas

Propriedades texturais como morfologia, área superficial, porosidade e tamanho de partículas são extremamente importantes na caracterização dos HDLs e evidentemente podem definir as aplicações dos mesmos. Os métodos convencionais de preparação dos HDLs oferecem

um controle limitado sobre a morfologia, tamanho de partículas, área superficial e arquitetura de poros. A morfologia destes materiais é avaliada por imagens de MEV e também MET. Geralmente, quando o HDL é totalmente inorgânico, as imagens de MEV mostram partículas achatadas na forma de hexágonos, aglomeradas em uma forma que muitos autores denominam de “rosa de areia” (sand-rose), ver Figura I.10 (a).⁴³ Quando o HDL é formado pela intercalação de ânions orgânicos, observa-se a formação de partículas esféricas. No caso da intercalação de polímeros, o nanocompósito não apresenta a morfologia usual de “rosa de areia”, a combinação entre o polímero e a matriz inorgânica dá origem a uma morfologia mais complicada, como mostrado na Figura I.10 (b), na qual as camadas empilhadas podem ser observadas.

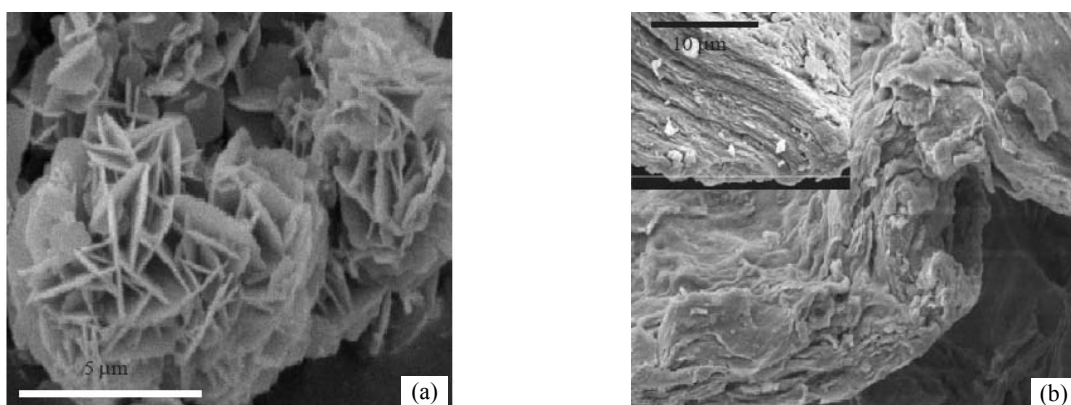


Figura I.10: Imagens de MEV para (a) $Zn_2Al-Cl-HDL$ e (b) nanocompósito $Zn_2Al-Alginato-HDL$.⁴³

A área superficial destes materiais está relacionada com os métodos e condições de síntese. O valor de área superficial específica pode variar bastante, normalmente entre 50 e $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^{37,38} Os HDLs intercalados com ânions orgânicos tendem a apresentar menores valores de área superficial específica do que aqueles intercalados com ânions inorgânicos. Isto pode ser explicado pela adsorção dos ânions orgânicos nos poros que se encontram na superfície dos cristalitos do HDL. Quando calcinados a óxidos mistos e/ou oxi-hidróxido, estes materiais apresentam um aumento de área superficial específica em relação ao HDL original devido à eliminação de moléculas de água e do ânion interlamelar.^{105,106} Normalmente, a porosidade dos HDLs pode variar bastante, na faixa de microporos a de mesoporos. Recentemente, Prévot et al.

demonstraram a possibilidade da síntese de materiais macroporosos a partir da combinação entre MgAl-HDLs e cristais coloidais de poliestireno (PS).¹⁰⁷ Os materiais macroporosos com arranjo tridimensional são criados utilizando as esferas de PS como molde e a estrutura bidimensional aberta dos HDLs como “parede” (preenchendo os espaços vazios entre as esferas de PS). Após a calcinação dos materiais, resultados de difração de raios X e imagens de MEV confirmam a presença da estrutura macroporosa tridimensional.

Os valores de tamanho de partículas dos HDLs podem variar bastante, dependendo de fatores como a diferença de composição e a cristalinidade.³⁷ Além disso, as diferentes técnicas utilizadas para a medida de tamanho de partículas, como, por exemplo, medidas de difração de raios X utilizando a equação de Scherrer, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, podem apresentar diferentes valores de tamanho de partículas para os mesmos materiais.^{108,109,109-112} Valores de área superficial, assim como medidas de tamanho de poro e tamanho médio de partículas são muito importantes para a aplicação destes materiais como catalisadores ou adsorventes.

(e) Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica também é uma importante propriedade dos materiais sólidos. A caracterização térmica dos HDLs é realizada geralmente por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.^{83,113-116} De maneira geral, a decomposição térmica dos HDLs pode ocorrer em três etapas:

(i) A primeira etapa de decomposição térmica corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas e água de hidratação. A perda das moléculas de água adsorvidas geralmente ocorre em uma faixa que vai da temperatura ambiente até 100 °C, acima desta temperatura até aproximadamente 200 °C são eliminadas as moléculas de água de hidratação.

(ii) A segunda etapa corresponde à decomposição de grande parte dos grupos hidroxila presentes nas folhas inorgânicas e também à perda do ânion interlamelar. Os grupos hidroxila

são decompostos por condensação com formação de moléculas de água (dexidroxilação). A segunda etapa pode ocorrer entre temperaturas entre 300 °C e 500 °C.

(iii) A terceira etapa, que ocorre a temperaturas superiores a 500 °C, corresponde ao colapso da estrutura lamelar geralmente com a formação de um óxido ou oxi-hidróxido. A decomposição de grupos hidroxila residuais ocorre até cerca de 600 °C a 700 °C.

A temperatura exata das etapas de decomposição térmica é dependente de vários fatores como a cristalinidade do HDL, a natureza dos cátions M(II) e M(III), da relação entre eles e do ânion interlamelar.

Quando polímeros estão presentes na intercamada dos HDLs, os nanocompósitos resultantes geralmente apresentam um aumento da estabilidade térmica em relação ao polímero não modificado.⁴⁶ Alguns pesquisadores especulam que a natureza da interface entre os componentes orgânicos e inorgânicos seja a razão para a melhoria na estabilidade térmica. Outra hipótese é a de que o polímero pode agir como uma camada protetora, retardando a cristalização do subproduto e também induzindo a formação de sólidos incomuns após tratamento térmico sob atmosfera inerte.

(f) Propriedades Ópticas

A imobilização de espécies fotoativas em HDLs tem produzido materiais com interessantes propriedades ópticas.¹¹⁷ Quando incorporadas na intercamada das matrizes bidimensionais, as espécies fotoativas podem encontrar um ambiente químico e uma geometria apropriada para a realização de fotoprocessos.

Cooper et al. realizaram a intercalação do ácido 4-nitrohipúrico por meio de reações de troca com íons cloreto em um LiAl₂-HDL.¹¹⁸ Os materiais híbridos formados apresentaram um fenômeno de frequência dobrada, gerando uma radiação de 532 nm para uma radiação incidente de 1064 nm, enquanto que nem com o ácido puro e nem a com matriz hospedeira LiAl₂-HDL sozinha, este fenômeno foi observado. A geração do segundo harmônico foi explicada pela simetria das moléculas do ácido, intercaladas entre as folhas inorgânicas. A orientação das

moléculas do ácido com o eixo principal perpendicular ao plano de empilhamento das lamelas, ocasiona a formação de dipolos com arranjo ordenado, resultando no empacotamento de grupos nitros altamente polarizados. Costantino et al. reportaram a síntese e a caracterização de materiais híbridos, preparados com o indicador alaranjado de metila e Zn_2Al -HDLs.¹¹⁹ A síntese desses híbridos foi realizada pela reação de troca dos ânions Cl^- do HDL precursor por moléculas de alaranjado de metila. Durante a síntese, foram adicionadas diferentes porcentagens, 4%, 9%, 46%, 70%, e 84%, do indicador. Os materiais preparados com 4% e 9% do indicador apresentaram espaçamento basal característico da intercalação de ânions cloreto, com os ânions orgânicos adsorvidos na superfície dos cristalitos. O material híbrido formado com a maior porcentagem do ânion orgânico apresentou um espaçamento basal de 24,2 Å, consistente com a intercalação de moléculas de alaranjado de metila entre as camadas inorgânicas. Modelos simulados por computador sugerem que, para maiores quantidades do indicador, essas moléculas estariam intercaladas em um arranjo de monocamadas, com seu eixo principal perpendicular ao plano das lamelas. O valor de fluorescência encontrado para o híbrido intercalado foi muito próximo do valor encontrado para o híbrido adsorvido. Além disso, os diferentes valores de fluorescência permitiram distinguir entre as espécies orgânicas adsorvidas e intercaladas. Costantino et al. também realizaram a síntese e a caracterização de fluoresceína em Zn_2Al -HDLs.¹²⁰ Os materiais híbridos foram preparados por reação de troca a partir de um precursor de um HDL contendo perclorato ($Zn_2Al-ClO_4$) e diferentes quantidades de fluoresceína, formando assim materiais híbridos adsorvidos e intercalados. Através dos difratogramas de raios X e modelos simulados por computador, os autores sugerem que em altas concentrações de fluoresceína, as moléculas orgânicas estão intercaladas em um arranjo de bicamadas, com seu eixo principal perpendicular ao plano das lamelas de modo a estabilizar as interações $\pi-\pi$. Os híbridos intercalados e adsorvidos apresentaram espectros de absorção que permitiram distinguir ambientes diferentes entre as moléculas adsorvidas e intercaladas.

I.1.8 – Aplicações

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, dependendo da sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Nesta seção, serão apresentadas algumas aplicações e potenciais aplicações para os materiais preparados com HDLs.

(a) Catalisadores

Os HDLs têm sido utilizados principalmente como catalisadores. Existem inúmeros trabalhos que reportam a utilização destes materiais como catalisadores para catálise básica e catálise redox.^{37,121-123} Como catalisadores básicos, os HDLs são utilizados principalmente em reações de condensação aldólica.^{37,124,125} Os catalisadores redox, preparados a partir dos HDLs calcinados, contêm grande quantidade de metais de transição, maior estabilidade, maior tempo de vida útil, e em muitos casos, maior atividade que os catalisadores preparados por outras técnicas convencionais. O número de processos e sistemas envolvendo catálise redox e HDLs é muito grande. Os principais tipos de reações redox que podem utilizar HDLs como catalisador são reações de alquilação, reações de oxidação, síntese de metanol, síntese de álcoois de cadeia longa etc.^{37,126,127}

(b) Aplicações Ambientais

Os HDLs podem remover ânions por mecanismos de adsorção, sorção (regeneração do HDL calcinado) e troca iônica.¹²⁸⁻¹³⁰ Assim, os HDLs podem ser aplicados como adsorventes para remoção de diversas espécies aniônicas em soluções aquosas, principalmente no tratamento de efluentes industriais contendo tensoativos, corantes e herbicidas ácidos.¹³¹⁻¹³³

Pavan et al. demonstraram a eficácia destes materiais na adsorção de tensoativos aniônicos, como, por exemplo, dodecilsulfonato, octilsulfonato, dodecilbenzeno sulfonato e octilbenzeno sulfonato.^{128,134,135}

Leroux et al. compararam as propriedades de adsorção do estireno sulfonato e poliestireno sulfonato na superfície de $Zn_2Al(OH)_6Cl \cdot nH_2O$.¹³⁶ As adsorções do monômero e do polímero ocorrem de forma diferente, enquanto que a adsorção do polímero pode ser descrita pelo modelo de Freundlich, a adsorção do monômero segue o modelo de Langmuir. A capacidade de adsorção do monômero foi maior que a do polímero. Um resultado que pôde ser associado com a grande afinidade entre as moléculas de estireno sulfonato e as folhas do HDL.

Cardoso e Valim reportaram recentemente a utilização de $Mg_3Al(OH)_6CO_3 \cdot nH_2O$ calcinado na remoção de herbicidas como o ácido 2,4-diclorofenoxacético, ácido 4-cloro-2-metilfenoxacético e o ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico.¹³⁷ Os resultados indicaram que o processo de regeneração do HDL ocorre após 15 minutos, com a intercalação de ânions OH^- , após este período, os ânions orgânicos são removidos da solução pelo processo de troca iônica. Além disso, a intercalação dos ânions orgânicos demonstrou ser dependente da concentração dos mesmos em solução.

(c) Aplicações Biológicas e Medicinai

Os HDLs são utilizados como antiácido estomacal e no tratamento de úlcera gástrica.¹³⁸⁻¹⁴⁴ Estudos realizados *in vitro* e *in vivo* confirmam a eficácia do HDL como antiácido. A empresa Bayer AG iniciou a produção de hidrotalcita como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid[®]. Outra potencial aplicação para estes materiais no campo medicinal é a sua utilização como matriz na administração sustentada de fármacos, pois os HDLs, quando submetidos a um “ataque” ácido, sofrem dissolução das folhas inorgânicas e podem liberar os ânions intercalados de forma gradativa.

O'Hare et al. estudaram recentemente a liberação controlada de compostos de atividade farmacêutica, como diclorofenaco e gemfibrozil intercalados em LiAl-HDLs.¹⁴⁵ Os perfis de liberação em diferentes valores de pH (meio de dissolução) foram comparados. Para o diclorofenaco, a liberação dos ânions para solução foi mais lenta em pH 7,0 do que em pH 4,0. Tronto et al. realizaram estudos de liberação *in vitro* para ânions orgânicos como aminoácidos e

citrato intercalados em MgAl-HDLs.^{146,147} Os materiais híbridos apresentaram um perfil de liberação sustentada com um efeito tamponante bastante pronunciado. Os resultados mostraram-se promissores para a utilização destes materiais como matrizes na liberação sustentada de fármacos.

Choy et al. produziram nanocompósitos híbridos com a intercalação de biomoléculas de DNA e ATP em MgAl-HDLs.^{32,88,148} Segundo estes autores, as folhas inorgânicas dos HDLs protegem as biomoléculas da degradação, e a neutralização das cargas facilita a internalização do HDL (transferência para dentro das células). Estes nanocompósitos híbridos podem promover novas oportunidades de aplicação destes materiais na terapia gênica e na liberação controlada de moléculas biologicamente ativas.

(d) Aplicações Eletroquímicas

Os HDLs têm sido utilizados na preparação de eletrodos modificados. Neste caso, cátions de metais de transição e/ou espécies aniônicas eletroativas devem fazer parte da estrutura. Itaya et al. demonstraram a potencial aplicação de eletrodos modificados obtidos com a intercalação de espécies aniônicas eletroativas, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e IrCl_6^{2-} , em MgAl-HDLs.¹⁴⁹ Villemure et al. reportaram as propriedades de eletrodos modificados produzidos com HDLs dos sistemas $[\text{Ni}_2\text{Al-Cl}]$, $[\text{Co}_2\text{Al-Cl}]$ e $[\text{Mg}_2\text{Mn-Cl}]$.¹⁵⁰ Nestes HDLs, os metais de transição contidos nas folhas inorgânicas são responsáveis por sua atividade redox. Em soluções contendo ânions eletroativos, os eletrodos modificados produzidos com HDLs contendo metais de transição em sua estrutura apresentaram ondas voltamétricas muito maiores do que aqueles que não continham metais de transição.

Recentemente, Liao e Ye prepararam nanocompósitos eletrólitos, utilizando HDLs como material de carga.¹⁵¹ HDLs intercalados com diferentes tensoativos aniônicos foram combinados com óxido de polietileno e perclorato de lítio. Quando comparados com o eletrólito polimérico puro (óxido de polietileno - perclorato de lítio), os nanocompósitos formados apresentaram condutividades iônicas mais altas em até três ordens de grandeza. Segundo os autores, esta alta

condutividade pode ser explicada pela formação de um nanocompósito híbrido de morfologia delaminada, o que facilita o transporte de íons Li^+ dentro da fase amorfa. Este nanocompósito híbrido apresenta aplicação potencial na fabricação de filmes finos para bateria secundária.

Leroux et al. reportaram que polímeros conjugados, uma vez imobilizados dentro das folhas inorgânicas dos HDLs, ainda continuam eletroativos.^{39,41,46,69} Para estes pesquisadores, o ambiente restrito da região interlamelar dos HDLs, em escala nanométrica, pode ser uma solução para o melhor controle da arquitetura molecular de nanocompósitos híbridos, formados com polímeros condutores. Entretanto, a condutividade destes polímeros condutores depende de como os monômeros estão conectados uns aos outros. Em geral, nos monômeros, os acoplamentos do tipo α - β resultam em ligações cruzadas, dando origem a polímeros de baixo peso molecular e de baixa condutividade. Por exemplo, polianilina sulfonada alcança uma condutividade de até $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, mas quando ela está intercalada em HDLs não apresenta condutividade em escala macroscópica. A falta de condutividade geralmente é explicada devido à distribuição dos polímeros em ilhas, dentro de domínios cristalinos eletricamente não condutivos.⁶⁹

(e) Material de Carga para Nanocompósitos Poliméricos

Trabalhos recentes descrevem a utilização de HDLs como material de carga na formação de nanocompósitos poliméricos.¹⁵²⁻¹⁵⁴ HDLs intercalados com ânions orgânicos (HDLs organofílicos) são comumente utilizados para esta finalidade. O ânion orgânico intercalado tem a função de reduzir a polaridade da superfície das folhas inorgânicas do HDL, permitindo assim a sua delaminação e aumentando a compatibilidade com o polímero. Os nanocompósitos, baseados em HDLs como material de carga, podem apresentar diferentes propriedades, dependendo da natureza dos precursores (HDLs e polímeros) e dos métodos de síntese utilizados.

As poliimidas termoplásticas de alto desempenho representam uma importante classe de materiais utilizados em muitas aplicações, por apresentarem vantagens como: alta resistência, estabilidade em altas temperaturas e resistência a solventes. Hsueh e Chen prepararam

nanocompósitos HDLs/poliimidas a partir de uma solução de poli(ácido âmico), um MgAl-HDL intercalado com 4-aminobenzoato como material de carga e *N,N*-dimetilacetamida como solvente.¹⁵⁴ Os HDLs foram esfoliados pelas moléculas de poliimida. Os ânions 4-aminobenzoato enxertados na superfície das folhas inorgânicas agiram como conectores, melhorando a compatibilidade entre as lamelas inorgânicas e as moléculas orgânicas de poliimida. Em relação à poliimida pura, os nanocompósitos formados apresentaram melhorias drásticas nas propriedades mecânicas e térmicas. Devido a sua estrutura, estes nanocompósitos podem agir como barreira contra a difusão de gases.

Os mesmos pesquisadores citados acima, sintetizaram novos nanocompósitos contendo HDL e resina epóxi.¹⁵² Um HDL de Mg e Al, intercalado com ânions amino laurato, foi preparado pelo método de co-precipitação a pH constante para ser utilizado como material de carga. A resina epóxi foi preparada pela mistura de éter diglicídico do bisfenol A com polioxipropileno diamina (agente de cura). O HDL modificado organicamente apresenta propriedades hidrofóbicas e é facilmente disperso dentro da resina. Os resultados de difração de raios X e microscopia de transmissão demonstraram que, após o processo de cura, o nanocompósito formado contém o HDL na sua forma esfoliada. A reação entre os ânions amino laurato intercalados em os grupos epóxi proporciona uma adesão entre as camadas inorgânicas e as moléculas epóxi, resultando numa melhor compatibilidade entre as partes orgânica e inorgânica. Os nanocompósitos apresentaram, além de melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas, uma excelente transparência óptica.

Li et al. prepararam nanocompósitos baseados em HDLs esfoliados e polimetil-meta-acrilato.¹⁵³ Pelo método de co-precipitação a pH constante, foi preparado um HDL de Mg e Al contendo glicina como ânion interlamelar. O HDL formado foi esfoliado com formamida e em seguida foi adicionada uma solução de acetona contendo o polimetil-meta-acrilato. O nanocompósito formado apresentou boa estabilidade térmica.

(f) Componentes do Cimento

Raki et al. prepararam novos HDLs para serem utilizados como componentes de materiais a base de cimento.¹⁵⁵ Eles intercalaram os ânions nitrobenzoato, naftaleno-2,6-disulfonato e naftaleno-2-sulfonato em Ca_2Al -HDLs. O uso destes componentes orgânicos no cimento influencia o processo de hidratação, a natureza dos produtos hidratados e conseqüentemente as propriedades mecânicas do concreto endurecido. Segundo os pesquisadores, o controle efetivo das misturas na cinética de hidratação do cimento pode resultar em uma aplicação potencial para estes novos materiais.

Também com o objetivo de melhorar as propriedades do cimento, Leroux et al. incorporaram estireno sulfonato e poliestireno sulfonato em hidrocalumita.^{69,156,157} Segundo os pesquisadores, o material híbrido preparado com hidrocalumita e polímeros contendo grupos sulfonato, pode influenciar no processo de hidratação do cimento e nas propriedades mecânicas do concreto.

(f) Retardante de Chamas

Os HDLs apresentam aplicações como retardante de chamas e supressor de fumaça.¹⁵⁸ Duan et al. prepararam um HDL intercalado com ânions borato, adicionando uma solução de ácido bórico sobre um $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ -HDL precursor.¹⁵⁹ A mistura foi aquecida a 100 °C por 2 horas. O sólido resultante foi filtrado, lavado e seco. Os padrões de difração de raios X indicaram a troca dos ânions carbonato da intercamada pelos ânions borato. O HDL contendo borato foi combinado a uma resina comumente utilizada em fios ou cabos isolantes, esta resina contém o copolímero de etileno e o acetato de vinila com 28% em massa de acetato de vinila (EVA-28). O padrão de difração de raios X para a mistura HDL-borato / resina mostrou que a resina não rompeu a estrutura lamelar do HDL, formando assim um microcompósito. A queima do microcompósito apresentou uma densidade de fumaça 45% menor em relação à resina pura. Além disso, análises termogravimétricas mostraram que, quando comparados à resina pura, os microcompósitos reduziram a inflamabilidade.

Nanocompósitos poliméricos preparados com HDLs demonstraram ser potencialmente aplicáveis como retardante de chamas e/ou barreira contra difusão de gases. Qu e Chen reportaram a síntese e a caracterização de nanocompósitos com Mg_3Al -HDLs e polietileno graftizado com anidrido maleico.^{160,161} Um HDL precursor de Mg e Al intercalado com ânions carbonato foi calcinado a 500 °C durante 6 horas. Após a calcinação, diferentes quantidades deste HDL calcinado foram colocadas em refluxo numa solução de xileno, contendo o polietileno graftizado com anidrido maleico. Análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão comprovaram a formação de um nanocompósito delaminado. Análises termogravimétrica e térmica diferencial mostraram que os nanocompósitos apresentaram uma maior estabilidade térmica em relação ao polímero não modificado, pois a velocidade de oxidação térmica do polímero presente no nanocompósito foi muito menor do que o polímero puro. A quantidade de HDL calcinado utilizado como carga também influenciou na estabilidade térmica dos materiais.

(g) Carbonos Microporosos

Muitos nanocompósitos, preparados com a combinação entre HDLs e polímeros, podem ser utilizados como precursores para novos tipos de materiais de carbono. Nestes nanocompósitos, uma vez que os polímeros se encontram confinados dentro de estruturas inorgânicas bidimensionais, as reações de pirólise, seguidas de lixiviação ácida, permitem a formação de novas estruturas microporosas.^{46,69,162-164} A estrutura inorgânica dos HDLs impede que ocorram reações cruzadas durante a calcinação, enquanto que a água e o gás são liberados formando os poros. Como consequência, os materiais resultantes apresentam uma grande microporosidade. Schawarz et al. prepararam carbonos microporosos a partir de poliestireno sulfonato intercalado em $MgAl$ -HDLs.¹⁶² Um $MgAl-CO_3$ -HDL foi calcinado a 450 °C por 3 horas. Este HDL calcinado foi colocado em uma solução contendo o ânion estireno sulfonato. O estireno sulfonato intercalado foi polimerizado em uma solução contendo persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) a 80 °C. O nanocompósito formado foi tratado termicamente a 600 °C durante 3 horas,

e a água foi extraída em um equipamento “Soxhlet” por 72 horas. O material resultante foi tratado com ácido clorídrico por 72 horas. Finalmente, o carbono foi lavado com água deionizada e seco a 105 °C. O material resultante da carbonização apresentou uma alta área superficial (até 2300 m² g⁻¹) e um volume de microporo (1,07 mL g⁻¹). Além disso, os resultados mostraram que os HDLs permitem controlar a estrutura e a forma dos poros.

Leroux et al. reportaram a síntese de carbonos microporosos a partir da intercalação de poliestireno sulfonato em Zn₂Al-HDLs.^{69,163} Eles observaram que a carbonização utilizando os HDLs como molde tem um forte impacto no tamanho de partículas, forma e porosidade dos carbonos resultantes. Após tratamento térmico e a reação de lixiviação ácida, os materiais de carbono apresentaram uma área superficial máxima de 1025 m² g⁻¹.

I.2 – Interação Hidróxidos Duplos Lamelares / Polímeros

Particularmente, a síntese de nanocompósitos, a partir da HDLs/polímeros, pode ser realizada empregando-se diferentes estratégias, sendo que as principais são:^{39,46}

(a) Intercalação de moléculas do monômero entre as lamelas do HDL, com subsequente polimerização *in situ*. A intercalação do monômero pode ocorrer por métodos diretos ou indiretos. As reações de síntese (direta e indireta) são detalhadas na Seção I.1.5.

(b) Intercalação de moléculas de polímeros. Os polímeros de baixo peso molecular podem ser intercalados diretamente entre as lamelas dos HDLs. No caso da intercalação de polímeros de alto peso molecular, a intercalação geralmente é feita por métodos indiretos.

(c) Intercalação via esfoliação do HDL. Um sistema coloidal é formado entre o HDL e um solvente apropriado para a esfoliação das lamelas. O reempilhamento das lamelas na presença de uma solução contendo o monômero ou o polímero de interesse leva à intercalação destes pela reconstrução da estrutura lamelar. Quando os monômeros são intercalados, é necessária uma subsequente polimerização *in situ* para a obtenção do HDL/polímero.

A Figura I.11 mostra a representação esquemática das diferentes estratégias para a síntese de HDL/polímeros.

A intercalação de moléculas de monômero com a subsequente polimerização *in situ*, estratégia (a), é amplamente empregada na preparação de vários HDLs/polímeros.^{39,41,46,165-167} Os nanocompósitos formados por esse método, geralmente, apresentam boa organização estrutural e pureza de fase. Esse processo é limitado por dois fatores:

- a distância entre os monômeros quando eles estão fortemente ligados (ou enxertados) à estrutura das camadas inorgânicas. Quando os monômeros estão fortemente ligados nas lamelas, sua flexibilidade (facilidade de movimentação dentro da intercamada) é limitada, então a proximidade entre eles deve ser suficiente para que a reação de polimerização ocorra. Altas densidades de carga das lamelas podem proporcionar uma maior aproximação entre os monômeros. Monômeros funcionalizados com grupos alifáticos de cadeia longa também propiciam maior flexibilidade.
- as condições de polimerização (temperatura, pH ou reação redox), que devem ser escolhidas de forma que não afetem a estrutura lamelar dos materiais formados.

Considerando a estrutura hospedeira dos HDLs, diferentes monômeros podem ser polimerizados *in situ*. Duguet et al. realizaram a intercalação e polimerização *in situ* de ânions acrilato em NiFe-HDLs.¹⁶⁸ Nesse estudo, o persulfato de potássio foi utilizado como iniciador da reação de polimerização. O espaçamento basal após a polimerização diminuiu de 13,6 Å para 12,6 Å. Este último valor de espaçamento é consistente com a intercalação de poliacrilato entre as folhas do HDL. A diminuição no espaçamento basal pode ser explicada pela ausência de repulsão eletrostática das ligações C=C após a polimerização. Além disso, os difratogramas de raios X também mostraram a presença de picos relativos à intercalação ânions carbonato contaminantes. Materiais híbridos foram preparados por Tanaka et al com a intercalação de acrilato em MgAl-HDLs.¹⁶⁹ Neste caso, os ânions acrilato foram intercalados através de reação de troca com ânions interlamelares Cl⁻ ou NO₃²⁻ e posteriormente polimerizados após um

tratamento térmico a 80 °C. O espaçamento basal encontrado diminuiu de 13,8 Å para 13,4 Å após o tratamento hidrotérmico, sugerindo a polimerização dos monômeros intercalados. Para esse material, informações obtidas com espectroscopia de absorção na região do infravermelho indicaram a polimerização dos monômeros pelo desaparecimento das bandas de vibração na região C=C. A polimerização *in situ* de ânions acrilato também foi estudada por Vaysse et al. em NiFe-, NiCo- e NiMn-HDLs.⁴⁸ Esse estudo demonstrou que a intercalação dos monômeros e os mecanismos de polimerização *in situ* são fortemente dependentes da natureza dos cátions existentes nas folhas inorgânicas. Segundo os autores, para os HDLs contendo cobalto e manganês, os processos de intercalação e polimerização ocorrem concomitantemente. Entretanto, o valor de espaçamento basal de 7,8 Å, encontrado para o poliacrilato isotático, é bastante questionável, lembrando que este valor de espaçamento basal está muito próximo daquele encontrado para a intercalação de ânions carbonato, considerando ainda a densidade de carga da estrutura hospedeira e o espaço livre restrito para a cadeia polimérica do poliacrilato. Leroux et al. produziram nanocompósitos bem organizados estruturalmente, com a polimerização *in situ* do estireno sulfonato intercalado em ZnAl-HDLs.⁷⁰ Nesse trabalho, foi verificado que a densidade de carga das folhas inorgânicas tem influência no processo de polimerização da espécie hospedeira, pois, para os Zn₂Al-HDLs, a polimerização foi completa, enquanto que, para os Zn₄Al-HDLs, a polimerização foi parcial. Segundo Leroux et al., quando ânions orgânicos passíveis de polimerização, como, por exemplo, 4-estireno sulfonato, 3-anilina-1-propano sulfonato e 4-anilina-1-butano sulfonato, são imobilizados na intercâmara dos HDLs, a dimensão das galerias é geralmente consistente com a incorporação de bicamadas dos ânions entre as folhas inorgânicas.⁴⁶

Os métodos indiretos também podem ser utilizados para intercalação de monômeros. Esses métodos são frequentemente utilizados, quando a natureza química entre o espaço interlamelar e a espécie convidada não são compatíveis. Nos métodos diretos, se prepara um HDL precursor intercalado com uma molécula que poderá ser facilmente trocada. Esse HDL precursor será

colocado em contato com o monômero de interesse. Para obtenção do HDL/polímero, faz-se necessário uma reação de polimerização *in situ*, após a reação de troca com o monômero. Leroux et al. prepararam nanocompósitos a partir de reações de troca de vinil benzeno sulfonato em ZnAl-Cl-HDLs.⁴⁰ Os monômeros intercalados foram polimerizados com tratamentos térmicos.

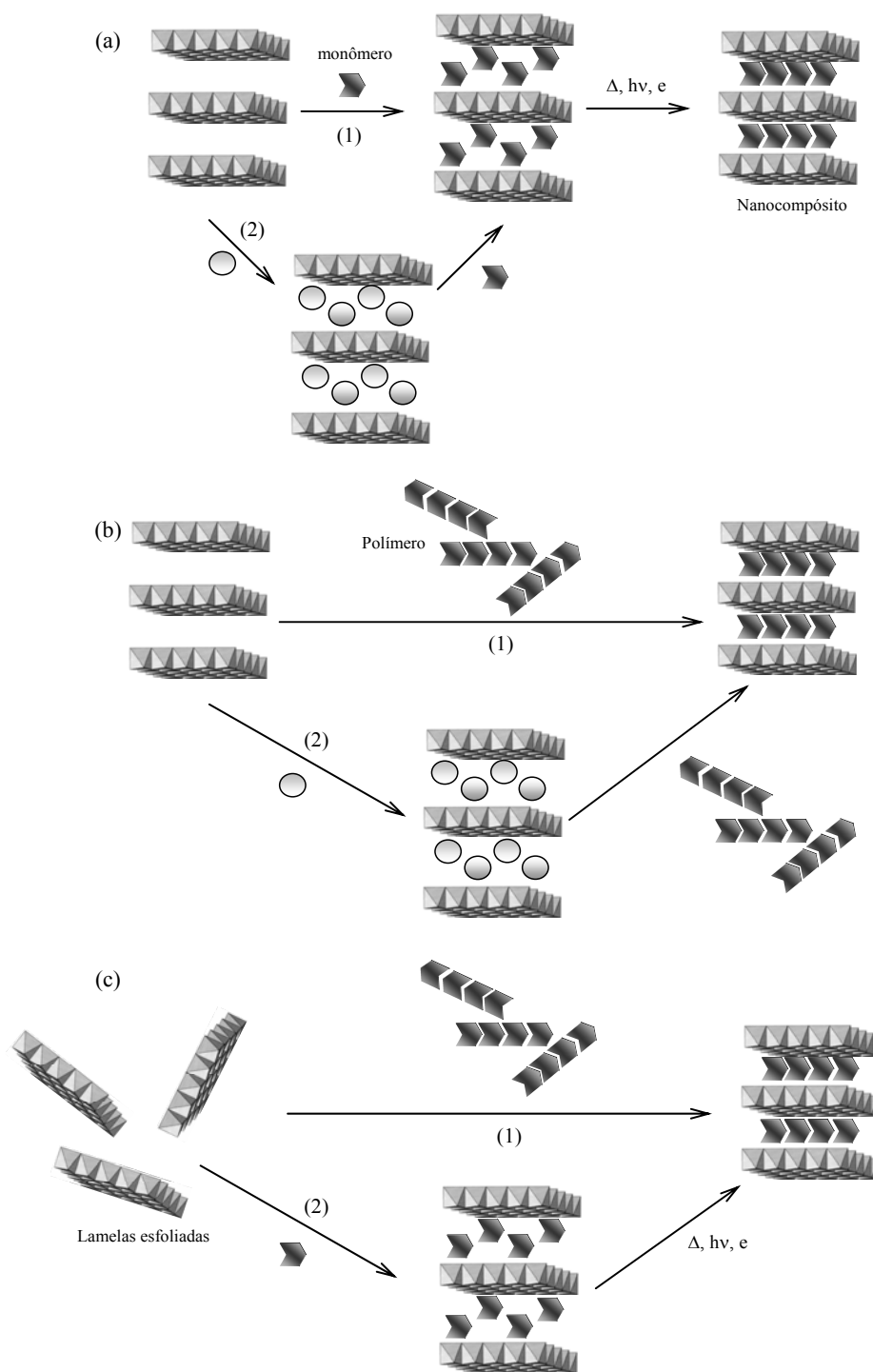


Figura I.11: Representação esquemática da incorporação de polímeros em hidróxidos duplos lamelares. Em todos os casos, a rota (1) indica um método direto, e a rota 2 um método indireto. (adaptado das referências: 39,46)

A estratégia (b) consiste na incorporação do polímero entre as folhas dos HDLs, que pode ser realizada através de métodos de síntese direta ou indireta. Pela síntese direta, com a reação de co-precipitação, durante o crescimento do cristal inorgânico, é possível formar nanocompósitos com polímeros que apresentem uma função aniônica, como, por exemplo, grupos carboxilato ou sulfonato. Essa estratégia de preparação geralmente produz nanocompósitos com baixa organização estrutural. A cristalinidade desses materiais pode ser melhorada por meio de um tratamento hidrotérmico. Oriakhi et al. prepararam por via direta, Mg-Al, Ca-Al, Zn-Al, Zn-Cr e Co-Al-HDLs intercalados com poli(acrílico), poli(vinilsulfonato) e poli(estireno sulfonato).⁴⁷ Os resultados dos espaçamentos basais encontrados para esses nanocompósitos evidenciaram a formação de bicamadas dos polímeros orgânicos entre as lamelas dos HDLs. Por síntese indireta, Aranda et al. prepararam nanocompósitos de CuCr-HDLs, intercalados com derivados funcionalizados de poli(óxido de etileno) contendo diferentes unidades de oxietileno (OCH₂CH₂).¹⁷⁰ Os HDLs precursores intercalados com íons Cl⁻ foram preparados através de métodos diretos. As reações de troca com os polímeros foram realizadas em diferentes solventes (água e butanol). A conformação helicoidal das cadeias poliméricas fica altamente distorcida quando estas estão intercaladas entre as folhas do HDL, como resultado da forte interação entre os polímeros funcionalizados e as folhas inorgânicas.

Finalmente, a estratégia (c) envolve a esfoliação das camadas inorgânicas do HDL. Essa estratégia normalmente é utilizada quando o polímero apresenta um alto peso molecular, o que atrapalha sua difusão entre as lamelas do HDL. Devido a sua alta densidade de carga, os HDLs não apresentam uma tendência natural para se esfoliar. Para alcançar a delaminação desses materiais, é necessário diminuir a interação eletrostática entre as camadas. Isso pode ser feito com a intercalação de ânions *espaçadores*, como, por exemplo, dodecilsulfonato, dodecilbenzenosulfonato, etc. A esfoliação é então alcançada colocando-se o HDL organicamente modificado em uma solução contendo um solvente polar. Com a adição do polímero na solução contendo o material esfoliado, ocorre a formação de um precipitado

intercalado e/ou esfoliado. Em alguns casos, a formação do nanocompósito ocorre somente com a evaporação do solvente. O'Leary et al. sintetizaram novos nanocompósitos a partir da delaminação de um Mg_2Al -HDL, intercalado com dodecilsulfato e subsequente polimerização de monômeros de acrilato.¹⁷¹ Os monômeros dispersos na suspensão contendo o HDL foram polimerizados, e o componente inorgânico permaneceu na forma esfoliada após a polimerização.

Além das estratégias descritas acima, a imobilização de polímeros entre as folhas inorgânicas do HDL também pode ser obtida por método de regeneração da estrutura lamelar, utilizando o “efeito memória” apresentado por alguns HDLs.¹⁷²⁻¹⁷⁴ Nesse método, inicialmente faz-se calcinação do HDL precursor (normalmente $Mg-Al-CO_3$) em uma temperatura em que ocorra a eliminação do ânion interlamelar. Em seguida, coloca-se o material calcinado (um oxihidróxido misto) em contato com uma solução aquosa do polímero a ser intercalado. A hidrólise do óxido ocorre com a regeneração da estrutura do HDL e a intercalação do polímero. Esse processo é acompanhado por um aumento no pH, que pode ser corrigido para evitar a intercalação de ânions hidroxila. Normalmente, os nanocompósitos HDLs/polímeros produzidos por esse método não apresentam boa organização, sendo mais apropriado para a incorporação de moléculas pequenas. Esse método foi empregado para a intercalação de silicatos em HDLs.¹⁷⁵ Neste caso, a mexinerita (um HDL de Mg_xAl-OH , com $x = 2, 3, 4$) foi utilizada como precursora para a incorporação de silicato. A mexinerita foi previamente calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de ar, sendo, em seguida, colocada em contato com uma solução de tetraetilortosilicato, $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS). Esse procedimento originou materiais mais cristalinos do que os materiais formados por métodos de troca aniônica ou co-precipitação direta, utilizando metasilicato e Zn_2M -HDLs ($M = Al, Cr$).

Outra rota adicional para preparação de HDL/polímero consiste em utilizar o método do solvente auxiliar. Os solventes representam um papel importante nos processos de intumescimento (afastamento das lamelas) dos materiais lamelares. Wypych et al., utilizando o método do solvente auxiliar, sintetizaram novos nanocompósitos com a intercalação simultânea

de ânions dodecilsulfato e poli(óxido de etileno) em MgAl-HDLs.¹⁷⁶ Os materiais foram preparados a partir de um MgAl-HDL precursor intercalado com ânions sulfato, que foi posteriormente colocado em uma solução contendo ânions dodecilsulfato. Na suspensão formada, foi adicionada uma solução contendo o poli(óxido de etileno). Em seguida, foi adicionado nitrato de potássio para flocular o nanocompósito. O HDL organicamente modificado apenas com o ânion dodecilsulfato, apresentou um espaçamento interlamelar de 26,2 Å. Enquanto que o nanocompósito formado com a adição de poli(óxido de etileno) apresentou um espaçamento interlamelar de 35,9 Å, consistente com a intercalação simultânea dos ânions dodecilsulfato e poli(óxido de etileno) nos HDLs. São encontrados na literatura vários trabalhos envolvendo sistemas de HDL/polímero, alguns desses sistemas são mostrados na Tabela I.5.

Tabela I.5: Classificação de Nanocompósitos HDL/Polímero (*adaptado da referência 46*).

HDL/Polímero	Rota sintética	Autores	Referências
Cu ₂ Al / PANI	(d)	Challier e Slade	177
Cu ₂ Cr / PANI	(a)	Leroux et al.	178
LiAl ₂	(a)	Isupov et al.	49
Ca ₂ Al / PVA	(b)	Messersmith e Stupp	179
Mg ₃ Al / PSS	(b)	Lerner et al.	180
Zn ₂ Al / PSS	(a) (a, b)	Leroux et al.	178,180
MAI / PA, PVS (M = Mg, Co, Zn)	(b)	Lerner et al.	47,181
CaAl / PA, PVS, PSS	(b)	Lerner et al.	47
NiFe / PA	(a)	Kato et al., Duguet et al.	168,169
M ₂ Ni / PA (M = Mn, Fe, Co)	(a)	Vaysse et al.	48
Zn ₂ Al / PSS	(a, b, c)	Leroux et al.	39
MCr / PEG-(DC e AS) (M =Cu, Zn)	(b, d)	Leroux et al.	170

Polímero: (PANI) polianilina, (PVA) polivinilalcol, (PSS) poliestireno sulfonato, (PVS) polivinil sulfonato, (PA) ácido poliacrílico, (PEG-DC) polietilenoglicol dicarboxílico, (PEG-AS) polietilenoglicol alquil 3-sulfonopropildiéter.

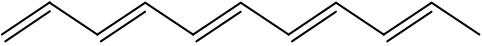
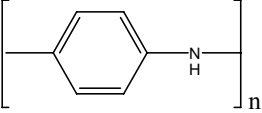
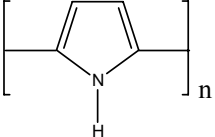
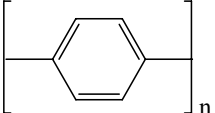
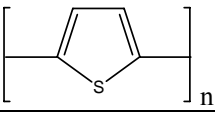
Rota sintética: (a) polimerização *in situ*, (b) incorporação direta do polímero, (re-empilhamento ou reconstrução), e (d) método de deslocamento da espécie convidada.

I.3 – Polímeros Condutores

Desde a década de 50, pesquisadores procuram associar as propriedades elétricas dos metais com as propriedades mecânicas dos polímeros. Nesta época, cargas condutoras, como negro de fumo ou fibras metálicas e de carbono, foram incorporadas aos polímeros, produzindo os chamados “polímeros condutores extrínsecos”. Para estes materiais, o nome extrínseco está associado à carga condutora adicionada. Estes polímeros foram empregados para proteção antiestática e blindagem contra radiação eletromagnética. Por muito tempo, os pesquisadores não obtiveram êxito em produzir “polímeros condutores intrínsecos”, isto é, que conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras. A descoberta de polímeros condutores intrínsecos teve início em 1976, no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, quando um estudante de Shirakawa, na tentativa de sintetizar o poliacetileno, acidentalmente utilizou uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária.¹⁸²⁻¹⁸⁶ Em 1977, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger verificaram que após a dopagem de filmes de poliacetileno com iodo, a condutividade elétrica do polímero aumentava drasticamente (de 10^{-8} a 10^3 S cm^{-1}).¹⁸⁷ Desde então, os polímeros condutores vêm recebendo muita atenção dos pesquisadores. Por meio de modificações químicas (dopagem), estes polímeros podem exibir propriedades metálicas e semicondutoras. A descoberta dos polímeros condutores rendeu a Shirakawa, MacDiarmid e Heeger o prêmio Nobel de química de 2000. Os polímeros condutores intrínsecos, também chamados de “*metais sintéticos*”, possuem, em comum, cadeias hidrocarbônicas com duplas ligações conjugadas.^{186,188} Dentre os polímeros condutores mais estudados estão o poliacetileno, os poli-heterocíclicos de 5 membros como polipirrol, politiofeno, polifurano e os poliaromáticos como polianilina, poli(p-fenileno).^{185,186,188} As estruturas e respectivos valores de condutividade elétrica de alguns polímeros condutores são mostrados na Tabela I.6.^{186,188}

A baixa solubilidade na maioria dos solventes comuns e a pobre termoplasticidade dos polímeros condutores impulsionaram a pesquisa para preparar novas formas solúveis de polímeros condutores.^{189,190}

Tabela I.6: Estrutura e valores de condutividade elétrica de alguns polímeros condutores.¹⁸⁶

Nome	Fórmula Estrutural	Condutividade / S·cm ⁻¹
Poliacetileno		10 ³ a 10 ⁶
Polianilina		10 a 10 ³
Polipirrol		600
Poli(<i>p</i> -fenileno)		500
Politiofeno		200

A seguir, serão descritas algumas considerações gerais sobre as classes de polímeros condutores de interesse desse trabalho.

(a) Polianilina

A classe das polianilinas é bastante estudada por causa de seu baixo custo, boa estabilidade na presença de oxigênio e água e interessantes propriedades de oxi-redução. Em 1835, a polianilina foi sintetizada pela primeira vez como “anilina negra”, termo usado para o produto obtido pela oxidação da anilina.¹⁹¹ Alguns anos depois, Fritzsche analisou os produtos obtidos pela oxidação química desta amina aromática.¹⁹² Depois disso, em 1862, Letheby descobriu que a oxidação anódica da anilina em um eletrodo de platina, numa solução aquosa de ácido sulfúrico, forma um precipitado marrom escuro.¹⁹³ A cadeia da polianilina é constituída de unidades de duas formas principais: (i) a forma completamente reduzida contendo somente anéis

aromáticos e nitrogênios da função amina, representada na Figura I.12 (a), e (ii) a forma completamente oxidada contendo nitrogênios iminicos, anéis aromáticos e anéis quinônicos, representada na Figura I.12 (b).

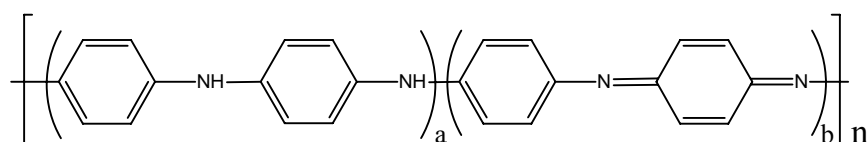


Figura I.12: Representação da estrutura geral da polianilina forma base (a) espécies reduzidas (b) espécies oxidadas.

Gospodinova e Terlemezyan estudaram o estado de oxidação dos constituintes da polianilina.¹⁹⁴ Os principais estados de oxidação da polianilina são representados na Tabela I.7.

Tabela I.7: Estados de oxidação mais importantes da polianilina.* (adaptado das referências 186, 194)

<i>Estado de oxidação</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Cor</i>	<i>Característica</i>
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos são referentes ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

O sal de esmeraldina é a forma estrutural da polianilina que alcança maiores valores de condutividade. A polianilina pode ser dopada por protonação sem alteração no número de elétrons da cadeia polimérica.

(b) Polipirrol

O primeiro relato de descoberta do pirrol foi feito por Runge em 1834.¹⁹⁵ Ele observou um componente de cor vermelha no piche de carvão e no óleo de osso. A este componente isolado e purificado foi dado o nome de pirrol. A fórmula estrutural do pirrol foi estabelecida em 1870. No final do século 19, o interesse pelo pirrol e seus derivados aumentou após a descoberta que essa molécula era parte integrante de algumas porfirinas encontradas em sistemas biológicos, como, por exemplo, a clorofila. Aproximadamente 100 anos após o primeiro relato da descoberta do pirrol, ou seja, em 1970, o interesse por esses materiais voltou a crescer com a possibilidade de preparar polipirróis condutores.¹⁹⁶

O pirrol é um composto cíclico de 5 membros (heterocíclico) com 6 elétrons π . Além disso, o pirrol possui um nitrogênio sp^2 e suas três ligações σ encontram-se no plano do anel. A conjugação de duplas ligações, o excedente de elétrons e a capacidade de deslocalização dos mesmos são características estruturais que favorecem as propriedades de condução de carga apresentadas pelos produtos poliméricos do pirrol. A representação esquemática da estrutura do polipirrol é mostrada na Tabela I.6, e o mecanismo de condutividade é apresentado na Seção I.3.2.

(c) Politiofeno

Em 1882, Meyer descobriu o tiofeno.¹⁹⁷ Nessa época, seus estudos revelaram que este composto, que foi isolado a partir de impurezas contidas no benzeno, se tratava de um novo sistema aromático. O tiofeno não faz parte do metabolismo animal. Alguns derivados de tiofeno podem ser encontrados em plantas. Compostos derivados do tiofeno são amplamente utilizados em várias partes da indústria química, incluindo indústria farmacêutica, veterinária, de polímeros, agroquímica, etc.¹⁹⁶

O tiofeno é um composto análogo ao pirrol. Entretanto, no lugar do heteroátomo de nitrogênio, ele possui um átomo de enxofre com hibridização sp^2 . Esse orbital sp^2 , que é perpendicular ao sistema de elétrons π , possui um par de elétrons não compartilhados. O orbital p

do enxofre doa dois elétrons para o sistema π . Os derivados de politiofeno são bastante estudados, provavelmente porque a maioria deles é solúvel em solventes orgânicos, o que facilita o processamento do material. A representação esquemática da estrutura do politiofeno é mostrada na Figura I.12.

I.3.1 – Síntese de Polímeros Condutores

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por diferentes técnicas, dentre elas estão a polimerização química, a polimerização eletroquímica, a polimerização fotoquímica, a polimerização térmica, etc.¹⁸⁶

Dentre todas as diferentes técnicas de síntese, a polimerização química é o método mais utilizado para se preparar grandes quantidades de polímeros condutores. A polimerização química é alcançada com oxidação dos monômeros, formando um cátion radical. Esse cátion radical formado reage com um segundo cátion radical do monômero e forma um dímero, a repetição deste processo gera um polímero. Os principais parâmetros que podem afetar o curso da reação de polimerização química e conseqüentemente a natureza do produto final são: (1) a natureza do meio reacional; (2) a concentração de oxidante; (3) a duração da reação e (4) a temperatura do meio reacional. Todas as classes de polímeros conjugados podem ser sintetizadas através desta técnica.

A polimerização eletroquímica é uma técnica bastante simples para obtenção de polímeros condutores.^{186,191,198} A polimerização eletroquímica pode ser realizada por três diferentes métodos: (1) com corrente constante ou galvanostática; (2) com potencial constante ou potenciostática e (3) por varredura de potencial ou potenciodinâmico. Nessa técnica, a redução ou oxidação do iniciador da reação de polimerização gera uma espécie ativa que pode ser um radical livre, um ânion ou um cátion. A célula eletroquímica é constituída de um eletrodo de trabalho, no qual o polímero é depositado na forma de filme, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência. Esses eletrodos são imersos em uma solução que contém um eletrólito com o

ânion dopante e o monômero. Nesse caso, a dopagem do polímero ocorre simultaneamente ao processo de polimerização.

A polimerização fotoquímica, também chamada de fotopolimerização, é um importante e flexível modo de se converter monômeros em polímeros. Essa técnica tem como princípio a utilização de fótons e fotosensibilizadores para iniciar a reação de polimerização dos monômeros.¹⁹⁹⁻²⁰¹

A reação térmica é muito utilizada na polimerização *in situ* de monômeros aromáticos, intercalados em matrizes hospedeiras bidimensionais.^{39,46,49,157} Nesse tipo de reação, a temperatura de aquecimento, o tempo e a atmosfera devem ser controlados. Altas temperaturas podem levar à degradação do monômero. O tempo de exposição deve ser suficiente para que a polimerização seja completa. A passagem de um gás oxidante (O₂), durante a reação de polimerização, é fundamental para que a reação ocorra.

I.3.2 – Mecanismos de Condutividade dos Polímeros Condutores

Os polímeros condutores passam de isolantes para condutores através de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π conjugado. As reações de oxidação ou a redução na cadeia poliênica provocam a formação de cargas positivas ou negativas deslocalizadas, que são neutralizadas com a incorporação de ânions ou cátions.¹⁸⁸ Em analogia aos semicondutores inorgânicos, este processo foi denominado de dopagem. Estas reações de óxido-redução também são chamadas de dopagens do tipo-p ou tipo-n e são responsáveis pela condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e eletrocromicas dos polímeros condutores. Na dopagem do tipo-p, o agente oxidante retira elétrons do sistema conjugado, formando um complexo eletricamente neutro que é constituído pelo agente oxidante na forma reduzida e pelo polímero positivamente carregado. Na dopagem tipo-n, o polímero é exposto a agentes redutores que doam elétrons ao sistema conjugado.

Segundo Zoppi e De Paoli, o modelo teórico mais utilizado para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores é o “Modelo de Bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos.¹⁸⁸ Neste modelo, os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV), enquanto que os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia constituem a banda de condução (BC). Estes níveis eletrônicos estão separados por uma diferença de energia que é chamada de *gap*. Su et al. sugeriram um modelo para explicar a condutividade elétrica do poliacetileno.²⁰² Este modelo é baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia, originados durante a polimerização, com a formação de radicais no estado não dopado. O defeito deslocalizado no trans-poliacetileno, chamado de “sóliton neutro”, leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido na região de energia no meio do *gap*. A remoção ou adição de um outro elétron é possível por meio de redução ou oxidação, formando os “sólitons” carregados. Neste caso, a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental. A representação esquemática dos processos de redução e oxidação com a formação dos “sólitons” no poliacetileno é mostrado na Figura I.13.

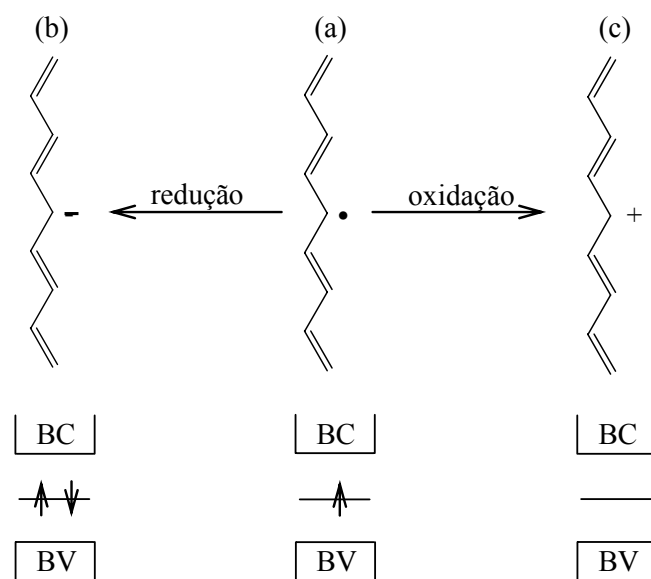


Figura I.13: Representação esquemática de “sólitons” no poliacetileno. (a) “sóliton neutro”; (b) “sóliton negativo” e (c) “sóliton positivo”.¹⁸⁸

Entretanto, o modelo proposto por Su et al., baseado na formação dos sólitons, não explica o comportamento apresentado pelos poliheterocíclicos e poliaromáticos. Nos polímeros

aromáticos, os estados fundamentais são degenerados e o mecanismo mais aceito considera que a condução ocorre via “polarons” e “bipolarons”. No caso do pirrol, por exemplo, através da dopagem tipo *p*, ocorre a remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica, levando à formação de um estado eletrônico denominado “polaron”. A formação do “polaron” também pode ser interpretada como uma redistribuição dos elétrons π . Além disso, a formação do “polaron” está associada a uma distorção da cadeia polimérica, que passa da forma aromática para quinóide, e à presença de estados eletrônicos localizados na região de energia no meio do *gap*. A estrutura quinóide apresenta energia de ionização menor e maior afinidade eletrônica que a forma aromática. As formas do tipo quinóide para o polipirrol são mostradas na Figura I.14 (b) e (c). O “polaron” é quimicamente definido como um íon radical de spin = 1/2. À medida que a concentração de “polarons” aumenta, eles tendem a se aniquilar por recombinação, estabilizando a estrutura e formando o “bipolaron”. O “bipolaron” é definido como um par de cargas iguais, dicátions diamagnéticos com spin = 0. A formação do “bipolaron” está associada com uma forte distorção da rede. A representação das estruturas de polímero neutro, “polaron” e “bipolaron” para o polipirrol é mostrada na Figura I.14.

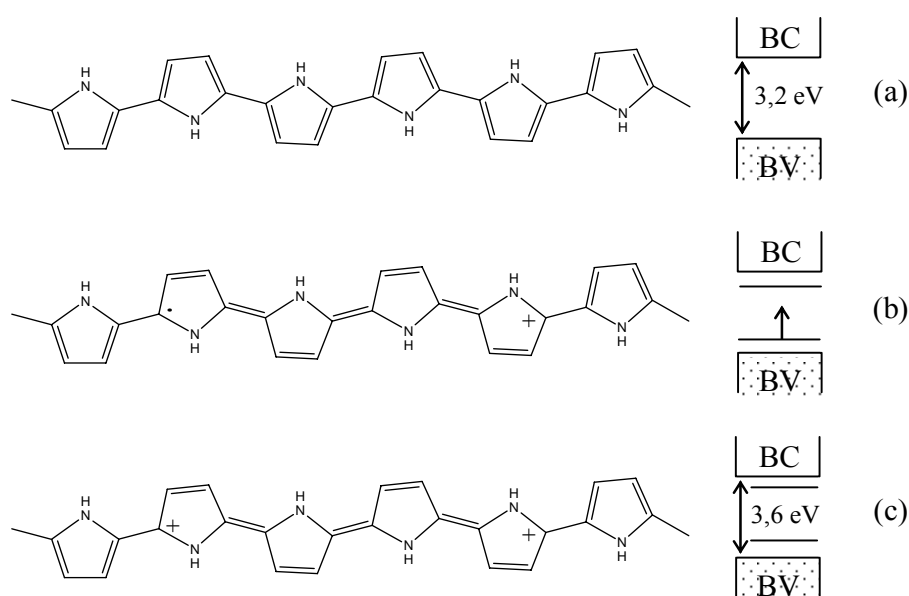


Figura I.14: Representação esquemática das estruturas do polipirrol nas formas (a) polímero neutro – forma aromática; (b) “polaron” – forma quinóide; (c) “bipolaron” – forma quinóide.¹⁸⁸

A condutividade elétrica de um sólido é ocasionada pelo número de portadores de carga (elétrons / buracos) e pela mobilidade destes portadores de carga. Os polímeros condutores possuem um grande número de portadores de carga (elétrons / buracos) com baixa mobilidade. Esta baixa mobilidade é causada principalmente pelo grande número de defeitos estruturais como reticulação e desordenamento das cadeias, como mostrado na Figura I.15.

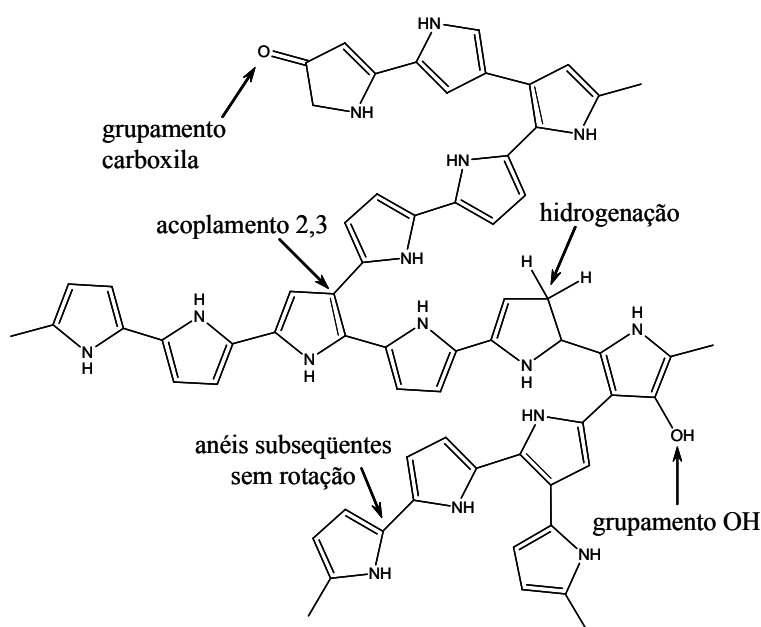


Figura I.15: Ilustração dos possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol.²⁰³

Assim, a obtenção de polímeros condutores heterocíclicos com maiores condutividades é alcançada com o crescimento ideal das cadeias poliméricas, o que pode ser realizado com acoplamentos nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel heterocíclico. Uma maneira de conseguir polímeros condutores mais ordenados, com maior orientação das cadeias e livre de reticulações e defeitos, consiste em formá-los em espaços limitados, o que pode ser proporcionado por matrizes sólidas hospedeiras.^{46,203}

I.3.3 – Aplicações dos Polímeros Condutores

Os polímeros condutores apresentam potenciais aplicações em diversas áreas, tais como: baterias, dispositivos microeletrônicos, dispositivos eletrocromicos, proteção contra corrosão, sensores químicos e biológicos, etc.

Vários estudos, visando à construção de baterias utilizando polímeros condutores, como, por exemplo, poliacetileno,²⁰⁴ polianilina,²⁰⁵⁻²⁰⁸ polipirrol,^{209,210} politiofeno,²⁰⁴ têm sido reportados. Um exemplo de bateria construída com polímeros condutores foi relatado por Nakajima e Kawagoe.²⁰⁸ Estes pesquisadores prepararam uma bateria utilizando polianilina como eletrodo positivo e uma liga de lítio-alumínio como eletrodo negativo. Os resultados demonstraram que a bateria apresenta um longo ciclo de vida e alta capacidade de armazenagem. Outro exemplo bastante interessante da utilização de polímeros condutores na construção de baterias foi relatado por Scrosati et al..²¹¹ Eles prepararam baterias utilizando grafite como ânodo, polipirrol ou polianilina como cátodo e um gel eletrólito composto de carbonato de etileno, carbonato de propileno, perclorato de lítio e polimetilmetacrilato. Os resultados mostraram que a bateria construída com polipirrol apresentou bons resultados em termos de ciclabilidade e velocidade de carga/descarga.

Segundo Agelopoulos, os polímeros condutores oferecem uma combinação de propriedades únicas, que fazem desses materiais uma alternativa atraente para substituir certos materiais freqüentemente utilizados em microeletrônica.²¹² A condutividade desses compostos pode ser aperfeiçoada pela manipulação química da estrutura polimérica, pela natureza do dopante, pelo grau de dopagem e pela mistura com outros polímeros. Além disso, os polímeros condutores são leves, flexíveis e facilmente processados. Vários trabalhos encontrados na literatura apresentam resultados da utilização de polímeros condutores na confecção de dispositivos semicondutores. Tsumara et al. reportaram a preparação de um semicondutor, utilizando politiofeno.²¹³ Os resultados mostraram a formação de um semicondutor do tipo p. O nível de dopagem e a espessura do filme têm papel importante nas características do dispositivo.

Os materiais eletrocromáticos são aqueles que apresentam variação reversível de cor com aplicação de uma diferença de potencial externa. Alguns polímeros condutores podem ser utilizados como materiais eletrocromáticos. Giacobbe et al. prepararam dispositivos eletrocromáticos depositando politiofenos substituídos sobre um eletrodo transparente de ITO

(óxido de estanho dopado com índio).²¹⁴ O eletrodo contendo o polímero é colocado em uma cela eletroquímica com uma solução de perclorato de lítio em carbonato de propileno. Os resultados mostraram que os materiais apresentaram uma alta eficiência electrocrômica e uma boa memória óptica.

De acordo com Elsenbaumer et al., a corrosão é um processo químico natural no qual um metal ou uma liga metálica são destruídos em seus ambientes por meio de reações lentas de oxidação ou erosão.²¹⁵ Os polímeros condutores são capazes de fornecer proteção, “inibindo” reações de corrosão em metais ou ligas metálicas. Brusich et al. utilizaram diversas polianilinas substituídas para proteção contra a corrosão em cobre e prata.^{212,214} Os polímeros foram aplicados na forma de filmes finos sobre as superfícies metálicas. Os experimentos de corrosão e de dissolução foram realizados com aplicação de um potencial e com temperaturas elevadas. Os resultados mostraram que os filmes de polianilina podem oferecer proteção contra a corrosão dependendo da estrutura dos polímeros e das condições em que esses polímeros são processados e dopados.

Sensores químicos são dispositivos analíticos, que convertem a energia química potencial de um determinado analito em um sinal mensurável, normalmente num sinal elétrico ou óptico. Tofield et al. demonstraram a utilização potencial de polipirrol dopado como sensor químico para gases tóxicos como NH_3 , NO_2 e H_2S .²¹⁶ Como sensores biológicos, os polímeros condutores têm sido utilizados para imobilização de enzimas em superfícies de eletrodos.²¹⁷⁻²²¹ A eletropolimerização do monômero na superfície de um eletrodo ocorre em uma solução contendo um sal eletrólito e uma enzima. A imobilização da enzima pode ocorrer por interação física ou química. Nesses sistemas, o polímero atua como um meio para transferência de elétrons e transporte de massa para as enzimas e para os produtos da reação. Existem muitos trabalhos na literatura reportando a construção de sensores, utilizando polipirrol para imobilização de glicose oxidase.^{219,220,222-227}

Sistemas de purificação baseados em membranas funcionam como métodos simples e diretos para purificação de misturas que são difíceis de serem separadas. As membranas são freqüentemente utilizadas na separação de oxigênio e nitrogênio do ar, dessalinização de água do mar, remoção de compostos orgânicos da água, etc. O fluxo de íons que ocorre, quando os polímeros condutores são submetidos a reações de oxidação e redução, permite que esses materiais sejam utilizados como membranas de troca iônica. Kaner et al. prepararam membranas para separação de gases a partir de polianilina.²²⁸ O estudo da separação de gases foi realizado com as seguintes misturas de gases: He/N₂, H₂/N₂, O₂/N₂, CO₂/CH₄. A dopagem nos filmes de polianilina (solução de HCl) causou mudanças significativas na morfologia dos filmes e proporcionou melhoria nos resultados da separação dos gases.

II. Objetivos e Justificativas

O presente trabalho tem como foco a síntese e a caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, utilizando os HDLs como matriz inorgânica hospedeira e monômeros de pirrol, tiofeno e anilina funcionalizados com grupos carboxilato como espécie convidada. O “crescimento” de polímeros condutores em espaços limitados, como a região interlamelar dos HDLs, tem se mostrado um método bastante promissor para obtenção de polímeros com orientação preferencial e baixo número de defeitos. Até o presente momento, o estudo de polímeros condutores intercalados em HDLs tem se restringido à utilização de moléculas e/ou polímeros derivados da anilina, como, por exemplo, polianilina,^{39,40,46,69} polianilina sulfonato,¹⁷⁸ ácido 3-amino-4-metoxibenzeno sulfônico,⁴¹ ácido o- e m-aminobenzeno sulfônico,⁴¹ ácido 3-anilina-1-propano sulfônico,⁴¹ ácido 4-anilina-1-butano sulfônico⁴¹ e ácido 3-aminobenzóico.⁴⁹ Não há, até o presente momento, registros da formação de materiais híbridos, combinando HDLs com pirróis e tiofenos funcionalizados.

Mais especificamente os objetivos desse trabalho são:

i) Síntese de materiais híbridos utilizando os HDLs como matriz inorgânica bidimensional e polímeros condutores como polipirróis, politiofenos e polianilinas funcionalizados com grupos carboxilato. Estes materiais serão preparados por síntese direta com a intercalação do monômero na matriz hospedeira com subsequente polimerização *in situ*.

ii) Utilizar um conjunto de técnicas de análise para caracterizar os materiais híbridos obtidos quanto à estrutura cristalina, à estabilidade térmica, à morfologia e à distribuição das

espécies aniônicas no domínio interlamelar, o que por sua vez deve influenciar diretamente o tipo de configuração das cadeias poliméricas formadas entre as lamelas dos HDLs.

iii) Estudar as propriedades dos polímeros produzidos *in situ* na intercamada dos HDLs (após extração adequada), já que o confinamento dos monômeros pode resultar em uma maior especificidade durante o processo de polimerização.

III. Parte Experimental

III.1 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho apresentaram grau de pureza analítica e foram utilizados sem purificação prévia. Os reagentes utilizados, assim como sua fórmula molecular e procedência, são apresentadas no Apêndice I. A água utilizada foi destilada ou deionizada através do sistema Millipore MilliQ[®], de acordo com a exigência do experimento. Em procedimentos de síntese, toda água utilizada, tanto na preparação das soluções, quanto na lavagem do material sólido, foi descarbonatada por aquecimento (ebulição) e esfriada por borbulhando com gás inerte (N₂). Reagentes higroscópicos, como os nitratos dos cátions bi e trivalentes foram previamente secos a vácuo na presença de sílica gel ativada.

III.2 – Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Todos os HDLs preparados nesse trabalho foram sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante. Este método, devido aos bons resultados obtidos, tem sido o mais utilizado na síntese de HDLs.

III.2.1 - Síntese direta por co-precipitação a pH constante

Através do método de co-precipitação a pH constante, foram preparados HDLs intercalados com vários monômeros. O método de síntese direta por co-precipitação a pH constante está descrito na Seção I.1.5.1. A fórmula estrutural dos monômeros é apresentada na

Figura III.1. Os HDLs foram preparados na razão $M(II)/M(III) = 2$. Neste método, uma solução contendo $1,92 \times 10^{-3}$ mol de $M(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M(II) = Zn$, ou Mg , ou Ni) e $9,60 \times 10^{-4}$ mol de $M(III)(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (sendo $M(III) = Al$, ou Cr) em 13,5 mL de água, foi adicionada a uma velocidade de $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ sob vigorosa agitação, sobre uma solução contendo $2,88 \times 10^{-3}$ mol do ânion a ser intercalado (monômeros) em 70 mL de água, um excesso de 200% do monômero em relação à quantidade do cátion trivalente adicionado. O pH desta mistura foi mantido constante através da adição de uma solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de $NaOH$. O valor de pH escolhido para as sínteses foi determinado de acordo com os valores da Figura I.9. A suspensão formada foi mantida sob agitação por mais uma hora a temperatura ambiente. O material sólido foi separado e lavado por 5 ciclos de centrifugação e suspensão, sendo que nos dois últimos ciclos a lavagem foi realizada com álcool e acetona. Uma parte do material obtida foi seca a vácuo na presença de sílica gel. A parte restante foi submetida a um tratamento hidrotérmico (descrito a seguir), com o objetivo de aumentar a cristalinidade do material.

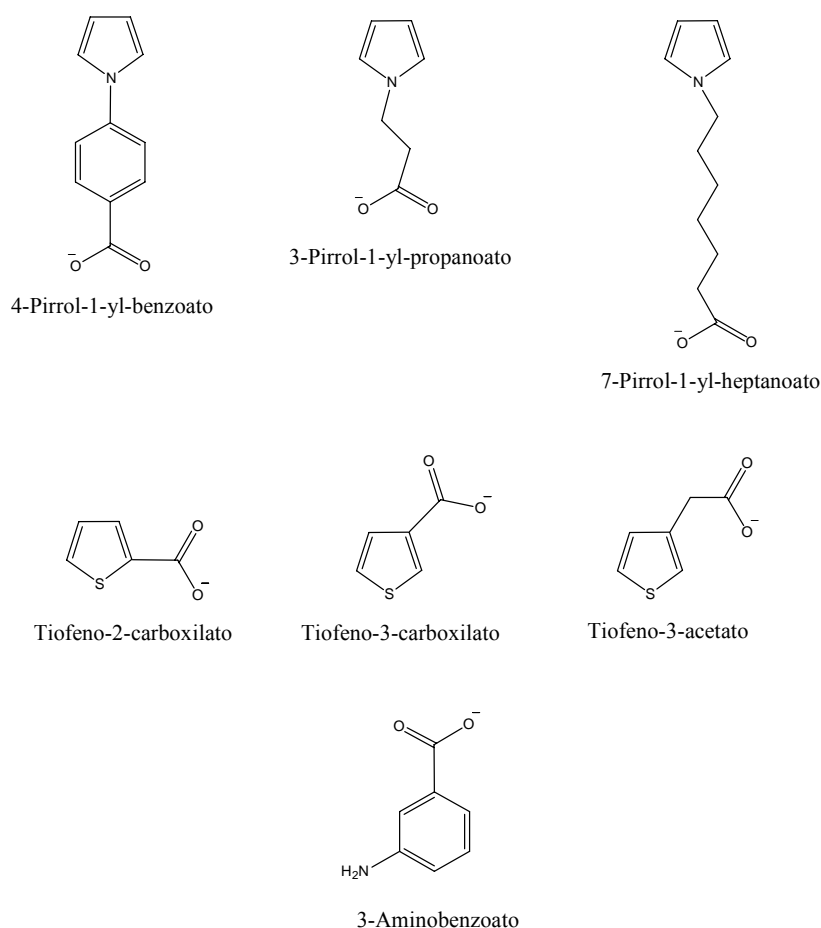


Figura III.1: Fórmula estrutural dos monômeros estudados neste trabalho.

III.2.2 - Tratamento Hidrotérmico dos Precipitados

Após a síntese dos HDLs, uma parte do material ainda úmido foi resuspenso numa solução contendo o ânion de interesse num valor adequado de $\text{pH} = 7,5 (\pm 0,5)$. Altos valores de pH não devem ser utilizados, evitando uma possível competição dos íons OH^- (troca) com o ânion intercalado. A quantidade do ânion e o volume da solução foram os mesmos utilizados na co-precipitação.

A suspensão foi transferida para um reator de aço inox, onde foi mantida sob vigorosa agitação por 72 horas a temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 3,4 atmosferas de nitrogênio. Após o tratamento hidrotérmico, o sólido em suspensão foi lavado por 5 ciclos de centrifugação e suspensão, sendo que nos dois últimos ciclos a lavagem foi realizada com álcool e acetona. Depois o material foi seco à vácuo na presença de sílica gel.

III.2.3 - Tratamento Térmico dos Precipitados

Após o tratamento hidrotérmico, os materiais híbridos foram submetidos a tratamentos térmicos, a temperatura e tempos adequados, conforme os dados obtidos dos resultados de ATG.

III.3 - Métodos de Caracterização

Para caracterizar os multicomponentes dos híbridos formados e determinar suas propriedades, foram necessárias várias técnicas de análises, tais como difração de raios X no pó (DRXP), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), espectroscopia Raman, ressonância nuclear magnética no estado sólido (RMN), análise termogravimétrica (ATG) acoplada a análise térmica diferencial (ATD), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE) no caso dos polímeros serem condutores.

III.3.1 - Difração de Raios X no Pó (DRXP)

Para as análises de difração de raios X no pó, as amostras foram previamente maceradas em um almofariz de ágata para obtenção de partículas de tamanho uniforme. Para que os resultados pudessem ser comparados, em todas as análises de DRXP, uma amostra de aproximadamente 0,5 g foi colocada na forma de pó, num mesmo porta-amostras de vidro.

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X SIEMENS D5000, que utiliza cátodo de cobre e um monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $k_{\alpha 1}$ do cobre, com comprimento de onda de 1,5406 Å. O potencial da fonte foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Para determinação dos parâmetros da célula unitária dos HDLs, utilizou-se uma velocidade de varredura reduzida, com um passo de 0,01° a cada 10 s. A faixa de varredura (2θ) foi de 2 a 70°.

III.3.2 - Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF)

Para as análises de IV-TF, utilizou-se um espectrofotômetro ABB Bomem MB 100. Foram feitas análises em pastilhas de KBr, prensadas a partir de uma mistura de 2% das amostras (HDLs) em KBr previamente seco. Os espectros foram obtidos com 40 varreduras, em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

III.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foram realizadas análises de RMN de ^{13}C CP-MAS para os Zn-Al e Mg-Al-HDLs. Dois equipamentos foram utilizados para estas análises. No Brasil, o equipamento INOVA Varian-300MHz com sonda de 7 mm, rotação de 4500 HZ, pulso de 90 graus, tempo de relaxação de 30 segundos entre as aquisições e tempo de contato de 3,9 milissegundos. Na França, foi utilizado um equipamento Brüker 360 com uma sonda de 4 mm, nas mesmas condições descritas acima.

III.3.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os experimentos de RPE foram realizados no Brasil em um espectrômetro Varian modelo E-4, interfaceado a um computador. Na França, foi utilizado um espectrômetro X Band Bruker EMX. Ambos aparelhos operaram a 9,658 GHz. O radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH) foi utilizado para determinar a frequência de ressonância ($g = 2,0036 \pm 0,0002$). A largura da varredura variou entre 2000 e 4000 G, com o ganho do receptor de 100000. As medidas de RPE foram realizadas após tratamento térmico das amostras com temperaturas e tempos adequados.

III.3.5 - Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram conduzidas em dois equipamentos, um equipamento Shimadzu TGA-50 equipment e outro equipamento SDT 2969 simultaneous DTA-TGA, acoplado ao microcomputador (analisador) Thermal Analyst 2100, da TA Instruments. A taxa de aquecimento utilizada foi $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com um fluxo de ar sintético superseco (80% N_2 e 20% O_2) de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, utilizou-se uma faixa de aquecimento da temperatura ambiente até $850 \text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade de massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

III.3.6. - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960. As amostras foram suportadas no porta amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um Sputter Coater - Balzers SCD 050, já que os HDLs não apresentaram condutividade suficiente para gerar boas imagens.

III.3.7. - Análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDX)

Concomitante às análises de MEV, foi determinada a proporção de cátions metálicos M(II):M(III) através da análise de espectroscopia de Dispersão de Energia de raios X (EDX), utilizando resultados da média aritmética obtida de cinco diferentes pontos na imagem.

III.3.8. - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS EM 208 com um potencial de 80 kV, ou em um microscópio PHILIPS CM200 com um potencial de 200 kV. Os HDLs foram dispersos em uma resina epóxi e centrifugados a 4000 rpm por 5 minutos. Em seguida, as misturas foram mantidas a 70 °C por 72 horas para secagem. Após a secagem, os materiais foram cortados em um ultramicrotomo Reichert-Ultra Cuts Leica, sendo então transferidos para grades hexagonais de cobre, apropriadas para microscopia eletrônica de transmissão. Uma segunda maneira de preparo da amostra, consiste em formar uma suspensão contendo etanol e o HDL. A grade cobre é então mergulhada na suspensão e em seguida seca a temperatura ambiente.

III.3.9. – Espectroscopia Raman

Os espectros FT-Raman foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman Bruker FRS100/S utilizando laser Nd:YAG (Coherent COMPASS 1064-500N) com divisor de feixe de quartzo e detector InGaAs.

III.4 - Forma de Análise dos Resultados

A caracterização estrutural dos materiais híbridos foi primeiramente realizada por DRXP. O padrão de DRXP de um HDL apresenta picos basais 00 l , que são relacionados com a seqüência de empilhamento das folhas inorgânicas, e picos não basais (não harmônicos), que são

relacionados com a estrutura das folhas. As distâncias interlamelares foram calculadas a partir dos valores de 2θ , utilizando a equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad (3.1)$$

em que n é a ordem de difração, d_{hkl} é o espaçamento interlamelar para o pico hkl e θ o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. Estes cálculos foram realizados com o auxílio do programa computacional Diffrac Plus Basic, versão 1.70, específico para o equipamento de raios X da SIEMENS. A indexação dos picos basais nos padrões de DRXP foi realizada utilizando os cálculos descritos acima e padrões da difração de raios X da hidrotalcita, existentes no banco de dados do equipamento de difração (JCPDS-ICDD, PDF database), também foram feitas comparações existentes com uma série de materiais descritos na literatura. Através da DRXP a pureza de fase dos materiais preparados pôde ser verificada, assim como a organização estrutural em função da matriz inorgânica, espécie aniônica intercalada e da aplicação do tratamento hidrotérmico.

Além dos dados cristalográficos, determinou-se por DRXP o tamanho de partículas dos materiais híbridos. A determinação do tamanho de partícula foi feita pelo método de Scherrer, utilizando como um padrão interno um material que apresente um tamanho médio de partículas acima de 2000 Å (KCl) e picos de difração próximos ao do material a ser analisado, segundo a equação:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.2)$$

em que t é a espessura da partícula, λ é o comprimento de onda de raios X utilizados, B é a diferença entre a largura a meia altura dos picos da amostra e do padrão (obtido pela relação $B^2 = B_A^2 - B_P^2$, em que B_A e B_P são respectivamente a largura a meia altura dos picos da amostra e do padrão, respectivamente), e θ_B é o ângulo de Bragg, determinado pelo pico da amostra.

Para a determinação do arranjo dos monômeros dentro do domínio interlamelar foram realizadas simulações de tamanho dos ânions orgânicos, utilizando o programa de computador “*ACD/ChemSketch, version 4.04*” da Advanced Chemistry Development Inc.. Os valores encontrados nas simulações foram comparados com os valores de d encontrados a partir dos difratogramas de raios X.

Através das análises termogravimétricas, foi possível determinar a quantidade de água e a estabilidade térmica dos materiais híbridos preparados. Os resultados são obtidos na forma de curvas de decréscimo de massa (%) em função da temperatura (°C). Nos HDLs, as etapas de decomposição térmica muitas vezes não são bem definidas, pois muitas vezes essas etapas estão sobrepostas, isto ocorre principalmente em HDLs intercalados com moléculas orgânicas. Por exemplo, não é possível determinar com exatidão onde é o final da etapa de perda de água (adsorvida e estrutural) e o início da etapa de desidroxilação, assim como o início e o final da etapa de decomposição do ânion orgânico intercalado. Portanto, para melhor distinguir as etapas de decomposição térmica utilizou-se a curva derivada de análise termogravimétrica.

Dados de espectroscopia Raman, associados com espectroscopia IV-TF, forneceram informações sobre os grupos funcionais e possíveis interações existentes entre as partes orgânica e inorgânica nos materiais híbridos formados.

A polimerização *in situ* foi acompanhada por RMN de ^{13}C CP-MAS. Através desta técnica, é possível identificar a formação de ligações do tipo monômero-monômero e a interação da espécie orgânica convidada com as lamelas inorgânicas. Nas análises de RMN de ^{13}C CP-MAS, a atribuição dos valores de deslocamento químico para os monômeros, foi realizada a partir de simulação computacional, utilizando os programas de computador “*ACD/ChemSketch, version 4.04*” da Advanced Chemistry Development Inc. e “*CS Chemdraw Ultra[®]*” da CambridgeSoft Corporation. Os valores obtidos pela simulação foram comparados com os valores obtidos experimentalmente.

Através da técnica de RPE, foi possível acompanhar o processo de polimerização dos materiais híbridos, com a formação de polarons. O perfil Lorentzian apresentado por alguns espectros de RPE é compatível com a formação de polímeros conjugados.⁴¹

A morfologia dos cristalitos e das partículas dos nanocompósitos foi acompanhada por MEV e MET.

IV. Resultados e Discussão

IV.1 – Materiais Híbridos Preparados com Pirróis Substituídos

A seguir, serão apresentados os resultados da síntese e caracterização de materiais híbridos produzidos com HDLs intercalados com pirróis substituídos. Estes pirróis apresentam alternativamente o grupo substituinte aromático (benzoato) ou os grupos substituintes alifáticos (propanoato e heptanoato) na posição 1 do anel heterocíclico.

IV.1.1 – HDLs intercalados com ânion 4-Pirrol-1-yl-benzoato

O ânion 4-Pirrol-1-yl-benzoato (PyB) (representação da estrutura molecular apresentada na Figura III.1) foi intercalado em HDLs de Zn-Cr e Zn-Al. Após a precipitação, os materiais híbridos formados foram submetidos ao tratamento hidrotérmico e, posteriormente, ao tratamento térmico, como descritos nas Seções III.2.2 e III.2.3, respectivamente. Os difratogramas de DRXP para os materiais híbridos preparados são apresentados na Figura IV.1. Os valores de espaçamento basal, tamanhos de partícula e razão entre os cátions M(II)/M(III) são mostrados na Tabela IV.1. Praticamente não houve variação no espaçamento basal entre os HDLs de Zn-Cr e Zn-Al, e os tratamentos hidrotérmico e térmico não causaram mudanças significativas nos espaçamentos basais dos materiais. Nos difratogramas, a repetição dos picos basais (00*l*), (003), (006), (009), (0012), (0015) e (0018), mostra a formação de compostos lamelares ordenados. O valor de espaçamento basal encontrado para estes materiais ficou entre 19,0 e 19,3 Å, descontando-se o valor de 4,8 Å (valor referente à espessura da lamela da brucita)

a estes valores de espaçamentos basais, os valores de espaçamento interlamelar (distância entre duas lamelas adjacentes) obtidos estão de acordo com a formação de bicamadas dos ânions PyB entre as lamelas. Este arranjo em bicamadas para PyB intercalado, em que os grupos carboxilatos estão dirigidos para as lamelas e os anéis pirrólicos estão ocupando a região central do espaçamento interlamelar, também foi observado para os outros pirróis N-substituídos, como o ânion 3-Pirrol-1-yl-propanoato (PyP) e o ânion 7-Pirrol-1-yl-heptanoato (PyH), que serão discutidos nas próximas seções. Através da intensidade e da largura a meia altura dos picos basais, pode-se notar que os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico apresentaram uma melhoria na organização estrutural e pureza de fase, Figura IV.1 (b) e (e), em relação aos materiais não tratados.

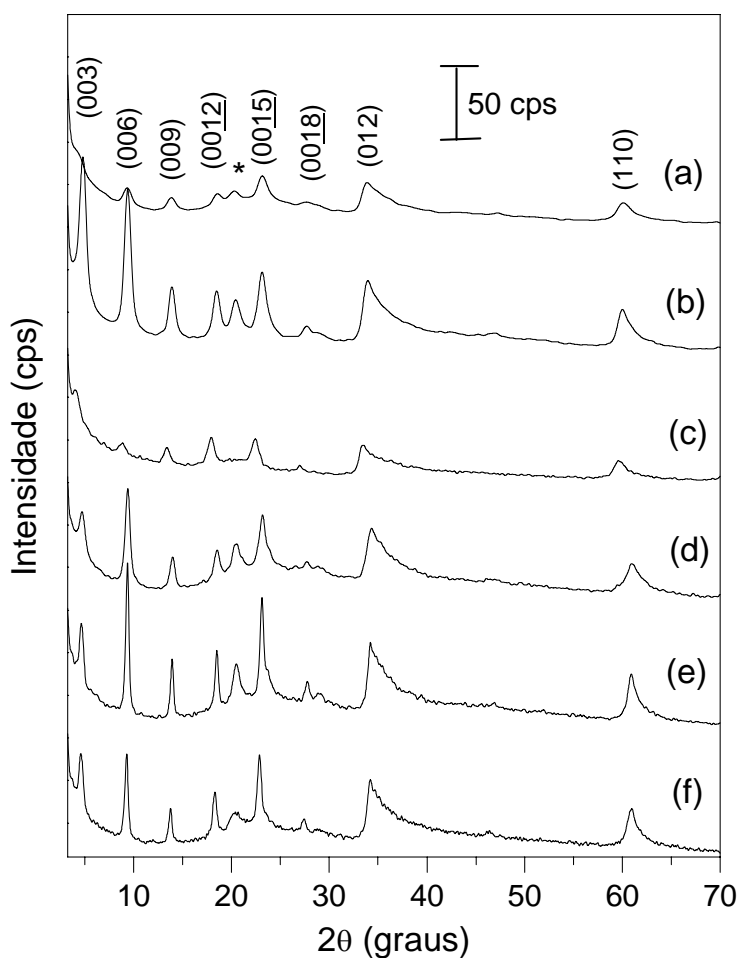


Figura IV. 1: DRXP para (a) Zn-Cr-PyB-HDL, (b) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico à 120 °C, (d) Zn-Al-PyB-HDL, (e) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico e (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico 120 °C. * *pico não identificado*

O tratamento térmico foi utilizado com o objetivo de polimerizar os monômeros intercalados. O valor da temperatura do tratamento térmico foi de 120 °C, que foi escolhido analisando os perfis dos gráficos de ATG. As curvas de ATGs para os materiais híbridos formados com o ânion PyB serão discutidas posteriormente. O tratamento térmico proporcionou uma diminuição na cristalinidade dos materiais híbridos, principalmente no caso do Zn-Cr-PyB-HDL, pois as intensidades dos picos basais nos difratogramas destes materiais, Figura IV.1 (c), diminuíram após o tratamento. A alta densidade de carga das lamelas, resultante da razão entre os cátions M(II)/M(III) = 2, é responsável por uma maior aproximação entre os monômeros intercalados. Os HDLs produzidos com esta densidade de carga necessitam de maiores quantidades de ânions interlamelares para estabilizar a carga das lamelas. O ambiente criado com a disposição dos ânions intercalados em bicamada, somado à alta densidade de carga das lamelas, favorece a polimerização *in situ* dos monômeros, uma vez que os carbonos α e β dos anéis heterocíclicos, em que ocorre a reação de polimerização, encontram-se próximos uns dos outros.

Além dos dados cristalográficos, a partir de análises por difração de raios X, também foram realizados os cálculos dos tamanhos médios de partículas. A Figura IV.2 mostra um exemplo de como foram realizados estes cálculos.

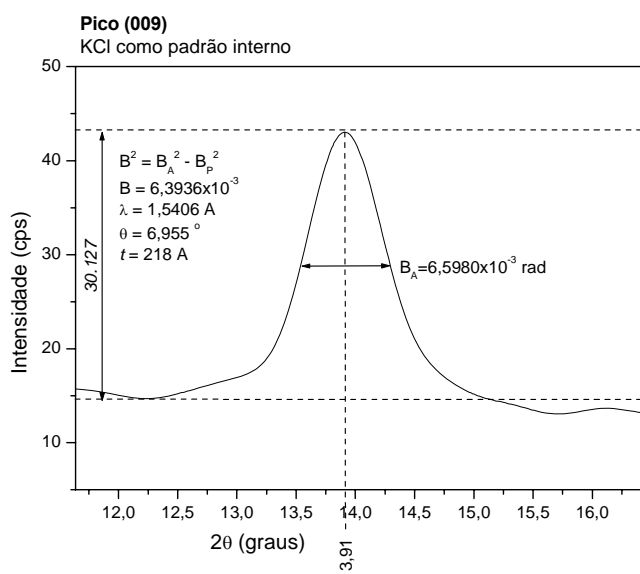


Figura IV.2: Exemplo do cálculo do tamanho médio de partículas do Zn-Cr-PyB-HDL, calculado a partir do pico basal (009).

Para o cálculo do tamanho médio de partículas, o cloreto de potássio foi utilizado como padrão interno. Os valores de tamanhos médios de partículas são mostrados na Tabela IV.1, para os materiais obtidos após a co-precipitação, após o tratamento hidrotérmico e após o tratamento térmico. Após o tratamento hidrotérmico, o tamanho médio de partículas de cada material aumenta significativamente, fato que pode ser explicado pela maior hidratação e maior cristalinidade dos materiais híbridos. Com o tratamento térmico, ocorre uma diminuição do tamanho médio de partículas, que pode ocorrer devido à perda de água durante o processo. Os resultados das análises de EDX mostraram que as razões entre cátions M(II)/M(III) para os materiais híbridos foram próximas de 2:1, sendo mantidas praticamente constantes mesmo após os HDLs serem submetidos aos tratamentos hidrotérmico e térmico.

Tabela IV.1: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e as razões entre os cátions para os HDLs contendo o ânion PyB.

Amostra		$d_{obs}/\text{Å}$	$t/\text{Å}^*$	M(II):M(III)
Zn-Cr- PyB-HDL	co-precipitação	19,3	165	1,85
	trat. hidrotérmico	19,0	218	1,97
	trat. térmico	19,0	170	1,95
Zn-Al-PyB-HDL	co-precipitação	19,0	283	1,87
	trat. hidrotérmico	19,1	516	2,02
	trat. térmico	19,1	455	1,80

*calculados a partir da média aritmética dos basais (006) e (009).

As curvas de ATG para o ácido PyB, o Poli-4-Pirrol-1-yl-benzoato (Poli-PyB) e os materiais híbridos formados com o PyB são apresentadas na Figura IV.3. O perfil da curva para o ácido PyB mostra que a decomposição térmica deste material ocorre em apenas uma etapa, entre as temperaturas de 180 °C e 290 °C, com perda de 100% da massa. Para o Poli-PyB, a decomposição ocorre em duas etapas, com uma perda total de massa do material de 71%. A primeira etapa ocorre entre 180 °C e 430 °C e a segunda entre 430 °C e 650 °C, sendo que a segunda etapa de decomposição é mais lenta. Como pode ser notado, as curvas de ATG para todas as amostras de HDLs intercalados com o PyB apresentaram quatro etapas de decomposição

térmica com perfis bastante semelhantes. As temperaturas das etapas de decomposição térmica, com os valores de perdas de massa, para cada amostra, são apresentados na Tabela IV.2.

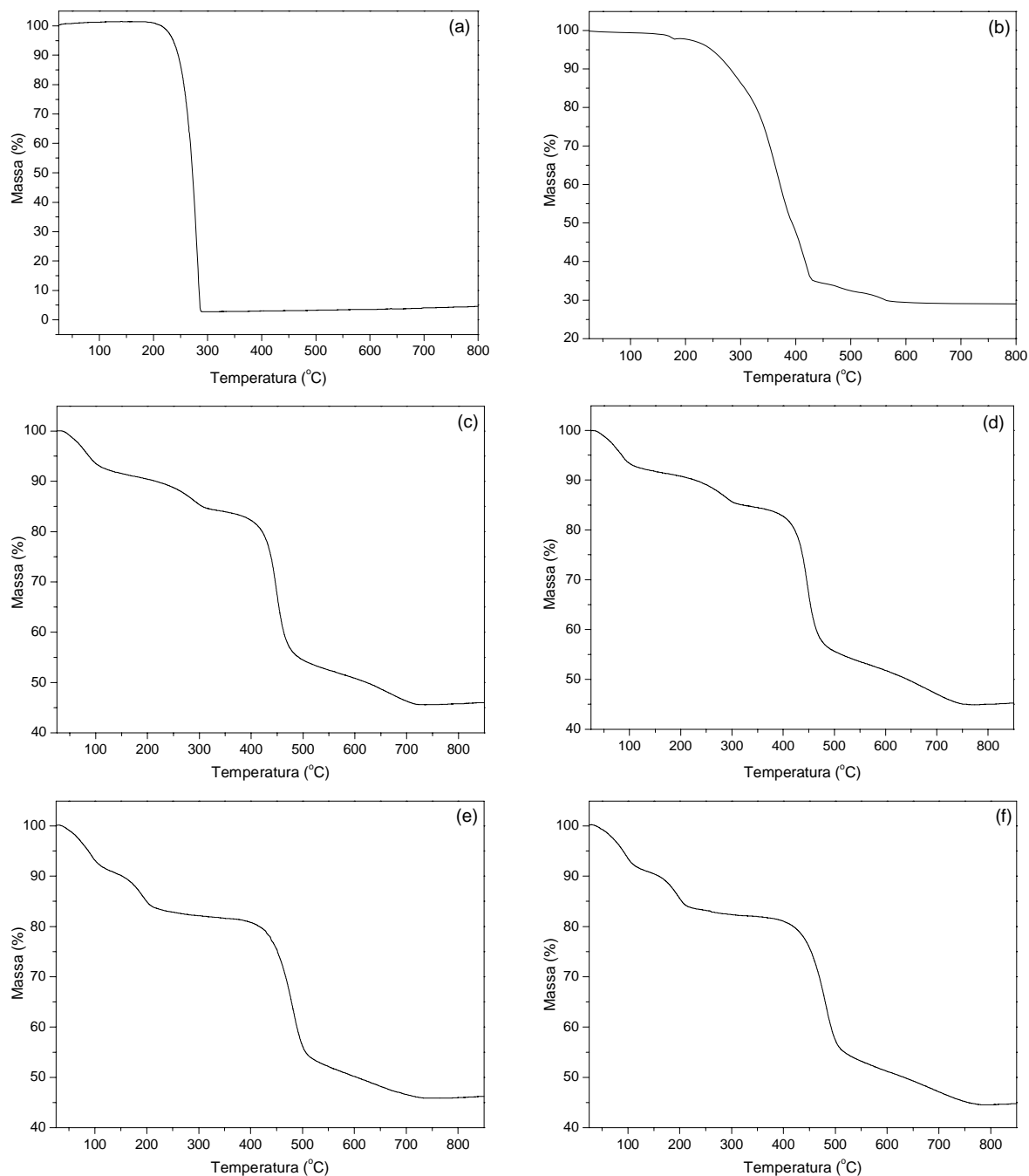


Figura IV.3: Curvas de ATG para (a) ácido PyB, (b) Poli-PyB, (c) Zn-Cr-PyB-HDL, (d) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyB-HDL, (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico.

A primeira etapa de decomposição está relacionada com a perda de água adsorvida, e a segunda, com a perda de água interlamelar. Na terceira etapa, ocorre o início da decomposição dos grupos hidroxila, também conhecida como desidroxilação das lamelas, e o início da

decomposição do composto orgânico intercalado, que comparado com a decomposição do polímero livre, deve estar ocorrendo em duas etapas. A quarta etapa está relacionada com o término da decomposição do composto orgânico e da desidroxilação, com a formação dos óxidos mistos. O resultado mais interessante mostrado pelas ATGs é o aumento na estabilidade térmica do polímero quando este se encontra intercalado nos HDLs. A diferença de temperatura, no início da decomposição, entre o Poli-PyB livre e o Poli-PyB intercalado no HDL, pode chegar a 190 °C. Estes resultados indicam a possibilidade de utilização destes materiais híbridos em temperaturas acima daquelas possíveis para o Poli-PyB não intercalado.

Tabela IV.2: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido PyB.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		4ª Etapa	
	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)
Zn-Cr-PyB-HDL	25-126	9,00	126-318	7,43	318-490	29,6	490-729	9,36
Zn-Cr-PyB-HDL T.H.*	25-119	7,50	119-310	7,40	310-492	29,0	492-757	11,0
Zn-Al-PyB-HDL	25-121	5,80	121-321	7,47	321-536	30,9	536-732	10,7
Zn-Al-PyB-HDL T.H.*	25-127	9,10	137-223	7,20	223-530	29,5	530-779	9,63

* T.H. = tratamento hidrotérmico

Os resultados de IV-TF para os materiais híbridos foram comparados com aqueles para o monômero em sua forma sódica (Na-PyB) e o polímero livre (Poli-PyB). Os espectros de IV-TF são apresentados na Figura IV.4. As análises foram realizadas variando-se o número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , mas para melhorar a visualização, nas figuras, será apresentada apenas a faixa entre 2000 e 400 cm^{-1} , já que, para a discussão, esta é a parte do espectro que mais apresenta variações. Para o Na-PyB e Poli-PyB, é possível notar o aparecimento de bandas na região entre 3020 e 2920 cm^{-1} , características dos modos normais de vibração referente ao estiramento $\nu(\text{C-H})$. Para o Na-PyB, na região entre 1800 e 1360 cm^{-1} , ocorrem pelo menos seis bandas largas de forte e média intensidade. Nesta região, estão previstos os estiramentos para o grupo carboxilato e para os anéis aromáticos de cinco e seis membros.²²⁹⁻²³² As bandas em 1685

e 1422 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$, simétrico e anti-simétrico.

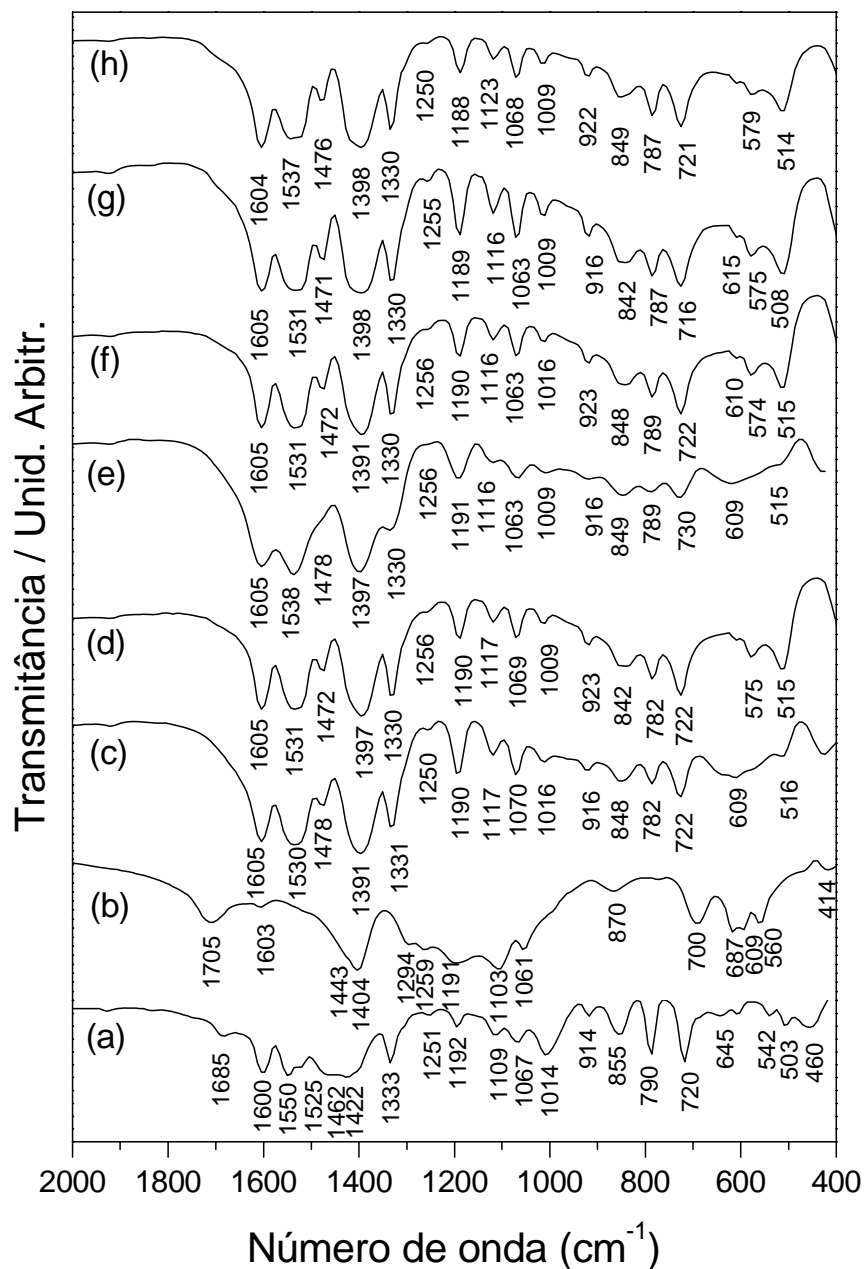


Figura IV.4: Espectros de IV-TF para (a) Na-PyB, (b) Poli-PyB, (c) Zn-Al-PyB-HDL, (d) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) Zn-Cr-PyB-HDL, (f) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (g) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As bandas em 1600 , 1550 , 1525 e 1462 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$ dos anéis aromáticos de cinco e seis membros. A banda na região de 1333 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$.²²⁹⁻²³¹ Na região entre 1320 a 1010 cm^{-1} , é previsto o

aparecimento de bandas devido às vibrações dos átomos de hidrogênio, $\delta(=C-H)$ no plano do anel, ligados ao anel pirrólico. Na região entre 1270 e 695 cm^{-1} , estão previstos o aparecimento de bandas para as deformações dos anéis aromáticos de seis e cinco membros. As bandas em 1251 , 1192 , 1109 , 1067 e 1014 cm^{-1} são atribuídas às deformações $\delta(=C-H)$ no plano do anel aromático de seis membros, e a banda em 790 cm^{-1} é atribuída à deformação $\delta(=C-H)$ fora do plano do anel aromático de seis membros. Na região entre 1160 e 1140 cm^{-1} , deve ocorrer o aparecimento de três bandas referentes aos estiramentos anti-simétricos, $\nu(C=C-N)$, $\nu(C=C-C)$ e $\nu(C-N-C)$, entretanto, estas bandas não são observadas isoladas, elas aparecem junto às bandas referentes às deformações do anel aromático de seis membros. A banda em 914 cm^{-1} ocorre devido ao modo de respiração do anel. A banda na região de 720 cm^{-1} é atribuída à deformação $\delta(=C-H)$ fora do plano do anel aromático de cinco membros. As bandas em 645 , 542 e 503 cm^{-1} são características de deformações $\delta(=C-H)$ fora do plano do anel aromático de seis membros 1,4-dissubstituídos.²³² A banda em 460 cm^{-1} ocorre devido à deformação $\delta(C-H)$ pertencente ao anel pirrólico.²²⁹ A Tabela IV.3 sumariza as principais bandas observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do Na-PyB, com as respectivas frequências vibracionais e atribuições dos modos normais de vibração.

Para o Poli-PyB, o espectro de IV-TF apresenta marcantes modificações em relação a seu monômero. Na região entre 1800 e 1360 cm^{-1} , onde ocorrem os estiramentos para o grupo carboxilato (COO^-) e para os anéis aromáticos de cinco e seis membros $\delta(C=C)$, pode-se notar uma variação com alguns deslocamentos e alargamento das bandas. A banda que é observada no monômero em 1333 cm^{-1} e que ocorre devido ao estiramento $\nu(C-N)$, no Poli-PyB, sofre grande deslocamento. Na região entre 1350 e 695 cm^{-1} , onde são esperadas as bandas para as deformações dos anéis aromáticos de seis e cinco membros $\delta(C-H)$, também ocorre uma grande sobreposição e um alargamento das bandas. Esta observação pode ser justificada analisando a estrutura do Poli-PyB, onde ocorre a formação de ligações C-C. Quando o polímero é formado, ocorrem ligações entre os carbonos heterocíclicos $\alpha-\alpha'$, $\alpha-\beta$, ou ainda, $\beta-\beta$. Essas ligações

constituem uma macromolécula e alteram completamente os modos vibracionais não só do anel pirrólico onde ocorre a ligação (C–C) interanéis, como também de seu grupo substituinte (benzoato), fazendo com que ocorram variações de deslocamento e alargamento das bandas do polímero em relação a seu monômero. No Poli-PyB, a banda em 1294 cm^{-1} é característica do estiramento simétrico $\nu(\text{C–C})$ interanéis.²³³⁻²³⁵ A banda em 460 cm^{-1} que aparece no monômero devido à deformação $\delta(\text{C–H})$ no anel pirrólico, no Poli-PyB, é deslocada para 414 cm^{-1} .

Tabela IV.3: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-PyB*.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
2941	$\nu(\text{C–H})$ simétrico
1685	$\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico
1422	$\nu(-\text{COO}^-)$ anti-simétrico
1600	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C–C})$ dos anéis aromáticos de cinco e seis membros
1550	
1525	
1462	
1330	$\nu(\text{C–N})$
1250	$\delta(\text{C–H})$ dos anéis aromáticos de cinco e seis membros
1195	
1109	
1063	
1014	modo de respiração do anel
914	
790	
720	$\delta(\text{C–H})$ do anel pirrólico
645	$\delta(\text{C–H})$ do anel benzeno
542	
503	
460	$\nu(\text{C–H})$ do anel pirrólico

* (v) estiramento; (δ) deformação.

Os espectros de IV-TF para os materiais híbridos formados com as matrizes hospedeiras de Zn-Al e Zn-Cr são bastante semelhantes. Para todos os HDLs, é observado o aparecimento de uma banda extremamente larga na região entre 3600 a 2600 cm^{-1} . Esta banda é referente ao estiramento da ligação O–H das moléculas de água de hidratação, água de cristalização e também dos grupos hidroxilas das lamelas. Podem ser notadas pequenas alterações nas bandas quando são comparados os espectros dos materiais sem tratamento hidrotérmico, com tratamento hidrotérmico e com tratamento térmico a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Na região entre 1800 e 1360 cm^{-1} , onde são

observadas as bandas devido às vibrações do grupo carboxilato e dos anéis aromáticos, ocorre o alargamento das mesmas. Os estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico são alterados devido à interação destes grupos com a matriz inorgânica lamelar. As alterações nos modos normais de vibração dos anéis aromáticos de cinco e seis membros causaram o alargamento, as mudanças de intensidade e de posição das bandas nesta região. A banda que é observada no monômero em 1333 cm^{-1} devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$, nos materiais híbridos, quase não sofre alteração, aparecendo entre 1330 e 1331 cm^{-1} . A banda que aparece para o polímero em 1294 cm^{-1} característica de ligação C-C interanéis, para os híbridos, aparece como um ombro da banda em 1330 cm^{-1} de média intensidade. A banda em 460 cm^{-1} que aparece para o monômero devido à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$ no anel pirrólico, não pode ser comparada com aquelas para os materiais híbridos, pois, em regiões abaixo de 700 cm^{-1} , estes materiais apresentam os estiramentos metal-oxigênio-metal que se encontram na matriz inorgânica hospedeira. Nestes materiais híbridos, a identificação por IV-TF de uma possível polimerização fica bastante comprometida devido ao grande número de modos vibracionais que surgem na mesma região do espectro, fazendo com que ocorra sobreposição de bandas.

Os espectros de RMN ^{27}Al MAS para os HDLs de Zn-Al-PyB-HDL são apresentados na Figura IV.5. Os valores encontrados para os picos são muito próximos dos valores encontrados na literatura e claramente mostram que os alumínio se encontram em uma coordenação octaédrica.²³⁶ Após o tratamento hidrotérmico, ocorre um deslocamento dos picos para campo mais alto, de 12,2 para 14,5 ppm, o que indica um aumento na simetria dos octaedros. Além disso, pode-se notar através da largura na meia altura dos picos que o tratamento hidrotérmico causou uma melhoria na organização estrutural do material. Por outro lado, o tratamento térmico, Figura IV.5 (c), causa uma diminuição na intensidade e um alargamento do pico, sugerindo que o tratamento térmico está desorganizando a estrutura lamelar. Não há evidências da existência de alumínio em coordenação tetraédrica, que seria indicado pela presença de um pico próximo de 75 ppm.

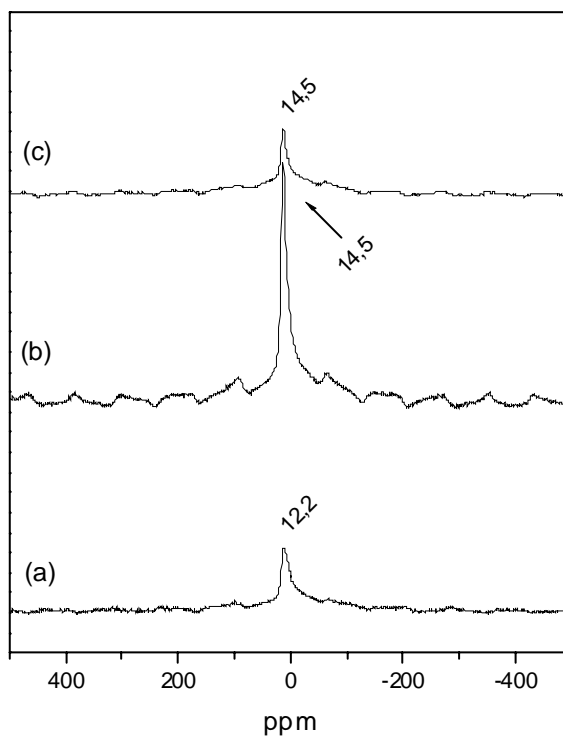


Figura IV.5: Espectros de RMN ^{27}Al MAS para (a) Zn-Al-PyB-HDL, (b) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico.

Os espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS, para o ácido PyB e para os Zn-Al-PyB-HDLs são, apresentados na Figura IV.6, e a atribuição dos picos aos carbonos, nas análises de RMN ^{13}C CP-MAS, para o ácido PyB, é apresentada na Tabela IV.4. Para que não houvesse dúvidas nas atribuições dos carbonos do ácido PyB, análises de RMN de ^{13}C também foram realizadas, dissolvendo-se o ácido PyB em DMSO hexadeuterado.

Tabela IV.4: Atribuição dos picos aos carbonos nas análises de RMN e RMN ^{13}C CP-MAS para o ácido PyB, valores em ppm.

Notação	Atribuição (Cn)	DMSO-D6	CP-MAS (75,4 MHz)
	C1	111,3	111,2
	C2	118,9	120,1
	C3	143,0	142,3
	C4	118,5	115,6
	C5	130,9	132,9
	C6	127,0	122,8
	C7	166,6	174,9

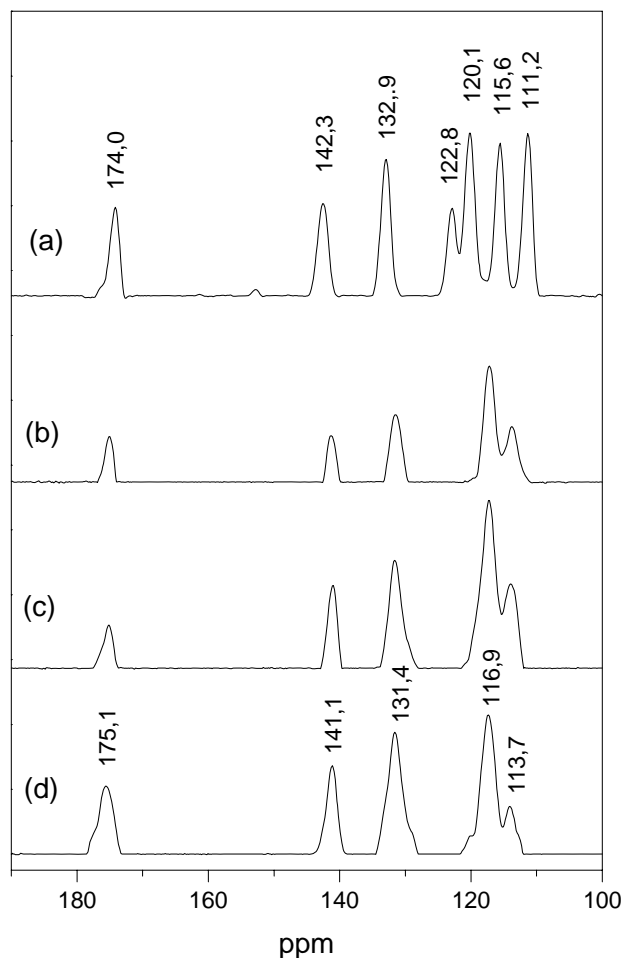


Figura IV.6: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido pirrolbenzôico (b) Zn-Al-PyB-HDL, (c) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico e (d) Zn-Al-PyB-HDL com tratamento térmico.

Para os HDLs, os espectros de RMN ^{13}C CP-MAS foram bastante semelhantes, portanto, a discussão será feita para o HDL submetido ao tratamento hidrotérmico, Figura IV.6 (c), sendo válida também para os demais HDLs. Assim, os picos são atribuídos de forma inequívoca, como: os carbonos C7 (175,1 ppm), C5 (131,6 ppm), C3 (140,8 ppm) e C1 (113,7 ppm). O largo sinal em 116,8 ppm é atribuído aos deslocamentos químicos dos carbonos remanescentes C4 e C6 do anel de seis membros. Várias simulações de espectros de ^{13}C RMN sugerem que um possível carbono quaternário, resultante da polimerização do ácido PyB via condensação C2-C2, apresente deslocamento químico na faixa de 112,0 a 116,0 ppm. Portanto, atribui-se a esse carbono quaternário o largo sinal encontrado em 116,8 ppm no espectro do polímero, coincidindo com os deslocamentos químicos dos remanescentes C4 e C6.

Os espectros de RPE em função da temperatura para o Zn-Al-PyB-HDL, são apresentados na Figura IV.7. Os espectros foram realizados após tratamento térmico, por um período de 2 horas, com a temperatura variando de ambiente até 180 °C. A temperatura ambiente, Figura IV.7 (b), o espectro de RPE apresenta um típico sinal com ocorrência de interação “super-hiperfina” (desdobramento das linhas de ressonâncias em várias componentes) com 6 linhas, assinalados no gráfico com (|). Também é possível notar um sinal característico da formação de polaron com $g=2,004 \pm 0,0004$, assinalado no gráfico com (\downarrow). O surgimento de estrutura “superhiperfina”, também chamadas de interações hiperfinas transferidas, é atribuído a interações das espécies paramagnéticas com os núcleos vizinhos.²³⁷

No caso destes materiais híbridos, o aparecimento desta estrutura sugere a formação de um radical (COO \cdot). O momento magnético deste radical estaria interagindo com os momentos magnéticos dos núcleos dos átomos de alumínio presentes na matriz inorgânica hospedeira. Esta hipótese leva em consideração o spin nuclear do alumínio $I = 5/2$ e um número de núcleos $N = 1$, gerando um espectro de $2NI + 1 = 6$ linhas. Devido ao balanço de cargas, necessário para manter a eletroneutralidade dos sistemas híbridos, dentro do espaçamento interlamelar, é formado um ambiente regular para os elétrons livres dos radicais (COO \cdot). Estes radicais ficam localizados próximos dos cátions de alumínio, já que são estes íons de alumínio os responsáveis pela densidade de carga positiva das lamelas. O sinal $g = 2,004 \pm 0,0004$ sugere a formação de polarons, ou seja, entidades polarizadas formadas a partir da deslocalização de radicais em estruturas com conjugações π . O aumento da deslocalização dos orbitais π favorece a formação de polarons, por isso, o aumento do sinal quando os materiais são tratados termicamente, indica o aumento de conexão entre os monômeros. O perfil Lorentziano apresentado pelo espectro de RPE, a temperatura ambiente, é compatível com a formação de polímeros conjugados.⁴¹ Os resultados de RPE estão de acordo com os resultados de RMN e sugerem que está ocorrendo espontaneamente uma polimerização parcial e/ou oligomerização dos ânions PyB durante o

processo de co-precipitação dos materiais híbridos. Comportamento semelhante foi reportado para íons acrilato intercalados em HDLs de Ni-Co e Ni-Mn.²³⁸

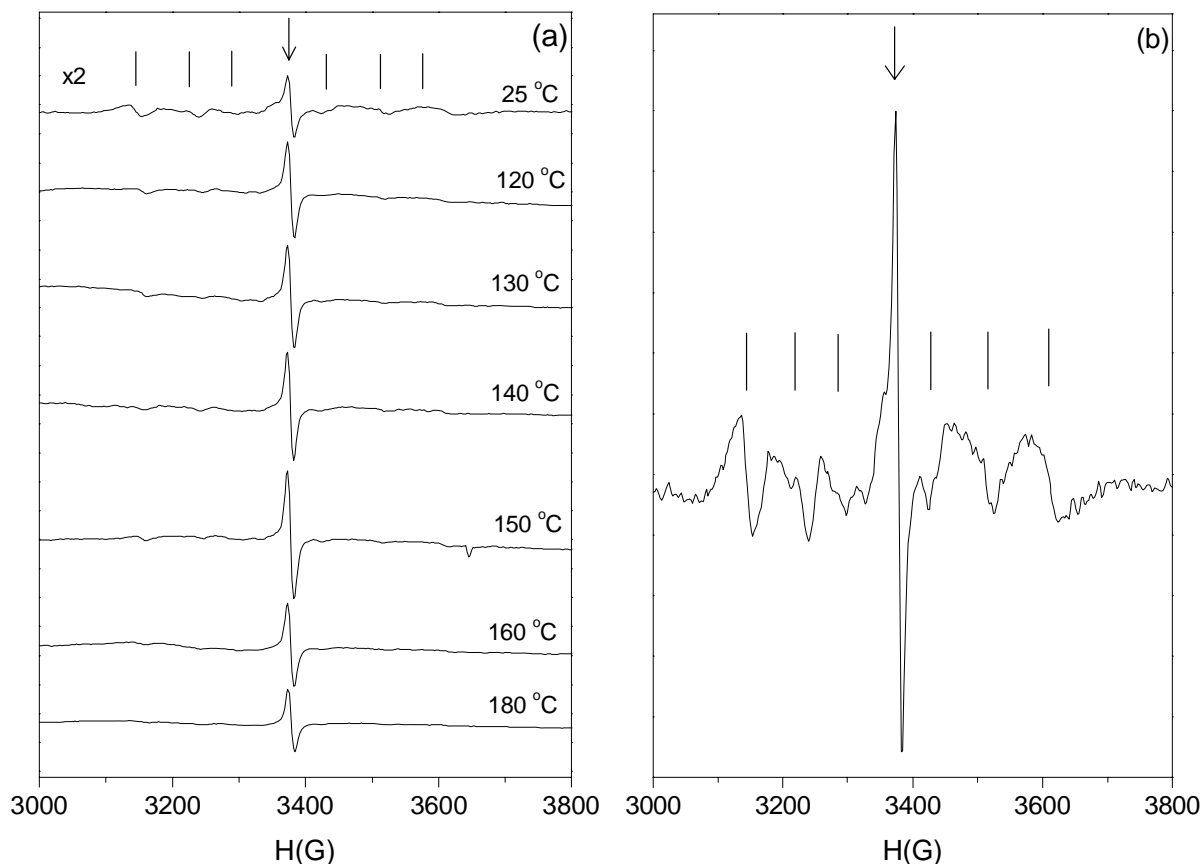


Figura IV.7: Espectros de RPE para Zn-Al-PyB-HDL (a) em função da temperatura, (b) ampliação vertical do espectro a temperatura ambiente.

Com o objetivo de elucidar a ocorrência dos sinais de RPE nos materiais híbridos derivados do PyB, foram registrados espectros de RPE em função da temperatura para um HDL de Zn-Al intercalado com ânions cloreto (Zn-Al-Cl-HDL), para um HDL de Zn-Al intercalado com ânions benzoato (Zn-Al-Ben-HDL), para o ácido benzóico e para o ácido PyB. Para que os resultados pudessem ser comparados, o Zn-Al-Cl-HDL e o Zn-Al-Ben-HDL foram sintetizados nas mesmas condições que o Zn-Al-PyB-HDL. Estes espectros são apresentados na Figura IV.8. Para o Zn-Al-Cl-HDL, composto inorgânico considerado aqui como referencial, os espectros de RPE, Figura IV.8 (a), não apresentam nenhum sinal de RPE em nenhuma temperatura utilizada. Para o ácido benzóico, Figura IV.8 (b), levando em consideração seu ponto de fusão de 121 °C, foi possível a análise RPE em duas temperaturas, a temperatura ambiente e 110 °C, os resultados mostraram que ácido também não apresenta sinal de RPE.

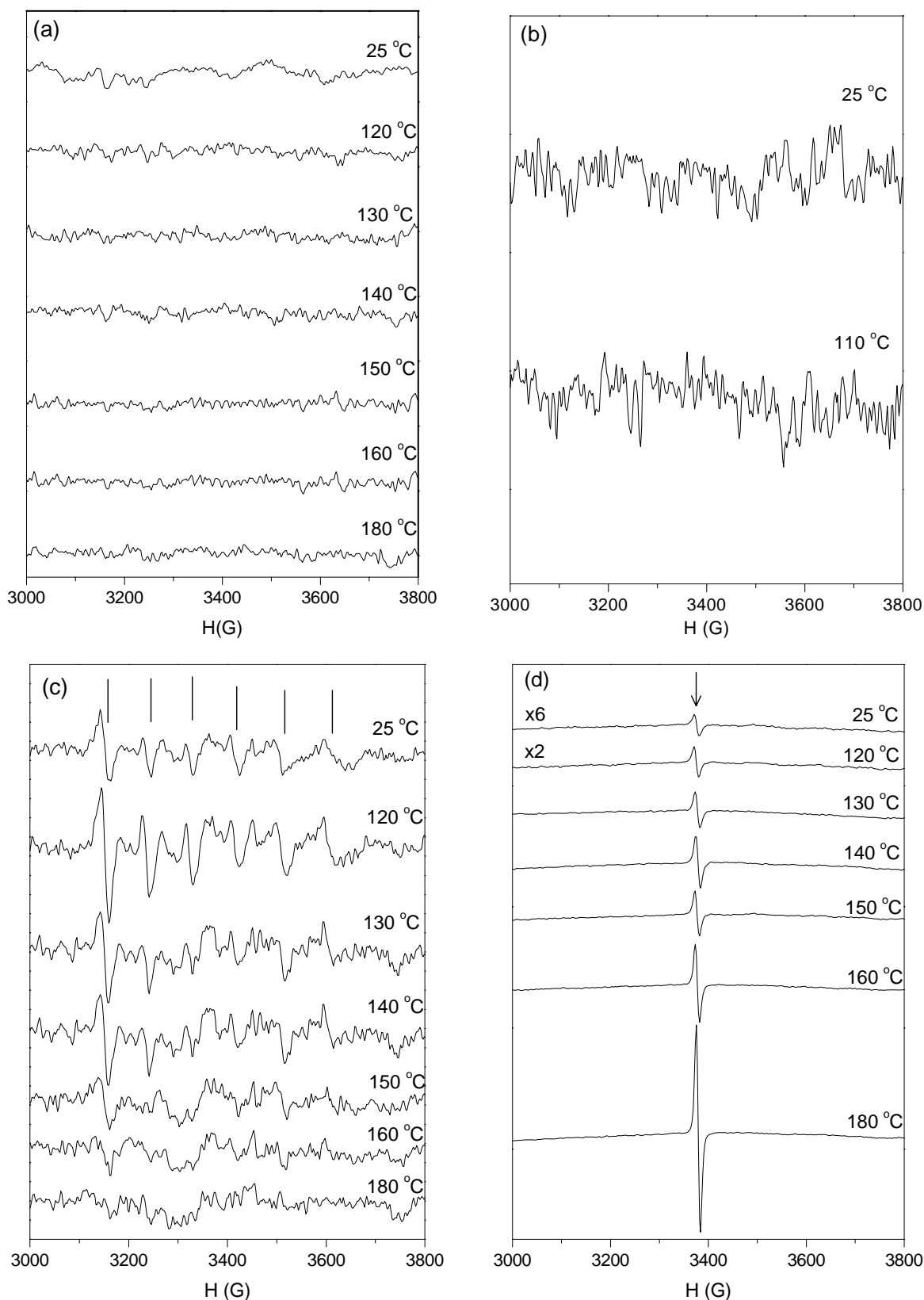


Figura IV.8: Espectros de RPE em função da temperatura para (a) Zn-Al-Cl-HDL, (b) ácido benzóico, (c) Zn-Al-Ben-HDL e (d) ácido PyB.

O híbrido formado com ânions benzoato intercalados (Zn-Al-Ben-HDL), Figura IV.8 (c), apresenta os seis sinais da estrutura com interações “super-hiperfina”. Assim, pode-se concluir

que estes sinais são realmente por causa da interação entre os radicais carboxilato intercalados e os íons de alumínio da estrutura hospedeira, é importante notar que neste caso não foi verificado o sinal característico da formação de polaron com $g=2,004$. Os sinais da estrutura superhiperfina têm maior intensidade a 120 °C, a temperaturas maiores os sinais diminuem de intensidade. Para o ácido PyB, Figura IV.8 (d), é possível notar somente a presença do sinal do polaron com $g=2,004 \pm 0,0004$, não são observados os sinais da estrutura com interações “super-hiperfina”. Este resultado comprova que sinal do polaron favorecido pela ligação entre os monômeros, formando cadeias poliméricas que possibilitam a deslocalização dos elétrons livres. Assim, estes espectros mostram claramente a origem dos sinais de RPE encontrados para o material híbrido formado com a intercalação dos ânions PyB.

A morfologia dos HDLs foi analisada através das imagens de MEV e MET. As imagens MEV são apresentadas nas Figuras IV.9 e IV.10. Para os Zn-Cr-PyB-HDLs e Zn-Al-PyB-HDLs, as imagens apresentam similaridades. Os materiais sem tratamento apresentaram morfologia mais compacta com pouco material adsorvido. Para o Zn-Al-PyB-HDL, as imagens mostram ainda a presença de placas sobrepostas, Figura IV.10 (a) e (b). Após o tratamento hidrotérmico, Figuras IV.9 (c) e (d), e Figuras IV.10 (c) e (d), os HDLs estão menos compactos e apresentam um maior número de poros. Nestas figuras, a formação de plaquetas junto às superfícies compactas mostra uma grande quantidade de material adsorvido. Estes dados são bastante coerentes, lembrando que, durante o tratamento hidrotérmico, os materiais híbridos são resuspenso em uma solução contendo o monômero de interesse. Nas imagens após o tratamento térmico a 120 °C, Figuras IV.9 (e) e (f) e Figuras IV.10 (e) e (f), é possível notar a presença das plaquetas adsorvidas na superfície dos materiais. Os materiais híbridos tratados termicamente praticamente não apresentam variação de morfologia em relação aos materiais tratados hidrotermicamente.

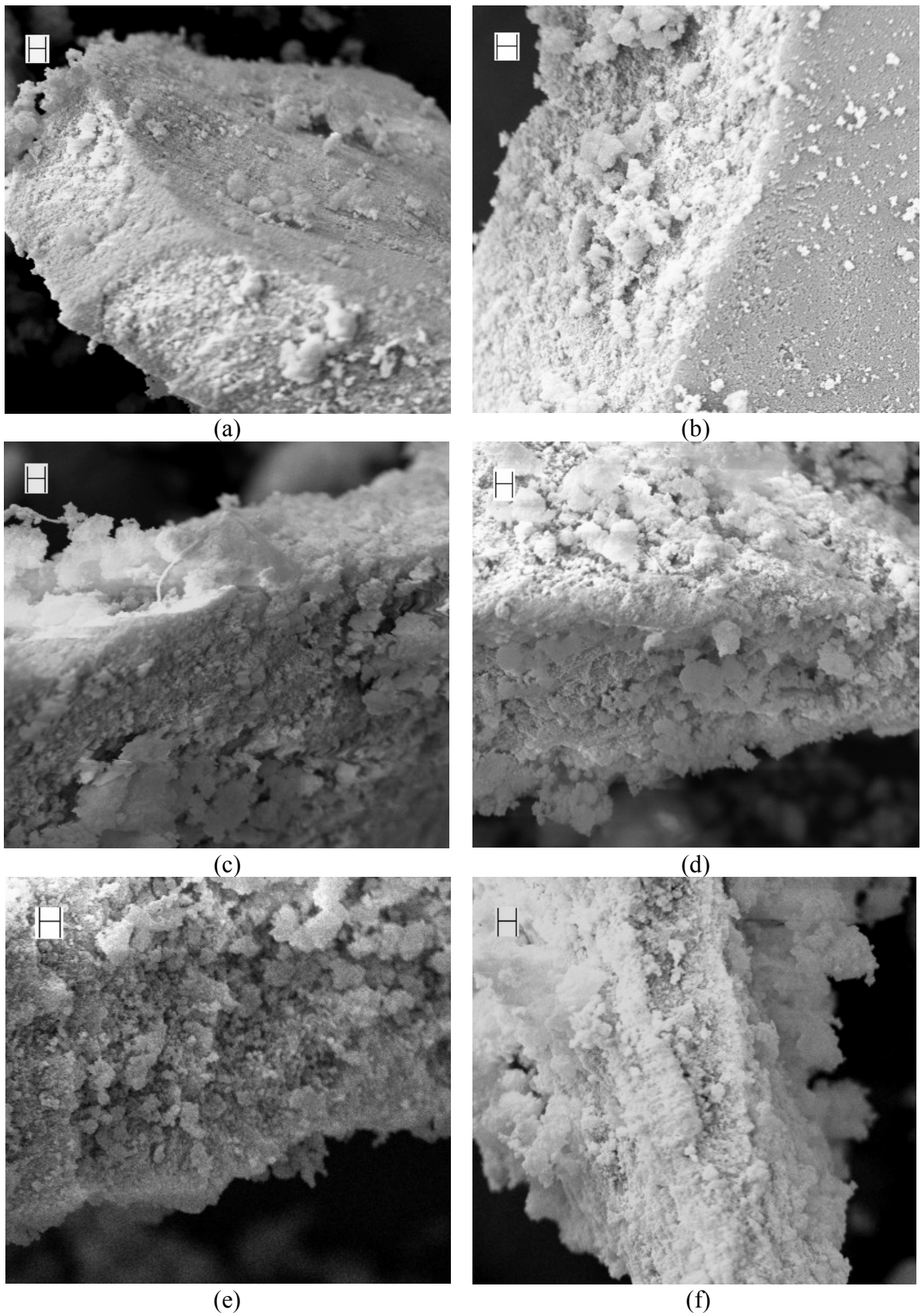


Figura IV.9: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Cr-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico, o valor das barras é de 2 μm .

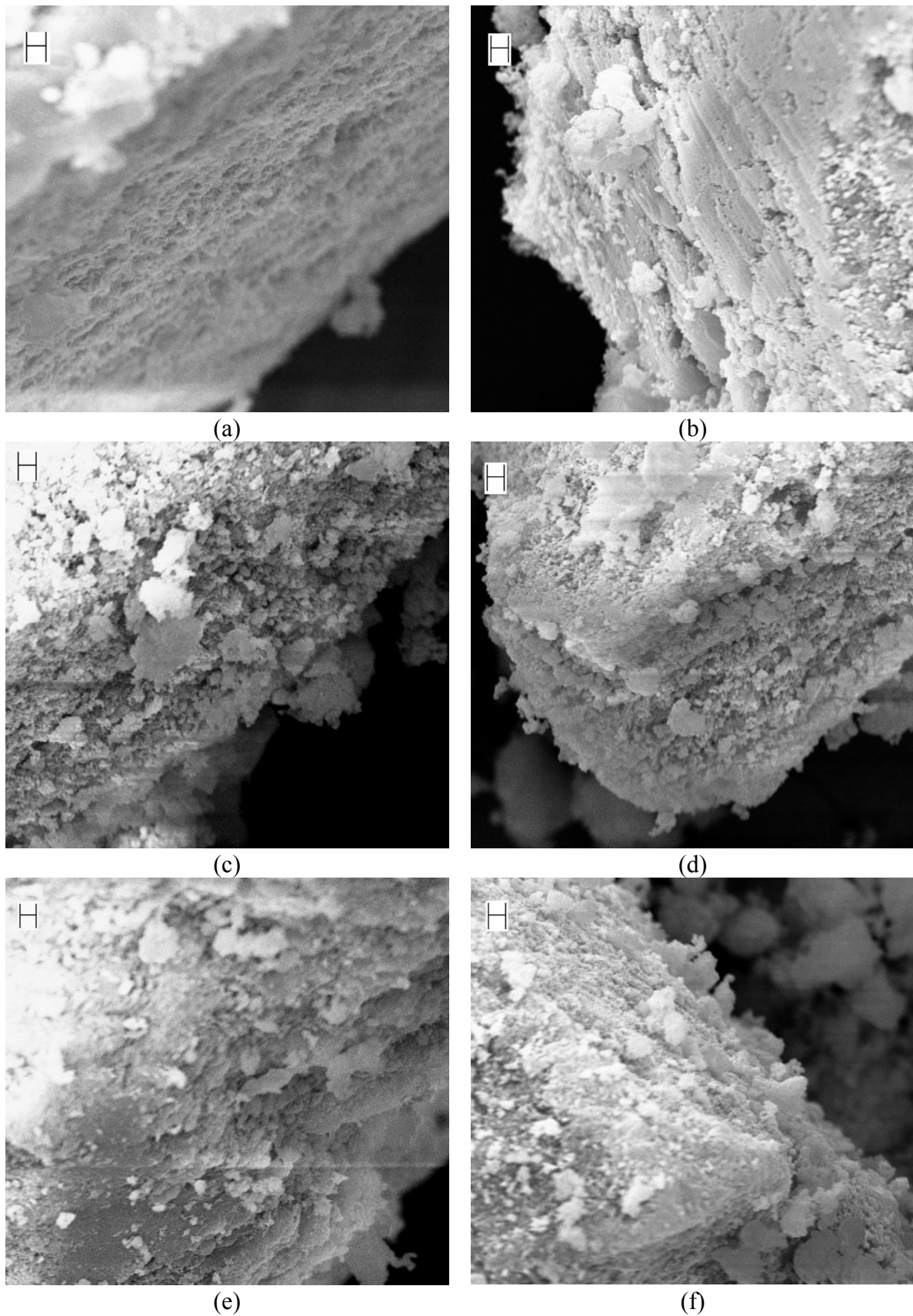


Figura IV.10: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico, o valor das barras é de 2 μm .

As imagens das análises de MET para os HDLs de Zn-Cr e Zn-Al são bastante significativas, estas imagens são apresentadas nas Figuras IV.11 e IV.12. Os materiais apresentaram formas bem ordenadas em que as linhas mais escuras, parte dos materiais com maior densidade de elétrons, representam as lamelas, e as linhas mais claras representam os polímeros intercalados. É possível notar um melhor ordenamento (maior seqüência de linhas) para os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico, Figuras IV.11 (c) e (d) e Figuras IV.12 (c) e (d). Este resultado está de acordo com o resultado obtido nas análises de DRXP em que os materiais com tratamento hidrotérmico apresentaram picos basais mais bem definidos. O valor do espaçamento basal estimado, através das imagens de MET, também está de acordo com o valor encontrado a partir das análises de DRXP, em torno de 19 Å. Em algumas imagens, Figuras IV.11 e IV.12, é possível notar a presença de formas hexagonais das partículas, revelando a estrutura dos HDLs.

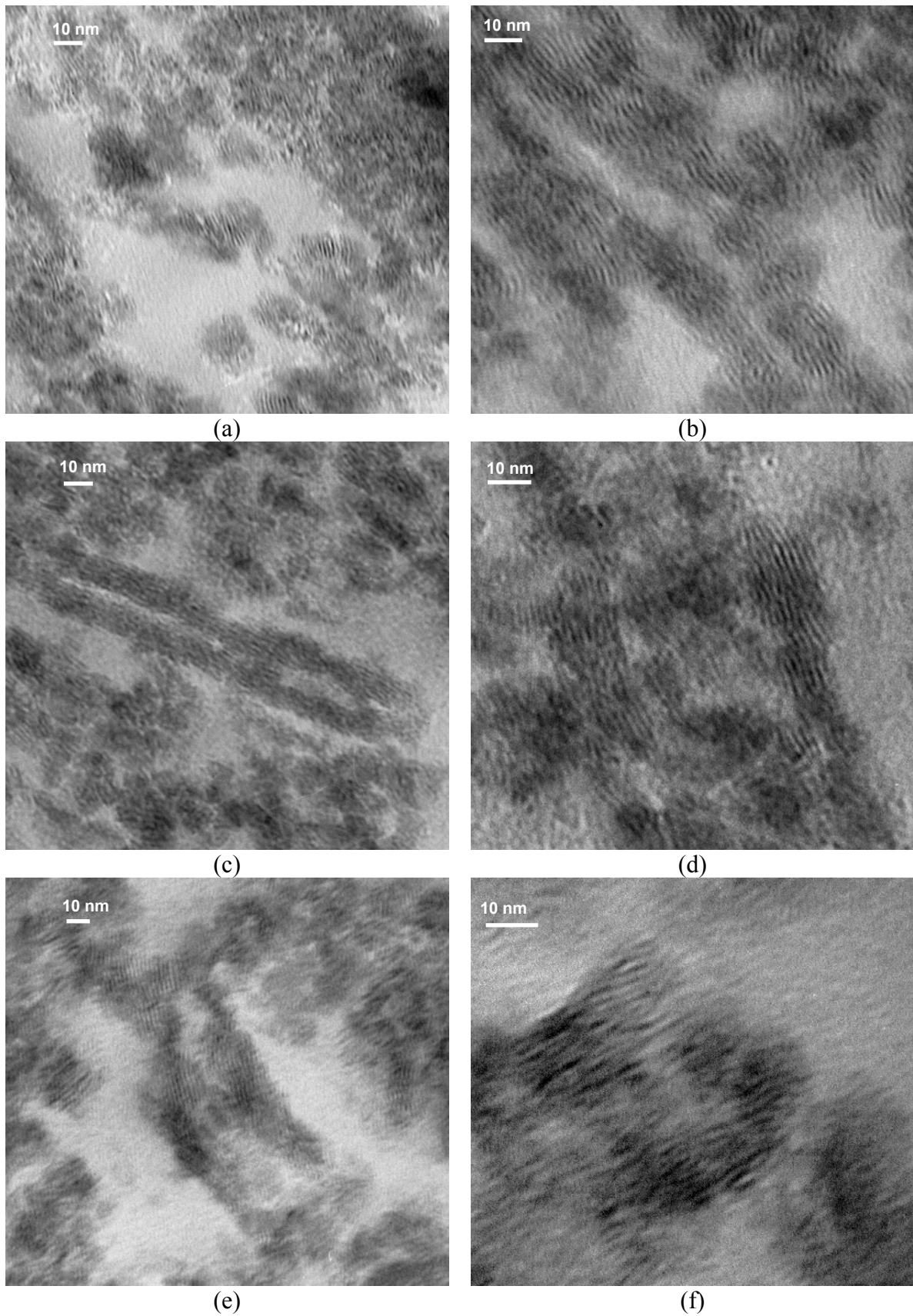


Figura IV.11: Micrografias de MET para (a) e (b) Zn-Cr-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Cr-PyB-HDL com tratamento hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Cr-PyB-HDL com trat. térmico.

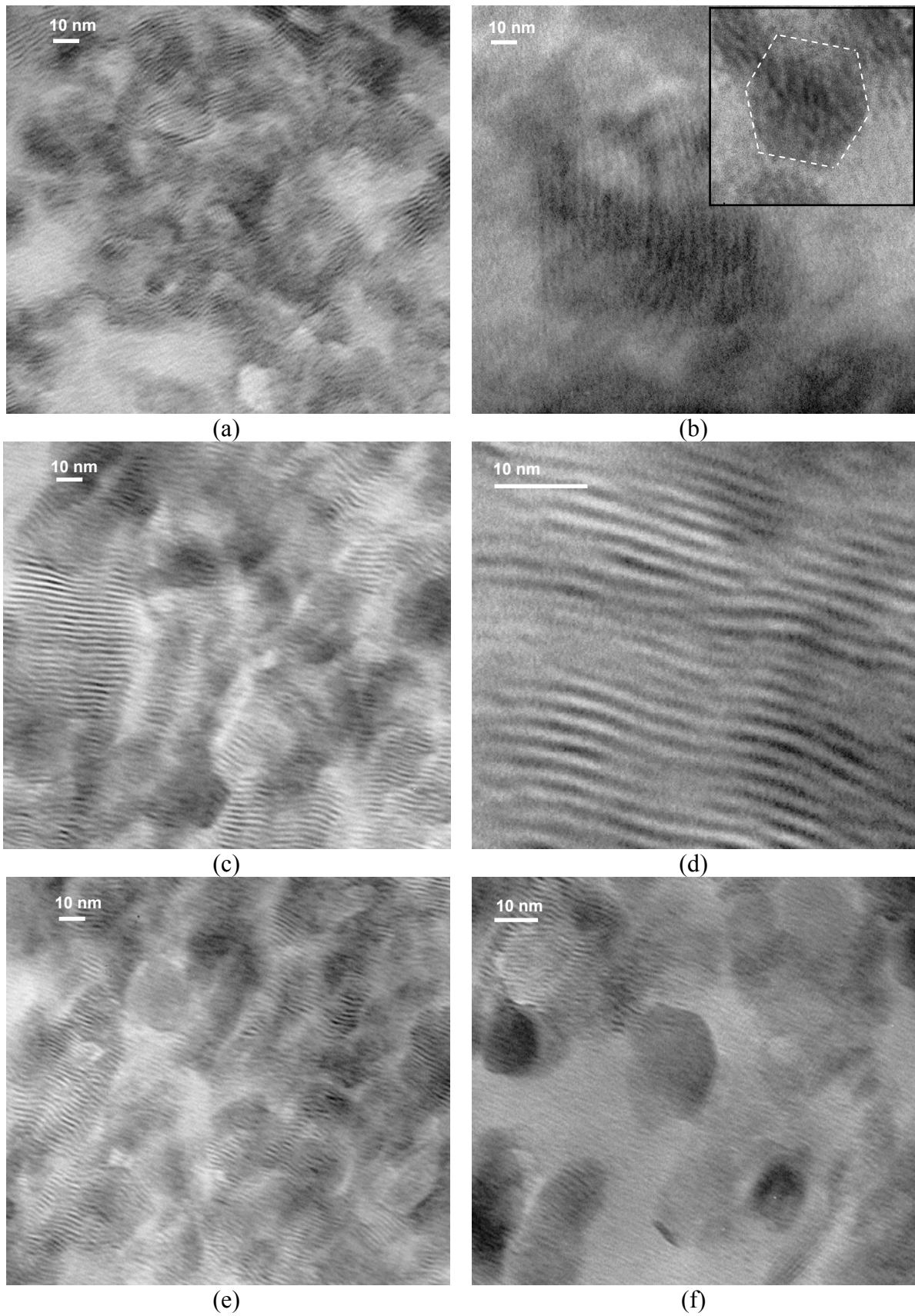


Figura IV.12: Micrografias de MET para (a) e (b) Zn-Al-PyB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-PyB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) e (f) Zn-Al-PyB-HDL com trat. térmico.

Com os dados obtidos através das análises de DRXP, RMN, RPE e MET, foi possível a construção de modelos idealizados para a disposição do Poli-PyB entre as lamelas dos HDLs. Estes modelos idealizados foram construídos através do software de modelagem molecular, “ACD/ChemSketch, version 4.04”. Este software faz uma minimização da energia e mede as distâncias interatômicas, apresentando uma pequena margem de erro em relação aos dados experimentais, obtidos através da difração de raios X. A Figura IV.13 mostra esquematicamente modelos idealizados para disposição dos polipirrolbenzoato no espaçamento interlamelar.

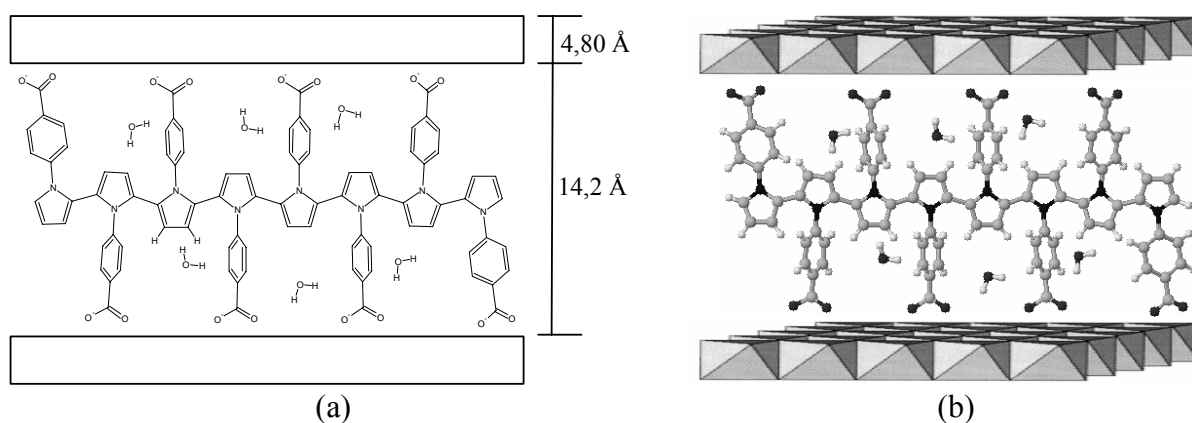


Figura IV.13: Representação esquemática (a) bidimensional e (b) tridimensional da disposição do Poli-PyB intercalado no HDL. *Em (a) os átomos de hidrogênio no composto orgânico não estão representados.

IV.1.2 – HDLs intercalados com ânion 3-Pirrol-1-yl-propanoato

Os padrões de difração de raios X no pó para os materiais híbridos preparados com a intercalação do 3-Pirrol-1-yl-propanoato (PyP) em HDLs de Zn-Al são apresentados na Figura IV.14. Os difratogramas mostram que existe uma grande diferença estrutural entre o material sem tratamento hidrotérmico e os materiais com tratamentos hidrotérmico e térmico. O HDL sem tratamento hidrotérmico é bastante amorfo e, aparentemente, não apresenta os picos basais referentes à intercalação do ânion PyP. O difratograma apresenta picos basais com valores de $2\theta = 11,0$ e $22,0$, que são característicos da intercalação de íons carbonato e/ou nitrato.

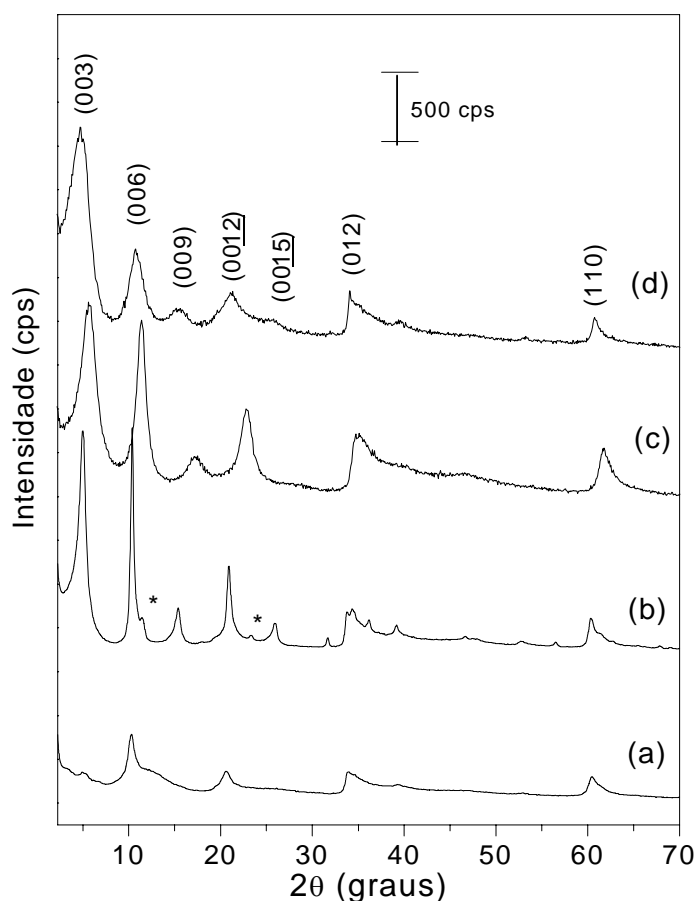


Figura IV.14: DRXP para (a) Zn-Al-PyP-HDL, (b) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 120 °C, (d) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 160 °C. * picos não identificados.

Após o tratamento hidrotérmico, o aparecimento dos basais (003), (006), (009), (0012), (0015) e (0018) evidencia a formação de um composto lamelar ordenado. Através da largura a meia altura destes picos basais, é possível notar que os materiais submetidos ao tratamento

hidrotérmico apresentaram melhoria na organização estrutural e pureza de fase. Os espaçamentos basais (d_{obs}) encontrados através da equação de Bragg, os tamanhos médios de partículas e as razões entre os cátions, obtidas por medidas de EDX, são mostrados na Tabela IV.5. O valor do espaçamento basal, encontrado para o HDL tratado hidrotermicamente, foi de 17,2 Å, descontando-se o valor de 4,8 Å, referente ao valor da espessura da lamela da brucita, encontrou-se um valor de 12,4 Å para o espaçamento interlamelar. Este valor está de acordo com a formação de bicamadas dos ânions PyP entre as lamelas do HDL, em que os grupos carboxilatos estão dirigidos para as lamelas, e os anéis pirrólicos estão ocupando a região central do espaçamento interlamelar.

Na tentativa de provocar a polimerização *in situ* dos monômeros intercalados, o material híbrido tratado hidrotermicamente foi submetido a tratamentos térmicos em duas temperaturas diferentes, 120 °C e 160 °C. Estas temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas a partir das análises das curvas de ATG. Os difratogramas para os materiais tratados termicamente são apresentados na Figura IV.15 (c) e (d). Para o híbrido tratado a 120 °C, os difratogramas indicam uma diminuição do espaçamento basal, de 17,2 Å caiu para 15,4 Å, em relação ao material apenas tratado hidrotermicamente. Alguns trabalhos na literatura, envolvendo a polimerização *in situ* de monômeros intercalados em HDLs, descrevem esta diminuição de espaçamento basal como um indicativo da polimerização *in situ* destes monômeros.^{40,46,69,239} Entretanto, apesar do arranjo favorável destes monômeros entre as lamelas, os resultados de RMN não demonstram a ocorrência de polimerização destes monômeros após os tratamentos térmicos. O material submetido ao tratamento térmico a 160 °C voltou a apresentar o espaçamento de 17,2 Å. A diminuição reversível de espaçamento basal com os tratamentos térmicos está associada à perda de água interlamelar e/ou ao rearranjo dos monômeros,^{156,240} já que estes monômeros podem apresentar certa mobilidade dentro do domínio interlamelar, devido ao grupo substituinte alifático. A cadeia alifática permite que os monômeros se rearranjem em ângulos diferentes de 90° em relação às lamelas. Os difratogramas para os materiais tratados termicamente apresentam

ainda picos basais mais largos, quando comparados ao material tratado apenas hidrotermicamente. Isto significa que após os tratamentos térmicos, apesar de uma menor organização estrutural, a estrutura lamelar foi mantida.

A razão entre os cátions M(II):M(III) diminuiu após o tratamento hidrotérmico, de 2,62 para 2,31, provavelmente porque uma fração de cátions M(II), que não reagiu durante a co-precipitação, foi extraída após o tratamento e a lavagem. O material tratado hidrotermicamente apresentou uma razão mais próxima do esperado 2:1. Após o tratamento hidrotérmico, houve um aumento no tamanho médio dos cristalitos de 134 Å para 215 Å, o que mostra um melhor empilhamento das lamelas dos materiais tratados hidrotermicamente. Em relação ao material tratado hidrotermicamente, os tratamentos térmicos causaram uma diminuição nos tamanhos de partícula.

Tabela IV.5: Espaçamento basal, tamanhos de partícula e a razão entre os cátions para os HDLs contendo ânion PyP.

Amostra	$d_{obs}/\text{Å}$	$t/\text{Å}^*$	M(II):M(III)	
co-precipitação	17,5	134	2,62	
trat. hidrotérmico	17,2	215	2,31	
Zn-Al-PyP-HDL	trat. térmico 120 °C	15,4	151	---
	trat. térmico 160 °C	17,2	165	---

*calculados a partir da média aritmética dos picos basais (006) e (009).

As curvas de ATG para o ácido PyP, o Poli-3-Pirrol-1-yl-propanoato (Poli-PyP) e os materiais híbridos formados com o PyP são apresentadas na Figura IV.15. O perfil da curva para o ácido PyP mostra que a decomposição térmica deste material ocorre em apenas uma etapa, entre as temperaturas de 110 °C e 212 °C, com perda de 100% da massa. Para o Poli-PyP, a decomposição ocorre em duas etapas, a primeira entre 173 °C e 459 °C, e a segunda entre 459 °C e 657 °C, sendo que a segunda etapa de decomposição é mais lenta, a perda total de massa do material foi de 79%. Os materiais híbridos preparados com o ânion PyP apresentam três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa é devido à perda da água adsorvida. Para este

material, não é possível fazer uma distinção entre a água adsorvida e a interlamelar, como foi feito para os híbridos formados com o PyB, pois, neste caso, a eliminação da água interlamelar começa antes da perda completa da água adsorvida. Na segunda etapa, dois processos ocorrem, a perda da água interlamelar e a decomposição dos grupos hidroxila. Nesta etapa, principalmente para o material sem tratamento hidrotérmico, as temperaturas iniciais e finais de cada processo não são muito bem distinguidas. Isto ocorre provavelmente porque o material sem tratamento hidrotérmico não apresenta boa cristalinidade e também deve conter poucos ânions orgânicos intercalados, como mostrou o difratograma de raios X. A terceira etapa está relacionada com o término da desidroxilação, decomposição do composto orgânico e com a formação dos óxidos mistos. As temperaturas de cada etapa de decomposição térmica, com os valores de perdas de massa para os materiais híbridos, são apresentadas na Tabela IV.6.

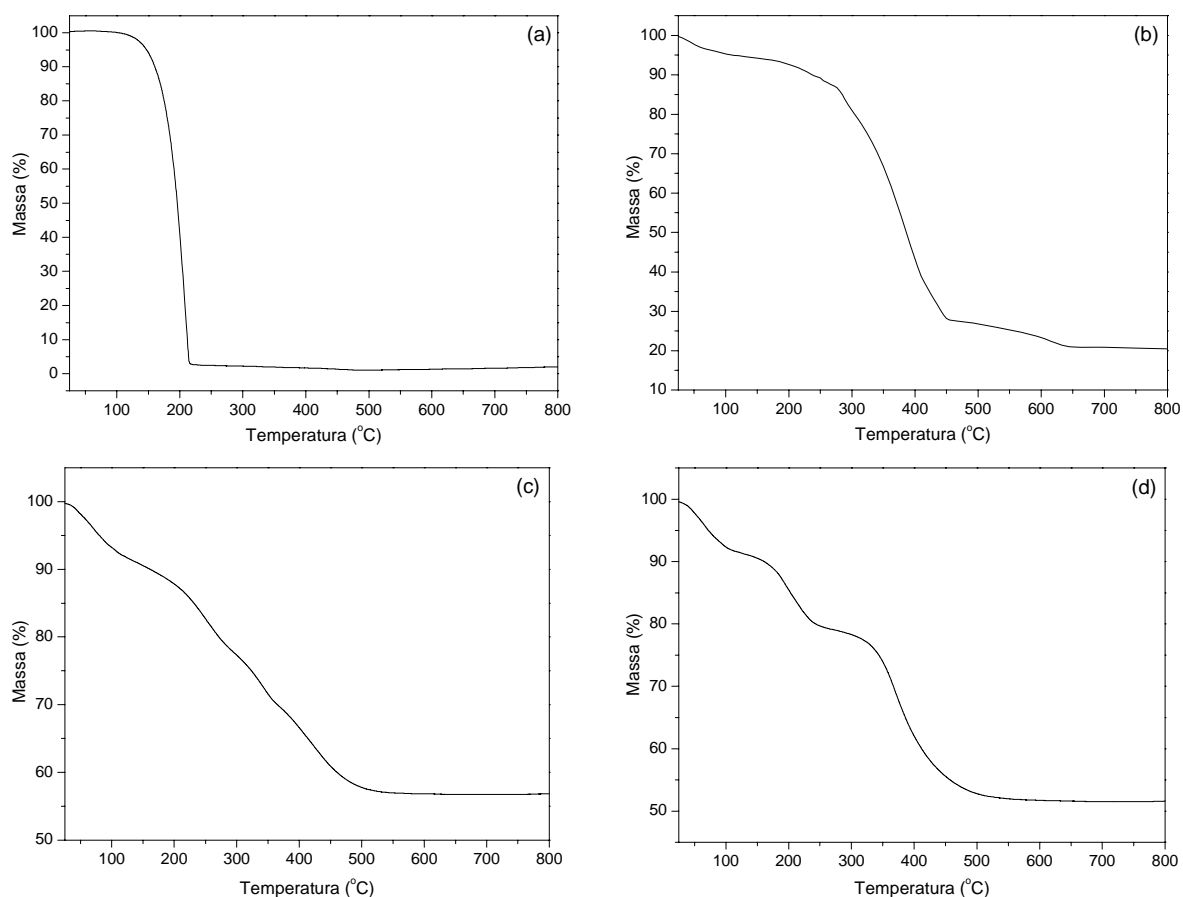


Figura IV.15: Curvas de ATG para (a) ácido PyP, (b) Poli-PyP, (c) Zn-Al-PyP-HDL, (d) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico.

A diferença de temperatura, no início da decomposição do Poli-PyP livre e do material orgânico intercalado no HDL com tratamento hidrotérmico, foi de aproximadamente 110 °C.

Tabela IV.6: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido PyP.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
Zn-Al-PyP-HDL	25-159	9,8	159-293	12,5	293-542	20,9
Zn-Al-PyP-HDL T.H.*	25-117	8,4	117-273	12,7	273-558	27,3

* T.H. = tratamento hidrotérmico

Os espectros de IV-TF, na região entre 2000 e 400 cm^{-1} , para o Na-PyP, para o polímero Poli-PyP e para os híbridos de HDLs com o PyP são apresentados na Figura IV.16. Para o Na-PyP, foi possível notar o aparecimento de uma banda na região de 2940 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-H})$. Na região entre 1700 e 1350 cm^{-1} , ocorrem pelo menos seis bandas largas de forte e média intensidade. Nesta região, estão previstos os estiramentos para o grupo carboxilato e para o anel heterocíclico de cinco membros. As bandas em 1704 e 1404 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico, respectivamente. As bandas em 1574, 1503, 1433, e 1354 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel pirrólico. A banda na região de 1284 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$.^{229,230,241} Na região entre 1100 e 820 cm^{-1} , está previsto o aparecimento de bandas devido à deformação no plano $\delta(=\text{C}-\text{H})$ dos átomos de hidrogênio ligados ao anel heterocíclico, que aparecem em 1085, 1069, 971 e 847 cm^{-1} . Nesta mesma região do espectro, o aparecimento da banda em 930 cm^{-1} ocorre devido ao modo de respiração do anel. Em 732 cm^{-1} , é possível notar uma banda de forte intensidade, característica da deformação $\delta(=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel pirrólico. O aparecimento de três bandas em 670, 616 e 506 cm^{-1} ocorre devido à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel heterocíclico. A denominação das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-PyP é mostrada na Tabela IV.7.

Para o polímero, a mudança no espectro em relação ao seu monômero ocorre principalmente devido à formação da macromolécula, com a ocorrência de possíveis ligações

entre os carbonos heterocíclicos α - α' , α - β , ou ainda, β - β . Para o Poli-PyP, Fig. I.V.15 (b), na região entre 1800 e 1350 cm^{-1} , onde ocorrem os estiramentos para o grupo carboxilato e para o anel heterocíclico, há uma grande sobreposição e um alargamento das bandas, que podem ser identificadas em 1079, 1632, 1445 e 1401 cm^{-1} .

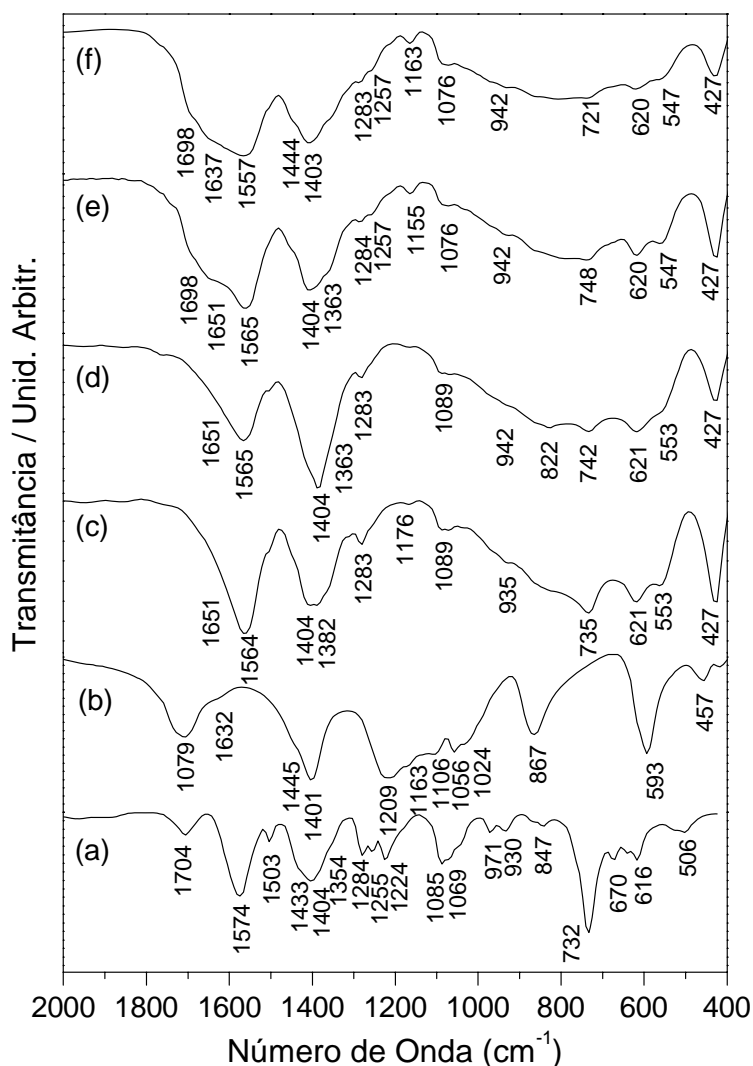


Figura IV.16: Espectros de IV-TF para (a) Na-PyP (b) Poli-PyP, (c) Zn-Al-PyP-HDL, (d) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 120 °C, (e) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico 160 °C.

A banda característica do estiramento $\nu(\text{C-N})$, que aparece para o monômero em 1284 cm^{-1} , para o polímero, sofre deslocamento. Nesta mesma região, próximo de 1290 cm^{-1} , é esperado o aparecimento de uma banda devido ao estiramento C-C interanéis. Esta banda pode aparecer entre as bandas sobrepostas na região entre 1300 e 1100 cm^{-1} . Na

região entre 1090 e 830 cm^{-1} , onde são esperadas as deformações do anel pirrólico no plano $\delta(=\text{C}-\text{H})$, também ocorre uma grande sobreposição e um alargamento das bandas. Grande modificação no espectro pode ser observada na região abaixo de 700 cm^{-1} , onde aparecem várias bandas devido principalmente aos modos de deformação $\delta(=\text{C}-\text{H})$ e $\delta(\text{C}-\text{H})$ do anel.

Tabela IV.7: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-PyP*.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
2940	$\nu(\text{C}-\text{H})$ simétrico
1704	$\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico
1404	$\nu(-\text{COO}^-)$ anti-simétrico
1574	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}-\text{C})$ do anel
1503	
1433	
1354	
1284	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1085	$\nu(=\text{C}-\text{H})$ do anel
1069	
971	
847	
930	modo de respiração do anel
732	$\delta(=\text{C}-\text{H})$ do anel
670	$\delta(\text{C}-\text{H})$ do anel
616	
506	

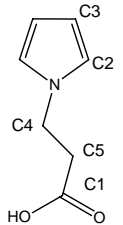
* (ν) estiramento; (δ) deformação.

Todos os materiais híbridos apresentaram espectros IV-TF com uma banda larga de forte intensidade na região entre 3500 e 2500 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações O-H. Na região entre 1700 e 1360 cm^{-1} , onde são observadas as bandas para os estiramentos do grupo carboxilato e o anel pirrólico, ocorrem deslocamentos e alargamento nas bandas, quando comparados ao espectro do monômero livre. Os espectros também mostram que nos materiais tratados termicamente, Figura IV.16 (e) e (f), o alargamento das bandas nesta região é maior que para os materiais sem tratamento hidrotérmico. Os estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico são alterados, devido à interação direta destes grupos com a matriz inorgânica lamelar. A banda observada para o monômero em 1284 cm^{-1} , característica do estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$,

continua a ocorrer nos materiais híbridos. Entretanto, nos materiais tratados termicamente, ela aparece como um ombro em 1257 cm^{-1} . A banda na região 1290 cm^{-1} , característica de ligação C–C interanéis, deve aparecer junto à banda em 1284 cm^{-1} , dificultando assim sua identificação. Na região entre 1090 e 840 cm^{-1} , onde são esperados os estiramentos $\nu(\text{=C-H})$ do anel para os materiais híbridos, são observados um grande alargamento e uma sobreposição de bandas, tornando a identificação das mesmas uma tarefa bastante complicada. Para os híbridos, em regiões abaixo de 700 cm^{-1} , aparecem as bandas devido às vibrações metal-oxigênio-metal.

Os espectros RMN de ^{13}C CP-MAS para os Zn-Al-PyP-HDLs com tratamentos hidrotérmico e térmico são mostrados na Figura IV.17. A Tabela IV.8 mostra a representação esquemática da estrutura do ácido PyP com a numeração dos carbonos, a atribuição dos mesmos aos valores dos deslocamentos químicos dos picos de RMN encontrados na literatura e medidos por simulação, além dos valores dos picos de RMN medidos para os materiais híbridos.

Tabela IV.8: Atribuição dos picos de carbonos nas análises de RMN ^{13}C CP-MAS para o ácido PyP e Zn-Al-PyP-HDLs com tratamento hidrotérmico e tratamentos térmicos, valores em ppm.

	Atribuição (Cn)	Ac. PyP Simulação	Ac. PyP Ref. 241	Zn-Al-PyP-HDL Trat. Hidrotérmico	Zn-Al-PyP-HDL Trat. Térm. 120 °C	Zn-Al-PyP-HDL Trat. Térm. 160 °C
C1	C1	177	180	180	180	179
C2	C2	122	120	121	120	120
C3	C3	108	108	108	108	108
C4	C4	48	49	46	46	46
C5	C5	36	34	40	40	39

Existe uma boa concordância entre os valores reais e os da simulação, principalmente nos carbonos C2 e C3, em que os valores foram os mesmos. O sinal da carboxila C1 aparece em 180 ppm, os sinais dos carbonos do “braço” metilênico C4 e C5 aparecem em 46 e 40, respectivamente. Os sinais dos carbonos pirrólicos C2 e C3 aparecem em 121 e 180 ppm. Após os tratamentos térmicos a 120 °C e 160 °C , ocorre um alargamento em todos os picos do espectro, mas não são notadas mudanças significativas nas posições dos carbonos C2 e C3. Se a reação de polimerização tivesse ocorrido durante o tratamento térmico do material híbrido, o

espectro mostraria variação significativa nas posições dos picos relativos aos carbonos pirrólicos, mas esta variação não foi notada, indicando que nestes materiais não ocorre a formação de polímeros de cadeia longa. Por outro lado, os resultados de RPE (discutidos a seguir) mostram que, com os tratamentos térmicos em diversas temperaturas, o sinal característico da formação de polarons aparece, evidenciando ligação entre os monômeros. Assim, nestes materiais, o tratamento térmico deve promover somente a formação de dímeros e/ou oligômeros que não são capazes de causar mudança significativa nos espectros de RMN e IV-TF.

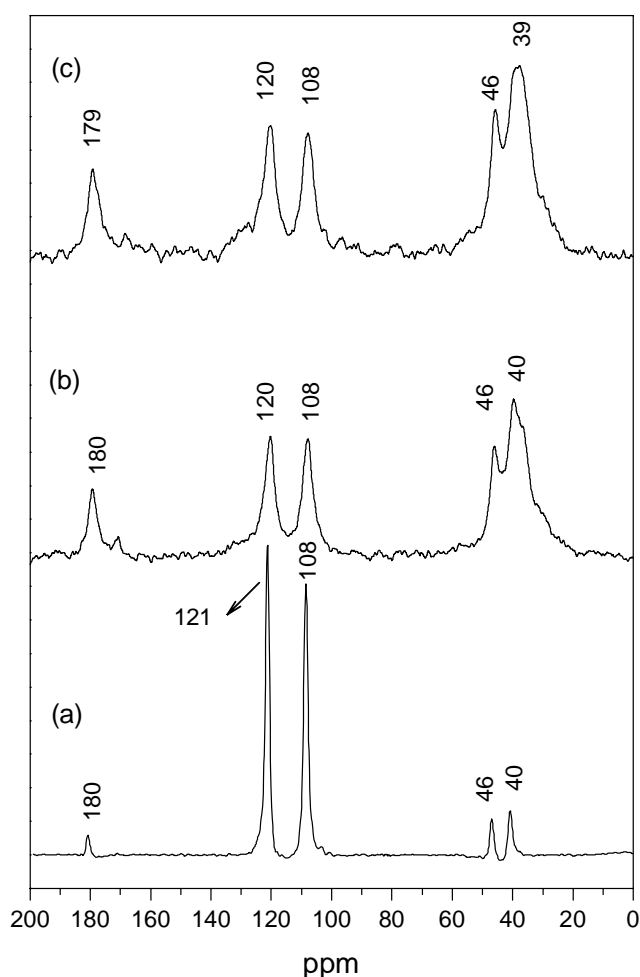


Figura IV.17: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) Zn-Al-PyP-HDL com trat. hidrotérmico, (b) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) Zn-Al-PyP-HDL com trat. térmico $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os espectros de RPE em função da temperatura para o Zn-Al-PyP-HDL são apresentados na Figura IV.18. Os espectros foram realizados após tratamento térmico por um período de 2 horas, com a temperatura variando de ambiente até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura ambiente, o espectro

de RPE apresenta sinais muito fracos, o espectro foi aumentado 16 vezes para que pudesse ser comparado com aqueles em outras temperaturas. São notados sinais típicos de estrutura “superhiperfina” com 6 linhas, e também um sinal característico da formação de polaron com $g=2,004 \pm 0,0004$. Aqui vale a mesma explicação que foi dada na seção anterior para o material híbrido de Zn-Al-PyB-HDL, ou seja, o aparecimento da estrutura com interação “super-hiperfina”, após o tratamento térmico do Zn-Al-PyP-HDL, está ligado à formação de um radical (COO^{\bullet}), que estaria interagindo com os núcleos dos íons Al presentes na matriz inorgânica, e o sinal com $g=2,004$ é característico da formação de polaron.

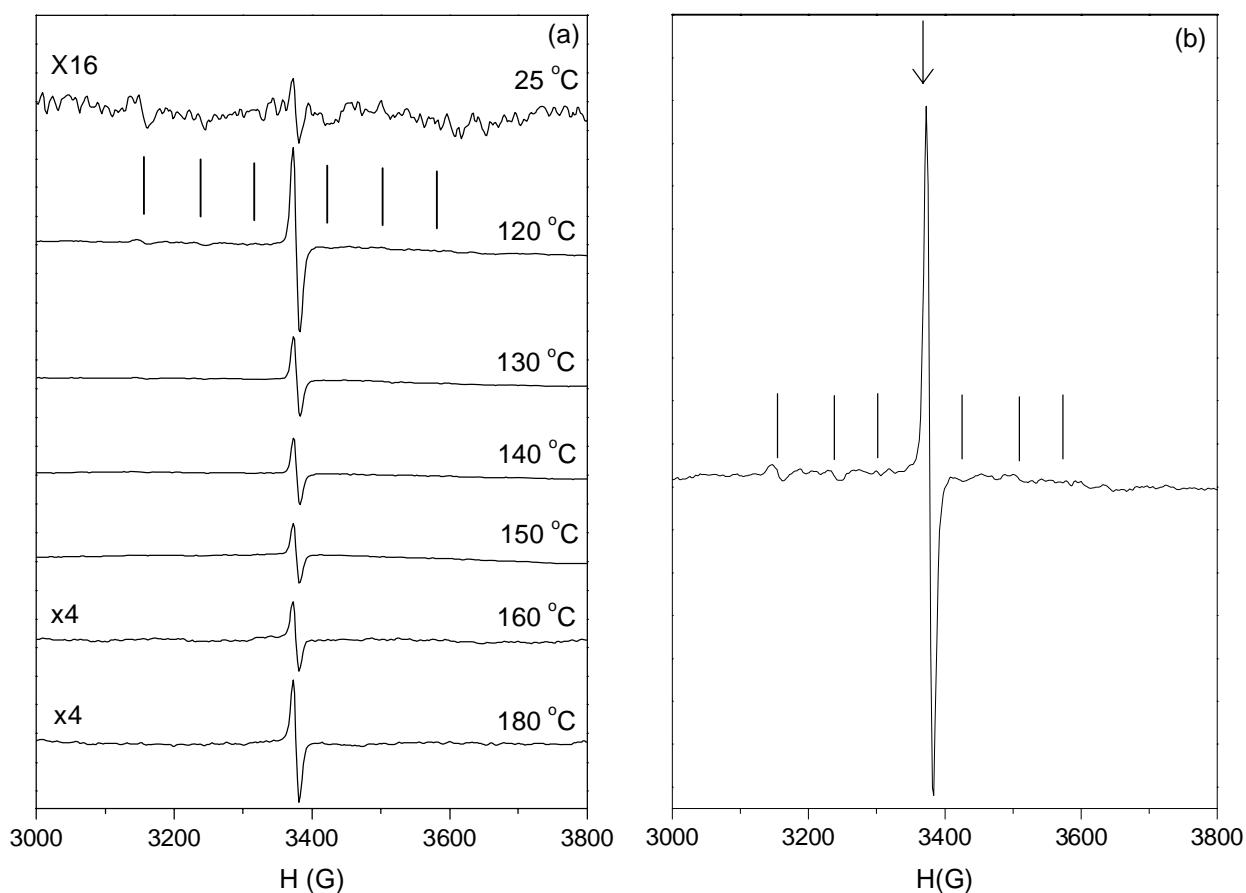


Figura IV.18: Espectros de RPE para Zn-Al-PyP-HDL (a) em função da temperatura, (b) ampliação vertical do espectro para o material com tratamento térmico a 120 °C.

A temperatura ambiente, o sinal da formação de polaron tem praticamente a mesma intensidade que as seis linhas características da estrutura com interação “super-hiperfina”. Evidentemente, a baixa intensidade do sinal com $g=2,004$ mostra que praticamente não existe

conexão entre os monômeros do PyP a temperatura ambiente. Com o tratamento térmico a 120 °C, o sinal atribuído à formação de polaron aumenta intensamente, este estreito sinal permanece com $g=2,004$ e é consequência da ligação entre os monômeros. Uma análise cuidadosa deste espectro revela ainda a existência das seis linhas características da estrutura com interação “super-hiperfina”. Em geral, como foi explicado anteriormente, o surgimento de estruturas com interações “super-hiperfina” é atribuído a interações dos elétrons com os núcleos vizinhos. O aparecimento desta estrutura sugere a formação de um radical (COO^\bullet). Este radical estaria interagindo com os núcleos de alumínio presentes na matriz inorgânica hospedeira. O sinal característico da formação de polaron, com $g=2,004 \pm 0,0004$ aumenta de intensidade com o aumento da temperatura até 150 °C, o que indica um maior número de ligações entre os monômeros. Uma polimerização que forma polímeros de cadeia longa deve induzir à deslocalização dos elétrons livres e pode ser evidenciada por um estreito sinal de RPE, apresentando um perfil Lorentziano, como observado para polímeros conjugados.⁴¹ À partir de 130 °C, o sinal de polaron tem sua intensidade diminuída, o que continua a ocorrer até 180 °C.

As imagens representativas de MEV para os HDLs intercalados com o PyP são apresentadas na Figura IV.19. O material sem tratamento hidrotérmico, Figura IV.19 (a) e (b), apresenta maior número de poros que o material com o tratamento, que apresenta também partículas mais agregadas, com uma uniformidade maior.

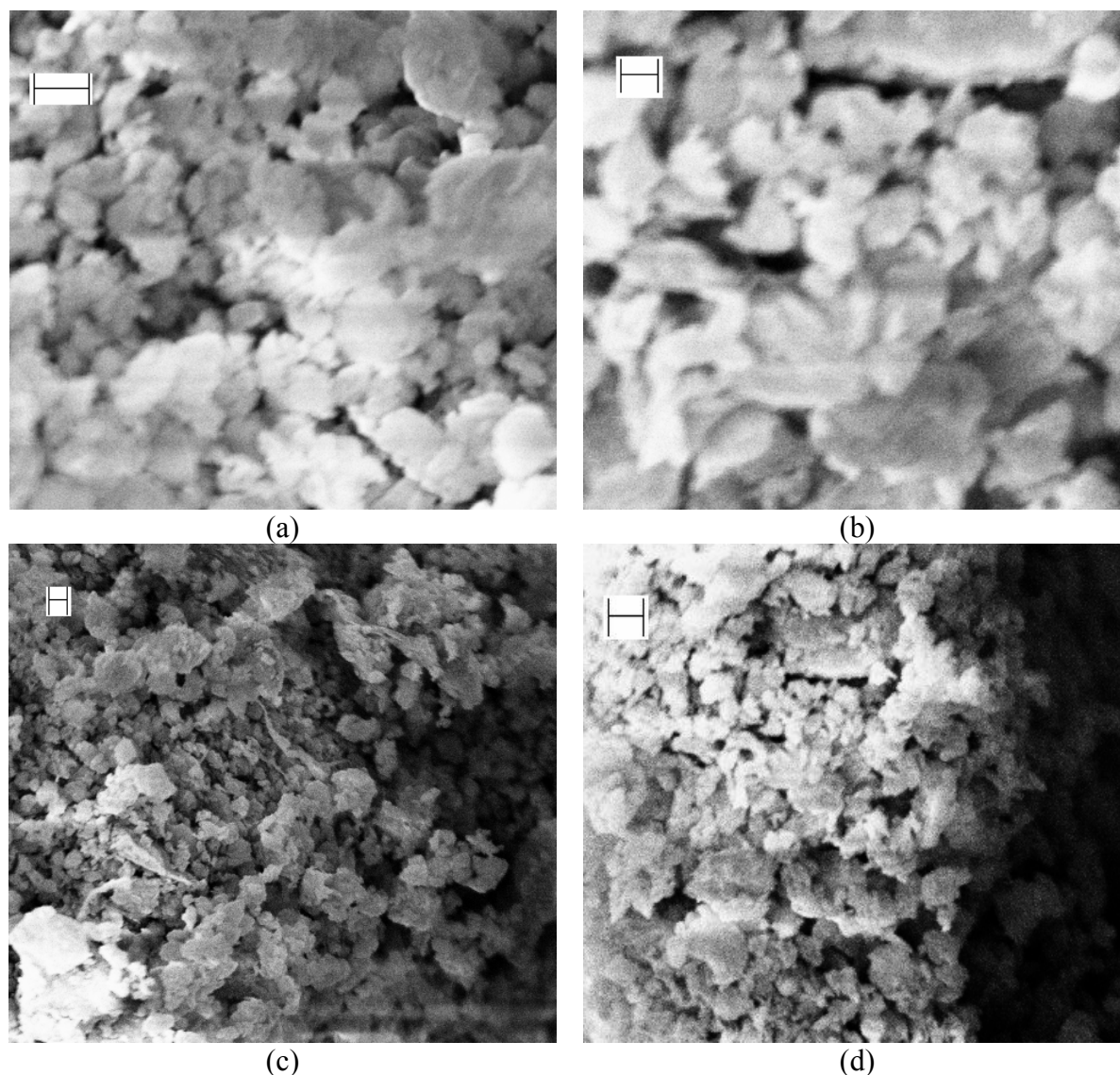


Figura IV.19: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-PyP-HDLs sem tratamento hidrotérmico, (c) e (d) Zn-Al-PyP-HDLs com tratamento hidrotérmico. O valor das barras é de 3 μm .

As imagens representativas de MET para os Zn-Al-PyP-HDLs são apresentadas na Figura IV.20. É possível notar que existe uma grande diferença entre as imagens obtidas para os materiais híbridos derivados com o PyB (seção anterior) e os materiais derivados do PyP. Esta diferença está associada às diferentes formas com que as amostras foram preparadas para a análise. Para os híbridos produzidos com PyB, os materiais foram depositados em uma resina epóxi e, em seguida, cortados e depositados na grade de difração, como descrito na Seção III.3.8. Para os híbridos produzidos com os pirróis alifáticos, o material híbrido foi disperso em etanol e depositado sobre a grade de difração, também descrito na Seção III.3.8. Pelas imagens da Figura IV.20, é possível notar a presença de lamelas, linhas escuras na figura, mas não é possível inferir

uma melhor ou pior seqüência de empilhamento, como foi feito para os materiais híbridos produzidos com PyB.

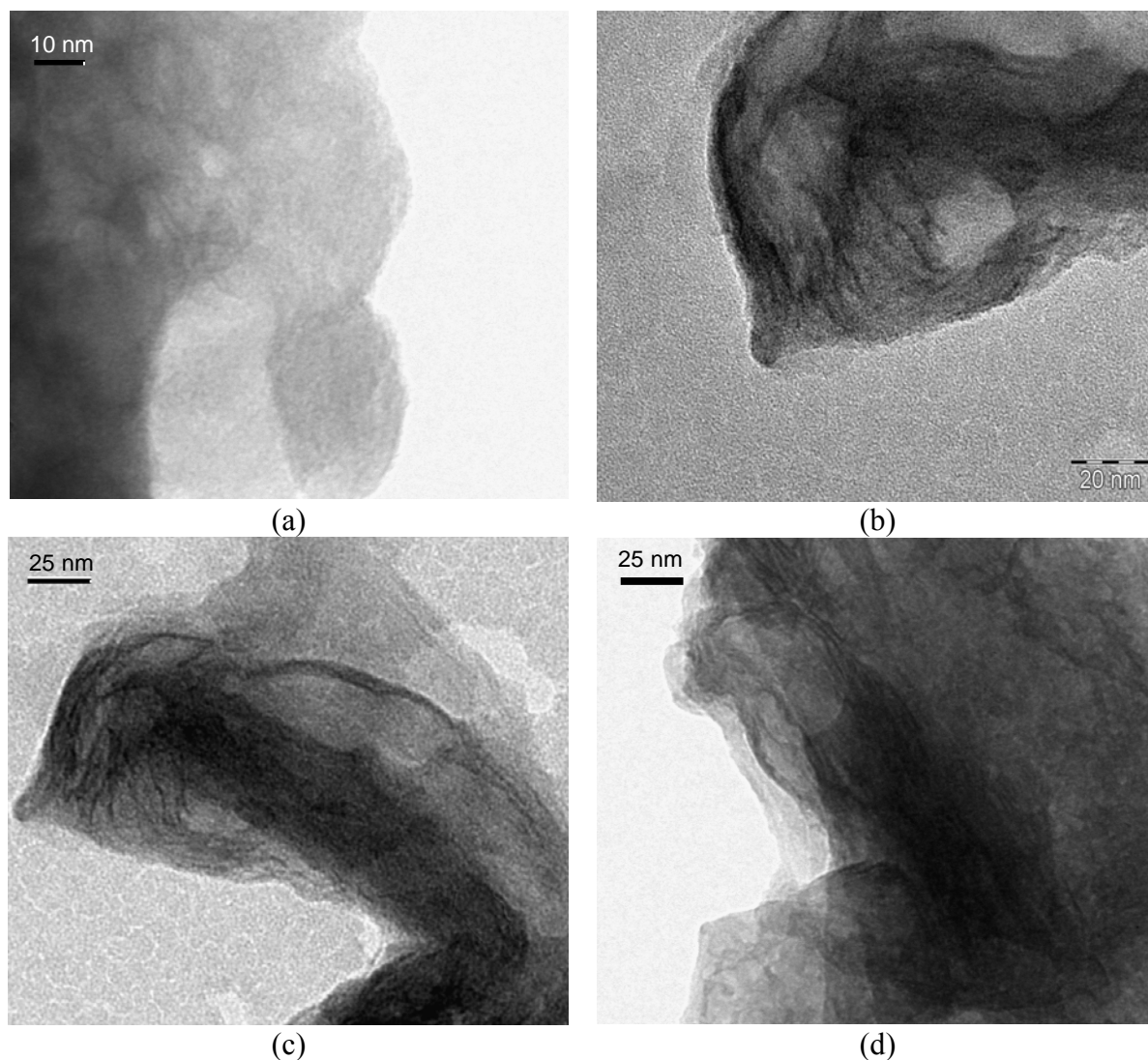


Figura IV.20: Imagens de MET para (a) e (b) Zn-Al-PyP-HDLs sem tratamento hidrotérmico, (c) e (d) Zn-Al-PyP-HDLs com tratamento hidrotérmico.

Com base nos resultados obtidos, foi construído um modelo idealizado para disposição do Poli-PyP entre as lamelas dos HDLs, este modelo está apresentado na Figura IV.21. O modelo foi realizado tomando como base os HDLs submetidos aos tratamentos térmicos de 120 °C a 180 °C, cujos espectros de RPE mostram a formação de polaron.

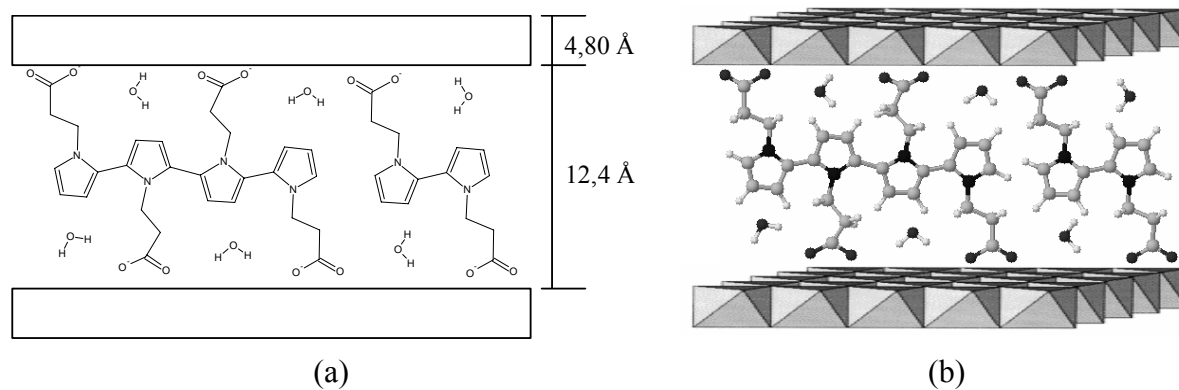


Figura IV.21: Representação esquemática (a) bidimensional e (b) tridimensional do arranjo do Poli-PyP intercalado no HDL. *Em (a) os átomos de hidrogênio no material orgânico não estão representados.

IV.1.3 – HDLs intercalados com ânion 7-Pirrol-1-yl-heptanoato

Os padrões de difração de raios X no pó para o ânion 7-Pirrol-1-yl-heptanoato (PyH) intercalado em HDL de Zn-Al são apresentados na Figura IV.22. Os espaçamentos basais, o tamanho de partícula e a razão entre os cátions são apresentados na Tabela IV.9.

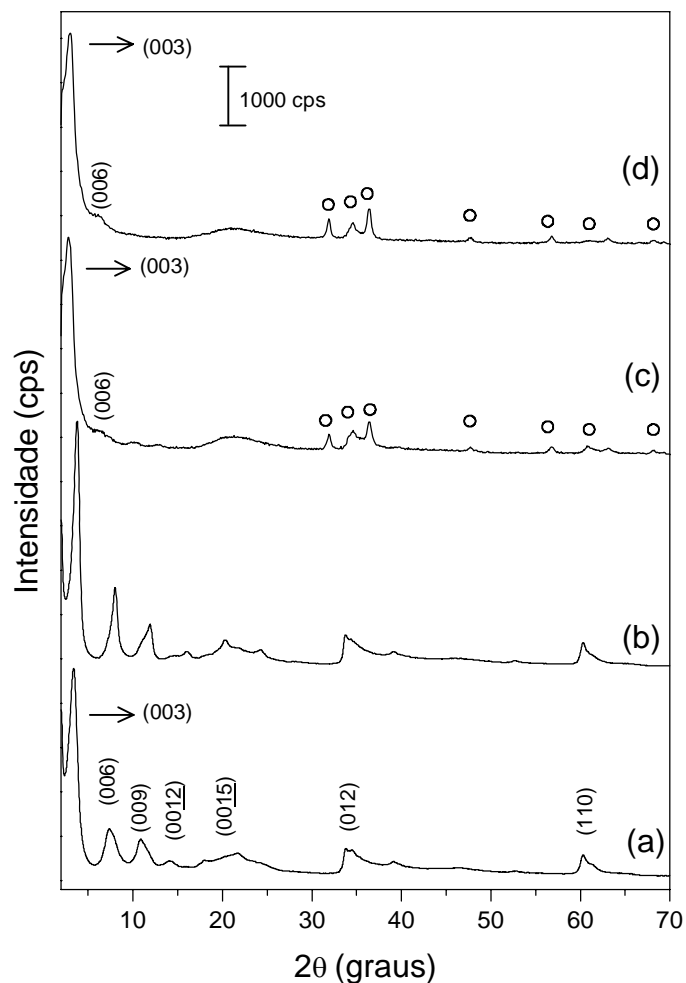


Figura IV.22: DRXP para (a) Zn-Al-PyH-HDL, (b) Zn-Al-PyH-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico 120 °C, (d) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico 160 °C. Fase identificada (o) ZnO.

Assim como ocorre para os outros pirróis N-substituídos estudados, o valor do espaçamento basal encontrado para o ânion PyH intercalado é coincidente com a formação de bicamadas. Os valores de espaçamentos basais encontrados foram de 17,2 Å para o material sem tratamento hidrotérmico e de 24,8 Å para o material tratado hidrotérmicamente. Após o tratamento hidrotérmico, o espaçamento basal aumentou consideravelmente, cerca de 6,4 Å, que

pode ser devido a um rearranjo dos monômeros intercalados. Da mesma maneira que foi explicado anteriormente para os materiais híbridos formados com o PyP (seção anterior), no caso do PyH, a cadeia alifática permite que os monômeros se rearranjem em ângulos diferentes de 90° em relação às lamelas.

Para este híbrido, o tratamento hidrotérmico não provocou mudanças significativas na cristalinidade, já que ambos materiais, sem e com tratamento hidrotérmico, apresentaram pouca diferença de largura a meia altura e na intensidade dos picos basais. Para as amostras tratadas termicamente, os difratogramas mostram uma diminuição nos picos basais, indicando um colapso da estrutura original. O d_{003} , observado para os híbridos tratados termicamente a 120°C e 160°C , foi de 31,1 e 29,4 Å, respectivamente. Além disso, é possível notar a formação de óxido de zinco (ZnO) nos materiais tratados termicamente.⁸³ Este resultado sugere que parte dos cátions divalentes, que não formou a estrutura lamelar no processo de síntese, pode ter formado um hidróxido amorfo, que se transforma no ZnO com aquecimento nestas temperaturas de tratamento térmico.

A razão entre os cátions M(II):M(III) esperada era de 2:1. Entretanto, os valores encontrados por análises de EDX foram de 2,52 e 2,48 para o material híbrido sem e com tratamento hidrotérmico, respectivamente. Ao contrário do que tem ocorrido para os demais HDLs intercalados com pirróis N-substituídos, para o Zn-Al-PyH-HDL, houve uma diminuição no tamanho do cristalito após o tratamento hidrotérmico, Tabela IV.9. O aumento do tamanho de partícula somente foi observado para os híbridos que apresentaram uma melhoria significativa em sua organização estrutural após tratamento hidrotérmico.

Tabela IV.9: Espaçamento basal, tamanhos de partícula e a razão entre os cátions para os HDLs contendo ânion pirroheptanoato.

Amostra	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$t/\text{Å}$	M(II):M(III)	
Zn-Al-PyH-HDL	co-precipitação	18,4	226	2,52
	trat. hidrotérmico	24,8	127	2,48
	trat. térmico 120°C	31,1	---	---
	trat. térmico 160°C	29,4	---	---

*calculados a partir da média aritmética dos picos basais (006) e (009).

A Figura IV.23 mostra as curvas de ATG para o ácido PyH, para o Poli-7-Pirrol-1-yl-heptanoato (Poli-PyH) e para os HDLs de Zn e Al intercalados com o ânion PyH.

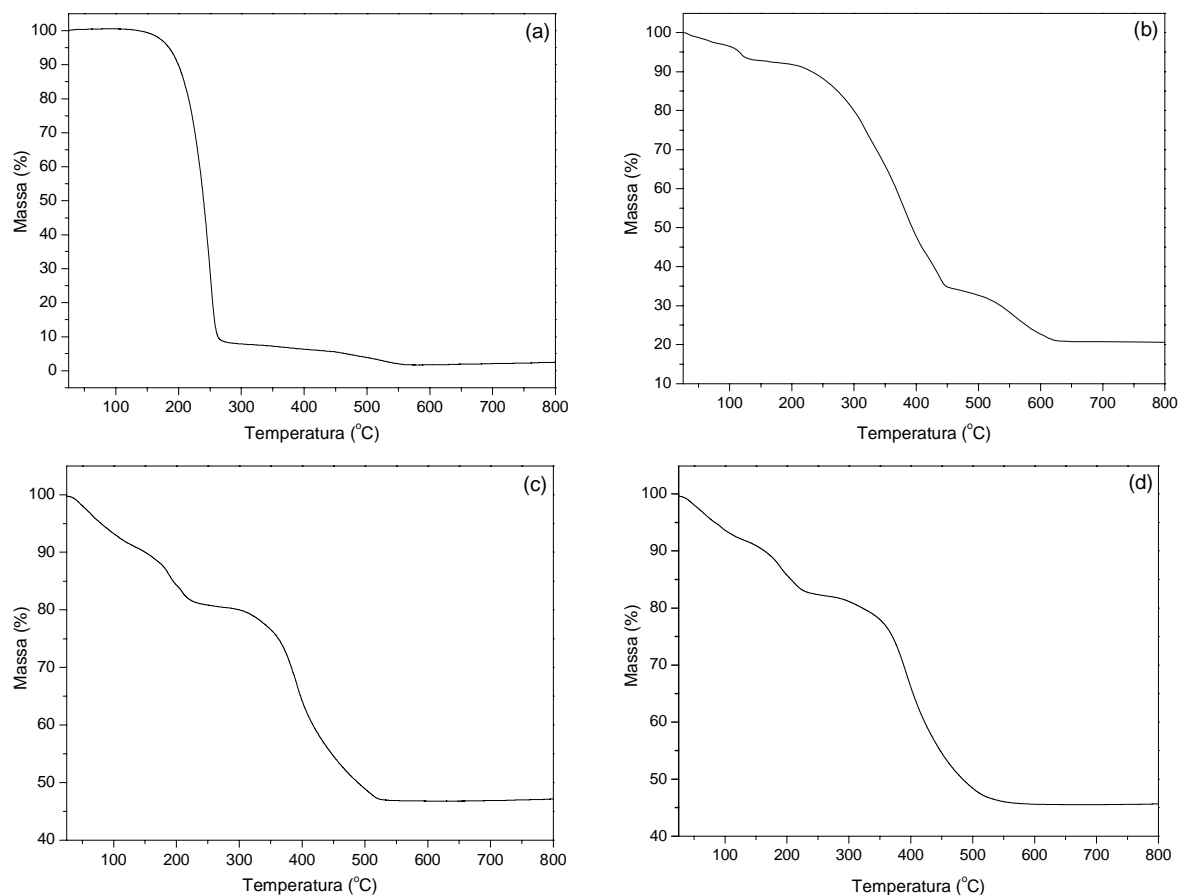


Figura IV.23: Curvas de ATG para o (a) ácido PyH, (b) Poli-PyH, (c) Zn-Al-PyH-HDL, (d) Zn-Al-PyH-HDL com trat. hidrotérmico.

A curva de ATG para o ácido PyH mostra que ele é decomposto em duas etapas, a primeira etapa de 125 °C até 275 °C, com a perda de 91,6% da massa, e a segunda etapa de 275 °C até 558 °C, com a perda do restante da massa. Para o Poli-PyH, a curva de ATG mostra que a decomposição térmica ocorre em três etapas. A primeira, que é devido à perda de água, ocorre da temperatura ambiente até 144 °C, com perda de massa de 7,1%. A segunda etapa ocorre de 144 °C até 456 °C, com perda de massa de 58,5%. A terceira etapa vai de 456 °C até 635 °C, com perda de massa de 34,4%. Para os materiais híbridos formados com o PyH, o perfil das curvas de ATG mostra três etapas de decomposição térmica, que, como já descrito para os materiais híbridos formados com o PyP, são referentes à: primeira etapa, eliminação da água adsorvida;

segunda etapa, eliminação da água interlamelar e início da desidroxilação; terceira etapa, final da desidroxilação das lamelas, decomposição do composto orgânico; quarta etapa, final da decomposição do composto orgânico e a formação dos óxidos mistos. Além dos processos de perda de água e desidroxilação, é importante lembrar que os difratogramas para este HDL tratado termicamente a 120 °C e a 160 °C, mostram a formação de ZnO. As temperaturas de cada etapa de decomposição térmica e os valores de perdas de massa para os materiais híbridos são apresentados na Tabela IV.10.

Tabela IV.10: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido PyH.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
Zn-Al-PyH-HDL	25-130	8,77	130-237	9,94	237-533	34,4
Zn-Al-PyH-HDL T.H.*	25-126	7,90	126-232	9,40	232-574	36,9

* T.H. = tratamento hidrotérmico

Os resultados de IV-TF para os híbridos formados com a intercalação do ânion PyH foram comparados com aqueles para o monômero Na-PyH e para o polímero Poli-PyH. Os espectros são apresentados na Figura IV.24. Para o Na-PyH, a banda em 2931 cm⁻¹ ocorre devido ao estiramento simétrico no plano $\nu(\text{C-H})$. As bandas em 1708 e 1401 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico, e as bandas em 1639 e 1445 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel pirrólico. A banda na região de 1260 cm⁻¹ ocorre devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$.^{229,230} As bandas em 1196 e 1063 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento $\nu(=\text{C}-\text{H})$. A banda em 936 cm⁻¹ está relacionada com o modo de respiração do anel. As bandas em 797 e 606 cm⁻¹ são atribuídas às deformações $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano, dos átomos de hidrogênio ligados ao anel pirrólico. A banda na região de 733 cm⁻¹ é atribuída à deformação $\delta(=\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel. A Tabela IV.11 apresenta os grupos funcionais do Na-PyB com suas principais bandas e respectivas regiões observadas no espectro de IV-TF.

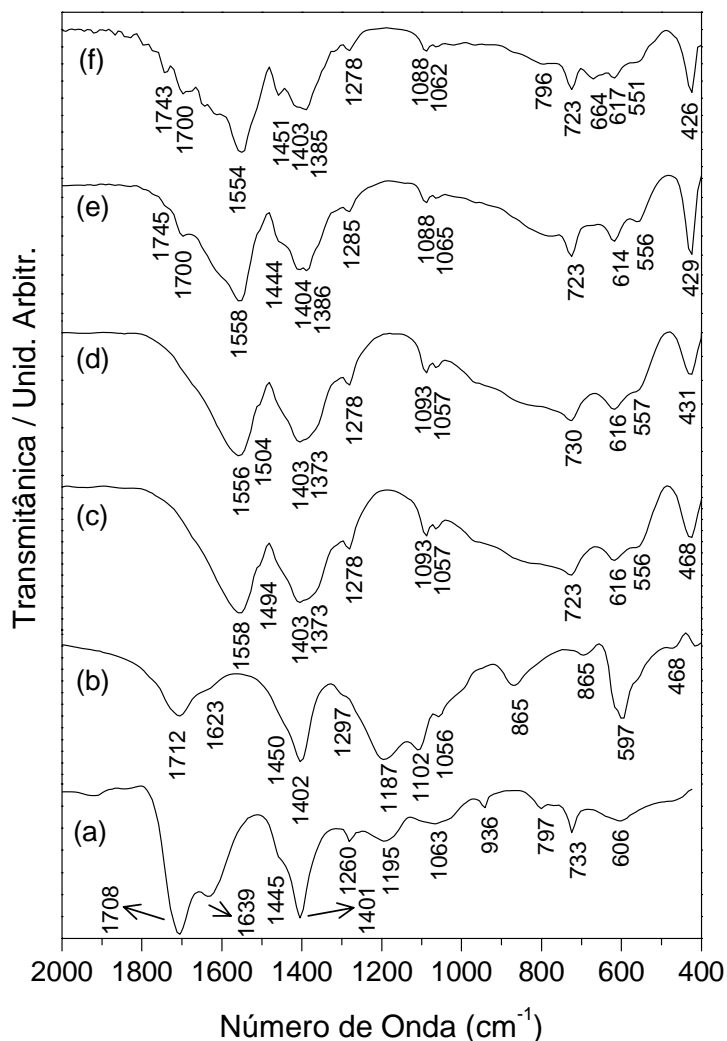


Figura IV.24: Espectros de IV-TF para (a) Na-PyH, (b) Poli-PyH, (c) Zn-Al-PyH-HDL, (d) Zn-Al-PyH-HDL após trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-PyH-HDL após trat. térmico 120 °C, (f) Zn-Al-PyH-HDL após trat. térmico 160 °C.

Para o Poli-PyH, o espectro de IV-TF apresenta duas bandas em 1712 e 1402 cm^{-1} que são atribuídas aos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico. Em relação ao monômero PyH, estas bandas apresentam mudanças de intensidade, largura e posição. A banda que é observada no monômero em 1260 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$, também sofre deslocamento. Na região próxima de 1290 cm^{-1} , onde é previsto o aparecimento da banda devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$ interanéis, ocorre uma banda em 1297 cm^{-1} . Na região ente 1200 e 900 cm^{-1} , onde são esperadas as bandas relativas às deformações $\nu(=\text{C}-\text{H})$ do anel pirrólico no plano, ocorre grande sobreposição e alargamento das bandas, podendo ser identificadas as bandas em 1187, 1102 e 1056 cm^{-1} . A banda de média intensidade em 865 cm^{-1} , provavelmente ocorre devido às

deformações $\delta(=C-H)$ fora do plano do anel pirrólico. Na região entre 700 e 500 cm^{-1} , onde são esperadas as deformações $\delta(C-H)$ do anel, surge uma banda de forte intensidade em 597 cm^{-1} . A banda em 457 cm^{-1} ocorre devido à deformação $\nu(C-H)$ do anel pirrólico.

Para os híbridos, na região entre 1700 e 1360 cm^{-1} , onde são observadas as bandas para os estiramentos do grupo carboxilato e o anel pirrólico, ocorrem deslocamentos e alargamento nas bandas. A interação direta dos grupos carboxilato do composto orgânico com a matriz inorgânica lamelar provoca mudanças nas bandas relacionadas com estes grupos. As bandas, devido aos estiramentos $\nu(-COO^-)$ simétrico e anti-simétrico, são observadas em 1712 e 1402 cm^{-1} . A banda observada para o monômero em 1260 cm^{-1} , característica do estiramento $\nu(C-N)$, surge nos materiais híbridos em 1278 cm^{-1} . A análise da banda na região próxima de 1290 cm^{-1} , onde é previsto o aparecimento da banda para o estiramento $\nu(C-C)$ interanéis, fica comprometida pelo aparecimento da banda em 1278 cm^{-1} , e o alargamento de outras bandas que se encontram nesta mesma região espectral. Na região entre 1090 e 840 cm^{-1} , onde são esperados os estiramentos $\nu(=C-H)$ do anel, para os materiais híbridos, mais uma vez é observado um grande alargamento e sobreposição de bandas. Em regiões abaixo de 700 cm^{-1} , encontram-se as bandas devido às vibrações metal-oxigênio-metal.

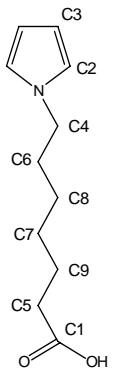
Tabela IV.11: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-PyH*.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
2931	$\nu(C-H)$ simétrico
1708	$\nu(-COO^-)$ simétrico
1401	$\nu(-COO^-)$ anti-simétrico
1639	$\nu(C=C)$, $\nu(C-C)$ do anel
1445	
1260	$\nu(C-N)$
1196	$\nu(=C-H)$ do anel
1063	
936	modo de respiração do anel
797	$\delta(C-H)$ do anel
733	$\delta(=C-H)$ do anel
606	$\delta(C-H)$ do anel

* (ν) estiramento; (δ) deformação.

Os espectros RMN de ^{13}C CP-MAS para os Zn-Al-PyH-HDLs com tratamentos hidrotérmico e térmico são mostrados na Figura IV.25. A Tabela IV.12 mostra a representação esquemática do ácido PyH com a numeração dos carbonos na estrutura, valores dos picos de RMN encontrados na literatura e medidos experimentalmente e por simulação, além dos valores dos picos de RMN, medidos para os materiais híbridos.

Tabela IV.12: Atribuição dos picos de carbonos nas análises de RMN ^{13}C CP-MAS para o ácido PyH e Zn-Al-PyH-HDLs com tratamento hidrotérmico e tratamentos térmicos, valores em ppm.

Notação	Carbono (Cn)	Ac. PyH Simulação	Ac. PyH Ref. 241	Ac. PyH CP-MAS	Zn-Al-PyH-HDL	Zn-Al-PyH-HDL T. H.*	Zn-Al-PyH-HDL T. T.* 120 °C	Zn-Al-PyH-HDL T. T.* 160 °C
	C1	170	180	182	182	182	182	181
	C2	122	120	121	121	120	120	120
	C3	108	108	108	108	108	108	108
	C4	49	49	51	50	50	48	49
	C5	31	34	35	39	35	37	37
	C6	29	31	34	33	32	31	--
	C7	28	28	30	30	30	30	--
	C8	27	26	29	26	27	28	--
	C9	24	24	26	26	27	26	26

*T.H. = tratamento hidrotérmico, T.T. = tratamento térmico

Como pode ser observado, os valores obtidos da simulação do espectro do ácido PyH foram bastante próximos dos valores encontrados na literatura e medidos experimentalmente. Os valores foram arredondados aos seus respectivos números inteiros, o que não invalida a análise do espectro real de ^{13}C RMN. Os valores para o ácido PyH também são bastante semelhantes aos valores encontrados para os materiais híbridos. O sinal da carboxila C1 ocorre a 182 ppm e se mantém constante nos materiais híbridos, mesmo após os tratamentos térmicos. Os carbonos pirrólicos C2 (C_α) e C3 (C_β), onde a polimerização deve ocorrer, surgem no PyH em 121 ppm e 108 ppm e se mantêm praticamente inalterados nos materiais híbridos. Os demais sinais dos carbonos do “braço” metilênico para o híbrido sem tratamento foram assim atribuídos : C4 = 50; C5 = 39; C6 = 33; C7 = 30; C8 = 26, C9 = 26 (valores em ppm). O pico em 26 ppm é largo e provavelmente está sobrepondo dois sinais, do carbono C8 e C9. Com os tratamentos térmicos é

possível notar um alargamento nos picos. Os resultados de RMN para os híbridos mostram que os carbonos pirrólicos e o carboxilato praticamente não foram afetados com os tratamentos térmicos, o que indica que a estrutura geral do ânion orgânico foi praticamente mantida intacta. Por outro lado, os resultados de RPE (discutidos a seguir) mostram que, após os tratamentos térmicos, é possível notar a presença de um sinal característico da formação de polarons, indicando que há alguma conectividade entre os monômeros.

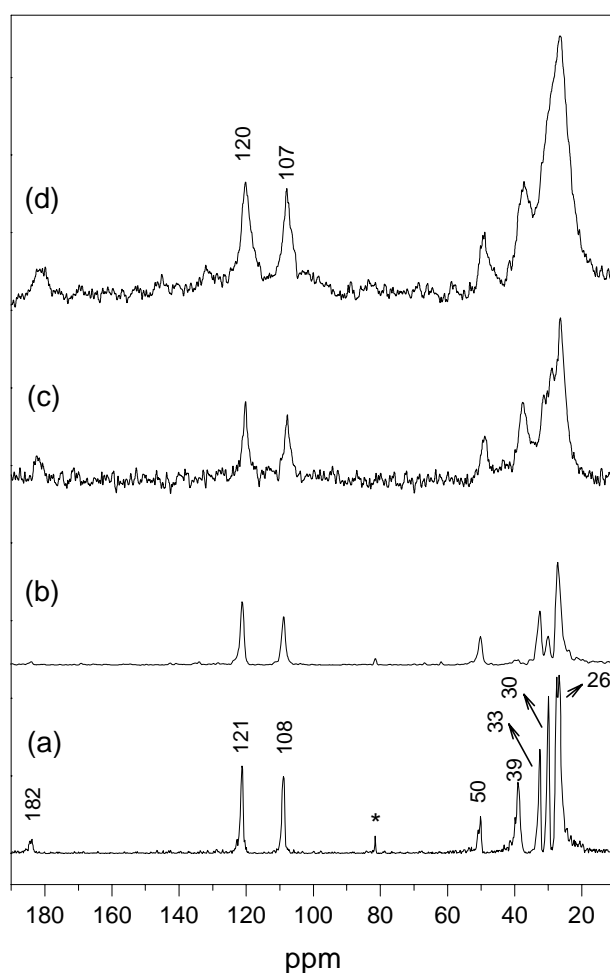


Figura IV.25: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) Zn-Al-PyH-HDL, (b) Zn-Al-PyH-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) Zn-Al-PyH-HDL com trat. térmico $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. * *pico não identificado*

Os espectros de RPE em função da temperatura para Zn-Al-PyH-HDL tratado hidrotermicamente, são apresentados na Figura IV.26. Os espectros foram realizados após tratamento térmico por um período de 2 horas, com a temperatura variando de ambiente até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. São observados os sinais típicos de estrutura “superhiperfina” com 6 linhas, e também um sinal característico da formação de polaron com $g=2,005 \pm 0,0004$. Levando em

consideração os resultados de RPE obtidos e já discutidos para os híbridos formados com o PyB e o PyP, o aparecimento da estrutura com interação “super-hiperfina” está ligado à formação de um radical (COO^\bullet) que interage com os núcleos dos átomos Al da matriz inorgânica, já o sinal com $g=2,005 \pm 0,0004$ é característico da formação de polaron. A temperatura ambiente, o sinal da formação do polaron é extremamente fraco (note que o sinal foi multiplicado 16 vezes), indicando que a conectividade entre os monômeros é bastante fraca. À medida que são aplicados os tratamentos térmicos a 120°C e 130°C , o sinal do polaron aumenta de intensidade, o que mostra que ocorreu um maior número de ligações entre os monômeros. Após 160°C , o espectro mostra um dubleto de mesma largura ($\Delta H_{pp} = 6,19\text{ G}$) e amplitude, que indica uma mudança no ambiente dos elétrons livres. A origem deste dubleto está provavelmente relacionada com a formação do ZnO após os tratamentos térmicos, como mostrou os resultados de raios X, já que dois ambientes diferentes são criados para os elétrons livres, o do HDL e do ZnO.

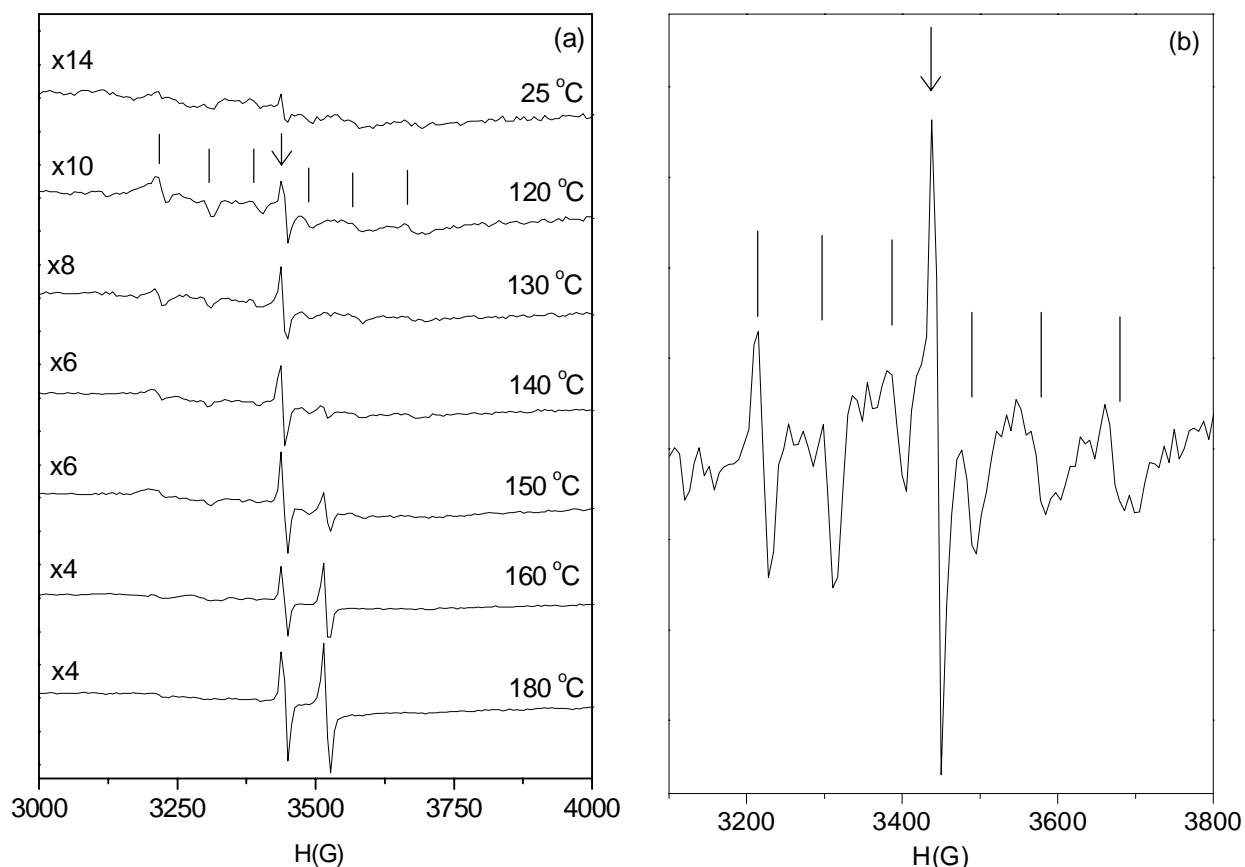


Figura IV.26: Espectros de RPE para Zn-Al-PyH-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material com tratamento térmico a 120°C .

Este resultado é consistente com os dados de RMN realizados e reforça a hipótese de que a conectividade entre os pirróis com substituintes alifáticos (PyP e PyH) não ocorre espontaneamente, como foi verificado para os monômeros de PyB intercalados.

As micrografias obtidas por MEV para os Zn-Al-PyH-HDLs preparados são apresentadas na Figura IV.27. Nota-se que o material que não foi submetido ao tratamento hidrotérmico, apresenta um grande número de poros com um grande número de cristalitos de diversas formas.

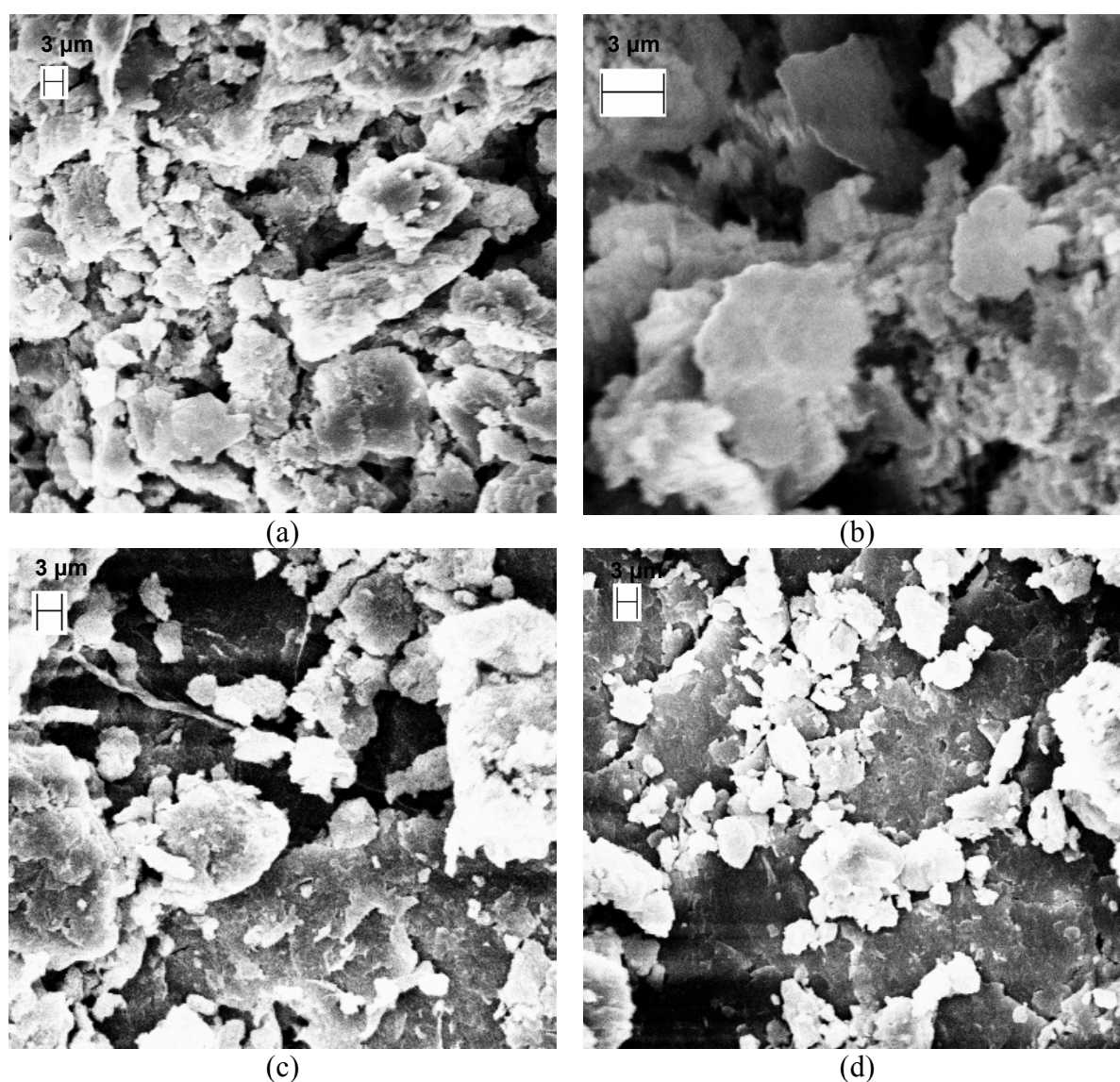


Figura IV.27: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-PyH-HDLs sem tratamento hidrotérmico, (c) e (d) Zn-Al-PyH-HDLs com tratamento hidrotérmico.

Para o HDL submetido ao tratamento hidrotérmico, nota-se que na parte “inferior” da imagem existem placas compactas com um pequeno número de agregados dispersos menores.

Estas imagens são muito diferentes daquelas obtidas para os PyB intercalados, possivelmente devido ao processo de polimerização dos mesmos.

As micrografias representativas de MET para os materiais híbridos derivados do PyH são apresentadas na Figura IV.28. Por estas imagens é possível verificar somente a formação das lamelas (as linhas escuras), mas não é possível identificar uma maior ou menor organização estrutural dos materiais, como foi realizado para os materiais híbridos produzidos com o PyB.

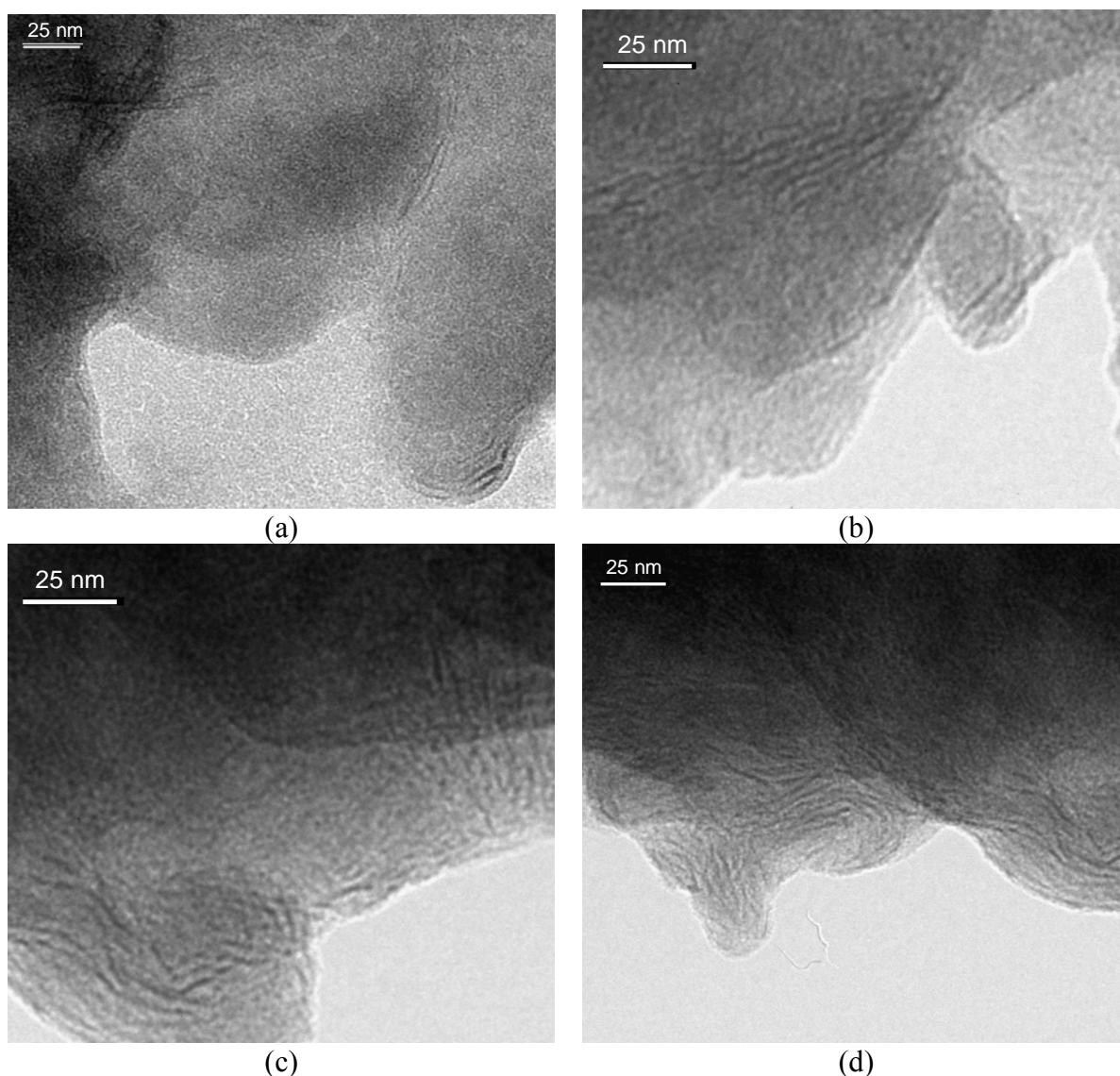


Figura IV.28: Imagens de MET para (a) e (b) Zn-Al-PyH-HDLs, (c) e (d) Zn-Al-PyH-HDLs com trat. hidrotérmico.

A representação esquemática do HDL intercalado com o ânion Poli-PyH é mostrada na Figura I.V.29. Esta representação é válida para os materiais submetidos aos tratamentos térmicos

de 120 °C a 140 °C, cujos espectros de RPE evidenciam a formação de polaron.

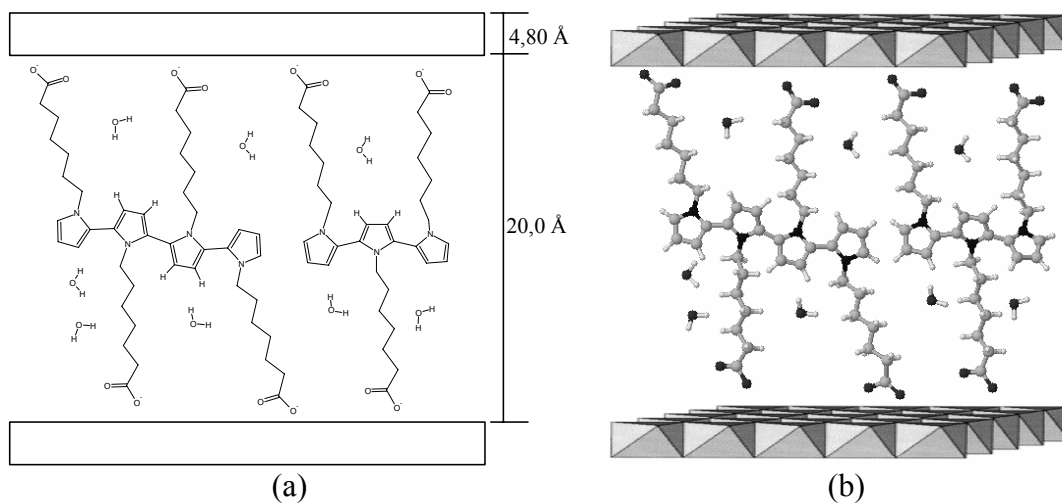


Figura IV.29: Representação esquemática (a) bidimensional e (b) tridimensional do arranjo do PyH intercalado no HDL. *Em (a) os átomos de hidrogênio no material orgânico não estão representados.

IV.1.4 – Influência do Grupo Substituinte Presente no Pirrol na Formação dos Materiais Híbridos.

Com base nos resultados obtidos para os HDLs derivados dos pirróis N-substituídos, é possível inferir que a natureza do grupo substituinte (benzoato, propanoato ou heptanoato) influencia na organização estrutural e no processo de polimerização dos materiais híbridos produzidos. Quanto à organização estrutural, levando em consideração os materiais híbridos com tratamento hidrotérmico, os HDLs produzidos com o PyB são menos cristalinos (analisados por DRXP) que os materiais híbridos produzidos com os pirróis que possuem grupo substituinte alifático, como é o caso do PyP e do PyH. Além disso, a cristalinidade dos materiais aumentou com o aumento da cadeia alifática no grupo espaçador (propanoato e heptanoato), o que pode ser atribuído ao aumento da interação entre as caudas hidrofóbicas, produzindo uma maior auto-organização. Pode-se fazer aqui uma analogia com os resultados encontrados para a intercalação de ânions dodecilbenzenosulfonato e octilbenzenosulfonato em HDLs⁸³. O arranjo entre os tensoativos ocorre de modo a formar uma monocamada apolar na região interlamelar, pela maximização das interações hidrofóbicas, que é causada pelo aumento no tamanho da cadeia carbônica dos tensoativos, proporcionando uma auto-organização das moléculas dos tensoativos intercalados e, conseqüentemente, um aumento na cristalinidade dos HDLs. Assim, o mesmo efeito estaria ocorrendo para o PyP e PyH, que formam no domínio interlamelar dos HDLs, uma camada hidrofóbica com as cadeias alifáticas. Como a cadeia alifática no PyH é maior do que a do PyP, é esperada uma melhor organização estrutural do HDL, intercalado com o monômero de cadeia mais longa.

Quanto ao efeito do grupo substituinte no processo de polimerização, ao contrário do que foi observado para os HDLs derivados do PyB, em que os resultados de RMN e RPE indicaram a formação espontânea de polímeros e/ou oligômeros durante o processo de co-precipitação, os HDLs derivados do PyP e do PyH não mostram a mesma tendência. Os resultados para os pirróis com grupos alifáticos sugerem que estes monômeros permanecem intactos (sem alteração) após

sua intercalação nos HDLs. A partir das análises dos espectros de RMN ^{13}C CP-MAS para os HDLs de PyP e PyH, foi verificado que os deslocamentos químicos dos carbonos das cadeias alquílicas e da parte aromática nas moléculas destes compostos orgânicos sofreram pouca alteração após a intercalação dos mesmos. Nos HDLs preparados com pirróis alifáticos, foi preciso a aplicação de um tratamento térmico com atmosfera oxidante para a formação de polímeros e/ou oligômeros. Os resultados de DRXP mostraram que, para o Zn-Al-PyH-HDL, o tratamento térmico a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ provocou o colapso da estrutura lamelar e a formação de ZnO. Do comportamento encontrado para os híbridos derivados dos pirróis substituídos, concluiu-se que os efeitos indutivos dos dois tipos de substituintes (alifático *versus* aromático) são diferentes. No caso dos alifáticos, somente a indução eletrônica +I proporcionada pelo grupo metileno em posição “alfa” em relação ao nitrogênio é que é importante, com o restante da cadeia carbônica efetivamente bloqueando quaisquer efeitos do grupo $-\text{COOH}$ sobre o anel pirrólico. Ao contrário, no caso do grupo substituinte ser aromático, PyB, os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio são coplanares, o que possibilita um efeito $-I$ do benzoato, diretamente sobre a densidade eletrônica das duplas ligações do anel pirrólico. Tal efeito é o de diminuir a energia dos orbitais π^* do anel, o que enfraquece consideravelmente a aromaticidade, propiciando assim “ataques” às suas ligações C-H, o que facilitaria as polimerizações durante a co-precipitação.

No caso do Zn-Al-PyB-HDL, em que os resultados evidenciaram a polimerização espontânea durante a co-precipitação dos materiais híbridos, o mecanismo de polimerização não é claro, pois a matriz inorgânica hospedeira não apresenta um centro metálico oxidável, como, por exemplo, o Fe(II), que é responsável pela redução do monômero. Além da influência do grupo substituinte, como foi explicado anteriormente, outros fatores devem ser levados em consideração no processo de polimerização espontânea. Vaysse et. al. apresentaram resultados semelhantes para HDLs de Ni-Co e Ni-Mn intercalados com acrilato, em que os materiais híbridos também apresentaram polimerização espontânea.²³⁸ Estes pesquisadores sugerem que a

polimerização ocorra por um mecanismo de formação de radical livre, envolvendo uma etapa inicial redox na qual, pequenas quantidades de ânions acrilato poderiam ser oxidadas durante a reação de intercalação, levando a formação de um íon carbânion radicalar.

IV.2 – Materiais Híbridos Preparados com Tiofenos Substituídos

Nesta parte do trabalho, serão apresentados os resultados da síntese e da caracterização de materiais híbridos produzidos com HDLs de Zn-Al e Zn-Cr intercalados com ânions de derivados de tiofenos mono-substituídos com grupos carboxilatos nas posições 2 e 3 do anel heterocíclico.

IV.2.1 – HDLs intercalados com ânion Tiofeno-2-carboxilato

O ânion tiofeno-2-carboxilato (2-TFC) foi intercalado em HDLs de Zn-Al e de Zn-Cr. A Figura IV.30 mostra os padrões de difração de raios X para os materiais híbridos de HDLs com o ânion 2-TFC.

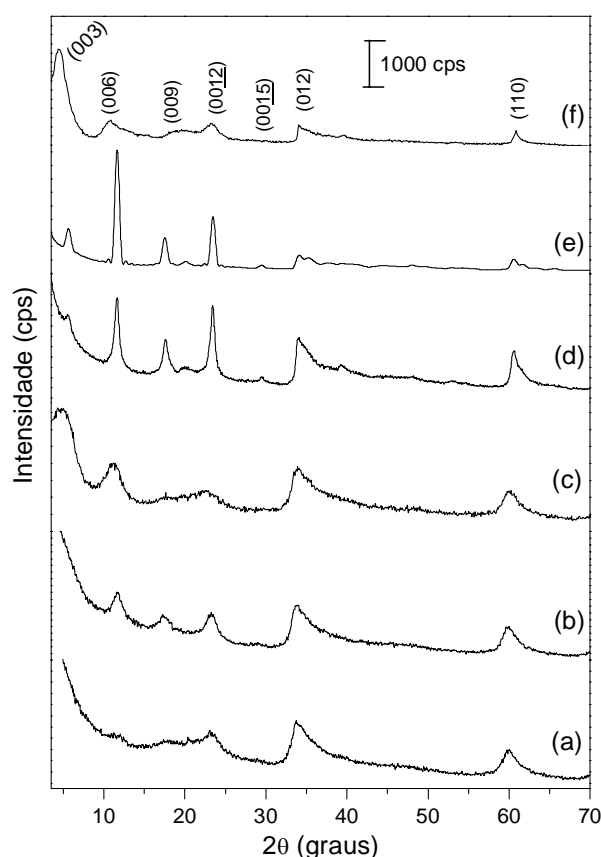


Figura IV.30: DRXP para (a) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL, (e) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (f) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C.

Para os materiais híbridos com HDLs de Zn-Cr, a baixa intensidade dos picos basais nos difratogramas indica a formação de compostos com baixa organização estrutural. O tratamento

hidrotérmico não provocou grandes alterações na organização estrutural destes materiais. Os valores de espaçamento basal encontrado para os HDLs de Zn-Cr e Zn-Al, sem e com tratamento hidrotérmico, foram próximos de 15,0 Å, que após descontado o valor da espessura da lamela da brucita (4,8 Å) chega-se a um espaçamento interlamelar próximo de 10,2 Å. Simulações computacionais mostram que este valor é compatível com a formação de bicamadas de ânions 2-TFC entre as lamelas. Nos padrões de difração de raios X para os híbridos com HDLs de Zn-Al, pode-se notar que os picos basais (006) e (0012) são mais intensos que os outros. Este resultado pode indicar uma orientação preferencial das lamelas, ou ainda, como estes picos basais têm valores muito próximos dos picos basais (003) e (006) de ânions nitrato ($d=7,6$ Å) ou carbonato ($d=7,8$ Å) intercalados, uma contaminação do material com ânions carbonato do ar e/ou ânions nitrato dos reagentes da síntese não deve ser descartada. Após o tratamento térmico a 160 °C, os difratogramas mostram picos basais largos e de baixa intensidade. O tratamento térmico provocou um aumento no espaçamento basal, para o caso do HDL de Zn-Cr o espaçamento basal foi para 16,3 Å, enquanto que para o Zn-Al o espaçamento basal foi para 16,6 Å. Este aumento no espaçamento basal indica um rearranjo dos ânions interlamelares. É possível notar também nos difratogramas que o pico basal (003) para os materiais tratados termicamente é mais intenso em relação aos materiais sem e com tratamento hidrotérmico, o que indica uma melhor organização estrutural nestes materiais. Valores de espaçamento basal, tamanho médio de partículas e a razão entre os cátions M(II):M(III), para os materiais híbridos produzidos com o 2-TFC são apresentados na Tabela IV.13.

Tabela IV.13: Espaçamento basal, tamanhos de partícula e a razão entre os cátions para os HDLs contendo o ânion 2-TFC.

Amostra		$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$t/\text{Å}$	M(II):M(III)
Zn-Cr-2-TFC-HDLs	co-precipitação	15,2	---	1,97
	trat. hidrotérmico	15,3	105*	1,96
	trat. térmico 160 °C	16,3	152**	---
Zn-Al-2-TFC-HDLs	co-precipitação	15,3	270*	1,91
	trat. hidrotérmico	15,2	767*	1,91
	trat. térmico 160 °C	16,6	---	---

*calculados a partir da média aritmética dos picos basais (006) e (009), **calculado a partir do pico basal (006).

As curvas de ATG, para o ácido 2-TFC, Poli-2-TFC e para os materiais híbridos sintetizados a partir deste ácido, são apresentadas na Figura IV.31.

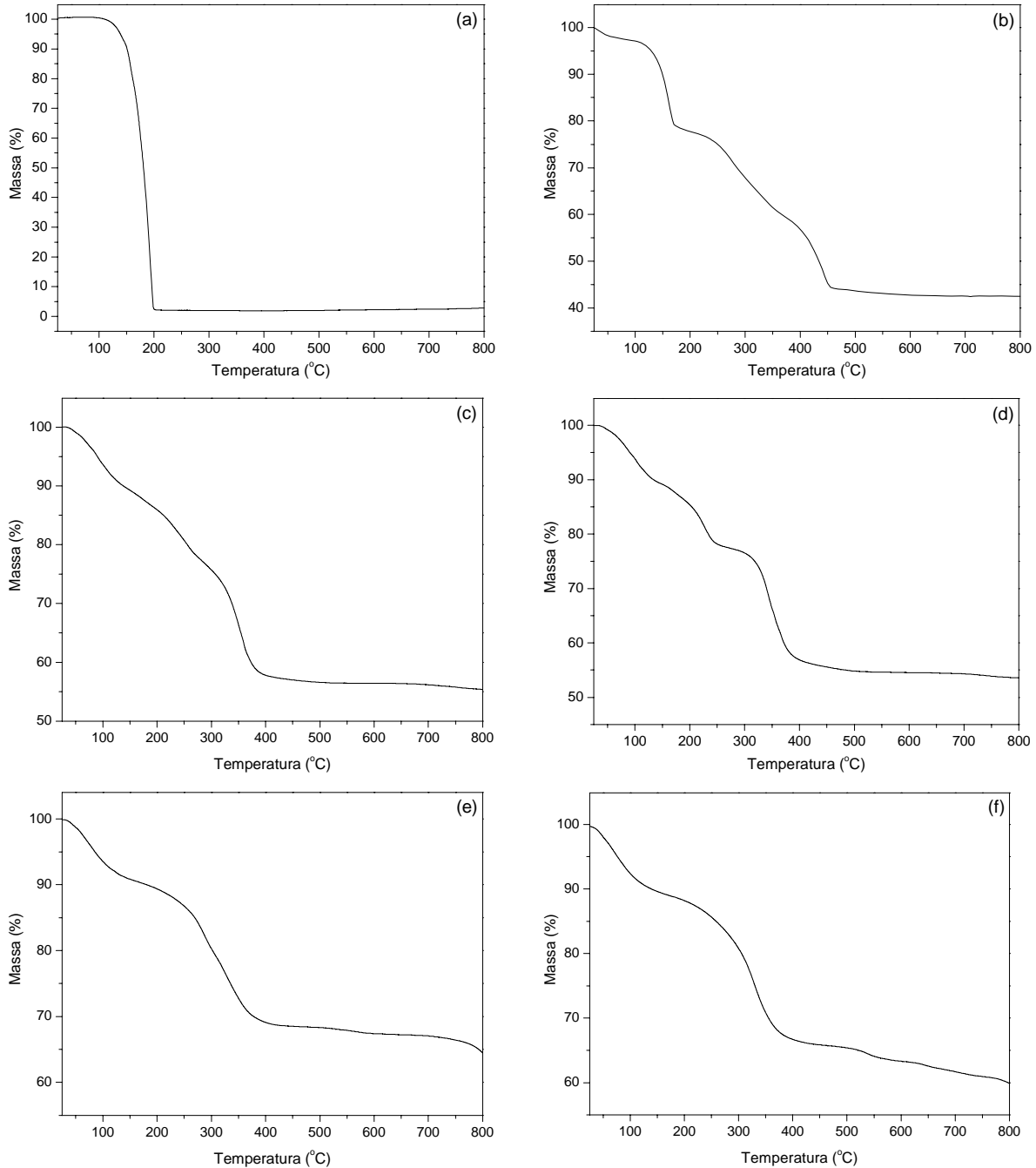


Figura IV.31: Curvas de ATG para (a) ácido 2-TFC, (b) ácido 2-TFC após tratamento, (c) o Zn-Al-2-TFC-HDL, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (f) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.

A curva de ATG para o ácido 2-TFC mostra que o material é totalmente decomposto em uma faixa de temperatura entre 110 °C e 220 °C. O Poli-2-TFC é decomposto em três etapas: a primeira etapa é devido à eliminação da água e ocorre da temperatura ambiente até 84 °C; a segunda etapa ocorre de 84 °C até 173 °C, com perda de massa de 18,1%; e a terceira etapa

ocorre de 173 °C até 466 °C, com perda de massa de 34,8%. Para os materiais híbridos de Zn-Al, Figura IV.31 (c) e (d), é possível notar que ocorrem três etapas de decomposição até aproximadamente 520 °C. A partir dessa temperatura, o perfil das curvas indica uma quarta etapa de decomposição, com uma pequena variação de perda de massa que ocorre até 800 °C. As três primeiras etapas são devido à eliminação das águas, à desidroxilação das lamelas e à decomposição do material orgânico. Na literatura, são encontrados estudos da decomposição térmica de HDLs intercalados com compostos que contêm enxofre, como, por exemplo dodecilbenzenosulfonato, em regiões acima de 700 °C, estes materiais apresentam a evolução de espécies contendo enxofre como o SO^+ e o SO^{2+} .⁸³ Então, para o Zn-Al-2-TFC-HDL, a quarta etapa provavelmente ocorre com a formação dos óxidos mistos e a evolução de SO^+ e o SO^{2+} . Para os materiais híbridos de Zn-Cr, Figura IV.31 (e) e (f), o perfil das curvas de ATG indica que até aproximadamente 590 °C a decomposição dos híbridos ocorre em duas etapas. Acima de 590 C, ocorre uma terceira etapa com uma taxa de decomposição bastante lenta. Nas duas primeiras etapas, estão sendo eliminadas as águas, está ocorrendo a desidroxilação das lamelas e a decomposição do material orgânico. Na terceira etapa, em temperaturas acima de 590 °C, estaria ocorrendo a formação de óxidos mistos e a evolução de SO^+ e o SO^{2+} . Para os materiais de Zn-Al e Zn-Cr intercalados com o 2-TFC, a evolução das espécies que contém enxofre continua em valores acima de 800 C, como mostra a inflexão das curvas de ATG nesta temperatura. As temperaturas de cada etapa de decomposição térmica, com os respectivos valores de perdas de massa, são apresentados na Tabela IV.14.

Tabela IV.14: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o ácido 2-TFC.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		4ª Etapa	
	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)
Zn-Al-2-TFC-HDL	25-134	9,86	134-271	12,2	271-520	21,4	520-800	1,41
Zn-Al-2-TFC-HDL T.H.*	25-148	10,7	148-263	11,1	263-520	23,2	520-800	1,04
Zn-Cr-2-TFC-HDL	25-148	9,10	148-590	22,7	590-800	3,15	---	---
Zn-Cr-2-TFC-HDL T.H.*	25-167	10,9	167-520	23,9	520-800	5,20	---	---

* T.H. = tratamento hidrotérmico

Os espectros de IV-TF para o Na-2-TFC, para o Poi-2-TFC, e os HDLs intercalados com o 2-TFC são apresentados na Figura IV.32, apenas para a faixa entre 2000 e 400 cm^{-1} , conforme já explicado anteriormente.

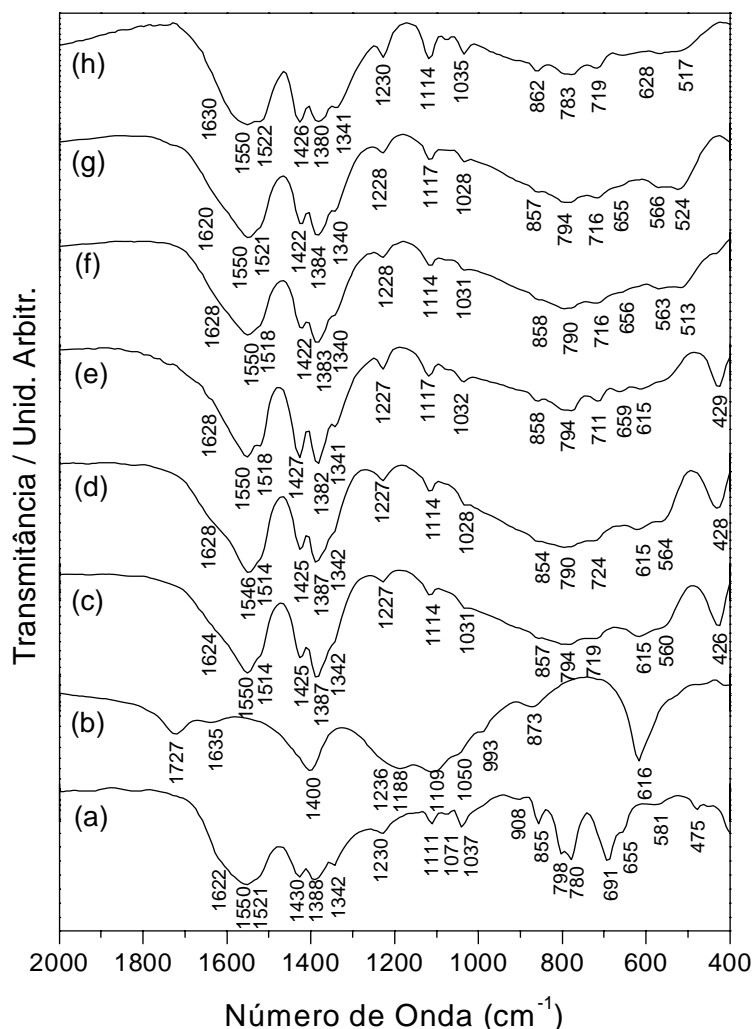


Figura IV.32: Espectros de IV-TF para (a) Na-2-TFC, (b) Poli-2-TFC, (c) Zn-Al-2-TFC-HDL, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. térmico 120 °C, (f) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (g) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (h) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. térmico 120 °C.

Para o Na-2-TFC e Poli-2-TFC, é possível notar o aparecimento de bandas na região entre 3020 e 2920 cm^{-1} , características de estiramento $\nu(\text{C-H})$. Para o Na-2-TFC, na região entre 1800 e 1360 cm^{-1} , estão previstas as vibrações para o grupo carboxilato e também para o anel heterocíclico.²⁴²⁻²⁴⁶ As bandas em 1550 e 1388 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico, respectivamente. As bandas em 1622, 1521, 1430 e 1342 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C=C})$ simétrico e anti-simétrico. A banda em 1230 cm^{-1} é atribuída

ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$ anti-simétrico do anel. As bandas que ocorrem em 1111, 1071, 1037 e 908 cm^{-1} são atribuídas à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel. Em 855 cm^{-1} , ocorre o aparecimento de uma banda provavelmente devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{S})$ simétrico. As bandas em 780, 691, 581 e 475 cm^{-1} ocorrem devido à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel. A Tabela IV.15 descreve os grupos funcionais do Na-2-TFC com a atribuição de suas principais bandas no espectro de IV-TF.

Tabela IV.15: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-2-TFC*.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3080	$\nu(\text{C}-\text{H})$ simétrico do anel
1550	$\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico
1388	$\nu(-\text{COO}^-)$ anti-simétrico
1662	$\nu(\text{C}=\text{C})$ simétrico e anti-simétrico do anel
1521	
1430	
1342	
1230	$\nu(\text{C}-\text{C})$ anti-simétrico do anel
1111	$\delta(\text{C}-\text{H})$ simétrico e anti-simétrico do anel
1071	
1037	
908	
855	$\nu(\text{C}-\text{S})$ simétrico
798	$\delta(\text{C}-\text{H})$ do anel
780	
691	
581	
475	

* (v) estiramento; (δ) deformação.

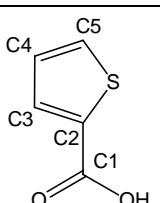
Para Poli-2-TFC, o espectro de IV-TF apresenta modificações em relação a seu monômero. Na região entre 1700 e 1300 cm^{-1} , onde ocorrem os estiramentos para o grupo carboxilato e para o anel heterocíclico, ocorre uma grande sobreposição e um alargamento das bandas. Nesta região, as bandas de maior intensidade ocorrem em 1727, 1635 e 1400 cm^{-1} . Na região entre 1300 e 900 cm^{-1} , onde são esperadas as bandas para as deformações $\delta(\text{C}-\text{H})$ do anel, também ocorre uma grande sobreposição e um alargamento de bandas, as bandas mais intensas ocorrem em 1236, 1188, 1109, 1050 e 993 cm^{-1} . A banda que ocorre em 855 cm^{-1} , devido ao estiramento

$\nu(\text{C-S})$ simétrico no monômero, aparece alargada na mesma região no caso do polímero. Nas regiões abaixo de 870 cm^{-1} , onde ocorrem as deformações $\delta(\text{C-H})$ fora do plano do anel, é observada uma banda de forte intensidade em 616 cm^{-1} .

Os espectros de IV-TF para os materiais híbridos formados com as matrizes hospedeiras de Zn-Al e Zn-Cr são apresentados na Figura IV.32 de (c) a (h). Todos os espectros são bastante semelhantes. Todos os HDLs apresentaram uma banda larga na região entre 3600 a 2600 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H das moléculas de água de hidratação, água de cristalização e grupos hidroxilas das lamelas. Na região entre 1700 a 1270 cm^{-1} , onde são previstas as vibrações para o grupo carboxilato e o anel heterocíclico, aparece um conjunto de bandas bastante largas e de forte intensidade. Ocorrem algumas alterações em relação ao monômero livre, que provavelmente são causadas devido à interação dos grupos carboxilato com a matriz inorgânica lamelar. A banda observada para o monômero em 1230 cm^{-1} , relacionada ao estiramento $\nu(\text{C-C})$ anti-simétrico do anel, para os materiais híbridos também é observada mas com pequenos deslocamentos (entre 1227 - 1230 cm^{-1}). Na região entre 1120 e 900 cm^{-1} , onde são esperadas as deformações $\delta(\text{C-H})$ do anel, aparecem bandas sobrepostas de média e fraca intensidade. A banda 855 cm^{-1} que aparece para o monômero, devido ao estiramento $\nu(\text{C-S})$ simétrico, também é observada nos híbridos na mesma região (854 e 862 cm^{-1}). Na região abaixo de 700 cm^{-1} , ocorrem as bandas relacionadas às vibrações do tipo metal-oxigênio-metal da matriz hospedeira inorgânica.

O resultado das análises de RMN de ^{13}C CP-MAS para o ácido 2-TFC e para os materiais híbridos deste ácido é mostrado na Figura IV.33. As atribuições dos carbonos com os valores dos picos são apresentados na Tabela IV.16.

Tabela IV.16: Atribuição dos carbonos nas análises de RMN e ^{13}C CP-MAS para o ácido 2-TFC, valores em ppm.

Notação	Carbono	Simulação	CP-MAS (75,4 MHz)
	C1	166	168
	C2	135	133
	C3	133	139
	C4	128	131
	C5	133	135

O espectro de RMN de ^{13}C CP-MAS para o ácido 2-TFC mostra que o pico do carbono do grupamento carboxílico ocorre em 168 ppm, e o carbono C3 do anel, em 139 ppm. Quando o ânion 2-TFC encontra-se intercalado no HDL, estes picos sofrem uma pequena alteração, mudando seus deslocamentos químicos para 171 ppm e 140 ppm, respectivamente.

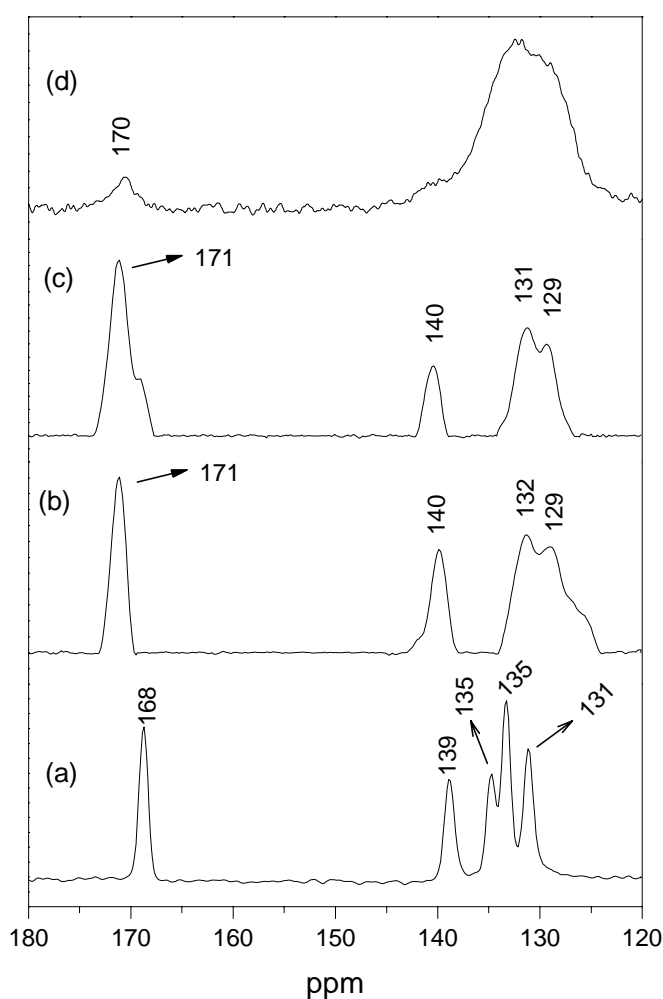


Figura IV.33: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido 2-TFC, (b) Zn-Al-2-TFC-HDL, (c) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C.

Os deslocamentos químicos atribuídos aos carbonos C2 e C4 aparecem em 133 ppm e 131 ppm, respectivamente. O sinal associado ao carbono C5 do anel, que para o ácido ocorre em 135 ppm, nos híbridos com HDLs, move-se para um campo magnético mais protegido, resultando em um pico indistinguível daqueles atribuídos ao restante dos carbonos, C2 e C4. Este resultado sugere a perda do hidrogênio ácido do carbono C5 com conseqüente formação de ligação entre os monômeros (C5-C5). Esta ligação levaria à formação de dímeros, que concorda com o espaçamento basal encontrado nas análises de difração de raios X para estes materiais. Além disso, as análises de RPE (discutidas a seguir) não evidenciaram a formação de polaron para os materiais híbridos produzidos com o tiofeno-2-carboxilato e tiofeno-3-carboxilato. Após tratamento térmico a 160 °C, o espectro mostra o aparecimento do pico em 170 ppm, associado ao carbono do grupamento carboxílico, e também um largo pico não resolvido na região entre 140 ppm e 120 ppm, região onde estão localizados os picos para os carbonos do anel heterocíclico. Apesar das análises de ATG, IV-TF e DRXP indicarem a presença do 2-TFC nos materiais híbridos tratados a 160 °C, as análises de RMN de ^{13}C CP-MAS, no material sólido, não apresentaram resolução suficiente para serem analisadas com exatidão.

Os espectros de RPE em função da temperatura para Zn-Al-2-TFC-HDL, tratado hidrotermicamente, são apresentados na Figura IV.34. Este material híbrido foi submetido a tratamentos térmicos em diversas temperaturas por um período de 2 horas. Nos espectros, é possível notar o aparecimento da estrutura com interações “super-hiperfina”, com seis 6 linhas bem definidas, assinaladas no gráfico com (|). Como já foi explicado no caso dos materiais formados com pirrol funcionalizados, o aparecimento desta estrutura está relacionado com a formação dos radicais COO^\cdot que interagem com os átomos de alumínio da estrutura inorgânica hospedeira. Este sinal mantém sua amplitude em temperaturas acima de 150 °C. Não é notado, nestes espectros, a presença do sinal relacionado à formação do polaron com $g=2,004$, o que reforça a hipótese de que neste material não ocorre a formação do polímero.

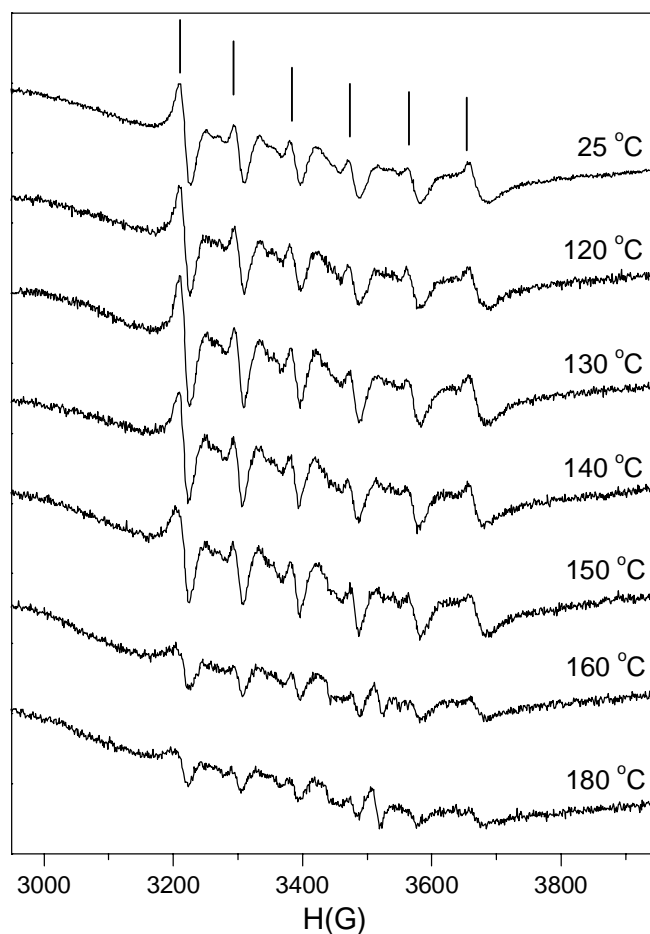


Figura IV.34: Espectros de RPE em função da temperatura para Zn-Al-2-TFC-HDL.

Se a dimerização dos monômeros está realmente ocorrendo, como sugere os resultados de RMN, necessariamente não implica na formação de polarons, já que a identificação destes está vinculada à deslocalização de elétrons em uma cadeia polimérica conjugada.

A morfologia dos materiais intercalados com o ânion 2-TFC foi analisada através das imagens de MEV, apresentadas na Figura IV.35. Os materiais sem tratamento hidrotérmico, se apresentam na forma de placas mais compactas. Para os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico, notam-se uma grande quantidade de poros e a presença de plaquetas agregadas. Estas plaquetas agregadas são provavelmente devido à adsorção de ânions 2-TFC durante o tratamento hidrotérmico.

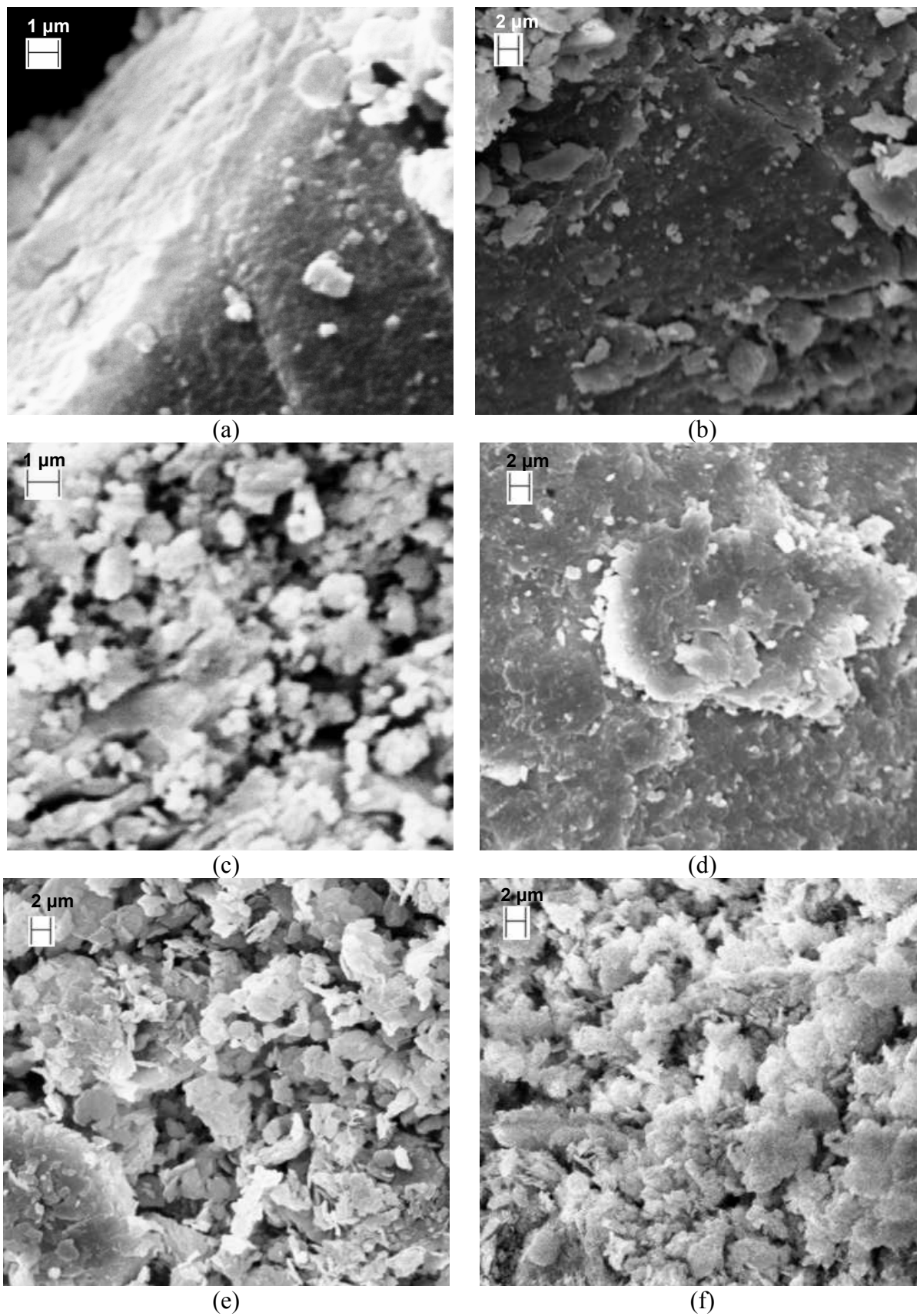


Figura IV.35: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (c) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-2-TFC-HDL (e) e (f) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.

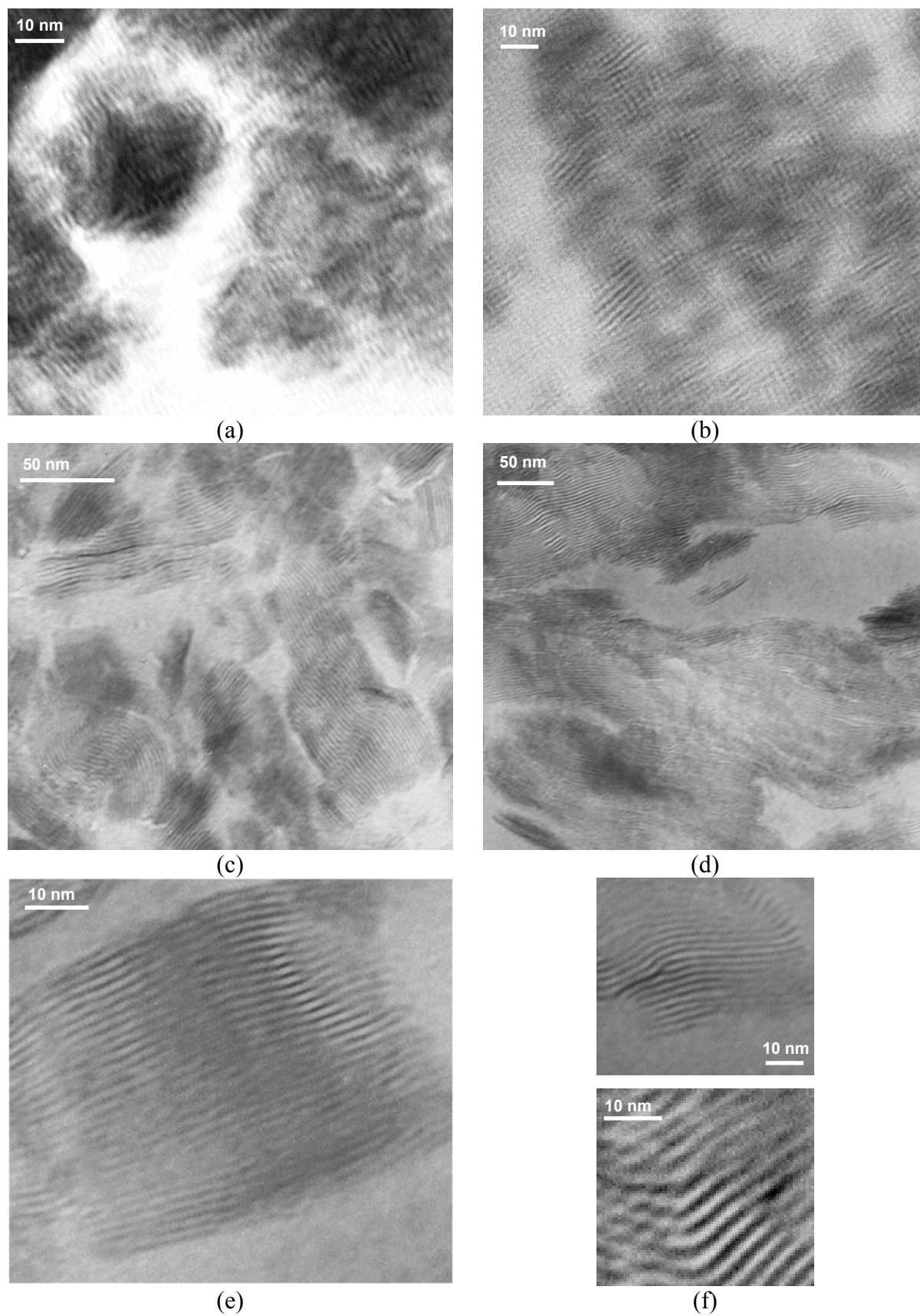


Figura IV.36: Imagens de MET para (a) Zn-Cr-2-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-2-TFC-TFC-HDL, (d) (e) e (f) Zn-Al-2-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.

As imagens de MET são apresentadas na Figura IV.36, para as amostras que foram preparadas com resina. Para os Zn-Cr-2-TFC-HDLs, as imagens mostram que os materiais não apresentam uma boa seqüência de empilhamento. As lamelas, parte mais escura das imagens, apresentam-se desordenadamente. Mesmo para o HDL submetido ao tratamento hidrotérmico, não se observa mudança significativa. Já para o caso dos Zn-Al-2-TFC-HDLs, em que as imagens foram mais fáceis de serem obtidas, nota-se uma boa seqüência de ordenamento das lamelas com os ânions intercalados, que melhora com o tratamento hidrotérmico.

A representação esquemática do arranjo dos dímeros formados com os ânions 2-TFC intercalados no HDL é mostrado na Figura IV.37.

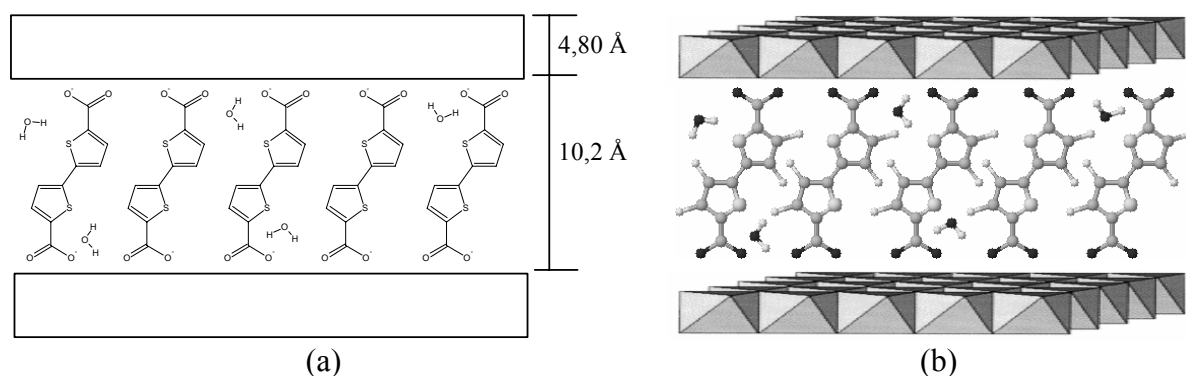


Figura IV.37: Representação esquemática do arranjo do 2-TFC intercalado no HDL. *Em (a) os átomos de hidrogênio no material orgânico não estão representados.

IV.2.2 – HDLs intercalados com ânion Tiofeno-3-carboxilato

Os padrões de DRXP para os HDLs intercalados com o ânion 3-tiofenocarboxilato (3-TFC) são apresentados na Figura IV.38. Os híbridos com HDL de Zn-Cr apresentaram uma baixa ordenação das lamelas, evidenciado pela intensidade dos picos basais. Para estes híbridos, o espaçamento basal encontrado foi de 14,3 Å e 14,5 Å para os materiais sem e com tratamento hidrotérmico, respectivamente. Descontando-se o valor da espessura da lamela, obtém-se uma distância interlamelar média de aproximadamente 10,5 Å. Após o tratamento térmico a 160 °C, é possível notar que existe um pico bastante largo na região de 2θ entre 15 e 35°, que é característico da formação de material amorfo. O primeiro pico ocorre com um $d=21,8$ Å, enquanto que o segundo com um $d=7,64$ Å, o que indica que estes picos não são harmônicos.

O espaçamento basal encontrado para os materiais híbridos com HDL de Zn-Al foi de 14,6 Å, com e sem tratamento hidrotérmico. Descontando-se o valor da espessura da lamela de 4,80 Å, tem-se um espaçamento interlamelar de 9,80 Å. Os materiais híbridos de Zn-Al apresentaram uma melhor organização estrutural que os materiais de Zn-Cr, evidenciado pela intensidade e pela largura a meia altura dos picos basais. O espaçamento basal para o HDL de Zn-Al, após o tratamento térmico a 160 °C, passou a ser de 15,7 Å. Esta diferença no espaçamento basal, após o tratamento térmico, é justificada por uma alteração no arranjo dos ânions orgânicos intercalados.

Os espaçamentos basais encontrados para os materiais híbridos derivados do 3-TFC são semelhantes àqueles encontrados para os materiais híbridos formados com o 2-TFC, que foram discutidos na seção anterior. Assim como para os materiais formados com 2-TFC, nos híbridos com o 3-TFC, os ânions se encontram na intercamada do HDL na forma de bicamada e/ou dímeros, como será discutido posteriormente.

Outro resultado interessante que deve ser ressaltado é que no caso do Zn-Al-3TFC-HDL tratado hidrotérmicamente, assim como para o Zn-Al-2-TFC-HDL, os padrões de difração de raios X apresentam os picos basais (006) e (0012) mais intensos que os outros. Este resultado

pode ser explicado da mesma forma que foi feito para o ânion 2-TFC, ou seja, devido a uma orientação preferencial da amostra, ou uma contaminação do material, com HDLs intercalados com ânions carbonato e/ou ânions nitrato. É interessante notar que, após o tratamento térmico, a intensidade dos picos varia, principalmente para o caso do (003).

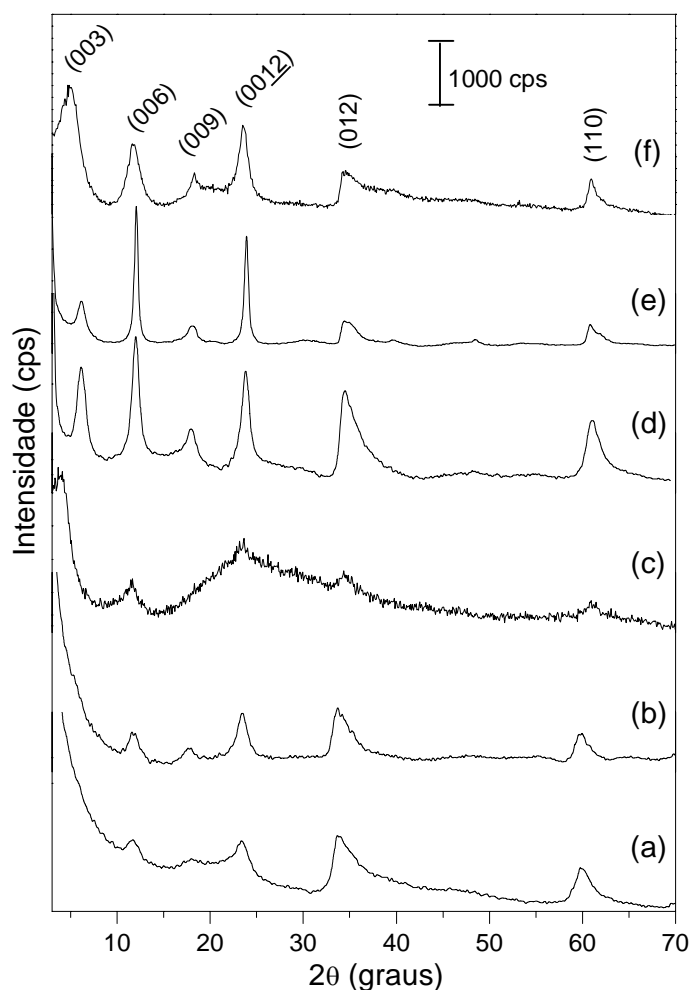


Figura IV.38: DRXP para (a) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL, (e) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (f) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C.

Para os materiais intercalados com o ânion 3-TFC, os valores de espaçamentos basais, encontrados através da equação de Bragg, dos tamanhos médios de partículas e das razões entre os cátions M(II):M(III) medidas por EDX, são apresentados na Tabela IV.17. Também neste caso, a razão encontrada entre os cátions é próxima dos valores de partida para a síntese.

Tabela IV.17: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e a razões entre os cátions para os HDLs contendo ânion 3-TFC.

Amostra		$d_{obs}/\text{Å}$	$t/\text{Å}^*$	M(II):M(III)
Zn-Cr-3-TFC-HDLs	co-precipitação	14,3	---	2,01
	trat. hidrotérmico	14,5	135	2,07
	trat. térmico 160 °C	---	---	---
Zn-Al-3-TFC-HDLs	co-precipitação	14,6	176	2,30
	trat. hidrotérmico	14,6	369	2,24
	trat. térmico 160 °C	15,7	119	---

*calculado a partir da média aritmética dos picos basais (006) e (009)

As curvas de ATG para o ácido 3-TFC, o Poli-3-TFC e os materiais híbridos formados com 3-TFC, são apresentadas na Figura IV.39. O ácido 3-TFC apresenta somente uma etapa de decomposição, que ocorre de 100 °C até 201 °C, com perda total da massa. Para o polímero não modificado, o Poli-3-TFC, o perfil da curva de ATG apresenta duas etapas de decomposição térmica. A primeira etapa ocorre da temperatura ambiente até 208 °C, com perda de 41,3% da massa e a segunda etapa ocorre de 208 °C até 625 °C, com perda de 10,2% da massa.

Para os materiais híbridos, é possível notar quatro etapas distintas de decomposição térmica. A primeira etapa de decomposição é referente à perda das águas adsorvidas, a segunda etapa é devido à perda de água interlamelar e também à desidroxilação das lamelas, a terceira etapa é referente ao final da desidroxilação e também à decomposição do composto orgânico. Como já explicado, para os híbridos formados com 2-TFC, a quarta etapa provavelmente envolve a formação dos óxidos mistos e a eliminação de espécies contendo enxofre (SO^+ e SO^{2+}). As faixas de temperatura de cada etapa de decomposição, assim como os respectivos valores de perda de massa, são apresentados na Tabela IV.18.

Tabela IV.18: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o 3-TFC.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		4ª Etapa	
	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)
Zn-Al-3-TFC-HDL	25-113	2,95	113-266	4,03	266-530	7,77	530-800	2,23
Zn-Al-3-TFC-HDL T.H.*	25-140	9,62	140-290	11,8	290-520	22,8	520-800	2,39
Zn-Cr-3-TFC-HDL	25-143	9,06	143-325	12,4	325-460	9,13	460-800	4,38
Zn-Cr-3-TFC-HDL T.H.*	25-147	9,75	147-300	9,16	300-445	12,1	445-800	3,85

* T.H. = tratamento hidrotérmico

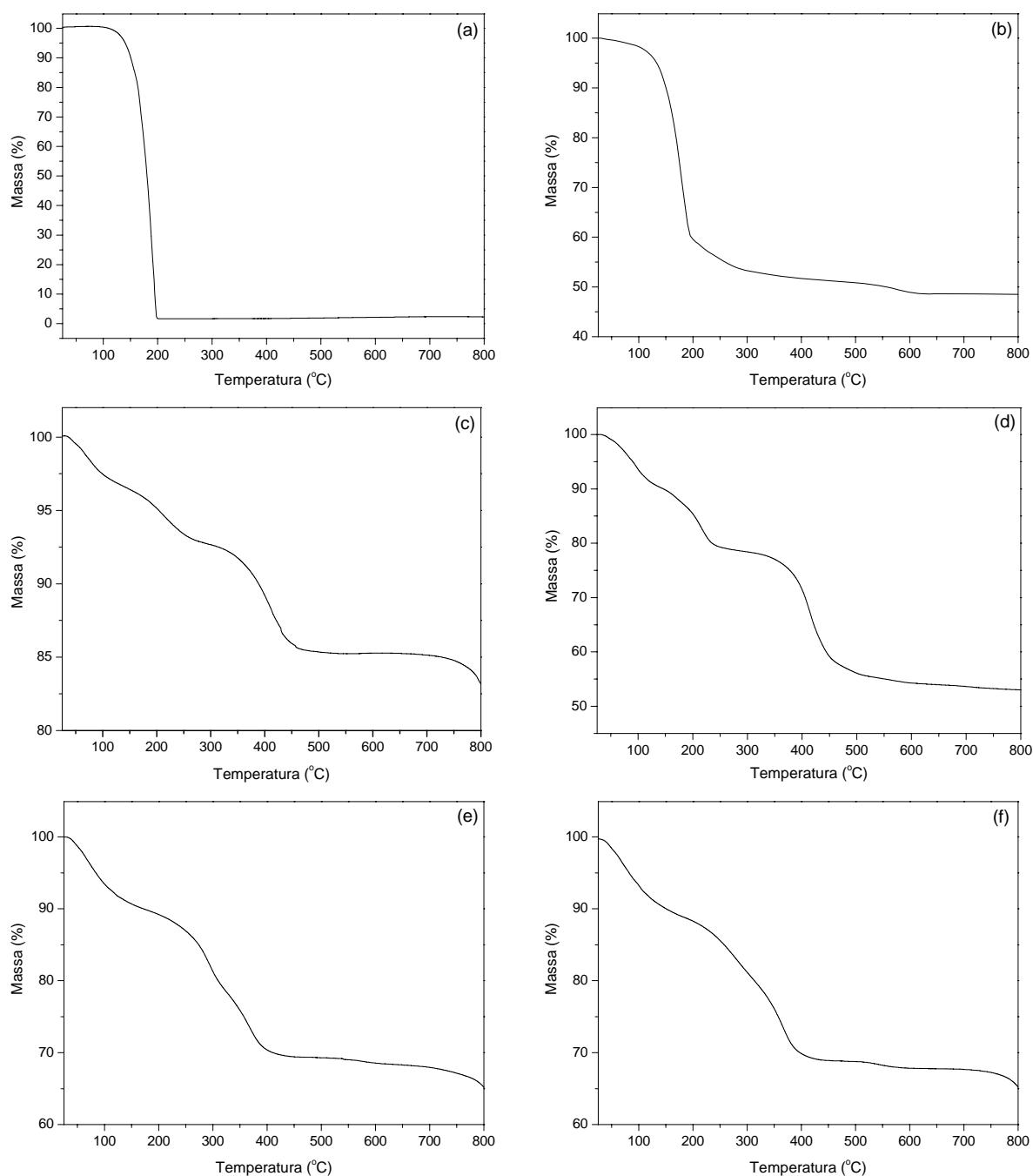


Figura IV.39: Curvas de ATG para (a) o ácido 3-TFC, (b) Poli-3-TFC, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (f) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.

Os espectros de IV-TF para o Na-3-TFC, o Poli-3-TFC e os HDLs intercalados com o 3-TFC são apresentados na Figura IV.40, na faixa de 2000 a 400 cm^{-1} , conforme justificado anteriormente. Para o Na-3-TFC, é possível notar o aparecimento de uma banda de média intensidade em 3090 cm^{-1} , característica de estiramento $\nu(\text{C-H})$. Na região entre 1800 e 1360 cm^{-1} , aparecem as bandas previstas para as vibrações do grupo carboxilato e também para o

anel heterocíclico.²⁴³⁻²⁴⁷ As bandas em 1550 e 1355 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico, respectivamente. As bandas em 1692, 1514 e 1423 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ simétrico e anti-simétrico no plano do anel aromático. A banda em 1263 cm^{-1} , possivelmente, ocorre devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$ anti-simétrico do anel. As bandas que ocorrem em 1115, 1075, 1037 e 908 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C}-\text{H})$ simétrico e anti-simétrico fora do plano do anel. A banda em 869 cm^{-1} ocorre possivelmente devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{S})$ simétrico. As bandas de forte e média intensidade em 780, 691, 581 e 475 cm^{-1} ocorrem devido à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel. A Tabela IV.19 descreve os grupos funcionais do Na-3-TFC com a atribuição de suas principais bandas e as respectivas faixas de número de onda, observadas no espectro de IV-TF.

Para o Poli-3-TFC, na região entre 1700 e 1300 cm^{-1} , onde ocorrem os estiramentos para o grupo carboxilato e para o anel heterocíclico, aparecem bandas de média e fraca intensidade em 1717, 1642, 1540 e 1500 cm^{-1} . Em 1401 cm^{-1} , ocorre uma banda larga de forte intensidade. Na região entre 1300 e 900 cm^{-1} , onde são esperadas as bandas para as vibrações $\nu(\text{C}-\text{H})$ simétrico e anti-simétrico do anel, o alargamento e a grande sobreposição das bandas comprometem uma atribuição precisa, as bandas mais destacadas ocorrem em 1173, 1121, 1047, e 982 cm^{-1} . A banda para o estiramento $\nu(\text{C}-\text{S})$ simétrico, que deve ocorrer em regiões próximas de 873 cm^{-1} , aparece sobreposta por outras bandas. Nas regiões abaixo de 870 cm^{-1} , onde ocorrem as bandas devido a deformações $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel, são observadas bandas de fraca intensidade em 809, 742 e 530 cm^{-1} , também pode ser visto uma banda larga de forte intensidade em 620 cm^{-1} .

Os espectros de IV-TF, na região entre 2000 e 400 cm^{-1} , para os materiais híbridos formados com as matrizes hospedeiras de Zn-Al e Zn-Cr, são apresentados na Figura IV.40, espectros de (c) a (h). Todos os espectros são bastante semelhantes. Como é comum para os HDLs, todos os materiais apresentaram uma banda larga na região entre 3600 a 2600 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H das moléculas de água de hidratação, água de

cristalização e grupos hidroxilas das lamelas. Na região entre 1700 a 1270 cm^{-1} , onde são previstas as vibrações para o grupo carboxilato e o anel heterocíclico, aparece um conjunto de bandas bastante largas e de forte intensidade. Nesta região do espectro, os deslocamentos observados nas bandas do espectro para materiais híbridos em relação ao do monômero são causados provavelmente devido à interação direta dos grupos carboxilato com a matriz hospedeira lamelar. A banda observada no monômero em 1230 cm^{-1} , relacionada ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$ anti-simétrico do anel, nos materiais híbridos aparece com um pequeno deslocamento entre 1227-1230 cm^{-1} .

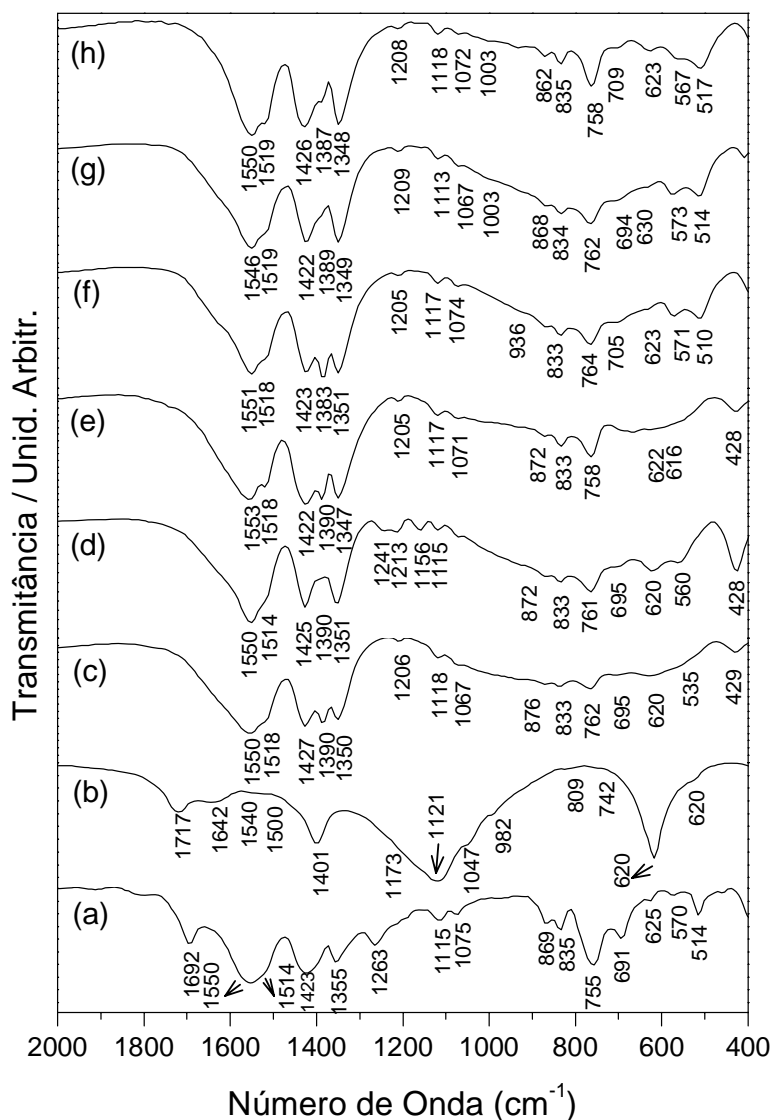


Figura IV.40: Espectros de IV-TF para (a) Na-3-TFC, (b) Poli-3-TFC, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. térmico 120 °C, (e) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (f) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (g) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. térmico 120 °C.

Na região entre 1120 e 900 cm^{-1} , onde são esperados os estiramentos $\nu(\text{C-H})$ simétrico e anti-simétrico do anel, aparecem bandas sobrepostas de média e fraca intensidade. A banda em 855 cm^{-1} , que aparece no monômero devido ao estiramento $\nu(\text{C-S})$ simétrico, nos híbridos, sofre deslocamento passando a ser observada entre 854 e 862 cm^{-1} . Na região abaixo de 700 cm^{-1} ocorrem as vibrações do tipo metal-oxigênio-metal da matriz hospedeira inorgânica.

Tabela IV.19: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-3-TFC*.

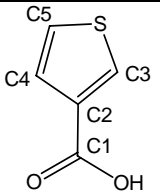
Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3090	$\nu(\text{C-H})$ simétrico do anel
1550	$\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico
1355	$\nu(-\text{COO}^-)$ anti-simétrico
1692	$\nu(\text{C=C})$ simétrico e anti-simétrico do anel
1514	
1423	
1263	
1115	$\nu(\text{C-C})$ anti-simétrico do anel
1075	
1037	
908	
869	$\nu(\text{C-S})$ simétrico
835	$\delta(\text{C-H})$ do anel
755	
691	
625	
570	
514	

* (v) estiramento; (δ) deformação.

Os espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para o ácido 3-TFC e os materiais híbridos obtidos do ânion deste ácido com os HDLs são apresentados na Figura IV.41. Os átomos de carbono, devidamente numerados na representação da fórmula molecular, com os valores dos picos obtidos por simulação e experimentalmente, são mostrados na Tabela IV.20. Os valores atribuídos experimentalmente foram baseados nos valores simulados. O carbono (C1) do grupo funcional carboxílico aparece no ácido 3-TFC em 159 ppm, no híbrido, com e sem tratamento hidrotérmico, o sinal deste carbono sofre deslocamento para 162 ppm, sendo esta variação atribuída à mudança de ambiente químico, quando o 3-TFC encontra-se intercalado. No ácido livre, os picos relacionados aos carbonos heterocíclicos C2, C3, C4 e C5 ocorrem com valores

muito próximos, em uma faixa entre 110 e 130 ppm. Para os materiais híbridos, sem e com tratamentos, os deslocamentos químicos sofrem modificações nesta região. Para o HDL sem tratamento, é possível a identificação de quatro picos, um em 129 ppm e os outros três sobrepostos em, 121, 119 e 117 ppm.

Tabela IV.20: Atribuição dos carbonos nas análises de RMN e ^{13}C CP-MAS para o ácido 3-TFC, valores em ppm.

Notação	Carbono	Simulação	CP-MAS (75,4 MHz)
	C1	166	159
	C2	134	124
	C3	134	122
	C4	128	119
	C5	127	118

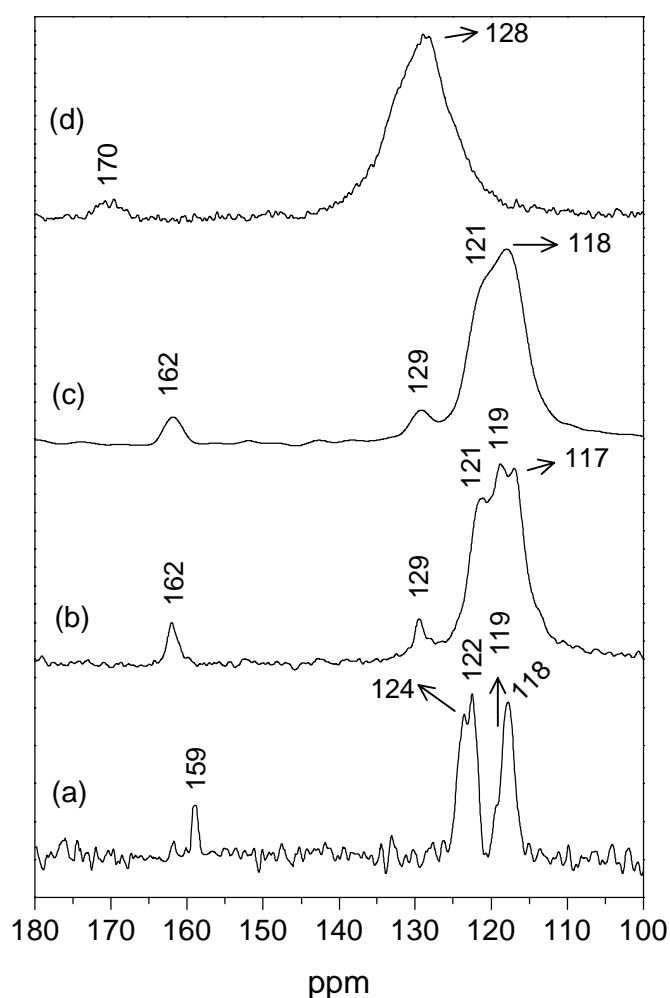


Figura IV.41: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido 3-TFC, (b) Zn-Al-3-TFC-HDL, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. térmico 160 °C.

Para o HDL com tratamento hidrotérmico, a sobreposição dos picos é ainda mais forte, sendo possível determinar os valores dos picos em 129, 121 e 118 ppm. Para o HDL tratado termicamente a 160 °C, o espectro de RMN não é resolvido, sendo que o sinal do carbono C1 aparece em 170 ppm, e os sinais dos carbonos restantes encontram-se todos sobrepostos, em uma faixa entre 115 e 145 ppm. Uma simulação do espectro de RMN para a formação de dímeros do 3-TFC revela o aparecimento de seis sinais na região entre 140 e 110 ppm. Considerando a proximidade destes sinais e a resolução dos espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS, os picos devem ocorrer sobrepostos.

Os espectros de RPE em função da temperatura de tratamento térmico para o Zn-Al-3-TFC-HDL, tratado hidrotérmicamente, são apresentados na Figura IV. 42.

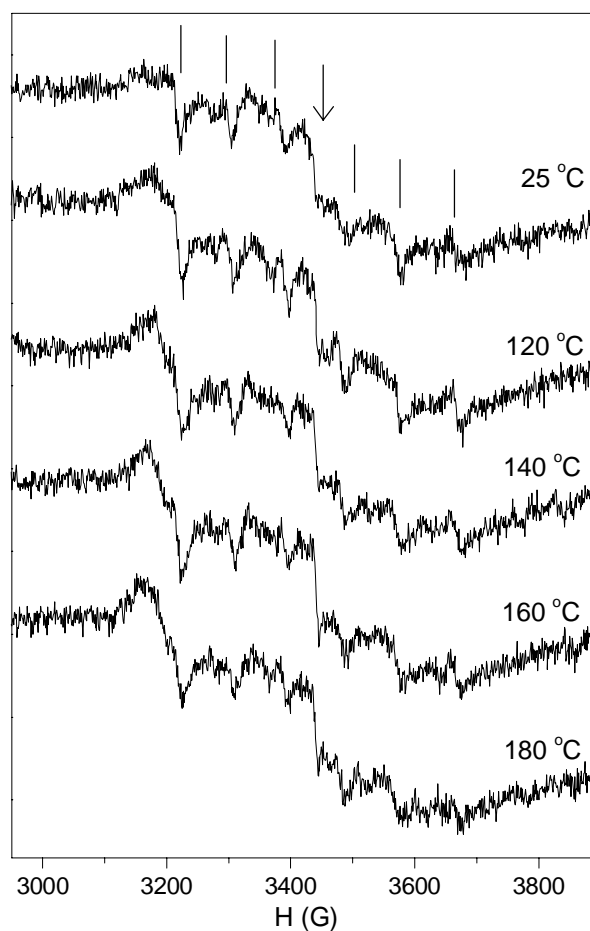


Figura IV.42: Espectros de RPE em função da temperatura para Zn-Al-3-TFC-HDL.

Assim como foi observado nos espectros de RPE para os outros materiais híbridos de Zn-Al, discutidos anteriormente, os espectros de RPE para o Zn-Al-3-TFC-HDL mostram o aparecimento da estrutura com interação “super-hiperfina”, com seis 6 linhas, assinaladas no gráfico com (|), relacionada com a interação dos radicais COO[·] e os átomos de alumínio da estrutura inorgânica. Estes sinais apresentam baixa amplitude em todas as temperaturas de tratamento térmico. É possível notar ainda um sinal de fraca intensidade, assinalado com (↓), com $g=2,004 \pm 0,004$. Devido à fraca intensidade deste sinal, não é possível afirmar que ele esteja relacionado com a deslocalização de elétrons e, conseqüentemente, com a formação do polaron.

As imagens de MEV para HDLs intercalados com o ânion 3-TFC são mostradas na Figura 4.43. Da mesma forma que foi observado para os outros materiais híbridos apresentados anteriormente, os HDLs derivados do 3-TFC que não foram submetidos ao tratamento hidrotérmico tem a forma de placas com pouca quantidade de material adsorvido. Nos materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico, observa-se a presença de agregados, Figuras 4.43 (b), (e) e (f).

As imagens representativas de MET para os materiais híbridos formados com o 3-TFC são apresentadas na Figura 4.44. Neste caso, as amostras foram preparadas com a resina epóxi. As imagens de MET da Figura 4.44 (a) e (b) mostram que, para os HDLs de Zn-Cr, o tratamento hidrotérmico não melhorou o ordenamento das lamelas, como havia sido indicado nas análises de DRXP. Para os HDLs de Zn-Al, Figuras 4.44 (c), (d) e (e), o tratamento hidrotérmico proporcionou uma maior ordem estrutural, visto que as lamelas são mais bem definidas e também sua extensão é maior, quando comparado aos HDLs de Zn-Cr. Na figura 4.44 (f) é mostrada a imagem de uma partícula hexagonal, que é coincidente com a forma da cela unitária dos HDLs em geral.

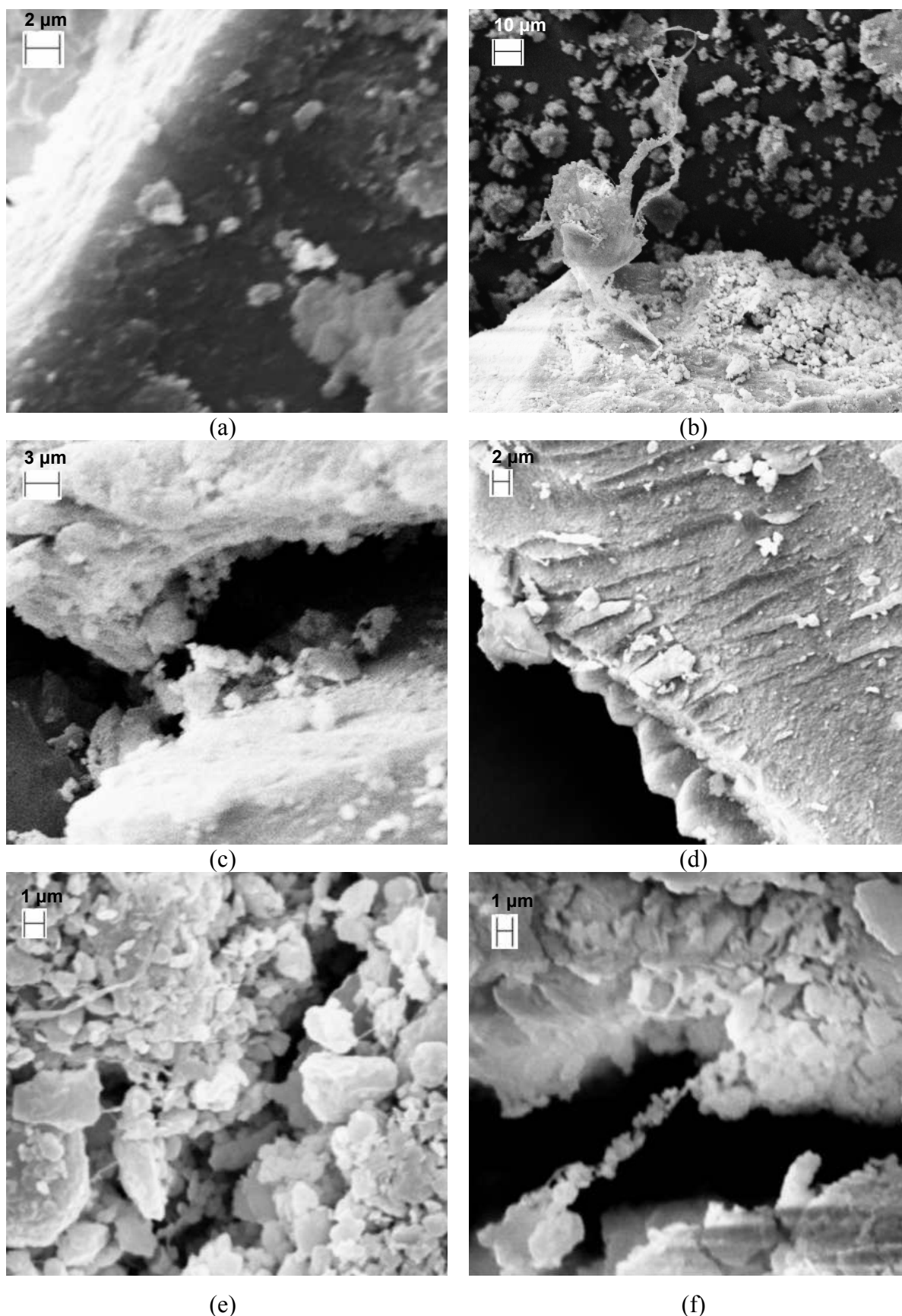


Figura IV.43: Imagens de MEV para (a) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (b) e (c) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-3-TFC-HDL, (e) e (f) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.

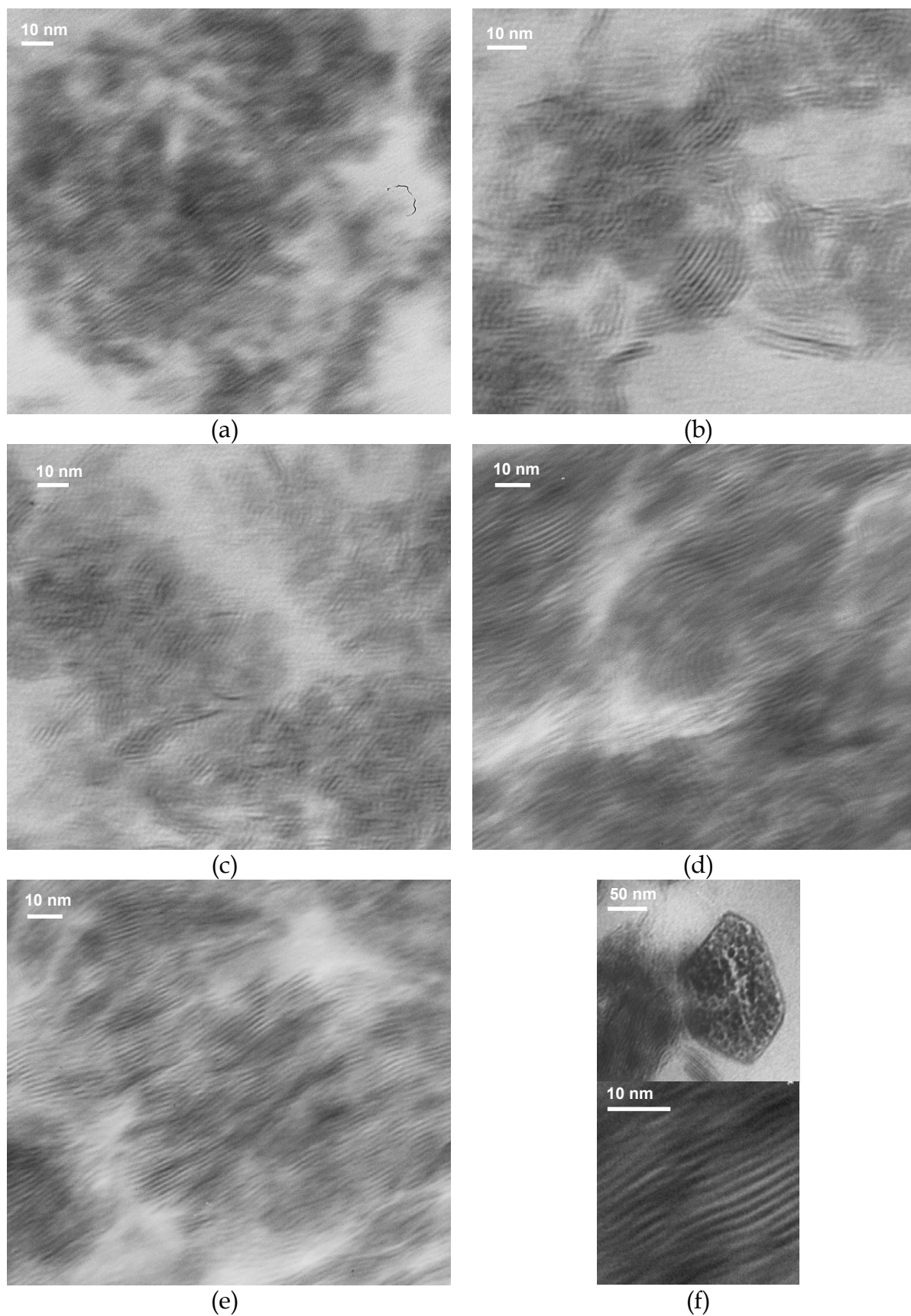


Figura IV.44: Imagens de MET para (a) Zn-Cr-3-TFC-HDL, (b) Zn-Cr-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-3-TFC-HDL, (d), (e) e (f) Zn-Al-3-TFC-HDL com trat. hidrotérmico.

Com base nos resultados obtidos, foi construído um modelo idealizado para disposição dos ânions 3-TFC entre as lamelas dos HDLs. Este modelo é mostrado na Figura IV.45 e leva em consideração a formação dos dímeros de 3-TFC intercalados no HDL.

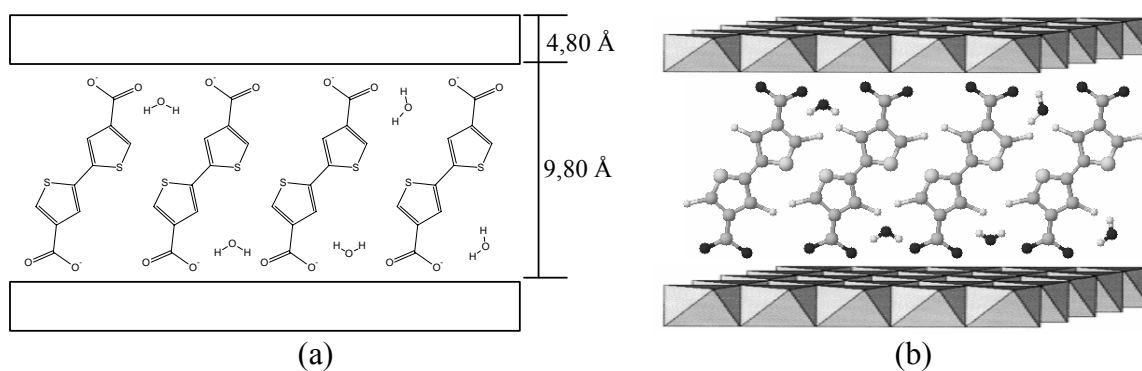


Figura IV.45: Representação esquemática do arranjo do 3-TFC intercalado no HDL. *Em (a) os átomos de hidrogênio no material orgânico não estão representados.

IV.2.3 – HDLs intercalados com ânion Tiofeno-3-acetato

Nesta seção, são descritos os resultados da intercalação do ânion tiofeno-3-acetato (3-TFA) em HDLs de Zn-Al. Este estudo permitiu uma análise do efeito produzido nos materiais híbridos, com o aumento na cadeia alifática do grupo substituinte na posição 3 do anel heterocíclico do tiofeno. Os padrões de DRXP para os HDLs derivados da intercalação do ânion 3-TFA são apresentados na Figura IV.46. A repetição dos picos basais (003), (006), (009), (0012) e (0015), somados à largura na meia altura destes picos, indica a formação de compostos lamelares altamente ordenados para os materiais sem e com tratamento hidrotérmico. Pelos difratogramas, é possível notar ainda que o HDL com tratamento hidrotérmico apresenta uma melhoria em sua organização estrutural em relação ao HDL sem tratamento. Os híbridos produzidos com 3-TFA são mais cristalinos que os híbridos derivados do 2-TFC e 3-TFC. No caso do ânion 3-TFA, como já foi explicado para os híbridos derivados de pirróis substituídos, acredita-se que este resultado esteja relacionado com o aumento das interações entre as caudas hidrofóbicas do substituinte acetato, produzindo, assim, uma maior auto-organização. O espaçamento basal encontrado para os HDLs sem e com tratamento hidrotérmico foi de 17,8 Å. Este espaçamento basal é concordante com a formação de bicamadas dos ânions orgânicos entre as lamelas dos HDLs, disposição que também foi notada para os outros tiofenos substituídos que foram apresentados nas seções anteriores.

Para os híbridos de HDLs com 3-TFA tratados termicamente a 120 °C e a 160 °C, Figura IV.46 (c) e (d), os difratogramas mostram uma diminuição no número de reflexões basais, indicando o colapso da estrutura original. O d_{003} , observado para os híbridos tratados termicamente a 120 °C e 160 °C, foi de 19,3 Å e 23,7 Å, respectivamente. Além disso, é possível notar a formação de óxido de zinco (ZnO) nos materiais tratados termicamente. Esta fase está identificada nos difratogramas como (o). A formação de ZnO também foi observada para o Zn-Al-PyH-HDL tratado termicamente, como já foi descrito, e a explicação é a mesma já dada anteriormente.⁸³

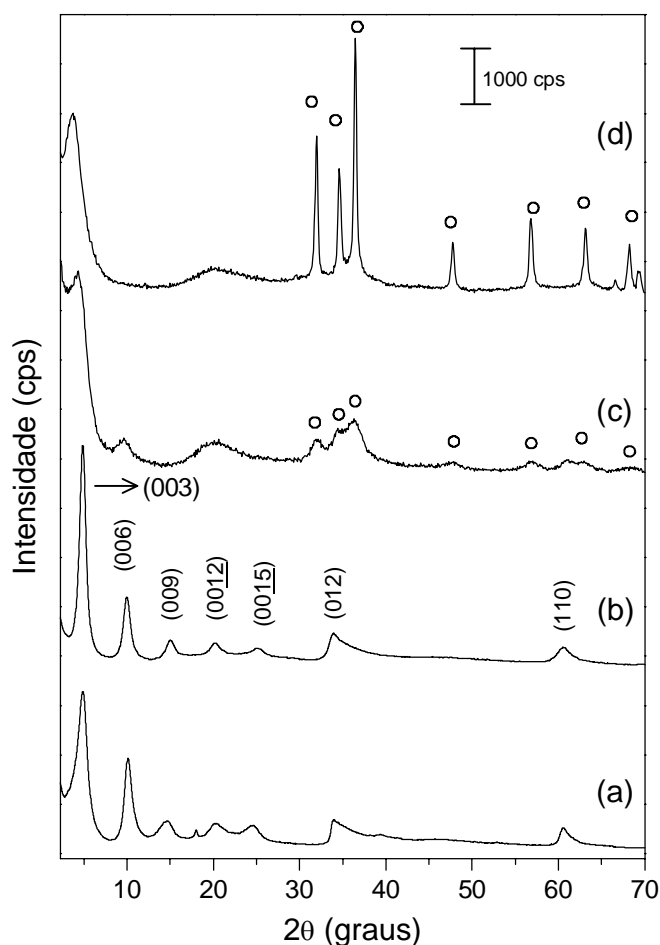


Figura IV.46: DRXP para (a) Zn-Al-3-TFA-HDL, (b) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico 120 °C, (d) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico 160 °C.

Os espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e a razão entre os cátions para os materiais híbridos de HDLs com 3-TFA são apresentados na Tabela IV.21. A razão entre os cátions, determinada por EDX, foi maior que a esperada 2:1. Após os tratamentos hidrotérmico e térmico, houve uma diminuição nos tamanhos médios de partículas.

Tabela IV.21: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e as razões entre os cátions para os HDLs contendo ânion 3-TFA.

Amostra	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$t/\text{Å}$	M(II):M(III)
co-precipitação	17,8	201*	3,37
trat. hidrotérmico	17,8	137*	2,40
trat. térmico 120 °C	---	110**	---
trat. térmico 160 °C	---	---	---

*calculados a partir da média aritmética dos picos basais (006) e (009), ** calculado a partir do pico basal (006).

Os gráficos de ATG para o ácido 3-TFA, o Politiofeno-3-acetato (Poli-3-TFA) e os materiais híbridos sintetizados com o 3-TFA são apresentados na Figura IV.47. Para o ácido 3-TFA, a decomposição térmica ocorre em duas etapas. A primeira etapa ocorre na faixa da temperatura de 84 °C até 213 °C, com perda de massa de 93,3%. A segunda etapa de decomposição ocorre entre 213 °C até 549 °C, com perda de massa de 5,58%.

Para o Poli-3-TFA, são observadas três etapas de decomposição térmica distintas. A primeira etapa de decomposição ocorre da temperatura ambiente até 113 °C, com perda da massa de 4,30%. A segunda etapa ocorre na faixa de temperatura de 113 °C até 414 °C, nesta etapa, a perda de massa é de 56,1%. A última etapa de decomposição acontece de 414 °C até 609 °C, e a perda de massa é de 26,5%.

Para os materiais híbridos, é possível notar quatro etapas principais de decomposição térmica. Nestes materiais, a primeira etapa de decomposição é referente à perda da água adsorvida, a segunda etapa é devido à perda de água intrínseca e o início da desidroxilação das lamelas, a terceira etapa é referente ao final da desidroxilação e também à decomposição do composto orgânico, a quarta etapa ocorre com a formação dos óxidos mistos e também com a eliminação de espécies contendo enxofre (SO^+ e SO^{2+}). Para o Zn-Al-3-TFA-HDL, tratado hidrotermicamente, os difratogramas mostraram a presença de ZnO em temperaturas de 120 °C e 160 °C. Então, a partir da segunda etapa de decomposição térmica, além da perda de água intrínseca e da desidroxilação das lamelas, ocorre também a formação do ZnO. A Tabela IV.22 mostra as faixas de temperatura de decomposição térmica com as respectivas perdas de massa para os híbridos formados com o 3-TFA.

Tabela IV.22: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o 3-TFA.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa		4ª Etapa	
	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)
Zn-Al-3-TFA-HDL	25-103	8,20	103-251	10,9	251-496	20,4	496-800	8,43
Zn-Al-3-TFA-HDL T.H.*	25-143	10,7	143-260	9,50	260-524	23,6	524-800	5,90

* T.H. = tratamento hidrotérmico

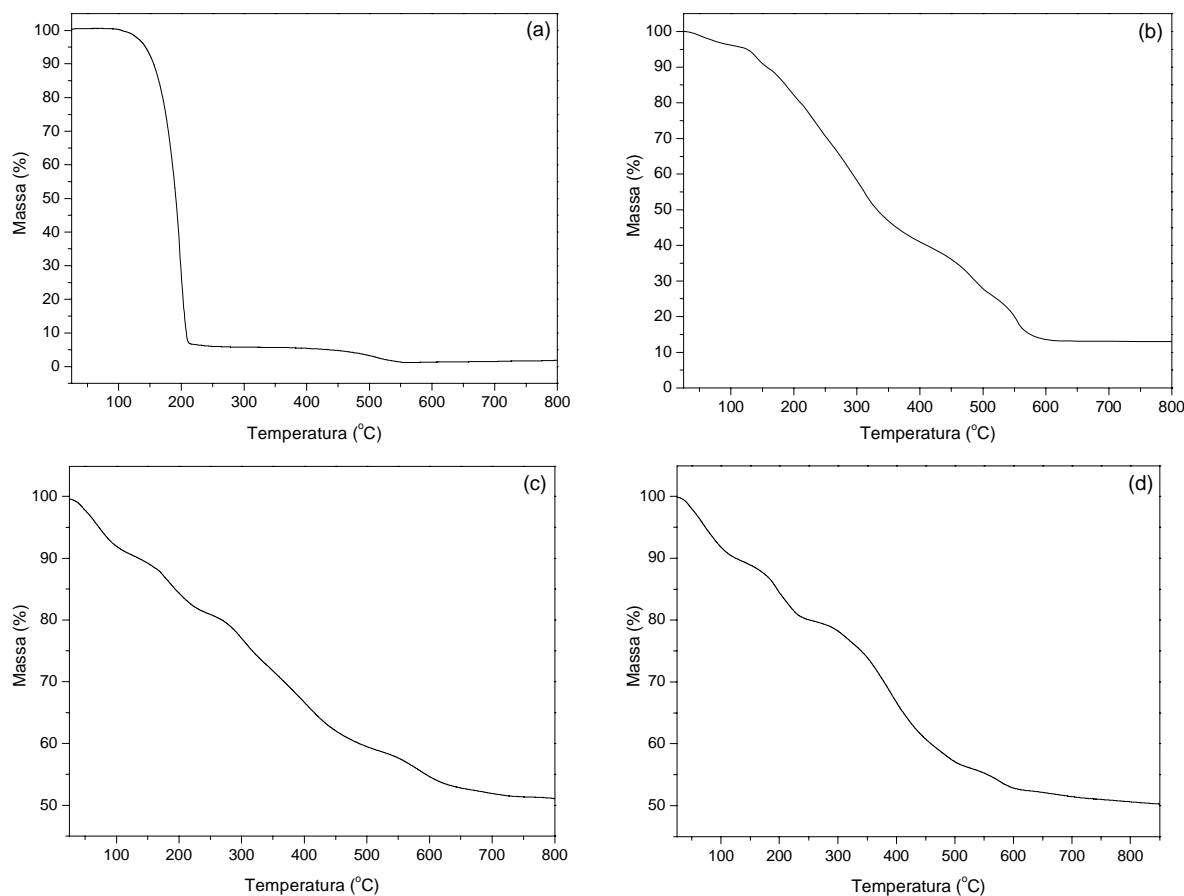


Figura IV.47: Curvas de ATG para (a) ácido 3-TFA, (b) Poli-3-TFA, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL, (d) Zn-Cr-3-TFA-HDL com trat. hidrotérmico.

Os espectros de IV-TF para o Na-3-TFA, para o Poli-3-TFA e para os HDLs intercalados com o monômero 3-TFA são mostrados na Figura IV.48, na faixa de 200 a 400 cm^{-1} , conforme justificado anteriormente. Para o Na-3-TFA, as bandas de média intensidade em 3092 cm^{-1} e 2910 cm^{-1} (não mostradas no gráfico) são características dos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-H}_2)$, respectivamente. As bandas em 1700 e 1388 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico. As bandas em 2910 e 1696 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{C=C})$ simétrico e anti-simétrico no plano do anel aromático. Na região entre 1564 e 1280 cm^{-1} , as bandas ocorrem possivelmente devido aos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ no plano do anel aromático. A banda em 1250 cm^{-1} surge devido ao estiramento $\nu(\text{C-C})$ anti-simétrico do anel. As bandas que ocorrem em 1160, 1075, 960 e 925 cm^{-1} são atribuídas às deformações $\delta(\text{C-H})$ fora do plano

do anel. Em 835 cm^{-1} , surge uma banda, provavelmente devido ao estiramento $\nu(\text{C-S})$ simétrico. As bandas de forte e média intensidade, em 795 , 738 , 678 , 610 , 589 e 504 cm^{-1} , ocorrem devido às deformações $\delta(\text{C-H})$ assimétricas fora do plano do anel. A Tabela IV.23 descreve os grupos funcionais do Na-3-TFA, com a atribuição de suas principais bandas e as respectivas regiões de absorção observadas no espectro de IV-TF. A Tabela IV.23 descreve os grupos funcionais do Na-3-TFC com a atribuição de suas principais bandas e as respectivas faixas de número de onda, observadas no espectro de IV-TF.^{243,245-249}

Tabela IV.23: Denominação das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-3-TFA*.

Bandas (cm^{-1})	Denominação
3092	$\nu(\text{C-H})$ simétrico
2910	$\nu(\text{C-H}_2)$ simétrico
1700	$\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico
1388	$\nu(-\text{COO}^-)$ anti-simétrico
2910 } 1696 }	$\nu(\text{C=C})$ simétrico e anti-simétrico
1564 } 1280 }	$\nu(\text{C-H})$ simétrico do anel
1250	$\nu(\text{C-C})$ anti-simétrico do anel
1160 } 1075 } 960 } 925 }	$\delta(\text{C-H})$ simétrico e anti-simétrico
835	$\nu(\text{C-S})$ simétrico
795 } 738 } 678 } 610 } 589 } 560 } 504 }	$\delta(\text{C-H})$ do anel

* (ν) estiramento, (δ) deformação.

Para o Poli-3-TFA, na região entre 1800 e 1300 cm^{-1} , onde são previstos os estiramentos para o grupo carboxilato e para o anel heterocíclico, aparecem bandas largas sobrepostas de forte intensidade em 1791 (ombro), 1725 , 1642 , 1404 e 1319 cm^{-1} . Na região entre 1300 e 900 cm^{-1} , onde são esperadas as bandas para as deformações (C-H), ocorre uma grande sobreposição e um

alargamento das bandas. A banda para o estiramento $\nu(\text{C-S})$ simétrico deve aparecer na região entre 880 e 840 cm^{-1} . Nas regiões abaixo de 700 cm^{-1} , surge uma banda de fraca intensidade em 648 cm^{-1} , um ombro em 610 cm^{-1} , uma banda de forte intensidade em 578 cm^{-1} , e, finalmente, uma banda de média intensidade em 453 cm^{-1} , todas estas bandas associadas às vibrações $\delta(\text{C-H})$ do anel.

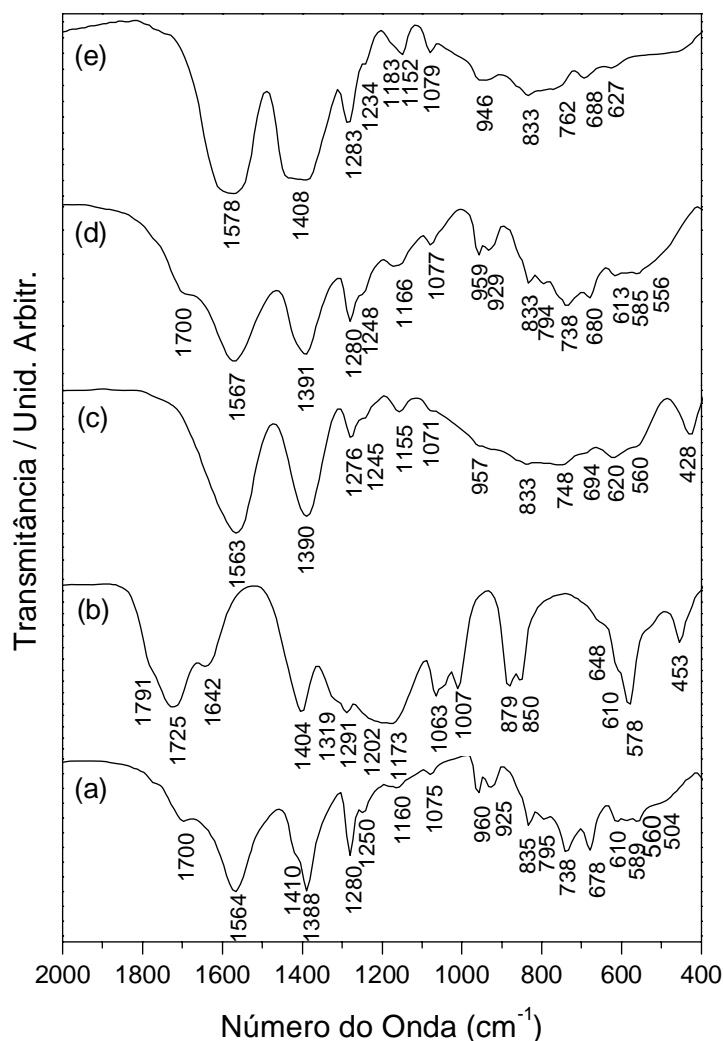


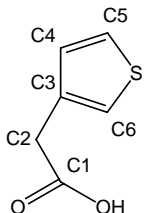
Figura IV.48: Espectros de IV-TF para (a) Na-3-TFA, (b) Poli-3-TFA, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL, (d) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os espectros dos materiais híbridos formados pelo HDL com 3-TFA mostram uma banda larga de forte intensidade na região, entre 3600 a 2600 cm^{-1} (não mostrada nos gráficos), referente ao estiramento da ligação O-H. Na região entre 2000 e 400 cm^{-1} , os espectros de todos os híbridos são bastante semelhantes. Na região entre 1800 a 1250 cm^{-1} , onde estão previstas as vibrações para o grupo carboxilato e o anel heterocíclico, aparece um conjunto de bandas largas

e de forte intensidade. Com os tratamentos hidrotérmico e térmico, as bandas, nesta região, passam a apresentar um maior alargamento e, conseqüentemente, maior sobreposição das bandas. Na região abaixo de 1250 cm^{-1} , onde são esperados as deformações $\delta(\text{C-H})$ e o estiramento para $\nu(\text{C-S})$, ocorrem bandas de média intensidade bastante largas. As bandas que surgem abaixo de 700 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento metal-oxigênio-metal da matriz hospedeira inorgânica.

Os espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para ácido 3-TFA e os materiais híbridos de Zn-Al-3-TFA-HDL são apresentados na Figura IV.49. A atribuição dos carbonos, devidamente numerados, com os valores dos picos obtidos por simulação e experimentalmente, são mostrados na Tabela IV.24. Os valores simulados foram próximos dos encontrados experimentalmente. A atribuição dos carbonos foi realizada com base nos valores de simulação.

Tabela IV.24: Atribuição dos carbonos nas análises de RMN para o ácido 3-TFA, simulação e ^{13}C CP-MAS, valores em ppm.

Notação	Carbono	Simulação	CP-MAS (75,4 MHz)
	C1	176	180
	C2	36	34
	C3	137	133
	C4	130	130
	C5	126	128
	C6	121	124

No ácido 3-TFA, o carbono da carboxila C1 ocorre em 180 ppm. O carbono C2, do braço “braço” metilênico, aparece em 34 ppm. Os demais carbonos, que são do anel heterocíclico, foram atribuídos da seguinte forma: C3 em 133 ppm, C4 em 130 ppm, C5 em 128 ppm, e, finalmente, o C6 ocorrendo em 124 ppm.

Nos materiais híbridos, o pico relativo ao carbono C1 da carboxila continua a ocorrer em 180 ppm. O pico relativo ao C2 sofre deslocamento e passa a ocorrer em 39 ppm. Variação justificável pela mudança de ambiente químico no qual se encontra o 3-TFA intercalado. Na região do espectro entre 120 e 140 ppm, onde estão localizadas os picos para os carbonos do anel heterocíclico, no híbrido sem tratamento, é possível notar uma mudança significativa somente no

caso do carbono C3, que passa de 133 ppm para 137 ppm, provavelmente também relacionada à mudança de ambiente químico. A partir do material tratado hidrotêrmicamente, é possível notar modificações na região do espectro onde ocorrem os picos relativos aos carbonos heterocíclicos. Nesta região, os picos se encontram mais sobrepostos, e a sobreposição aumenta com os tratamentos térmicos a 120 °C e 160 °C. Uma simulação de RMN com um tetrâmero (4 unidades monoméricas) do 3-TFA, ligado via carbonos α - α' , mostra o aparecimento de 13 sinais na região entre 145 e 120 ppm. Com a reação de polimerização, modificações na região do espectro onde se encontram os carbonos heterocíclicos são esperadas, já que a polimerização ocorre com ligações via carbonos α - α' e/ou α - β . Este resultado está de acordo com os resultados de RPE (descritos a seguir) para este material.

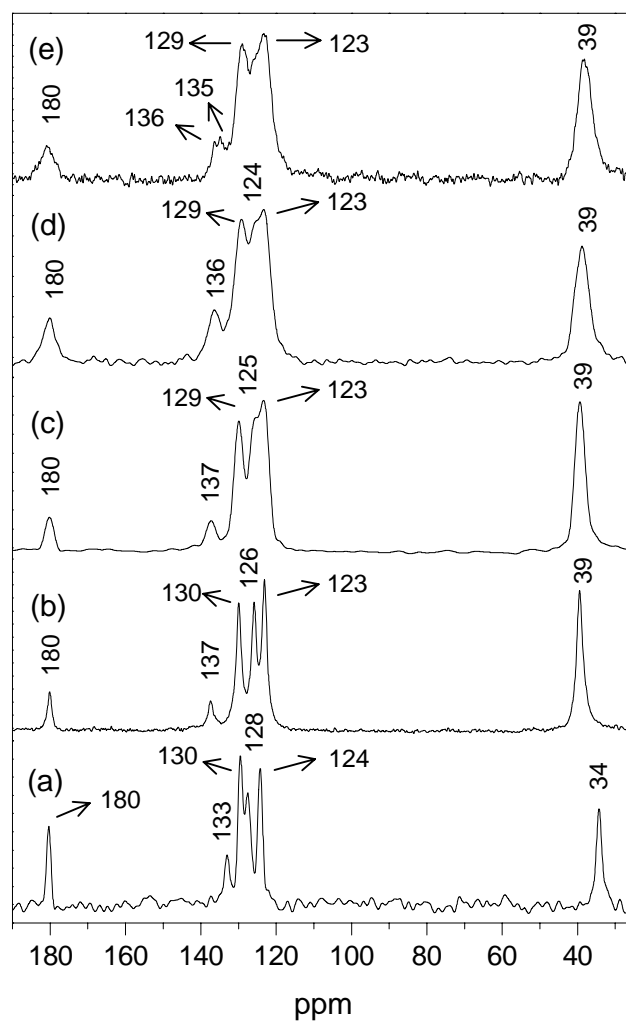


Figura IV.49: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido 3-TFA, (b) Zn-Al-3-TFA-HDL, (c) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. hidrotêrmico, (d) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico 120 °C, (e) Zn-Al-3-TFA-HDL com trat. térmico 160 °C.

Os espectros de RPE em função da temperatura de tratamento térmico para o Zn-Al-3-TFA-HDL, previamente tratado hidrotérmicamente, são mostrados na Figura IV.50. A temperatura ambiente, o espectro de RPE para o Zn-Al-3-TFA-HDL apresenta sinais com baixa amplitude das 6 linhas características da estrutura com interação “super-hiperfina”, assinaladas no gráfico com (|), e também o sinal característico da formação do polaron com $g=2,005 \pm 0,0004$, assinalado no gráfico com (\downarrow). A temperatura ambiente os sinais são fracos, note que o sinal foi multiplicado 14 vezes, e estes apresentam um aumento de amplitude com o aumento da temperatura até 130 °C. A partir de 140 °C, o espectro de RPE mostra um dubleto que indica uma mudança no ambiente dos elétrons livres. A origem deste dubleto, como foi explicado anteriormente para o Zn-Al-PyH-HDL, provavelmente está ligado com a formação do ZnO após os tratamentos térmicos, como mostrou os resultados de raios X para o híbrido tratado a 120 °C e 160 °C. Com a formação deste óxido, dois ambientes são criados para os elétrons livres, um, com a estrutura do HDL, e outro, com a estrutura do ZnO.

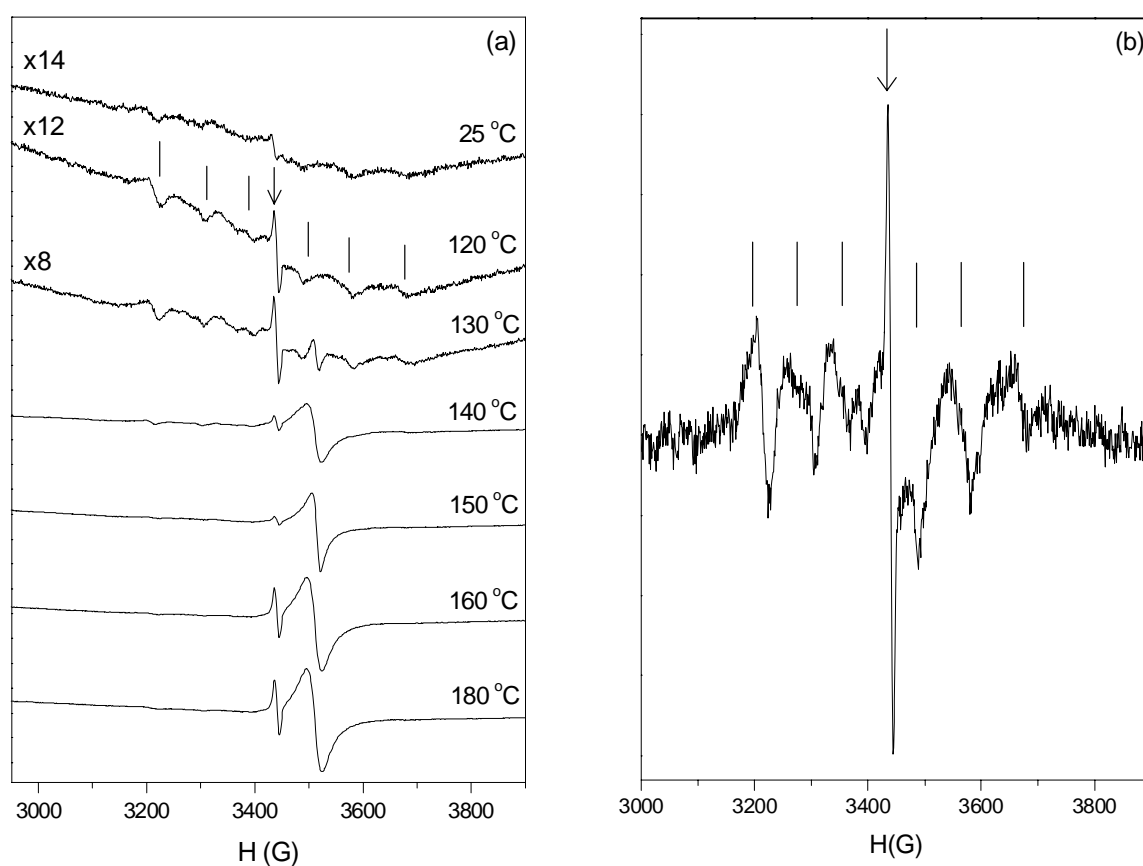


Figura IV.50: Espectros de RPE para Zn-Al-3-TFA-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material com tratamento térmico a 120 °C.

As imagens representativas de MEV para os materiais híbridos do HDL com o ácido 3-TFA são mostradas na Figura IV.51. O material sem tratamento hidrotérmico apresenta partículas de diferentes tamanhos e formas, além de grande quantidade de poros. O material tratado hidrotérmicamente apresenta partículas menores, mais agregadas (conseqüentemente com menor número de poros) e com uma distribuição de tamanho mais estreita.

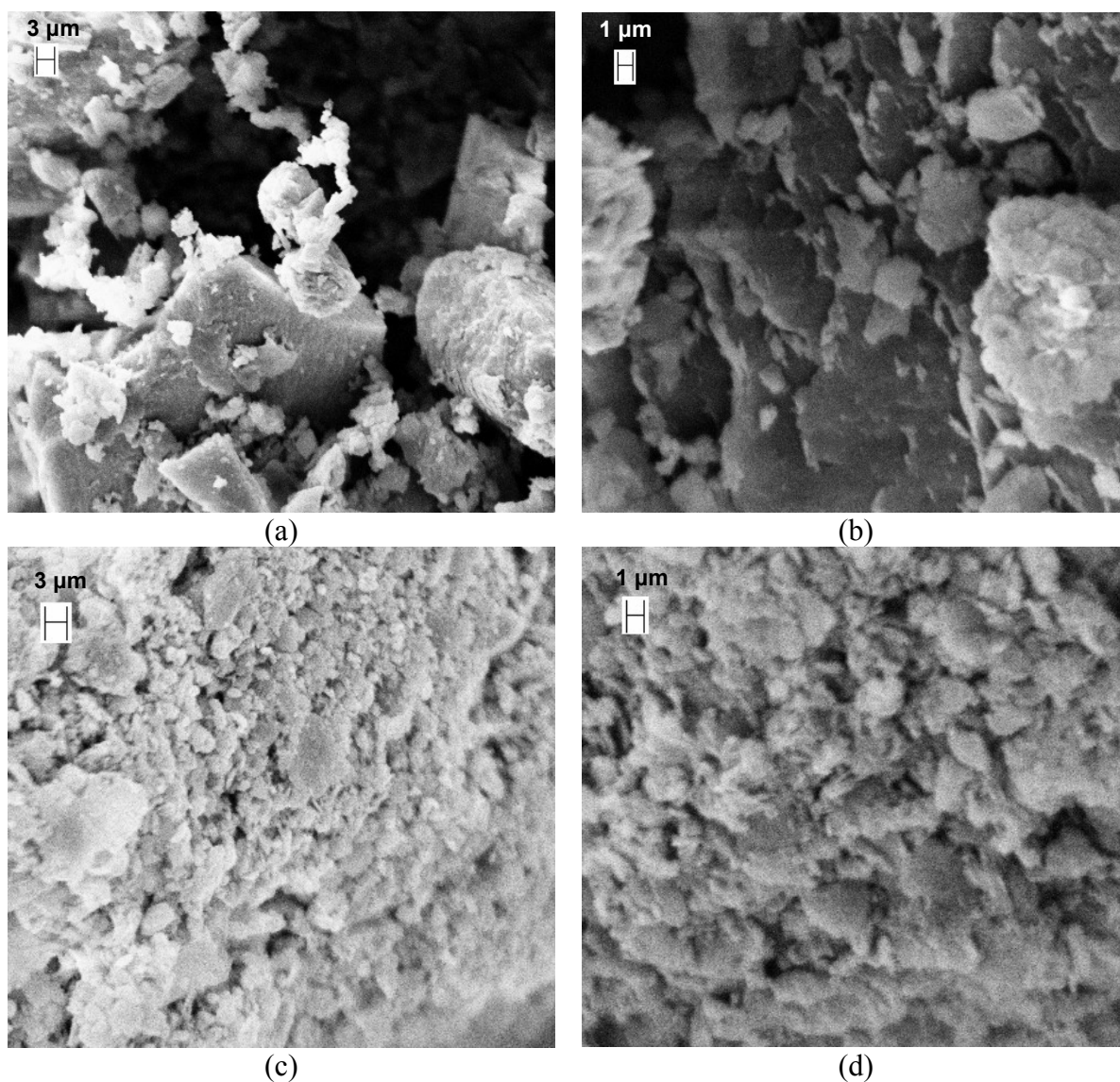


Figura IV.51: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-3-TFA-HDLs, (c) e (d) Zn-Al-3-TFA-HDLs com trat. hidrotérmico.

As imagens representativas de MET para os Zn-Al-3-TFA-HDLs são apresentadas na Figura IV.52. Como as grades para microscopia foram preparadas dispersando o HDL em etanol,

as imagens não permitem uma distinção de maior ou menor ordenamento das partículas. É possível notar somente a formação das lamelas através das linhas escuras da figura.

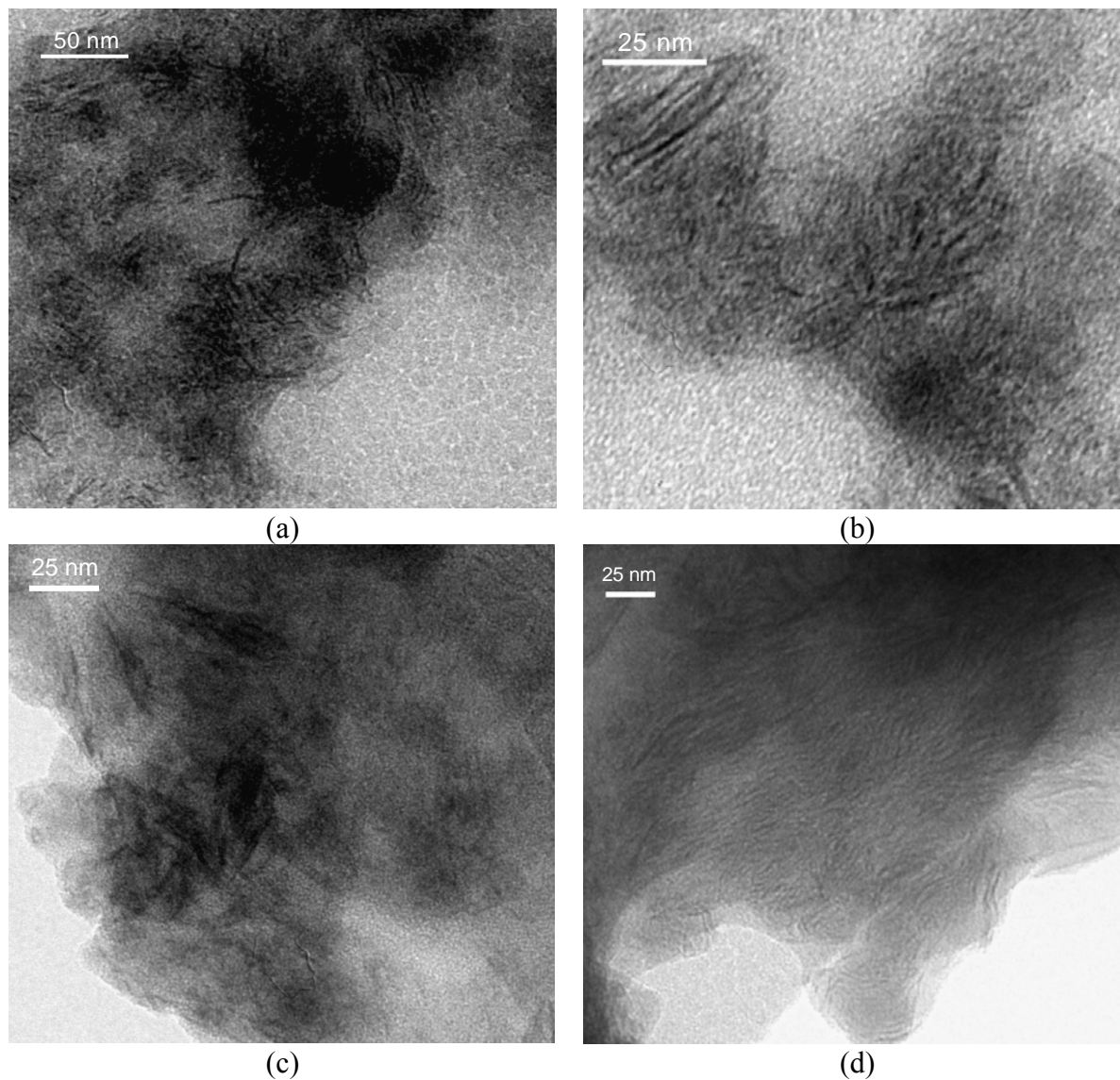


Figura IV.52: Imagens de MET para (a) e (b) Zn-Al-3-TFA-HDLs, (c) e (d) Zn-Al-3-TFA-HDLs com trat. hidrotérmico.

Com base nos resultados obtidos, foi construído um modelo representativo para a estrutura dos materiais híbridos derivados do Poli-3-TFA. Este modelo é apresentado na Figura IV.53 e é válido para os materiais submetidos aos tratamentos térmicos a 120 e 130 °C, em que os resultados de RPE mostram a formação do polaron.

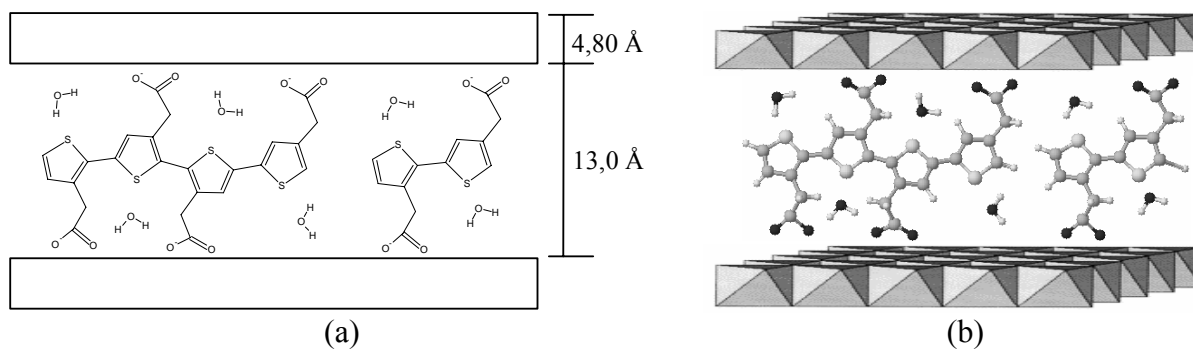


Figura IV.53: Representação esquemática (a) bidimensional (b) tridimensional do arranjo do Poli-3-TFA intercalado no HDL. *Em (a) os átomos de hidrogênio no material orgânico não estão representados.

IV.2.4 – Influência do Grupo Substituinte Presente no Tiofeno na Formação dos Materiais Híbridos

Para os híbridos de HDLs com tiofenos funcionalizados, os resultados de DRXP mostram que os híbridos produzidos com o 2-TFC e o 3-TFC apresentaram pouca organização estrutural e que o tratamento hidrotérmico não proporcionou melhoria significativa na cristalinidade destes materiais. Os resultados de DRXP e os deslocamentos químicos nos espectros de RMN sugerem que, para os híbridos de 2-TFC e 3-TFC, pode ocorrer a dimerização entre os monômeros. Para o 3-TFA, os resultados DRXP indicaram a formação de híbridos com maior cristalinidade, quando comparados aos híbridos produzidos com o 2-TFC e 3-TFC. Os espectros de RMN e RPE, para os híbridos de 3-TFA, sugerem que a reação de polimerização dos monômeros ocorra após o tratamento térmico, em temperatura adequada. Também para os híbridos formados com tiofenos substituídos, a posição e o tamanho da cadeia substituinte têm influência na organização estrutural e no processo de polimerização dos materiais híbridos produzidos. Quanto à organização estrutural, os materiais sintetizados com 2-TFC apresentaram baixa tendência de serem intercalados pelo método de co-precipitação a pH constante, em HDLs de Zn-Al e Zn-Cr.

Com o 3-TFC e 3-TFA, que possuem os carbonos das posições 2 (α) e 5 (α') do anel aromático “livres” para polimerização (ligados a átomos de hidrogênio), esperava-se a formação de polímeros e/ou oligômeros entre as lamelas. Entretanto, os resultados mostraram que a formação de polímeros e/ou oligômeros ocorre somente nos materiais produzidos com o 3-TFA, após tratamento térmico em temperatura adequada. Comparando os padrões de DRXP entre os dois monômeros de tiofenos funcionalizados na posição 3 (3-TFC e 3-TFA), nota-se que o aumento na cadeia carbônica no grupo substituinte na posição 3, produziu materiais híbridos com uma maior auto-organização. A explicação para este fato pode ser a mesma que foi dada para os pirróis e para os tensoativos com cadeias carbônicas maiores, ou seja, auto-organização atribuída ao aumento da força de interação entre as caudas hidrofóbicas. O tratamento térmico

também provocou a degradação da estrutura lamelar e a formação de ZnO para o Zn-Al-3-TFA-HDL.

IV.3 - Materiais Híbridos Preparados com Anilina Substituída

IV.3.1 – HDLs intercalados com ânion 3-aminobenzoato

Com o objetivo de estudar a variação do cátion divalente na matriz inorgânica hospedeira, HDLs de Zn-Al, Ni-Al e Mg-Al foram preparados intercalados com o ânion 3-aminobenzoato (3-AMB). Os difratogramas para os materiais híbridos derivados do 3-AMB são apresentados na Figura IV.54.

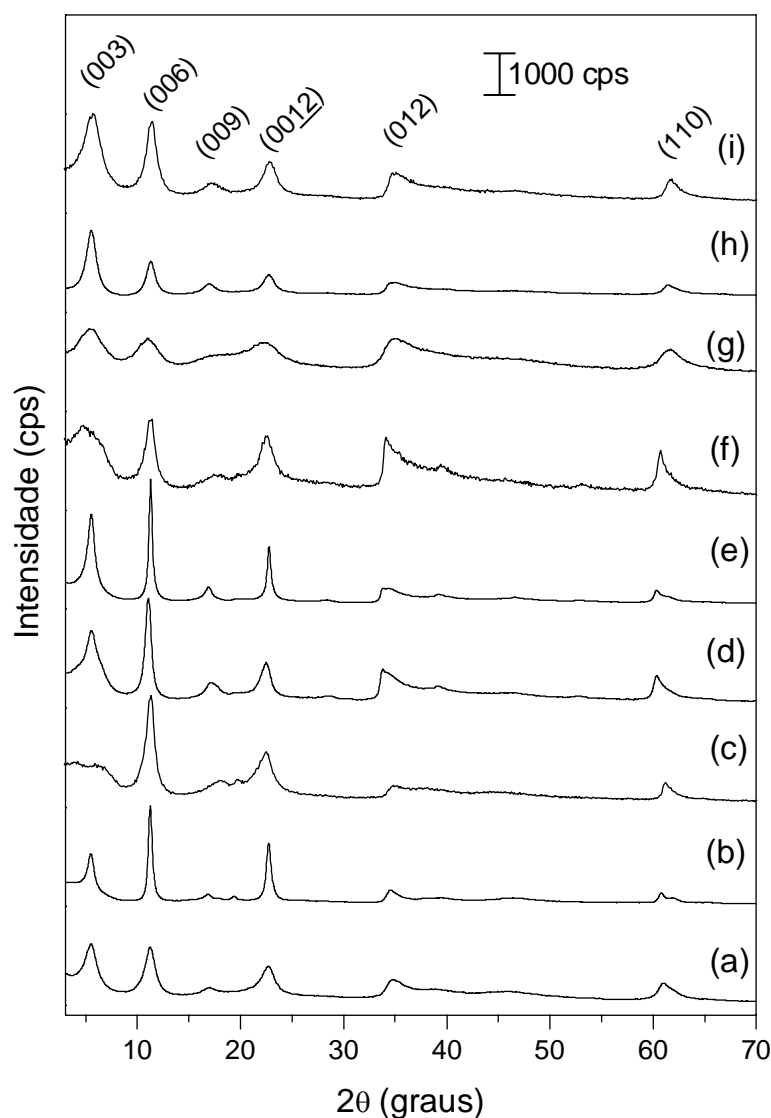


Figura IV.54: DRXP para (a) Mg-Al-3-AMB-HDL, (b) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL, (e) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (f) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C, (g) Ni-Al-3-AMB-HDL como precipitado, (h) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (i) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C.

O espaçamento basal praticamente não variou para os materiais sem e com tratamento hidrotérmico, com valores entre 15,7 Å e 15,8 Å. Este valor é condizente com a intercalação dos ânions 3-AMB nos HDLs, com um arranjo dos monômeros, similar ao que foi encontrado para os ânions benzoato intercalados em HDLs, ou seja, os grupos carboxilatos voltados para as lamelas e o anéis aromáticos paralelos entre si, dirigidos para o centro do domínio interlamelar.⁴⁹ Para todos os materiais, o tratamento hidrotérmico proporcionou uma melhoria na organização estrutural, verificado pela largura a meia altura dos picos basais. Para as amostras de Mg-Al e Zn-Al, tratadas termicamente a 160 °C, os difratogramas mostram uma diminuição na intensidade dos picos basais, indicando uma menor organização estrutural para estes híbridos após o tratamento térmico. Os espaçamentos basais para o Mg-Al e Zn-Al, tratados termicamente, foram de 15,3 Å e 15,4 Å, respectivamente. Como pode ser notado no difratograma, no caso do Ni-Al, o tratamento térmico não provocou mudanças significativas na organização estrutural, com pequena redução no espaçamento basal de 15,8 Å para 15,5 Å. Como já foi dito antes, alguns pesquisadores descrevem que em HDLs intercalados com monômeros, a diminuição do espaçamento basal, após o tratamento térmico, é um indicativo da reação de polimerização.⁴⁶

Os espaçamentos basais, tamanhos médios de partícula e as razões entre os cátions M(II):M(III) são mostrados na Tabela IV.25.

Tabela IV.25: Espaçamentos basais, tamanhos médios de partículas e as razões entre os cátions para os materiais híbridos derivados do 3-AMB.

Amostra	$d_{obs}/\text{Å}$	$t/\text{Å}$	M(II):M(III)	
Mg-Al-3-AMB-HDL	coprecipitação	15,8	147 [*]	1,09
	trat. hidrotérmico	15,8	531 [*]	1,03
	trat. térmico 160 °C	15,3	171 ^{**}	---
Zn-Al-3-AMB-HDL	coprecipitação	15,7	265 [*]	2,29
	trat. hidrotérmico	15,7	451 [*]	2,42
	trat. térmico 160 °C	15,4	157 ^{**}	---
Ni-Al-3-AMB-HDL	coprecipitação	15,8	82,0 [*]	2,16
	trat. hidrotérmico	15,7	169 [*]	1,94
	trat. térmico 160 °C	15,5	151 [*]	---

^{*} calculados a partir da média aritmética dos picos basais (006) e (009), ^{**} calculado a partir do pico basal (006).

As curvas de ATG para o ácido 3-AMB, o poli-3-AMB, e os HDLs sintetizados com o 3-AMB são apresentadas na Figura IV.55. A decomposição térmica do ácido 3-AMB acontece em duas etapas. A primeira etapa de decomposição ocorre da temperatura de 156 °C até 335 °C com perda de massa de 77,6%, a segunda etapa ocorre de 335 °C até 590 °C com perda de massa de 20,1%. Para o Poli-3-AMB, a decomposição térmica também ocorre em duas etapas distintas. A primeira etapa acontece da temperatura ambiente até 134 °C, com uma perda de massa de 5,30%. A segunda etapa ocorre de 134 °C até 584 °C, com perda de massa de 92,3%.

Para Mg-Al-3-AMB-HDL sem tratamento hidrotérmico, Figura IV.55 (c), é possível notar apenas uma etapa de decomposição térmica, que ocorre da temperatura ambiente até 603 °C, com perda de massa de 52,1%. Para este material, o perfil da curva de ATG é bastante semelhante ao perfil apresentado do polímero livre. Para o Mg-Al-3-AMB-HDL submetido ao tratamento hidrotérmico, é possível observar três etapas de decomposição, a primeira que devido à eliminação da água de adsorção, ocorre da temperatura ambiente até 128 °C. A segunda etapa, que acontece com a eliminação da água interlamelar e o início da desidroxilação das lamelas, ocorre da temperatura de 128 °C até 227 °C. A última etapa, que ocorre devido ao final da desidroxilação, a decomposição do composto orgânico e a formação dos óxidos mistos, ocorre de 227 °C até 582 °C.

Para os híbridos de Zn-Al e Ni-Al, os perfis das curvas de ATG, para os materiais com e sem tratamento hidrotérmico, são semelhantes. Para estes materiais, também é possível observar três etapas de decomposição, a primeira etapa é devido à eliminação da água de adsorção, a segunda acontece com a eliminação da água interlamelar e início da desidroxilação das lamelas e a última etapa ocorre devido ao final da desidroxilação, a decomposição do composto orgânico e a formação dos óxidos mistos. As faixas de temperatura de cada etapa de decomposição, assim como os respectivos valores de perda de massa, são apresentados na Tabela IV.26.

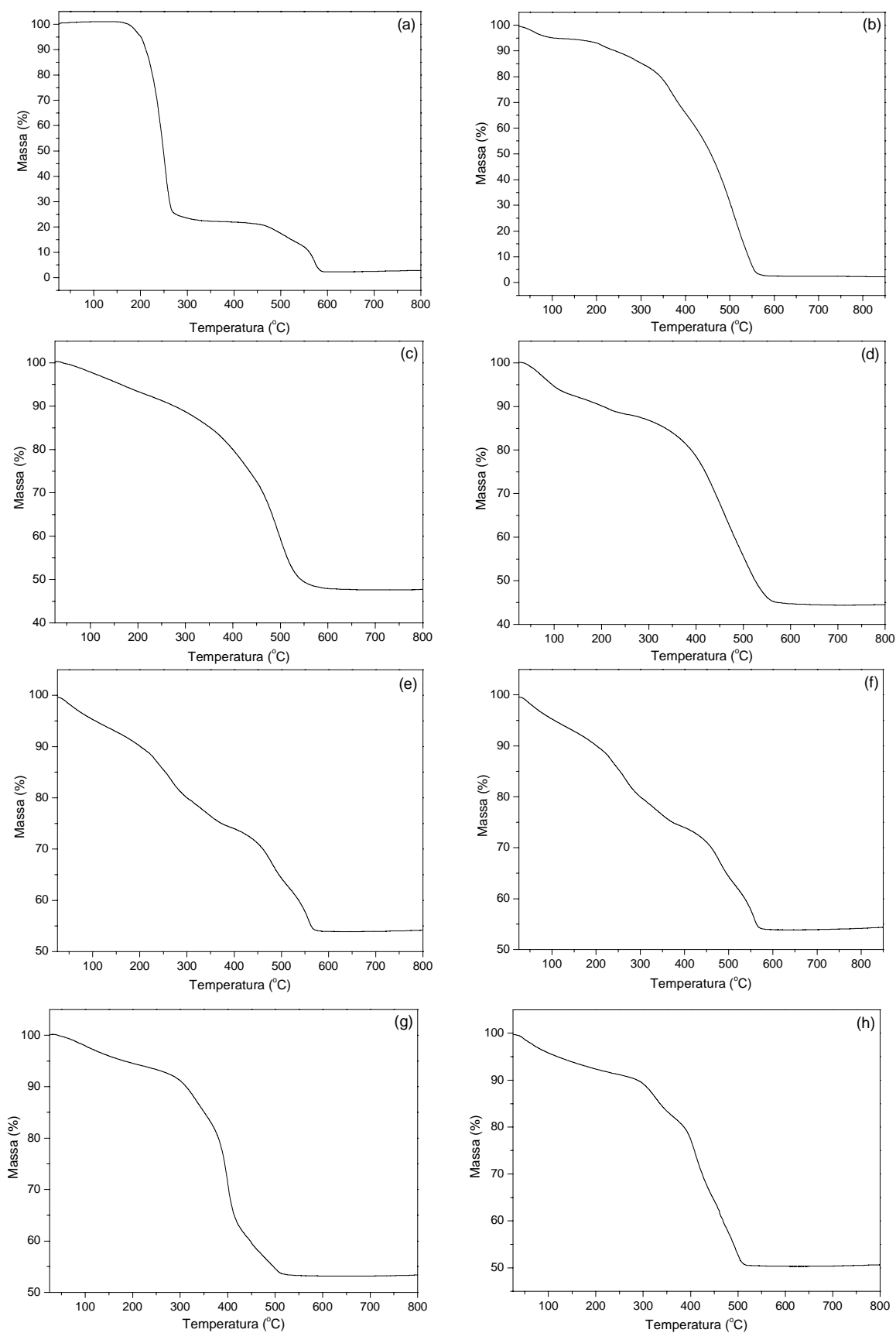


Figura IV.55: Curvas de ATG para (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-AMB-HDL, (f) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (g) Ni-Al-3-AMB-HDL, (h) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.

Tabela IV.26: Faixas de temperatura de decomposição térmica e perda de massa para os materiais híbridos formados com o 3-AMB.

Amostra	1ª Etapa		2ª Etapa		3ª Etapa	
	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)
Mg-Al-3-AMB-HDL	25-603	52,1	---	---	---	---
Mg-Al-3-AMB-HDL T.H.*	25-128	6,85	128-227	4,53	227-582	44,0
Zn-Al-3-AMB-HDL	25-122	5,75	122-390	19,8	390-579	20,3
Zn-Al-3-AMB-HDL T.H.*	25-126	6,09	126-415	20,5	415-587	19,5
Ni-Al-3-AMB-HDL	25-176	5,02	176-290	3,24	290-519	53,4
Ni-Al-3-AMB-HDL T.H.*	25-180	7,21	180-295	3,19	295-525	50,5

* T.H. = tratamento hidrotérmico

Os espectros de IV-TF para o Na-3-AMB, o Poli-3-AMB e os Mg-Al-3-AMB-HDLs são apresentados na Figura IV.56, para a faixa entre 2000 e 400 cm^{-1} , conforme já justificado anteriormente.

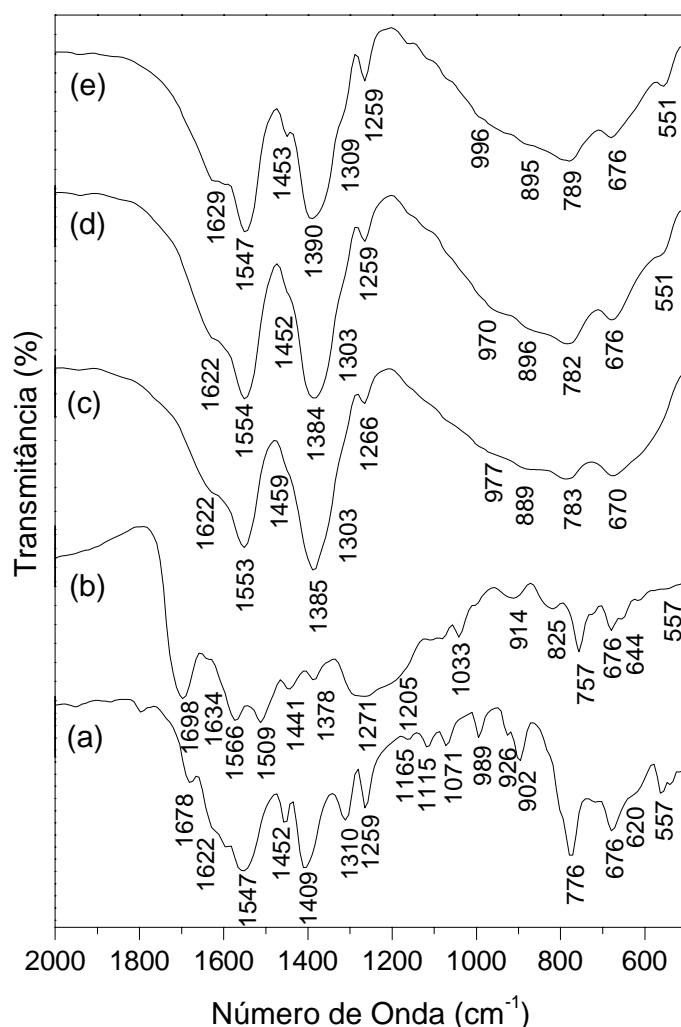


Figura IV.56: Espectros de IV-TF para (a) 3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C.

O Na-3-AMB apresenta bandas (não mostradas na figura) em 3408, 3349 e 3223 cm^{-1} , referentes aos estiramentos $\nu(\text{NH}_2)$ simétrico e anti-simétrico.²⁵⁰ A banda que ocorre em 1628 cm^{-1} é característica da deformação $\delta(\text{NH}_2)$ simétrica. As bandas em 1560 e 1411 cm^{-1} são características dos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico, respectivamente. A banda em 1312 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$. Em 1266 e 1115 cm^{-1} surgem as bandas devido às deformações $\delta(\text{NH}_2)$ simétrica e assimétrica. Em 1071, 989, 926 e 902 cm^{-1} ocorrem as bandas características da deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano do anel aromático. As bandas em 776 e 676 cm^{-1} são atribuídas às deformações $\delta(\text{COO}^-)$ simétrica e assimétrica fora do plano, e as bandas em 620 e 552 cm^{-1} ocorrem devido à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$ fora do plano. A Tabela IV.27 descreve os grupos funcionais do Na-3-AMB, com atribuição de suas principais bandas às respectivas regiões de absorção observadas no espectro de IV-TF.²⁵⁰⁻²⁵³

Em relação ao monômero, o espectro de IV-TF para o Poli-3-AMB sofre significativas modificações, principalmente na região onde ocorrem as vibrações para o anel aromático e para o grupo funcional NH_2 . Na região entre 1700 e 1400 cm^{-1} , onde são esperadas as bandas devido aos estiramentos $(-\text{COO}^-)$ no plano e também deformação (NH_2) fora do plano do anel, as bandas são bastante largas, ocorrendo em 1698, 1634, 1566, 1509 e 1441 cm^{-1} . Na região entre 1300 e 1110 cm^{-1} , onde são previstas as deformações $\delta(\text{NH}_2)$ simétrica e assimétrica, também ocorre um alargamento e uma sobreposição das bandas. As mudanças no espectro do polímero são esperadas porque, durante a reação de polimerização, ocorrem ligações entre os grupamentos amina e *p*-metilenos das moléculas do 3-AMB.

Entre os materiais híbridos, praticamente não há mudança no perfil dos espectros. Na região entre 1700 e 1360 cm^{-1} , onde são observadas as bandas para os estiramentos do grupo carboxilato e o anel aromático, ocorrem deslocamentos e alargamento nas bandas. As bandas, devido aos estiramentos $\nu(-\text{COO}^-)$ simétrico e anti-simétrico, são observadas nas regiões próximas de 1554 e 1384 cm^{-1} . Na região entre 1300 e 1110 cm^{-1} , onde são esperadas as deformações $\delta(\text{NH}_2)$ simétrica e assimétrica, é possível notar o aparecimento de um ombro na

região de 1303 cm^{-1} e uma banda de fraca intensidade em 1266 cm^{-1} . Em regiões abaixo de 1200 cm^{-1} , a análise das bandas é bastante comprometida devido à grande sobreposição de bandas de média e fraca intensidade. As bandas nas regiões abaixo de 700 cm^{-1} ocorrem devido às vibrações metal-oxigênio-metal da matriz inorgânica hospedeira.

Tabela IV.27: Atribuição das bandas observadas no espectro de IV-TF para o Na-3-AMB*.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3408	v(NH ₂) simétrico e anti-simétrico
3349	
3223	
1678	
1628	δ(NH ₂)
1560	v(-COO ⁻) simétrico
1411	v(-COO ⁻) anti-simétrico
1312	v(C-N)
1266	δ(NH ₂) simétrico e anti-simétrico
1115	
1071	δ(C-H)
989	
926	
902	
776	δ(COO ⁻) simétrico e anti-simétrico
676	
620	δ(C-H)
557	

* (v) estiramento; (δ) deformação.

Foram realizados espectros de Raman para todos os híbridos de HDLs com 3-AMB. Neste caso, todos os híbridos com e sem tratamento hidrotérmico foram submetidos ao tratamento térmico a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os espectros de Raman para o Na-3-AMB, o Poli-3-AMB e os materiais híbridos de Mg-Al são apresentados na Figura IV.57. A parte (I) da figura mostra os espectros para os materiais híbridos sem tratamento hidrotérmico, mas submetidos ao tratamento térmico, e a parte (II) da figura mostra os espectros para os materiais híbridos submetidos aos tratamentos hidrotérmico e térmico a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

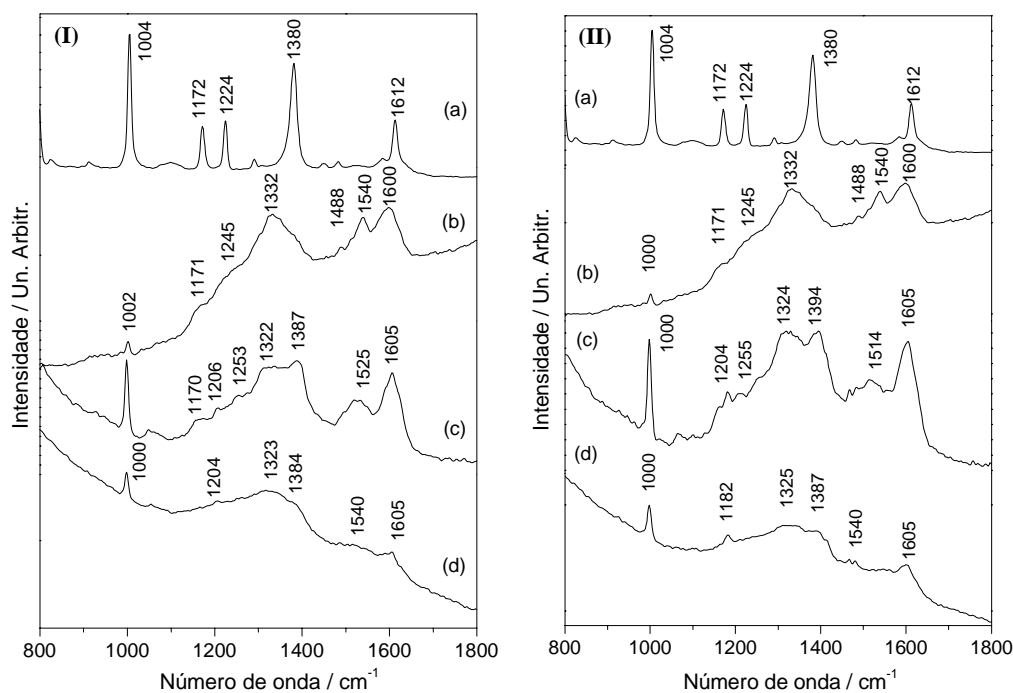


Figura IV.57: Espectros Raman de (I): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C; (II): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico e com trat. térmico 160 °C.

Para o 3-AMB, a banda de mais forte intensidade encontrada em 1004 cm⁻¹ é referente à deformação do anel e também ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$. A banda em 1172 cm⁻¹ ocorre devido à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$, à deformação $\delta(\text{O}-\text{H})$ e também ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$. A banda em 1224 cm⁻¹ é relativa ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$ e também à deformação $\delta(\text{C}-\text{H})$. Em 1380 cm⁻¹ aparece a banda devido à deformação $\delta(\text{O}-\text{H})$, ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C}(\text{O}))$ e também ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$. A banda observada em 1612 cm⁻¹ é referente à deformação $\delta(\text{NH}_2)$ e ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$. A Tabela IV.28 apresenta as principais frequências de vibração no espectro Raman encontradas para o 3-AMB, com as respectivas atribuições.^{250,253}

Tabela IV.28: Denominação das bandas observadas no espectro de Raman para o 3-AMB.

Bandas (cm ⁻¹)	Denominação
1004	Deformação do anel, $\nu(\text{C}-\text{C})$
1172	$\delta(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$
1224	$\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta(\text{C}-\text{H})$
1380	$\delta(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{C}-\text{C}(\text{O}))$, $\nu(\text{C}-\text{O})$
1612	$\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}-\text{C})$

* (ν) estiramento, (δ) deformação.

O espectro do Poli-3-AMB é bastante modificado em relação ao monômero. A banda em 1004 cm^{-1} , que aparece no monômero devido à deformação do anel e o estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$, tem sua intensidade diminuída drasticamente no Poli-3-AMB. As demais bandas, que ocorrem na região espectral entre 1170 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , sofrem um grande alargamento. Este alargamento das bandas pode ser justificado, pois a reação de polimerização do 3-AMB envolve basicamente os grupos amino e os anéis aromáticos.

Para os materiais híbridos, formados com Mg-Al, é possível notar que tanto para o material sem tratamento hidrotérmico, quanto para o material submetido ao tratamento a banda em 1004 cm^{-1} apresenta-se bastante intensa. Esta banda diminui de intensidade com o tratamento térmico. Na região entre 1170 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , os espectros para os materiais sem e com tratamento hidrotérmico também apresentam bandas bastante largas, sendo que o alargamento aumenta com o tratamento térmico a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os perfis dos espectros de Raman para os materiais híbridos são bastante semelhantes ao perfil do espectro apresentado pelo polímero livre. No caso do Mg-Al, levando-se em consideração a diminuição da banda em 1004 cm^{-1} e o alargamento das demais com o tratamento térmico, o resultado de espectroscopia Raman sugere que o tratamento térmico aumenta o número de espécies polimerizadas. Este resultado está de acordo com o resultado encontrado nas análises de RPE (discutidos a seguir) para os híbridos de Mg-Al. Nos demais materiais híbridos, Zn-Al-3-AMB-HDL e Ni-Al-3-AMB-HDL, os espectros de Raman para os materiais sem e com tratamento térmico, Figuras IV.58 e IV.60, apresentam a banda em 1004 cm^{-1} com pouca intensidade e as demais bastante largas.

Devido à semelhança apresentada entre os espectros de IV-TF e Raman para os híbridos de Mg-Al, Zn-Al e Ni-Al, para os materiais de Zn-Al e Ni-Al, fica valendo a mesma caracterização que foi feita anteriormente para os híbridos de Mg-Al. Os resultados de IV-TF e espectroscopia Raman para os híbridos de Zn-Al e Ni-Al são apresentados nas Figuras IV.58 a IV.61.

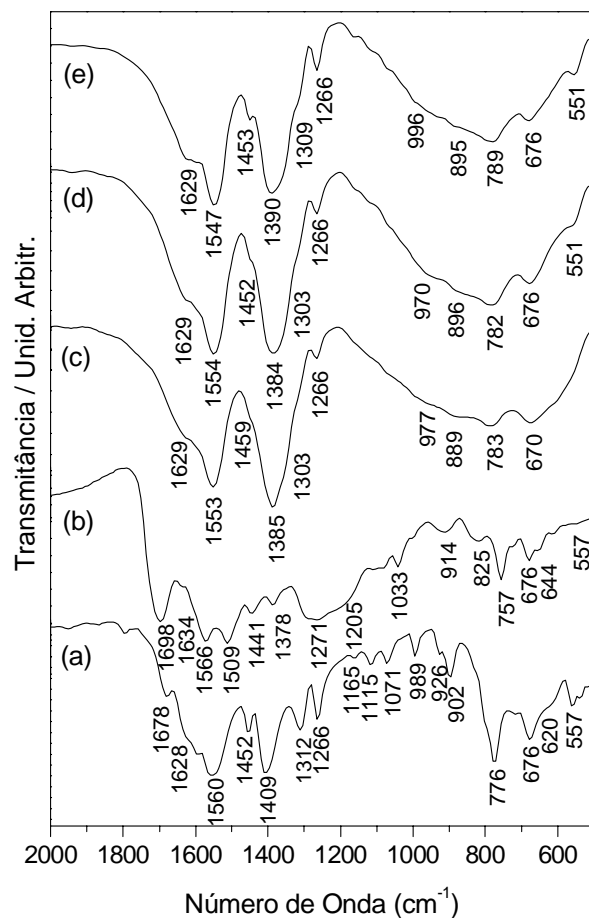


Figura IV.58: Espectros de IV-TF para (a) Na-3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL após trat. hidrotérmico, (e) Zn-Al-3-AMB-HDL após trat. térmico 160 °C.

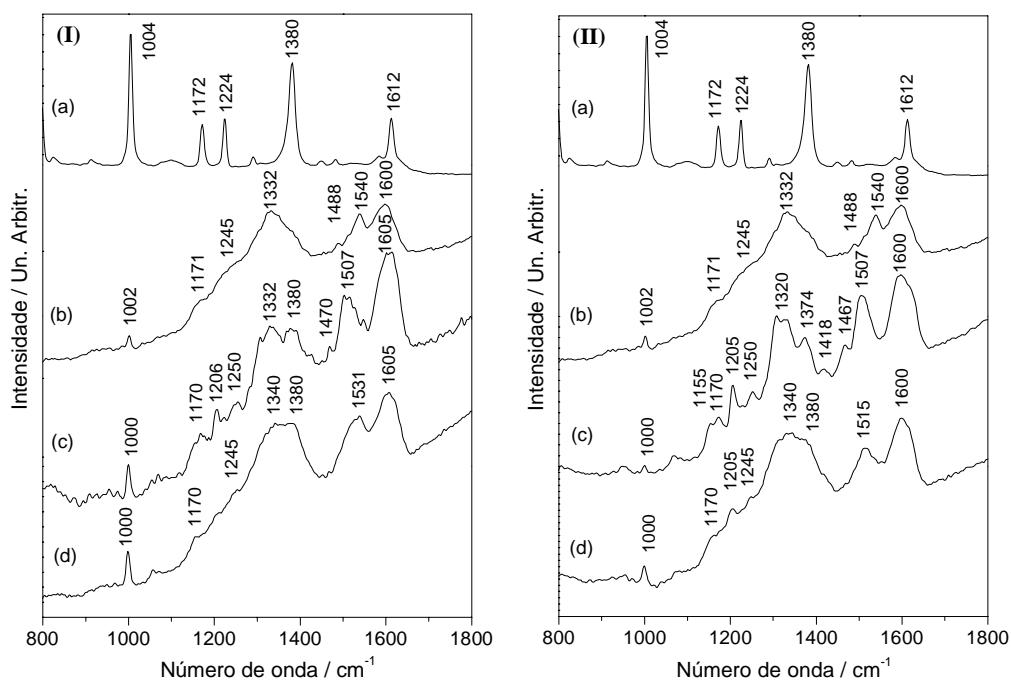


Figura IV.59: Espectros Raman de (I): (a) ácido 3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C; (II): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico e com trat. térmico 160 °C.

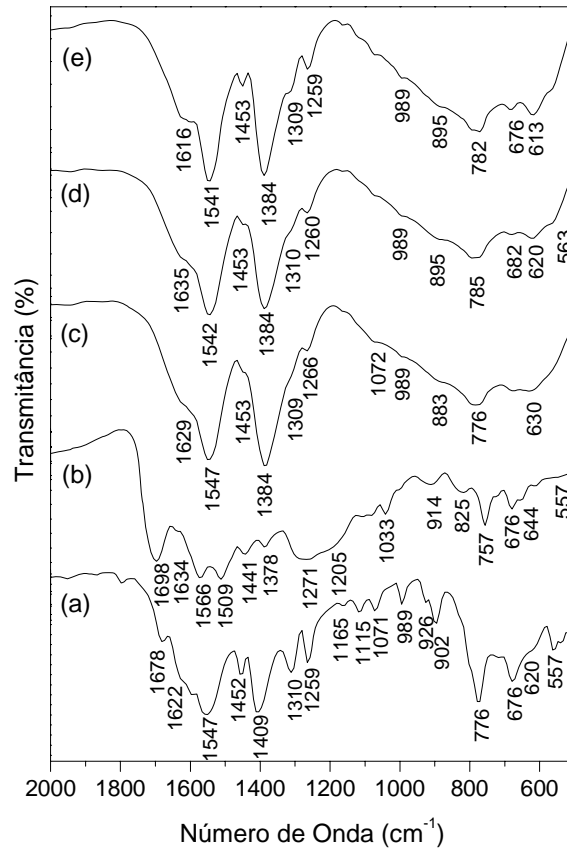


Figura IV.60: Espectros de IV-TF para (a) Na-3-AMB, (b) Poli-3-AMB, (c) Ni-Al-3-AMB-HDL, (d) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (e) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C.

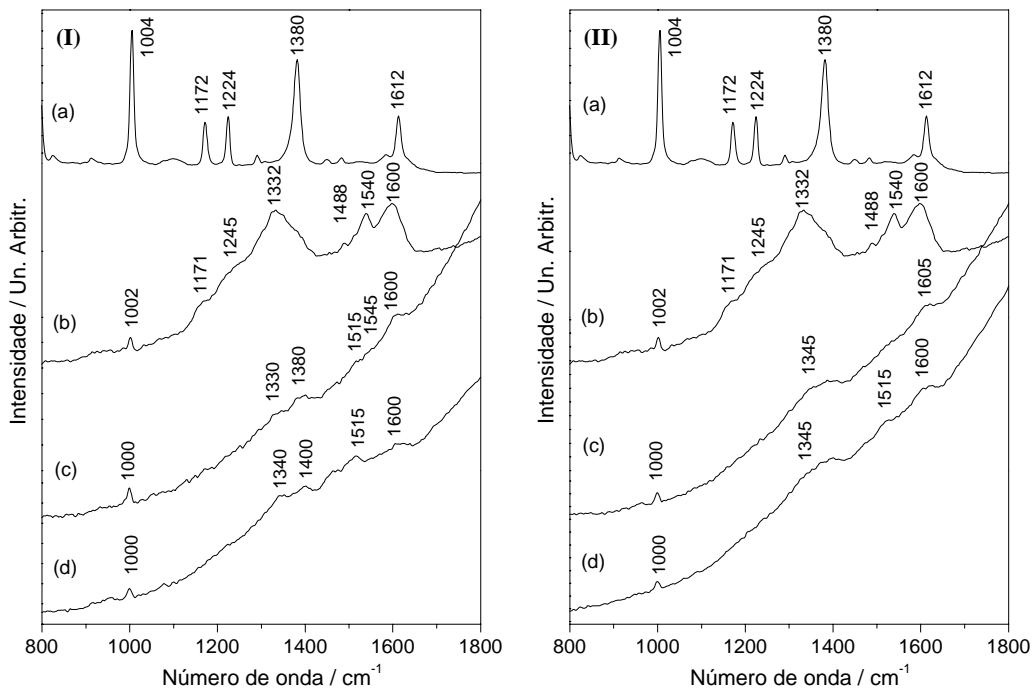
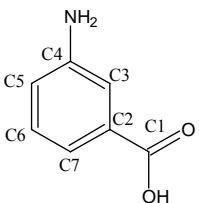


Figura IV.61: Espectros Raman do (I): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Ni-Al-3-AMB-HDL, (d) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico 160 °C; (II): (a) ácido 3-AMB, (b) poli-3-AMB, (c) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico e com trat. térmico 160 °C.

Os espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para ácido 3-AMB e os materiais híbridos de Mg-Al-3-AMB-HDL e Zn-Al-3-AMB-HDL são apresentados nas Figuras IV.62 e IV.63. A atribuição dos carbonos do ácido 3-AMB, com os valores dos deslocamentos químicos obtidos por simulação e experimentalmente, são mostrados na Tabela IV.29. A atribuição foi realizada com base nos valores de simulação. Para o ácido 3-AMB, o carbono C1 da carboxila aparece em 173 ppm. Os carbonos do anel heterocíclico foram caracterizados da seguinte forma, C2 em 137 ppm, C3 em 123 ppm, C4 em 139 ppm, C5 em 125 ppm, C6 em 130 ppm e, finalmente, o C7 ocorrendo em 126 ppm.

Tabela IV.29: Atribuição dos picos aos carbonos nas análises de RMN e CP-MAS para o ácido 3-AMB, valores em ppm.

Notação	Atribuição(Cn)	Simulação	CP-MAS (75,4 MHz)
	C1	169	173
	C2	135	137
	C3	116	123
	C4	143	139
	C5	125	125
	C6	130	130
	C7	127	126

Para verificar o perfil do espectro RMN do Poli-3-AMB e poder comparar com o monômero do ácido livre e os materiais híbridos, foi realizada uma simulação de RMN utilizando um tetrâmero do 3-AMB, o espectro simulado apresentou 25 sinais.

Para os materiais híbridos de Mg-Al e Zn-Al, os espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS mostram que na região do carbono da carbonila (C1) aparecem dois picos, um, em 175 ppm e outro, com valor médio de 170 ppm. Os espectros apresentam também um conjunto de quatro picos bastante largos na região entre 110 ppm e 150 ppm. Como apresentado no espectro simulado, se for levada em consideração a polimerização *in situ* dos monômeros 3-AMB, o espectro do Poli-3-AMB intercalado no híbrido deverá apresentar no mínimo 18 sinais na região entre 110 e 150 ppm. Então, devido à resolução do aparelho, experimentalmente o RMN de ^{13}C CP-MAS não conseguiu definir estes sinais que se encontram sobrepostos nesta região espectral.

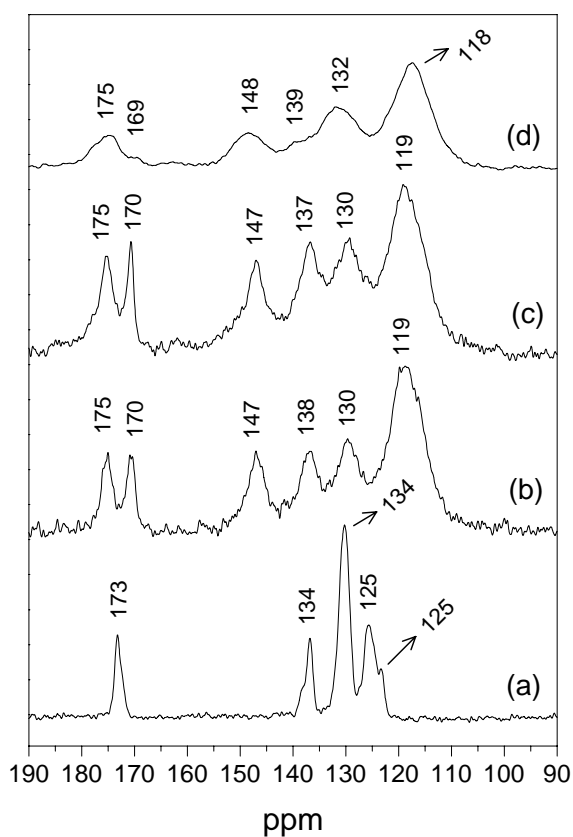


Figura IV.62: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido 3-AMB, (b) Mg-Al-3-AMB-HDL, (c) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico.

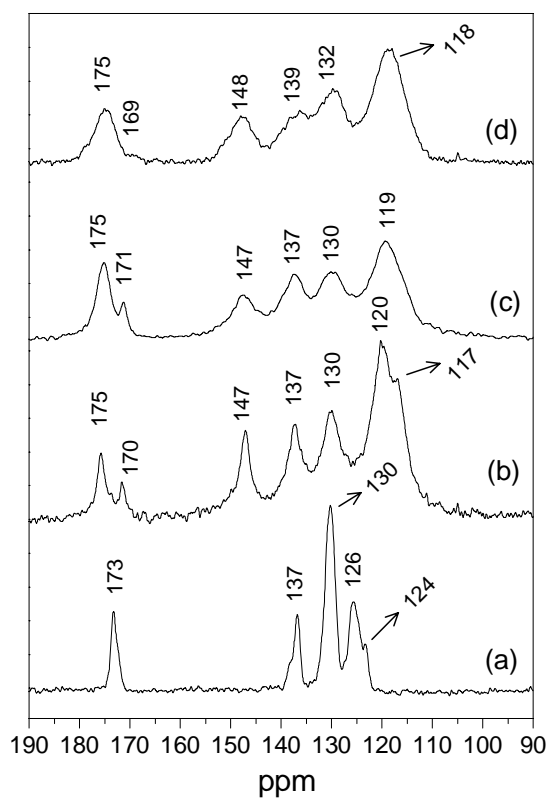


Figura IV.63: Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para: (a) ácido 3-AMB, (b) Zn-Al-3-AMB-HDL, (c) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico, (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. térmico.

Os espectros de RPE em função da temperatura para o Mg-Al-3-AMB-HDL, tratado hidrotermicamente, são apresentados na Figura IV.64.

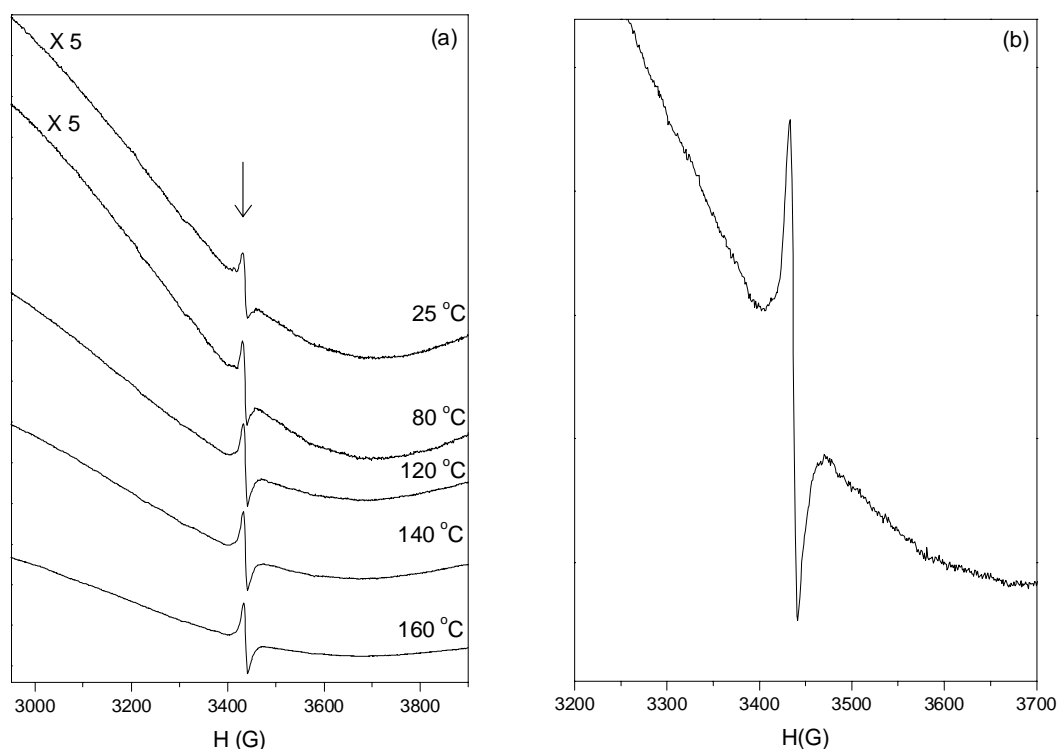


Figura IV.64: Espectros de RPE para Mg-Al-3-AMB-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material a temperatura ambiente.

Todos os espectros apresentam o sinal da formação polaron com $g=2,005 \pm 0,004$, assinalado no gráfico com (\downarrow). Este sinal aumenta de intensidade até a temperatura de 140 °C, indicando um aumento no número de ligações entre os monômeros do 3-AMB com o aumento da temperatura de tratamento.

Para o material híbrido de Zn-Al, os espectros de EPR, em função da temperatura de tratamento térmico, são apresentados na Figura IV.65.

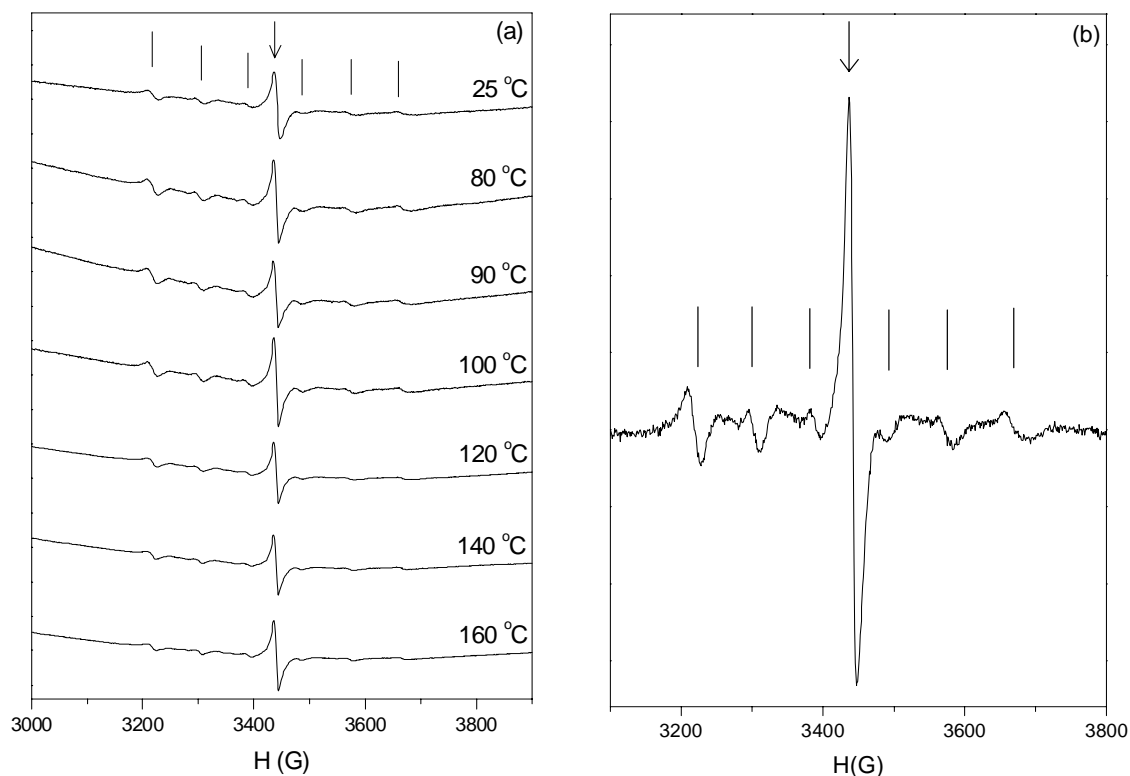


Figura IV.65: Espectros de RPE para Zn-Al-3-AMB-HDL (a) em função da temperatura; (b) ampliação vertical do espectro do material a temperatura ambiente.

Assim como foi observado para todos os materiais híbridos formados com pirróis N-substituídos e também para o material híbrido formado com o 3-TFA, o Zn-Al-3-AMB-HDL apresenta o sinal da estrutura com interação “super-hiperfina”, com 6 linhas, assinaladas no gráfico com (|), e também o sinal da formação do polaron com $g = 2,005 \pm 0,004$, assinalado no gráfico com (\downarrow). O sinal do polaron possui boa amplitude a temperatura ambiente, o que sugere a ocorrência de polimerização “espontânea” durante o processo de síntese destes materiais híbridos. Este sinal do polaron permanece praticamente inalterado com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O perfil Lorentziano, apresentado pelos espectros de RPE, é compatível com a formação de polímeros conjugados, indicando a polimerização *in situ* dos monômeros presentes nos híbridos de Mg-Al e Zn-Al.

As imagens representativas de MEV para os híbridos de Mg-Al-3-AMB-HDL são apresentadas na Figura IV.66. O material híbrido sem tratamento hidrotérmico, apresenta uma superfície lisa, como placas sobrepostas, com pequenas partículas agregadas, que são provavelmente do composto orgânico. Após o tratamento hidrotérmico, a morfologia de

superfície lisa contínua, entretanto com um maior número de placas sobrepostas e também as partículas agregadas apresentam um tamanho maior.

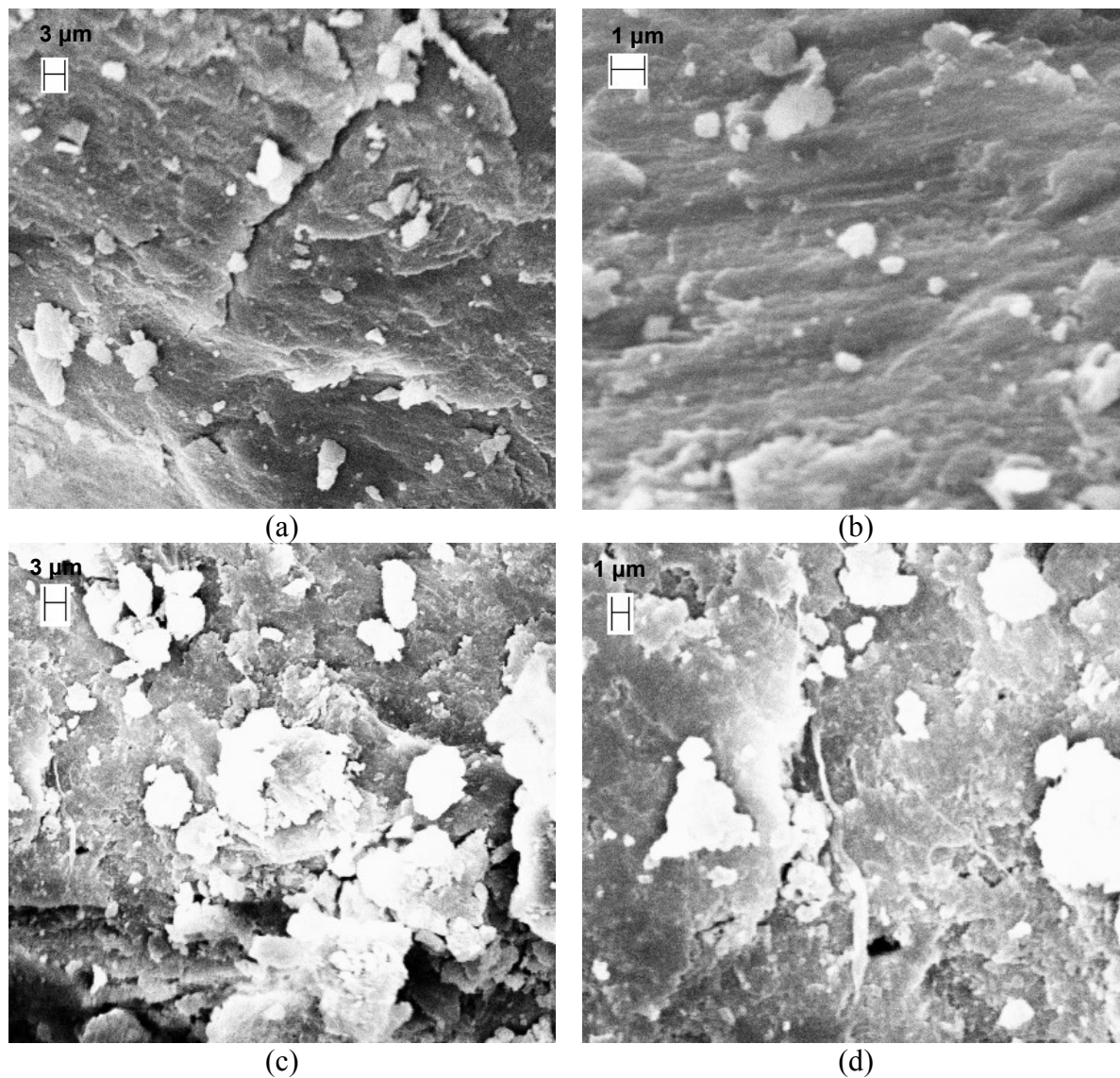


Figura IV.66: Imagens de MEV para (a) e (b) Mg-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Mg-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.

As imagens representativas de MET para os híbridos de Mg-Al-3-AMB-HDL são apresentadas na Figura IV.67. No material sem tratamento hidrotérmico a presença de lamelas (linhas escuras) praticamente não é notada, enquanto que, no caso do híbrido com tratamento hidrotérmico, é possível notar a presença das lamelas inorgânicas. Na Figura IV.66 (c), nota-se ainda a presença de partículas de forma hexagonal, coincidente com a forma da célula unitária dos HDLs.

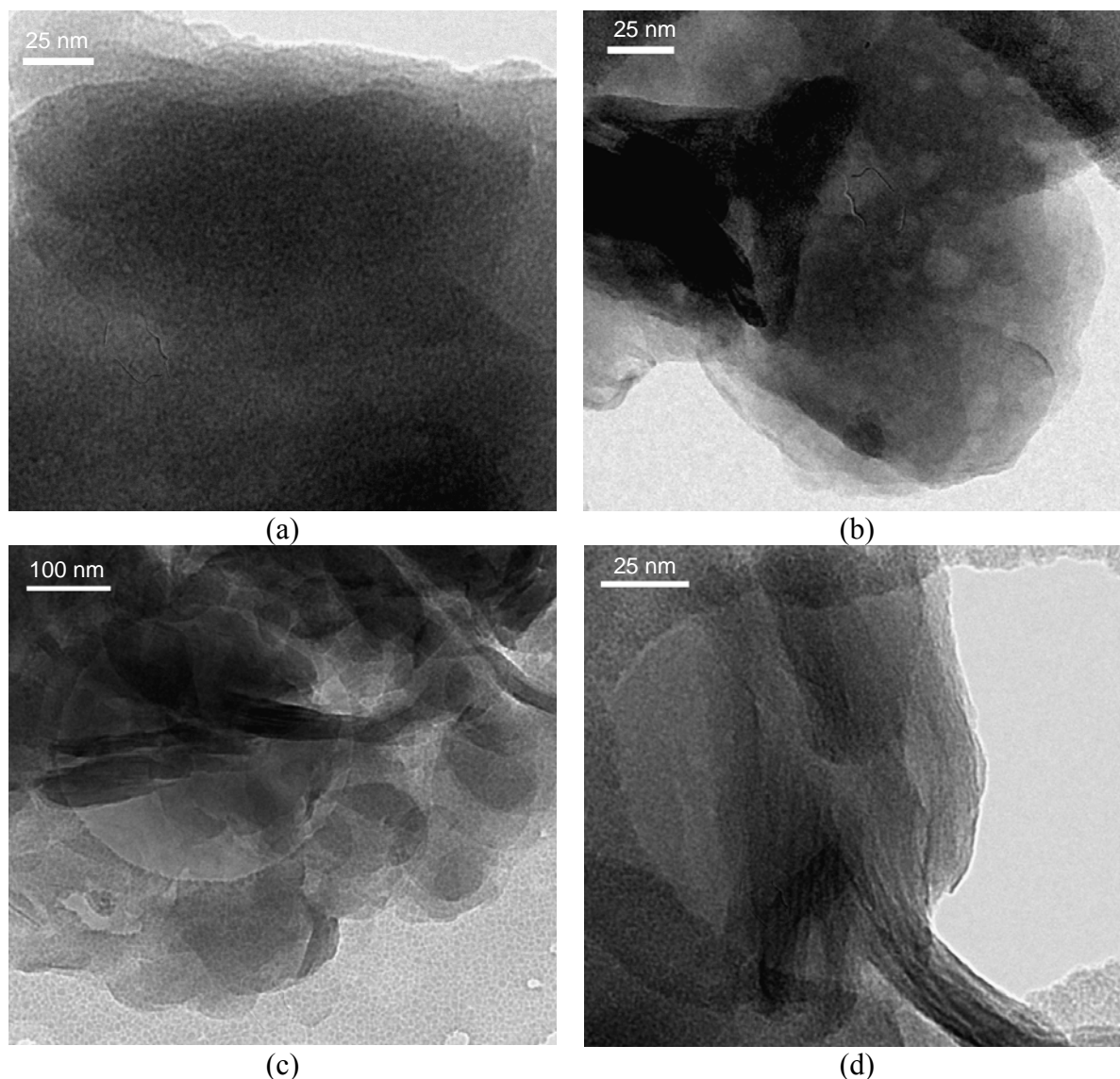


Figura IV.67: Imagens de MET para (a) e (b) Mg-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Mg-Al-3-AMB-HDLs com trat. hidrotérmico.

As imagens representativas de MEV para os híbridos de Zn-Al-3-AMB-HDL são apresentadas na Figura IV.68. O material sem tratamento hidrotérmico apresenta uma superfície lisa com placas sobrepostas, é possível notar também uma pequena quantidade de partículas agregadas, como também foi visto para os híbridos de Mg-Al, descritos anteriormente. Após o tratamento hidrotérmico, a morfologia dos materiais é bastante modificada com a presença de um grande número de plaquetas adsorvidas. Estas plaquetas são constituídas, na sua maioria, de material orgânico, já que análises de EDX registraram pequenas quantidades dos metais Mg e Al, lembrando que, durante o tratamento hidrotérmico, o HDL é submetido em uma suspensão contendo o intercalante orgânico de interesse.

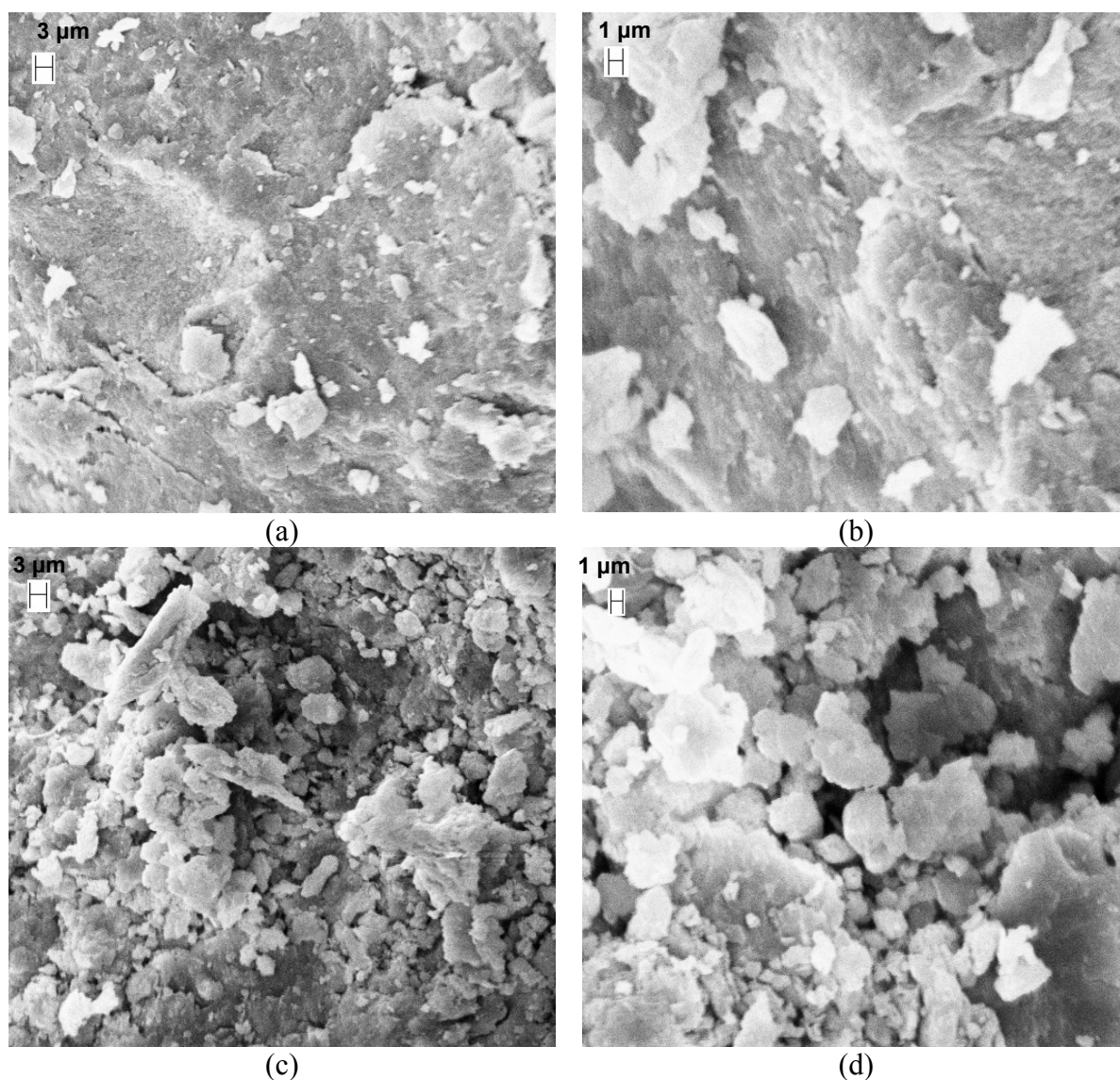


Figura IV.68: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.

As imagens representativas de MET para os híbridos de Zn-Al-3-AMB-HDL são apresentadas na Figura IV.69. Nas imagens dos materiais sem e com tratamento hidrotérmico, é possível notar a presença das lamelas inorgânicas. Nos materiais com tratamento hidrotérmico, a obtenção das imagens foi mais fácil, pois estes materiais apresentam uma maior organização estrutural, como pode ser notado nas imagens, com um maior número de lamelas.

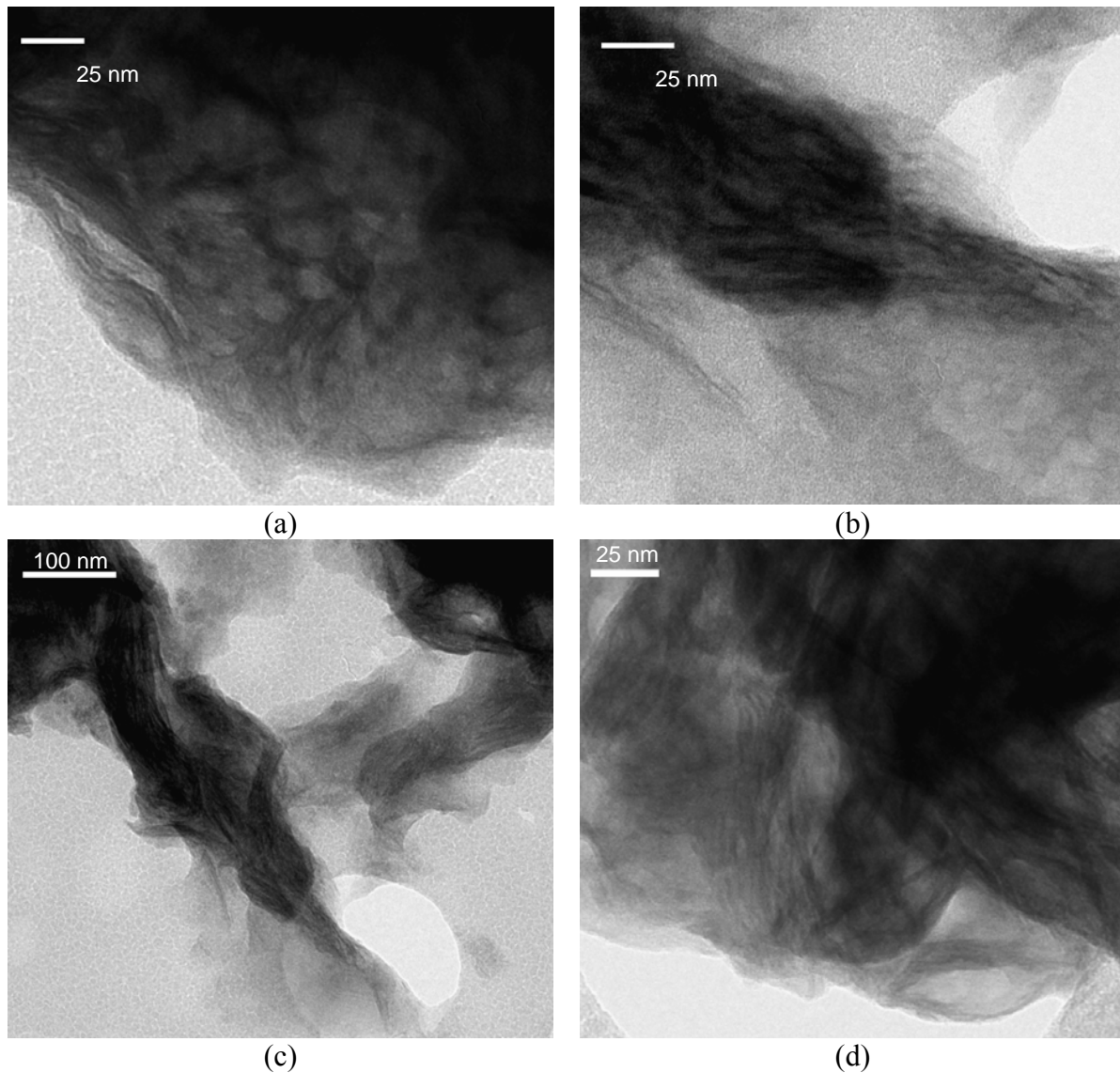


Figura IV.69: Imagens de MEV para (a) e (b) Zn-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Zn-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.

As imagens representativas de MEV para os híbridos de Ni-Al-3-AMB-HDL são apresentadas na Figura IV.70. Os HDLs sem tratamento hidrotérmico apresentam um grande número de partículas de diferentes formas, é possível notar também um grande número de poros no material. Após o tratamento hidrotérmico, o material passa a apresentar a forma de placas lisas sobrepostas com pequena quantidade de agregados. Diferentemente do que foi notado para os híbridos de Mg-Al e Zn-Al, o material formado com o Ni-Al apresentou uma superfície mais lisa após o tratamento hidrotérmico.

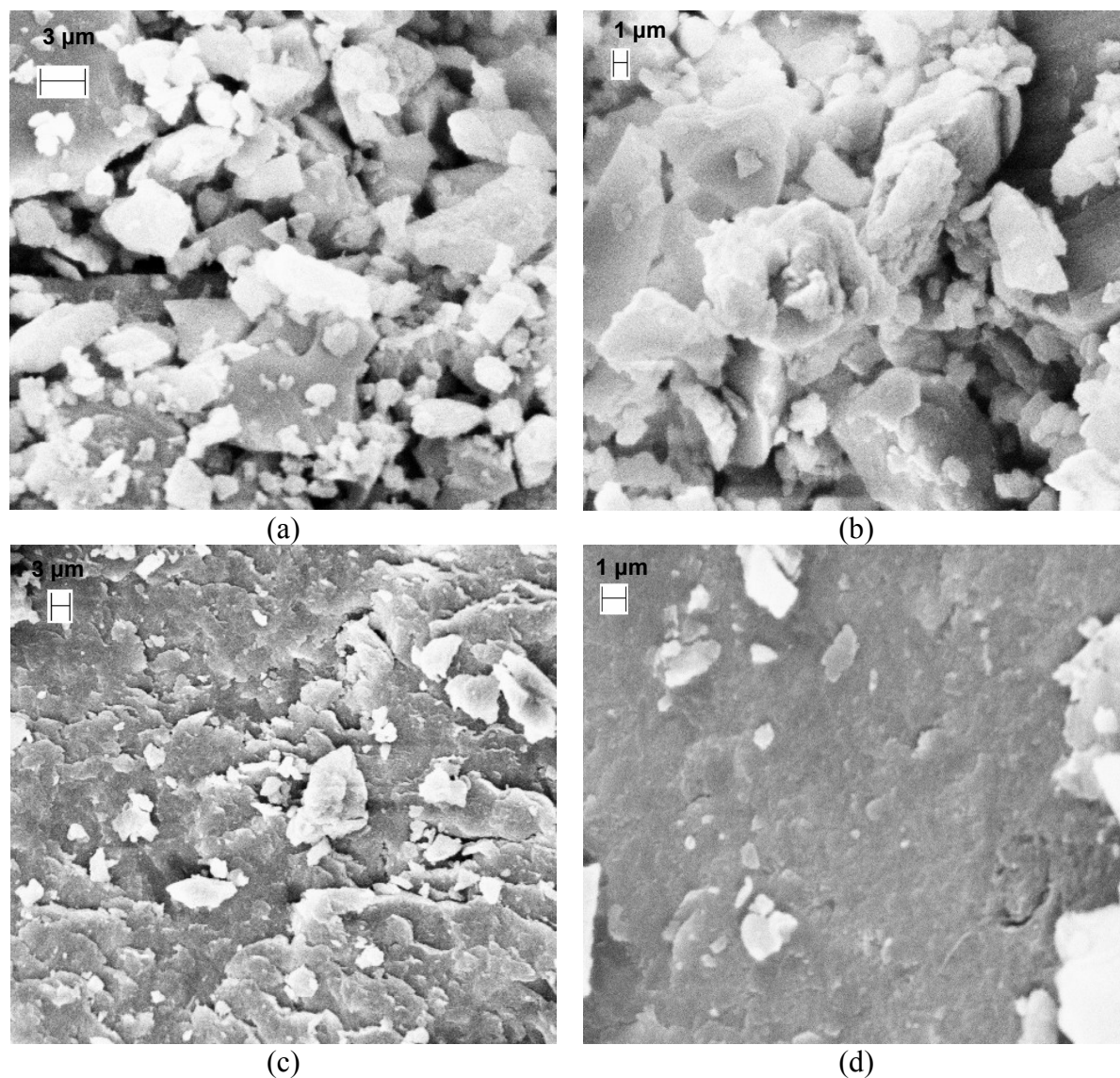


Figura IV.70: Imagens de MEV para (a) e (b) Ni-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Ni-Al-3-AMB-HDLs com trat. hidrotérmico.

As imagens representativas de MET para os híbridos de Ni-Al-3-AMB-HDL são apresentadas na Figura IV.71. É possível notar uma quantidade maior de lamelas (linhas escuras) para o HDL com tratamento hidrotérmico, o que sugere uma maior organização estrutural para estes materiais, o que está de acordo com os resultados encontrados nas análises de DRXP.

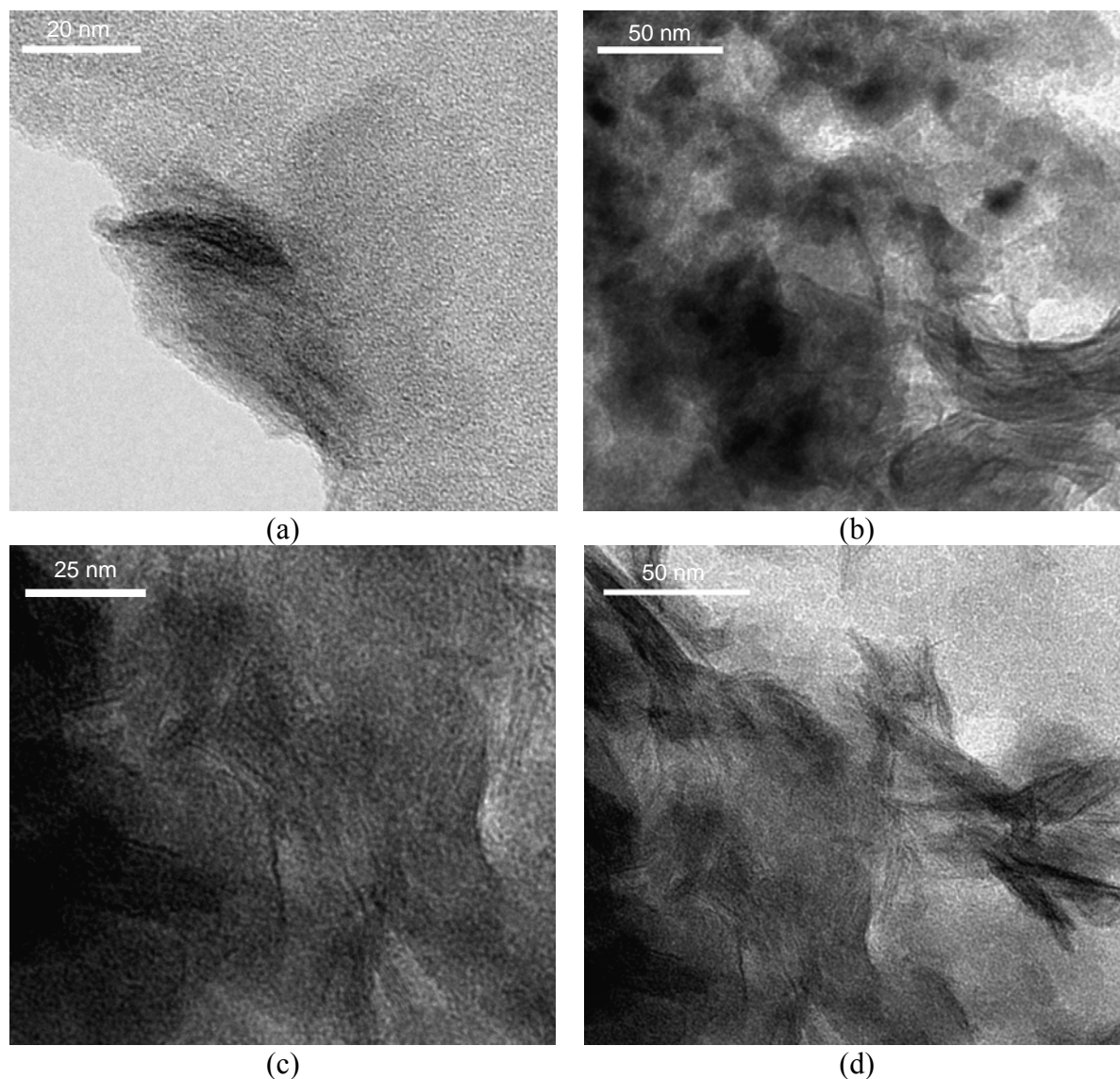


Figura IV.70: Imagens de MET para (a) e (b) Ni-Al-3-AMB-HDL, (c) e (d) Ni-Al-3-AMB-HDL com trat. hidrotérmico.

O modelo representativo para a estrutura dos materiais híbridos derivados do Poli-3-AMB é apresentado na Figura IV.72.

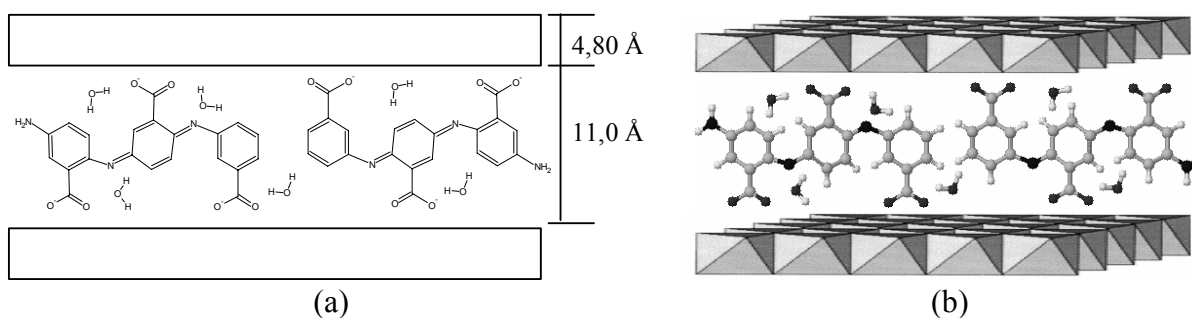


Figura IV.71: Representação esquemática (a) bidimensional (b) tridimensional do arranjo do Poli-3-AMB intercalado no HDL. *Em (a) os átomos de hidrogênio no material orgânico não estão representados.

IV.3.2 – Influência do Cátion Divalente na Formação dos Materiais Híbridos Derivados do 3-AMB.

Para os materiais híbridos de HDLs com do 3-AMB, os resultados de RPE mostraram que, para os HDLs de Mg-Al e Zn-Al, a formação de polímeros e/ou oligômeros ocorre espontaneamente durante o processo de co-precipitação, da mesma forma que foi notado para o HDL de Zn-Al intercalado com PyB. Neste caso, como o intercalante orgânico é o mesmo em todos os casos, a hipótese de mecanismo de reação de polimerização é baseada na proposta Vaysse et. al., que sugerem que a polimerização ocorra por um mecanismo de formação de radical livre, envolvendo uma etapa inicial redox na qual pequenas quantidades de ânions poderiam ser oxidadas durante a reação de intercalação e levariam a formação de um íon carbânion radicalar.²³⁸

Quanto a influência do cátion divalente nos materiais híbridos formados, o material produzido com os cátions Ni-Al foi mais cristalino, quando comparado aos materiais de Mg-Al e Zn-Al. Além disso, para o híbrido de Ni-Al, o tratamento térmico a 160 °C não provocou mudanças significativas na organização estrutural, como ocorrido para materiais de Mg-Al e Zn-Al, em que o tratamento térmico proporcionou uma menor organização estrutural para estes híbridos. Como o níquel é paramagnético, a análise de RMN ¹³C CP-MAS não é possível e a análise de RPE mostra somente a absorbância do níquel, impedindo assim qualquer informação sobre o intercalante orgânico. Entretanto, o espectro de Raman para estes materiais híbridos sugere a formação de polímeros, como também foi notado para os HDLs de Mg-Al e Zn-Al, intercalados com o 3-AMB.

V. Conclusões

Pelo método de co-precipitação a pH constante, foi possível realizar a síntese inédita de materiais híbridos com HDLs de várias composições de cátions e diferentes intercalantes orgânicos passíveis de polimerização, como por exemplo pirróis, tiofenos e anilina substituídos com grupos carboxilato.

Os resultados das análises de DRXP, aliados aos resultados de MET e da modelagem molecular, sugerem que, para os materiais híbridos preparados, independentemente do monômero (pirrol, tiofeno, anilina), ocorre a formação de bicamadas de ânions intercalantes orgânicos dentro do espaço interlamelar. Nesse arranjo, os grupos carboxilato estão dirigidos para as lamelas, enquanto que os anéis aromáticos estão ocupando a região central do espaçamento interlamelar. Assim, o polímero formado dentro da intercâmara tem a forma de “zig-zag”, similar à de polímeros do tipo sindiotáticos.

É possível notar mudanças nos espectros IV-TF dos monômeros “livres”, em relação aos polímeros “livres” e aos materiais híbridos. Entretanto, devido ao grande número de bandas sobrepostas nos espectros dos materiais híbridos, não é possível evidenciar o processo de polimerização *in situ*, utilizando esta técnica de análise. Por outro lado, por meio das técnicas de RMN ^{13}C CP-MAS, RPE e Raman, foi possível evidenciar a formação *in situ* de polímeros e/ou oligômeros em alguns dos materiais híbridos produzidos.

O grupo substituinte nos monômeros tem influência na organização. Monômeros com grupos substituintes alifáticos de cadeia longa, como, por exemplo, o PyP, o PyH e o 3-TFA,

produziram materiais mais cristalinos que os monômeros de cadeia curta, como, por exemplo, 2-TFC e 3-TFC.

Quanto ao efeito do grupo substituinte no processo de polimerização, os resultados indicaram a formação espontânea de polímeros e/ou oligômeros durante o processo de coprecipitação dos materiais híbridos de Zn-Al-PyB-HDL, Mg-Al-3-AMB-HDL e Zn-Al-3-AMB-HDL. Para todos os híbridos cuja matriz hospedeira é formada de Zn-Al, os espectros de RPE em função da temperatura, apresentaram além do sinal referente à formação do polaron, característico de polímeros conjugados, uma estrutura com interação “super-hiperfina”, que é atribuído à interação entre o radical (COO[·]) do intercalante orgânico com os átomos de alumínio da estrutura inorgânica lamelar.

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que a decomposição térmica, para os materiais híbridos, ocorre na maioria das vezes em três etapas. Além disso, os resultados das ATG mostraram que a decomposição térmica dos compostos orgânicos ocorre em temperaturas mais elevadas, quando estes estão intercalados na matriz hospedeira. Este resultado indica que é possível alcançar uma maior estabilidade térmica para os polímeros condutores.

Para os materiais produzidos com o ânion 3-AMB, os espectros Raman do polímero “livre” e dos materiais híbridos, apresentaram perfis bastante semelhantes, que sugere a formação de polímeros e/ou oligômeros nos materiais híbridos. Entre os híbridos contendo o 3-AMB, o material produzido com os cátions Ni-Al foi mais cristalino, quando comparado aos híbridos do mesmo ânion com HDLs de Mg-Al e de Zn-Al. Além disso, o tratamento térmico a 160 °C não causou a destruição da estrutura lamelar como ocorreu para os HDLs de Mg-Al e de Zn-Al.

Nos materiais híbridos, o tratamento térmico em temperatura adequada propiciou a formação de polímeros e/ou oligômeros. Muitas vezes, o tratamento térmico causou o colapso da estrutura lamelar e no caso do Zn-Al-PyH-HDL e Zn-Al-3-TFA-HDL, os difratogramas mostraram que o tratamento térmico ocasionou a formação de ZnO.

VI. Perspectivas Futuras

A partir do trabalho desenvolvido, novos estudos envolvendo matrizes inorgânicas hospedeiras e polímeros condutores podem ser realizados. Particularmente, o estudo das propriedades óticas, elétricas e eletroquímicas dos materiais híbridos sintetizados, possibilitando a aplicação dos mesmos em diversas áreas, como por exemplo, na preparação de eletrodos modificados, dispositivos eletrocromicos e sensores. Para isto, é necessário processar os materiais híbridos na forma de filmes finos, propiciando uma maior eficiência para aplicações óticas, eletrônicas e eletroquímicas, principalmente na elaboração de dispositivos eletrocromicos, eletrodos modificados e (bio)sensores.

Uma outra possibilidade é explorar o efeito da densidade de carga nas lamelas, sintetizando materiais híbridos com diferentes composições e razões entre os cátions M(II):M(III), por exemplo, 3:1, 4:1 e 6:1. Além disso, poderão ser testadas as diferenças nas propriedades dos híbridos obtidos pela intercalação direta e indireta (via esfoliação) de polímeros formados *ex situ*. Além disso, foi iniciado um estudo envolvendo outra matriz hospedeira pertencente à mesma família dos HDLs, os hidroxiacetatos, os resultados preliminares se mostraram bastante promissores e poderá auxiliar no entendimento das propriedades de polímeros condutores intercalados.²⁵⁴

Como os resultados indicaram que híbridos produzidos com monômeros com substituintes de cadeia alifática apresentaram melhor organização estrutural, seria interessante o estudo da síntese de materiais híbridos com intercalantes com grupos substituintes de cadeias alifáticas maiores do que aqueles que foram estudados neste trabalho. Além disso, também é possível

estudar a influência de outros substituintes, como, por exemplo, sulfonatos, fosfonatos, etc, em monômeros de pirróis e tiofenos, na formação dos compostos híbridos.

A formação de estruturas com interação “super-hiperfina” evidenciada nos espectros de RPE, não tinha ainda sido descrita para compostos de HDLs. Um estudo mais detalhado da formação destas estruturas em função da composição dos materiais híbridos pode ser realizada.

VII. Referências Bibliográficas

1. Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, *15*, 3559.
2. Sanchez, C.; Arribart, H.; Guille, M.M.G. *Nature Materials*, **2005**, *4*, 277.
3. Gomez-Romero, P. *Advanced Materials*, **2001**, *13*, 163.
4. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C. *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, *15*, 37871.
5. Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science & Engineering R-Reports*, **2000**, *28*, 1.
6. Pinnavaia, T.J.; Beall, G. *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd, 2001.
7. Fukushima, Y.; Inagaki, S. *Journal of Inclusion Phenomena*, **1987**, *5*, 473.
8. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Journal of Materials Research*, **1993**, *8*, 1179.
9. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Journal of Materials Research*, **1993**, *8*, 1185.
10. Fischer, H. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, **2003**, *23*, 763.
11. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **1997**, *35*, 2289.
12. Ray, S.S.; Bousmina, M. *Progress in Materials Science*, **2005**, *50*, 962.
13. Gieseking, J.E. *Soil Science*, **1939**, *47*, 1.
14. MacEwan, D.M.C. *Nature*, **1944**, *154*, 577.
15. Aragon, F; Ruiz, J.C.; Macewan, D. M. C *Nature*, **1959**, *183*, 740.
16. Blumstein, A. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **1961**, 899.
17. Michel, E.; Weiss, A. *Zeitschrift fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie und Verwandten Gebiete*, **1965**, *B 20*, 1307.
18. Hagenmuller, P.; Portier, J.; Barbe, B.; Ouclier, P. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1967**, *355*, 209.

19. Weiss, A.; Ruthardt, R. *Zeitschrift für Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie und Verwandten Gebiete*, **1969**, B 24, 355.
20. Miyata, S.; Kumura, T. *Chemistry Letters*, **1973**, 843.
21. Lentz, C.W. *Inorganic Chemistry*, **1964**, 3, 574.
22. Fripiat, J.J.; Mendelovici, E. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **1968**, 483.
23. Yamanaka, S. *Inorganic Chemistry*, **1976**, 15, 2811.
24. Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **1978**, 40, 1113.
25. Lagaly, G. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1979**, 11, 105.
26. Ruiz-Hitzky, E.; Rojo, JM. *Nature*, **1980**, 287, 28.
27. Kanatzidis, M.G.; Tonge, L.M.; Marks, T.J.; Marcy, H.O.; Kannewurf, C.R. *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, 109, 3797.
28. Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. *Advanced Materials*, **1990**, 2, 545.
29. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Chemistry of Materials*, **1992**, 4, 1395.
30. Liu, Y.J.; Degroot, D.C.; Schindler, J.L.; Kannewurf, C.R.; Kanatzidis, M.G. *Chemistry of Materials*, **1991**, 3, 992.
31. Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; Casal, B. *Journal of Materials Chemistry*, **1992**, 2, 581.
32. Choy, J.H.; Kwak, S.Y.; Jeong, Y.J.; Park, J.S. *Angewandte Chemie-International Edition*, **2000**, 39, 4042.
33. Ruiz-Hitzky, E.; Letaief, S.; Prevot, V. *Advanced Materials*, **2002**, 14, 439.
34. Lagaly, G. *Applied Clay Science*, **1999**, 15, 1.
35. Vaia, R. A.; Giannelis, E.P. *Macromolecules*, **1997**, 30, 7990.
36. Carrado, K.A.; Xu, L.Q. *Chemistry of Materials*, **1998**, 10, 1440.
37. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today*, **1991**, 11, 173.
38. de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J.P. *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, Ocelli, ML.; Robson, HE., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992; Cap. 2.
39. Leroux, F.; Besse, J.P. *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3507.
40. Moujahid, E.M.; Leroux, F.; Dubois, M.; Besse, J.P. *Comptes Rendus Chimie*, **2003**, 6, 259.
41. Moujahid, E.M.; Dubois, M.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 373.

42. Moujahid, E.M.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, *13*, 258.
43. Leroux, F.; Gachon, J.; Besse, J.P. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, *177*, 245.
44. Darder, M.; Lopez-Blanco, M.; Aranda, P.; Leroux, F.; Ruiz-Hitzky, E. *Chemistry of Materials*, **2005**, *17*, 1969.
45. Li, L.; Mo, D.; Chen, D.Z. *Chinese Journal of Chemistry*, **2005**, *23*, 266.
46. Leroux, F.; Besse, J.P. *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Wypych, F.; Satyanarayana, K.G., Eds.; London, 2004; Cap. 16.
47. Oriakhi, C.O.; Farr, I.V.; Lerner, M.M. *Journal of Materials Chemistry*, **1996**, *6*, 103.
48. Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Duguet, E.; Delmas, C. *Inorganic Chemistry*, **2003**, *42*, 4559.
49. Isupov, V.P.; Chupakhina, L.E.; Ozerova, M.A.; Kostrovsky, V.G.; Poluboyarov, V.A. *Solid State Ionics*, **2001**, *141*, 231.
50. Manasse, E. *Atti Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.*, **1915**, *24*, 92.
51. Aminoff, G.; Brommé, B. *Kungl.Sven.Vetensk.Hundl.* **1930**, *3*, 23.
52. Frondel, C. *American Mineralogist*, **1941**, *26*, 295.
53. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta*, **1942**, *25*, 131.
54. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta*, **1942**, *25*, 555.
55. Allmann, R. *Acta Crystallographica*, **1968**, *B24*, 972.
56. Talyor, H.F.W. *Mineralogical Magazine*, **1969**, *37*, 338.
57. Zelinsky, N.; Kommarewsky, W. *Chemische Berichte*, **1924**, *57*, 667.
58. Molstad, M.C.; Dodge, B.F. *Industrial & Engineering Chemistry*, **1935**, *27*, 134.
59. Milligan, W.O.; Richardson, J.T. *Journal of Physical Chemistry*, **1955**, *59*, 831.
60. Langenbeck, W. *Angewandte Chemie-International Edition*, **1956**, *68*, 453.
61. Dent, F.J.; Moignard, L.A.; Eastwood, H.A.; Blackburn, W.H.; Hebden, D. *Trans. Inst. Gas Eng.*, **1945**, 602.
62. Merlin, A.; Imelik, B.; Teichner, S.J. *CR. Acad. Sci. Paris*, **1954**, *238*, 353.
63. Rubinshtein, A.M.; Iost, F.; Slinkin, A.A. *Zrv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1964**, *4*, 592.
64. Miyata, S.; Kumura, T.; Hattori, H.; Tanabe, K. *Nippon Kugaku Zasshi*, **1971**, *92*, 514.
65. Crepaldi, E.L.; Valim, J.B. *Quimica Nova*, **1998**, *21*, 300.

66. Roussel, H.; Briois, V.; Elkaim, E.; de Roy, A.; Besse, J.P. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*, 5915.
67. Vucelic, M.; Jones, W.; Moggridge, G.D. *Clays and Clay Minerals*, **1997**, *45*, 803.
68. Intissar, M.; Segni, R.; Payen, C.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, *167*, 508.
69. Leroux, F.; Taviot-Gueho, C. *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, *15*, 3628.
70. Moujahid, E.M.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, *12*, 3324.
71. Fogg, A.M.; Dunn, J.S.; O'Hare, D. *Chemistry of Materials*, **1998**, *10*, 356.
72. Pisson, J.; Taviot-Gueho, C.; Israeli, Y.; Leroux, F.; Munsch, P.; Itie, J. P.; Briois, V.; Morel-Desrosiers, N.; Besse, J.P. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 9243.
73. Kaneyoshi, M.; Jones, W. *Chemical Physics Letters*, **1998**, *296*, 183.
74. Morpurgo, S.; LoJacono, M.; Porta, P. *Journal of Solid State Chemistry*, **1996**, *122*, 324.
75. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F. *Langmuir*, **1996**, *12*, 189.
76. Wang, J.A.; Morales, A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Gomez, R. *Chemistry of Materials*, **1999**, *11*, 308.
77. Beres, A.; Palinko, I.; Fudala, A.; Kiricsi, I.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; Nagy, J.B. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **1999**, *56*, 311.
78. Okada, K.; Matsushita, F.; Hayashi, S. *Clay Minerals*, **1997**, *32*, 299.
79. Beaudot, P.; De Roy, M.E.; Besse, J.P. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, *177*, 2691.
80. Rives, V.; Ulibarri, M.A. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, *181*, 61.
81. Suzuki, E.; Inoue, A.; Ono, Y. *Chemistry Letters*, **1998**, 1291.
82. You, Y.W.; Zhao, H.T.; Vance, G.F. *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, *12*, 907.
83. Crepaldi, E.L.; Pavan, P.C.; Tronto, J.; Valim, J.B. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, *248*, 429.
84. Costantino, U.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Nocchetti, M.; Vivani, R. *Solid State Ionics*, **1997**, *97*, 203.
85. Barbosa, C.A.S.; Ferreira, A.M.D.C.; Constantino, V.R.L.; Coelho, A.C.V. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2002**, *42*, 15.
86. Barbosa, U.A.S.; Ferreira, A.M.D.C.; Constantino, V.R.L. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, 1577.
87. Carrado, K.A.; Forman, J.E.; Botto, R.E.; Winans, R.E. *Chemistry of Materials*, **1993**, *5*, 472.

88. Choy, J.H.; Kwak, S.Y.; Park, J.S.; Jeong, Y.J. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, *11*, 1671.
89. Allmann, R. *Chimia*, **1970**, *24*, 99.
90. Reichle, W.T. *Journal of Catalysis*, **1985**, *94*, 547.
91. Boehm, H.P.; Steinle, J.; Vieweger, C. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **1977**, *16*, 265.
92. Reichle, W.T. *Solid State Ionics*, **1986**, *22*, 135.
93. Taylor, R.M. *Clay Minerals*, **1984**, *19*, 591.
94. Indira, L.; Dixit, M.; Kamata, P.V. *Journal of Power Sources*, **1994**, *52*, 93.
95. Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; de Roy, A.; Besse, J.P. *Clays and Clay Minerals*, **1997**, *45*, 92.
96. Crepaldi, E.L.; Pavan, P.C.; Valim, J.B. *Chemical Communications*, **1999**, 155.
97. Kooli, F.; Chisem, I.C.; Vucelic, M.; Jones, W. *Chemistry of Materials*, **1996**, *8*, 1969.
98. Miyata, S. *Clays and Clay Minerals*, **1983**, *31*, 305.
99. Bish, D.L. *Bulletin de Mineralogie*, **1980**, *103*, 170.
100. Lal, M.; Howe, A.T. *Journal of Solid State Chemistry*, **1981**, *39*, 377.
101. Gardner, E.; Huntoon, K.M.; Pinnavaia, T.J. *Advanced Materials*, **2001**, *13*, 1263.
102. Zhao, Y.; Li, F.; Zhang, R.; Evans, D.G.; Duan, X. *Chemistry of Materials*, **2002**, *14*, 4286.
103. Leroux, F.; Adachi-Pagano, M.; Intissar, M.; Chauviere, S.; Forano, C.; Besse, J.P. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, *11*, 105.
104. Hibino, T.; Jones, W. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, *11*, 1321.
105. Beres, A.; Palinko, I.; Kiricsi, I.; Mizukami, F. *Solid State Ionics*, **2001**, *141*, 259.
106. Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. *Journal of Catalysis*, **2003**, *218*, 104.
107. Geraud, E.; Prevot, V.; Ghanbaja, J.; Leroux, F. *Chemistry of Materials*, **2006**, *18*, 238.
108. Crepaldi, E.L.; Pavan, P.C.; Valim, J.B. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2000**, *11*, 64.
109. Albiston, L.; Franklin, K.R.; Lee, E.; Smeulders, J.B.A.F. *Journal of Materials Chemistry*, **1996**, *6*, 871.
110. Chen, Z.Z.; Shi, E.W.; Li, W.J.; Zheng, Y.Q.; Wu, N.C.; Zhong, W.Z. *Journal of the American Ceramic Society*, **2002**, *85*, 2949.

111. Feng, T.; Li, D.Q.; Evans, D.G.; Duan, X. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2002**, *18*, 1156.
112. Zhao, Y.; Jiao, Q.Z.; Li, F.; Evans, D.G.; Duan, X. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**, *17*, 830.
113. Stanimirova, T.; Hibino, T.; Balek, V. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2006**, *84*, 473.
114. Aramendia, M.A.; Aviles, Y.; Borau, V.; Luque, J.M.; Marinas, J.M.; Ruiz, J.R.; Urbano, F.J. *Journal of Materials Chemistry*, **1999**, *9*, 1603.
115. Frost, R.L.; Weier, M.L.; Clissold, M.E.; Williams, P.A.; Klopogge, J.T. *Thermochimica Acta*, **2003**, *407*, 1.
116. Nebot-Diaz, I.; Rives, V.; Rocha, J.; Carda, J.B. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, **2002**, *41*, 411.
117. Ogawa, M.; Kuroda, K. *Chemical Reviews*, **1995**, *95*, 399.
118. Campaigne, E.; Lesuer, W.M. *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, *70*, 1555.
119. Costantino, U.; Coletti, N.; Nocchetti, M.; Aloisi, G.G.; Elisei, F. *Langmuir*, **1999**, *15*, 4454.
120. Costantino, U.; Coletti, N.; Nocchetti, M.; Aloisi, G.G.; Elisei, F.; Latterini, L. *Langmuir*, **2000**, *16*, 10351.
121. Vaccari, A. *Catalysis Today*, **1998**, *41*, 53.
122. Constantino, V.R.L.; Pinnavaia, T.J. *Inorganic Chemistry*, **1995**, *34*, 883.
123. Constantino, V.R.L.; Pinnavaia, T.J. *Catalysis Letters*, **1994**, *23*, 361.
124. Di Cosimo, J.I.; Diez, V.K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguia, C.R. *Journal of Catalysis*, **1998**, *178*, 499.
125. Reichle, W.T. *Journal of Catalysis*, **1980**, *63*, 295.
126. Gusi, S.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; Delpiero, G. *Journal of Catalysis*, **1985**, *94*, 120.
127. Smith, K.J.; Anderson, R.B. *Journal of Catalysis*, **1984**, *85*, 428.
128. Pavan, P.C.; Gomes, G.D.; Valim, J.B. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, *21*, 659.
129. Crepaldi, E.L.; Tronto, J.; Cardoso, L.P.; Valim, J.B. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, *211*, 103.
130. Diaz-Nava, C.; Solache-Rios, M.; Olguin, M.T. *Separation Science and Technology*, **2003**, *38*, 131.
131. Inacio, J.; Taviot-Gueho, C.; Forano, C.; Besse, J.P. *Applied Clay Science*, **2001**, *18*, 255.
132. Lazaridis, N.K. *Water Air and Soil Pollution*, **2003**, *146*, 127.

133. dos Reis, M.J.; Silverio, F.; Tronto, J.; Valim, J.B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, *65*, 487.
134. Pavan, P.C.; Crepaldi, E.L.; Gomes, G.D.; Valim, J.B. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, *154*, 399.
135. Pavan, P.C.; Crepaldi, E.L.; Valim, J.B. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, *229*, 346.
136. Moujahid, E.M.; Inacio, J.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *57*, 37.
137. Cardoso, L.P.; Valim, J.B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2006**, *67*, 987.
138. Playle, A.C.; Gunning, S.R.; Llewellyn, A.F. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, **1974**, *49*, 298.
139. Mones, J.; Carrio, I.; Sainz, S.; Berna, L.; Clave, P.; Liskay, M.; Roca, M.; Vilardell, F. *European Journal of Nuclear Medicine*, **1995**, *22*, 1123.
140. Peterson, C.L.; Perry, D.L.; Masood, H.; Lin, H.H.; White, J.L.; Hem, S.L.; Fritsch, C.; Haeusler, F. *Pharmaceutical Research*, **1993**, *10*, 998.
141. Ulibarri, M.A.; Hernandez, M.J.; Cornejo, J.; Serna, C.J. *Materials Chemistry and Physics*, **1986**, *14*, 569.
142. Kokot, Z. *Pharmazie*, **1988**, *43*, 249.
143. Tarnawski, A.; Pai, R.; Itani, R.; Wyle, F.A. *Digestion*, **1999**, *60*, 449.
144. Watters, K.J.; Murphy, G.M.; Tomkin, G.H.; Ashford, J.J. *Current Medical Research and Opinion*, **1979**, *6*, 85.
145. Khan, A.I.; Lei, L.X.; Norquist, A.J.; O'Hare, D. *Chemical Communications*, **2001**, 2342.
146. Tronto, J.; Cardoso, L.P.; Valim, J.B.; Marchetti, J.M.; Bentley, M.V.B. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2003**, *390*, 79.
147. Tronto, J.; dos Reis, M.J.; Silverio, F.; Balbo, V.R.; Marchetti, J.M.; Valim, J.B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, *65*, 475.
148. Choy, J.H.; Park, J.S.; Kwak, S.Y.; Jeong, Y.J.; Han, Y.S. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2000**, *341*, 1229.
149. Itaya, K.; Chang, H.C.; Uchida, I. *Inorganic Chemistry*, **1987**, *26*, 624.
150. Qiu, J.B.; Villemure, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, *428*, 165.
151. Liao, C.S.; Ye, W.B. *Journal of Polymer Research-Taiwan*, **2003**, *10*, 241.
152. Hsueh, H.B.; Chen, C.Y. *Polymer*, **2003**, *44*, 5275.
153. Li, B.G.; Hu, Y.; Liu, J.; Chen, Z.Y.; Fan, W.C. *Colloid and Polymer Science*, **2003**, *281*, 998.

154. Hsueh, H.B.; Chen, C.Y. *Polymer*, **2003**, *44*, 1151.
155. Raki, L.; Beaudoin, J.J.; Mitchell, L. *Cement and Concrete Research*, **2004**, *34*, 1717.
156. Vieille, L.; Rousselot, I.; Leroux, F.; Besse, J.P.; Taviot-Gueho, C. *Chemistry of Materials*, **2003**, *15*, 4361.
157. Vieille, L.; Taviot-Gueho, C.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Chemistry of Materials*, **2003**, *15*, 4369.
158. Wang, X.D.; Zhang, Q. *Polymer International*, **2004**, *53*, 698.
159. Shi, L.; Li, D.Q.; Wang, J.R.; Li, S.F.; Evans, D.G.; Duan, X. *Clays and Clay Minerals*, **2005**, *53*, 294.
160. Chen, W.; Qu, B.J. *Chemistry of Materials*, **2003**, *15*, 3208.
161. Chen, W.; Qu, B.J. *Chinese Journal of Chemistry*, **2003**, *21*, 998.
162. Putyera, K.; Bandosz, T.J.; Jagiello, J.; Schwarz, J.A. *Applied Clay Science*, **1995**, *10*, 177.
163. Leroux, F.; Raymundo-Pinero, E.; Nedelec, J.M.; Beguin, F. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*, 2074.
164. Sugahara, Y.; Yokoyama, N.; Kuroda, K.; Kato, C. *Ceramics International*, **1988**, *14*, 163.
165. Vieille, L.; Moujahid, E.; Taviot-Gueho, C.; Cellier, J.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, *65*, 385.
166. Tronto, J.; Leroux, F.; Crepaldi, E.L.; Naal, Z.; Klein, S.I.; Valim, J.B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2006**, *67*, 968.
167. Tronto, J.; Leroux, F.; Dubois, M.; Taviot-Gueho, C.; Naal, Z.; Klein, S.I.; Valim, J.B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2006**, *67*, 973.
168. Rey, S.; Merida-Robles, J.; Han, K.S.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C.; Duguet, E. *Polymer International*, **1999**, *48*, 277.
169. Tanaka, M.; Park, I.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1989**, *62*, 3442.
170. Leroux, F.; Aranda, P.; Besse, J.P.; Ruiz-Hitzky, E. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2003**, 1242.
171. O'Leary, S.; O'Hare, D.; Seeley, G. *Chemical Communications*, **2002**, 1506.
172. Erickson, K.L.; Bostrom, T.E.; Frost, R.L. *Materials Letters*, **2005**, *59*, 226.
173. Marchi, A.J.; Apesteguia, C.R. *Applied Clay Science*, **1998**, *13*, 35.
174. Wong, F.; Buchheit, R.G. *Progress in Organic Coatings*, **2004**, *51*, 91.
175. Yun, S. K.; Constantino, V.R.L.; Pinnavaia, T.J. *Clays and Clay Minerals*, **1995**, *43*, 503.

176. Bubniak, G.A.; Schreiner, W.H.; Mattoso, N.; Wypych, F. *Langmuir*, **2002**, *18*, 5967.
177. Challier, T.; Slade, R.C.T. *Journal of Materials Chemistry*, **1994**, *4*, 367.
178. Moujahid, E.M.; Dubois, M.; Besse, J.P.; Leroux, F. *Chemistry of Materials*, **2002**, *14*, 3799.
179. Messersmith, P.B.; Stupp, S.I. *Chemistry of Materials*, **1995**, *7*, 454.
180. Oriakhi, C.O.; Farr, I.V.; Lerner, M.M. *Clays and Clay Minerals*, **1997**, *45*, 194.
181. Wilson, O.C.; Olorunyolemi, T.; Jaworski, A.; Borum, L.; Young, D.; Siriwat, A.; Dickens, E.; Oriakhi, C.; Lerner, M. *Applied Clay Science*, **1999**, *15*, 265.
182. Heeger, A.J. *Reviews of Modern Physics*, **2001**, *73*, 681.
183. Shirakawa, H. *Reviews of Modern Physics*, **2001**, *73*, 713.
184. Hall, N. *Chemical Communications*, **2003**, 1.
185. Street, G.B. *Elastomerics*, **1985**, *117*, 38.
186. Kumar, D.; Sharma, R.C. *European Polymer Journal*, **1998**, *34*, 1053.
187. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Macdiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **1977**, 578.
188. Zoppi, R.A.; De Paoli, M.A. *Química Nova*, **1993**, *16*, 560.
189. Deronzier, A.; Moutet, J.C. *Coordination Chemistry Reviews*, **1996**, *147*, 339.
190. Curran, D.; Grimshaw, J.; Perera, S.D. *Chemical Society Reviews*, **1991**, *20*, 391.
191. Syed, A.A.; Dinesan, M.K. *Talanta*, **1991**, *38*, 815.
192. Fritsche, J. *Journal für Praktische Chemie*, **1840**, *20*, 453.
193. Letheby, H. *Journal Chemical Society*, **1862**, *15*, 161.
194. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. *Progress in Polymer Science*, **1998**, *23*, 1443.
195. Runge, F.F. *Ann. Physik*, **1834**, *31*, 65.
196. Skotheim, T.A. *Handbook of Conducting Polymers*, 2 ed.; M. Dekker: New York, 1998.
197. Meyer, V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1882**, *15*, 2893.
198. Diaz, A.F.; Kanazawa, K.K.; Gardini, G.P. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **1979**, 635.
199. Piletsky, S.A.; Piletska, E.V.; Karim, K.; Davis, F.; Higson, S.P.J.; Turner, A.P.F. *Chemical Communications*, **2004**, 2222.
200. Chowdhury, D.; Paul, A.; Chattopadhyay, A. *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106*, 4343.

201. Fujitsuka, M.; Sato, T.; Segawa, H.; Shimidzu, T. *Chemistry Letters*, **1995**, 99.
202. Su, W.P.; Schrieffer, J.R.; Heeger, A.J. *Physical Review Letters*, **1979**, 42, 1698.
203. Maia, D.J.; De Paoli, M.A.; Alves, O.L.; Zarbin, A.J.G.; das Neves, S. *Quimica Nova*, **2000**, 23, 204.
204. Scrosati, B.; Panero, S.; Prospero, P.; Corradini, A.; Mastragostino, M. *Journal of Power Sources*, **1987**, 19, 27.
205. Naoi, K.; Ueyama, K.; Osaka, T. *Journal of the Electrochemical Society*, **1989**, 136, 2444.
206. Goto, F.; Abe, K.; Okabayashi, K.; Yoshida, T.; Morimoto, H. *Journal of Power Sources*, **1987**, 20, 243.
207. Mizumoto, M.; Namba, M.; Nishimura, S.; Miyadera, H.; Koseki, M.; Kobayashi, Y. *Synthetic Metals* **1989**, 28, C639.
208. Nakajima, T.; Kawagoe, T. *Synthetic Metals*, **1989**, 28, C629.
209. Panero, S.; Prospero, P.; Scrosati, B. *Electrochimica Acta*, **1987**, 32, 1465.
210. Panero, S.; Prospero, P.; Bonino, F.; Scrosati, B.; Corradini, A.; Mastragostino, M. *Electrochimica Acta*, **1987**, 32, 1007.
211. Spila, E.; Panero, S.; Scrosati, B. *Electrochimica Acta*, **1998**, 43, 1651.
212. Angelopoulos, M. *IBM Journal of Research and Development*, **2001**, 45, 57.
213. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *Synthetic Metals*, **1988**, 25, 11.
214. Brusich, V.; Angelopoulos, M.; Graham, T. *Journal of the Electrochemical Society*, **1997**, 144, 436.
215. Skotheim, T.A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R. *Handbook of conducting polymers*, 2 ed.; New York, 1998.
216. Miasik, J.J.; Hooper, A.; Tofield, B.C. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **1986**, 82, 1117.
217. Cosnier, S. *Electroanalysis*, **1997**, 9, 894.
218. Eftekhari, A. *Synthetic Metals*, **2004**, 145, 211.
219. Uang, Y.M.; Chou, T.C. *Biosensors & Bioelectronics*, **2003**, 19, 141.
220. Uang, Y.M.; Chou, T.C. *Electroanalysis*, **2002**, 14, 1564.
221. Trojanowicz, M.; Krawczyk, T.K.V. *Mikrochimica Acta*, **1995**, 121, 167.
222. Garjonyte, R.; Malinauskas, A. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **2000**, 63, 122.
223. Kajiya, Y.; Sugai, H.; Iwakura, C.; Yoneyama, H. *Analytical Chemistry*, **1991**, 63, 49.

224. Sung, W.J.; Bae, Y.H. *Biosensors & Bioelectronics*, **2003**, *18*, 1231.
225. Tirkes, S.; Toppare, L.; Alkan, S.; Bakir, U.; Onen, A.; Yagci, Y. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2002**, *30*, 81.
226. Wang, J.J.; Myung, N.V.; Yun, M.H.; Monbouquette, H.G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, *575*, 139.
227. Yamato, H.; Ohwa, M.; Wernet, W. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1995**, *397*, 163.
228. Anderson, M.R.; Mattes, B.R.; Reiss, H.; Kaner, R.B. *Synthetic Metals*, **1991**, *41*, 1151.
229. Kreutzberger, A.; Kalter, P.A. *Journal of Physical Chemistry*, **1961**, *65*, 624.
230. Jones, R.A. *Australian Journal of Chemistry*, **1966**, *19*, 289.
231. Loisel, J.; Lorenzel, V. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy*, **1967**, *A 23*, 2903.
232. Kross, R.D.; Fassel, V.A.; Margoshes, M. *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, *78*, 1332.
233. Redondo, M.I.; de la Blanca, E.S.; Garcia, M.V.; Raso, M.A.; Tortajada, J.; Gonzalez-Tejera, M.J. *Synthetic Metals*, **2001**, *122*, 431.
234. Stanke, D.; Hallensleben, M.L.; Toppare, L. *Synthetic Metals*, **1995**, *73*, 267.
235. Larraz, E.; Redondo, M.I.; Gonzalez-Tejera, M.J.; Raso, M.A.; Tortajada, J.; de la Blanca, E.S.; Garcia, M.V. *Synthetic Metals*, **2001**, *122*, 413.
236. Rocha, J.; del Arco, M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. *Journal of Materials Chemistry*, **1999**, *9*, 2499.
237. Swartz, H. *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley-Interscience: New York, 1972.
238. Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C.; Duguet, E. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 45.
239. Taviot-Gueho, C.; Leroux, F. *In situ polymerization and intercalation of polymers in layered double hydroxides*, Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2006.
240. Ukrainczyk, L.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T.J.; Boyd, S.A. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 2668.
241. Roux, S.; Audebert, P.; Pagetti, J.; Roche, M. *New Journal of Chemistry*, **2000**, *24*, 877.
242. Loisel, J.; Pinanluc, J.P.; Lorenzel, V. *Journal of Molecular Structure*, **1973**, *17*, 341.
243. Roux, M.V.; Temprado, M.; Jimenez, P.; Davalos, J.Z.; Foces-Foces, C.; Garcia, M.V.; Redondo, M.I. *Thermochimica Acta*, **2003**, *404*, 235.
244. Fringuel, F.; Taticchi, A. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1973**, *10*, 89.

245. Paliani, G.; Poletti, A.; Cataliot, R. *Chemical Physics Letters*, **1973**, *18*, 525.
246. Hotta, S.; Soga, M.; Sonoda, N. *Journal of Physical Chemistry*, **1989**, *93*, 4994.
247. Pereira, E.C.; Bulhoes, L.O.D. *Polymer Degradation and Stability*, **1994**, *46*, 333.
248. Hernandez, V.; Casado, J.; Kanemitsu, Y.; Navarrete, J.T.L. *Journal of Chemical Physics*, **1999**, *110*, 690.
249. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Gong, J.P.; Osada, Y. *Synthetic Metals*, **1999**, *99*, 53.
250. Pawlukojs, A.; Leciejewicz, J. *Chemical Physics*, **2004**, *299*, 39.
251. Gopal, L.; Jose, C.I.; Biswas, A.B. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy*, **1967**, *A 23*, 513.
252. Rivas, B.L.; Sanchez, C.O. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, *89*, 2641.
253. Swislocka, R.; Regulska, E.; Samsonowicz, M.; Hrynaszkiewicz, T.; Lewandowski, W. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2005**, *61*, 2966.
254. Tronto, J.; Leroux, F.; Dubois, M.; Taviot-Gueho, C.; Valim, J.B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2006**, 978.

Apêndice A

Lista de Reagentes

Reagente	Fórmula Molecular	Marca	Pureza
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	> 37%
Ácido Nítrico	HNO ₃	Merck	> 65%
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Mallinkrodt	> 65%
Ar Sintético	20% O ₂ , 80% N ₂	Air Liquid	99,996%
Brometo de Potássio “Suprapur®”	KBr	Merck	99%
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	Mallinkrodt	> 99%
Cloreto de Potássio	KCl	Mallinkrodt	99%
Cloreto de Sódio	NaCl	Mallinkrodt	> 99,5%
Etanol	C ₂ H ₆ O	Merck	> 99,5%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinkrodt	> 98%
Nitrato de Alumínio(III) Nonaidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mallinkrodt	99%
Nitrato de Crômio(III) Nonaidratado	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Merck	97%
Nitrato de Magnésio(II) Hexaidratado	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Merck	99%
Nitrato de Níquel(II) Hexaidratado	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Merck	99%
Nitrato de Zinco(II) Hexaidratado	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Merck	98%
Nitrogênio	N ₂	White-Martins	99,999%
Óxido de Zinco(II)	ZnO	Acros	99,5%
Zinco Metálico	Zn	J.T. Baker	99,9%
Ácido Tiofeno-2-carboxílico	C ₅ H ₄ SO ₂	Acros	99%
Ácido Tiofeno-3-carboxílico	C ₅ H ₄ SO ₂	Aldrich	99%
Ácido Tiofeno-3-acético	C ₆ H ₆ SO ₂	Acros	98%
Ácido 3-aminobenzóico	C ₇ H ₇ NO ₂	Acros	> 99%
Ácido 4-Pirrol-1-yl-benzóico	C ₁₁ H ₉ NO ₂	Aldrich	99%
Ácido 7-Pirrol-1-yl-heptanóico	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	*	
Ácido 3-Pirrol-1-yl-propanóico	C ₇ H ₉ NO ₂	*	

Apêndice B

CURRICULUM VITAE

Abril, 2006

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Jairo Tronto
Nascimento: 16/12/1971, Sertãozinho / SP - Brasil
CPF: 14956538898

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2002-2006 Doutorado em Química [Rib.Preto].
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
Título: Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades de Polímeros Condutores Intercalados em Hidróxidos Duplos Lamelares.
Orientador: João Barros Valim.
Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.
- 2005 Estágio de Doutorado
Université Blaise Pascal – Laboratoire des Matériaux Inorganiques
Clermont-Ferrand – França
Supervisor: Fabrice Leroux
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
- 2000 - 2002 Mestrado em Química [Rib.Preto].
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
Título: Compostos Orgânicos de Interesse Farmacêutico Intercalados em Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Caracterização e Estudo da Liberação in vitro". Ano de obtenção: 2002.
Orientador: João Barros Valim.
Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.
- 1995 - 1999 Graduação em Química [Rib.Preto].
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
Título: Estudo da Intercalação de Compostos Orgânicos de Interesse Farmacêutico Intercalados em Hidróxidos Duplos Lamelares.
Orientador: João Barros Valim.
Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.

3 PRÊMIOS E TÍTULOS

- 2001 Menção Honrosa pelo Trabalho Apresentado no 9º Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo.
- 2001 Melhor Trabalho Apresentado na Área de Físico-Química no 13º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Sociedade Brasileira de Química.
- 1998 Menção Honrosa pelo Trabalho Apresentado no 6º Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo.

4 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

4.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1.1 Trabalhos completos em anais de eventos

- 1 TRONTO, Jairo; LEROUX, Fabrice; DUBOIS, Marc; GUEHO, Cristine Taviot; VALIM, João Barros. Hybrid Organic-Inorganic Materials: Layered Hydroxy Double Salts Intercalated with substituted Thiophene Monomers. In: 13^o INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTERCALATION COMPOUNDS - ISIC13, 2005, Clermont-Ferrand. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006, v. 67, p. 968-972
- 2 TRONTO, Jairo; LEROUX, Fabrice; CREPALDI, Eduardo Luis; NAAL, Zeki; KLEIN, Stanlei Ivair; VALIM, João Barros. New Layered Double Hydroxides Intercalated with Substituted Pyrroles. 1. In-Situ Polymerization of 4-(1H-Pyrrol-1-yl)Benzoate. In: 13^o INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTERCALATION COMPOUNDS - ISIC13, 2005, Clermont-Ferrand. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006, v. 67, p. 973-977.
- 3 TRONTO, Jairo; LEROUX, Fabrice; DUBOIS, Marc; TAVIOT-GUEHO, Christine; NAAL, Zeki; KLEIN, Stanlei Ivair; VALIM, João Barros. New Layered Double Hydroxides Intercalated with Substituted Pyrroles. 2. 3-(Pyrrol-1-yl)-propanoate and 7-(Pyrrol-1-yl)-heptanoate LDHs. In: 13^o INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTERCALATION COMPOUNDS - ISIC13, 2005, Clermont-Ferrand. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006, v. 67, p.978-982.
- 4 TRONTO, Jairo; LEROUX, Fabrice; DUBOIS, Marc; VALIM, João Barros. Pyrrole/HDL: Nouveaux Matériaux Hybrides Organique Inorganique. In: GROUPE FRANÇAIS D'ETUDE DES COMPOSÉS D'INSERTION - GFECI 2005, 2005, Clermont-Ferrand. Anais do Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion. 2005 (Apresentação Oral).
- 5 YAMAMOTO, Edgar Ts; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros; FEDERMAN, Alberto; NAAL, Zeki. Grafite Modificada por Reação do Ácido Ferroceno Carboxílico em Condições de Friedel-Crafts. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. Livro de Resumos do XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004.
- 6 TRONTO, Jairo; REIS, Márcio José dos; SILVÉRIO, Fabiano; BALBO, Valdir Roberto; BARCHETTI, Juliana Maldonado; VALIM, João Barros. In vitro Release of Citrate Anions Intercalated in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxides. In: 12^o INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTERCALATION COMPOUNDS (ISIC 12), 2004, Poznan. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Oxford: Pergamon-Elsevier Science Ltd, 2004. v. 65, p. 475-480.
- 7 TRONTO, Jairo; REIS, Márcio José dos; SILVÉRIO, Fabiano; VALIM, João Barros. Study of pH, Temperature and Ionic Strength Effects in the Adsorption of Dodecylbenzenesulfonate Anions into Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides. In: 12^o INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTERCALATION COMPOUNDS (ISIC 12), 2004, Poznan. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Oxford: Elsevier, 2004. v. 65, p. 487-492.
- 8 TRONTO, Jairo; SANCHEZ, Kátia Cristina; CREPALDI, Eduardo Luis; NAAL, Zeki; KLEIN, Stanlei Ivair; VALIM, João Barros. Synthesis, Characterisation and Electrochemical Study of Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Thiophenecarboxylate Anions. In: 12^o INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTERCALATION COMPOUNDS (ISIC 12), 2004, Poznan. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Oxford: Pergamon-Elsevier Science LTD, 2004. v. 65, p. 493-498.

4.1.2 Resumos simples em anais de eventos

- 1 SANCHEZ, Kátia Cristina; NAAL, Zeki; VALIM, João Barros. Comparação do Comportamento de Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn-Al e Ni-Al Intercalados com Ânions Benzoato e Tereftalato: Estudo Eletroquímico. In: 28^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2005.
- 2 TRONTO, Jairo; TRIBON, Eduardo R.; GONÇALVES, Rogéria R.; VALIM, João Barros; DEMETS, Grégoire J.-f. Interação de uma sonda pericrômica não iônica em filmes e suspensões de hectorita sintética. In: 28^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos. 2005.
- 3 TRONTO, Jairo; GONÇALVES, Rogéria Rocha; RIBEIRO, Sidney José Lima; VALIM, João Barros. Luminescent Rare Earth Doped Laponite Xerogels and Films. In: EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING E-MRS 2005, 2005, Strasbourg. Livro de Resumos do European Materials Research Society Spring Meeting E-MRS 2005. 2005.
- 4 TRONTO, Jairo; OLIVEIRA, Herenilton Paulino; VALIM, João Barros; DEMETS, Grégoire J.-f. Obtenção

- e Propriedades de Materiais Compósitos de Laponita e V2O5.nH2O. In: 28ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2005.
- 5 REIS, Márcio José dos; SILVÉRIO, Fabiano; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Adsorção de Alquilbenzenosulfonatos em Mg-Al-CO₃-HDL: Efeitos do Tamanho da Cadeia Carbônica e da Massa de HDL/Volume de Solução. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. Livro de Resumos XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004.
 - 6 REIS, Márcio José dos; SILVÉRIO, Fabiano; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Adsorção de Octilbenzenosulfonato de Sódio em HDL de Mg-Al-CO₃: Efeito da Temperatura, do pH e da Força Iônica do Meio. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. Livro de Resumos XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004.
 - 7 TRONTO, Jairo; SANTAGNELI, Silvia Luiza; NAAL, Zeek; KLEIN, Stanlei Ivair; VALIM, João Barros. Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn(II)-Al(III) Intercalados com Tiofenos Funcionalizados. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. Livros de Resumos do XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004.
 - 8 TRONTO, Jairo; CREPALDI, Eduardo Luis; NAAL, Zeki; KLEIN, Stanlei Ivair; VALIM, João Barros. Hidróxidos Duplos Lamelares Intercalados com Polipirrolbenzoato. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. Livro de Resumos do XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004.
 - 9 SANCHEZ, Kátia Cristina; TRONTO, Jairo; SILVÉRIO, Fabiano; NAAL, Zeki; VALIM, João Barros. Síntese, Caracterização e Comportamento Eletroquímico de Hidroxidos Duplos Lamelares de Zn-Al e Ni-Al Intercalados com Ânions Benzoato. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. Livro de Resumos do XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004.
 - 10 SILVÉRIO, Fabiano; REIS, Márcio José dos; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Sorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: Regeneração a Partir de Um Precursor Calcinado. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador. Livro de Resumos XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2004.
 - 11 PEREIRA, Glaucé Guimarães; PAULA, Cleberson Cipriano de; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Co-intercalação de Ânions Orgânicos em Hidróxidos Duplos Lamelares. In: 25ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 25ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2002.
 - 12 SILVÉRIO, Fabiano; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Estudo da Adsorção de Ânions Orgânicos de Interesse Farmacêutico em HDLs do Sistema Mg-Al-CO₃ à Temperatura e pH Constantes. In: 25ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2002.
 - 13 RODRIGUES, Fernando Silva; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Estudo da Influência do Tratamento Hidrotérmico na Co-Intercalação de Ânions Colato e Dodecilsulfato em HDLs de Zinco e Crômio. In: 25ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2002.
 - 14 TRONTO, Jairo; MARCHETTI, Juliana Maldonado; BENTLEY, Maria Vitória B; VALIM, João Barros. Estudo da Liberação In Vitro de Ânions Orgânicos Intercalados e Não Intercalados em HDLs de Magnésio e Alumínio. In: 25ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2002.
 - 15 TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros; BOODTS, Julien Françoise Coleta. Análise Termogravimétrica do RuCl₃.nH₂O. In: 24ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A QUÍMICA NA AMÉRICA LATINA, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 24ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2001.
 - 16 TRONTO, Jairo; PAULA, Cleberson Ciriano de; PAVAN, Paulo César; CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM,

- João Barros. Ânions Orgânicos de Interesse Farmacêutico Intercalados em HDLs de Magnésio e Alumínio por Dois Diferentes Métodos. In: 24^ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A QUÍMICA NA AMÉRICA LATINA, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 24^ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2001.
- 17 CARDOSO, Lucelena Patrício; CREPALDI, Eduardo Luis; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Capacidade de Reciclagem de Hidróxidos Duplos Lamelares na Sorção de Ânions Tereftalato em Solução. In: 24^ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A QUÍMICA NA AMÉRICA LATINA, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 24^ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2001.
- 18 SILVÉRIO, Fabiano; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Estudo da Adsorção de Ânions Glutamato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio Contendo Carbonato. In: 13^º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - DIFUSÃO DO CONHECIMENTO, 2001, Araraquara. XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química - Difusão do Conhecimento. Araraquara: Unesp, 2001. p. 53.
- 19 REIS, Márcio José dos; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Estudo da Intercalação e Liberação in vitro de Ânions Salicilato Intercalados em HDLs de Mg e Al. In: 13^º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - DIFUSÃO DO CONHECIMENTO, 2001, Araraquara. Livro de Resumos do XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química - Difusão do Conhecimento. Araraquara: Unesp, 2001. p. 185.
- 20 PEREIRA, Glauce Guimarães; PAULA, Cleberson Cipriano de; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Estudo das Propriedades de Co-Intercalação e Troca Iônica Seletiva de Sais Biliares em Hidróxidos Duplos Lamelares. In: 9^º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2001, São Paulo. Livro de Resumos do 9^º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo. 2001.
- 21 SILVA, Luiz Fernando da; TRONTO, Jairo; OLIVEIRA, Herenilton Paulino de; VALIM, João Barros. Estudo do Comportamento Eletroquímico com Variação de pH em HDLs de Zn-Al Intercalados com o Ânion Pentacianonitrosilferrato(II). In: 24^ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A QUÍMICA NA AMÉRICA LATINA, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 24^ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2001.
- 22 TRONTO, Jairo; SILVA, Luis Fernando da; VALIM, João Barros; OLIVÉIRA, Herenilton Paulino. Estudo Eletroquímico do Ânion Pentacianonitrosilferrato(II) intercalado em HDLs de Zn-Al em função do pH. In: 24^ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A QUÍMICA NA AMÉRICA LATINA, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 24^ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2001.
- 23 PEREIRA, Glauce Guimarães; RODRIGUES, Fernando Silva; TRONTO, Jairo; PAULA, Cleberson Cipriano de; VALIM, João Barros. Preparação e Caracterização de Compostos de DS-COL Co-Intercalados em HDLs de Zinco e Crômio. In: 24^ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A QUÍMICA NA AMÉRICA LATINA, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 24^ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2001.
- 24 CARDOSO, Lucelena Patrício; TRONTO, Jairo; CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Removal of Benzoate Anions From Aqueous Solution Using Mg-Al Layered double Hydroxides. In: 15^º INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE CHEMISTRY OF THE ORGANIC SOLID STATE, 2001, Mainz. Livro de Resumos do 15^º International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State. 2001.
- 25 SILVA, Luiz Fernando da; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros; OLIVEIRA, Herenilton Paulino de. Síntese e Propriedades Eletroquímicas de Hidróxidos Duplos Lamelares de Zinco e Alumínio Contendo Pentacianonitrosilferrato(II). In: XII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2001, Gramado. Livro de Resumos do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2001.
- 26 TRONTO, Jairo; BENTLEY, Maria Vitoria L B; MARCHETTI, Juliana Maldonado; VALIM, João Barros. Studies of the Intercalation and in vitro Liberation of Amino Acids in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxides. In: 15^º INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE CHEMISTRY OF THE ORGANIC SOLID STATE, 2001, Mainz. Livro de Resumos do 15^º International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State. 2001.
- 27 TRONTO, Jairo; BENTLEY, Maria Vitoria L B; MARCHETTI, Juliana Maldonado; VALIM, João Barros. The buffer Effect of Mg and Al LDHs Intercalate with Amino Acids. In: 3^º CONGRESS OF PHARMACEUTICAL SCIENCES OF HTE UNIVERSITY OF SÃO PAULO, 2001, Águas de Lindóia. European Journal of Pharmaceutical Sciences. New York: Elsevier Science, 2001. v. 13, p. s117-s118.

- 28 CREPALDI, Eduardo Luis; TRONTO, Jairo; CARDOSO, Lucelena Patrício; PAULA, Cleberson Cipriano de; VALIM, João Barros. Estudo da Adsorção de Tereftalato de Sódio em Hidróxidos Duplos Lamelares. In: 23ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A LIGAÇÃO QUÍMICA BRASIL PORTUGUAL, 2000, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2000.
- 29 TRONTO, Jairo; CREPALDI, Eduardo Luis; CARDOSO, Lucelena Patrício; PAULA, Cleberson Cipriano de; JONES, Willian; VALIM, João Barros. Síntese e Propriedades Térmicas de HDLs contendo Cu(II)-Cr(III). In: 23ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - A LIGAÇÃO QUÍMICA BRASIL PORTUGUAL, 2000, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2000.
- 30 PAULA, Cleberson Cipriano de; CREPALDI, Eduardo Luis; TRONTO, Jairo; CARDOSO, Lucelena Patrício; VALIM, João Barros. Estudo Térmico do Hidróxido Duplo Lamelar de Zn-Cr Intercalado com o Ânion do Ácido Cólico. In: 12º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1999, Ribeirão Preto. Livro de Resumos do 12º Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química. 1999.
- 31 TRONTO, Jairo; PAVAN, Paulo César; CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. On the Intercalation of Organic Anions of Pharmaceutical Interest in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxides. In: 2º CONGRESS OF PHARMACEUTICAL SCIENCES OF THE UNIVERSITY OF SÃO PAULO, 1999, Ribeirão Preto. Bollettino Chimico Farmaceutico. Milano: Società Editoriale Farmaceutica, 1999. v. 138, p. XIX-XIX.
- 32 TRONTO, Jairo; CREPALDI, Eduardo Luis; PAVAN, Paulo César; PAULA, Cleberson Cipriano de; VALIM, João Barros. Organic Anions of Pharmaceutical Interest Intercalated in Magnesium Aluminium LDHs by Two Different Methods. In: 14º INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE CHEMISTRY OF THE ORGANIC SOLID STATE, 1999, Cambridge. Livro de Resumos do 14º International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State. 1999.
- 33 PAULA, Cleberson Cipriano de; CREPALDI, Eduardo Luis; PAVAN, Paulo César; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Organic Bilayers Intercalated in Zinc(II)-Chromium(III) Layered Double Hydroxides. In: 14º INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE CHEMISTRY OF THE ORGANIC SOLID STATE, 1999, Cambridge. Livro de Resumos do 14º International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State. 1999.
- 34 TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Estudo da Intercalação de Compostos Orgânicos em Hidróxidos Duplos Lamelares. In: 6º SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 1998, Ribeirão Preto. Livro de Resumos do 6º Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo. 1998. v. 1, p. 62.
- 35 TRONTO, Jairo; ALMEIDA, Adelaide de. Otimização de Filtros para a Monocromatização de Feixes de Raios-X. In: 5º SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 1997, São Paulo. Livro de Resumos do 5º Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo. 1997. v. 2, p. 174.

4.1.3 Artigos completos publicados em periódicos

- 1 TRONTO, Jairo; LEROUX, Fabrice; GUÉHO, Christine Taviot; DUBOIS, Marc; VALIM, João Barros. Hybrid Organic-Inorganic Materials: Layered Hydroxy Double Salts Intercalated with Substituted Thiophene Monomers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 978-982, 2006.
- 2 TRONTO, Jairo; LEROUX, Fabrice; CREPALDI, Eduardo Luis; NAAL, Zeki; KLEIN, Stanley Ivair; VALIM, João Barros. New Layered Double Hydroxides Intercalated With Substituted Pyrroles 1: In-Situ Polymerization of 4-(1H-Pyrrol-1-Yl)Benzoate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 968-972, 2006.
- 3 TRONTO, Jairo; LEROUX, Fabrice; DUBOIS, Marc; GUEHO, Cristine Taviot; NAAL, Zeki; KLEIN, Stanley Ivair; VALIM, João Barros. New Layered Double Hydroxides Intercalated with Substituted Pyrroles 2: 3-(Pyrrol-1-Yl)-Propanoate and 7-(Pyrrol-1-Yl)-Heptanoate LDHs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 973-977, 2006.
- 4 REIS, Márcio José dos; SILVÉRIO, Fabiano; TRONTO, Jairo; VALIM, João Barros. Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength on Adsorption of Sodium Dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Inglaterra, v. 65, n. 2-3, p. 487-492, 2004.
- 5 TRONTO, Jairo; REIS, Márcio José dos; SILVÉRIO, Fabiano; BALBO, Valdir Roberto; MARCHETTI,

- Juliana Maldonado; VALIM, João Barros. In Vitro Release of Citrate Anions Intercalated in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Inglaterra, v. 65, n. 2-3, p. 475-480, 2004.
- 6 TRONTO, Jairo; SANCHEZ, Kátia Cristina; CREPALDI, Eduardo Luis; NAAL, Zeki; KLEIN, Stanlei Ivair; VALIM, João Barros. Synthesis, Characterization and Electrochemical Study of Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Thiophenecarboxylate Anions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Inglaterra, v. 65, n. 2-3, p. 493-498, 2004.
 - 7 SILVA, Luis Fernando da; TRONTO, Jairo; OLIVEIRA, Herenilton Paulino; VALIM, João Barros. Intercalation and electrochemical studies of nitroprusside anion into Zn-Al layered double hydroxide. *Journal Of Inclusion Phenomena And Macrocyclic Chemistry*, Holanda, v. 46, n. 3-4, p. 187-193, 2003.
 - 8 CARDOSO, Lucelena Patrício; TRONTO, Jairo; CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Removal of Benzoate Anions from Aqueous Solution Using Mg-Al Layered Double Hydroxides. *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, England, v. 390, n. 2, p. 49-56, 2003.
 - 9 TRONTO, Jairo; CARDOSO, Lucelena Patrício; MARCHETTI, Juliana Maldonado; BENTLEY, Maria Vitoria L B; VALIM, João Barros. Studies of the Intercalation an in vitro Liberation of the Amino Acids in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxides. *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, Inglaterra, v. 390, n. 2, p. 79-89, 2003.
 - 10 CREPALDI, Eduardo Luis; TRONTO, Jairo; PAVAN, Paulo César; VALIM, João Barros. Chemical, Structural, and Thermal Properties of Zn(II)-Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants. *Journal Of Colloid And Interface Science*, Estados Unidos, v. 248, n. 2, p. 429-442, 2002.
 - 11 CREPALDI, Eduardo Luis; TRONTO, Jairo; CARDOSO, Lucelena Patrício; VALIM, João Barros. Sorption of Terephthalate Anions by Calcined and Uncalcined Hydrotalcite-like Compounds. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, Holanda, v. 211, n. 2-3, p. 103-114, 2002.
 - 12 TRONTO, Jairo; CREPALDI, Eduardo Luis; PAVAN, Paulo César; PAULA, Cleberson Cipriano de; VALIM, João Barros. Organic Anions of Pharmaceutical Interest Intercalated in Manganese Aluminum LDHs by Two Different Methods. *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, Estados Unidos, v. 356, p. 227-237, 2001.
 - 13 PAULA, Cleberson Cipriano de; CREPALDI, Eduardo Luis; TRONTO, Jairo; PAVAN, Paulo César; VALIM, João Barros. Organic Bilayers Intercalated in Zinc(II)-Chromium(III) Layered Double Hydroxides. *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, Estados Unidos, v. 356, p. 327-335, 2001.

4.1.4 Artigos resumidos publicados em periódicos

- 1 TRONTO, Jairo; BENTLEY, Maria Vitoria L B; MARCHETTI, Juliana Maldonado; VALIM, João Barros. The Buffer Effect of Mg and Al LDHs Intercalated with Amino Acids. *European Journal Of Pharmaceutical Sciences*, v. 13, p. s117-s118, 2001.
- 2 TRONTO, Jairo; PAVAN, Paulo César; CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. On the Intercalation of Organic Anions of Pharmaceutical Interest in Magnesium Aluminum Layered Double Hydroxides. *Bollettino Chimico Farmaceutico*, Itália, v. 138, p. XIX.1999.

5 INDICADORES DE PRODUÇÃO

Produção bibliográfica - 58

Artigos publicados em periódicos - 15

Completo - 13

Resumos - 2

Trabalhos em eventos - 43

Completo - 8

Resumos - 35

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)