



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas”

Márcio José dos Reis

Tese de Doutorado

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

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Ficha Catalográfica

dos Reis, Márcio José

“Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas”.
Ribeirão Preto, 2009.

94 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. Hidróxido duplo lamelar. 3.
Compósitos orgânico-inorgânicos. 4. Materiais híbridos.

Agradeço a Deus, acima de tudo, pela vida.

À minha Mãe Clarinda pela incansável
dedicação em fazer a mim mais humano.

À minha esposa Marina, pelo amor,
carinho e compreensão a mim dedicados.

Às minhas filhas Isabela e Maria Luisa que me inspiram
a crescer e ser melhor, e me enchem de alegria no meu dia a dia.

Aos meus irmãos, a Luís Carlos *in memoriam*,
pela amizade e companheirismo.

Ao Professor João Barros Valim, pela orientação e amizade em todos estes anos de convivência, e pelas oportunidades a mim oferecidas.

À Vanessa Prévot, Christine Taviot-Guého e Fabrice Leroux por terem me recebido e orientado no laboratório da Universidade Blaise Pascal, França, durante estágio “sanduíche”.

Aos meus colegas e colaboradores do laboratório José Francisco, Leonardo, Mariana, Ana Cláudia e Priscilla.

E especialmente ao meu amigo e também colaborador no laboratório Fabiano Silvério.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa de doutorado concedida.

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

Ao meu assessor por me acompanhado e contribuído com o meu trabalho.

Aos professores do Departamento de Química que contribuíram com a minha formação acadêmica.

Ao Professor Dr. Herenilton que permitiu as análises de infravermelho.

Aos funcionários do Departamento: Lâmia, Bel, Sônia, Maria, André, Elaine, Virgínia, Valdir, Dias, Lourivaldo e Vitor.

Aos amigos do laboratório Fabiano, Zé Francisco, Leonardo, Ana Cláudia, Mariana e Priscilla.

Ao amigo Jairo Tronto e Ana Lucia Shiguihara pela colaboração e incentivo.

Aos amigos do Departamento: Celso, Aline, Tiago e Elaine; e a amiga Ana Paula, pela colaboração e amizade.

Sumário

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	vi
Abreviaturas	vii
Resumo	viii
Abstract	x
I - Introdução	1
I.1 - Hidróxidos duplos lamelares	1
I.2 - Estrutura de hidróxidos duplos lamelares.....	3
I.3 - Composição química dos HDL	6
I.4 - Propriedades.....	8
I.4.1 - Estabilidade Térmica	8
I.4.2 - Capacidade de Troca Iônica	10
I.4.3 - Porosidade e Área Superficial Elevadas	10
I.4.4 - Propriedades Eletroquímicas	12
I.5 - Aplicações	13
I.5.1 - Catalisadores ou suporte para catalisadores	14
I.5.2 Aplicações em Eletroquímica	15
I.5.3 Sorventes e adsorventes	16
I.5.4 Aplicações Farmacêuticas	17
I.6 - Métodos convencionais utilizados na preparação de HDL	18
I.6.1 - Métodos de síntese direta	19
I.6.2 - Métodos de síntese indireta.....	23
I.7 - Tratamento Hidrotérmico.....	26
I.8 - Desenvolvimento na síntese de HDL.....	27
I.8.1 Polímeros orgânicos utilizados como molde em meio aquoso.	31
I.8.2 Macromoléculas intercaladas -Dendrímeros.....	34
II - Objetivos	36
III - Parte experimental	37
III.1 - Materiais	37
III.2 - Preparação de Hidróxidos Duplos Lamelares	37
III.2.1 - HDL de MgAl-CO ₃	37
III.2.1 - HDL de MgAl-CO ₃ , em meio aquoso contendo polímeros	38
III.3 - Preparação do HDL de ZnAl-PAMAM	38
III.3.1 - Preparação de HDL de Zn ₂ Al-PAMAM por reação de coprecipitação a pH constante.....	38
III.3.2- Preparação de HDL de Zn ₂ Al-DS por coprecipitação a pH constante.....	39
III.3.3 - Preparação de HDL de Zn ₂ Al-PAMAM por troca iônica em fase dupla.	40
III.4 - Caracterização dos materiais obtidos.....	41
III.4.1 - Análise por difração de Raios X no pó.....	41
III.4.2 - Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial	42
III.4.3 - Análise de área superficial específica.....	42
III.4.4 - Análise por espectroscopia no infravermelho	42
III.5 - Forma de tratamento dos dados	43

IV - Resultados e Discussão	45
IV.1 - Utilização de Polímeros na preparação de HDL de MgAl-CO ₃	45
IV.2- Caracterização do HDL de MgAl-CO ₃ preparado sem polímero.....	47
IV.3 - Caracterização do HDL de MgAl-CO ₃ preparado em meio contendo polímeros.	51
IV.4 - Caracterização do HDL de Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5	61
IV.5 - Caracterização do HDL de Zn ₂ Al-PAMAM G+0,5.....	70
V - Conclusões	78
VI- Perspectivas	80
VII- Referências Bibliográficas	81
Apêndice A	88
Apêndice B	89
Apêndice C	90
Apêndice D	94

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht. ²	2
Figura 2. Número de publicações de trabalhos com HDL nos últimos anos (Fonte: http://apps.isiknowledge.com/ ; palavra-chave: Layered Double Hydroxides).	3
Figura 3. Representação esquemática das estruturas: (a) brucita ($Mg(OH)_2$) e (b) hidrotalcita.4	
Figura 4. Estruturas idealizadas dos HDL: (a) empilhamento de três camadas sucessivas no sistema hexagonal, simetria romboédrica (3R) (b) empilhamento de duas camadas sucessivas no sistema hexagonal, simetria hexagonal (2H).	5
Figura 5. Quantidade de tensoativo adsorvido por dólar de material, para diferentes materiais e concentração de tensoativo de 0,1 g/kg de água.	17
Figura 6. Faixas de pH ótimos para síntese de HDL com diferentes combinações de cátions. ¹	20
Figura 7. Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita e de seu produto de calcinação.	25
Figura 8. Fórmula estrutural do polietileno glicol.	31
Figura 9. Fórmula estrutural do álcool polivinílico.	33
Figura 10. Fórmula estrutural do PE-100.	33
Figura 11. Fórmula estrutural do SA-1.	34
Figura 12. Fórmula estrutural da λ -carragenana.	34
Figura 13. Dendrímeros utilizados na preparação de HDL Zn_2Al -PAMAM: esquerda, Dendrímero PAMAM G-0,5; direita, Dendrímero PAMAM G+0,5.	35
Figura 14. Padrão de difração de Raios X no pó para o HDL de $Zn,CuAl-CO_3$ utilizado como composto modelo.	44
Figura 15. Padrão de difração de Raios X no pó dos HDL de Mg/Al preparados com polímeros orgânicos.	46
Figura 16. Padrão de difração de Raios X no pó do HDL de $MgAl-CO_3$	47
Figura 17. Espectro no infravermelho do HDL de $MgAl-CO_3$	49
Figura 18. Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL de $MgAl-CO_3$	49
Figura 19. Isotermas BET para o HDL de $MgAl-CO_3$ para a determinação de área superficial.	51

Figura 20. Padrões de DRXP dos HDL preparados em meio aquoso contendo diferentes polímeros. Esquerda, material submetido a tratamento hidrotérmico e direita, material preparado sem tratamento hidrotérmico.	53
Figura 21. Espectros vibracionais, obtidos por IV-TF, dos HDL de MgAl-CO ₃ preparado em meio contendo polímeros, submetidos ao tratamento hidrotérmico.	56
Figura 22. Curvas de ATG/ATD obtidas para os HDL de MgAl-CO ₃ preparados em meio reacional contendo polímeros, submetidos ao tratamento hidrotérmico.	57
Figura 23. Isotermas de BET obtidas para os HDL de MgAl-CO ₃ preparados em meio reacional contendo polímeros.	60
Figura 24. Padrão de DRXP obtido para os HDL de (a) Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5 preparado por coprecipitação a pH constante, (b) Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5 preparado por troca iônica em fase dupla e (c) Zn ₂ Al-DS preparado por coprecipitação a pH constante.	62
Figura 25. Representação esquemática do HDL de Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5.	63
Figura 26. Espectros vibracionais, obtidos por IV-TF, (a) PAMAM G-0,5, (b) Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5 preparado por coprecipitação a pH constante (c) Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5 preparado por troca iônica em fase dupla, e (d) Zn ₂ Al-DS.	64
Figura 27. Esquerda - Curvas de ATG/ATD obtidas para o PAMAM G-0,5 e o HDL de Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5 preparado por coprecipitação a pH constante. Direita - Curvas de ATG-Massa obtidas para o HDL de Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5.	66
Figura 28. Esquerda - curvas de ATG/ATD obtidas para o HDL de Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5, preparado por troca iônica em fase dupla. Direita - Curvas de ATG-Massa.	66
Figura 29. Padrões de DRXP obtidos para Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5, obtidos por coprecipitação a pH constante, com aquecimento <i>in situ</i> numa faixa de temperatura de 25 a 1100°C.	67
Figura 30. Padrão de DRXP obtido para os HDL de Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5, preparado por troca iônica em fase dupla em pH 11.	69
Figura 31. Padrão de DRXP obtido para os HDL de Mg ₂ Al-PAMAM G-0,5, preparado por coprecipitação a pH constante igual a 11.	69
Figura 32. Padrão de DRXP obtido para os HDL: (a) de Zn ₂ Al-PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação a pH constante igual a 7,5, (b) de Zn ₂ Al-PAMAM G+0,5 preparado por troca iônica em fase dupla e (d) Zn ₂ Al-DS preparado por coprecipitação à pH 7,5.	72
Figura 33. Padrão de DRXP obtido para os HDL de Mg ₂ Al-PAMAM G+0,5 (a) preparado por coprecipitação a pH constante igual a 11.	72

-
- Figura 34. Espectros vibracionais, obtidos por IV-TF obtidos para (a) dendrímero G+0,5, (b) Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação a pH constante (c) HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por troca iônica em fase dupla, e (d) HDL de Zn_2Al -DS.....74
- Figura 35. Esquerda-Curvas de ATG/ATD obtidas para o PAMAM G+0,5 e o HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação a pH constante. Direita-Curvas de ATG-Massa obtida para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5.....75
- Figura 36. Esquerda-Curvas de ATG/ATD obtidas para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por troca iônica em fase dupla. Direita-Curvas de ATG-Massa.....75
- Figura 37. Padrões de DRXP obtidos para Zn_2Al -PAMAM G+0,5 com aquecimento *in situ* numa faixa de temperatura de 25 a 1100°C.....76
- Figura 38. Curvas de ATG obtidas para os dendrímeros PAMAM G-0,5 e PAMAM G+0,5 puros.....77

Índice de Tabelas

Tabela I. Condutividade de HDL de Zn/Cr de acordo com o ânion interlamelar.....	13
Tabela II. Polímeros e respectivas concentrações utilizadas na preparação dos HDL.....	38
Tabela III. Condições de síntese na preparação de HDL de Zn ₂ Al-PAMAM por coprecipitação a pH constante.....	39
Tabela IV. Condições de síntese na preparação de HDL Zn ₂ Al-PAMAM por troca iônica em fase dupla.....	41
Tabela V. Dados obtidos por difração de Raios X obtido para os HDL de MgAl-CO ₃	48
Tabela VI. Dados de difração de Raios X obtidos para os HDL de MgAl-CO ₃ preparados em meio contendo polímeros.....	54
Tabela VII. Etapas de decomposição dos HDL de MgAl-CO ₃ preparados em meio contendo diferentes polímeros.....	58
Tabela VIII. Área superficial específica dos HDL de MgAl-CO ₃ preparados em meio com diferentes polímeros.....	61
Tabela IX. Valores estimados para o espaçamento basal e os parâmetros a e c do HDL de M ₂ Al-PAMAM G-0,5.....	70
Tabela X. Valores estimados para o espaçamento basal e os parâmetros a e c do HDL de M ₂ Al-PAMAM G+0,5.....	73
Tabela XI. Dados de ATG expressos como eventos térmicos para ambas as fases híbridas de HDL Zn ₂ Al-PAMAM G-0,5, e Zn ₂ Al-PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação (Cop.) ou troca de iônica em fase dupla (Troca).....	77

Abreviaturas

3H - Representação do polítipo com simetria hexagonal

3R - Representação do polítipo com simetria romboédrica

ASE - Área superficial específica

ATD - Análise térmica diferencial

ATG - Análise termogravimétrica

BET- Adsorção de gases tratada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller

Carrag. - Carragenana

CPS - Contagens por segundo

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

DRXP - Difração de Raios X no pó

DS - Ânion dodecilsulfato

HDL - Hidróxidos duplo lamelar

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

PAMAM G+0,5 - Dendrímero poliamidoamina de geração +0,5

PAMAM G-0,5 - Dendrímero poliamidoamina de geração -0,5

PE-100 - Dimeticona PEG-8 Fosfato

PEG - Polietileno glicol

PS - Poliestireno

PVA - Álcool Polivinílico (do inglês "Poly(vinyl Alcohol)")

SA-1 - Dimeticona PEG-7 Sulfato

TH - Tratamento hidrotérmico

Resumo

Compostos lamelares do tipo da hidrotalcita ou hidróxidos duplos lamelares (HDL), que são representados pela fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, são materiais que possuem notáveis propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, iônicas, ópticas e magnéticas. Em função dessas propriedades, os HDL apresentam uma diversidade de aplicações tais como adsorventes e catalisadores.

Este trabalho tem por objetivo utilizar polímeros e macromoléculas na preparação e caracterização de HDL, visando melhorar as propriedades texturais dos HDL de MgAl-CO₃ preparados em meio contendo polímeros orgânicos ou a intercalação direta de dendrímeros tipo PAMAM de gerações -0,5 e +0,5 em HDL do sistema Zn/Al.

Os HDL de MgAl-CO₃ foram preparados pela adaptação do método de coprecipitação a pH decrescente, com a presença de polímeros solubilizados no meio, como molde. Os materiais foram caracterizados por difração de Raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e medidas de área superficial por BET. Baseando-se nos resultados obtidos, pode-se concluir que propriedades texturais dos HDL preparados são modificadas, quando na presença de alguns polímeros. Na maioria dos casos, os valores calculados de área superficial específica foram mais elevados, em comparação com aquele obtido para o HDL preparado em meio reacional sem polímero. Isto pode ser explicado pela diminuição do tamanho de partículas e aumento no diâmetro médio de poros dos materiais preparados, provocada pela presença de polímeros no meio reacional.

Os HDL intercalados com dendrímeros PAMAM G-0,5 e PAMAM G+0,5 foram preparados por duas rotas diferentes: coprecipitação a pH constante e troca iônica em fase dupla. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de difração de Raios X, análise de termogravimétrica associada à espectrometria de massas e espectroscopia no infravermelho. Utilizando os dois procedimentos de preparação, a intercalação de PAMAM G-0,5 deu

origem a HDL com os mesmos espaçamentos basais, concordando com a intercalação dos ânions do dendrímero em um arranjo perpendicular à lamela do HDL, enquanto que para a intercalação do PAMAM G+0,5, espaçamentos basais muito menores do que o tamanho da molécula foram obtidos. A diferença entre a distância interlamelar observada e a esperada pode ser explicada por um arranjo peculiar das moléculas desse dendrímero em uma forma elipsoidal, devido às interações intramoleculares. Espectros no infravermelho confirmam a presença dos dendrímeros nos materiais Zn_2Al -PAMAM G-0,5 e Zn_2Al -PAMAM G+0,5. Finalmente, a presença destes dendrímeros foi confirmada por análise térmica associada com espectrometria de massas. Os estudos de Raios X com variação de temperatura *in situ* e as análises termogravimétricas revelaram que o material obtido pela intercalação do PAMAM G+0,5 é termicamente menos estável do que aquele intercalado com PAMAM G-0,5, concordando com a diferença de estabilidade entre os dendrímeros livres.

Abstract

Hydrotalcite-like lamellar compounds or layered double hydroxides (LDH) which are represented by the general formula: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, are materials that present notable structural, chemical, electronic, ionic, optical and magnetic properties. Depending on these properties, the LDH present a great variety of applications such as adsorbents and catalysts.

The objective of the present work is to prepare and characterize LDH with organic polymers and macromolecules aiming at the improvement of the texture properties of intercalated MgAl CO₃-LDH prepared in aqueous media containing organic polymer and the direct intercalation of dendrimer (PAMAM) of generations -0.5 and +0.5 in ZnAl-HDL.

MgAl-CO₃-HDL samples were prepared by an adaptation of the coprecipitation method at decreasing pH, with the presence of polymers in the aqueous media as template. The materials were characterized by powder X-ray diffraction, termogravimetric analysis, infrared spectroscopy and BET isotherms. Based on the obtained results, it can be concluded that the textural properties of the prepared LDH are modified due to the presence of the polymer in the solution. The calculated values of specific surface area were higher in most of the cases compared with those obtained by the LDH prepared without polymer due to a decrease of the particle size and an increase in the average pore diameter of the prepared materials promoted by the presence of polymers.

HDL with intercalated (PAMAM) dendrimers G-0.5 and G+0.5 were prepared by two different methods: coprecipitation method at constant pH, and ionic exchange in double phase. The obtained materials were characterized by powder X-ray diffraction, thermal gravimetric analysis associated with mass spectrometry, and infrared spectroscopy. X-ray powder diffraction patterns exhibit the characteristic profiles of the lamellar materials with basal spacing depending on the nature of the dendrimer. For both preparation methods, the

intercalation of PAMAM G-0.5 gives rise to LDH with basal spacing in agreement with the dendrimer molecules perpendicular to the layer of the host structure, while for PAMAM G+0.5 a basal spacing smaller than the molecule size was obtained. The difference between the obtained and the expected value is explained by an accommodation of the dendrimer molecule in an ellipsoidal shape, due to the intra-molecular interactions. Infrared spectra confirm the presence of dendrimers in the Zn_2Al -PAMAM G-0.5 and Zn_2Al -PAMAM G+0.5 materials. Finally, thermal analyses associated with mass spectrometry confirm the presence of these dendrimers. Powder X-ray diffraction with *in situ* temperature variation reveals that the material obtained by the PAMAM G+0.5 intercalation is less thermally stable than that prepared by PAMAM G-0.5 intercalation, agreeing with the difference in the thermal stability between the free dendrimers.

I - Introdução

I.1 - Hidróxidos duplos lamelares

Os materiais conhecidos como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também denominados como minerais da família das argilas aniônicas, ou materiais do tipo da hidrotalcita, foram largamente utilizados nas últimas décadas em diversas áreas de aplicação, devido às várias e importantes propriedades que eles possuem. Os relatos da existência este tipo de mineral ocorreram ainda em 1842, com a descoberta na Suécia de um mineral branco que podia ser facilmente macerado resultando em um pó branco semelhante a um talco. Tratava-se de um hidroxicarbonato de magnésio e alumínio, o qual foi denominado hidrotalcita.^{1,2} Praticamente ao mesmo tempo, um outro material semelhante constituído de um hidroxicarbonato de magnésio e ferro fora encontrado. Este foi denominado piroaurita devido à sua semelhança com o ouro quando aquecido. Estes materiais foram correlacionados, devido à analogia de suas estruturas.²

Os HDL são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas. Esse tipo de material pode ser representado pela fórmula geral: $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, na qual M^{2+} representa um metal divalente; M^{3+} representa um metal trivalente; e A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m . O valor de X é igual à razão molar $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$. No caso específico da hidrotalcita, os cátions divalentes e trivalentes são respectivamente Mg^{2+} e Al^{3+} , e o ânion intercalado é o CO_3^{2-} . A fórmula da hidrotalcita e de outros materiais isomorfos foi primeiramente apresentada por Manasse,³ como sendo $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. Este mesmo autor também foi o primeiro a reconhecer que a presença de íons, como o carbonato, é essencial para estabilizar a estrutura de HDL.

Posteriormente à elucidação da fórmula química, trabalhos sobre a estrutura de hidrotalcita foram apresentados por Aminoff e Broomè, que baseando-se em observações através de difração de Raios X descobriram que existe hidrotalcita com diferentes tipos de estrutura. Foram reconhecidos dois polítipos: o primeiro com simetria romboédrica, e o segundo com simetria hexagonal.⁴ Estes diferentes polítipos serão apresentados com detalhes mais adiante. O conhecimento tardio da estrutura desses materiais deveu-se à falta de dados cristalográficos, à composição complexa e não usual destes minerais e ao fato de as publicações de Manasse, Aminoff e Broomè terem sido pouco divulgadas na época. Com a publicação de Frondel em 1941, as inter-relações entre os vários minerais e seus verdadeiros constituintes foram reconhecidas.⁵

Uma vez reconhecida a estrutura de um HDL, deu-se um avanço no que se refere à síntese destes materiais, que se iniciou com as publicações de Feitknecht,^{6,7} em 1942, sobre um método de preparação que consistia na reação de soluções diluídas de sais metálicos com solução alcalina, do que se obteve compostos com estrutura do tipo da hidrotalcita, ou seja, compostos com duas camadas. No entanto, quanto à estrutura, Feitknecht havia suposto que essas duas camadas fossem formadas individualmente pelos hidróxidos de cada um dos cátions; uma formada pelo hidróxido do cátion divalente e outra pelo hidróxido do cátion trivalente, cuja representação é apresentada na figura 1.

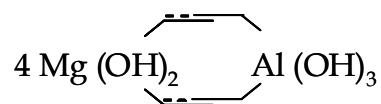


Figura 1. Representação esquemática da estrutura em dupla camada idealizada por Feitknecht.²

Essa hipótese foi posteriormente refutada por Allmann e Taylor^{8,9} que, por meio de análises de difração de Raios X em monocristal de esjogrenita e piroaurita, concluíram

que os dois cátions estão localizados na mesma lamela e somente íons carbonato e água estão localizados na intercamada.

Desde a descoberta da hidrotalcita até meados da década de 80, pouco se publicou sobre esse tipo de material. No entanto, devido às propriedades e a versatilidade em aplicações dos mesmos, o número de trabalhos apresentados na literatura, sobretudo na última década, vem crescendo a cada ano (Figura 2), demonstrando a importância destes materiais no meio científico e tecnológico.

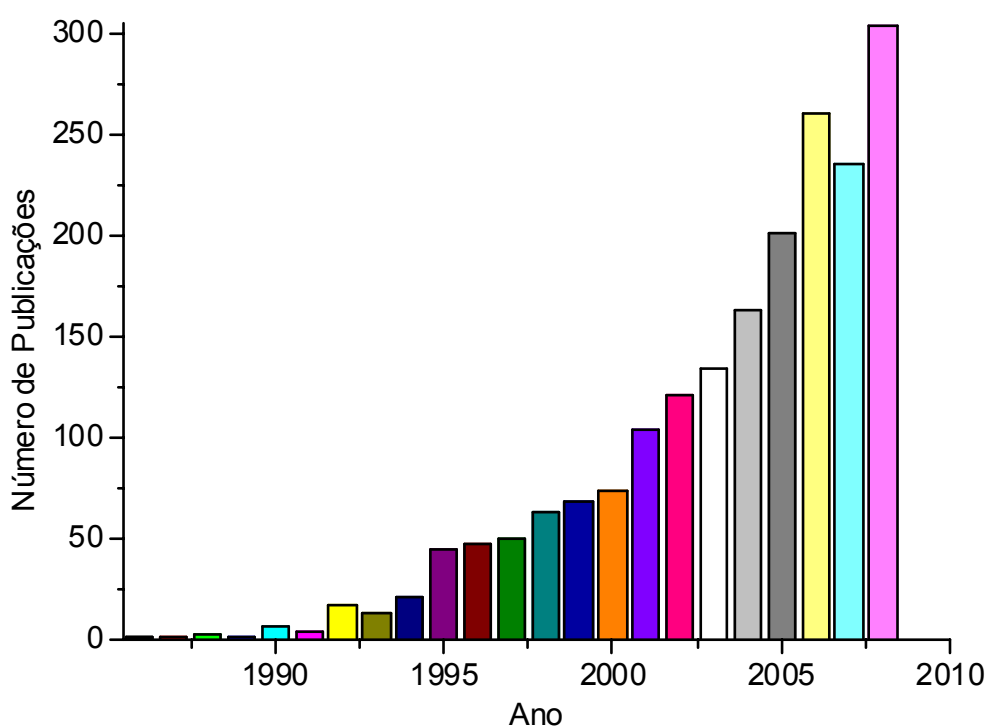


Figura 2. Número de publicações de trabalhos com HDL nos últimos anos (Fonte: <http://apps.isiknowledge.com/>; palavra-chave: Layered Double Hydroxides).

1.2 - Estrutura de hidróxidos duplos lamelares

A estrutura destes materiais será mais bem entendida iniciando-se pela estrutura da brucita, um mineral de $Mg(OH)_2$, que apresenta cátions magnésio hexacoordenados por ânions hidroxilas formando octaedros, que compartilham arestas entre si formando camadas planas e neutras (Figura 3a), que são mantidas por ligações de hidrogênio entre

camadas adjacentes. Através de uma substituição isomórfica de uma parcela de cátions divalentes, nas lamelas da brucita, por cátions trivalentes obtêm-se lamelas com carga residual positiva. Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de ânions que, juntamente com moléculas de água, ocupam os espaços interlamelares promovendo o empilhamento das camadas. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar com estrutura do tipo da hidrotalcita (Figura 3b).

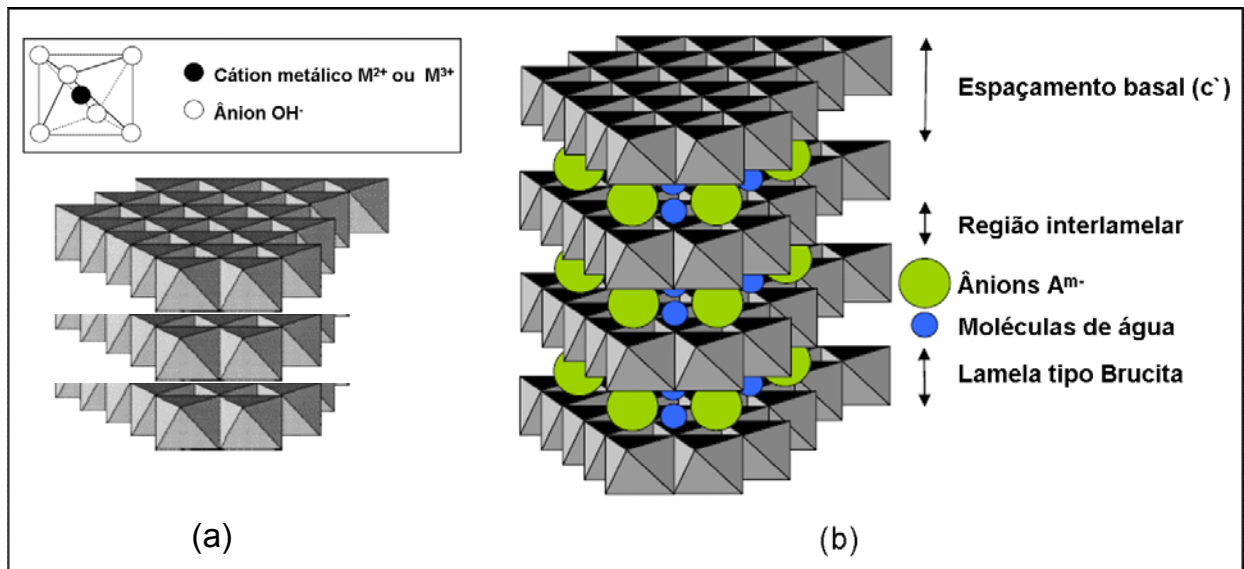


Figura 3. Representação esquemática das estruturas: (a) brucita ($Mg(OH)_2$) e (b) hidrotalcita.

O empilhamento das camadas de hidróxidos duplos pode ocorrer de dois modos, como descrito por Aminoff e Broome:⁴ com simetria romboédrica (grupo espacial denominado $3Rm$) e com simetria hexagonal (grupo espacial denominado $P6_3mmc$). Na simetria romboédrica o parâmetro c da cela unitária corresponde a três camadas sucessivas que resulta do fato de haver coincidência dos átomos de uma camada apenas com os átomos da terceira camada da seqüência do empilhamento. Na simetria hexagonal o parâmetro c corresponde à distância entre duas camadas sucessivas, pois a posição dos átomos em uma camada coincide com os átomos da segunda camada na seqüência do empilhamento. Nominando as camadas como ABC, temos para a simetria romboédrica a

seqüência ABC-ABC-ABC..., e para a simetria hexagonal a seqüência AB-AB-AB...¹⁰ Por simplicidade, os polítipos que correspondem a estas seqüências de empilhamento também são denominadas como 3R e 2H, respectivamente. HDL sintéticos apresentam quase que exclusivamente um único polítipo, simetria romboédrica (figura 4). O parâmetro a da cela unitária corresponde à distância entre dois cátions metálicos em octaedros adjacentes. Esse parâmetro pode variar em função de cátions com diferentes comprimentos de raio iônico, e também em função da razão de cátions M^{2+}/M^{3+} na lamela. Por exemplo, o raio iônico do Al^{3+} é de aproximadamente 0,50 Å e o raio iônico do Mg^{2+} é de 0,74 Å, o que indica que quanto maior a quantidade de íons Al^{3+} na lamela menor o parâmetro a .

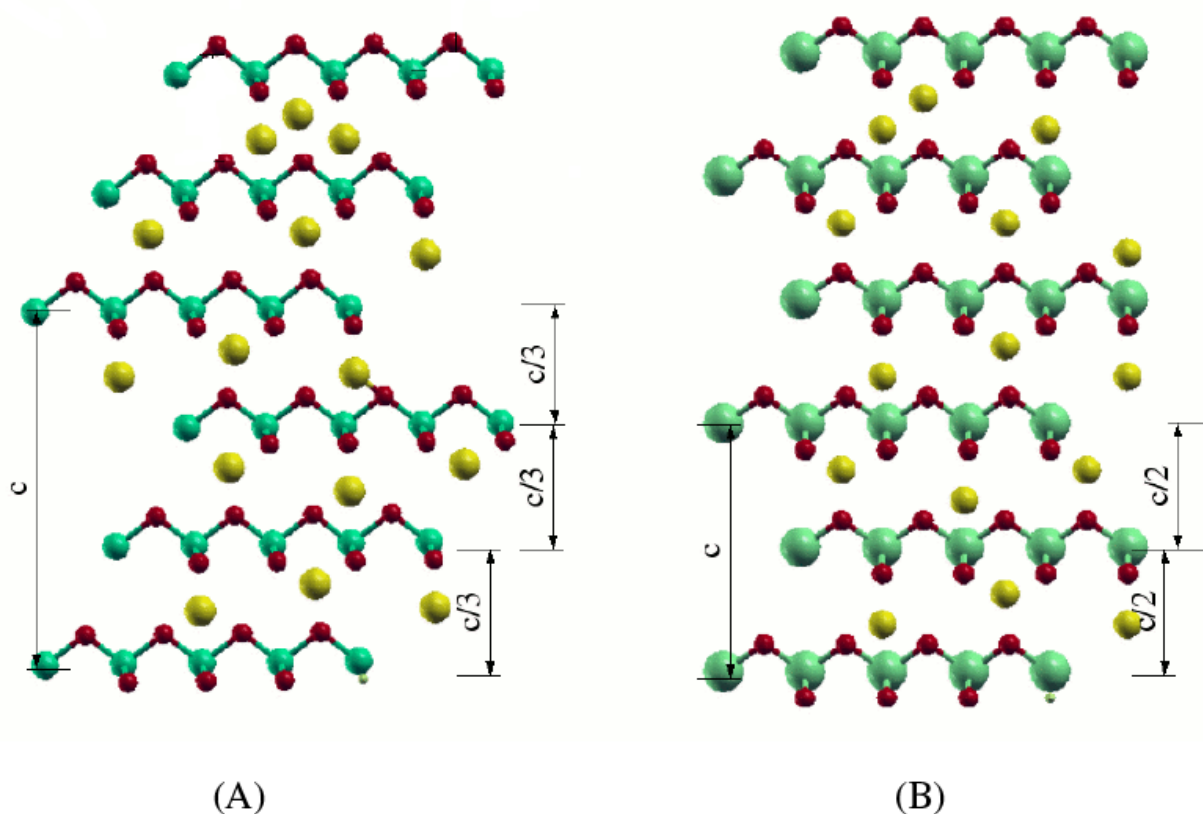


Figura 4. Estruturas idealizadas dos HDL: (a) empilhamento de três camadas sucessivas no sistema hexagonal, simetria romboédrica (3R) (b) empilhamento de duas camadas sucessivas no sistema hexagonal, simetria hexagonal (2H).

I.3 - Composição química dos HDL

Uma ampla variedade de HDL pode ser obtida, quanto à composição química, utilizando diferentes combinações de cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} e variando a razão entre os mesmos. Esses cátions devem apresentar coordenação octaédrica com uma faixa de raio iônico cujo valor se situa entre 0,50 e 0,74 Å. O cátion magnésio, raio iônico igual a 0,65 Å, é normalmente aceito como referência. É importante que não haja diferença muito grande entre os raios iônicos dos cátions. Um exemplo é o cátion Ca^{2+} (raio iônico de 1,00 Å) que pode ser utilizado, como no mineral hidrocalumita, mas neste caso o ambiente octaédrico se torna instável (coordenação 6+1), com os cátions descentralizados em relação ao plano médio das camadas.¹¹ Outro exemplo são os cátions Be^{2+} e B^{3+} (raios iônicos de 0,27 e 0,12 Å, respectivamente), que não podem fazer parte da estrutura de um HDL, pois apresentam apenas coordenação tetraédrica. Cátions que apresentam coordenação tetraédrica, além da octaédrica, são utilizados. Entretanto, a estabilização é maior no caso da coordenação octaédrica ser a preferencial.¹² Também é possível a síntese de HDL contendo mais de um cátion divalente ou trivalente, o que amplia ainda mais as possibilidades de variação na composição química de HDL.^{13,14} Os cátions divalentes podem ser: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} ; e os cátions trivalentes podem ser: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , V^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} , e In^{3+} . As exceções a estes são o Ti^{4+} e Zr^{4+} (tetraivalentes) e o Li^{1+} (monovalente).

A razão M^{2+}/M^{3+} dos cátions é outro fator importante para a síntese de HDL. A densidade de carga nas lamelas e conseqüentemente a estabilidade do material dependem desta razão. A densidade de carga tem influência direta na quantidade de ânions intercalados, uma vez que a intercalação depende da interação de ânions com as cargas da lamela. Quanto mais elevada a densidade de carga (maior quantidade relativa de cátions trivalente) mais elevada será a quantidade de ânions intercalados. Isso pode influenciar

positivamente algumas propriedades de HDL como a capacidade de troca iônica. Por outro lado, uma menor densidade de carga, pode ser positiva, porque favorece a obtenção de HDL com espaços entre os ânions intercalados que podem ser úteis na adsorção de gases. Para o sistema Mg/Al, a razão entre os cátions foi teoricamente predito existir apenas entre 2 e 3,5,¹⁵ mas tem-se demonstrado que este limite pode ser ultrapassado tanto para baixo quanto para cima.^{16,17} Sistemas diferentes, como Mg/Ga, tem uma faixa de estabilidade maior que varia de 1,8 a 12,9, segundo dados da literatura, devido à pequena diferença do raio iônico para o par Mg/Ga em relação ao par Mg/Al.¹⁸

Em relação aos ânions intercalados, é também grande a possibilidade de se variar a composição química dos HDL. Estes ânions podem ser orgânicos, inorgânicos ou em alguns casos orgânico-inorgânicos. Dentre esses ânions estão: carboxilatos, polímeros aniônicos, macrociclos, sulfatos, fosfatos, fosfonatos, haletos, oxoânions, biomoléculas, polioxometalatos, ânions complexos, e compostos lamelares

A intercalação de mais de um ânion não é comum. Recentemente, Nocchetti e colaboradores relataram a co-intercalação de cromóforos em HDL de magnésio e alumínio, pelo método de troca iônica direta e também por reconstrução de um precursor calcinado.¹⁹ No entanto, este e outros exemplos são ainda bastante discutíveis.^{20,21} O mais comum é ter a presença de carbonato, intercalado como impureza, juntamente com outros ânions intercalados. Porém, a presença de carbonato normalmente pode ser evitada fazendo-se a síntese do HDL sob atmosfera livre de CO₂.

Outro aspecto importante a ser considerado é a orientação dos ânions intercalados no espaço interlamelar. Para a intercalação de tensoativos aniônicos e alguns carboxilatos aromáticos, a orientação do ânion ocorre de forma que a cabeça polar fica próxima da lamela e a calda apolar voltada para o interior do domínio interlamelar.^{22,23} Dependendo do tipo e intensidade das interações entre os ânions, estes podem ser intercalados

formando camadas duplas, aumentando assim o espaçamento basal. Um bom exemplo disso ocorre com a intercalação de ânions benzoato e metilbenzoato, em HDL de Mg/Al. Os espaçamentos basais, obtidos por difração de Raios X, foram 15,6 e 16,4 Å, respectivamente, enquanto o tamanho dos ânions são na ordem 5,0 e 6,4 Å.^{24,25}

Como já mencionado, a composição química de HDL apresenta certa quantidade de moléculas de água localizadas no domínio interlamelar (hidratando os ânions intercalados), denominadas como água intrínseca, além daquelas adsorvidas na superfície dos cristalitos, denominada de água extrínseca. Desta forma, o estado de hidratação global é o somatório de água de hidratação intrínseca e extrínseca. A quantidade relativa de água no material é diretamente relacionada ao número de ânions, uma vez que moléculas de água intrínsecas preenchem os espaços interlamelares não ocupados pelos ânions.²⁶ O grau de hidratação pode ser fortemente reduzido de acordo com o método de síntese utilizado ou por meio de tratamento térmico.² A quantidade total de água nos HDL pode ser determinada através de análise termogravimétrica.^{27,28}

I.4 - Propriedades

Os HDL apresentam propriedades importantes como estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, porosidade e área superficial elevadas, propriedades eletroquímicas que dependem da composição e do método de preparação utilizados.

I.4.1 - Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é uma propriedade bastante explorada em HDL. Esta pode ser avaliada através de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD).^{29,30} Normalmente, a decomposição de um HDL ocorre em três etapas distintas. A primeira etapa correspondente à eliminação de água, que pode se dividir em duas sub-

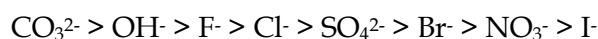
etapas: uma da temperatura ambiente até aproximadamente 100°C com perda de água extrínseca e outra de 100 a 200°C, com perda da água intrínseca; na segunda etapa, normalmente entre 200 e 500°C, ocorre a decomposição da maior parte dos grupos hidroxilas (desidroxilação) com formação de água; na terceira etapa, entre 500°C e 700°C, são decompostos os grupos hidroxilas residuais colapsando a estrutura lamelar do HDL, geralmente com a formação de óxido ou oxi-hidróxido.^{27,28,31,32} A decomposição de ânions intercalados depende normalmente de sua natureza e deve ser analisada para cada caso. Em muitos casos, a faixa de decomposição do ânion se sobrepõe às faixas de decomposição descritas acima, tornando difícil a definição da mesma. As curvas de ATD ou a decomposição térmica acoplada à espectrometria de massas podem auxiliar na interpretação dos resultados. Em HDL de MgAl-CO₃, a decomposição dos ânions carbonatos ocorre na faixa de 300 a 500°C, ou seja, na segunda etapa de decomposição. Quando ânions orgânicos são intercalados, a decomposição se torna mais complexa. Besse e colaboradores reportaram a decomposição de succinato e tartarato em HDL de Mg/Al, observando que os materiais apresentaram contração da distância interlamelar já partir de 150°C.³³

Ânions orgânicos intercalados podem se tornar mais estáveis do que os mesmos na forma livre, uma vez que as lamelas do HDL conferem “proteção” a estes ânions, o que permite suas aplicações em condições de temperaturas mais elevadas. Vários exemplos de aumento de estabilidade térmica para ânions intercalados em HDL são encontrados na literatura.^{34,35} De uma forma geral, um aumento na cristalinidade do material e uma redução da razão M²⁺/M³⁺ aumenta a estabilidade térmica do material como um todo.

1.4.2 - Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante uma vez que possibilita a síntese de novos compostos.^{36,37} Esta propriedade depende da razão dos cátions M^{2+}/M^{3+} , que determina a densidade de carga na lamela do HDL, e da cristalinidade do material. Geralmente, a capacidade total de troca iônica é maior quanto maior a densidade de carga e melhor for a cristalinidade do HDL.²

A capacidade relativa dos ânions de estabilizar a estrutura lamelar também deve ser considerada. Quanto mais fraca a interação do ânion com a lamela do HDL maior será a facilidade de troca iônica, mas este não é o único fator que deve ser levado em conta para avaliar esta facilidade. Ânions inorgânicos simples seguem a seguinte seqüência de interação:



Nota-se pela ordem, que HDL contendo ânions carbonato não são eficientes para a troca iônica, uma vez que estes tornam as lamelas bastante estáveis, enquanto que os HDL intercalados com nitrato ou mesmo com cloreto, são bem adequados para esta finalidade.³⁷ A eficiência na utilização de HDL do sistema MgAl- NO_3 já foi demonstrada para a remoção de ânions inorgânicos, em solução aquosa, como Cr(VI) (na forma de cromato e dicromato).³⁶ A capacidade total de troca foi de 2 e 1,2 mmol g^{-1} , respectivamente para o cromato e o dicromato, ambos em concentração de 300 ppm. Em alguns casos, a capacidade máxima de troca teórica pode ser excedida, quando além da ocupação dos sítios internos do HDL, os ânions ocupam os sítios externos por adsorção.

1.4.3 - Porosidade e Área Superficial Elevadas

Propriedades texturais como porosidade e a área superficial de HDL são de grande importância, pois estão intimamente ligadas com a sua capacidade de adsorção e sua

aplicação em catálise. A porosidade já foi estudada por alguns pesquisadores,²⁸ que observaram a existência de poros com diâmetros que variam entre 75 e 300 Å para HDL do sistema MgAl-CO₃, ou seja, o material normalmente se caracteriza como mesoporoso. Recentemente, Prévot e colaboradores utilizando uma nova técnica de síntese, demonstraram a possibilidade da síntese de materiais macroporosos, com arranjo tridimensional, a partir da combinação entre HDL de MgAl-CO₃ e partículas coloidais de poliestireno (PS).^{38,39} Os materiais foram preparados utilizando as esferas de PS como molde e a estrutura bidimensional aberta dos HDL como “parede” (preenchendo os espaços vazios entre as esferas de PS). Após a remoção das esferas de PS do compósito formado, obteve-se um HDL com macroporos equivalentes ao diâmetro das esferas que variavam numa faixa de tamanhos de 1500 a 8000 Å.

A área superficial dos HDL normalmente varia em uma faixa de 50 a 100 m² g⁻¹, sendo que a área interna não fica disponível, devido ao preenchimento do domínio interlamelar por ânions e moléculas de água. Dados de área superficial maiores foram reportados na literatura, atingindo o valor de 200 m² g⁻¹. No entanto, foram obtidos apenas esporadicamente e são de difícil reprodutibilidade.^{27,40,41} Quando ânions orgânicos estão envolvidos na síntese, a área superficial medida pode ser menor que a área superficial real, devido a adsorção destes ânions na superfície do material. Valores mais altos podem ser obtidos quando estes materiais são submetidos a tratamentos térmicos. No entanto, a área superficial medida pode ser considerada como sendo aquela do HDL apenas quando o tratamento térmico é realizado em temperaturas abaixo de 200°C, pois acima desta temperatura a estrutura lamelar do material começa a se decompor.

O tamanho de partículas é outro parâmetro importante, que pode influenciar na área superficial, mas que tem sido pouco estudado em HDL.³⁸ Valores de tamanho de

partículas podem variar bastante, dependendo de fatores como a composição química e a cristalinidade.^{2,42-46}

1.4.4 - Propriedades Eletroquímicas

Para se obter HDL com propriedades eletroquímicas, este deve ser preparado utilizando cátions eletroativos, como os metais de transição, na composição das lamelas; pela intercalação de um ânion eletroativo no HDL ou pela combinação de ambos, a utilização de cátions e ânions eletroativos. Pode-se ainda preparar um HDL precursor e funcionalizá-lo, por troca iônica ou até mesmo por simples adsorção, com moléculas eletroativas.⁴⁷⁻⁵⁴ Estes materiais têm sido bastante desenvolvidos e utilizados na preparação de eletrodos modificados, com vantagens em relação a eletrodos não modificados ou modificados com outros materiais, como os hidróxidos simples. A melhor eficiência observada por estes eletrodos modificados, permite que uma maior quantidade de espécies em solução participe da reação eletroquímica. Foi ainda constatado em vários destes estudos que metais de transição, como Ni e Mn, apresentaram reações redox que são mais facilmente reversíveis quando suportados na estrutura de HDL do que em outros materiais, também como consequência da otimização na transferência de cargas.

Em relação aos ânions intercalados, a condutividade elétrica está relacionada à mobilidade do ânion no espaço interlamelar, que depende de características do próprio ânion (geometria e relação carga/raio) e também da densidade de carga da lamela do HDL. Um estudo realizado por Lal e Howe mostra a condutividade de alguns ânions em HDL de ZnCr-A.⁵⁵ A ordem de condutividade medida, em pastilhas prensadas a partir do pó, é apresentada na tabela I.

Tabela I. Condutividade de HDL de Zn/Cr de acordo com o ânion interlamelar.

Ânion	Condutividade/S cm ⁻¹
OH ⁻	6 × 10 ⁻⁴
Cl ⁻	3 × 10 ⁻⁴
Br ⁻	1 × 10 ⁻⁴
I ⁻	8 × 10 ⁻⁵
CO ₃ ²⁻	5 × 10 ⁻⁵
F ⁻	7 × 10 ⁻⁶
NO ₃ ⁻	3 × 10 ⁻⁶

Com exceção dos ânions hidroxila, que apresentam condutividade pelo transporte de prótons, os demais ânions conduzem devido a sua própria mobilidade. A baixa condutividade de carbonato e fluoreto é facilmente explicada, com base na forte interação com as lamelas. Já a condutividade de cloreto, brometo e iodeto pode ser explicada levando-se em conta o tamanho dos ânions, pois um ânion menor tem maior coeficiente de difusão. Já a baixa mobilidade do nitrato foi atribuída à sua geometria e disposição no domínio interlamelar. Como este ânion não é esférico e apresenta baixa densidade de carga, o domínio interlamelar se torna muito ocupado, dificultando sua mobilidade.

1.5 - Aplicações

Em função de suas propriedades os HDL apresentam uma grande variedade de aplicações.^{2,56} Dentre estas aplicações destacamos: aplicações como catalisadores ou suporte para catalisadores, adsorventes, aplicações em eletroquímica, e aplicações farmacêuticas.

1.5.1 - Catalisadores ou suporte para catalisadores

Catalisadores sólidos têm recebido considerável atenção sob os pontos de vista ambiental e econômico, por causa de fatores como facilidade na preparação, facilidade de separação, reciclabilidade, e baixo custo de produção.⁵⁷ Levando-se em conta esses aspectos, HDL naturais, calcinados, re-hidratados, funcionalizados e suportando outros catalisadores tem sido utilizados em catálise. Uma característica particular de um HDL é apresentar sítios básicos de Brønsted, sendo por essa razão utilizados em substituição a catalisadores homogêneos em várias reações orgânicas como: adição de Michael; condensações de Claisen-Schmidt; condensações aldólicas; entre outras.⁵⁸⁻⁶³ Além disso, um HDL, quando calcinado, pode apresentar tanto sítios ácidos quanto básicos, sendo a natureza, a força e a quantidade relativa destes sítios dependentes essencialmente dos cátions e da razão molar entre eles, assim como da temperatura de calcinação.

Em muitos casos, os catalisadores redox preparados a partir de HDL calcinados contêm grande quantidade de metais de transição (66-77%), maior estabilidade e maior atividade do que catalisadores preparados por outras técnicas convencionais. O número de processos e sistemas envolvendo catálise redox e HDL é muito grande. Os principais processos são: reforma catalítica, síntese de metanol, síntese de álcoois de cadeia longa, alquilação e redução do nitrobenzeno, e transesterificação de óleos vegetais.⁵⁸⁻⁶³ Este último exemplo tem sido utilizado com um HDL calcinado como catalisador, na produção de biodiesel.^{64,65} Os parâmetros mais relevantes que influenciam neste processo são: temperatura de calcinação, carga do catalisador e tempo de reação.

Como já mencionado, a possibilidade de produzir catalisadores bifuncionais ácido-básicos é a característica que enfatiza o interesse por aplicação de HDL em catálise. Um procedimento aplicado para ativação de HDL, especificamente aqueles constituídos de magnésio e alumínio ou de zinco alumínio, é a re-hidratação. Esta envolve primeiramente

um tratamento térmico para a desidratação do HDL, que pode levar ao colapso da estrutura lamelar. O próximo passo é a reconstrução dessa estrutura por re-hidratação em um meio apropriado (por exemplo, solução aquosa). Conseqüentemente, a re-hidratação produz HDL com sítios básicos de Brønsted (OH⁻) também entre as camadas.^{66,67}

Embora bastante pesquisado, o desempenho catalítico de HDL reconstruído por re-hidratação ainda não é bem entendido. Cesteros e colaboradores investigaram as relações de estrutura-atividade de HDL de Mg/Al ativados por re-hidratação em fases líquida ou gasosa e enfatizaram a natureza ativa de sítios básicos de Brønsted locais, para várias reações de condensação aldólica.⁶⁷ Um desempenho catalítico superior foi encontrado, na condensação aldólica de citral com cetonas e na autoaldolização de acetona, para o óxido-misto Mg/Al re-hidratado em fase líquida, comparada àquele re-hidratado em fase gasosa. A diferença em áreas superficiais, número de sítios básicos e a acessibilidade para as duas amostras foram os fatores principais para aumentar a atividade catalítica. O número de grupos OH⁻ e a natureza destes foram muitos similares nas duas amostras e apenas uma pequena fração dos sítios básicos das amostras re-hidratadas eram ativos em condensações aldólicas. Estes resultados apoiaram a proposição de que só os sítios básicos localizados nas extremidades das plaquetas de HDL eram ativos para as reações de condensação aldólica.

1.5.2 Aplicações em Eletroquímica

Como já mencionado anteriormente, a utilização de HDL no campo da eletroquímica tem sido possibilitada por dois importantes fatores: a preparação de HDL com cátions eletroativos e a intercalação de ânion com atividade eletroquímica. Um exemplo de trabalhos desenvolvidos nessa área foi apresentado por Therias e colaboradores, que intercalaram ferroceno sulfonatos em HDL de ZnCr-A e HDL de

ZnAl-A, com diferentes razões de cátions. Através de estudos de voltametria cíclica, estes autores testaram os comportamentos eletroquímicos destes materiais, mostrando uma melhor eficiência na atividade eletroquímica do ânion intercalado na matriz do HDL (eletrodo modificado) em relação ao ânion livre.⁶⁸

1.5.3 Sorventes e adsorventes

Os HDL têm sido utilizados como sorventes e/ou adsorventes para remoção de diversas espécies aniônicas de soluções aquosas, principalmente objetivando o tratamento de efluentes industriais.⁶⁹⁻⁷¹ A sorção pode ser realizada pelo processo de reconstrução, partindo de um HDL calcinado em meio aquoso, com os ânions sorvidos ocupando os espaços interlamelares, enquanto a adsorção ocorre apenas na superfície do HDL, principalmente por interação eletrostáticas dos ânions com as cargas superficiais do adsorvente. Para moléculas neutras, os processos de sorção e adsorção são também possíveis. A inserção de moléculas apolares é possível, utilizando HDL intercalado com moléculas grandes como o ZnCr-DS que é capaz de sorver moléculas de $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$.² O processo de adsorção de moléculas neutras é possível também por adsolubilização, ou seja, modifica-se a superfície do HDL por adsorção de ânions orgânicos e faz-se a adsorção de moléculas neutras por interação intermoleculares, como por exemplo, interações hidrofóbicas.

Em diferentes estudos, Valim e colaboradores têm demonstrado a eficiência do uso de HDL de MgAl-CO₃ calcinados e não calcinados, na sorção e adsorção de tensoativos e compostos orgânicos como os subprodutos na produção de poliéster, cujos resultados tem sido bastante promissores.⁷²⁻⁷⁴

Um recente estudo comparativo da utilização de HDL na remoção de tensoativos de meio aquoso foi realizado por Schouten e colaboradores, que mostraram que a

utilização de HDL como adsorvente é economicamente mais viável, quando comparados a vários outros adsorventes. Esse resultado é demonstrado na figura 5.⁷⁵

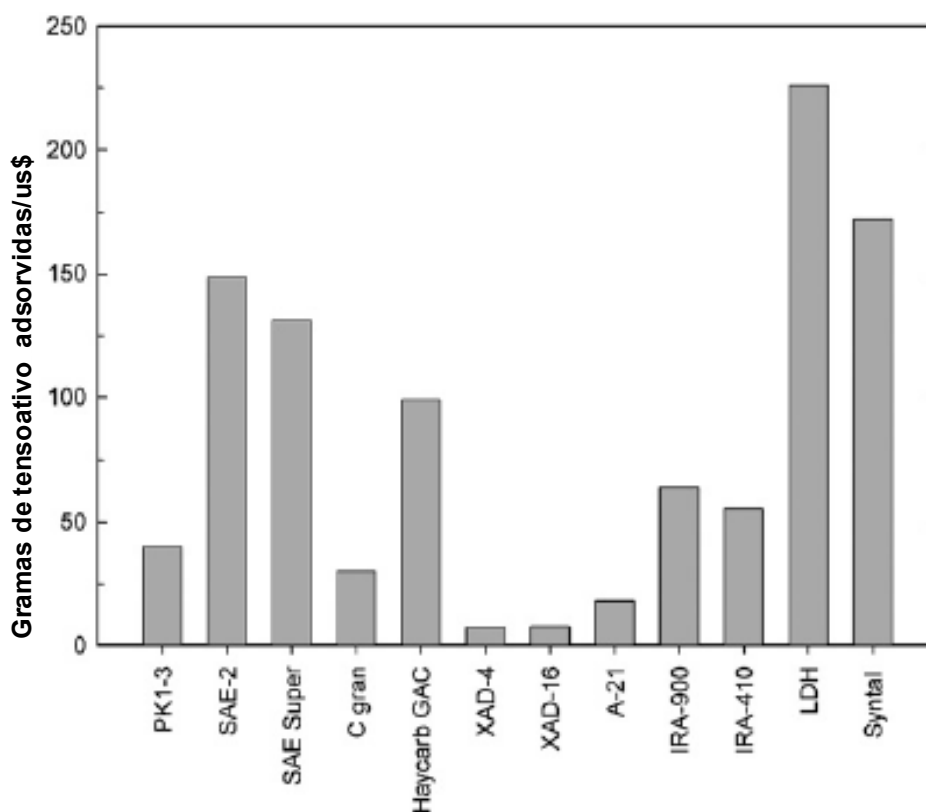


Figura 5. Quantidade de tensoativo adsorvido por dólar de material, para diferentes materiais e concentração de tensoativo de 0,1 g/kg de água.

1.5.4 Aplicações Farmacêuticas

A maior parte das aplicações nesta área são feitas com HDL de $MgAl-CO_3$ como antiácido estomacal, no tratamento de úlcera gástrica, cuja eficácia foi confirmada por estudos realizados "in vitro" e "in vivo".⁷⁶⁻⁸⁰ O método efetivo para o tratamento de úlceras gástricas é a inibição da ação de HCl no suco gástrico, que ocorre em função da destruição lenta do HDL liberando OH^- no meio estomacal, mantendo o pH em aproximadamente 4,0, por um efeito tamponante. Além da capacidade tamponante, composições contendo HDL também podem atuar no sistema digestivo, através da adsorção de pepsina e de ácidos biliares.⁸⁰

Os HDL têm sido também utilizados como matriz na administração sustentada de fármacos, e como estabilizante de compostos farmacêuticos. Neste caso, as propriedades dos HDL podem ser exploradas combinadas com as propriedades dos compostos intercalados.⁸¹ Os testes de liberação sustentada tem sido realizados para diversos fármacos como antipiréticos, analgésicos, anti-inflamatórios, além de moléculas mais complexas como oligômeros, moléculas de DNA, ou simples nucleotídeos.⁸²⁻⁸⁴ HDL intercalados com DNA tem potencial aplicações farmacêuticas em áreas como terapia genética.⁸⁵

Importantes resultados na liberação sustentada de fármacos foram apresentados por Grandolini e colaboradores que estudaram a intercalação e liberação “in vitro” de agentes anti-inflamatório, demonstrando a eficácia dos materiais preparados para essa aplicação.⁸⁶ Trabalhos significativos nessa área foi também apresentado por Valim e colaboradores com a intercalação e liberação “in vitro” de aminoácidos em HDL de Mg/Al.^{87,88}

1.6 - Métodos convencionais utilizados na preparação de HDL

Os HDL podem ser considerados materiais cuja preparação pode ser realizada de forma simples e barata, embora nem sempre seja possível a obtenção de fases puras. Existem vários métodos de preparação que podem ser classificados em duas categorias: métodos de síntese direta, nos quais o HDL é obtido em reações diretas de sais, óxidos e/ou alcoóxidos e métodos de síntese indireta nos quais o HDL é obtido pela substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor. Os principais métodos de síntese direta são: método de sal-base, também chamado de coprecipitação;⁴² método de sal-óxido;^{11,12} método de síntese hidrotérmica;⁸⁹ método de hidrólise induzida;⁹⁰ método de sol-gel⁴⁰ e o método de síntese eletroquímica.⁴⁸ Dentre os métodos de síntese indireta os mais

utilizados são: método de troca iônica direta em solução; método de troca iônica em meio ácido; método de regeneração do precursor calcinado e método de substituição iônica em fase dupla. Este último método, desenvolvido em nosso laboratório, mostra-se bastante promissor na intercalação de ânions volumosos.²³

A seguir, apresentaremos uma descrição mais bem detalhada de cada um dos principais métodos utilizados na preparação de HDL.

1.6.1 - Métodos de síntese direta

1.6.1.2 - Método de Sal-base ou coprecipitação

O método de sal-base^{91,92} consiste na adição de uma solução de cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução de pH alcalino, contendo o ânion a ser intercalado. Esta síntese é chamada de coprecipitação a pH variável (pH decrescente). Para que o sólido resultante apresente melhor cristalinidade, é necessário o controle das variáveis envolvidas no processo, como velocidade da adição, grau de agitação, temperatura e pH final da suspensão formada. Em muitos casos um tratamento hidrotérmico é necessário, posteriormente à precipitação, para melhorar a organização estrutural e pureza de fase.

O método de coprecipitação a pH variável também pode ser realizado a pH crescente. A coprecipitação ocorre pela adição da solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado sobre a solução contendo os cátions. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pH mais baixos que os cátions divalentes, HDL obtidos através deste procedimento apresentam menor pureza de fase.²

A coprecipitação também pode ser realizada a pH constante. A síntese por este método é realizada pela adição da solução dos cátions sobre a solução do ânion, concomitante à adição de uma solução de hidróxido de sódio ou potássio para manter o pH constante.^{25,92} HDL produzidos por este método são mais bem organizados quando

sintetizados em determinadas faixas de pH, que dependerá dos cátions utilizados, como mostrado na figura 6.

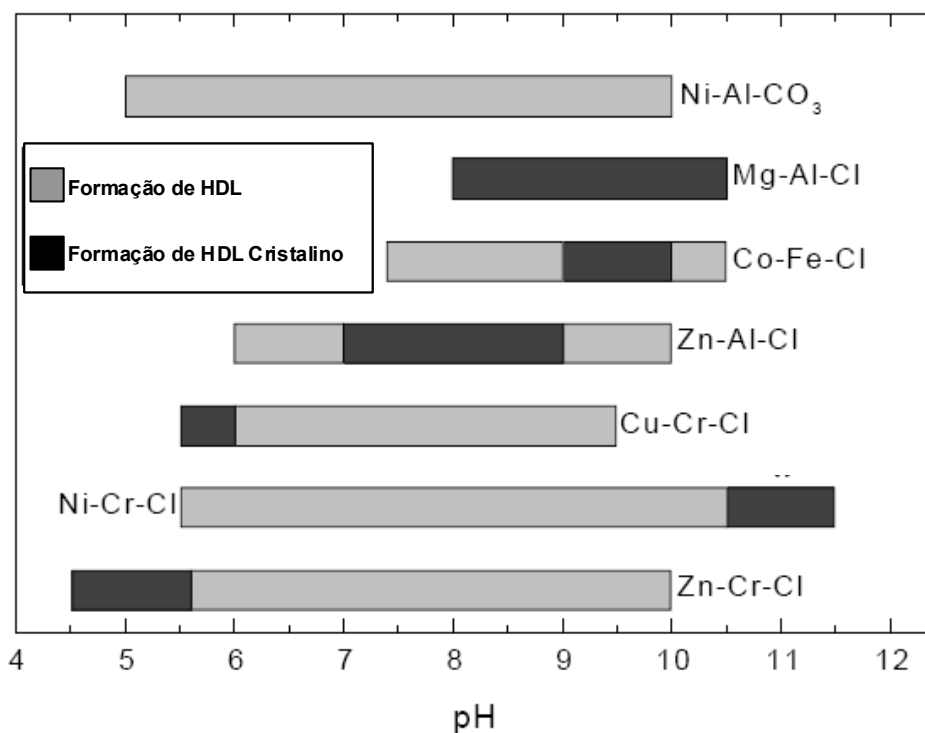


Figura 6. Faixas de pH ótimas para síntese de HDL com diferentes combinações de cátions.¹

Uma comparação sistemática entre os métodos de coprecipitação foi realizada por Crepaldi e colaboradores levando-se em conta o pH, constante ou variável, na cristalinidade e pureza de fase do material formado.⁴² Os resultados demonstraram que o método de coprecipitação a pH constante apresenta algumas vantagens como maior homogeneidade, melhor pureza de fase e melhor cristalinidade sobre o método que utiliza pH variável, sendo a única exceção o caso da síntese de HDL contendo carbonato. Isso se deve ao fato da conversão de carbonato para bicarbonato, em pH baixos e à formação de sais insolúveis de carbonato de cátions divalentes em pH alto. Para outros tipos de ânions o método de coprecipitação a pH constante mostrou-se sempre melhor que o método de coprecipitação a pH variável.

1.6.1.2 - Método de Sal-Óxido

O método de sal-óxido foi desenvolvido inicialmente por Boehm, com a síntese de HDL de Zn/Cr,⁹³ sendo posteriormente adaptado por de Roy, para a síntese de HDL de Na/Al e Cu/Cr.¹ O procedimento consiste na adição de uma solução do cloreto do cátion trivalente e do ânion a ser intercalado sobre uma suspensão do óxido do cátion divalente, mantendo o sistema sob vigorosa agitação. Para que a síntese seja realizada com sucesso, devem ser observadas as seguintes regras: o óxido do cátion divalente deve sofrer hidrólise lenta, para isto o pH deve ser mantido levemente ácido;^{11,12} o ânion a ser intercalado deve formar um sal solúvel com o cátion trivalente e ser estável em meio ácido.

1.6.1.3 - Método de Síntese Hidrotérmica

O método de síntese hidrotérmica, desenvolvido por Reichle,²⁷ é realizado fazendo-se uma suspensão dos óxidos de ambos os cátions, divalente e trivalente, sobre a qual se adiciona uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. O HDL é formado, submetendo esta suspensão a um vigoroso tratamento térmico em alta pressão. Este método apresenta uma grande vantagem sobre os demais métodos de síntese, porque evita a presença de sais, diminuindo assim a produção de resíduos, resultando em HDL completamente livres de sódio, cloreto, nitrato ou quaisquer outros contra-íons dos cátions e da base. Em alguns casos, no lugar da solução do ácido se utiliza o anidrido do mesmo (CO₂, NO₂).

1.6.1.4 - Método de Hidrólise Induzida

O método de hidrólise induzida⁹⁰ consiste na precipitação de um hidróxido de um dos cátions, normalmente o cátion trivalente, em um pH mais baixo (de 0,2 a 0,5 unidades de pH) que o pH de precipitação do hidróxido do outro cátion, normalmente o cátion

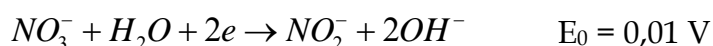
divalente. A suspensão aquosa do cátion divalente é então adicionada à solução aquosa do cátion trivalente (já precipitado como hidróxido). A hidrólise, com incorporação do cátion divalente à estrutura do hidróxido ocorre lentamente, provocando uma redução no pH, que deve ser corrigido e mantido constante pela adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio ou de potássio.

1.6.1.5 - Método de Sol-Gel

Neste método, faz-se 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. O método sol-gel apresenta como vantagem a grande variedade de razões M^{2+}/M^{3+} que podem ser preparadas sem a formação de impurezas, além de normalmente se obter uma maior pureza de fase.^{40,41} Os materiais preparados por este método têm tamanho de poros controlado e área superficial específica relativamente elevada.

1.6.1.6 - Método de Síntese Eletroquímica

A síntese eletroquímica é um método que foi utilizado principalmente para sintetizar HDL de Ni-M-NO₃, onde M pode ser Cr³⁺, Al³⁺ ou Fe³⁺.⁴⁸ Neste método um eletrodo de níquel metálico é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e o nitrato do metal trivalente. Reduz-se o nitrato a nitrito, com a formação de hidroxila, segundo a reação abaixo, que provoca a precipitação do hidróxido duplo lamelar na superfície do eletrodo.



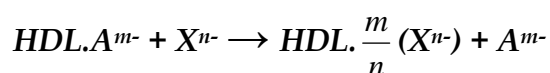
Com esse procedimento não se obtém HDL com alta cristalinidade. Porém, este método tem grande importância devido à aplicação posterior do eletrodo formado. Certas

características do eletrodo obtido, como uma excelente homogeneidade e aderência do HDL na superfície, tornam este método bastante relevante. Utilizando este método, empregando eletrodos de platina, foram sintetizados HDL dos sistemas Mg/Al, Mg/Cr, Ni/Al- e Ni/Mn.³⁰ A síntese de um HDL deste último sistema por outros métodos é complicada, devido à reação redox que o Mn³⁺ pode sofrer. Assim, esse método de síntese parece ser um bom caminho para se contornar este problema.

1.6.2 - Métodos de síntese indireta

1.6.2.1 - Método de Troca Iônica em Solução

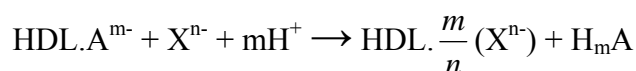
Esse método consiste na substituição direta, em meio aquoso, do ânion intercalado do HDL precursor por outro ânion de interesse.⁹¹ Este método, assim como os demais métodos de síntese indireta, é útil na intercalação de ânions que apresentam tendência em formar sais insolúveis ou complexar os cátions di e trivalentes, ou ainda quando o ânion a ser intercalado não é estável na faixa de pH ideal para a preparação do HDL.^{1,91,94} A reação que descreve este método é apresentada a seguir:



Obviamente, deve ser levar em conta a competição do ânion a ser intercalado com o ânion do precursor. Portanto, deve ser observada a capacidade do ânion para estabilizar a lamela do HDL, sendo que às vezes é necessário utilizar concentrações elevadas do ânion substituinte, para que o equilíbrio da reação seja deslocado para a direita. De forma geral, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será sua atração eletrostática pelas lamelas, portanto maior a tendência para ser intercalado.¹ Esta regra é eficiente para ânions inorgânicos, como mostrado na seqüência de estabilidade apresentada na seção I.4.2.^{32,95}

1.6.2.2 - Método de Toca Iônica em Meio Ácido

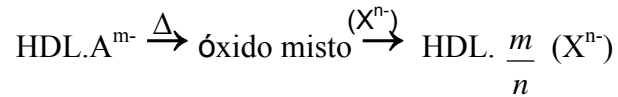
Este método, desenvolvido por Bish,⁹⁶ consiste em preparar uma suspensão de um HDL que contem intercalado um ânion suscetível a ataque ácido (como carbonato ou carboxilatos) e adicionar sobre esta suspensão uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. Em alguns casos, não se dispõe diretamente da forma ácida do ânion que se deseja intercalar, então o pH do meio é ajustado pela adição de um ácido cuja base conjugada tem pouca tendência a ser intercalada, como o ácido nítrico.⁹⁷ No entanto, é necessário um controle de pH, não muito ácido, uma vez que pode haver destruição das lamelas do HDL em pH muito baixo. A equação da reação que representa este método é:



1.6.2.3 - Método de Troca Iônica por Regeneração de um Precursor Calcinado

Neste método, um HDL precursor com ânions carbonato é calcinado a uma temperatura determinada na curva de ATG, normalmente inferior a 500°C, para a eliminação do ânion. Nessa temperatura também ocorre a eliminação da maior parte das hidroxilas formando assim um óxi-hidróxido duplo, que colocado em contato com uma solução aquosa contendo o ânion de interesse, normalmente numa faixa de temperatura da ambiente até 80°C, dá origem a um novo HDL.⁹¹ A hidrólise do óxi-hidróxido obtido na calcinação ocorre com a regeneração da estrutura do HDL e a intercalação do ânion. Este procedimento é acompanhado por um aumento de pH que deve ser corrigido para evitar a intercalação de ânions hidroxilas. Este método é bastante útil para a preparação de HDL com o ânion hidroxila, que dificilmente é obtido em sua forma pura quando preparada por outros métodos.² Porém, o método é limitado a HDL que apresentam o “efeito memória”. Os únicos sistemas para os quais já foi demonstrada a possibilidade de

regeneração da estrutura são os HDL de Mg/Al e Zn/Al.⁹⁸ Contudo, alguns pesquisadores encontraram dificuldades em reproduzir os resultados reportados para o HDL de Zn/Al.⁹⁹ Abaixo, o esquema da reação:



É necessário salientar também a importância da temperatura de calcinação. A exposição de um HDL MgAl-CO₃ a temperaturas superiores a 500°C pode levar à formação completa de um óxido misto, como mostrado na figura 7, o qual não mais se regenera.

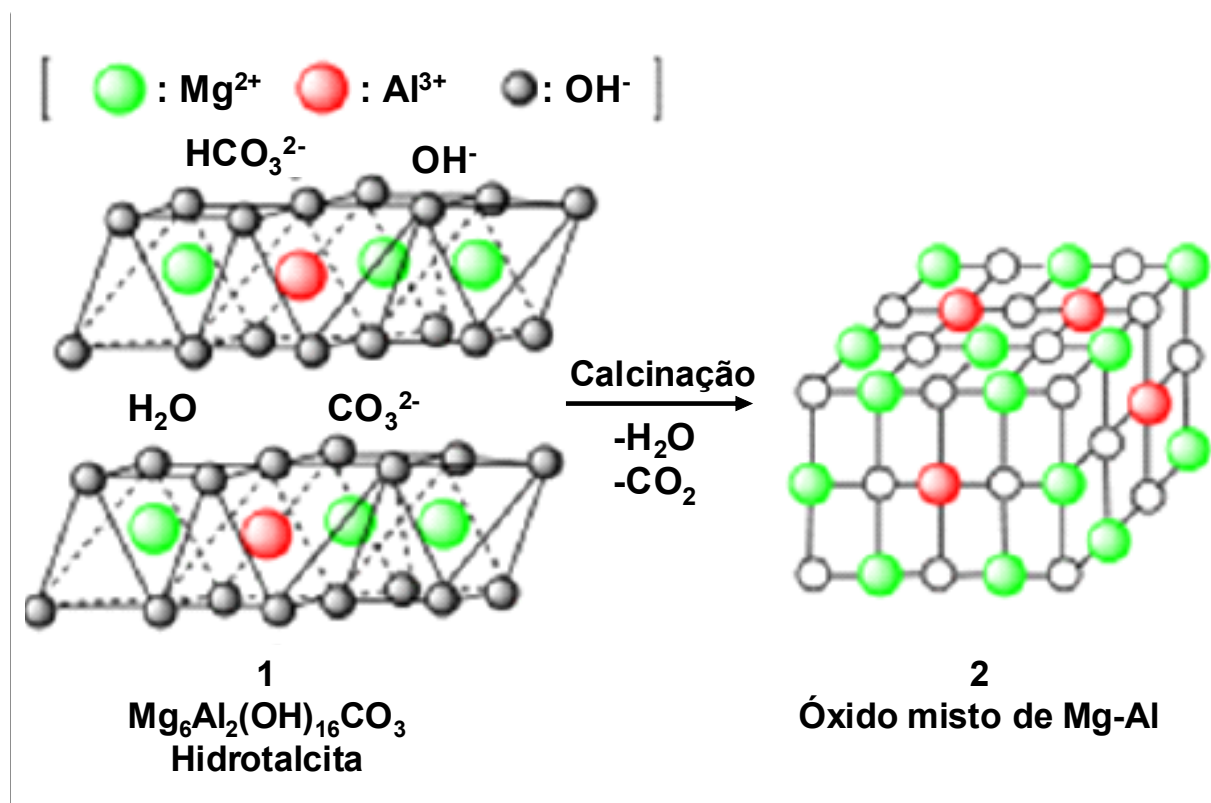


Figura 7. Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita e de seu produto de calcinação.

1.6.2.4 - Método de Troca Iônica em Fase Dupla

Neste método, utiliza-se um HDL precursor intercalado com um ânion de um tensoativo, dodecilsulfato ou dodecilbenzenosulfonato.^{22,23} A troca iônica é realizada através da adição de um tensoativo catiônico, brometo de N-cetil-N,N,N-trimetil-amônio (CTAB), em uma solução aquosa, contendo o ânion a ser trocado e a suspensão do HDL precursor, em contato uma fase orgânica insolúvel em água (clorofórmio). O CTAB reage com o ânion do precursor, formando um sal insolúvel em meio aquoso mas solúvel na fase orgânica. Assim o ânion do precursor é deslocado para a fase orgânica, permitindo a intercalação do ânion de interesse. Este método apresenta a vantagem de o sal formado entre os tensoativos ser bastante estável e a intercalação de moléculas relativamente grandes ser facilitada, devido ao grande espaçamento entre as lamelas causado pelo ânion precursor, o que seria mais difícil partindo de um precursor intercalado com cloreto ou nitrato. Resultados obtidos por este método indicaram a formação de HDL com alta cristalinidade e pureza de fase.^{22,23}

1.7 - Tratamento Hidrotérmico

Com o objetivo de melhorar a organização estrutural e a pureza de fase de um HDL,¹ realiza-se um tratamento hidrotérmico após a coprecipitação. Para isso, a suspensão do HDL é colocada em um reator à temperatura e pressão controladas. Este tratamento geralmente é feito no próprio meio de precipitação (água mãe) ou, alternativamente, filtrando o precipitado e recolocando-o em água pura ou em solução do ânion de interesse.⁸¹

Miyata e colaboradores estudaram o efeito do tratamento hidrotérmico em HDL de MgAl-CO₃. Os resultados indicaram um aumento no tamanho dos cristais com o aumento de dois fatores, a temperatura e o tempo de tratamento.¹⁰⁰ Em adição, Frost e

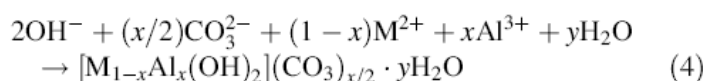
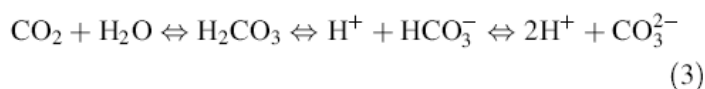
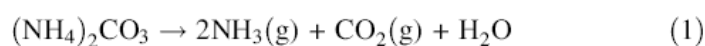
colaboradores mostraram que o tratamento hidrotérmico realizado em água, produziu hidrotalcita com um grau de cristalinidade mais alto que a hidrotalcita cujo tratamento hidrotérmico foi realizado na solução de coprecipitação. Segundo o autor, o alto valor de pH e a presença de íons solúveis podem impedir a dissolução de pequenas partículas dificultando o subsequente crescimento partículas maiores.¹⁰¹

1.8 - Desenvolvimento na síntese de HDL

Durante a última década, várias revisões têm sido feitas apresentando estratégias de técnicas para a preparação de HDL.^{2,102-104} Mais recentemente, os trabalhos têm sido focalizados no desenvolvimento desses materiais em relação ao controle do tamanho de partículas, estrutura, morfologia, cristalinidade e orientação, favorecendo grandemente uma melhor compreensão das metodologias utilizadas. HDL bem cristalizados com partículas grandes, em tamanhos de micrômetro, podem ser obtidos por hidrólises de uréia ou hexametilenotetramina em reações de precipitação homogêneas.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Porém, materiais altamente cristalinos foram restritos a HDL contendo Al^{3+} . HDL com alta cristalinidade e formas hexagonais bem definidas ainda não foram obtidos através de coprecipitação homogênea com o metal de transição trivalente, como no HDL de Ni/Fe. Então, um novo método de síntese de HDL de Ni/Fe foi desenvolvido usando hidrólise de uréia na presença de citrato de sódio como reagente quelante.¹⁰⁸ O reagente quelante tem papel funcional nos diferentes períodos da reação. Normalmente, $Fe(OH)_3$ amorfo é precipitado primeiro durante a reação. Então, ocorre hidrólise de uréia para conversão de $Fe(OH)_3$ para HDL de Ni/Fe. A adição de citrato de sódio faz aumentar o pH do meio devido à interação do agente quelante com $Fe(OH)_3$ formando $[Fe(C_6H_5O_7)_2]^{5-}$. Como resultado, a concentração favorável de íons Ni^{2+} e OH^- , produziram HDL de Ni/Fe com alta cristalinidade e forma hexagonal regular. Associado a isso, HDL com alta

cristalinidade e formas hexagonais bem definidas foi produzido em condição de tratamento hidrotérmico à 150°C e um período de 2 dias.

Recentemente, uma rota gás-líquido foi desenvolvida para a síntese de MgAl-CO₃ e ZnAl-CO₃ pela decomposição de carbonato de amônio.¹⁰⁹ A característica fundamental é a formação de um gradiente de pH, devido à difusão de NH₃ e vapores de CO₂ na solução do sais dos metais em um ambiente fechado. A precipitação de HDL acontece de acordo com as seguintes reações:



O gradiente de pH teve um efeito fundamental na nucleação e crescimento de partículas de HDL. Depois de nucleado e das partículas de HDL atingirem certo tamanho, estas precipitam. Por causa da formação do gradiente de pH, diminui a supersaturação e o crescimento das partículas de HDL termina quando estas precipitam. Como resultado, o HDL precipita com tamanho de cristais uniforme.

Na tentativa de melhorar as propriedades texturais de HDL, Forano e colaboradores estudaram o efeito de solventes orgânicos no meio reacional, na área superficial e porosidade de HDL de MgAl-CO₃.¹¹⁰ Foram utilizados metanol, etanol, propanol, etileno glicol, glicerol e acetona, e as preparações dos HDL foram realizadas por reação de coprecipitação em misturas de água e solvente na proporção 1:1 em volume, ou fazendo a regeneração de HDL calcinado em misturas similares. Os resultados mostraram que além da área superficial específica, o volume e o tamanho médio de poros foram bastante afetados pela presença de alguns solventes. Segundo os autores, tomando-se

como referência o valor da área superficial, calculada para o HDL produzido em água ($75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), houve um aumento de cerca de 80% na área superficial para o HDL produzido na mistura de água e etileno glicol, que é facilmente compreendido se considerarmos que os poros do material preparado na presença de etileno glicol são mais largos que os poros do material de referência. No entanto, para o HDL preparado utilizando glicerol, obteve-se a menor área superficial, com uma diminuição de 30%, enquanto que para os materiais preparados com os demais solventes, os valores obtidos foram semelhantes ao do material de referência. Em adição, também foi investigada a influência desses solventes na preparação através da reação de troca iônica, sobre as propriedades texturais. Os resultados mostraram que HDL de MgAl-CO_3 provou ser sempre mesoporoso, enquanto hidrotalcita pilarizada com hexacianoferrato (III), obtido por troca iônica a partir de MgAl-Cl , exibiu alta microporosidade. A área superficial calculada foi sempre maior, para todas as amostras preparadas em presença de solventes orgânicos, do que aquela do material preparado em água.

Rives e colaboradores sintetizaram HDL de MgAl-CO_3 e MgCr-CO_3 e analisaram o efeito do tratamento hidrotérmico, por radiação de micro-ondas, nas propriedades texturais.¹¹¹ Em relação à área superficial, os resultados obtidos variaram de 54 a $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dependendo do tempo de tratamento. A vantagem observada com utilização de micro-ondas foi a redução do tempo de tratamento, pois apresentaram bons resultados com tratamento realizado em períodos de 30 minutos ou menos. No entanto, os valores de área superficial não foram significativamente maiores, em relação aos obtidos de materiais tratados pelo método convencional. Resultados semelhantes foram obtidos por Sueiras e colaboradores, que avaliaram o efeito do tratamento hidrotérmico com micro-ondas em HDL de NiMgAl-CO_3 .¹¹² Eles provaram que o tratamento com micro-ondas tem forte influência na cristalinidade dos materiais, ou seja, quanto maior o tempo de tratamento

mais cristalino é o material. No entanto, quanto à área superficial específica, os valores obtidos foram significativamente mais baixos se comparados a valores obtidos para materiais preparados sem tratamento ou com tratamento hidrotérmico convencional.

Preparar HDL a partir da interação com polímeros orgânicos pode ser uma alternativa para melhorar as propriedades texturais de HDL. Dentre estas propriedades pode se destacar a porosidade que conferem ao material alta área superficial, promovendo o melhoramento de algumas das aplicações dos HDL. Além das aplicações já amplamente estudadas, HDL porosos podem ser utilizados como peneira molecular, como precursores para a preparação de materiais híbridos, com as moléculas “aprisionadas” nas cavidades, além de propiciar uma nova alternativa como matriz para liberação sustentada de fármacos. Com área superficial mais elevada, pode-se aumentar significativamente a capacidade de adsorção de HDL e também melhorar sua aplicação em catálise.

Há duas maneiras para melhorar as propriedades citadas. Primeiro, o HDL pode ser preparado com o “crescimento” das partículas, como as de $MgAl-CO_3$, em um meio contendo moléculas de polímeros solubilizadas. Estas moléculas de polímeros podem ser envolvidas pela formação do HDL e posteriormente eliminadas da estrutura do HDL, por solubilização com solvente ou por calcinação. Segundo, podem ser preparados pela intercalação direta de macromoléculas, como dendrímeros. A porosidade do material, neste caso, pode ser influenciada pelo tamanho dos ânions intercalados e pela distância entre eles no espaço interlamelar. Essa distância pode ser variada em função da densidade de cargas na lamela do HDL, que depende da proporção entre os cátions divalentes e trivalentes.

Os polímeros utilizados devem apresentar características como monodispersidade e alta solubilidade no meio reacional. A monodispersidade é importante, pois permitiria a

síntese de materiais com cavidades de tamanhos homogêneos. Todos os polímeros, com exceção dos dendrímeros que apresenta facilidade para a intercalação devido aos grupos carboxilatos terminais, serão utilizados como molde. A seguir, os polímeros utilizados como molde e algumas de suas características.

1.8.1 Polímeros orgânicos utilizados como molde em meio aquoso.

1.8.1.1 Polímeros neutros

a) Polietileno Glicol (PEG 3400)

Os polietilenos glicóis (PEG) são polímeros de óxido de etileno com diferentes massas molares e diferentes propriedades físicas, que variam de acordo com o grau de polimerização. Polietileno glicol é caracterizado como líquido viscoso claro (massa molar menos que 200 g mol^{-1}), como cera (massa molar de 200 a 2000 g mol^{-1}) e como sólido cristalino branco opaco (massa molar mais alta). Os polietilenos glicóis são solúveis na maioria dos solventes orgânicos, como benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, dimetilformamida e acetonitrila. Os polietilenos glicóis são perfeitamente solúveis em água, mas a solubilidade diminui quando a massa molar do polímero aumenta.

O polímero utilizado foi o PEG 3400 que constitui um polímero cuja molécula possui cerca de 80 unidades monoméricas repetitivas e fórmula molecular como apresentado na figura 8.

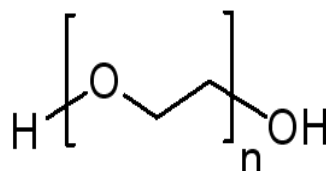


Figura 8. Fórmula estrutural do polietileno glicol.

b) Álcool Polivinílico (PVA 16000, 50000 e 95000 g mol⁻¹)

O álcool polivinílico (PVA) é uma resina sintética produzida em maior volume no mundo. As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. O PVA é solúvel em solventes altamente polares e hidrófilos como dimetilsulfóxido, acetamida, glicóis, dimetilformamida, sendo a água o melhor solvente. A solubilidade em água depende do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução. No PVA completamente hidrolisado, o elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intra e intermoleculares, impedindo sua solubilização em água. Isto explica porque o PVA completamente hidrolisado é insolúvel a frio. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intra e intermoleculares dos grupos hidroxila vizinhos. Portanto, a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade em água, a frio. A solubilização do PVA (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente. O efeito da temperatura na solubilidade também está associado à quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Com o aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio são rompidas, diminuindo as forças intra e intermoleculares, aumentando a solubilidade. Por outro lado, o aumento da temperatura pode quebrar também as ligações de hidrogênio com a água diminuindo a solubilidade. Para o PVA 98% hidrolisado, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização. Para o PVA parcialmente hidrolisado (88%), a solubilidade é relativamente independente do grau de polimerização. E para o PVA 80% hidrolisado, a solubilidade à baixa temperatura é muito maior que para aquele 88% hidrolisado, mas decresce rapidamente a partir de 30°C. Esses polímeros são fáceis de serem obtidos a custos relativamente baixos. A fórmula do PVA é apresentada

Particularmente, o dendrímero poliamidamina (PAMAM) tem sido investigado como molde de nanopartículas e estabilizadores para vários sistemas catalíticos. Dendrímeros com nanopartículas encapsuladas são preparadas a partir da complexação de íons metálicos com os grupos amina internos do dendrímero PAMAM, seguido pela redução química do metal.¹¹⁸ O compósito resultante pode ser suportado em matrizes sólidas, melhorando assim a retenção do catalisador. Yingbing Wu e colaboradores utilizaram dendrímeros poliaminoéster altamente ramificados, com terminações de grupos aminas como agente complexante para partículas de lantanídeos e montmorilonita como matriz sólida, que resultaram em um nanocompósito ternário.¹²¹ Similarmente, um compósito obtido pela intercalação de dendrímero PAMAM em matrizes sólidas como HDL deve ser de interesse, pois possibilita combinar as propriedades catalíticas do PAMAM com a basicidade do HDL. Apesar do fato de materiais tipo HDL terem usualmente baixa porosidade intrínseca, associada com uma baixa área superficial, HDL calcinados apresentam estas propriedades texturais aumentadas e a associação com uma alta mobilidade iônica faz destes materiais promissores, como catalisadores e suporte para catalisadores,^{58,60,61} trocadores aniônicos,^{70,71,122} adsorventes,^{74,123-125} e em aplicações medicinais.⁸¹

Para este trabalho foram utilizados dendrímeros poliamidoamina (PAMAM) de gerações -0,5 e +0,5 cujas fórmulas estruturais são apresentadas na figura 13.

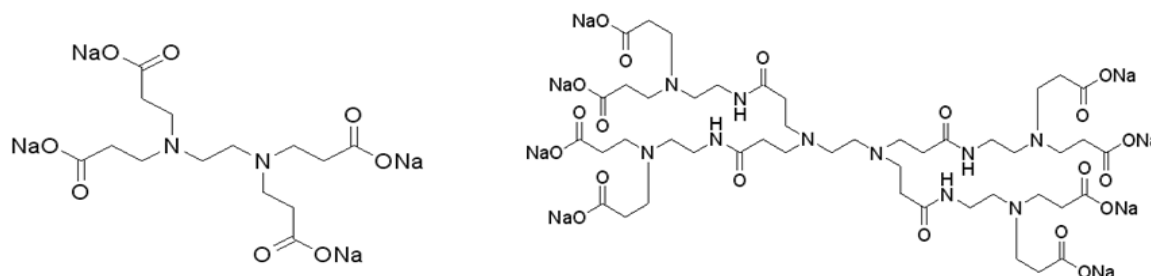


Figura 13. Dendrímeros utilizados na preparação de HDL Zn₂Al-PAMAM: esquerda, Dendrímero PAMAM G-0,5; direita, Dendrímero PAMAM G+0,5.

II - Objetivos

Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar e caracterizar HDL preparados na presença de polímeros orgânicos e intercalados com macromoléculas.

Objetivos específicos

- i) Síntese de HDL de MgAl-CO₃ na presença de polímeros orgânicos neutros e iônicos, os quais serão utilizados no meio reacional, variando-se o tipo de polímero e a massa molar média dos mesmos.
- ii) Caracterizar os materiais obtidos quanto à composição química, estrutura cristalina, estabilidade térmica, morfologia (tamanho das partículas, área superficial, porosidade).
- iii) Sintetizar HDL pela intercalação de dendrímeros do tipo PAMAM de diferentes gerações, em matrizes de Magnésio e Alumínio e Zinco e Alumínio.
- iv) Caracterizar os materiais intercalados.

III - Parte experimental

III.1 - Materiais

Os reagentes utilizados nesse trabalho são de alto grau de pureza e foram utilizados sem prévia purificação. Todos os reagentes estão listados no Apêndice A, com as respectivas fórmulas moleculares, o grau de pureza e procedência de cada um deles. A água utilizada foi destilada e deionizada através de sistema Millipore MilliQ^R. Em alguns casos água deionizada foi utilizada, após decarbonatação por aquecimento (ebulição) e resfriada com borbulhamento de gás N₂. Reagentes higroscópicos, como os sais de nitratos foram previamente secos á vácuo na presença de sílica gela ativada.

III.2 - Preparação de Hidróxidos Duplos Lamelares

III.2.1 - HDL de MgAl-CO₃

O HDL MgAl-CO₃ foi preparado através do método de coprecipitação a pH variável (decrecente) como proposto por Reichle.²⁷ Foi utilizada duas soluções aquosas: a solução (1) contendo Mg(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃, nas concentrações de 1,0 mol dm⁻³ e 0,5 mol dm⁻³, respectivamente, e uma solução (2) de NaOH e Na₂CO₃ em concentrações de 3,5 mol dm⁻³ e 0,5 mol dm⁻³, respectivamente. A solução 1 foi adicionada lentamente à solução 2, com agitação constante e temperatura mantida sempre abaixo de 35°C. A suspensão obtida foi dividida em duas partes. Uma parte foi lavada com água deionizada até se obter pH igual a 7 e a outra parte, na solução de precipitação, foi submetida a um tratamento hidrotérmico (TH) por um período de 24h a 70°C. Após o tratamento, a suspensão foi filtrada e o sólido lavado com água deionizada, até o pH ficar próximo de 7, e posteriormente lavado com água, álcool e acetona. Após lavagem o material foi seco a vácuo à temperatura ambiente.

III.2.1 - HDL de $MgAl-CO_3$, em meio aquoso contendo polímeros

O procedimento de preparação foi basicamente o mesmo apresentado acima, exceto que o polímero utilizado foi solubilizado na solução 2. Para facilitar a compreensão do trabalho, cada amostra preparada será denominada por uma sigla que especifica o tipo de polímero utilizado e a massa molar. Por exemplo, o HDL preparado na presença de PEG com massa molar média de 3400 g mol^{-1} , será representado por A_{PEG34} sendo o HDL preparado sem polímero denominado $A_{\text{água}}$. Os polímeros utilizados, bem como as concentrações utilizadas, estão listados na tabela II.

Tabela II. Polímeros e respectivas concentrações utilizadas na preparação dos HDL.

Amostra	Polímero	*Concentração de polímero (mol dm^{-3})
A_{PEG34}	PEG 3400	$2,3 \times 10^{-2}$
A_{PVA16}	PVA 16000	$2,5 \times 10^{-4}$
A_{PVA50}	PVA 50000	$8,0 \times 10^{-5}$
A_{PVA95}	PVA 95000	$4,2 \times 10^{-5}$
A_{PE-100}	PE-100	**
A_{SA-1}	SA-1	**
A_{Carrag}	Carragenana	$1,6 \times 10^{-5}$

* Concentração Limitada pela solubilidade do polímero

**Massa molecular não determinada

III.3 - Preparação do HDL de $ZnAl$ -PAMAM

III.3.1 - Preparação de HDL de Zn_2Al -PAMAM por reação de coprecipitação a pH constante

Para a coprecipitação a pH constante, uma solução aquosa contendo nitratos ou cloretos de zinco e alumínio foi adicionada gota a gota a uma solução de dendrímero PAMAM geração -0,5 e +0,5, com a adição concomitante de uma solução de NaOH para manter o pH sempre próximo de 7,5. Durante a coprecipitação a suspensão foi mantida

sob vigorosa agitação, com barra magnética. Para evitar contaminação pela intercalação de carbonato proveniente de CO₂ da atmosfera, a coprecipitação foi realizada sob atmosfera de N₂. Após a precipitação, os sólidos obtidos foram separados por centrifugação, lavados com água deionizada e secos à temperatura ambiente, sob vácuo. Os dendrímeros e as condições de síntese estão apresentados respectivamente na figura 13 e na Tabela III. Levando-se em conta a concentração e a razão molar dos cátions e assumindo a hipótese de completa precipitação, a quantidade de dendrímero dissolvido foi correspondente a cinco e duas vezes a capacidade de troca do HDL para os dendrímeros G-0,5 e G+0,5, respectivamente.

Tabela III. Condições de síntese na preparação de HDL de Zn₂Al-PAMAM por coprecipitação a pH constante.

Preparação	Solução A			Solução B	
	n (mol) de Zn ²⁺	n (mol) de Al ³⁺	Volume (mL)	n (mol) do ânion	Volume (mL)
Dendrímero G-0,5	7,32 x 10 ⁻⁴	3,66 x 10 ⁻⁴	15	4,6 x 10 ⁻⁴	60
Dendrímero G+0,5	1,05 x 10 ⁻³	5,25 x 10 ⁻⁴	15	1,31 x 10 ⁻⁴	40
NaOH 0,1 mol L⁻¹					

III.3.2- Preparação de HDL de Zn₂Al-DS por coprecipitação a pH constante

O HDL de Zn₂Al-DS, usado como precursor, foi preparado por coprecipitação a pH constante, com uma razão entre os cátions Zn²⁺/Al³⁺ = 2. Para isso foi utilizada uma solução aquosa de 15 cm³ contendo 1,0 x 10⁻² mol de Zn(NO₃)₂.6H₂O e 5,0 x 10⁻³ mol de Al(NO₃)₃.9H₂O, que foi adicionada sobre uma solução contendo 1,0 x 10⁻² mol de tensoativo dodecilsulfato de sódio (C₁₂H₂₅SO₄Na). Essa quantidade de tensoativo corresponde a um excesso de 100% em relação à quantidade do cátion trivalente adicionado. A adição foi realizada a uma velocidade de cerca de 1 cm³ min⁻¹ sob agitação constante, controlando o

pH da solução no intervalo entre 8 e 8,5, pela a adição concomitante de solução de NaOH de 1 mol dm³.

III.3.3 - Preparação de HDL de Zn₂Al-PAMAM por troca iônica em fase dupla

A intercalação dos dendrímeros, pela troca iônica em fase dupla, foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Valim e colaboradores.^{22,23} Nesta preparação utilizamos como precursor um HDL de zinco e alumínio intercalado com ânions dodecilsulfato (Zn₂Al-DS), previamente preparado por coprecipitação a pH constante, conforme descrito no item anterior. Para preparar o HDL de Zn₂Al-PAMAM utilizou-se uma suspensão do precursor em água deionizada e descarbonatada. Nesta suspensão foram adicionados uma solução do dendrímero (A mesma razão mol dendrímero/mol de Al descrita acima no item III.3.1, em contato com um volume de clorofórmio (conforme Tabela IV), formando um mistura com duas fases. Sobre esta mistura foi adicionada, gota a gota, uma solução de tensoativo catiônico de brometo de N-cethyl-N,N,N-trimetilamônio (CTAB), que interage com os ânions dodecilsulfato intercalados no HDL precursor, formando um sal insolúvel em meio aquoso, que migra para fase orgânica de clorofórmio. Assim, os íons de dendrímero interagem com cargas positivas das lamelas do HDL precursor, formando um novo HDL. A suspensão obtida foi mantida sob vigorosa agitação durante 30 minutos. Após este tempo, o sólido foi removido por centrifugação, lavado duas vezes com clorofórmio, duas vezes com acetona e duas vezes com água. O experimento foi realizado em pH 7,5.

Tabela IV. Condições de síntese na preparação de HDL Zn₂Al-PAMAM por troca iônica em fase dupla.

Preparação	Solução aquosa + clorofórmio			Solução CTAB	
	Massa HDL (g)	Volume de Clorofórmio (mL)	Volume de água (mL)	Concentração mol dm ⁻³	Volume (mL)
Dendrímero G-0,5	0,5	12	8	0,15	10
Dendrímero G+0,5	0,2	10	10	0,075	7,8

III.4 - Caracterização dos materiais obtidos

III.4.1 - Análise por difração de Raios X no pó

Os difratogramas de Raios X no pó (DRXP) foram obtidos em um difratômetro de Raios X Siemens D-5005, utilizando uma fonte de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão K_{α1} do cobre, que corresponde a um comprimento de onda de 1,5406 Å. A diferença de potencial da fonte foi de 20 kV e a corrente de 20 mA. Os padrões foram obtidos com velocidade de passo igual a 0,02° s⁻¹, na faixa de valores (2θ) de 2 a 70°

Análises de DRXP também foram utilizadas para a determinação do tamanho de partículas através do método de Scherrer.¹² O tamanho de partícula pode ser determinado fazendo-se a análise de DRXP em uma mistura sólida, na forma de pó, que contém HDL e KCl (padrão interno) na razão de 4:1 em massa. O cálculo foi realizado utilizando-se a fórmula:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

na qual t é a espessura da partícula, λ é o comprimento de onda do raio-X (1,5406 Å referente ao tubo de cobre), θ o ângulo de Bragg e B é obtido da diferença entre a largura

da meia altura dos picos da amostra e do padrão, através da equação de Warrem ($B^2 = B^2_{amostra} - B^2_{padrão}$). O valor de $B_{padrão}$ utilizado foi $1,6297 \cdot 10^{-3}$ rad.

III.4.2 - Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial

Para a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultâneas dos sólidos foi utilizada uma microbalança SDT 2960 Simultaneous TGA/DTA, acoplada a um microcomputador Thermal Analyst 2100, ambos da TA Instruments. A velocidade de aquecimento foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente (~ 298 K) até 900°C , em atmosfera de ar sintético superseco (White Martins - 80% N_2 e 20% O_2) com um fluxo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

III.4.3 - Análise de área superficial específica

A área superficial específica dos sólidos foi determinada através de isotermas de BET,¹²⁶ por adsorção de nitrogênio, utilizando-se um equipamento Quantachrome NOVA 1200. Para isto, as amostras sólidas foram previamente secas a vácuo na presença de sílica-gel ativada e degaseificadas a uma temperatura de 80°C , por um período mínimo de 1 hora, ou até que não houvesse variação de pressão. A quantidade de amostra (HDL) utilizada foi de aproximadamente 200 mg. O diâmetro médio de poros foi calculado através da isoterma de desorção segundo o modelo de BJH.

III.4.4 - Análise por espectroscopia no infravermelho

As análises através de espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) foram realizadas em pastilhas de KBr (dispersões sólidas contendo 2,5% de amostra em KBr) utilizando o equipamento Nicolet FTIR 5ZDX, com 20 varreduras por espectro, em uma faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

III.5 - Forma de tratamento dos dados

Através dos difratogramas obtidos foi possível identificar a propriedade lamelar dos sólidos preparados, através da observação da repetição harmônica dos picos basais. Através da análise da intensidade desses picos, os sólidos foram caracterizados quanto a sua cristalinidade. Por meio da equação de Bragg e dos valores de 2θ dos picos basais ($00l$),¹²⁷ foi possível a determinação dos espaçamentos basais dos materiais, utilizando a média ponderada dos valores de d_{003} que é dado por $1/3(d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009})$. A indexação dos picos foi realizada usando como modelo as indexações dos picos obtidos para o Zn,Cu-Al-CO₃-HDL, como mostrado na figura 14. A indexação também pode ser realizada em comparação com mais uma série de materiais descritos na literatura, com estrutura determinada tanto por difração de Raios X em monocristal como no pó.^{2,10,25} No caso de ânions diferentes do carbonato, a indexação inequívoca é mais difícil, pois determinações da estrutura por DRXP em monocristal nunca foram realizadas para a grande maioria dos materiais. As exceções são os ânions de tamanho similar ao carbonato, para os quais geralmente é possível a indexação por analogia. Para todos os demais ânions a estrutura é conhecida apenas por DRXP. Assim, a indexação foi realizada pela comparação com dados da literatura, como será descrito em cada caso. O espaçamento basal pode ser obtido independentemente da indexação dos picos, já que é necessário apenas distinguir os picos basais, o que é relativamente simples. Já a relação entre o espaçamento basal e o parâmetro c da célula unitária pode ser calculada apenas se for conhecida a seqüência de empilhamento das lamelas.

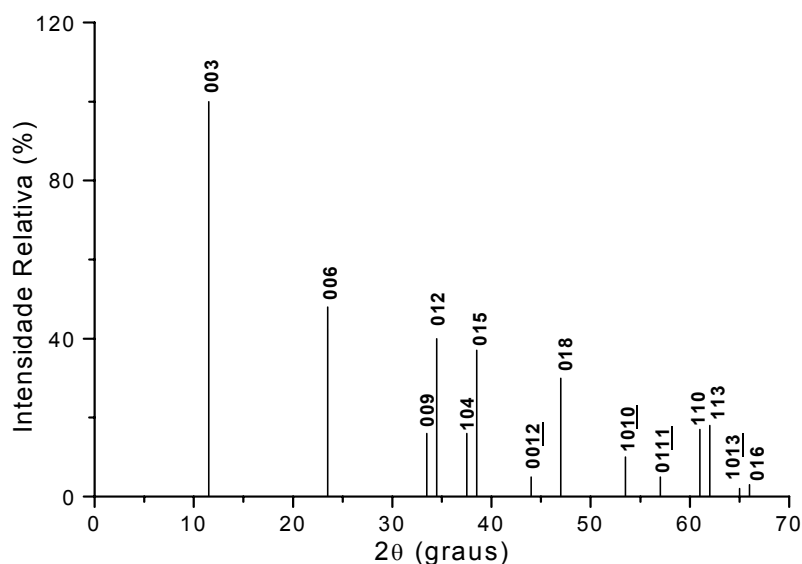


Figura 14. Padrão de difração de Raios X no pó para o HDL de Zn,CuAl-CO₃ utilizado como composto modelo.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificar espécies orgânicas no material. A análise foi realizada pela comparação das bandas obtidas com dados constantes, tanto nas referências gerais sobre a técnica como em trabalhos específicos de HDL.

Através das análises termogravimétricas, foi possível determinar a quantidade de água e a estabilidade térmica dos materiais híbridos preparados e ainda estimar a fórmula química destes materiais. Os resultados são obtidos na forma de curvas de decréscimo de massa (%) em função da temperatura (°C). Nos HDL, as etapas de decomposição térmica muitas vezes não são bem definidas, pois estas aparecem sobrepostas, principalmente em HDL 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.

IV - Resultados e Discussão

IV.1 - Utilização de Polímeros na preparação de HDL de MgAl-CO₃

Os polímeros orgânicos foram no meio reacional, na preparação de HDL de MgAl-CO₃. Para tanto, além de características como monodispersidade e solubilidade em água, é importante que os mesmos possam interagir com as lamelas do HDL, sem que ocorra intercalação. O primeiro passo foi verificar se ocorre a intercalação destes polímeros. Para isto, os testes de intercalação foram realizados por meio de coprecipitação a pH decrescente. Através dos difratogramas de Raios X, apresentado na figura 15, foi verificado que os polímeros neutros, como era previsto, não intercalaram em HDL de Mg/Al. Também os PVA, que poderiam interagir com as lamelas do HDL por ligações de hidrogênio, não foram intercalados. Na figura observamos que para o material preparado com PEG 3400 o perfil do difratograma é característico de material completamente amorfo, isto é, não apresenta nenhuma característica de material lamelar. Ao contrário, o perfil do difratograma do material preparado com PVA é característico de material lamelar, mas se trata de HDL formado pela intercalação de carbonato, como veremos mais adiante. Para os polímeros iônicos, os polímeros silsesquioxanos PE-100 e SA-1, também não foram observados picos relacionados com a intercalação dos mesmos, o que pode ser explicado pelo tamanho elevado e pela baixa densidade de carga dessas moléculas. O polímero para o qual se observou perfil de material lamelar pela intercalação de seus ânions às lamelas do HDL de Mg/Al foi a λ -carragenana. Neste caso, o difratograma é característico de material lamelar, embora muito pouco organizado, com um espaçamento basal de 14,9 Å, relativo ao primeiro pico de difração (menor valor de 2θ), que pode ser relacionado à intercalação de λ -carragenana. No entanto, a maior intensidade e largura do segundo pico de difração, indica a formação de outra fase, que pode estar relacionada com a intercalação de carbonato ou de nitrato dos sais precursores.^{55,127} No caso do dendrímero, verificou-se pelo difratograma de Raios X, que o

sólido produzido trata-se de material lamelar com espaçamento basal da ordem de 7,7 Å, que pode ser atribuído tanto à intercalação de nitrato⁵⁵ quanto à intercalação de carbonato. No entanto, este tipo de dendrímero pode ser intercalado facilmente em uma matriz diferente de Mg/Al, como por exemplo Zn/Al, e por esta razão os estudos de intercalação dos dendrímeros serão apresentados mais detalhadamente em um seção específica.

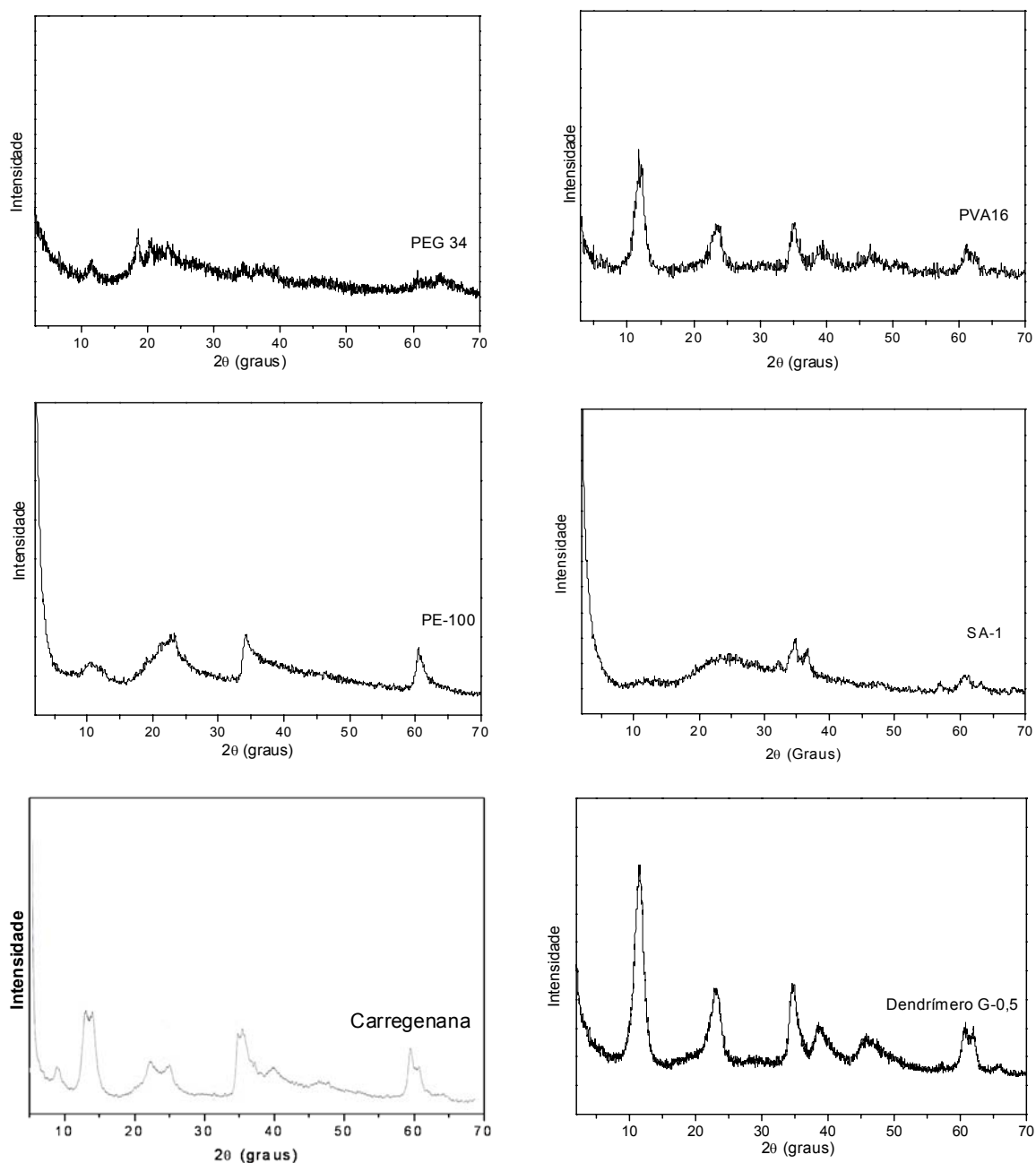


Figura 15. Padrão de difração de Raios X no pó dos HDL de Mg/Al preparados com polímeros orgânicos.

IV.2- Caracterização do HDL de MgAl-CO₃ preparado sem polímero

O HDL de MgAl-CO₃ foi preparado de acordo com o método descrito na seção IV.2.1, e será utilizado como referência na caracterização de outros materiais. O material obtido foi caracterizado por difração de Raios X, cujo difratograma é apresentado na figura 16, que mostra os picos basais característicos de um material lamelar. Através do difratograma e pela equação de Bragg usando os picos (00l) e a média $1/3(d_{003}+2d_{006}+3d_{009})$, um espaçamento basal de 7,6 Å foi obtido, que é característico de HDL de magnésio e alumínio intercalado com ânions carbonato, conforme dados da literatura.¹²⁸ Através da intensidade e largura dos picos é possível observar que o material apresenta uma boa cristalinidade e é bastante organizado quanto ao empilhamento das lamelas.

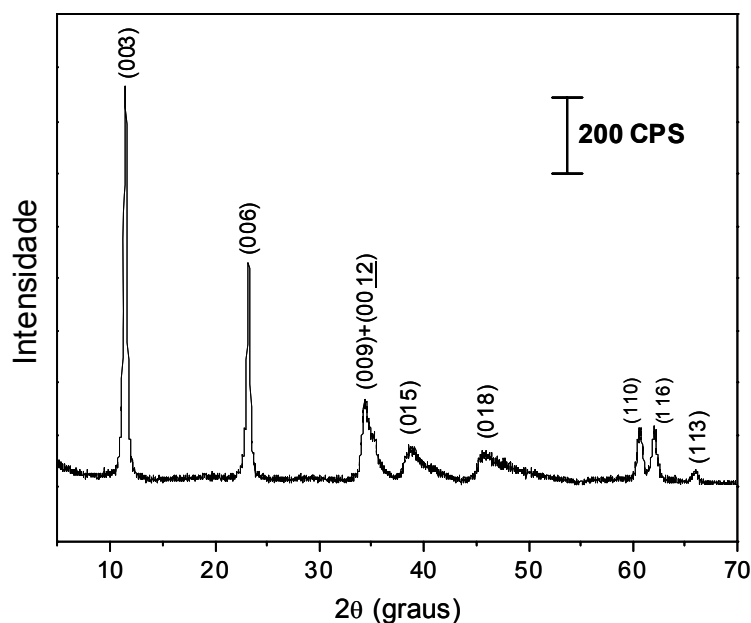


Figura 16. Padrão de difração de Raios X no pó do HDL de MgAl-CO₃.

A partir do difratograma de Raios X, calculando a largura à meia altura do pico de difração principal, isto é, o primeiro pico d_{003} e usando a equação de Scherrer, foi calculado o tamanho médio de partícula, resultando em um valor de 400 Å. Ainda, através do difratograma de Raios X, os parâmetros cristalográficos a e c foram calculados para o HDL de MgAl-CO₃. O parâmetro a , que corresponde à distância entre os átomos metálicos, foi

calculado a partir da distância interplanar d_{110} , determinada através do pico indexado como tal. O valor do parâmetro c , que corresponde à distância entre três lamelas consecutivas, foi calculado diretamente do espaçamento basal determinado através do pico (003). Os valores calculados estão apresentados na tabela V.

Tabela V. Dados obtidos por difração de Raios X obtido para os HDL de MgAl-CO₃.

Amostra	Espaçamento basal (Å)	Tamanho de partícula (Å)	a (Å)	c (Å)
MgAl-CO ₃	7,60	400	3,04	22,7

O HDL preparado também foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e o espectro obtido é apresentado na figura 17. O espectro apresenta um perfil característico de HDL de MgAl-CO₃, caracterizado por uma larga banda de absorção a 3400 cm⁻¹, atribuída aos estiramentos da ligação O-H das moléculas de água nos espaços interlamelares ou adsorvidas e aos grupos hidroxilas das lamelas; uma banda fraca em aproximadamente 1640 cm⁻¹, atribuída às deformações das moléculas de água interlamelar; uma forte banda em 1365 cm⁻¹ que pode ser atribuída aos estiramentos (ν_3) da espécie carbonato. Além disso, o espectro apresenta as bandas características de ligações oxigênio-metal-oxigênio em número de onda menor que 1000 cm⁻¹.

As curvas ATG/ATD para o HDL de MgAl-CO₃, apresentadas na figura 18, estão de acordo com resultados da literatura. A primeira faixa envolve a eliminação de água presente no material, que corresponde à perda de água interlamelar e de água adsorvida na superfície do material. Essa eliminação inicia-se na temperatura ambiente e vai até 230°C, correspondendo a uma porcentagem de 19,7% do material. A segunda faixa que vai de 230°C até cerca de 500°C está relacionada à decomposição de parte das hidroxilas, sendo também nesta faixa que ocorre a decomposição do carbonato totalizando uma perda de massa de 23,5%. A terceira faixa de decomposição vai de 500°C até o final do processo a 900°C com

uma perda de massa de 2,95%, em que ocorre a decomposição do restante das hidroxilas e a formação de um óxido misto de Mg/Al.



Figura 17. Espectro no infravermelho do HDL de MgAl-CO₃.

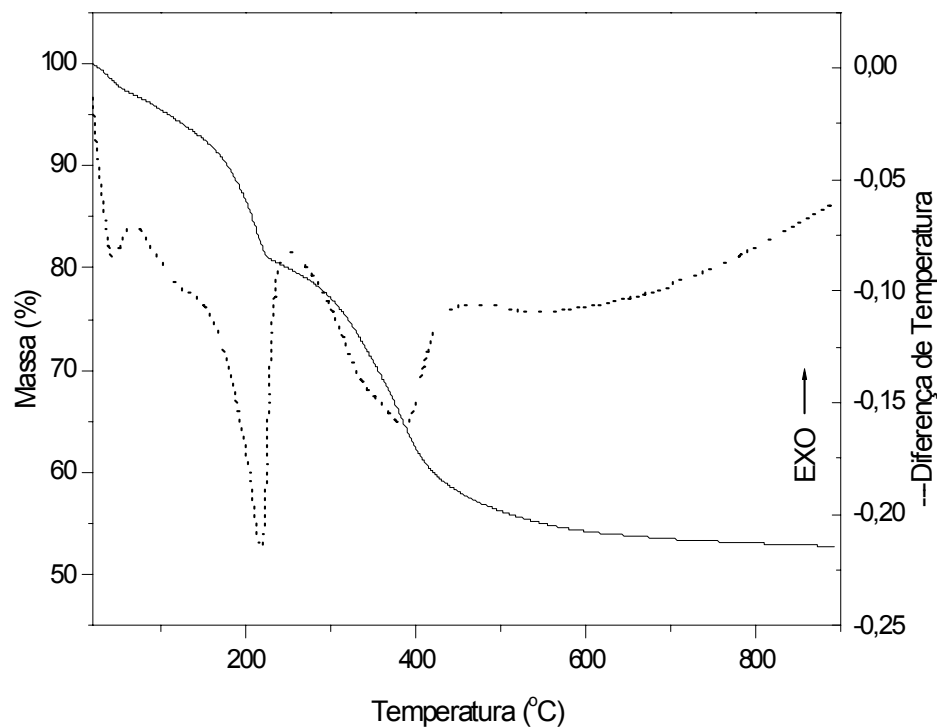


Figura 18. Curvas de análise termogravimétrica e térmica diferencial para o HDL de MgAl-CO₃.

A área superficial específica do HDL preparado foi determinada através da técnica de adsorção de nitrogênio, utilizando isotermas BET, descrita em III.4.3. O valor encontrado, através da isoterma apresentada na figura 19, foi de $56,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta isoterma se classifica, de acordo com a classificação de Teller,^{126,129} como isoterma do tipo II que é característica de um material não poroso, mas embora pouco acentuada, a histerese apresentada entre as curvas de adsorção/desorção, indica que o material apresenta mesoporos em sua morfologia. A área superficial dos HDL é de grande importância, pois está diretamente relacionada com algumas de suas aplicações tais como adsorção e catálise. A área superficial específica de um HDL pode depender de diversos fatores, como por exemplo, do tratamento hidrotérmico. Como mencionado anteriormente, o estudo comparativo mostrou que o método de tratamento hidrotérmico convencional é mais adequado para se obter HDL com área superficial específica mais elevada que o método de tratamento com micro-ondas.^{111,112} No Apêndice B, apresentamos exemplos que mostram que a área superficial específica de um HDL é normalmente maior para o material não submetido ao tratamento hidrotérmico. A área superficial específica também pode ser consequência do método de preparação utilizado, podendo ainda ser consequência do pré-tratamento ao qual a amostra é submetida antes de se efetuar a medida. Assim, o pré-tratamento foi realizado sistematicamente para esta e para as demais amostras, com uma secagem sob vácuo em sílica gel, seguido de degaseificação por um período de 3 horas a 80°C . Com esse procedimento, os valores de área superficial obtidas para amostras diferentes puderam ser comparados.

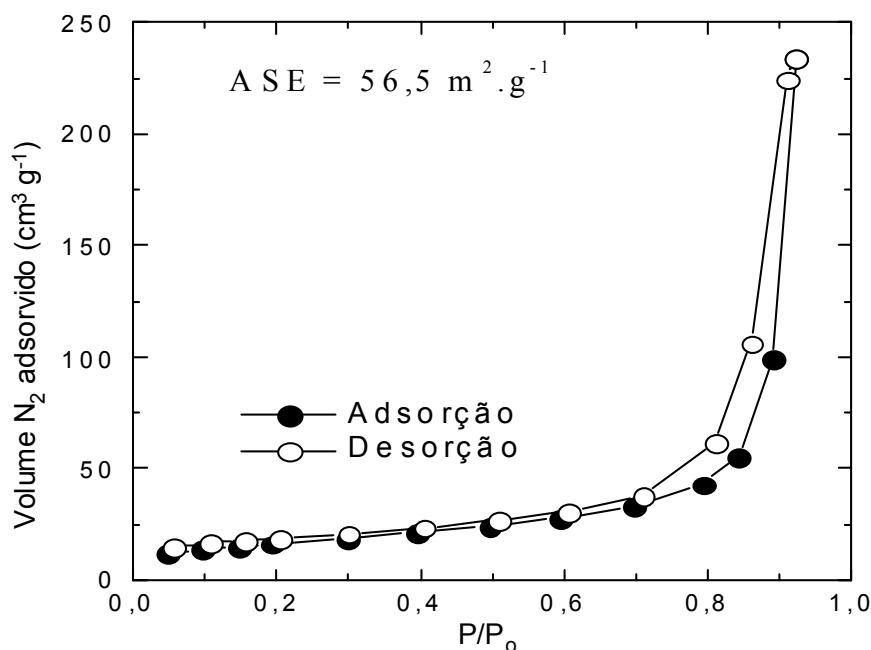


Figura 19. Isotermas BET para o HDL de MgAl-CO₃ para a determinação de área superficial.

IV.3 - Caracterização do HDL de MgAl-CO₃ preparado em meio contendo polímeros.

Para se ter a certeza de que estes resultados são confiáveis, os testes foram realizados pelo menos duas vezes para cada material, cuja finalidade é certificar que os resultados obtidos são reprodutíveis. Portanto, os dados apresentados aqui são representativos para os HDL obtidos, para cada um dos polímeros utilizados.

Os difratogramas obtidos para os HDL de MgAl-CO₃ preparados na presença dos polímeros estão representados na figura 20, juntamente com o difratograma do HDL de MgAl-CO₃, preparado sem a presença de polímero. Os padrões de difração de Raios X destes materiais são classificados no sistema cristalino hexagonal, com simetria romboédrica como a da hidrotalcita,¹⁰ apresentando o mesmo número de linhas de difração nos mesmos valores de 2θ . Portanto, não se observa qualquer alteração na posição dos picos, por causa da presença dos polímeros na solução de preparação do HDL. Os valores calculados foram aproximadamente 7,6 Å para todas as amostras.¹²⁹ Pela intensidade relativa dos picos de

difração de Raios X, podemos observar algumas diferenças na cristalinidade entre os vários materiais preparados. A diferença na cristalinidade dos materiais pode ser identificada pela intensidade dos picos de difração, isto é, quanto mais intenso e mais estreito o pico de difração, mais cristalino será o material. Assim, todos os materiais preparados em meio contendo os polímeros, com exceção do PE-100, apresentaram-se mais cristalinos do que aquele preparado apenas em água, embora não seja possível fazer qualquer correlação entre este aumento de cristalinidade e a natureza e a massa molar média do polímero. Comparando materiais obtidos da mesma precipitação, com e sem tratamento hidrotérmico (TH), verificou-se que o material submetido ao TH apresentou melhor cristalinidade, como pode ser observado pela comparação dos respectivos difratogramas.

Para se ter uma idéia de como a presença do polímero no meio influencia o tamanho de cristalitos, calculamos o tamanho de partículas para todas as amostras, como mencionado anteriormente, utilizando a largura à meia altura do pico de difração principal, na equação de Scherrer. Os resultados estão apresentados na tabela VI. Cada amostra será denominada pela letra A seguida da identificação do polímero utilizado. Podemos observar, pelos resultados apresentados, que ocorreu uma diminuição sistemática do tamanho de partículas para os HDL preparados em meio contendo polímeros, tanto para os materiais tratados hidrotérmicamente quanto para os materiais não tratados, ou seja, os tamanhos de partículas calculados são nos dois casos menores que 400Å, valor este calculado para o material preparado sem polímero. A diminuição do tamanho de partículas, como consequência da presença de polímero no meio reacional, pode ser explicada considerando que: há um aumento na velocidade de nucleação em relação à velocidade de crescimento dos cristais, provocado pela presença do polímero no meio reacional, além haver um impedimento do crescimento das partículas do HDL em algumas direções, em contacto com o polímero. Nota-se ainda que, para o material submetido ao tratamento hidrotérmico, o tamanho de partículas

foi sempre maior. Portanto, o tratamento hidrotérmico favorece uma maior organização no empilhamento das lamelas, possibilitando a formação de cristais maiores.

Os parâmetros a e c calculados para todas as amostras são também apresentados na tabela VI. Os valores constantes desses parâmetros sugerem que não ocorrem distorções na rede cristalina dos HDL preparados, devido à presença de polímeros.

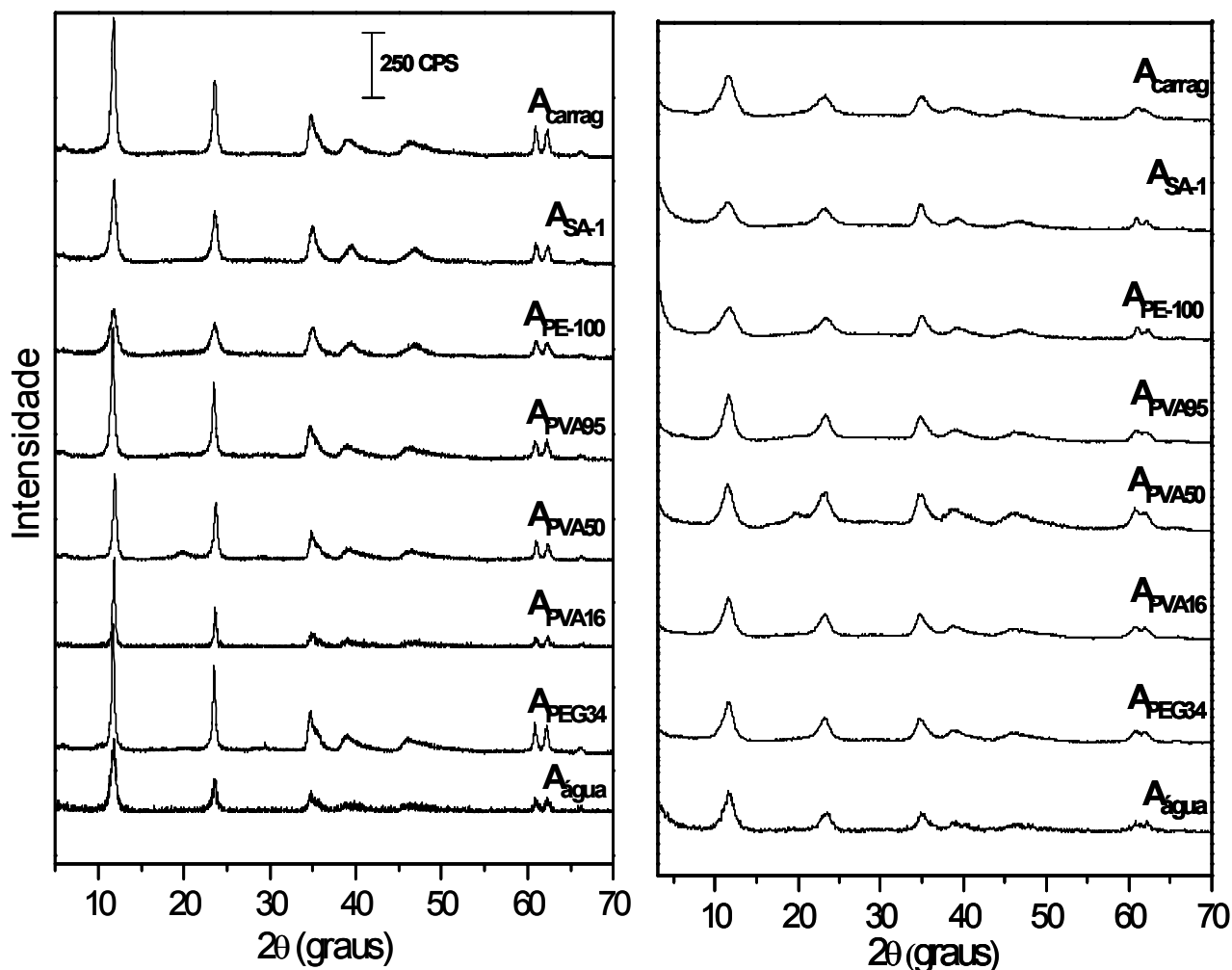


Figura 20. Padrões de DRXP dos HDL preparados em meio aquoso contendo diferentes polímeros. Esquerda, material submetido a tratamento hidrotérmico e direita, material preparado sem tratamento hidrotérmico.

Tabela VI. Dados de difração de Raios X obtidos para os HDL de MgAl-CO₃ preparados em meio contendo polímeros.

Amostra	Espaçamento basal (Å)	Tamanho de partícula (Å)	a (Å)	c (Å)
A _{PEG34} (sem TH)	7,58	61	3,04	22,7
A _{PEG34} (com TH)	7,57	230	3,04	22,7
A _{PVA16} (sem TH)	7,64	94	3,04	22,9
A _{PVA16} (com TH)	7,63	248	3,04	22,9
A _{PVA50} (sem TH)	7,54	50	3,04	22,6
A _{PVA50} (com TH)	7,58	110	3,04	22,8
A _{PVA95} (sem TH)	7,61	65	3,04	22,8
A _{PVA95} (com TH)	7,61	200	3,04	22,8
A _{PE-100} (sem TH)	7,48	44	3,04	22,6
A _{PE-100} (com TH)	7,55	90	3,04	22,4
A _{SA-1} (sem TH)	7,68	42	3,04	22,5
A _{SA-1} (com TH)	7,50	130	3,04	23,0
A _{Carrag} (sem TH)	7,51	46	3,04	22,8
A _{Carrag} (com TH)	7,54	361	3,04	22,6
A _{água} (com TH)	7,60	400**	3,04	22,7

*Calculado a partir do valor da largura na meia altura do pico (003) utilizando a equação de Scherrer.

**Tamanho de partículas obtido para HDL preparado sem polímero usado como referência.

Na figura 21 são apresentados os espectros vibracionais, obtidos por IV-TF, dos HDL de MgAl-CO₃, preparados em meio contendo polímeros, submetidos ao tratamento hidrotérmico. É preciso salientar que, embora as bandas de absorção que caracterizam a matriz inorgânica são intensas, a presença de polímero pode ser facilmente identificada, por espectroscopia na região do infravermelho, principalmente pela banda de absorção de grupos CH₂ que ocorre próximo a 2900 cm⁻¹. Portanto, os espectros de todas as amostras poderão ser comparados com aquele do HDL preparado sem polímero.

Assim como para o HDL de referência, os espectros vibracionais para os HDL preparados em meio contendo polímeros são caracterizados por uma larga banda de absorção a 3400 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos das ligações O-H devido às moléculas de água interlamelar ou adsorvida e aos grupos hidroxilas das lamelas; uma banda fraca em aproximadamente 1640 cm^{-1} , que é atribuída às deformações nas moléculas de água interlamelar; uma banda forte próxima a 1360 cm^{-1} , que é atribuída ao modo ν_3 (estiramento) da espécie carbonato; e a bandas na região abaixo de 1000 cm^{-1} , que são atribuídas ao alongamento da ligação oxigênio-metal-oxigênio. Podemos notar nos espectros de alguns dos materiais preparados com polímeros, apenas a ocorrência de um leve alargamento da banda atribuída ao OH, em direção à menores números de onda, que pode ser devido à sobreposição com as bandas de estiramentos das ligações C-H do grupo CH_2 nas moléculas de polímeros em 2900 cm^{-1} . No espectro obtido para o HDL preparado em meio contendo polímero silsense PE-100 pode ser observado o surgimento de uma nova banda de absorção próxima a 1265 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação Si-C. Essa banda de absorção indica a presença do polímero PE-100 no material preparado. Observa-se ainda que a banda atribuída aos estiramentos das ligações oxigênio-metal-oxigênio é nitidamente deslocada para um número de onda mais elevado, próximo a 1100 cm^{-1} , que se deve à sobreposição da banda de absorção característica das ligações Si-O-Si. Nos espectros vibracionais de HDL preparados com outros polímeros, a banda atribuída ao estiramento da ligação oxigênio-metal-oxigênio ocorre sempre abaixo de 1000 cm^{-1} .

A estabilidade térmica dos materiais foram analisadas por ATG/ATD e todas elas mostraram perfis clássicos da decomposição de HDL de MgAl-CO_3 , como apresentado na figura 22. Semelhantemente ao que ocorre para o HDL preparado em meio aquoso sem polímero, a decomposição térmica de todas as amostras, obtidas na presença de polímero, ocorre em três etapas distintas: a primeira etapa relacionada à eliminação de água adsorvida e intercalada, a segunda etapa relacionada com a decomposição da maior parte das

hidroxilas e decomposição do carbonato e a terceira etapa relacionada com a decomposição do restante das hidroxilas. As etapas de decomposição de todas as amostras são apresentadas na tabela VII.

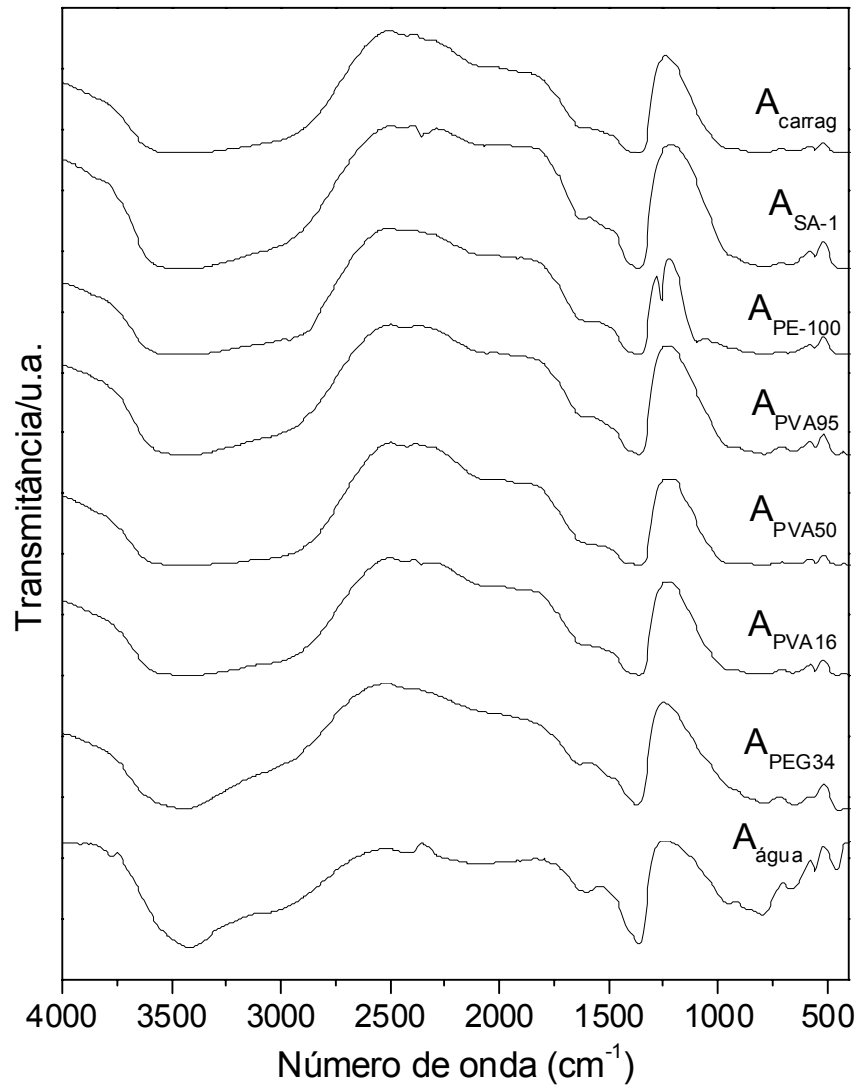


Figura 21. Espectros vibracionais, obtidos por IV-TF, dos HDL de $MgAl-CO_3$ preparado em meio contendo polímeros, submetidos ao tratamento hidrotérmico.

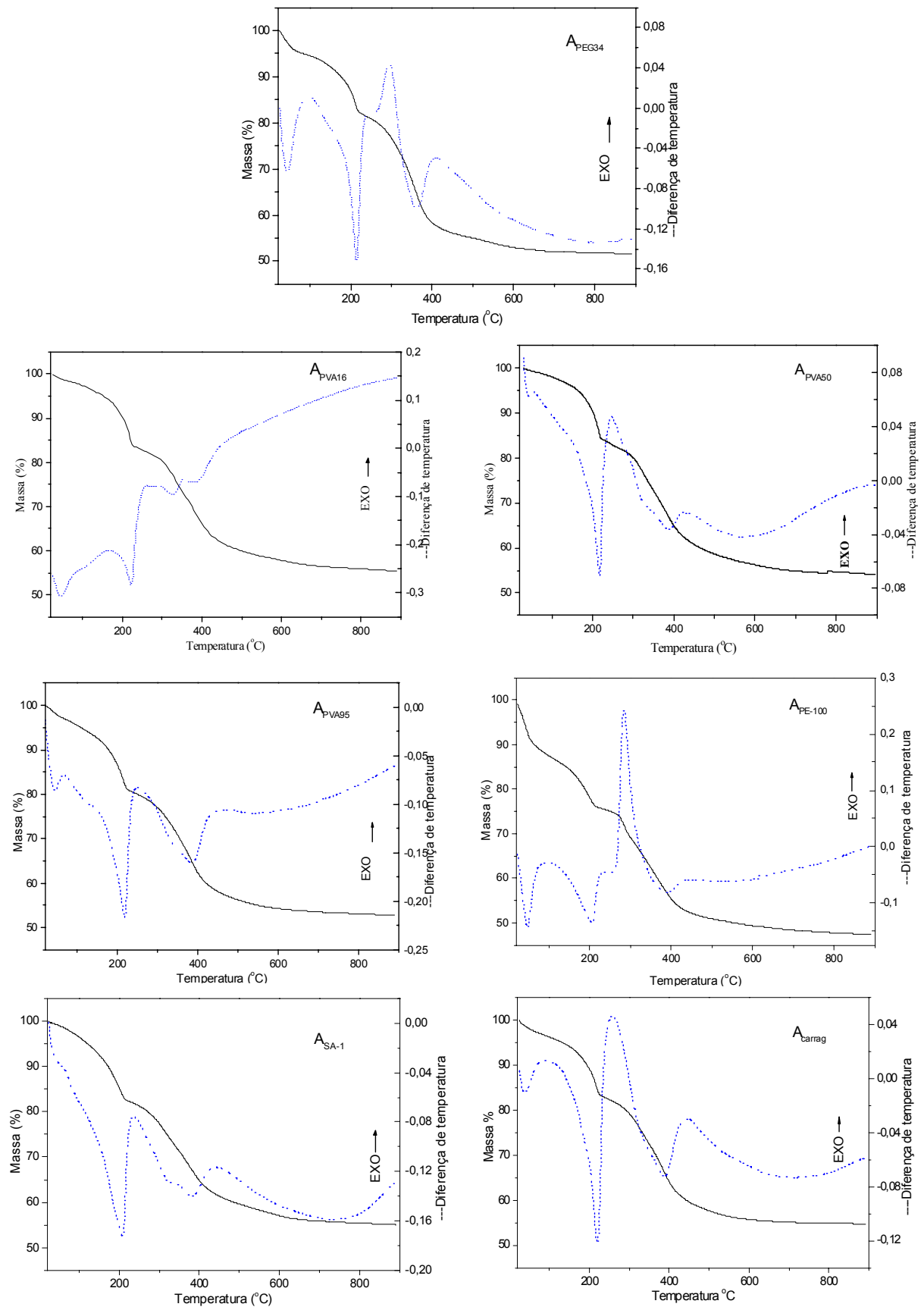


Figura 22. Curvas de ATG/ATD obtidas para os HDL de $MgAl-CO_3$ preparados em meio reacional contendo polímeros, submetidos ao tratamento hidrotérmico.

Os resultados mostraram que as perdas de massa em cada etapa de decomposição são semelhantes para todas as amostras, exceto para o material preparado em meio contendo o polímero PE-100. Podemos observar que para este material, a massa residual é menor que para os demais. Note-se que neste caso, a perda de massa mais significativa ocorre na primeira faixa de decomposição, o que indica uma maior quantidade de água no material. Este material também é o único para o qual se observa um forte pico exotérmico na curva de ATD, que indica a eliminação de material orgânico, ocorrendo na segunda etapa de decomposição.

Tabela VII. Etapas de decomposição dos HDL de MgAl-CO₃ preparados em meio contendo diferentes polímeros.

Amostra	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Resíduo (%)
	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
A _{PEG34}	25-230	18,3	230-410	23,9	410-900	6,2	55,6
A _{PVA16}	25-230	16,3	230-450	21,9	450-900	6,2	55,6
A _{PVA50}	25-220	20,9	220-410	19,1	500-900	4,9	55,1
A _{PVA95}	25-230	20,2	230-450	21,6	450-900	5,3	52,9
A _{PE-100}	25-230	24,3	230-450	23,3	450-900	4,6	47,8
A _{SA-1}	25-230	17,8	230-450	20,9	450-900	6,2	55,1
A _{carrag}	25-225	16,6	225-450	23,7	450-900	5,0	54,7
A _{água}	25-230	19,7	230-500	23,5	500-900	3,0	53,8

As isotermas obtidas por adsorção/desorção de nitrogênio de todas as amostras apresentam perfis semelhantes como mostrado na figura 23. Essas isotermas são classificadas, de acordo com a classificação de Teller, como isotermas do tipo II, que caracterizam materiais mesoporosos. Todas as isotermas apresentam histerese, em pressão relativa acima de 0,45. As maiores histereses, obtidas para os materiais preparados em meio

aquoso contendo os polímeros PVA50 e carragenana, indicam certa quantidade de microporos nos HDL preparados. Podemos observar um aumento na área superficial específica dos materiais preparados em meio contendo polímeros, quando comparados com os valores de área superficial específica do HDL preparado sem os polímeros no meio reacional. Os resultados mais significativos foram obtidos para os HDL preparados na presença dos polímeros neutros PVA50 e PEG34. Para o material preparado com PVA50 o aumento observado na área superficial específica foi de 155% em relação à área superficial específica calculada para o HDL preparado sem o polímero. Utilizando o polímero PEG34, o aumento observado foi de 136%. Para os HDL preparados em presença de outros polímeros PVA utilizados, o aumento de área superficial foi de 64%, enquanto que para o HDL preparado em meio com PVA16 não foi observado nenhuma variação de área superficial, em relação ao HDL de referência.

Para os polímeros iônicos, um aumento mais significativo foi observado para os materiais preparados em meio contendo polímeros silsesquioxanos PE-100 e SA-1, cujos valores foram respectivamente, 76% e 37% maiores do que o valor de referência. Para o HDL preparado em meio contendo carragenana, no entanto, não foi observada qualquer modificação na área superficial em relação ao material de referência. O aumento de área superficial específica pode estar relacionado com a diminuição do tamanho médio das partículas e com a porosidade do material. Nota-se na tabela VIII que o tamanho médio de partículas do HDL produzido com carragenana é semelhante ao material de referência.

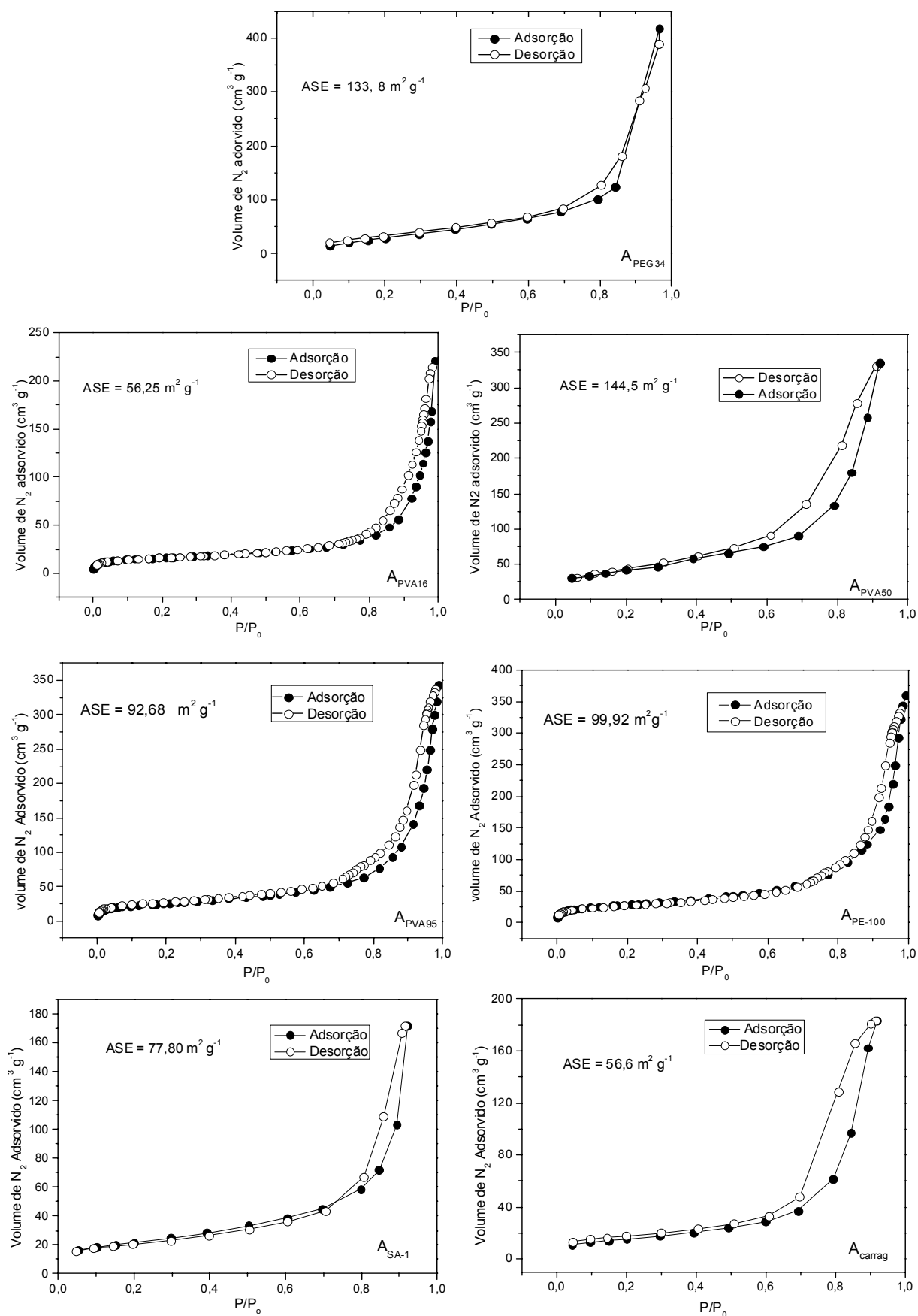


Figura 23. Isothermas de BET obtidas para os HDL de MgAl-CO₃ preparados em meio reacional contendo polímeros.

Tabela VIII. Área superficial específica dos HDL de MgAl-CO₃ preparados em meio com diferentes polímeros.

Amostra	Tamanho de partículas (Å)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	BJH-Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de N ₂ adsorvido (cm ³)
A _{PEG34}	230	133,8	343,9	418,6
A _{PVA16}	248	56,3	200,5	220,6
A _{PVA50}	110	144,5	397,4	336,6
A _{PVA95}	200	92,7	264,6	343,4
A _{PE-100}	90	99,9	286,8	359,9
A _{SA-1}	130	77,8	198,4	172,89
A _{carrag}	360	56,6	185,9	183,5
A _{agua}	400	56,5	195,3	233,6

IV.4 - Caracterização do HDL de Zn₂Al-PAMAM G-0,5

Na figura 24 são apresentados os difratogramas obtidos para os materiais preparados conforme os métodos descritos na seção III. O padrão de difração de Raios X no pó para o HDL de Zn₂Al-PAMAM G-0,5, preparado por coprecipitação, exibe as várias ordens de reflexões basais (*00l*), indicando a presença de uma seqüência de empilhamento muito bem ordenada. O espaçamento basal calculado pela equação de Bragg, levando-se em conta o valor médio dos três primeiros picos harmônicos como $\langle d \rangle = 1/3(d_{003}, 2d_{006}, 3d_{009})$, foi de 14,5 Å. Considerando a largura da camada do HDL igual a 4,8 Å, uma distância interlamelar de 9,7 Å foi então obtida para o dendrímero intercalado. Este valor está de acordo com o que se esperaria para um HDL de Zn₂Al-PAMAM G-0,5 considerando a intercalação do ânion do dendrímero em posição perpendicular à lamela do HDL, como ilustrado na figura 25. Esta figura é uma representação esquemática idealizada do HDL de Zn₂Al-PAMAM G-0,5, elaborada em programa computacional ACD/Chemsketh. O padrão de difração de Raios X

obtido para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G-0,5, preparado por troca iônica em fase dupla, está mostrado na figura 24b. O espaçamento basal obtido foi de $14,3 \text{ \AA}$, que resulta em uma distância interlamelar de $9,5 \text{ \AA}$, é quase idêntico ao valor obtido por coprecipitação. O espaçamento basal do material precursor, HDL de Zn_2Al -DS (figura 24c) é de aproximadamente 26 \AA .¹²⁸ A ausência de picos basais referentes à intercalação de ânions dodecilsulfato indica que a reação de troca iônica foi eficiente. É também interessante mencionar que as rotas de síntese utilizadas dão origem à mesma acomodação para o dendrímero intercalado entre as lamelas.

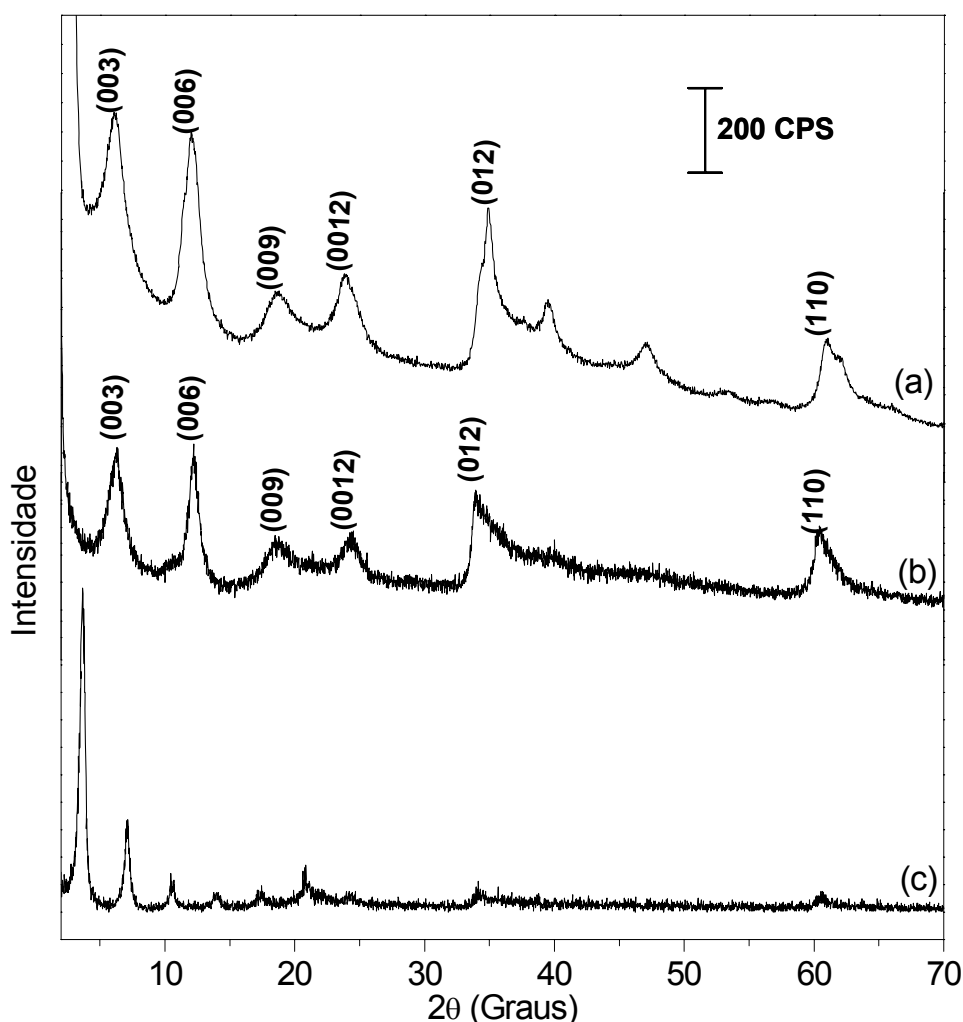


Figura 24. Padrão de DRXP obtido para os HDL de (a) Zn_2Al -PAMAM G-0,5 preparado por coprecipitação a pH constante, (b) Zn_2Al -PAMAM G-0,5 preparado por troca iônica em fase dupla e (c) Zn_2Al -DS preparado por coprecipitação a pH constante.

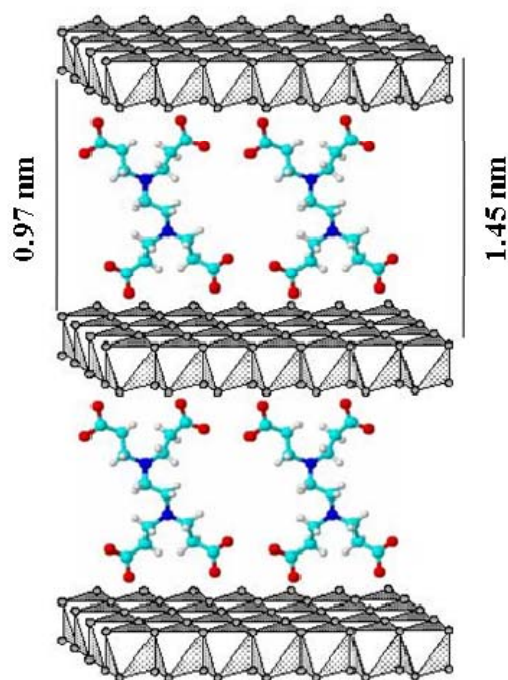


Figura 25. Representação esquemática do HDL de Zn_2Al -PAMAM G-0,5.

Para confirmar a presença de dendrímero, foram registrados espectros vibracionais, por IV-TF, para os materiais preparados. Os espectros do dendrímero PAMAM G-0,5 e dos mesmos intercalados em HDL são mostrados na figura 26. O espectro do dendrímero PAMAM G-0,5 é caracterizado por várias bandas de absorção. Uma larga banda é mostrada em 3400 cm^{-1} , relacionada provavelmente ao estiramento das ligações $OH...O$. Duas bandas características do estiramento da ligação C-H são mostradas em 2970 cm^{-1} e 2810 cm^{-1} . Bandas de absorção em 1572 cm^{-1} e 1391 cm^{-1} são relacionadas, respectivamente, aos estiramentos antissimétricos e simétricos do grupo carboxilato. Além disso, há uma banda de absorção em 1310 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação C-N. No espectro vibracional obtido para o HDL Zn_2Al /PAMAM G-0,5, preparado por coprecipitação, a banda de absorção em 3430 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos das ligações O-H de moléculas de água adsorvidas e/ou intercaladas. As bandas de absorção relativas aos estiramentos antissimétricos e simétricos do grupo carboxilato são localizados em 1572 cm^{-1} e 1391 cm^{-1} , respectivamente. O HDL

Zn₂Al-PAMAM G-0,5, preparado por troca iônica em fase dupla, é também caracterizado por várias bandas de absorção. As bandas localizadas em 1572 cm⁻¹ e 1391 cm⁻¹ são características dos estiramentos do carboxilato. A banda de absorção em 2911 cm⁻¹ e 2856 cm⁻¹ corresponde às bandas do estiramento da ligação C-H do dendrímero. Estas bandas poderiam também ser atribuídas à ligação C-H de ânions dodecilsulfato do precursor, remanescente em pequena quantidade, que não seria detectado por difração de Raios X. Entretanto, a banda de absorção característica do grupo sulfato, em 1220 cm⁻¹ (Figura 26d), não aparece no espectro vibracional do material, indicando assim completa remoção do ânion dodecilsulfato durante a reação de troca iônica.

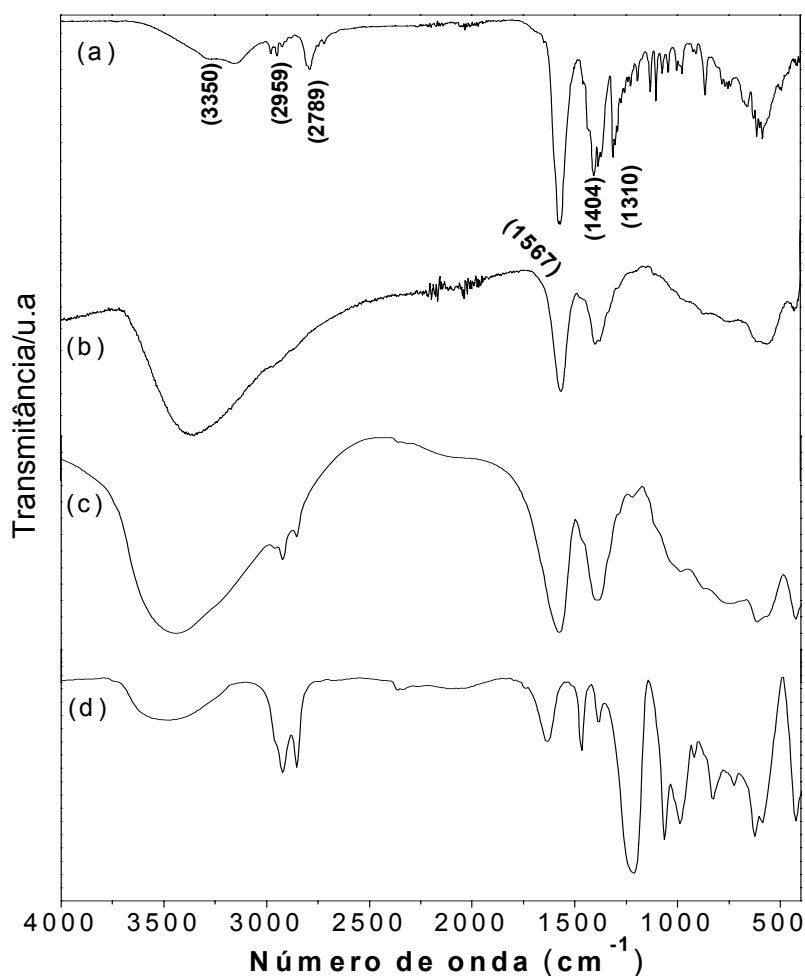


Figura 26. Espectros vibracionais, obtidos por IV-TF, (a) PAMAM G-0,5, (b) Zn₂Al-PAMAM G-0,5 preparado por coprecipitação a pH constante (c) Zn₂Al-PAMAM G-0,5 preparado por troca iônica em fase dupla, e (d) Zn₂Al-DS.

As curvas de ATG/ATD e espectros de ATG-massa são apresentadas na figura 27 especificamente para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G-0,5, obtido por coprecipitação a pH constante. Analisando a curva de ATG em associação com as informações do espectro de massas, é possível distinguir três regiões de decomposição. A primeira etapa de 25°C até aproximadamente 100°C, correspondendo a uma perda de massa de 9,1%, relacionada com a eliminação de água adsorvida no material. A segunda etapa de 100°C a aproximadamente 190°C e corresponde a uma perda de 7,8% relacionada à perda de água interlamelar. A etapa final de decomposição de 190°C até aproximadamente 500°C com uma perda de massa de 31,3% é relacionada à desidroxilação das lamelas do HDL e a eliminação do composto orgânico produzindo CO_2 e água. A partir de 500°C até o final do processo, a massa residual é quase constante, correspondendo a 51,8% da massa inicial. Através da curva de ATD, pode-se observar que a primeira e a segunda etapa, relacionadas à eliminação de água, são processos endotérmicos, enquanto que a eliminação do composto orgânico que ocorre nitidamente na terceira etapa de decomposição é um processo exotérmico. Comparando a decomposição do dendrímero puro com o mesmo intercalado, na figura 27, observa-se que o dendrímero puro é termicamente mais estável que o dendrímero intercalado.

As curvas de ATG/ATD obtidas para o HDL Zn_2Al -PAMAM -0,5 preparado por troca iônica em fase dupla (figura 28), apresenta perfis semelhantes aos apresentados na figura 27. As três diferentes etapas de decomposição do material são observadas subsequentemente, e correspondem a 9,0, 16,4 e 20,1% de perda de massa, respectivamente.

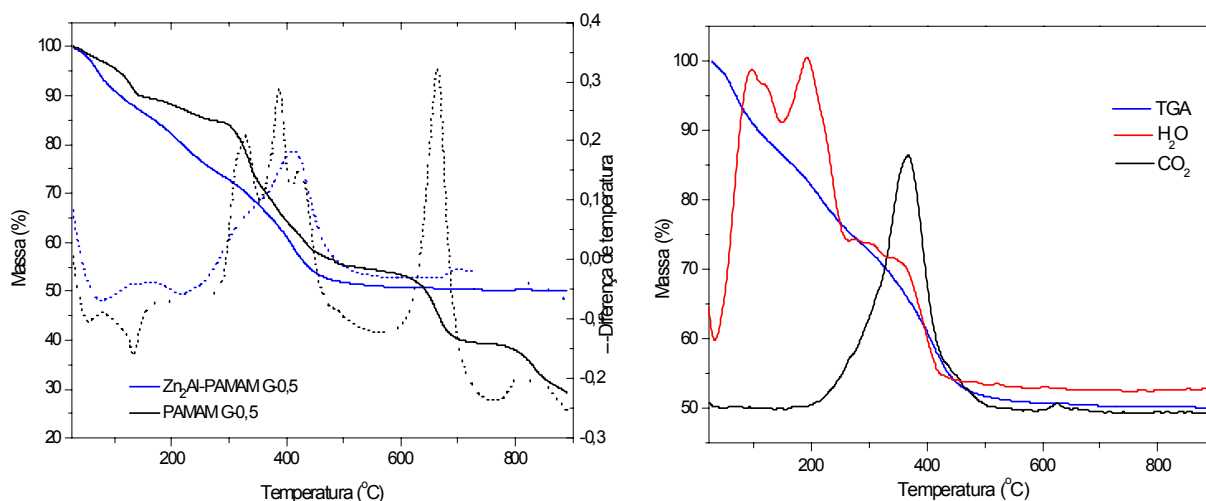


Figura 27. Esquerda - Curvas de ATG/ATD obtidas para o PAMAM G-0,5 e o HDL de Zn_2Al -PAMAM G-0,5 preparado por coprecipitação a pH constante. Direita - Curvas de ATG-Massa obtidas para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G-0,5.

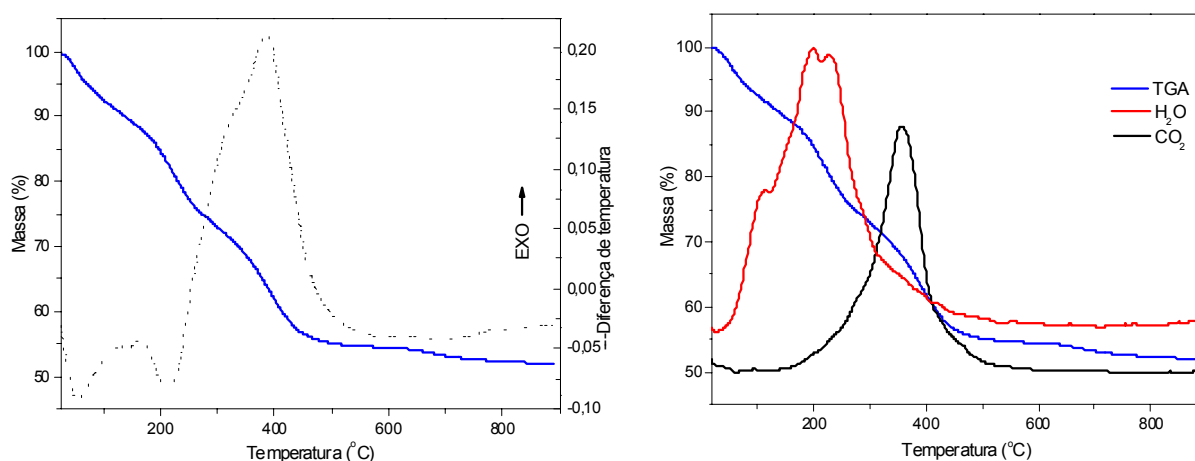


Figura 28. Esquerda - curvas de ATG/ATD obtidas para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G-0,5, preparado por troca iônica em fase dupla. Direita - Curvas de ATG-Massa.

Em combinação com as análises termogravimétricas, dados de difração de Raios X com variação de temperatura *in situ* foram registrados. Os difratogramas do Zn_2Al -PAMAM G-0,5, coletados nas respectivas temperaturas são mostrados na Figura 29. A estrutura lamelar é ainda observada até aproximadamente 250°C. A perda total de cristalinidade do material híbrido, observadas pela diminuição progressiva dos picos relativos aos planos hk0 (35 e 61 graus 2θ) ocorre a uma temperatura um pouco mais alta, *i.e.* 400°C. Realmente, o

aparecimento dos picos no difratograma devido à formação de zircita (ZnO) é observada nesta temperatura, e uma fase estável adicional é observada apenas a partir de 800°C , que corresponde à fase espinélio ZnAl_2O_4 . Os picos a cerca de 40 , 46 , e 68 graus 2θ são devido às reflexões do próprio porta-amostra, que é feito de platina.

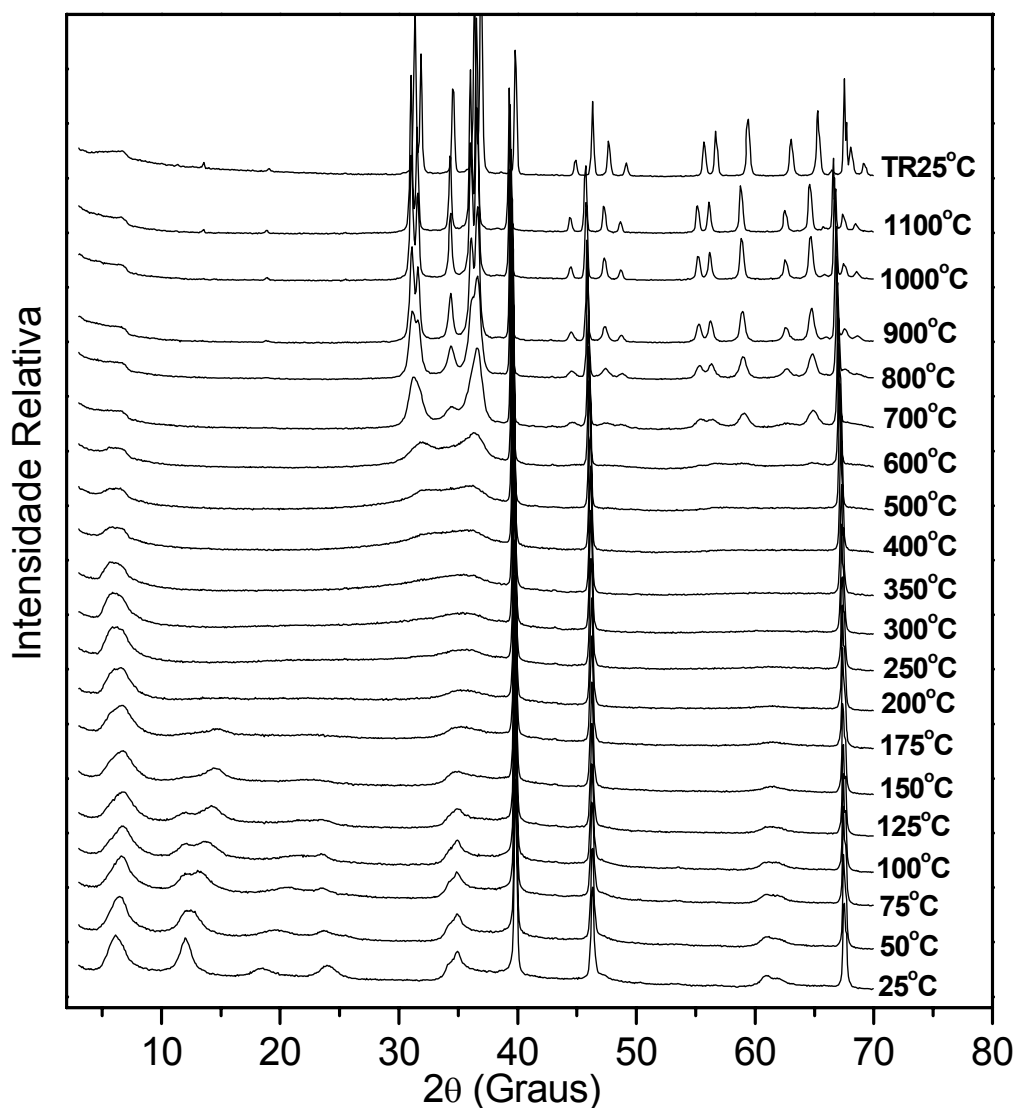


Figura 29. Padrões de DRXP obtidos para Zn_2Al -PAMAM G-0,5, obtidos por coprecipitação a pH constante, com aquecimento *in situ* numa faixa de temperatura de 25 a 1100°C .

Com base nos resultados apresentados, podemos verificar que o dendrímero PAMAM G-0,5 é facilmente intercalado em HDL de ZnAl . O fato de o mesmo não intercalar em HDL de Mg/Al , por coprecipitação em pH decrescente, mostrado nos testes de

intercalação item IV.1 pode estar relacionado a dois fatores: a competição entre os ânions de dendrímero e os ânions carbonato e hidroxilas e uma possível formação de complexos do dendrímero com os cátions magnésio e alumínio.

Para investigar a competição com os íons hidroxila e carbonato, realizamos a intercalação do dendrímero, por reação de troca iônica em HDL de ZnAl, agora em pH 11, na qual a concentração de cátions livres em solução é insignificante, uma vez que o HDL precursor, Zn₂Al-DS, já está formado. Os resultados são mostrados no difratograma da figura 30 que indica que o material formado é lamelar. O pico em 6,3 graus 2 θ correspondendo a um espaçamento basal de 14,5 Å, relativo à intercalação do dendrímero PAMAM G -0,5. Diferentemente dos resultados anteriores, o pico em 2 θ igual a 12,2, que corresponde ao segundo pico harmônico do HDL intercalado com dendrímero, e também coincide com o primeiro pico basal, referente à intercalação de carbonato, aparece mais intenso do que o primeiro harmônico. Isso indica que embora a intercalação do dendrímero tenha ocorrido, houve a formação de duas fases, uma devido à intercalação de carbonato e/ou hidroxila, ou seja, a competição entre os ânions pode ser confirmada.

A intercalação do dendrímero PAMAM G-0,5 em HDL de Magnésio e Alumínio também foi avaliada por coprecipitação a pH constante igual a 11, já que a precipitação com estes cátions não ocorre em pH igual a 7,5. Como observado no difratograma da figura 31, os picos basais não são compatíveis com a intercalação do ânion do dendrímero, já que o valor do espaçamento basal de 7,2 Å é muito menor do que o tamanho do ânion do dendrímero, além de ser característico da intercalação de carbonato e/ou hidroxila. Como a intercalação deste dendrímero ocorreu normalmente em pH 7,5, em HDL de Zn/Al pelos dois métodos diferentes, e não foi possível intercalar este dendrímero em HDL de Mg/Al por nenhum dos dois métodos de coprecipitação, à pH constante e à pH variável, uma possível explicação para este resultado pode ser a formação de compostos do dendrímero com os cátions magnésio. Os parâmetros obtidos por DRXP são apresentados na tabela IX.

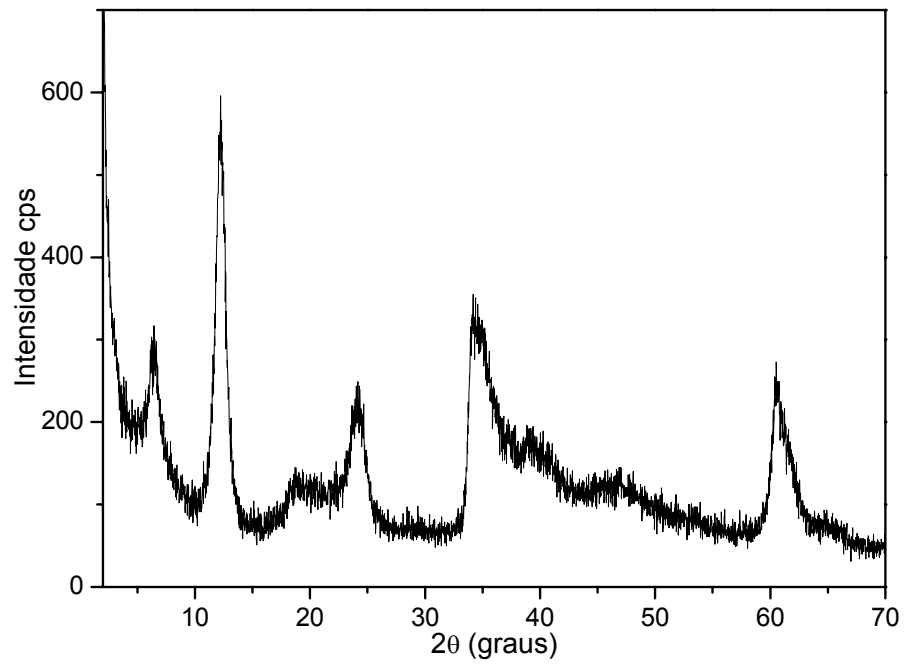


Figura 30. Padrão de DRXP obtido para os HDL de Zn_2Al -PAMAM G-0,5, preparado por troca iônica em fase dupla em pH 11.

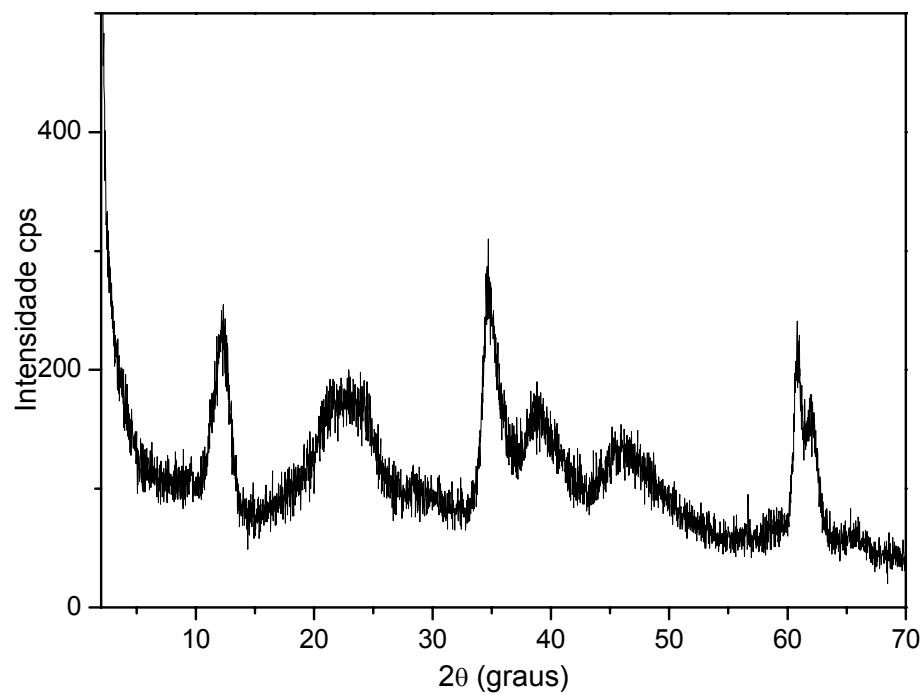


Figura 31. Padrão de DRXP obtido para os HDL de Mg_2Al -PAMAM G-0,5, preparado por coprecipitação a pH constante igual a 11.

Tabela IX. Valores estimados para o espaçamento basal e os parâmetros a e c do HDL de M_2Al -PAMAM G-0,5

Amostra	Espaçamento basal (Å)	a (Å)	c (Å)
*Troca Iônica em pH 7,5	14,3	3,04	42,9
*Troca Iônica em pH 11	14,5	3,04	43,5
*Coprecipitação em pH 7,5	14,5	3,04	43,5
**Coprecipitação em pH 11	7,2	3,04	21,6
**Coprecipitação em pH decrescente	7,7	3,03	23,1

*M = Zn; **M = Mg

IV.5 - Caracterização do HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5

Os padrões de difração de Raios X no pó, obtidos para o Zn_2Al -PAMAM G+0,5, preparados por coprecipitação a pH constante e por troca iônica em fase dupla, são apresentados na figura 32. Uma vez que vários picos basais de reflexão $(00l)$ são observados, deduz-se que estes materiais apresentam uma estrutura bem ordenada. O espaçamento basal do Zn_2Al -PAMAM G+0,5, preparado por coprecipitação, (Figura 32a) é de 15,2 Å, que resulta em uma distância interlamelar de 10,4 Å. Comparativamente, um espaçamento basal de aproximadamente 16,4 Å, correspondendo a uma distância interlamelar de 11,6 Å, disponível para o dendrímero intercalado, é obtido a partir do padrão de difração de Raios X do Zn_2Al -PAMAM G+0,5, preparado por reação de troca iônica (Figura 32b). Como anteriormente, a ausência de picos basais do material precursor indica uma completa troca iônica.

As distâncias interlamelares obtidas pelos dois métodos de preparação são próximas, mas bastante pequenos considerando o tamanho da molécula, que é de aproximadamente 22 Å.¹³⁰ A diferença entre a distância interlamelar observada e o esperado pode ser explicada por um arranjo peculiar das moléculas desse dendrímero intercalado, em uma forma elipsoidal, como previamente descrito por Imae e colaboradores.¹³⁰ Esses autores observaram

uma razão entre o valor obtido e o teórico (relativo à dimensão da molécula livre) de aproximadamente $(24-4,8)/59 = 0,32$ para o dendrímero PAMAM G+4,5 intercalado. Em nosso caso, para a intercalação do dendrímero PAMAM G+0,5, isto corresponde a uma razão entre 0,47 e 0,53, que é muito maior do que aquela calculada para o dendrímero de geração maior, indicando uma menor compressão, o que é plausível já que um dendrímero de geração maior é mais suscetível de sofrer esta deformação.

Os resultados indicam que a compressão acontece aparentemente devido à natureza da estrutura da molécula de dendrímero e também pela possibilidade dos ângulos da ligação N-C-N e outros ângulos desviarem fortemente de suas posições iniciais.

Possivelmente em pH 7,5, os nitrogênios da molécula do dendrímero, se protonados, favorecem a formação de ligação de hidrogênio intramolecular com os grupos carboxilatos, enovelando a molécula de dendrímero. Por esta razão preparamos um HDL, por coprecipitação em pH 11, neste caso o HDL de magnésio e alumínio intercalado com dendrímero PAMAM G+0,5, já que o do sistema Zn/Al não precipitaria neste valor de pH. Obtivemos um material lamelar, cujo difratograma é apresentado na figura 33. O espaçamento basal obtido foi da ordem de 15,4 Å, semelhante ao valor obtido para o HDL do sistema Zn/Al preparado por coprecipitação em pH constante igual a 7,5. Este resultado indica que não há influência do pH, na faixa de pH estudada, no espaçamento interlamelar dos HDL intercalados com dendrímero PAMAM G+0,5, sugerindo que a contração do ânion é uma característica da molécula do dendrímero, que ocorre independentemente do pH. Os dados obtidos por DRXP são apresentados na tabela X.

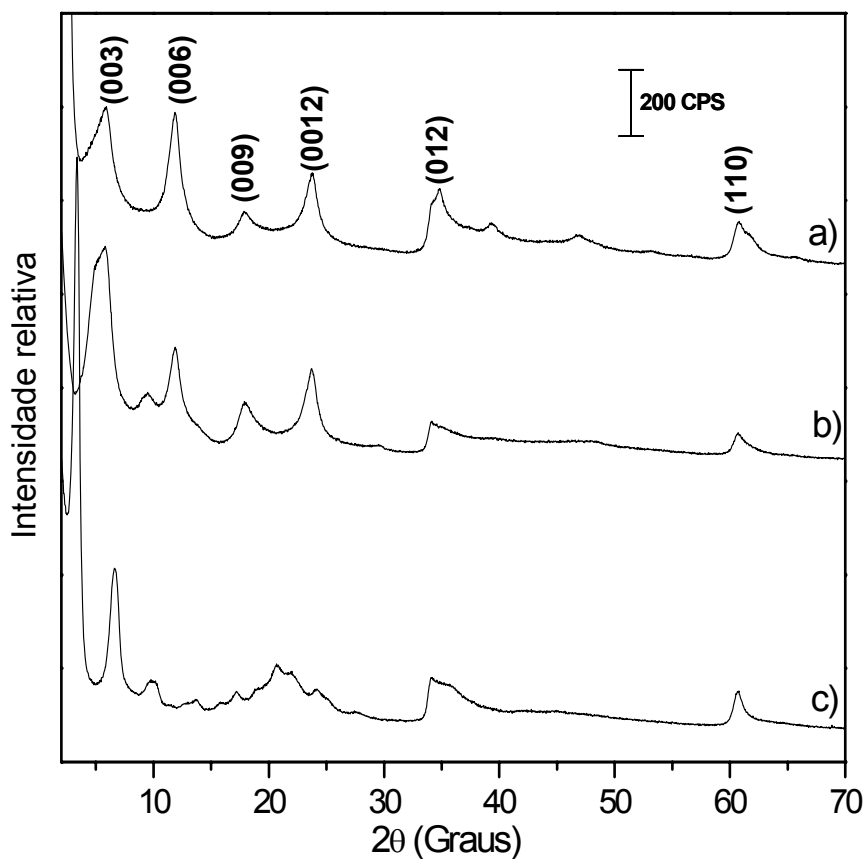


Figura 32. Padrão de DRXP obtido para os HDL: (a) de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação a pH constante igual a 7,5, (b) de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por troca iônica em fase dupla e (d) Zn_2Al -DS preparado por coprecipitação à pH 7,5.

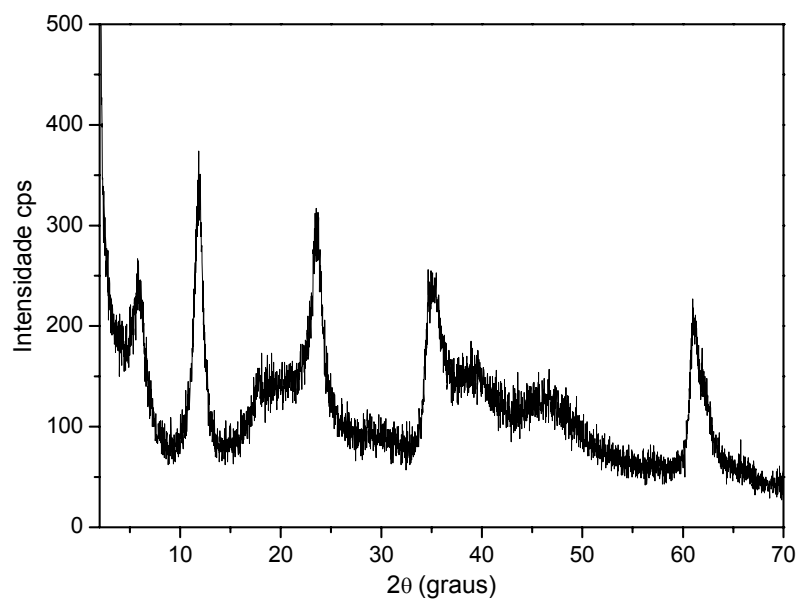


Figura 33. Padrão de DRXP obtido para os HDL de Mg_2Al -PAMAM G+0,5 (a) preparado por coprecipitação a pH constante igual a 11.

Tabela X. Valores estimados para o espaçamento basal e os parâmetros a e c do HDL de M_2Al -PAMAM G+0,5

Amostra	Espaçamento basal (Å)	a (Å)	c (Å)
*Coprecipitação em pH 7,5	15,2	3,04	45,6
*Troca Iônica em pH 7,5	16,4	3,04	49,2
**Coprecipitação em pH 11	15,4	3,04	46,2

*M = Zn; ** M = Mg

Os espectros vibracionais, obtidos por IV-TF, para o dendrímero PAMAM G+0,5 puro e para os materiais híbridos estão apresentados na figura 34. O espectro do PAMAM G+0,5 puro é caracterizado pelas mesmas bandas que caracterizam o dendrímero PAMAM G-0,5, exceto pela ausência da banda de absorção em 1310 cm^{-1} , e uma nova banda em 1641 cm^{-1} . O espectro vibracional obtido para o HDL Zn_2Al -PAMAM G+0,5, preparado por coprecipitação, apresenta uma banda de absorção em 3430 cm^{-1} relativa ao estiramento de ligações O-H de moléculas de água adsorvidas e/ou intercaladas no material. Similarmente, as bandas de absorção relativas ao estiramento antissimétricos e simétricos do carboxilato estão localizadas em 1550 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , respectivamente. Para o HDL Zn_2Al -PAMAM G+0,5, preparado por troca iônica em fase dupla, as bandas de absorção devido às ligações do carboxilato são localizadas em 1572 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} . Adicionalmente, as bandas em 2856 cm^{-1} e 2911 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C-H são também observadas e nenhuma banda de absorção devido ao grupo sulfato é observada para o material híbrido preparado por troca iônica em fase dupla.

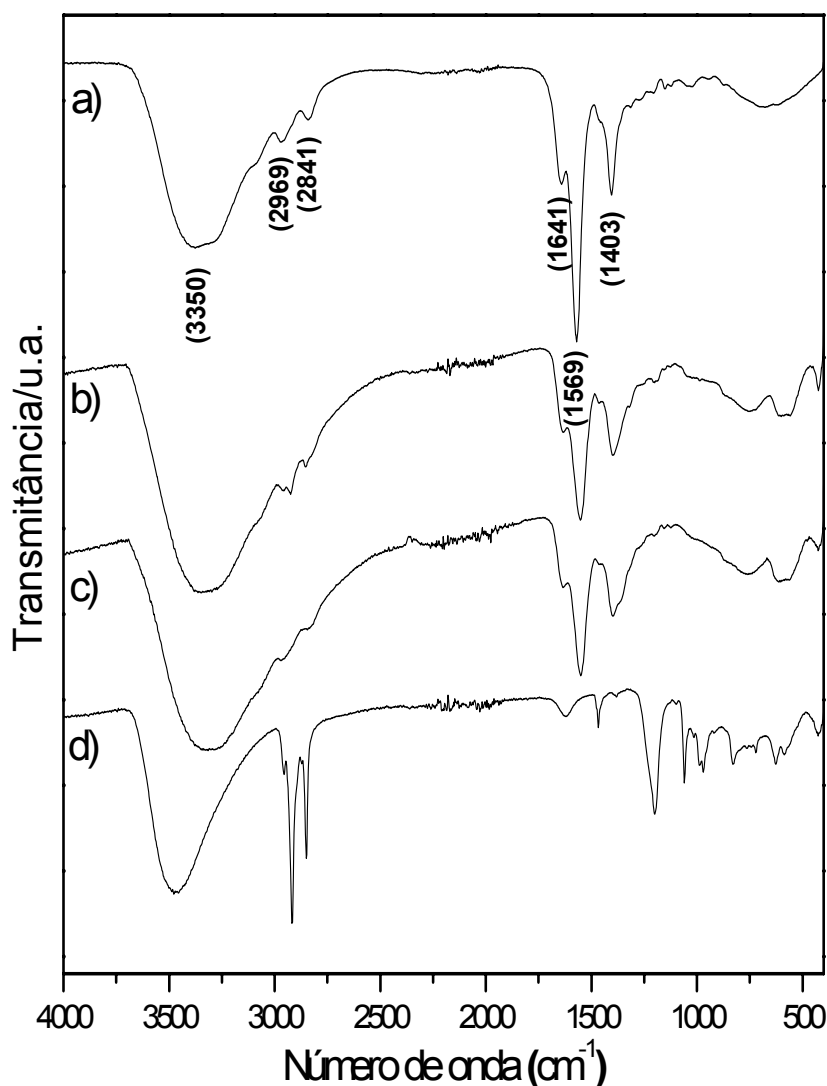


Figura 34. Espectros vibracionais, obtidos por IV-TF obtidos para (a) dendrímero G+0,5, (b) Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação a pH constante (c) HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por troca iônica em fase dupla, e (d) HDL de Zn_2Al -DS.

As curvas de ATG/ATD obtidas para o HDL Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação são apresentadas na figura 35. Como anteriormente, a três faixas de decomposição são identificadas, associadas com as perdas de massa reportadas na Tabela XI. Diferentemente do que foi observado para o PAMAM G-0,5, a decomposição térmica do dendrímero PAMAM G+0,5, figura 35, mostra um ganho de estabilidade térmica para este dendrímero intercalado no HDL de Zn/Al, em relação ao dendrímero puro. As curvas de

ATG/ATD obtidas para o HDL Zn_2Al -PAMAM G+0,5 obtidas por troca iônica são apresentadas na Figura 36.

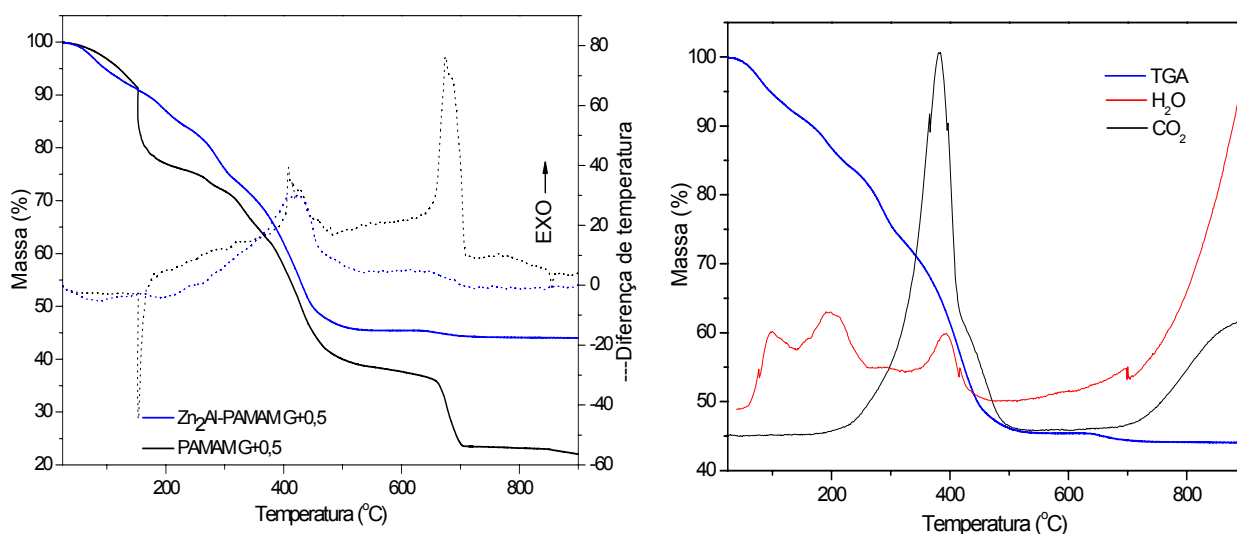


Figura 35. Esquerda-Curvas de ATG/ATD obtidas para o PAMAM G+0,5 e o HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação a pH constante. Direita-Curvas de ATG-Massa obtida para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5.

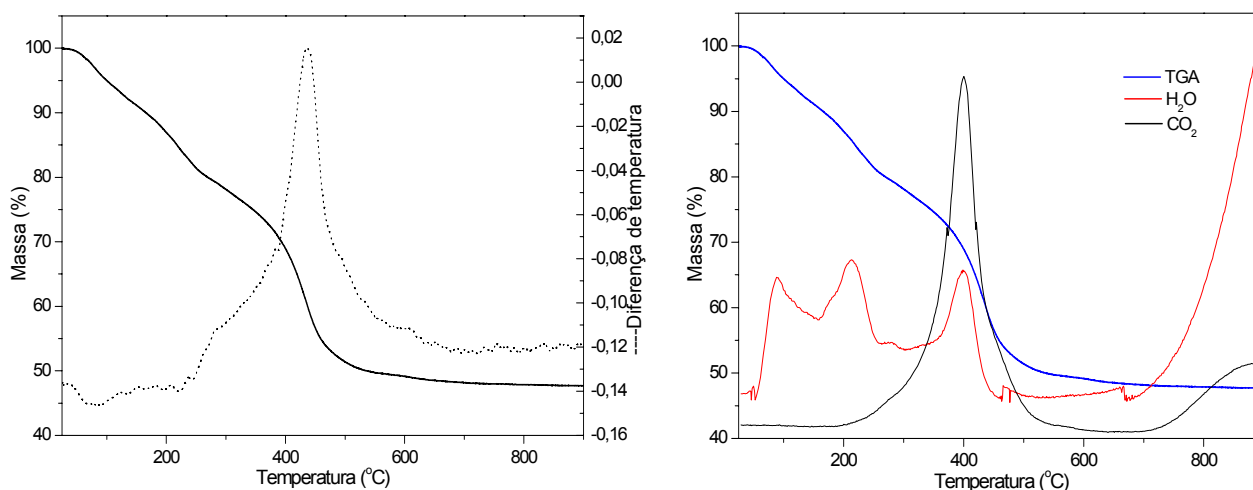


Figura 36. Esquerda-Curvas de ATG/ATD obtidas para o HDL de Zn_2Al -PAMAM G+0,5 preparado por troca iônica em fase dupla. Direita-Curvas de ATG-Massa.

Os difratogramas do HDL Zn_2Al /PAMAM G+0,5 com variação de temperatura *in situ* são apresentados na figura 37. A estrutura lamelar foi identificada até aproximadamente 200°C. Como anteriormente, a cristalinidade das lamelas do material híbrido, que é indicada

pelos picos de difração correspondendo aos planos $hk0$ (35 e 61 graus 2θ), está diminuindo progressivamente com o aumento da temperatura. Neste caso, a completa perda de cristalinidade das lamelas, ocorre em uma temperatura muito mais baixa do que para o PAMAM G-0,5, 250°C, concomitantemente com o aparecimento da fase Zincita, ZnO. Este resultado indica uma diminuição da estabilidade térmica do material intercalado com PAMAM G+0,5, em relação àquele intercalado com PAMAM G-0,5. Esta diferença de estabilidade dos dois dendrímeros nos materiais intercalados está de acordo com os resultados observados nas curvas de ATG, obtidas para os mesmos puros, na figura 38, que mostra que o dendrímero PAMAM G-0,5 é mais estável que o dendrímero PAMAM G+0,5.

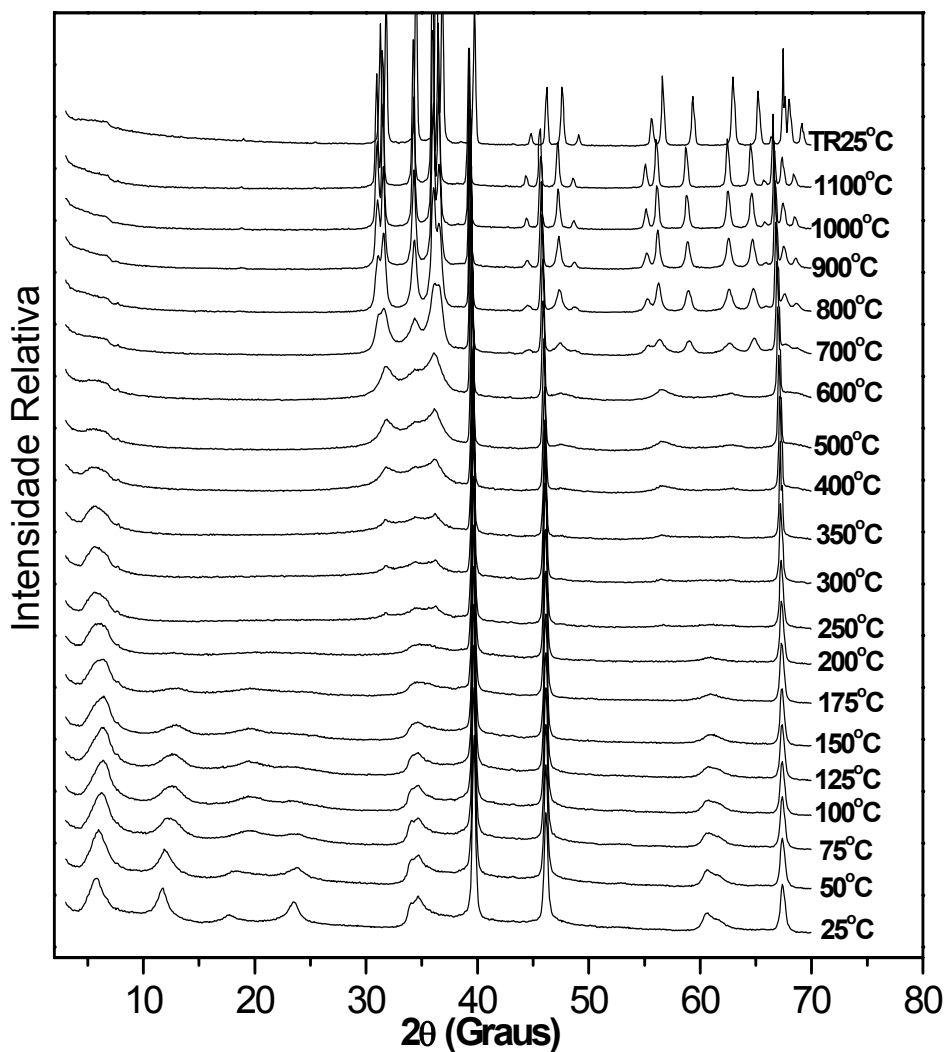


Figura 37. Padrões de DRXP obtidos para Zn₂Al-PAMAM G+0,5 com aquecimento *in situ* numa faixa de temperatura de 25 a 1100°C.

Tabela XI. Dados de ATG expressos como eventos térmicos para ambas as fases híbridas de HDL Zn₂Al-PAMAM G-0,5, e Zn₂Al-PAMAM G+0,5 preparado por coprecipitação (Cop.) ou troca de iônica em fase dupla (Troca).

		Etapa	Etapa	Etapa	Resíduo a	Quantidade de ânion e água por
		1* (%)	2* (%)	3* (%)	900°C (%)	fórmula Zn ₂ Al(OH) ₆ [#]
Zn₂Al-PAMAM G-0,5	Cop.	9,1	7,8	31,1	51,8	(PAMAM G-0,5) _{0,25} (CO ₃ ²⁻) _{0,19} 3,03H ₂ O
	Troca	7,4	8,1	29,3	51,9	(PAMAM G-0,5) _{0,25} (CO ₃ ²⁻) _{0,19} 3,02H ₂ O
Zn₂Al-PAMAM G+0,5	Cop.	7,2	11,4	29,6	50,6	(PAMAM G+0,5) _{0,11} (CO ₃ ²⁻) _{0,04} 0,9H ₂ O
	Troca	7,4	12,6	30,7	47,7	(PAMAM G+0,5) _{0,11} (CO ₃ ²⁻) _{0,05} 1,3H ₂ O

* Processos (1) 25°C → 100°C, (2) 100°C → 200°C, (3) 200°C → 500°C

calculado de acordo com: M_{25°C} = f(y, n) expressa como Zn₂Al(OH)₆(PAMAM G-0,5)_{y/4}(CO₃²⁻)_{(1-y)/2} nH₂O

y e n calculados a partir da etapa 3, como a liberação do anion orgânico e carbonato e a partir da porcentagem residual a 900°C, que origina um composto ideal "Zn₂AlO_{7/2}"

Para o PAMAM G+0,5 M_{25°C} = f(y, n) expressa como Zn₂Al(OH)₆(PAMAM G+0,5)_{y/8}(CO₃²⁻)_{(1-y)/2} nH₂O

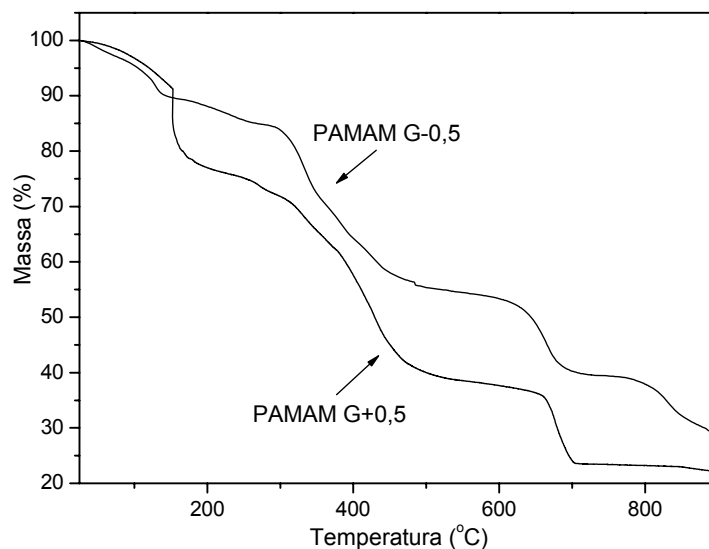


Figura 38. Curvas de ATG obtidas para os dendrímeros PAMAM G-0,5 e PAMAM G+0,5 puros.

V - Conclusões

Os resultados mostraram que utilizando polímeros no meio reacional, a síntese de HDL de MgAl-CO_3 pode ser realizada produzindo materiais lamelares com boa organização estrutural, como mostrado nos difratogramas.

Para os HDL de MgAl-CO_3 preparados na presença de polímeros, com exceção dos casos dos polímeros PVA16 e λ -carragenana, foram obtidos maiores valores de área superficial específica, do que aquele obtido para o HDL de MgAl-CO_3 , preparado sem a utilização de polímeros. Os maiores aumentos obtidos na presença de polímeros neutros, na ordem de 155%, 136% e 64%, ocorreram para os materiais preparados em meio contendo respectivamente, PVA50, PEG34, e PVA95. Para os polímeros iônicos, aumentos mais significativos foram obtidos para os materiais preparados em meio contendo os polímeros silseses PE-100 e SA-1, cujos valores foram respectivamente, 76% e 37% maiores do que na ausência dos polímeros. O aumento de área superficial específica devido à presença de polímero no meio reacional pode estar relacionado com a diminuição do tamanho médio das partículas e com a porosidade do material.

Em relação à intercalação dos dendrímeros PAMAM G-0,5 e PAMAM G+0,5 os resultados obtidos indicaram que os mesmos foram intercalados com sucesso, pelos dois métodos de preparação utilizados: coprecipitação a pH constante e troca iônica em fase dupla. Para o PAMAM G-0,5, o espaçamento basal obtido é compatível com a intercalação do ânion do dendrímero numa posição perpendicular ao plano das lamelas do HDL. Para o PAMAM G+0,5, um espaçamento basal muito menor foi observado. A diferença entre o espaçamento interlamelar observado e o esperado pode ser explicada por um arranjo peculiar das moléculas desse dendrímero, em uma forma elipsoidal, distorção esta devido às interações intramoleculares. A presença dos dendrímeros nos materiais $\text{Zn}_2\text{Al-PAMAM G-0,5}$ e $\text{Zn}_2\text{Al-PAMAM G+0,5}$ foi confirmada pelos espectros no infravermelho obtidos

por IV-TF e por análises térmicas associadas com espectrometria de massas. Também pelas análises térmicas foi possível concluir que o dendrímero PAMAM G-0,5 livre é termicamente mais estável do que o mesmo intercalado, enquanto que para o dendrímero PAMAM G+0,5 uma estabilidade térmica maior é observada para o dendrímero intercalado em relação à estabilidade do dendrímero puro. Os resultados obtidos por difração de Raios X com variação de temperatura *in situ*, revelaram que, comparando a estabilidade térmica dos dois dendrímeros intercalados, o dendrímero PAMAM G-0,5 é mais estável que o dendrímero PAMAM G+0,5, estando de acordo com os resultados observados nas curvas de ATG obtidas para os mesmos puros.

VI- Perspectivas

Nesse trabalho foi possível verificar que propriedades texturais como área superficial específica e porosidade de HDL de MgAl-CO_3 , podem ser melhoradas fazendo a síntese deste tipo de HDL em meio reacional contendo polímeros orgânicos. Levando-se em conta que algumas das aplicações de HDL dependem diretamente dessas propriedades, o procedimento de preparação apresentado nesse trabalho poderá ser utilizado para preparar HDL utilizados em aplicações como adsorventes e como catalisadores.

Em relação à preparação de HDL intercalados com macromoléculas de dendrímeros, os resultados mostraram bastante promissores. Tendo em vista as propriedades específicas de dendrímeros, combinadas com as propriedades de HDL, os materiais híbridos formados por ambos os materiais são candidatos a aplicações catalíticas.

VII- Referências Bibliográficas

1. de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. P., *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, Ocelli, M. L., Robson, H. E., Eds., Van Nostrand Reinhold: New York, Eds.; 1992.
2. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A., *Catalysis Today*, 1991, 11, 173-301.
3. Manasse, E. *Atti Soc Toscana Sc Nat. , Proc. Verb.*, 1915, 24, 92.
4. Aminoff, G.; Broomè, B. *Kungl. Sven. Vetensk. Handl.*, 1930, 3, 23.
5. Frondel, C. *American Mineralogist* 1941, 26, 295.
6. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta*, 1942, 25, 131.
7. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta*, 1942, 25, 555.
8. Allmann, R., *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1968, B 24, 972.
9. Taylor, H. F. W. *Mineralogical Magazine*, 1969, 37, 338-&.
10. Allmann, R. *Chimia*, 1970, 24, 99.
11. Renaudin, G.; Rapin, J. P.; Humbert, B.; Francois, M., *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, 307-314.
12. West, A. R. *Solide State Chemistry and Its Applications*, Chichester, 1987.
13. Ueno, S.; Yamaguchi, K.; Yoshida, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chemical Communications*, 1998, 3, 295-296.
14. Morpurgo, S.; Lojacono, M.; Porta, P., *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 122, 324-332.
15. Brindley, G. W.; Kikkawa, S, *American Mineralogist* ,1979, 64, 836-843.
16. Pausch, I.; Lohse, H. H.; Schurmann, K.; Allmann, R., *Clays and Clay Minerals*, 1986, 34, 507-510.
17. Schaper, H.; Bergslot, J. J.; Stork, W. H. J., 1 *Applied Catalysis*, 989, 54, 79-90.
18. López-Salinas, E.; García-Sánchez, M.; Ramón-García, M. L.; Schifter, I., *Journal of Porous Materials*, 1996, 3, 169.
19. Aloisi, G. G.; Costantino, U.; Elisei, F.; Latterini, L.; Natali, C.; Nocchetti, M., *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12, 3316-3323.
20. Kooli, F.; Kosuge, K.; Hibino, T.; Tsunashima, A., *Journal of Materials Science*, 1993, 28, 2769-2773.
21. Morpurgo, S.; Lojacono, M.; Porta, P., *Journal of Materials Chemistry*, 1994, 4, 197-204.
22. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B., *Chemical Communications*, 1999, 2, 155-156.
23. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B., 2000, 10, 1337-1343.
24. Kooli, F.; Chisem, I. C.; Vucelic, M.; Jones, W., *Chemistry of Materials*, 1996, 8, 1969-1977.

25. Newman, S. P.; Jones, W. *New Journal of Chemistry*, 1998, 22, 105-115.
26. Mascolo, G.; Marino, O., *Mineralogical Magazine* 1980, 43, 619-621.
27. Reichle, W. T., *Solid State Ionics*, 1986, 22, 135-141.
28. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S., *Journal of Catalysis*, 1986, 101, 352-359.
29. Yang, W. S.; Kim, Y.; Liu, P. K. T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T., *Chemical Engineering Science*, 2002, 57, 2945-2953.
30. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Tronto, J.; Valim, J. B., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 248, 429-442.
31. Reichle, W. T., *Journal of Catalysis*, 1985, 94, 547-557.
32. Brindley, G. W.; Kikkawa, S., *Clays and Clay Minerals*, 1980, 28, 87-91.
33. Prevot, V.; Forano, C.; Besse, J. P., *Inorganic Chemistry*, 1998, 37, 4293-4301.
34. Li, B. G.; Hu, Y.; Zhang, R.; Chen, Z. Y.; Fan, W. C., *Materials Research Bulletin*, 2003, 38, 1567-1572.
35. Liu, J.; Chen, G. M.; Yang, J. P., *Polymer*, 2008, 49 (18), 3923-3927.
36. Hourri, B.; Legrouri, A.; Barroug, A.; Forano, C.; Besse, J. P., *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1999, 96, 455-463.
37. Tsuji, M.; MAO, G.; Tamaura, Y., *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40, 742-743.
38. Geraud, E.; Prevot, V.; Leroux, F., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67, 903-908.
39. Geraud, E.; Prevot, V.; Ghanbaja, J.; Leroux, F., *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 238-240.
40. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F., *Langmuir*, 1996, 12, 189-192.
41. Wang, J. A.; Morales, A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Gomez, R., *Chemistry of Materials*, 1999, 11, 308-313.
42. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2000, 11, 64-70.
43. Albiston, L.; Franklin, K. R.; Lee, E.; Smeulders, J. B. A. F., *Journal of Materials Chemistry*, 1996, 6, 871-877.
44. 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, 2949-2955.
45. Feng, T.; Li, D. Q.; Evans, D. G.; Duan, X., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18, 1156-1160.
46. Zhao, Y.; Jiao, Q. Z.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 17 (6), 830-834.

47. Indira, L.; Kamath, P. V., *Journal of Materials Chemistry*, 1994, 4, 1487-1490.
48. Indira, L.; Dixit, M.; Kamata, P. V., *Journal of Power Sources*, 1994, 52, 93-97.
49. Dixit, M.; Kamath, P. V., *Journal of Power Sources*, 1995, 56, 97-100.
50. Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1993, 355, 235-251.
51. Mousty, C.; Therias, S.; Forano, C.; Besse, J. P., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 374, 63-69.
52. Therias, S.; Mousty, C.; Forano, C.; Besse, J. P., *Langmuir*, 1996, 12, 4914-4920.
53. Sugimoto, A.; Ishida, S.; Hanawa, K., *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146, 1251-1255.
54. Qiu, J. B.; Villemure, G., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 428, 165-172.
55. Lal, M.; Howe, A. T., *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, 39, 377-386.
56. Carlino, S., *Chemistry in Britain*, 1997, 33, 59-62.
57. Nishimura, T.; Kakiuchi, N.; Inoue, M.; Uemura, S., *Chemical Communications*, 2000, 14, 1245-1246.
58. Medina, F.; Dutartre, R.; Tichit, D.; Coq, B.; Dung, N. T.; Salagre, P.; Sueiras, J. E., *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 1997, 119, 201-212.
59. Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F., *Chemical Communications*, 1998, 10, 1091-1092.
60. Guida, A.; Lhouty, M. H.; Tichit, D.; Figueras, F.; Geneste, P., *Applied Catalysis A-General*, 1997, 164, 251-264.
61. Auer, S. M.; Grunwaldt, J. D.; Koppel, R. A.; Baiker, A., *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 1999, 139, 305-313.
62. Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F., *Tetrahedron Letters*, 1998, 39, 2573-2574.
63. Chen, Y. Z.; Hwang, C. M.; Liaw, C. W., *Applied Catalysis A-General*, 1998, 169, 207-214.
64. Shumaker, J. L.; Crofcheck, C.; Tackett, S. A.; Santillan-Jimenez, E.; Morgan, T.; Ji, Y.; Crocker, M.; Toops, T. J., *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008, 82, 120-130.
65. Shumaker, J. L.; Crofcheck, C.; Tackett, S. A.; Santillan-Jimenez, E.; Crocker, M., *Catalysis Letters*, 2007, 115, 56-61.
66. Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J., *Inorganic Chemistry*, 1995, 34, 883-892.
67. Abello, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Perez-Ramirez, J.; Groen, J. C.; Sueiras, J. E.; Salagre, P.; Cesteros, Y., *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11, 728-739.

68. Therias, S.; Lacroix, B.; Schollhorn, B.; Mousty, C.; Palvadeau, P., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 454, 91-97.
69. Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K. G.; Dutta, D. K., *Applied Clay Science*, 1998, 13, 21-34.
70. Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J., *Applied Clay Science*, 1995, 10, 131-145.
71. Villa, M. V.; Sanchez-Martin, M. J.; Sanchez-Camazano, M., *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 1999, 34, 509-525.
72. Cardoso, L. P.; Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Valim, J. B., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2003, 390, 49-56.
73. Cardoso, L. P.; Valim, J. B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65, 481-485.
74. Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J. B., *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 211, 103-114.
75. Schouten, N.; van der Ham, L. G. J.; Euverink, G. J. W.; de Haan, A. B., *Water Research*, 2007, 41, 4233-4241.
76. Mones, J.; Carrio, I.; Sainz, S.; Berna, L.; Clave, P.; Liskay, M.; Roca, M.; Vilardell, F., *European Journal of Nuclear Medicine*, 1995, 22, 1123-1128.
77. 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, 998-1004.
78. Ulibarri, M. A.; Hernandez, M. J.; Cornejo, J.; Serna, C. J., *Materials Chemistry and Physics*, 1986, 14, 569-579.
79. Kokot, Z.; Burda, K., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1998, 18, 871-875.
80. Tarnawski, A.; Pai, R.; Itani, R.; Wyle, F. A., *Digestion*, 1999, 60, 449-455.
81. Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; De Paula, C. C.; Valim, J. B., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2001, 356, 227-237.
82. Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Park, J. S.; Jeong, Y. J., *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 1671-1674.
83. Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Park, J. S.; Jeong, Y. J.; Portier, J., *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121, 1399-1400.
84. Choy, J. H.; Oh, J. M.; Park, M.; Sohn, K. M.; Kim, J. W., *Advanced Materials*, 2004, 16, 1181.

85. Choy, J. H.; Park, J. S.; Kwak, S. Y.; Jeong, Y. J.; Han, Y. S., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000, 341, 1229-1233.
86. Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L., *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 220, 23-32.
87. Tronto, J.; Cardoso, L. P.; Valim, J. B.; Marchetti, J. M.; Bentley, M. V. B., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2003, 390, 79-89.
88. 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, 475-480.
89. Reichle, W. T., *Chemtech*, 1986, 16, 58-63.
90. Taylor, R. M., *Clay Minerals*, 1984, 19, 591-603.
91. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B., *Quimica Nova*, 1998, 21, 300-311.
92. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2000, 11, 64-70.
93. Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C., *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1977, 16, 265-266.
94. de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1991, 202, 127.
95. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31, 305-311.
96. Bish, D. L.; Brindley, G. W., *American Mineralogist*, 1977, 62, 458-464.
97. Drezdson, M. A., *Inorganic Chemistry*, 1988, 27, 4628-4632.
98. Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; deRoy, A.; Besse, J. P., *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45, 92-98.
99. Vaccari, A., *Catalysis Today*, 1998, 41, 53-71.
100. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, 1980, 28, 50-56.
101. Hickey, L.; Klopogge, J. T.; Frost, R. L., *Journal of Materials Science*, 2000, 35, 4347-4355.
102. Khan, A. I.; O'Hare, D., *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12, 3191-3198.
103. Williams, G. R.; O'Hare, D., *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, 3065-3074.
104. Zhang, F. Z.; Xiang, X.; Li, F.; Duan, X., *Catalysis Surveys from Asia*, 2008, 12, 253-265.
105. Sileo, E. E.; Jobbagy, M.; Paiva-Santos, C. O.; Regazzoni, A. E., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 10137-10141.
106. Rao, M. M.; Reddy, B. R.; Jayalakshmi, M.; Jaya, V. S.; Sridhar, B., *Materials Research Bulletin*, 2005, 40, 347-359.
107. Iyi, N.; Matsumoto, T.; Kaneko, Y.; Kitamura, K., *Chemistry Letters*, 2004, 33, 1122-1123.

108. Han, Y. F.; Liu, Z. H.; Yang, Z. P.; Wang, Z. L.; Tang, X. H.; Wang, T.; Fan, L. H.; Ooi, K., *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 360-363.
109. Lei, X. D.; Yang, L.; Zhang, F. Z.; Duan, X., *Chemical Engineering Science*, 2006, 61, 2730-2735.
110. Malherbe, F.; Forano, C.; Besse, J. P., *Microporous Materials*, 1997, 10, 67-84.
111. Benito, P.; Labajos, F. M.; Rocha, J.; Rives, V., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 94, 148-158.
112. Bergada, O.; Vicente, I.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Medina, F.; Sueiras, J. E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 101, 363-373.
113. Y.Y.Cheng; T.W.Xu, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2005, 40, 1188.
114. Man, N.; Cheng, Y. Y.; Xu, T. W.; Ding, Y.; Wang, X. M.; Li, Z. W.; Chen, Z. C.; Huang, G. Y.; Shi, Y. Y.; Longping, W., *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2006, 41, 670-674.
115. Weizhong, Y.; Jinying, Y.; Sixun, Z.; Xiaoyin, H., *Polymer*, 2007, 48, 2585-2594.
116. Lihuan, X.; Yihua, Z.; Longhua, T.; Xiaoling, Y.; Chunzhong, L., *Electroanalysis*, 2007, 19, 717-722.
117. Aixue, L.; Fan, Y.; Xiurong, Y., *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 22, 1716-1722.
118. Lafaye, G.; Siani, A.; Marecot, P.; Amiridis, M. D.; Williams, C. T., *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 7725-7731.
119. Hendricks, T. R.; Dams, E. E.; Wensing, S. T.; Lee, I., *Langmuir*, 2007, 23, 7404-7410.
120. Korkosz, R. J.; Gilbertson, J. D.; Prasifka, K. S.; Chandler, B. D., *Catalysis Today*, 2007, 122, 370-377.
121. Zunli, M.; Guiping, N.; Hong, C.; Yingbing, W., *Materials Letters*, 2008, (62), 1743.
122. Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosin, M. C.; Cornejo, J., *Applied Clay Science*, 2001, 18, 17-27.
123. bin Hussein, M. Z.; Zainal, Z.; Yaziz, I.; Beng, T. C., *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2001, 36, 565-573.
124. dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Tronto, J.; Valim, J. B., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65, 487-492.
125. Klumpp, E.; Contreras-Ortega, C.; Klahre, P.; Tino, F. J.; Yapar, S.; Portillo, C.; Stegen, S.; Queirolo, F.; Schwuger, M. J., *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 230, 111-116.
126. Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E., *Journal American chemical Society*, 1938, 60, 309.
127. Miyata, S., *Clays and Clay Minerals*, 1975, 23, 369-&.

128. Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L.; Gomes, G. D.; Valim, J. B., *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 154, 399-410.
129. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E., *Journal American chemical Society*, 1940, 62, 1723-1732.
130. Costa, A. S.; Imae, T.; Takagi, K.; Kikuta, K., *Surface and Colloid Science*, 2004, 128, 113-119.

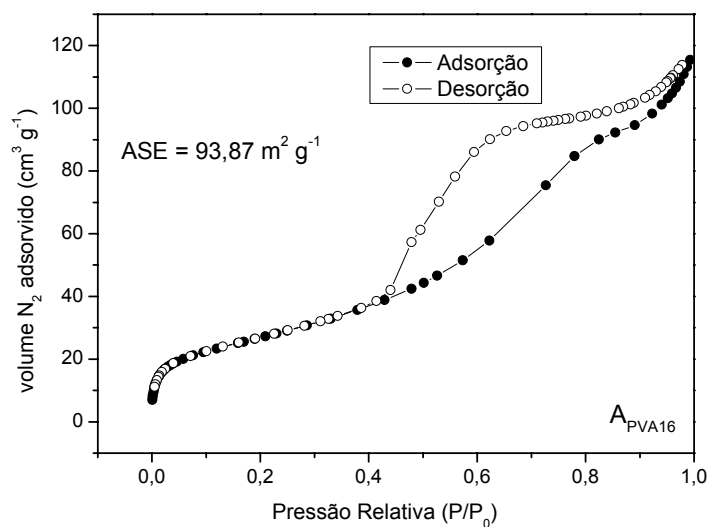
Apêndice A – Reagentes

Reagentes	Fórmula molecular	Marca	Pureza (%)
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën	> 98
Nitrato de Magnésio Hexahidratado	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt	> 99
Cloreto de Alumínio Hexahidratado	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros	> 98
Cloreto de Magnésio Hexahidratado	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros	> 99
Cloreto de Zinco	$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Acros	> 98
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinckrodt	> 98
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Mallinckrodt	> 99
Dodecilsulfato de Sódio	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	Aldrich	98
Ácido Clorídrico	HCl	Carlo Erba	37
Álcool Etilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Mallinckrodt	> 99
Ácido Nítrico	HNO_3	Carlo Erba	65
Ar Sintético	80% N_2 + 20% O_2	White-Martins	> 99
Polietileno glicol	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Acros	> 99
Álcool polivinílico 16000	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	Acros	> 98
Álcool polivinílico 50000	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	Acros	> 98
Álcool polivinílico 95000	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	Acros	> 98
Dimeticona PEG-7 Sulfato	—	Noveon	> 99
Dimeticona PEG-8 Fosfato	—	Noveon	> 99
λ -Carragenana	—	Acros	—
Dendrímero PAMAM G -0,5*	$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa})_2]_2$	Aldrich	> 99
Dendrímero PAMAM G +0,5**	$[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2](\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COONa})_8$	Aldrich	> 99

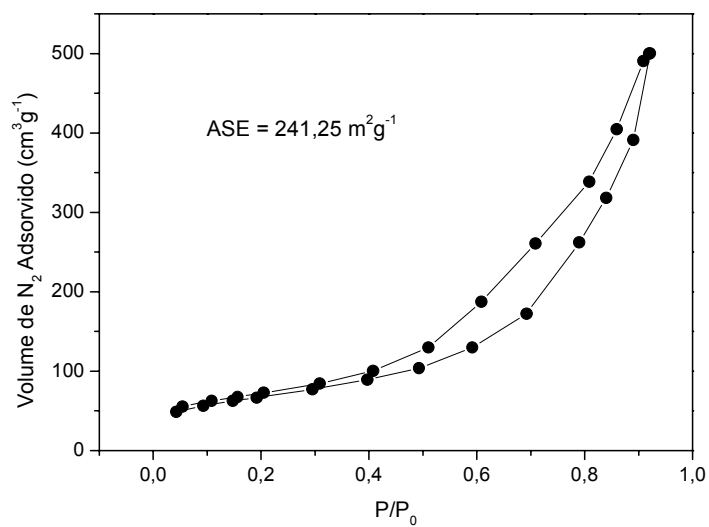
*Material sólido

** Material solubilizado em etanol 20% em massa

Apêndice B- Isotermas de BET obtidas para HDL de MgAl-CO₃ preparado em meio contendo polímero, sem tratamento hidrotérmico.



Isoterma de BET para o HDL preparado em meio contendo polímero PVA 16000 g mol⁻¹.



Isoterma de BET para o HDL preparado em meio contendo polímero PVA 50000 g mol⁻¹.

Apêndice C

CURRICULUM VITAE

Março, 2009

1. Dados Pessoais

Nome Márcio José dos Reis
Filiação Claudimiro José dos Reis e Clarinda Rosa Muniz Reis
Nascimento 11/02/1974, Ipuã/SP - Brasil
Carteira de identidade 239456063 / SSP / SP / 10/02/1989
CPF 17253781830

Endereço profissional Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão

Preto, Departamento de Química.
Av. Bandeirantes 3900
Monte alegre - Ribeirão Preto
14040901, SP - Brasil
Telefone: (16) 6023000 Ramal: 3881
E-mail: mjreis@usp.br

Endereço residencial Av. do Café, 560 casa 01
Vila Tibério, Ribeirão Preto
14050220, SP - Brasil
Telefone: (16) 36351563

2. Formação acadêmica/titulação

2008 Estágio de Doutorado
Université Blaise Pascal - Laboratoire de Matériaux Inorganiques
Clermont-Ferrand - França
Supervisor : Vanessa Prévot
Bolsista do projeto CAPES/COFECUB Nº 557/07

2002 - 2004 Mestrado em Química [Rib.Preto].
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
Título: Estudo da Adsorção de Tensoativos Aniônicos Sulfonados em Hidróxidos Duplos Lamelares. Ano de obtenção: 2004.
Orientador: João Barros Valim.
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, Brasil.

1996 - 2001 Graduação em Bacharel com atribuições tecnológicas e licenciatura em Química.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
Título: Efeito da Irradiação na Atividade da Fosfatase Alcalina de Placa Óssea de Pó de Osso.
Orientador: Francisco de Assis Leone.
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, Brasil.

3. Áreas de Atuação

Físico-Química, Química do Estado Condensado.

4. Idiomas

Compreende	Inglês (Razoavelmente).
Fala	Inglês (Razoavelmente).
Lê	Inglês (Bem).
Escreve	Inglês (Razoavelmente).

Compreende	Francês (Bem).
Fala	Francês (Bem).
Lê	Francês (Bem).
Escreve	Francês (Bem).

Compreende	Espanhol (Bem).
Fala	Espanhol (pouco).
Lê	Espanhol (Bem).
Escreve	Espanhol (pouco).

5. Produção Científica

5.1. Produção Bibliográfica

5.1.1. Resumos simples em anais de eventos

1. Silvério F, dos Reis MJ, Naime Filho JF, Valim JB, Hidróxidos Duplos Lamelares como Aditivos de Silicones Aniônicos na Obtenção de Materiais híbridos, Sociedade Brasileira de Química XXXI Reunião Anual, Águas de Lindóia, Livro de Resumos, 2008.
2. dos Reis MJ, Silvério F, Valim JB, Intercalação de Dendrímero em Hidróxidos Duplos Lamelares de ZnAl, Sociedade Brasileira de Química, XXXI Reunião Anual, Águas de Lindóia, Livro de Resumos, 2008.
3. dos Reis MJ, Prévot V, Leroux F, Valim JB, Intercalation of PAMAM Dendrimer in ZnAl-LDH, VII Encontro da SBPMat, Guarujá, Livro de Resumos, 2008.
4. Naime Filho JF, Silvério F, dos Reis MJ, Valim JB, Adsorption of Cholic Acid on Layered Double Hydroxides: Effects of Temperature, Ionic Strength and pH, VI Encontro da SBPMat, Natal, Livro de Resumos, 2007.
5. dos Reis MJ, Silvério F, Tronto J, Valim JB, Dendrimer Intercalation in Layered Double Hydroxide, VI Encontro da SBPMat, Natal, Livro de Resumos, 2007.
6. Silvério F, dos Reis MJ, Naime Filho JF, Tronto J, Valim JB, Silicone-Layered Double Hydroxide Composites: Enhancement of Thermal stability, VI Encontro da SBPMat, Natal, Livro de Resumos, 2007.
7. Silvério F, dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Adsorption of Phenylalanine on Layered Double Hydroxides: Effects of Temperature and Ionic Strength, V Encontro da SBPMat, Florianópolis, Livro de Resumos, 2006.
8. Silvério F, dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Sorption of amino acids in layered double hydroxides: regeneration starting from a calcined precursor, 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, Livro de Resumos, 2005.
9. dos Reis MJ, Silvério F, Tronto J, Valim JB, Adsorção de Alquilbenzenosulfonatos em MgAl-CO₃-HDL: Efeitos do Tamanho da Cadeia Carbônica e da Massa de HDL/Volume de Solução, XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, Livro de Resumos, 2004.

10. dos Reis MJ, Silvério F, Tronto J, Valim JB, Adsorção de Octibenzenosulfonato de sódio em HDL de Mg-Al-CO₃: Efeito da Temperatura, do pH e da Força Iônica do Meio, XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, Livro de Resumos, 2004.
11. Silvério F, dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Sorção de Aminoácidos em Hidróxidos duplos Lamelares: Regeneração a Partir de um Precursor Calcinado, XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, Livro de Resumos, 2004.
12. dos Reis MJ, Silvério F, Tronto J, Valim JB, Effects of pH, temperature and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides, 12th International Symposium on Intercalation compounds, Poznan, Livro de Resumos, 2003.
13. Tronto J, dos Reis MJ, Silvério F, Valim JB, In vitro release of citrate anions intercalated in magnesium aluminium layered double hydroxides, 12th International Symposium on Intercalation compounds, Poznan, Livros de Resumos, 2003.
14. dos Reis MJ, Peverari C, Cardoso LP, Valim JB, Efeito do pH e da força iônica na adsorção de ânions dodecilbenzenosulfonato em HDLs do sistema Mg-Al-CO₃, XXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Livro de Resumos, 2002.
15. dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Estudo da Intercalação e Liberação in vitro de Ânions Salicilato Intercalados em HDL de Magnésio e Alumínio, XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química, Araraquara, XXXI Semana da Química, 2001, v.1, p.185.
16. dos Reis MJ, Caldeira AF, Leone FA, Effects of Irradiation on Apyrase Activity of Alkaline Phosphatase Depleted Membranas of Rates Osseous, XXIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular, Caxambu, 2000.
17. dos Reis MJ, Zannato R, Leone FA, Effect of Aging on ATPase of Alkaline Phosphatase from Rate Osseous Plate, XXVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular, Caxambu, 1999.

5.1.2 Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. Silvério F, dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Adsorption of Sodium Octylbenzenesulfonate on Layered Double Hydroxide of Mg-Al-CO₃: Effect of pH, Temperature, and Ionic Strength, 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Zakopane, 2006.
2. Silvério F, dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Removal of Aliphatics Amino Acids by Hybrid Organic-Inorganic Layered Compounds, 6th International Symposium Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, Zakopane, 2006.

5.2 Artigos completos publicados em periódicos

1. Naime Filho JF, Silvério F, dos Reis MJ, Valim JB, Adsorption of cholate anions on layered double hydroxides: effects of temperature, ionic strength and pH, Journal of Materials Science, v.43, p.6986 - 6991, 2008.
2. Silvério F, dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Adsorption of phenylalanine on layered double hydroxides: effect of temperature and ionic strength, Journal of Materials Science, v.43, p.434 - 439, 2008.
3. Silvério F, dos Reis MJ, Tronto J, Valim JB, Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic-inorganic, Applied Surface Science, v.253, p.5756 - 5761, 2007.
4. Tronto J, dos Reis MJ, Silvério F, Balbo VR, Marchetti JM, Valim JB, In vitro release of citrate anions intercalated in magnesium aluminium layered double hydroxides, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.65, p.475 - 480, 2004.

5. dos Reis MJ, Silvério F, Tronto J, Valim JB, Study of pH, Temperature and Ionic Strength Effects in the Adsorption of Dodecylbenzenesulfonate Anions into Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.65, p.487 - 492, 2004.

6. Participação Em Eventos

1. VII Encontro da SBPMat, 2008. (Congresso)
Intercalation of PAMAM Dendrimer in ZnAl-LDH.
2. VI Encontro SBPMat, 2007. (Simpósio)
Dendrimer Intercalation in Layered Double Hydroxide.
3. XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004. (Congresso)
Adsorção de Alquilbenzenosulfonatos em Mg-Al-CO₃-HDL: Efeitos do Tamanho da Cadeia Carbônica e da Massa de HDL/Volume de Solução.
4. XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004. (Congresso)
Adsorção de Octibenzenosulfonato de Sódio em HDL de Mg-Al-CO₃: Efeito da Temperatura, do pH e da Força Iônica do Meio.
5. XXVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004. (Congresso)
Sorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: Regeneração a Partir de um Precursor Calcinado.
6. XXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002. (Congresso)
Efeito do pH e da força iônica na adsorção de ânions dodecilbenzenosulfonato em HDLs do sistema Mg-Al-CO₃.
7. XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química, 2001. (Congresso)
Estudo da Intercalação e Liberação in vitro de Ânions Salicilato Intercalados em HDL de Magnésio e Alumínio.
8. XXVIII Reunião Anual -SBBQ, 1999. (Congresso)
Effect of Aging on ATPase of Alkaline Phosphatase from Rat Osseous Plate.

7. Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos.....	5
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	19
Congressos.....	7
Simpósio.....	1

Apêndice D - Artigos

1. dos Reis, M.J.; Prevot, V; Leroux, F.; Silvério, F.; Valim, J.B. *Journal of Porous Materials* (trabalho submetido, aguardando avaliação)
2. dos Reis, M.J.; F.; Silvério, F.; Tronto, J.; Valim, J.B. *Applied Clay Science* (trabalho submetido, aguardando avaliação)
3. Silverio, F.; dos Reis, M.J.; Tronto, J.; Valim, J.B. *Colloids Surf., A* - (trabalho submetido, aguardando avaliação)
4. Naime Filho, J.F.; Silverio, F.; dos Reis, M. J.; Valim, J.B. *J.Mat. Sci.* **2008**, 43, 6986.
5. Silverio, F.; dos Reis, M.J.; Tronto, J.; Valim, J.B. *J. Mat. Sci.* **2008**, 43, 434.
6. Silverio, F.; dos Reis, M.J.; Tronto, J.; Valim, J.B. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 5756.
7. Tronto, J.; dos Reis, M.J.; Silverio, F.; Balbo, V.R.; Marchetti, J.M.; Valim, J.B. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 475.
8. dos Reis, M.J.; Silverio, F.; Tronto, J.; Valim, J.B. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 487.

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](#)