

JOSÉ LUIS GUIMARÃES

# **FUNCIONALIZAÇÃO E INTERCALAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM COMPOSTOS LAMELARES**

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia - Área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2002



## RELATÓRIO DE DEFESA DE MESTRADO


Aos vinte e sete dias do mês de junho de 2002, no auditório do CESEC no Centro Politécnico-UFPR, foi instalada pelo Prof. David Alexander Mitchell, coordenador do PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a Trigesima Primeira Dissertação de Mestrado área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes.


A Banca Examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos Professores doutores Fergus Gessner (USP), Miguel Abatte (UFPR) e Fernando Wypych (UFPR).

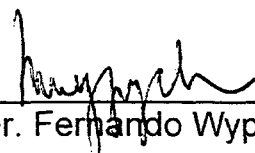
Às 14:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o(a) candidato(a) JOSÉ LUIS GUIMARÃES a fazer a apresentação de sua dissertação de mestrado intitulada “FUNCIONALIZAÇÃO E INTERCALAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM COMPOSTOS LAMELARES”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca atribuiu as seguintes notas: Prof.Dr. Fergus Gessner, Nota: A, Prof.Dr. Miguel Abatte, Nota: A, Prof. Dr. Fernando Wypych, Nota: A. A média A obtida, resulta na Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 27 de junho de 2002.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fergus Gessner

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Miguel Abatte

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fernando Wypych

**DEUS**, reserva para cada um de nós passagens individuais, por vezes apenas com o bilhete de ida, por vezes com destinos ignorados, para outros tantos reserva a ignorância própria de cada ser.

Cabe a cada qual pegar o seu bilhete, verificar o seu destino na relação de inscritos e transformá-lo no próprio objetivo (de vida se assim desejar ou de hipocrisia).

Me senti desmotivado, descobri que o que sempre nos persegue é nossa própria sombra, mas também fui agraciado pelo mesmo **DEUS** por ter colocado na poltrona ao lado as pessoas certas ao longo dessa caminhada.

*Dedico este trabalho a três pessoas que foram de fundamental importância na minha vida: Aos meus pais, que me deram tanto, e que receberam tão pouco, e, que sempre e incansavelmente me mostraram os “valores corretos” da vida, dando-me uma formação religiosa e moral, pautada na dignidade e respeito; e a minha irmã Maria Elizabeth (a Beth), que sempre me ajudou, sem a cobrança de retribuição. Sua bondade e seus sacrifícios em ajudar aos irmãos mais novos foram e continuam a ser um marco nesta sua vida transitória.*

*A Cidinha e a Tatiane pela paciência.*

## **AGRADECIMENTOS**

A minha esposa Maria Aparecida, que sempre me apoiou, e fez com que não desistisse da conclusão das árduas etapas da minha vida. Primeiro no curso de graduação e mestrado, ajudando nas horas de aperto, ouvindo os desabafos e auxiliando na compreensão de um pouco da química; segundo na vida cotidiana pela compreensão e tolerância, entendendo os momentos de realização profissional e de satisfação pessoal, embora tardiamente.

A Tatiane, que vê em mim o seu Paizão, cheio de qualidades e sem defeitos. Orgulhosa por tudo que posso oferecer. É, e sempre será a razão de nossas vidas (minha e de minha esposa).

A minha irmã Luciana Maria (Lu) que se dispôs com paciência peculiar à leitura do trabalho, pela ajuda e pelas valiosas sugestões.

A escola pública, e, em particular aos professores das escolas por onde passei: Grupo Escolar Eugênio Franco; Escola Estadual Profa. Elydia Benetti e Escola Estadual de 1º e 2º Graus Jesuíno de Arruda, que por vezes abdicaram dos seus interesses pessoais, pelo idealismo e pela competência que sempre demonstraram pelo ensino público e por ter possibilitado o meu acesso ao conhecimento da escrita e da leitura sem o qual não teria chegado a este momento.

Aos meus irmãos postiços, de fé, amigos das horas incertas, Armando Paulo e José Luis Toniolo pela admiração e carinho. Por terem me suportado durante um bom tempo da vida, nos momentos de mau humor, pelas discussões importantes quando da minha formação, pelas horas de bate-papo no “banco da larga”, e pelo apoio nas horas difíceis. Pelos entre-meios e por realmente serem meus verdadeiros irmãos e amigos.

Aos mestres José Luis Fabri de Franco, Cecília Carvalho Silva e Ana Maria, pela amizade que tiveram quando da minha passagem pelo grupo escolar, cursos ginásial e colegial e também aos mestres Antonio Carlos Rosalini e Jovino Araujo de Souza, quando da minha breve passagem pelo curso técnico. Sempre me incentivando e contribuindo na minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. José Galizia Tundisi, o grande responsável pelo meu ingresso profissional na área da química. Foi a pessoa que acreditou no meu trabalho, na minha competência desde o momento que nos conhecemos, incansável em dar seu incentivo.

Aos “manos” Prof. Dr. Mozeto, Prof. Dr. Joaquim (Peponi), Alex, Anchieta e as “minas” Simone, Rosana, Profa. Beth, pelos momentos de descontração no Laboratório de Geoquímica Ambiental.

Ao amigo, irmão, confidente Prof. Dr. Pedro Berci Filho, que sempre teve tempo para me ouvir, e sempre colocou seus conhecimentos a meu serviço.

Ao Prof. Dr. Fergus Gessner, porque oportunizou o meu crescimento na área da química, pela confiança e respeito quando da minha passagem pelo departamento de química da USP, pelo convite de trabalho como técnico do laboratório de fotoquímica.

Ao amigo e colega Fergus Gessner, por quem tenho maior respeito e admiração; pela honestidade e exemplo de profissional. Sua generosidade e atitude sempre contribuiu no meu aprendizado e crescimento pessoal. Otimista sempre me incentivou conhecendo as minhas limitações, fazendo com que lutasse pelo meu sonho, pelas críticas e sugestões construtivas, por ser o amigo que é. Enfim por ter aceito participar da banca examinadora do mestrado e contribuído para a melhora do meu trabalho.

As amigas e colegas de trabalho, Angela, Marilsa, Nega, Rosana (em memória), Rose, Vania, que sempre dedicaram palavras de apoio, incentivando aos novos

desafios, auxiliando nas tarefas diárias, pela amizade e companheirismo que demonstraram nas atividades extra-trabalho. Pelos momentos de descontração.

Aos colegas de graduação, em especial ao José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski (Zé) que sem sombra de dúvidas foi um amigo das horas incertas, nos momentos de desabafo, nas horas de descontração, das gargalhadas, etc...; também aos colegas Helder, Marcus (Kiko), Márcia, Douglas (Chibrão), que sempre estiveram mais próximos, colaborando nos grupos de estudos, que foram o “muro das lamentações”, me ouvindo nas reclamações por vezes infundadas, pela mania de perseguição, etc.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych (PAPI científico), que ofereceu a oportunidade de trabalho, que batalhou no Departamento de Química para a minha liberação para o estágio na SIX-PETROBRAS, por acreditar no meu desempenho e pela confiança depositada.

Aos Profs. Dr. Wido Herwig Schreiner, Dr. Ney Pereira Mattoso Filho (também pelas análises de microscopia de transmissão), Dr. Maurício Pereira Cantão, que me incentivaram mesmo conhecendo as minhas limitações. Pelo apoio, paciência e por me aceitarem na convivência diária.

Aos Profs. Dr. Álvaro Luiz Mathias e Dante Homero Mosca Junior, por terem aceito o convite de participarem da banca de avaliação na minha qualificação, por terem dado uma enorme contribuição no trabalho escrito, pelas dicas, amizade e incentivo.

A pessoa do Álvaro Luiz Mathias (baixinho), pela amizade que demonstrou por “nós” (minha família) desde a nossa chegada à UFPR e que se perdura, pelas horas de conversa sobre tudo e todos, pela sua dedicação e colaboração.



Ao Prof. Dr. Miguel Abbate pela amizade e pela grande ajuda na utilização de alguns softwares, pelo incentivo e paciência em me aturar e por ter aceito o convite em participar da banca de avaliação de mestrado. Por ter colaborado com suas opiniões sempre otimistas, pelos ensinamentos na vida prática.

Ao meu “grrrraaannnde” amigo Junny Nunes Marques pelo companheirismo não só de trabalho, mas da vida. Seu exemplo contagia a todos que o conhecem, pelo otimismo e disponibilidade, pelo grande homem que é. Pela fé que professa. Por tudo que faz pelos colegas de Departamento.

A técnica de Laboratório Selma Valquiria, por ter me substituído no Laboratório de Química Orgânica I – no Departamento de Química da UFPR, pelo período que estive na SIX-PETROBRAS fazendo estágio.

Ao colega de graduação e técnico do LACTEC Eliseu Esmanhoto pela colaboração e dedicação com que sempre me recebeu quando das solicitações de análises nos laboratórios do LACTEC.

Ao Químico Sr. Osnilo Kosel pelas inúmeras análises de absorção atômica feitas no LACTEC.

Aos colegas Rafael Marangoni e Marcos Roberto Ribas, pela ajuda na confecção dos desenhos, das simulações das moléculas através de cálculos quânticos e da apresentação; e ao colega Cássio Morilla dos Santos, pela colaboração no “Layout” das figuras do trabalho.

Aos Profs. Drs. Irineu Mazzaro e César Cusatis (DF-UFPR), por ter disponibilizado a estrutura do Laboratório de Óptica e Raios-X, permitindo o livre acesso aos equipamentos; sem os quais este trabalho não se realizaria.

Ao Físico Elias C. Mattar Sobrinho, pelo auxílio e dedicação, por todo o tempo que dispensou às amostras enviadas por nós ao LAORX.

Aos que se sentem meus inimigos diretos e indiretos, e aos “colegas de trabalho” que por vezes tentaram me abater pela falta de incentivo, utilizando de artifícios que dispunham para atrapalhar o meu sucesso. Pela inveja e/ou incompetência que despertaram em mim a vontade de prosseguir nos estudos e crescer com mais entusiasmo e dedicação.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, quer incentivando, quer criticando positivamente na busca do conhecimento.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xv</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>xvii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xviii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xix</b>
<b>1 - GENERALIDADES E MOTIVAÇÕES .....</b>	<b>01</b>
<b>2 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>03</b>
2.1 - Compostos lamelares .....	03
2.2 - Argilas e argilominerais .....	04
2.3 - Família dos filossilicatos .....	07
2.4 - Cristalografia da caulinita .....	11
2.5 - Avanços no processo de intercalação .....	12
2.5.1 - Intercalação em caulinitas .....	13
2.5.2 - Intercalação em hidróxidos duplos lamelares .....	16
2.6 - Métodos usuais de caracterização .....	19
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
3.1 - Derivados funcionalizados e intercalados da caulinita .....	23
3.1.1 - Caulinita com ácido fenilfosfônico .....	23
3.1.2 - Caulinita com ácido carboxietilfosfônico .....	24
3.1.3 - Caulinita com Fosfato monobásico de amônio .....	25
3.1.4 - Caulinita com ácido vinilfosfônico .....	25
3.2 - Caulinita funcionalizada com hexilamina .....	26
3.3 - Preparo do HDL .....	27
3.3.1 - HDL com etilenoglicol .....	27
3.3.2 - HDL com 1,6-hexanodiol .....	28
3.4 - Equipamentos .....	28
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
4.1 - Caulinita com ácido fenilfosfônico .....	32
4.2 - Caulinita com ácido carboxietilfosfônico .....	47
4.3 - Caulinita com fosfato monobásico de amônio .....	49

4.4 - Caulinita com ácido vinilfosfônico .....	51
4.5 - Caulinita funcionalizada com hexilamina .....	53
4.6 - HDL .....	60
4.7 - HDL com etilenoglicol .....	61
4.8 - HDL com 1,6-hexanodiol .....	70
<b>5 - CONCLUSÕES</b> .....	<b>72</b>
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>74</b>
<b>ANEXOS</b> Artigos publicados referentes aos trabalhos da dissertação .....	<b>80</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Representação esquemática de (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas .....	8
Figura 2.2 - Representação esquemática da folha tetraédrica da brucita .....	8
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura da caulinita e a disposição dos átomos de oxigênio e do grupamento hidroxila .....	11
Figura 2.4 - Esquema mostrando a distância interplanar basal da caulinita .....	12
Figura 2.5 - Esquema estrutural de hidróxidos duplos lamelares (HDL's) .....	16
Figura 3.1 Representação esquemática do sistema utilizado nas sínteses .....	22
Figura 4.1 -: Difratogramas de raios-X da caulinita pura (K) e das fases K <sub>PPA1</sub> .....	33
Figura 4.2 - Difratogramas de raios-X da caulinita pura (K) e das fases K <sub>PPA2</sub> .....	34
Figura 4.3 - Difratogramas de raios-X da caulinita pura (K) e das fases K <sub>PPA3</sub> .....	35
Figura 4.4 - Gráfico da percentagem de produto obtido nos três experimentos em função do tempo de reação para as diferentes proporções de caulinita/ácido fenilfosfônico .....	38
Figura 4.5 - Medidas de TG/DSC da fase K <sub>pura</sub> e da fase K <sub>PPA3</sub> .....	40
Figura 4.6 - Medidas de FTIR da caulinita pura (K <sub>pura</sub> ), do ácido fenilfosfônico e da fase K <sub>PPA3</sub> , secas à 60 °C por 12 horas .....	42
Figura 4.7 - Micrografias de transmissão para as amostras de caulinita pura K(A) e para a caulinita organo-funcionalizada com o ácido fenilfosfônico K <sub>PPA3</sub> (B) .....	45
Figura 4.8 - Espectros de XPS da amostra de caulinita tratada com ditionito, da caulinita comercial e da fase K <sub>PPA3</sub> .....	47
Figura 4.9 - Difratogramas de raios-X da Caulinita pura (K <sub>pura</sub> ), da fase K <sub>CEPA1</sub> e da fase K <sub>CEPA2</sub> .....	48
Figura 4.10 - Difratogramas de raios-X da caulinita pura (K <sub>pura</sub> ) e das fases K <sub>PMA2</sub> .....	50
Figura 4.11 - Difratogramas de raios-X da Caulinita pura (K <sub>pura</sub> ), da fase K <sub>VPA1</sub> e da fase K <sub>VPA2</sub> .....	52

Figura 4.12 - Difractogramas de raios-X da caulinita pura ( $K_{\text{pura}}$ ), da fase $K_{\text{PPAhyd}}$ e da fase $K_{\text{PPAhex}}$ .....	54
Figura 4.13 - Medidas de TG/DSC da fase $K_{\text{PPAhex}}$ .....	56
Figura 4.14 - Medidas de FTIR da fase $K_{\text{PPA3}}$ , da fase $K_{\text{PPAhex}}$ e da hexilamina pura .....	58
Figura 4.15 - Difractogramas do HDL puro .....	61
Figura 4.16 - Difractogramas do HDL puro e da fase $\text{HDL}_{\text{EG}}$ .....	62
Figura 4.17 - Medidas de TG/DSC do $\text{HDL}_{\text{puro}}$ e da fase $\text{HDL}_{\text{EG}}$ .....	64
Figura 4.18 - Medidas de FTIR dos compostos $\text{HDL}_{\text{puro}}$ , EG puro e $\text{HDL}_{\text{EG}}$ .....	67
Figura 4.19 - Difractogramas do $\text{HDL}_{\text{puro}}$ e após a reação com o 1,6-hexanodiol ( $\text{HDL}_{\text{Diol1:3}}$ e $\text{HDL}_{\text{Diol1:5}}$ ) .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Classificação dos argilominerais .....	10
Tabela 2.2: Algumas combinações para HDLs .....	17
Tabela 3.1 - Relações das massas de caulinita, do ácido fenilfosfônico e dos volumes reacionais utilizados .....	24
Tabela 3.2 - Relações das massas de caulinita, do ácido carboxietilfosfônico e dos volumes reacionais utilizados .....	24
Tabela 3.3 - Relações das massas de caulinita, do fosfato monobásico de amônio e os volumes reacionais utilizados .....	25
Tabela 3.4 - Relações das massas de caulinita, do ácido vinilfosfônico e dos volumes reacionais utilizados .....	26
Tabela 3.5 - Relações das massas de HDL e do volume de 1,6-hexanodiol utilizados .....	28
Tabela 4.1 - Valores percentuais do produto da reação em função do tempo para três condições experimentais ( $K_{PPA}$ ) .....	36
Tabela 4.2 - Identificação das fases, espaçamentos interplanares basais $d_{00L}$ (nm) e variações dos espaçamentos interplanares $\Delta d$ .....	39
Tabela 4.3 - Valores teóricos e experimentais relacionados com a fórmula proposta do composto formado, ou seja $Al_2Si_2O_5(OH)(HO_3PPh)_3 \cdot 2H_2O$ .....	41
Tabela 4.4 - Picos observados para a fase $K_{PPA3}$ e suas respectivas interpretações .....	44
Tabela 4.5 - Percentagem do produto em função do tempo de síntese para os 2 experimentos ( $K_{CEPA}$ ) .....	49
Tabela 4.6 - Percentagem do produto em função do tempo de síntese para os 2 experimentos ( $K_{PMA}$ ) .....	51
Tabela 4.7 - Identificação das fases, espaçamentos interplanares basais $d_{00L}$ (nm) e variações dos espaçamentos interplanares $\Delta d$ .....	53
Tabela 4.8 - Valores teóricos e experimentais da análise térmica e CHN (Análise Elementar) obtidos para a fase $K_{PPAhex}$ , compatíveis com a fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)(HO_3PPh)_3 \cdot 2C_6H_{13}NH_2$ .....	57

Tabela 4.9 - Picos observados para a fase (a) fase de $K_{PPA_{hyd}}$ , (b) fase de $K_{PPA_{hex}}$ e (c) hexilamina pura e suas respectivas interpretações .....	59
Tabela 4.10 - Identificação das fases, dos espaçamentos interplanares basais $d_{001}$ (nm) e das variações dos espaçamentos interplanares $\Delta d_1$ (nm) do HDLpuro (nm) e do HDL <sub>EG</sub> em relação ao da brucita pura .....	62
Tabela 4.11 - Resultados dos teores de C,H e N obtidos por análise química elementar e dos teores de Al e Zn, obtidos por Absorção atômica (base úmida) .....	66



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	- Microscopia de força atômica
d	- Distância interplanar basal
DMSO	- Dimetilsulfóxido
DSC	- Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	- Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
HDL	- Hidróxido duplo lamelar
HDL <sub>EG</sub>	- HDL funcionalizado com etilenoglicol
HDL <sub>HEX</sub>	- HDL funcionalizado com 1,6-hexanodiol
EAA	- Espectrometria de absorção atômica
Hyd	- Hidratada
K	- Caulinita
K <sub>APM</sub>	- Caulinita funcionalizada com fosfato monobásico de amônio
K <sub>CEPA</sub>	- Caulinita funcionalizada com ácido carboxietilfosfônico
K <sub>PPA</sub>	- Caulinita funcionalizada com ácido fenilfosfônico
K <sub>PPA<sup>Hyd</sup></sub>	- Caulinita funcionalizada com ácido fenilfosfônico hidratada
K <sub>PPA<sup>Hex</sup></sub>	- Caulinita funcionalizada com ácido fenilfosfônico e intercalada com hexilamina
K <sub>VPA</sub>	- Caulinita funcionalizada com ácido vinilfosfônico
NMF	- N-metilformamida
ODL	- Óxido duplo lamelar (Oxide Double Hydroxide)
PEG	- Poli-etilenoglicol
SEM	- Microscopia de varredura eletrônica
STM	- Microscopia de varredura de tunelamento
TGA	- Análise termogravimétrica
XPS	- Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
$\Delta d$	- Expansão interplanar basal

## RESUMO

## RESUMO

Neste trabalho realizamos estudos de funcionalização e intercalação com duas matrizes hospedeiras: a caulinita e o hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio. Obtivemos pela primeira vez a funcionalização da caulinita com o íon fenilfosfonato através de um processo direto. Moléculas de água do derivado funcionalizado com o ácido fenilfosfônico ( $K_{PPA}$ ), denominado primário, foram substituídas por moléculas de hexilamina ( $K_{PPAhex}$ ). Dada à semelhança entre a estrutura da caulinita e dos hidróxidos duplos lamelares (HDL's), o etilenoglicol foi funcionalizado no HDL  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165} \cdot H_2O$  em condições de refluxo. Os resultados obtidos nas sínteses da caulinita com o ácido fenilfosfônico e do HDL com etilenoglicol, levaram a índices de funcionalização de  $98 \pm 0,5\%$  e  $95 \pm 0,5\%$  respectivamente. Este índice para o derivado  $K_{PPA}$  pode ser entendido e atribuído à presença de sílica amorfa na borda dos cristalitos, enquanto que para o derivado do HDL, ele foi o valor máximo de conversão. Os derivados funcionalizados da caulinita e do HDL foram caracterizados por difratometria de raios-X de pó (XRD), espectroscopia de absorção do infra-vermelho (FTIR), espectrofotometria de absorção atômica (EAA), análise térmica (TG-DSC simultâneos) e análise elementar (CHN). Como técnicas auxiliares de caracterização, utilizou-se a microscopia de transmissão (TEM), e a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Estes compostos poderão se apresentar como substitutos para uma enorme variedade de aplicações, tais como: eletrodos de baterias, colunas cromatográficas, materiais eletrocromáticos, catalisadores, trocadores iônicos, materiais magnéticos, sistemas sensoriais, etc.

**Palavras-chave:** Caulinita; HDL; Compostos Lamelares; Argilominerais; Química de Materiais

## ABSTRACT

In the present work we have carried out studies on the grafting and intercalation reactions with two layered host lattices, kaolinite and the Layered Double Hydroxide (LDH). We have obtained for the first time kaolinite grafted with the phenylphosphonate groups through a direct process. Water molecules of the kaolinite grafted derivative, denominated primary, were exchanged hexylamine molecules ( $K_{PPA_{hex}}$ ). Due to the similarity between the structures of both kaolinite and LDH's, ethyleneglycol was grafted to LDH  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165} \cdot H_2O$  in reflux conditions. The results obtained for kaolinite and LDH, led to reaction indexes of  $98 \pm 0,5\%$  and  $95 \pm 0,5\%$  respectively. This index for the  $K_{PPA}$  derivative can be attributed to the presence of amorphous silica at the crystal edges that hinders the grafting reaction, whereas to the LDH derivative it was the maximum conversion value. The grafted kaolinite derivatives and LDH ( $HDL_{EG}$ ) were characterised by X-ray Diffractometry (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Atomic Absorption Spectrophotometry (AA), Thermal Analysis (simultaneous Thermogravimetry - TG and Differential Scanning Calorimetry - DSC) and elemental analysis. As characterisation auxiliary techniques, Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy were used. These compounds might be presented as alternatives for an enormous variety of applications, such as: battery electrodes, chromatographic columns, electrochromic materials, catalysers, ionic exchangers, magnetic materials, sensorial systems, etc.

**Key words:** Kaolinite; Intercalation Compounds, Layered Compounds; Clay Minerals; Materials Chemistry.

## **1 - GENERALIDADES E MOTIVAÇÕES**

Desde os mais remotos tempos o homem vem se preocupando com o desenvolvimento e com o seu próprio bem-estar, ora preocupado em se proteger, ora aprimorando os seus conhecimentos e criando novas maneiras para viver melhor.

Neste trabalho, procurou-se acumular um conjunto de conhecimentos científicos fundamentais sobre as propriedades e aplicações de compostos lamelares organo-funcionalizados e/ou intercalados, com técnicas de preparação relativamente simples e baratas.

As matrizes utilizadas foram uma caulinita de origem natural e um hidróxido duplo lamelar (HDL) sintetizado segundo o procedimento utilizado por Crespo e seus colaboradores<sup>10</sup>.

Inicialmente, o nosso objetivo foi o de preparar um composto sem a etapa de pré-expansão. A síntese proposta por nós não havia sido descrita na literatura. Segundo a literatura, propunha-se o preparo de um composto dito primário com uma pré-expansão realizada com a intercalação de uma molécula de dimensões pequenas, a qual, por sua vez era trocada, variando-se a força iônica do meio ou a polaridade da molécula a ser introduzida. Moléculas pequenas como o dimetilsulfóxido (DMSO) e a n-metilformamida (NMF) intercaladas inicialmente nos compostos são posteriormente trocados por moléculas maiores<sup>31,46,47</sup>.

Utilizando este procedimento fizemos várias outras tentativas, entre elas: caulinita com o ácido carboxietilfosfônico, com o fosfato monobásico de amônio, com o ácido vinilfosfônico, com o 1,6-hexanodiol, todas sem sucesso aparente.

Como resultado positivo, obtivemos três compostos inéditos na literatura: caulinita/ácido fenilfosfônico/água ( $K_{PPA}$ )<sup>17</sup>, caulinita funcionalizada com ácido fenilfosfônico/hexilamina ( $K_{PPAhex}$ )<sup>18</sup> e o HDL de zinco e alumínio/etilenoglicol ( $HDL_{EG}$ )<sup>19</sup>.

Um composto derivado da caulinita que apresente poros uniformes e distribuídos por toda a matriz, se tornaria por exemplo, matéria prima na confecção de colunas cromatográficas, seletiva a tamanhos distintos de moléculas orgânicas, permitindo assim separações seletivas, de especial interesse à indústria farmacêutica. Outro argumento que justifica nosso estudo é a importância destes compostos com caulinita, sendo que o Brasil é atualmente o terceiro maior produtor

mundial deste mineral, com uma das maiores reservas mundiais localizada na bacia Amazônica, inclusive com alto grau de pureza e qualidade.

Outros compostos de alto potencial tecnológico seriam os HDL's, os quais podem apresentar propriedades plásticas semelhantes à dos polímeros. Devido a semelhança de propriedades e aliado ao fato de que podem ser funcionalizados com moléculas orgânicas, as duas fases poderiam ser compatibilizadas<sup>30,51</sup>. Nesse aspecto poder-se-ia prever a utilização de HDL's funcionalizados com moléculas orgânicas como cargas em polímeros com aplicações na indústria automobilísticas. As cargas minerais melhoram as propriedades mecânicas do polímero conferindo inclusive outras propriedades como: resistência a corrosão, propriedades anti-chama, etc.

## **2 - INTRODUÇÃO**

## 2.1 – OS COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares são definidos como compostos formados pela superposição de unidades chamadas lamelas sob a forma de folhas com espessuras nanométricas. As lamelas são formadas normalmente por ligações fortes, de caráter covalente.

Na maioria das vezes, as lamelas são unidas por interações fracas de natureza eletrostática, denominada de interação do tipo Van der Waals, e pontes de hidrogênio.

Os compostos lamelares são também denominados de compostos bidimensionais e apresentam muitas características específicas, como por exemplo, a de possuírem as suas superfícies como representantes de sua estrutura completa. Ao contrário deste comportamento, os materiais tridimensionais usuais, que uma vez fraturados ou clivados, tendem a ter sua superfície re-estruturada a fim de acomodar os átomos que restaram, e, desse modo, apresentam superfícies muito diferentes daquela de seu cerne<sup>37</sup>.

A grande anisotropia de clivagem dos compostos lamelares e a possibilidade de obtenção de grandes áreas com superfícies lisas, tornou-os importantes não apenas pelas aplicações na química de novos materiais e em seus estudos estruturais, mas também como alavanca para o desenvolvimento de técnicas de microscopia, tais como STM (Scanning Tunneling Microscopy), AFM (Atomic Force Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), e TEM (Transmission Electron Microscopy).

O emprego das técnicas de microscopia, associadas a dados de outras técnicas, como por exemplo, a difratometria de raios-X, a espectroscopia no infravermelho e a análise térmica (TG/DSC), permitem a elucidação da maioria dos estudos estruturais dos compostos lamelares.

Muitos são os exemplos destes compostos. Dentre eles podemos citar: *i)* os calcogenetos de metais de transição, tais como, sulfetos de molibdênio, de rênio e de tungstênio que são utilizados como catalisadores no processamento do petróleo; *ii)* os argilominerais como caulinita, montmorilonitas, bentonitas; *iii)* as zeólitas; *iv)* os óxidos de metais de transição ternários; *v)* os fosfatos e fosfonatos de metais; *vi)*



o grafite, que foi o primeiro composto lamelar a ser estudado em detalhes; e; **vii)** os hidróxidos simples e hidróxidos duplos lamelares (HDL's).

## 2.2 – ARGILAS E ARGILOMINERAIS

Os elementos de maior abundância e importância da crosta terrestre, em ordem decrescente de ocorrência percentual, são: o oxigênio-46,60%; o silício-25,72%; o alumínio-8,13%; o ferro-5,00%; o cálcio-3,63%; o sódio-2,83%; o potássio-2,59%; o magnésio-2,09%; o titânio-0,44%, e o hidrogênio-0,14%.

As associações destes elementos em proporções e morfologias distintas provocadas pelo intemperismo, ação hidrotérmica ou a decomposição como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres e eólicos, levaram a classificá-los como argilas.

Os processos hidrotérmicos levam a alterações das rochas e a formação de argilominerais pela ação de líquidos, gases e soluções aquosas superiores à temperatura ambiente.

A água superaquecida sobre pegmatitos, granitos e gnaisses leva a formação de depósitos de caulins primários (caulinita + haloisita). Os feldspatos sódico-potássicos decompõem-se por águas ácidas, formando a caulinita como argilomineral predominante em caulins primários. Em condições onde o potássio permanece retido no sistema pelo movimento restrito das águas de lixiviação à formação de mica moscovita.

A decomposição pelo intemperismo dos minerais ferromagnesianos dão origem a montmorilonitas, e os feldspatos à caulinita quando existe a possibilidade de eliminação do potássio.

Caso ocorra a facilidade de movimentação das águas e drenagem fácil, os minerais ferromagnesianos dão origem aos hidróxidos de alumínio e ferro, enquanto que os feldspatos dão origem à haloisita e ao hidróxido de alumínio. Neste processo os feldspatos cálcicos dão origem à haloisita.

De forma análoga, a grande maioria dos argilominerais foram sintetizados em laboratório com elevado sucesso, reproduzindo a rota natural de formação desses

minerais. Como exceção encontramos a haloisita, ainda não descrita nas referências consultadas.

As argilas possuem aplicações extremamente variáveis e utilização milenar. São constituídas essencialmente por partículas cristalinas micrométricas de minerais conhecidos como **argilominerais**<sup>A</sup>. Quimicamente, os argilominerais são compostos formados por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo ou não conter elementos alcalinos e alcalinos terrosos<sup>16</sup>.

As argilas ainda podem conter outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais. Os minerais podem ser cristalinos ou amorfo<sup>41</sup>.

O caulim é um tipo especial de argila que tem definição particular, e pode apresentar variações devido ao seu emprego. A origem da palavra “caulim”, pode estar associada ao termo “Kauling”, palavra chinesa que significa “alto cume”, ou “montanha alta”; colina de uma região próxima à Jauchau Fu, na China de onde este material era obtido e utilizado pelos chineses através dos séculos. A ocorrência em muitas partes do mundo hoje, é bem conhecida<sup>16</sup>.

As argilas formadoras de caulim são alumino-silicatos de composição aproximada  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sendo possível a presença de substituições isomórficas (Ex.:  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  no sítio octaédrico do alumínio e  $\text{Ti}^{+4}$  no sítio tetraédrico do silício), outras impurezas cristalinas ou amorfas e matéria orgânica **adsorvida**<sup>B</sup>. Assim, o caulim é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita e/ou

---

<sup>A</sup> Entende-se por argilomineral como sendo minerais geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como Mg, Fe, Ca, Na, K, Li entre outros. A definição segundo o Comité International pour l'Etude des Argiles, como sendo: “silicatos hidratados reticulado ou rede cristalina em camadas ou de estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraédros  $\text{SiO}_4$ , ordenados em forma hexagonal, condensados com folhas ou camadas octaédricas.

<sup>B</sup> Entende-se por **adsorção** de uma substância química denominada adsorbato, por uma substância química denominada adsorvente ou uma substância fluída em mistura gasosa com outros gases, quando a concentração do adsorbato (em massa/volume) na superfície do adsorvente é maior do que a concentração de adsorbato no meio em que o envolve (Glasstone, 1946); por **absorção** quando o adsorbato é poroso (poros capilares abertos) e o fluído preenche os capilares e a superfície. Para os casos de absorção dizemos que o adsorvente deve sempre ser primeiramente absorvido para em seguida ser adsorvido. Na **adsorção física** também chamada de adsorção de Van de Waals, o adsorbato é fixado na superfície do adsorvente por interações fracas, assim sendo, este pode ser removido da superfície do adsorvente com relativa facilidade (desorção). Já na **adsorção química** é possível haver uma reação química entre adsorbato e adsorvente, tornando as ligações mais fortes e irreversíveis, entre átomos ou íons das substâncias. Este tipo de adsorção é também denominado como quimiosorção.

haloisita, que possuem a mesma composição química mas diferem com relação à morfologia.

Os “argilominerais” cristalinos podem ser divididos em duas classes gerais:

**a)** silicatos cristalinos com **estruturas** em camadas ou **lamelares**<sup>C</sup> também denominados silicatos em folha ou filossilicatos; que ainda podem ser sub-divididos em grupos ou famílias: **a<sub>1</sub>**) camadas 1:1 ou difórmicos (Caulinita); **a<sub>2</sub>**) camadas 2:1 ou trifórmicos (Brucita). A nomenclatura 1:1 e 2:1 se deve ao número de camadas de tetraedro de óxido de silício (SiO<sub>4</sub>) e de octaedros de hidróxidos, que entram na constituição da **cela unitária**<sup>D</sup> da estrutura cristalina do argilomineral; e;

**b)** silicatos cristalinos com estrutura fibrosa<sup>16</sup>.

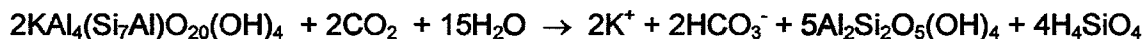
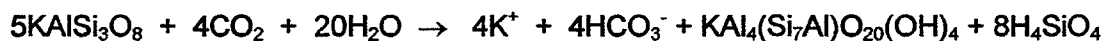
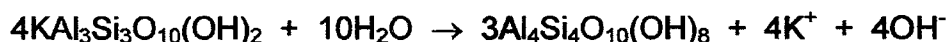
A estrutura lamelar é apresentada pela maioria dos “argilominerais” e as subdivisões são feitas em função de suas propriedades estruturais: **i)** a distância interplanar basal de 0,7nm nos argilominerais 1:1 (caulinita); de 1nm nos argilominerais 2:1 na forma anidra; e de 1,4nm nos argilominerais na forma hidratada; **ii)** no grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária: os argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos, ou seja, aqueles minerais que apresentam duas ou três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária ocupadas por dois ou três cátions, respectivamente; **iii)** na possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal; e **iv)** no tipo de arranjo cristalográfico ao longo dos eixos, que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

A relativa abundância na natureza, o baixo custo de extração adicionado ao fato de o Brasil apresentar-se como o terceiro maior produtor mundial de “Caulins”, levou-nos a escolher a caulinita como elemento de estudo. Grandes reservatórios de caulinita podem surgir pelas transformações hidrotermais de argilominerais do grupo das caulinitas, e também pela ação do intemperismo de rochas ricas em feldspatos que contenham poucos minerais ferromagnéticos, passando por uma fase intermediária denominada sericita<sup>40</sup>.

<sup>C</sup> **Estrutura lamelar**, que se apresentam como unidades sobrepostas com periodicidade definida e estruturadas normalmente por ligações covalentes e ou por ligações de hidrogênio, e com diversas morfologias características dependendo da sua gênese.

<sup>D</sup> **Cela unitária** como sendo um volume conveniente, freqüentemente o menor volume do cristal limitado por três pares de lados paralelos aos três eixos cristalográficos **a**, **b**, **c** da cela; a cela unitária deve ser escolhida de modo a ter a mesma simetria do cristal total.

As transformações químicas que ocorrem na natureza para a formação da caulinita podem ser expressas pelas seguintes equações:



Alguns pesquisadores ainda descrevem a existência de algumas fases morfológicas intermediárias entre a caulinita e a haloisita que apresentam morfologia hexagonal e tubular, respectivamente. Apesar deles empregarem diferentes metodologias e simularem as várias formas de transformações entre estas duas morfologias ainda não puderam comprovar esta transformação de fase por limitações instrumentais<sup>15</sup>.

## 2.3 - A FAMÍLIA DOS FILOSSILICATOS

O principal grupo de compostos lamelares são os minerais argilosos denominados filossilicatos (phyllos em grego significa folha). A maioria deles contém hidroxila, que confere peculiaridades estruturais que são de grande importância na determinação de suas propriedades.

Um exemplo importante é a brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) que consiste de duas camadas de íons hidroxilas em empacotamento hexagonal compacto com os íons magnésio ocupando os interstícios. A relação dos raios entre o magnésio e a hidroxila é tal que a coordenação seis da hidroxila em torno do magnésio tem a máxima estabilidade. Os íons hidroxilas ocupam os vértices de um octaedro regular (Figura 2.1) com o íon magnésio em seu centro. Quando os octaedros estão compartilhados entre os octaédros adjacentes, de maneira que existem três íons magnésio para cada octaédro de íons hidroxila recebe o nome de folha trioctaédrica, podendo acomodar íons bivalentes, de tamanho tal que possam entrar em coordenação seis com a hidroxila.

Outro grupo importante é o da estrutura da gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), constituído de lamelas formadas pelos íons hidroxila coordenados pelos íons alumínio. O alumínio,

semelhante ao magnésio, forma um poliedro estável de coordenação seis com a hidroxila. Porém, por causa da carga mais elevada do íon alumínio, somente 2/3 destes íons podem entrar na estrutura da folha trioctaédrica. Portanto, embora os íons hidroxila formem folhas (lamelas) duplas com empacotamento hexagonal compacto, nem todos os interstícios podem ser ocupados<sup>3,15</sup>.

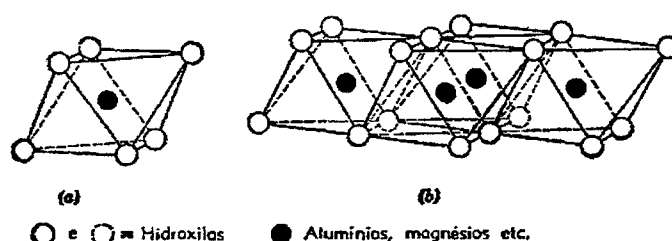


Figura 2.1: Representação esquemática de (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas. Digitalizada de *Clay Mineralogy*, Grim, R.E., McGraw-Hill, New York, 1953.

As estruturas dos membros comuns e importantes da classe dos filossilicatos podem ser derivadas pela combinação da folha tetraédrica de  $\text{Si}_2\text{O}_5$  (Figura 2.2) com qualquer uma das folhas da gibbsita ou da brucita. Na maioria dos compostos lamelares as folhas são eletricamente neutras e estão unidas por interações fracas de Van der Waals. A camada de  $\text{Si}_2\text{O}_5$ , contudo, não é eletricamente neutra e por si só não forma uma estrutura estável. Quando se permite que os oxigênios dos vértices ocupem as posições das hidroxilas na folha da gibbsita ou da brucita, ficam satisfeitas as exigências de espaço.

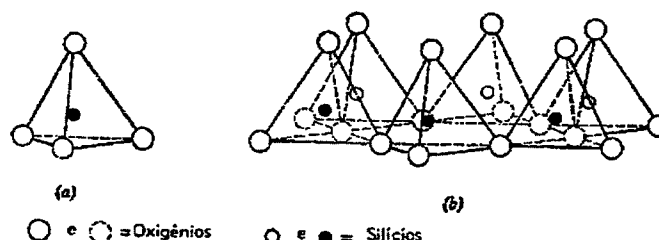


Figura 2.2: Representação esquemática da folha tetraédrica da brucita. Digitalizada de *Clay Mineralogy*, Grim, R.E., McGraw-Hill, New York, 1953.

A outra classe são os silicatos fibrosos ou de cadeia. Dentro desta classe há vários grupos diferentes, arranjados sempre de acordo com sua estrutura e

composição química. Na Tabela 2.1 apresentamos uma classificação da família dos filossilicatos e dos silicatos fibrosos.

Os grupos e famílias se confundem muitas vezes, e um argilomineral pode ser classificado corretamente em mais de um grupo. Esta definição mais detalhada pode ser encontrada em Santos<sup>41</sup> e Gomes<sup>15</sup>.

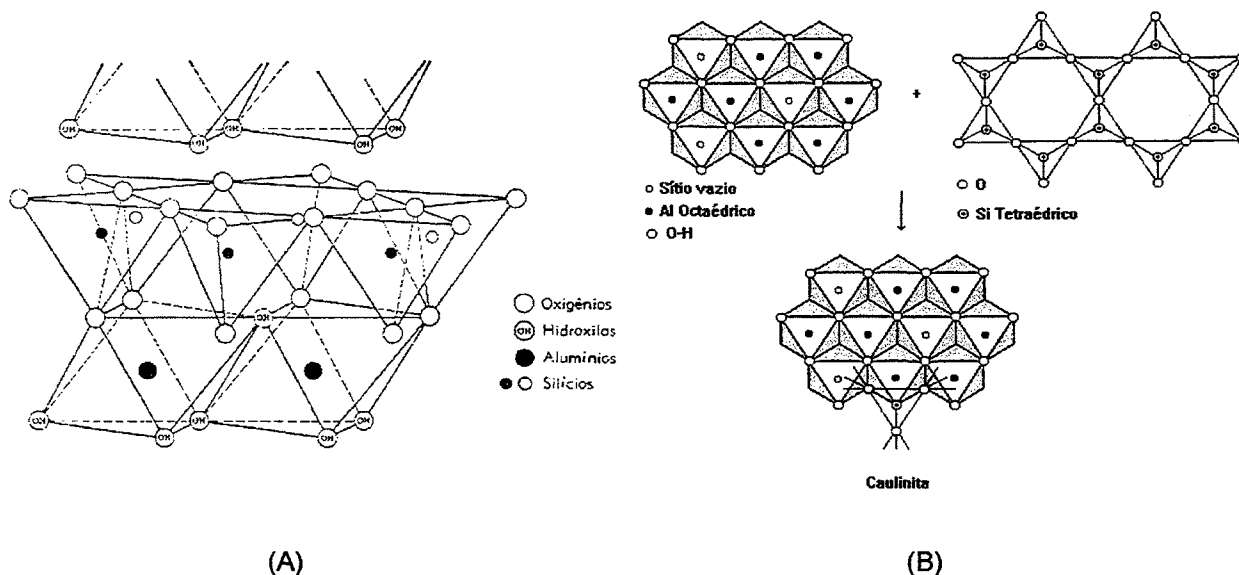
Tabela 2.1 Classificação dos argilominerais (Santos 1992<sup>41</sup> e Gomes 1988<sup>15</sup>).

Classe Geral	Família	Nome do Grupo	População da camada octédrica	Argilominerías do grupo
Estrutura Lamelar	Difórmicos ou 1:1	Caulinita	Diocatédríca	Nacrita Diquita Caulinita Halosita 0,7nm Halosita 1 nm
		Serpentina	Triocatédríca	Antigorita Crisotila Lizardita Ortoserpentina Amesita Cronstedtita
	Trifórmicos ou 2:1	Esmectita	Diocatédríca	Beidelita Nontronita Volconcoita
			Triocatédríca	Montmorilonita Saponita Sauconita Hectorita
		Vermiculita	Diocatédríca Triocatédríca	Vermiculita Vermiculita
		Mica	Diocatédríca	Muscovita-Ilita Glauconita Paragonita Celadonita Flogopita
			Triocatédríca	Biotita-Lediquita Lepidomelana
		Talco-Pirofilita	Diocatédríca Triocatédríca	Pirofilita Talco
	Trifórmicos 2:1 + Folha hidróxido	Clorita	Diocatédríca	Sudoita
			Triocatédríca	Cookeita Clinocloro Chamosita
Estrutura Fibrosa	1nm	Paligorsquita	Triocatédríca	Paligorsquita
	1,2nm	Sepiolita	Triocatédríca	Sepiolita

Na Tabela 2.1 os termos 1:1 e 2:1 referem-se ao número de folhas tetraédricas e octaédricas presentes em cada lamela do cristal.

## 2.4 – CRISTALOGRAFIA DA CAULINITA

A estrutura da caulinita foi sugerida pela primeira vez por Pauling em 1930, o qual achava que a caulinita tinha estrutura monoclinica. Logo após, em 1932, Grüner acrescentou detalhes, que em 1946 foram revisados por Brindley e colaboradores (Figura 2.3).



A fórmula estrutural da cela unitária é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  e a composição percentual é a seguinte:  $\text{SiO}_2$  – 46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 39,50% e  $\text{H}_2\text{O}$  – 13,96%. Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina (Weiss e Range, 1966)<sup>16</sup>.

Os parâmetros das camadas da caulinita estendem-se em um arranjo bidimensional. As lamelas são unidas por interações químicas do tipo pontes de hidrogênio que surge da interação entre o átomo de hidrogênio do grupo OH da face octaédrica com o átomo de oxigênio basal da face tetraédrica. Os parâmetros da cela unitária triclinica tridimensional resultantes são:  $a = 0,515\text{nm}$ ;  $b = 0,894\text{nm}$ ;  $c = 0,740\text{nm}$ ;  $\alpha = 91,7^\circ$ ;  $\beta = 89,8^\circ$ ;  $\gamma = 104,9^\circ$ ; e  $d_{001} = 0,716\text{nm}$  ( $d_{001} = c$ ).



$\sin(104,9)^\circ$ <sup>11</sup>. Uma caulinita bem cristalizada é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, que refletem o caráter pseudo-hexagonal da estrutura da caulinita, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato (tridimita) e de hidróxido de alumínio (gibbsite).

A Figura 2.4 apresenta de modo esquemático um composto lamelar com camada tetraédrica da tridimita e camada octaédrica gibbsítica, e também ilustra de modo apropriado a distância interplanar basal destes compostos.

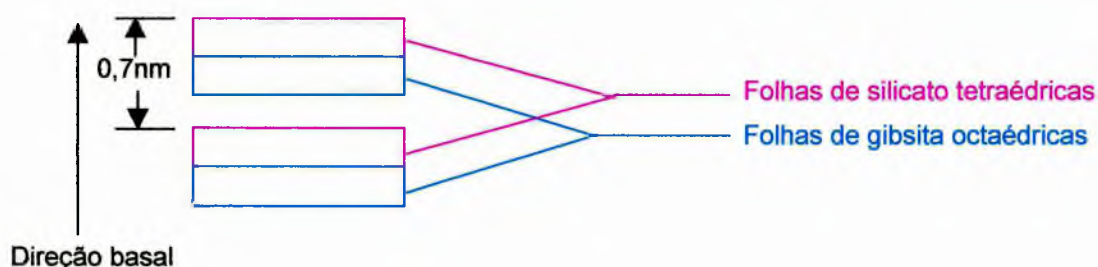


Figura 2.4: Esquema mostrando a distância interplanar basal da caulinita

Outro argilomineral de estrutura cristalina semelhante à da caulinita é a haloisita (dihidratada), também denominada de meta-haloisita. Além da forma dihidratada é conhecida a forma tetrahidratada, denominada de endelita. As haloisitas apresentam as camadas deslocadas de pequenas frações das dimensões da cela unitária. Este deslocamento faz com que apresente morfologias completamente diferentes, nas formas tubulares ou cilíndricas segundo Bates. Outras morfologias menos frequentes são as formas esféricas (alofano), e fibras sinuosas (imogolita).

## 2.5 - OS AVANÇOS NO PROCESSO DE INTERCALAÇÃO

Os processos de **intercalação**<sup>E</sup>, já bastante conhecidos e difundidos, são processos que ocorrem quando uma entidade hóspede (íon ou molécula neutra)

<sup>E</sup> Em química, intercalação refere-se à inserção reversível de íons, de sais e de moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas em compostos com estrutura lamelar aumentando a distância entre as camadas vizinhas, ao longo do eixo c, com a manutenção da estrutura dos mesmos.

penetra nos espaçamentos interplanares se alojando em sítios cristalograficamente definidos, entre as lamelas.

Nas reações de **funcionalização**<sup>F</sup>, a molécula intercalada é ligada quimicamente à lamela estabelecendo novas funções ao composto (também conhecido como funcionalização ou grampeamento). As moléculas ligadas quimicamente atuam como pilastras que mantêm as lamelas afastadas, diminuindo a interação entre elas.

### 2.5.1 - Intercalação em caulinítas

As inovações no campo da química sempre estão associadas com o desenvolvimento de estratégias de sínteses para novos materiais. Um campo da química que tem sido extensivamente abordado e que possibilita inúmeras aplicações, são os dos sistemas lamelares com estruturas do tipo bidimensionais<sup>2,6,8,12</sup>.

As reações de intercalação, funcionalização/grampeamento e **pilarização**<sup>G</sup> com moléculas orgânicas/inorgânicas são de grande interesse em vários campos de aplicações. Como exemplos podemos citar o uso em eletrodos de baterias, em colunas cromatográficas, em materiais eletrocromáticos, em catálise, em trocadores iônicos e em sistemas sensoriais<sup>37</sup>, etc.

Os primeiros relatos sobre a adsorção envolvendo argilominerais surgiram a partir de 1908, sobre a descoloração de óleos pelo uso de argilas. A partir da década de 40, surgiram relatos sobre a intercalação de compostos orgânicos polares em argilominerais, como no grupo da esmectita e à haloisita.

---

<sup>F</sup> A funcionalização/grampeamento em compostos lamelares, pode ser entendida como sendo o resultado de uma reação química entre a face que contém OH<sup>-</sup> com uma série de compostos ou grupos funcionais orgânicos.

<sup>G</sup> Podem-se definir como pilarizadas as argilas, geralmente 2:1, que contém, no espaço interlamelar, grandes cátions estáveis termicamente (ou passíveis de serem transformados em compostos estáveis) que impedem o colapso do empilhamento das camadas 2:1 quando aquecidas a mais de 400°C. O espaçamento basal de uma argila pilarizada, portanto, deveria ser mantido num valor elevado (pelo menos à temperatura ambiente), não baixando até 0,9-1 nm com o aquecimento, o que caracteriza o colapso da estrutura.

O início da década de 60 foi marcada pelo ressurgimento de trabalhos de intercalação com compostos minerais<sup>16</sup>, mais especificamente, surgiram os primeiros estudos sobre a expansão da caulinita e desde então têm-se prosseguido e alcançado resultados cada vez mais interessantes.

Segundo Santos, a inserção de cátions de metais alcalinos em matrizes de sulfetos de metais de transição foi reportada por Rudorff e Sick, em 1959. Desde então, vários metais, substâncias orgânicas e organo-metálicos, têm sido intercalados. Mais recentemente muitos trabalhos têm contribuído para a elucidação da formação desses compostos<sup>12,16</sup>.

Alguns compostos orgânicos/inorgânicos podem penetrar nos espaços interlamelares estruturais de minerais como a caulinita e em hidróxidos duplos lamelares (HDL's), aumentando a dimensão estrutural ao longo da direção basal<sup>24,25,46-49</sup>.

Em 1963, Weiss reportou a expansão da caulinita através do tratamento direto com sais de cátions grandes como potássio ( $K^+$ ), rubídio ( $Rb^+$ ), Césio ( $Cs^+$ ) e amônio ( $NH_4^+$ ), e derivados de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular<sup>16</sup>. O processo de inserção consistiu em moer a caulinita com o sal úmido ou tratá-la com uma solução saturada do sal. Uma vez expandida, os sais intercalados na caulinita puderam ser substituídos por outros sais que diretamente não proporcionariam a expansão.

Os processos de funcionalização orgânicos/inorgânicos geralmente são precedidos pela intercalação de pequenas moléculas polares na estrutura de certos compostos lamelares (como caulinita e HDL's) tais como: dimetilsulfóxido-DMSO, n-metilformamida-NMP e hidrazina<sup>31,46,47</sup>. Este procedimento aumenta a dimensão da unidade estrutural ao longo do eixo c, em reações **topostáticas**<sup>H</sup> reversíveis no estado sólido, produzidas a baixas temperaturas<sup>47,49</sup>. É possível também a utilização de outros precursores intercalados desde que as condições, tais como o pH, a estereoquímica e a reatividade sejam favoráveis. No entanto, o composto mais lábil parece ser o dimetilsulfóxido, pois: i) apresenta um grupo pequeno, composto de

<sup>H</sup> O termo topostático refere-se a reações no estado sólido, do tipo hóspede/hospedeiro, em matrizes lamelares. As reações são normalmente reversíveis e as unidades hóspedes que podem ser carregadas ou neutras, ocupam posições entre as lamelas, em sítios definidos cristalograficamente. Nas reações topostáticas, as lamelas mantêm a sua integridade estrutural, salvo pequenas distorções reversíveis da ordem de 0,01 - 0,1Å.

moléculas polares; *ii*) leva a uma distância interplanar basal de aproximadamente 1,12nm, diferenciando-se do grupo da clorita e minerais da serpentina; *iii*) sua decomposição pelo tratamento térmico é mais lenta, e no caso a intercalação necessita de uma energia de ativação menor do que a da intercalação da *n*-metilformamida; *iv*) funciona como um composto intermediário na formação da caulinita hidratada; e, *v*) é o primeiro exemplo de uma ordem tridimensional intercalada para a estrutura da caulinita.

Compostos orgânicos como acetato de potássio, uréia, formamida, foram intercalados diretamente na caulinita quando em contato com esta. Estes compostos intercalam quando na forma líquida, quando em fusão ou quando em soluções aquosas concentradas. A intercalação ou a separação de lamelas ocorre com o aumento da temperatura ou com a adição de água<sup>43</sup>.

Compostos moleculares, como nitrobenzeno, acetonitrila, glicol e alquil aminas, apesar de apresentarem as características básicas e necessárias à intercalação, não podem fazê-la diretamente dentro da caulinita, necessitando de uma abertura inicial das lamelas, a qual denomina-se de reação de deslocamento. Neste caso, a intercalação deve ser feita com um precursor de pequenas dimensões capaz de penetrar nos espaços interlamelares, utilizando um meio não agressivo à estrutura e promovendo a abertura das lamelas<sup>25,42</sup>.

Após processos de intercalação e conseqüente abertura do espaço interlamelar, a organo-funcionalização da caulinita pode ser realizada principalmente através da reação dos grupamentos hidroxila com álcoois<sup>45-47</sup> e com ácidos carboxílicos. Nestas reações ditas topostáticas, a unidade básica da caulinita permanece inalterada com exceção da substituição dos átomos de hidrogênio por grupamentos orgânicos adequados. Após o processo de funcionalização, ligações do tipo éter (Al – O – R, onde R = grupamento orgânico) são estabelecidas no lado gibbsítico da lamela. Os compostos assim obtidos combinam as propriedades físicas, químicas, estruturais e mecânicas do silicato com as propriedades dos grupamentos orgânicos, podendo ser utilizados em aplicações industriais variadas.

Tunney e Detellier<sup>48</sup>, reportaram o primeiro exemplo de intercalação de um polímero dentro dos espaços interlamelares da caulinita, utilizando dois compostos de cadeia carbônica distintas: um poli-etilenoglicol (PEG) de massa molecular de 3000 g mol<sup>-1</sup> e um outro com massa molecular de 1000 g mol<sup>-1</sup>, em substituição à

molécula de dimetilsulfóxido (DMSO). O sal complexado de caulinita-PEG, poderá se tornar o representante da segunda geração de materiais nanocompósitos. O polímero intercalado com poli-etilenoglicol ajudará na complexação do sal. O material poderá ser um candidato apropriado para funcionar como sólido eletrolítico anisotrópico.

### 2.5.2 - Intercalação em hidróxidos duplos lamelares

Os HDL's – Hidróxidos Duplos Lamelares – também conhecidos como argilas aniônicas<sup>6,7,22,23,28</sup>, pertencem a uma classe de materiais com estruturas lamelares. Suas estruturas são caracterizadas pela semelhança com a brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), na qual uma fração de íons de metal bivalente é substituída através de substituição isomórfica por íons de metais trivalentes e resulta numa carga positiva nas camadas, as quais são equilibradas pela presença de ânions hidratados móveis no espaço interlamelar. Uma camada pode interagir com outra através de ligações iônicas, interações do tipo forças de Van der Waals<sup>18,46,47</sup> e do tipo ligações de hidrogênio (Figura 2.5).

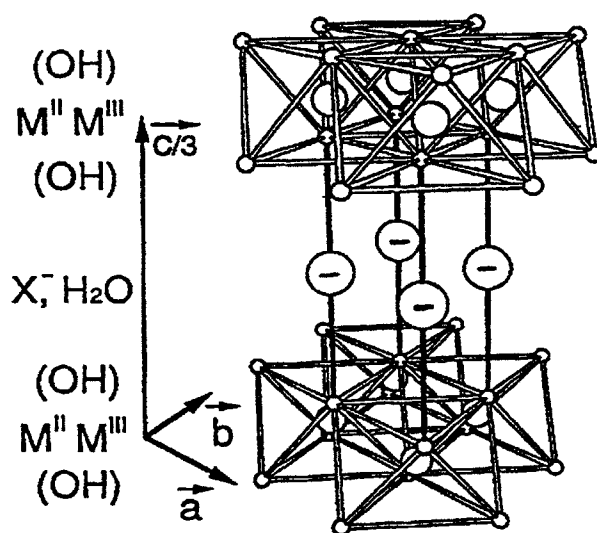


Figura 2.5: Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (HDL).  
Digitalizado de Müller-Warmuth, W.; and Schöllhorn, R. *Progress in Intercalation Research*, Kluwer Academic Press, 1994<sup>37</sup>.

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam interesse crescente por duas razões: *i)* devido a sua reatividade química (propriedade de troca iônica); e *ii)* como aplicação em precursores para catalisadores heterogêneos<sup>52</sup>, tais como sorventes e catalisadores modificados por pilarização.

O exemplo mais típico dos HDL's é o mineral hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) nas quais as camadas duplamente positivas são compensadas pelos íons carbonato ou nitrato<sup>40</sup>.

As combinações entre os íons metálicos podem ser escolhidas entre os metais bivalentes e trivalentes, capazes de sofrerem troca de íons e reações de solvatação, cujos raios iônicos são determinantes na cristalização.

A Tabela 2.2, mostra algumas possibilidades para as combinações que possuem a fórmula:  $[\text{M}^{+2}_{(1-x)}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{X}^{-n})_{x/n} (\text{H}_2\text{O})_y$ .

Tabela 2.2: Algumas combinações para HDLs<sup>37</sup>

$\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$			
Mg - Al	Mn - Al	Mg - Ni/Fe	Ni - Al
Mg - Cr	Co - Al	Ca - Al	Ni - Cr
Mg - Mn	Co - Cr	Zn - Al	Ni - Fe
Mg - Te	Co - Fe	Zn - Cr	Cu - Cr

Estes grupos de materiais lamelares provêm uma variabilidade considerável em composição e por conseguinte em propriedades comparáveis por exemplo com os dicalcogenetos lamelares de metais de transição  $\text{MX}_2$  (M = metais dos grupos 5 ao 12 e X = S, Se, Te)<sup>21,35</sup>.

Carlino e colaboradores<sup>6,7</sup> citam os mais importantes HDL's intercalados com ácidos mono- e dicarboxílicos alifáticos, e com ácidos carboxílicos aromáticos. Eles apresentam os cinco principais métodos de intercalação utilizados:

i) *Método da troca direta do íon* – a incorporação do ânion do ácido carboxílico ou do sal correspondente no HDL é realizada por agitação constante numa solução de concentração adequada de ácido ou sal. Uma versão modificada do método é a utilização de um meio reacional etanólico;

ii) *Método da co-precipitação* – este método requer a presença de íons com raios atômicos próximos (variação de aproximadamente 0,005nm) dissolvidos em solução aquosa ou não. A esta solução é adicionada uma outra contendo o ácido carboxílico ou o sal correspondente em meio básico;

iii) *Método da re-hidratação* – esta rota de reação foi a pioneira utilizada nos anos 80. Este método utiliza a calcinação do HDL levando a formação de óxidos duplos lamelares (ODL's). O ODL é então adicionado a uma solução do ácido carboxílico ou ao sal correspondente, que é vigorosamente misturado ou re-fluxado por um tempo apropriado, lavado e armazenado em atmosfera de nitrogênio;

iv) *Método térmico ou fusão* – neste método tanto o HDL quanto o ODL são moídos com o ácido orgânico. Em seguida a mistura passa por um aquecimento lento e gradual até atingir a temperatura de 10°C acima do ponto de fusão do ácido. Esta temperatura é mantida por cerca de 8 horas e posteriormente resfriada até a temperatura ambiente. Estes procedimentos são feitos por uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. O produto deve ser lavado com etanol à quente e seco em atmosfera de nitrogênio em um dessecador;

v) *Método da troca por glicerol* – esta reação de intercalação pode acontecer de duas maneiras: 1) pela exposição do HDL ou ODL aos vapores de glicerol de forma que o glicerol se aloja nas regiões interlamelares. Posteriormente, o HDL ou ODL intercalado reage com o ácido em uma solução apropriada ocorrendo a troca. 2) O HDL ou ODL deve ser agitado com uma solução glicólica na presença de ácido carboxílico ou sal correspondente.

Embora muitos materiais tenham sido preparados utilizando-se a técnica de intercalação seguida pela funcionalização, outros têm sido obtidos através da reação direta dos sais de metais de transição com o ácido fosfônico<sup>8,9,12</sup>.

Somente em 1988 foi realizada a funcionalização da gibbsita com etileno glicol<sup>24</sup> e, em 1996, a primeira funcionalização de hidróxido de alumínio (bayerita) com ácido fenilfosfônico<sup>42</sup>. Nesta preparação a bayerita foi precipitada e o material seco reagido com uma solução aquosa de ácido fenilfosfônico, seguindo o procedimento de uma reação topostática. O material resultante possuiu os grupamentos fenilfosfonatos ligados por três oxigênios, nos dois lados da lamela do hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>)<sup>24,25</sup>.

Outro exemplo de funcionalização de materiais inorgânicos com grupamentos orgânicos se concentra na preparação de derivados orgânicos de fosfatos metálicos, através do método de reações topostáticas<sup>1,2</sup>.

Como na caulinita, também nos compostos duplos lamelares alguns compostos orgânicos/inorgânicos podem penetrar nos espaços interlamelares. Gulians e colaboradores<sup>21</sup>, reportaram os resultados de um estudo sistemático da introdução de aminas alifáticas dentro de estruturas lamelares de vanadil (IV) hidrógeno fosfato hemihidratado.

## 2.6 – MÉTODOS USUAIS DE CARACTERIZAÇÃO

A Intercalação, funcionalização e pilarização de compostos lamelares são domínios da química do estado sólido e todas as técnicas avaliadas para a caracterização de sólidos são aplicáveis para as suas caracterizações.

Considerando que os sistemas lamelares exibem uma complexidade particular, normalmente eles requerem o uso de diversas técnicas para obter informações fidedignas sobre mudanças estruturais, mecanismos de reação e propriedades eletrônicas.

Um problema inerente da química de intercalação é sua associação com o defeito de estrutura. Cada processo de intercalação está relacionado à formação de defeitos de rede específicos.

A concentração e o tipo (local, estendido) de defeitos dependem fortemente da energia da estrutura da rede hospedeira, da dimensionalidade estrutural e das cinéticas do processo de intercalação. Estes defeitos podem afetar e modificar as propriedades físicas e químicas do sistema.

A técnica de difração de raios-X convencional revela estrutura cristalina dos compostos lamelares. Esta técnica consiste em submeter uma amostra a um feixe de raios-X (comprimento de onda da ordem de 0,1 nm), e determinação dos ângulos que esta amostra difrata o feixe. De acordo com a **Lei de Bragg**<sup>E21</sup>, toma-se

---

<sup>E</sup> W.L. Bragg deduziu uma regra de seleção de aparecimento dos máximos de intensidade relacionando o ângulo de incidência do feixe em relação a superfície do cristal ( $\theta$ ) e a distância entre os planos cristalinos ( $d$ ) com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente:  $2d\sin\theta = n\lambda$ . Independentemente do ângulo sob o qual os raios-X entram num cristal, há sempre uma certa família



possível encontrar os espaçamentos interplanares e assim as dimensões da cela unitária do cristal.

A análise dos espaçamentos interplanares basais possibilita a verificação de eventuais mudanças nos espaçamentos interlamelares, propiciando o acompanhamento de reações ou tratamentos que alterem estes espaçamentos.

Os espaçamentos interplanares intralamelares, bem como as estruturas de defeito específicas podem ser detectadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. No entanto, as análises de “argilominerais” hidratados ou na forma de oxo-hidróxidos são geralmente problemáticas, porque o feixe de elétrons incidentes pode superaquecer a amostra e destruí-la. Uma possível solução seria a redução da intensidade do feixe, ou então a diminuição da tensão de aceleração dos elétrons, para tentar preservar a estrutura original da amostra.

Assim, podemos claramente observar uma diferença nas técnicas de análise estrutural levando-se em conta o método de análise local em relação ao método de comportamento médio.

Pode-se utilizar outros métodos avançados tais como: microscopia eletrônica de tunelamento (STM) e microscopia de força atômica (AFM) os quais dão informações sobre a morfologia e estados eletrônicos da superfície.

Semelhantemente, técnicas de espectroscopia fotoeletrônica (XPS, UPS) também são úteis para a determinação das propriedades eletrônicas de sistemas de intercalação a uma profundidade de poucas células unitárias, podendo fornecer informações extremamente importantes sobre os estados químicos de cada elemento químico. Esta técnica consiste na utilização de um feixe de raios-X incidente sobre a amostra que provoca a emissão de elétrons da superfície da amostra analisada. Analisando diferentes energias dos elétrons fotoemitidos toma-se possível estudar os estados químicos dos elementos envolvidos nas ligações ou interações químicas.

Métodos de difração de raios-X (fontes de síncrotron) e de difração de nêutrons também podem ser utilizados. Estudos de difração de nêutrons são severamente limitados ao acesso de fontes de radiação nucleares; eles fornecem a

---

de planos que pode refleti-los, de modo que podemos aplicar a lei de Bragg. Como o espaçamento interplanar pode ser medido pela difração de raios-x podemos então determinar a estrutura da célula unitária do cristal.

vantagem de dar informações sobre o volume da rede hospedeira do sistema sólido que se encontra em reação, o qual é importante para regiões de duas fases, onde o estudo com raios-X torna-se frequentemente problemático devido a sua informação restrita de análise em função da profundidade do sólido.

Os dados da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) são úteis na maioria das pesquisas de materiais lamelares. Esta técnica fornece as energias das interações moleculares. Então quando substituímos de maneira adequada um grupamento –OH da superfície gibbítica da caulinita (ou de um HDL), pode ocorrer tanto deslocamentos da banda relacionados a este grupamento quanto aparecer outras bandas relacionadas com os grupamentos que substituíram o grupo OH. Estas substituições promovem alterações de geometria. Bandas de energia vibracional provenientes de substituições são de fundamental importância por demonstrarem mudança conformacional após a substituição na matriz. A presença de água e de outros componentes co-intercalados também podem ser determinados.

Outros dados importantes nas caracterizações são os obtidos pela associação das técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC). Na análise termogravimétrica, mede-se a variação de massa de uma determinada substância em função da temperatura e do tempo. A amostra é geralmente aquecida a velocidade constante a alta temperatura com controle de fluxo de gás e a variação de massa é registrada. Na calorimetria mede-se o fluxo de calor em função da temperatura, associado à processos de desidratação, transição de fase, fusão, decomposição, ou a qualquer evento onde observa-se a alteração de entalpia entre os reagentes e produtos. Ainda podemos diferenciar se o processo é exotérmico ou endotérmico. Estas duas técnicas fornecem dados que são característicos de alguns compostos, tais como: matéria orgânica agregada a matrizes inorgânicas, água adsorvida, sílica amorfa entre outros.

A análise elementar também pode contribuir na elucidação das caracterizações como por exemplo nas dosagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio, sendo complementar as técnicas acima citadas.

Outras técnicas analíticas como forno de grafite e de plasma, têm contribuído nas quantificações, no entanto no presente estudo utilizamos a técnica de absorção atômica para quantificar os elementos químicos presentes na caulinita e no HDL.

### **3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

O trabalho experimental foi subdividido em duas etapas, sendo que na primeira etapa os experimentos foram realizados utilizando-se uma caulinita comercial fornecida pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES – Rio de Janeiro), proveniente da região amazônica (PP-0559); e para os experimentos da segunda etapa foi utilizado o carbonato dibásico de zinco e alumínio - hidróxido duplo lamelar (HDL) – sintetizado conforme procedimento descrito por Crespo<sup>10</sup>, em nosso laboratório (Laboratório de Química do Estado Sólido – Departamento de Química - UFPR).

Os experimentos foram realizados em um balão de fundo chato, acoplado a um condensador Liebig de 400 mm com refrigeração por fluxo contínuo de água, agitação magnética e aquecimento (Figura 3.1). Este sistema foi utilizado nos posteriores experimentos.

Os procedimentos adotados foram o de transferir os sólidos caulinita ou HDL para o balão reacional de fundo chato contendo as soluções de água destilada/propanona PA e os reagentes. Em seguida, a temperatura elevada de acordo com cada síntese sob agitação contínua.

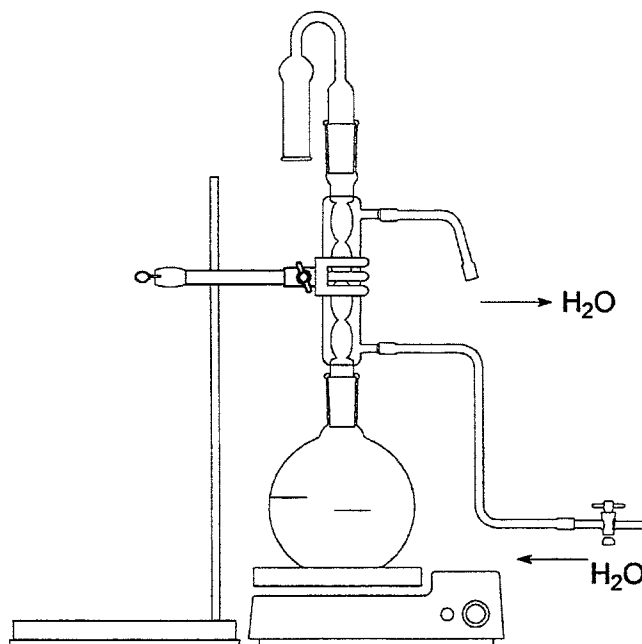


Figura 3.1: Representação esquemática do sistema utilizado nas sínteses.

O acompanhamento das reações foram feitos retirando-se alíquotas do material em reação, em intervalos de tempos variados, e depositando-os sobre placas de vidro neutro, para que ocorresse a orientação dos cristais. As amostras foram secas a temperatura ambiente e analisadas por difratometria de raios-X.

O pH das soluções foram verificados a cada amostragem e os valores mantidos constantes em torno de 6,0 com a adição de solução 0,1 mol . dm<sup>-3</sup> de ácido clorídrico ou de solução 0,1 mol . dm<sup>-3</sup> de hidróxido de sódio, quando necessários.

Após o término da reação, o produto foi centrifugado a 4500 rpm por 5 minutos, lavado com propanona pa e re-centrifugado. O procedimento de lavagem foi repetido por 5 vezes e o produto foi seco à 60°C em estufa por 24 horas.

As medidas de FTIR, foram realizadas diluindo-se as amostras em brometo de potássio e pastilhadas com pressão de 8 Kg . cm<sup>-2</sup>, utilizando-se resolução de 2cm<sup>-1</sup> e integração de 100 pontos/segundo.

### **3.1 - DERIVADOS FUNCIONALIZADOS E INTERCALADOS DA CAULINITA**

#### **3.1.1 - Caulinita com ácido fenilfosfônico (K<sub>PPA</sub>)**

Foram realizados três experimentos com o ácido fenilfosfônico: *i)* no primeiro utilizou-se a relação molar de 1:1 (caulinita/ácido); *ii)* no segundo a relação molar utilizada foi 1:2; e *iii)* no terceiro foi utilizada a relação molar 1:3. A Tabela 3.1 mostra as relações das massas dos reagentes utilizadas para cada caso.

Tabela 3.1: Relações das massas de caulinita, do ácido fenilfosfônico e dos volumes reacionais utilizados.

Experimentos	$m_{\text{caulinita}}$ (PP0559) (g)	$m_{\text{PPA}}$ (fluka) (g)	volume reacional $\text{H}_2\text{O}$ -propanona1:1 ( $\text{cm}^3$ )
i	1,00	0,89	150
ii	0,84	1,00	150
iii	1,50	2,75	1300

### 3.1.2 - Caulinita com ácido carboxietilfosfônico ( $\text{K}_{\text{CEPA}}$ )

Foram realizados dois experimentos com o ácido carboxietilfosfônico: *i)* no primeiro utilizou-se a relação molar de 1:1 (caulinita/ácido); e *ii)* no segundo a relação molar utilizada foi 1:3. A Tabela 3.2 mostra as relações das massas dos reagentes utilizadas para cada caso.

Tabela 3.2: Relações das massas de caulinita, do ácido carboxietilfosfônico e dos volumes reacionais utilizados.

Experimentos	$m_{\text{caulinita}}$ (PP0559) (g)	$m_{\text{CEPA}}$ (fluka) (g)	volume reacional $\text{H}_2\text{O}$ -propanona1:1 ( $\text{cm}^3$ )
i	1,00	0,59	80
ii	0,75	1,34	80

O acompanhamento da reação e os procedimentos após o término das reações foram os mesmos já descritos no item acima, mantendo-se o pH em torno de 6.

### 3.1.3 - Caulinita com fosfato monobásico de amônio ( $K_{APM}$ )

Foram realizados dois experimentos com o fosfato monobásico de amônio, sendo que: *i)* no primeiro utilizou-se a relação molar 1:3 (caulinita/fosfato monobásico de amônio); *ii)* no segundo utilizou-se a relação molar 1:6. As relações das, dos reagentes e volumes utilizados para cada caso estão contidos na Tabela 3.3.

O acompanhamento da reação e os procedimentos após o término das reações foram os mesmos descritos acima, mantendo-se o pH em torno de 6.

*Tabela 3.3: Relações das massas de caulinita, do fosfato monobásico de amônio e os volumes reacionais utilizados.*

Experimentos	$m_{\text{caulinita}}$ (PP0559) (g)	$m_{\text{CEPA}}$ (merck) (g)	volume reacional
			$\text{H}_2\text{O}$ -propanona 1:1 ( $\text{cm}^3$ )
i	0,50	0,67	150
ii	0,50	1,34	150

### 3.1.4 - Caulinita com ácido vinilfosfônico ( $K_{VPA}$ )

Foram realizados dois experimentos com o ácido vinilfosfônico: *i)* no primeiro utilizou-se a relação molar de 1:1 (caulinita/ácido); e *ii)* no segundo a relação molar utilizada foi 1:3. A Tabela 3.4 mostra as relações das massas dos reagentes utilizadas para cada caso.

Tabela 3.4: Relações das massas de caulinita, do ácido vinilfosfônico e dos volumes reacionais utilizados.

Experimentos	$m_{\text{caulinita}}$ (PP0559) (g)	$m_{\text{VPA}}$ (aldrich) (g)	volume reacional
			H <sub>2</sub> O-propanona 1:1 (cm <sup>3</sup> )
i	0,50	0,20	80
ii	0,75	0,90	80

O acompanhamento e os procedimentos após o término das reações foram os mesmos já descritos no item acima, mantendo-se o pH em torno de 6.

A mistura foi submetida ao aquecimento de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  sob agitação contínua. Após 432 horas o excesso de reagente foi retirado por centrifugação, e o sólido foi lavado com propanona p.a. e seco em estufa à  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas.

### 3.2 - Caulinita funcionalizada ( $\text{K}_{\text{PPA}_3}$ ) com hexilamina

Este experimento foi realizado tomando-se como material de partida a caulinita funcionalizada hidratada com o ácido fenilfosfônico<sup>17</sup>. Assim, pesou-se 0,5g de  $\text{K}_{\text{PPA}_3}$ , transferiu-se para um béquer de 25cm<sup>3</sup> e adicionou-se 10cm<sup>3</sup> de hexilamina Merck ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$  MM: 101,19 g mol<sup>-1</sup>) e a mistura permaneceu por 72 horas a temperatura ambiente.

O progresso da reação foi acompanhado retirando-se amostras em intervalo de tempo de 12 horas. Estas amostras foram lavadas com éter etílico Ecibra (MM: 74,12 g mol<sup>-1</sup>) e o pó resultante prensado sobre placas de vidro neutro, secas ao ar e analisadas por difratometria de raios-X.

Após o término da intercalação, o excesso de hexilamina foi removido com uma pipeta Pasteur e o sólido lavado com éter etílico p.a., centrifugado à 4500 rpm por 5 minutos. Este procedimento de lavagem foi repetido por 5 vezes e o material foi seco à  $120^\circ\text{C}$  em estufa por 24 horas.



### 3.3 - Preparo do HDL – $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,165} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>10</sup>

Para o preparo do HDL foram pesados 11,9g (0,04 mols) de nitrato de zinco hexahidratado -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 7,5g (0,02 mols) de nitrato de alumínio nonahidratado -  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , e solubilizados em 100cm<sup>3</sup> de água destilada num béquer de 250cm<sup>3</sup>.

Outra solução contendo 3,18g (0,03 mols) de carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 6g (0,15 mols) de hidróxido de sódio -  $\text{NaOH}$ , foi também solubilizada em 100cm<sup>3</sup> de água destilada em outro béquer de 250 cm<sup>3</sup>.

Em seguida as soluções foram misturadas lentamente com auxílio de um agitador magnético à temperatura ambiente, mantendo-se o pH final igual a 10.

O precipitado sólido foi mantido em repouso por 24 horas, filtrado e lavado por 6 vezes com água destilada, utilizando sempre uma centrifugação a 4500 rpm por 5 minutos. O sólido  $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,165} \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi então seco em estufa à 60°C por 24 horas, conforme descrito por Crespo<sup>10</sup>. Após a secagem, efetuou-se a caracterização por difratometria de raios-X, espectrofotometria de absorção atômica, análise no infravermelho e análise térmica (TG/DSC).

#### 3.3.1 - HDL com etilenoglicol (HDL<sub>EG</sub>)

Para este experimento, pesou-se 0,5g do HDL e misturou-se em 15cm<sup>3</sup> de etilenoglicol contido num balão reacional de fundo chato de 50cm<sup>3</sup> acoplado a um condensador Liebig (400 mm). A mistura foi submetida ao aquecimento de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  sob agitação contínua por um período de 120 horas até reação completa.

Foram retiradas amostras em intervalos de tempo de 12 horas e avaliadas por difratometria de raios-X. Ao término da reação o excesso de reagente foi retirado por centrifugação, o sólido (HDL<sub>EG</sub>) lavado com propanona e seco em estufa à 60°C por 24 horas.

### 3.3.2 - HDL com 1,6-Hexanodiol (HDL<sub>HEX</sub>)

Foram realizados dois experimentos com o 1,6-hexanodiol: *i)* no primeiro utilizou-se a relação molar de 1:3 (caulinita/ácido); e *ii)* no segundo a relação molar utilizada foi 1:5. A Tabela 3.5 mostra as relações das massas dos reagentes utilizadas para cada caso. O objetivo desse experimento foi de tentar esclarecer qual o modo de funcionalização do EG no HDL, através de uma molécula de maiores dimensões.

Tabela 3.5: Relações das massas de HDL e do volume de 1,6-Hexanodiol utilizados.

Experimentos	m <sub>HDL</sub> (g)	m <sub>Alcool</sub> (merck) (g)
i	0,5	0,87
ii	0,5	1,23

A mistura foi submetida ao aquecimento de  $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$  sob agitação contínua por um período de 120 horas. Foram retiradas amostras em intervalos de tempo de 24 horas e avaliadas por difratometria de raios-X.

## 3.4 - EQUIPAMENTOS

### 3.4.1 - Difratometria de raios-X

Um difratômetro Rigaku, operado em geometria Bragg-Brentano no modo de varredura  $\theta/2\theta$  (radiação  $\text{CoK}\alpha = 0,17902\text{nm}$ , 40 kV e 20 mA, filtro de níquel, velocidade de varredura  $1^{\circ}/\text{min}$ ), foi utilizado.

Os materiais foram analisados na forma de filme prensado em cavidades de uma placa de vidro neutro e também na forma de filmes orientados pela evaporação do solvente durante a síntese (silício em pó foi utilizado como padrão interno).

A retirada de radiações indesejáveis foram feitas por um monocromador de LiF ou grafite pirolítico posicionado entre a amostra e o detector. A porcentagem de conversão foi calculada somando-se as intensidades da primeira reflexão basal

relativa a nova fase com a intensidade da primeira reflexão basal relativa a caulinita pura (K) obtidas em filmes orientados.

### **3.4.2 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Um espectrofotômetro Bomen Michelson, MB-100, foi utilizado na caracterização espectroscópica no infravermelho. Os materiais foram preparadas na forma de pastilhas, utilizando-se os compostos de partida e também os compostos sintetizados, moídos e seco, depois misturados com o brometo de potássio pa, prensados em prensa hidráulica com 8 Kgf de pressão por 10 minutos. Os espectros foram obtidos pelo integração de 100 espectros com resolução de  $2\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  entre 400 e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.4.3 - Espectrometria de absorção atômica (EAA)**

Um espectrometro de absorção atômica Perkim-Helmer, Modelo 4100 foi utilizado. Os materiais foram solubilizados em solução de ácido nítrico  $0,5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , nas determinações quantitativas de alumínio (Al), de zinco (Zn) e de silício (Si).

Este tipo de análise foi realizada antes e após o processo de funcionalização do ácido fenilfosfônico e do etilenoglicol; e também após a intercalação da hexilamina no composto funcionalizado.

### **3.4.4 - Análise térmica (TG/DSC)**

Para as análises de TG/DSC foi utilizado um equipamento Netzsch (modelo STA 409 série EP), com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . em atmosfera de ar, e utilizando-se dois cadinhos de alumina de  $0,065\text{cm}^3$ , sendo um como referência (branco) e o outro para a amostra. A quantidade de amostra para a análise térmica foi de 10 a 20 mg.

### **3.4.5 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão, por difração de elétrons foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico JEOL 1200 EX-II, operado a 60 keV. As amostras foram preparadas na forma de filmes orientados pela evaporação do solvente sobre uma rede de cobre/paládio.

### **3.4.6 - Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio**

Para a determinação dos teores de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H), foi utilizado um equipamento Perkin Elmer dotado de um forno de indução, sob fluxo de oxigênio super seco. As determinações quantitativas de CO<sub>2</sub> foram feitas através de um detector de radiação infravermelho (IR). As quantidades de amostras para as análises elementares foram entre 10 e 20 mg.

### **3.4.7 - Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)**

Um espectrometro de raios-X VG ESCA 3000, operado por raios-X MgK $\alpha$  na faixa de 0 a 1000 eV de potência, com resolução de 0,8eV foi utilizado na caracterização superficial das amostras de caulinita pura (K) isentas de contaminações de ferro e, também da caulinita funcionalizada com o ácido fenilfosfônico (K<sub>PPA3</sub>).

Os materiais foram analisados na forma de pastilhas prensadas a uma pressão de 8KgF por 10 minutos e aderidos sobre um suporte de alumínio.

## **4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os relatos na literatura de processos de funcionalização se restringem a uns poucos exemplos e com moléculas pequenas, após o processo de pré-expansão com moléculas de dimetilsulfóxido ou dimetilformamida. Com este nosso estudo apresentamos uma nova concepção para a funcionalização da caulinita utilizando-se moléculas orgânicas, com tamanho superiores aos relatados na literatura, pela síntese direta, ou seja eliminando-se a etapa de pré-expansão. Surgiram algumas dificuldades para encontrar uma rota menos agressiva para a matriz mineral, tais como o pH e temperatura de reação ideais.

Alguns critérios de relevância para a escolha das moléculas a serem utilizadas neste nosso trabalho foram: *i)* a possibilidade de serem intercaladas entre as lamelas da matriz da caulinita (esse critério limita em muito os potenciais candidatos); *ii)* após o processo de intercalação a molécula deverá se posicionar entre as lamelas e reagir quimicamente com o lado gipsítico da superfície da lamelas da caulinita: a molécula intercalada deve apresentar sítios reacionais de forma a promover a reação ácido/base com a eliminação de uma ou mais moléculas de água; *iii)* a ligação estabelecida deve ser forte o suficiente para que não sofra um processo de hidrólise com a água; *iv)* estabilidade química: apresentar valor de pKa adequado de modo a impedir a solubilização da matriz e manter a estrutura lamelar da caulinita; e; *v)* polaridade: apresentar semelhança de polaridade com a matriz hospedeira, sendo diferente do meio reacional para que assim a molécula possa ter maior possibilidade de intercalação e reação com a estrutura da caulinita.

As moléculas utilizadas foram: o ácido fenilfosfônico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ ); o ácido carboxietilfosfônico ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ ); o fosfato monobásico de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ); e o ácido vinilfosfônico ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPO}(\text{OH})_2$ ).

Analisando estes compostos segundo o critério de estabilidade e levando em consideração as relações estequiométricas utilizadas neste trabalho, o ácido fenilfosfônico, embora mais volumoso que os ácidos carboxietilfosfônico e o vinilfosfônico, se mostrou ser o mais adequado, promovendo um pH do meio reacional em torno de 6, enquanto que os outros o pH ficam entre 3 e 5,0.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para cada um dos sistemas investigados.

#### 4.1 - Caulinita com ácido fenilfosfônico ( $K_{PPA}$ )

O acompanhamento da funcionalização da caulinita ( $K_{pura}$ ) com o ácido fenilfosfônico (PPA) foi feito pela técnica da difratometria de raios-X. As reflexões da caulinita puderam ser indexadas<sup>11</sup>, não sendo observadas impurezas cristalinas, nas concentrações detectáveis pela difratometria de raios-X.

Na Figura 4.1, apresentamos as relações proporcionais entre o pico dos reagentes e o dos produtos do primeiro experimento com relação molar de 1:1 de K:PPA. A medida que a reflexão (0 0 l) característica da caulinita ( $2\theta = 14^{\circ} 32'$ ) foi diminuindo uma nova fase era observada nos difratogramas.

Na Figura 4.2, apresentamos os difratogramas do segundo experimento com relação molar 1:2. Da mesma forma, observou-se uma diminuição do pico da caulinita ( $K_{pura}$ ) e conseqüente aumento da nova fase.

No terceiro experimento (Figura 4.3), quando utilizamos a relação 1:3 molar, conseguiu-se atingir um alto grau de funcionalização. Nos outros experimentos também houve a funcionalização.

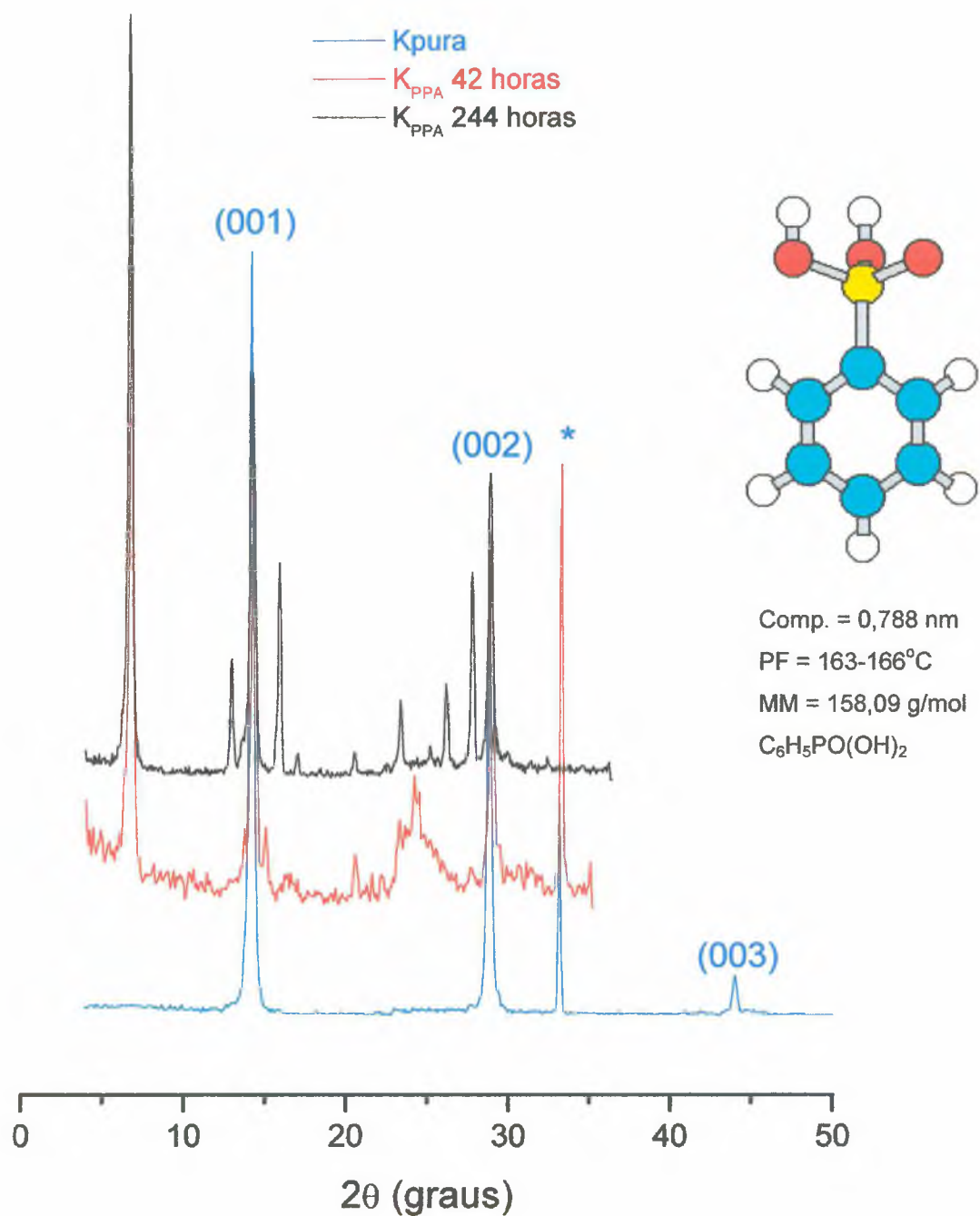


Figura 4.1: Difratogramas de raios-x da caulinita pura (K) e das fases K<sub>PPA1</sub>, ambos na forma de filmes orientados. A reflexão relativa ao padrão interno do silício é identificada por um asterisco(\*).



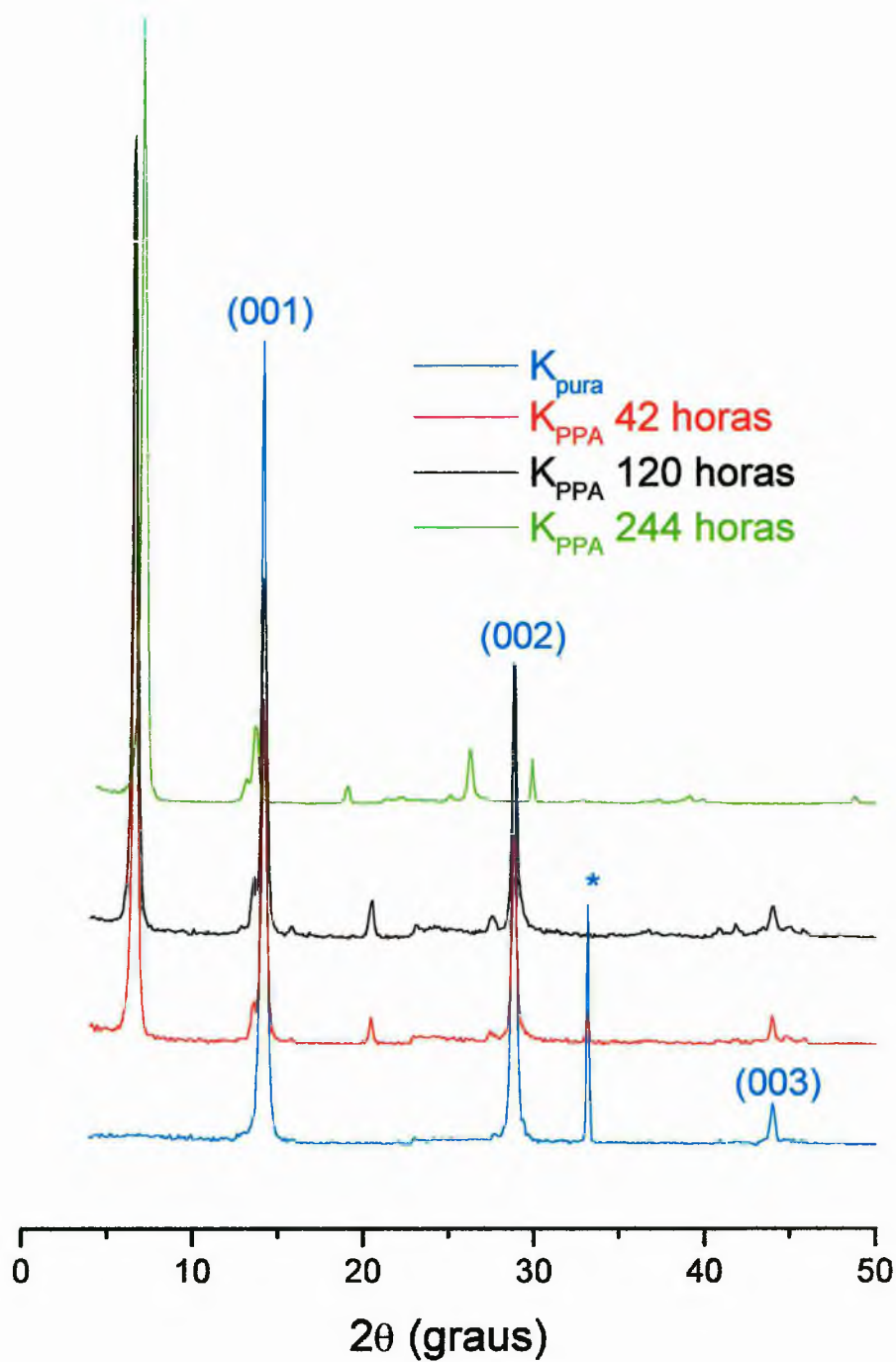


Figura 4.2: Difrátogramas de raios-X da caulinita pura (K) e das fases  $K_{\text{PPA}2}$ , ambos na forma de filmes orientados. A reflexão relativa ao padrão interno do silício é identificada por um asterisco(\*).

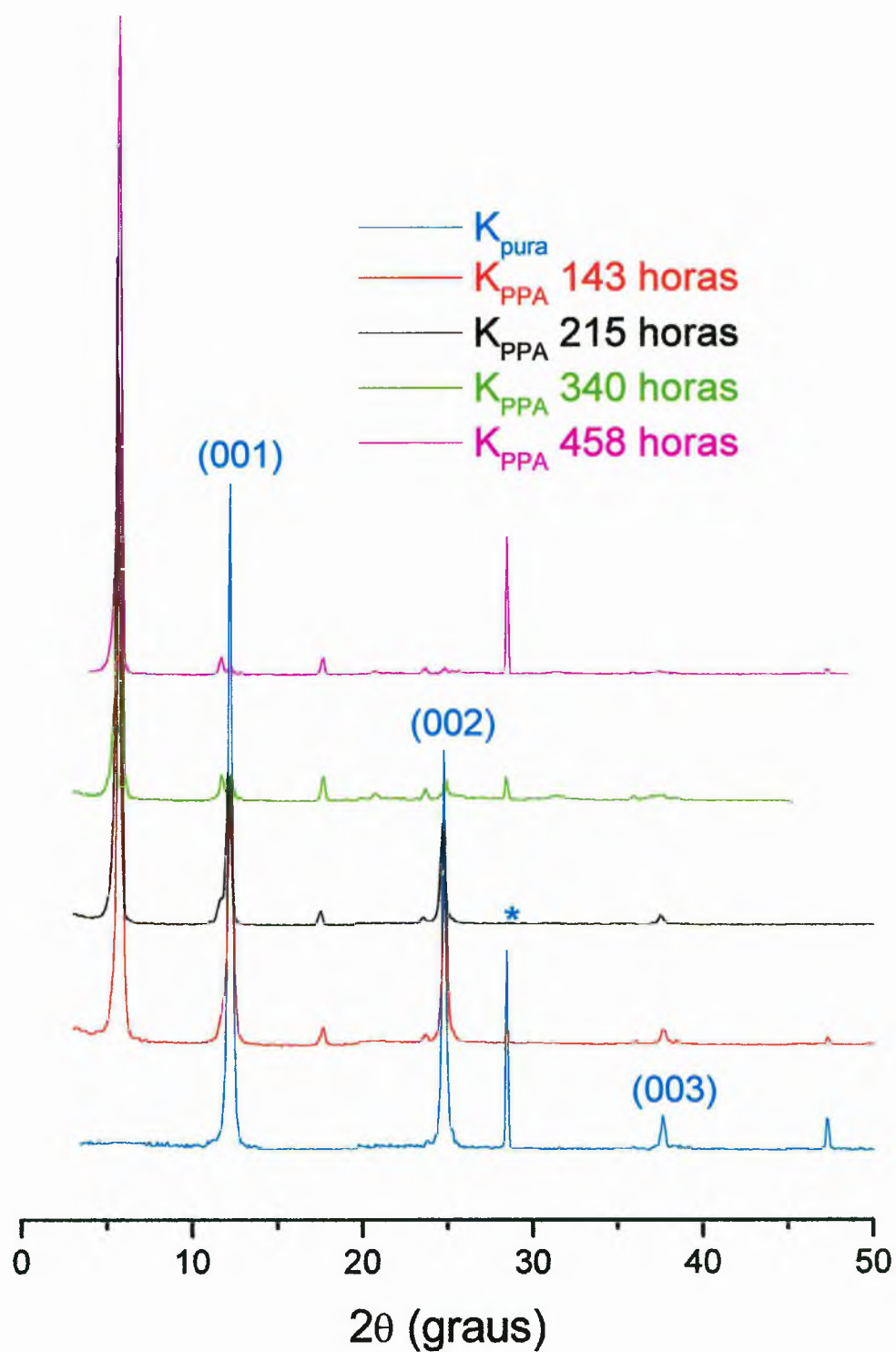


Figura 4.3: Difrátogramas de raios-X da caulinita pura (K) e das fases  $K_{\text{PPA3}}$ , ambos na forma de filmes orientados. A reflexão relativa ao padrão interno do silício foi identificada por um asterisco(\*).

Na Tabela 4.1, os valores percentuais do produto da reação para os três experimentos ( $K_{PPA1}$ ,  $K_{PPA2}$  e  $K_{PPA3}$ ) estão apresentados em função do tempo.

Tabela 4.1: Valores percentuais do produto da reação em função do tempo para três condições experimentais.

Tempo de síntese (h)	$K_{PPAn}$ convertido (n = 1, 2 e 3)		
	(%)		
12	16,5	20,30	13,4
24	36,00	39,70	27,1
42	61,77	69,19	47
120	-	80,2	-
143	-	-	70,74
192	65,18	87,3	77,20
215	-	-	80,88
244	72,30	90,91	-
340	69,30	90,89	95,46
458	71,90	-	98,50

Com os resultados apresentados na Tabela 4.1 foi produzido o gráfico da percentagem de produto obtido na reação (%P) em função do tempo de reação (tr) mostrado na Figura 4.4. Observa-se que para as 42 horas iniciais a conversão em produtos é proporcional para os três experimentos.

Para tempos superiores a este, o experimento  $K_{PPA1}$  tende rapidamente a uma estabilização no valor de %P em torno de 70%. Comportamento semelhante foi observado para o experimento  $K_{PPA2}$ , porém o valor %P foi superior em cerca de 20% em relação ao  $K_{PPA1}$ .

Para o experimento  $K_{PPA3}$ , observamos que o valor %P aumenta lentamente até 340 horas de reação; atingindo um valor constante máximo de 98,5% em torno de 460 horas.

Os valores de %P tenderam a um valor constante para tempos entre 458 e 500 horas, sendo este o tempo máximo utilizado para as três condições de síntese relatadas na tabela acima.

A relação de conversibilidade química tornou-se mais lenta para os três experimentos com o aumento de moléculas de caulinita funcionalizadas, provavelmente pela dificuldade de acesso para a conversão das moléculas que não reagiram, pela relação de volumes utilizados, fatos estes explicados no terceiro experimento, quando se utilizou um meio reacional mais diluído.

Embora o tempo de reação tenha sido prolongado, a primeira reflexão basal da caulinita permaneceu praticamente constante<sup>39</sup>, demonstrando que a conversão de 100% seria bastante improvável. Esse comportamento poderia estar associado ao fato de que uma pequena concentração dos cristalitos estariam inacessíveis aos reagentes, ou seja, as laterais desses cristalitos poderiam estar unidas com microcristais de sílica amorfa (SiO<sub>2</sub>). Uma outra possibilidade seria a dificuldade de difusão dos íons fenilfosfonatos no interior de cristalitos maiores, pois a energia que mantém as lamelas unidas é maior e o único meio de acesso para os reagentes são conseguidos através das laterais dos cristais.

Reações químicas no estado sólido normalmente produzem uma fase homogênea, possibilitando um estudo cinético do processo envolvido. Neste nosso caso o intercalante fica posicionado preferencialmente nas bordas dos cristalitos criando um gradiente de concentração na rede hospedeira. Desta forma não realizamos um estudo cinético da funcionalização da caulinita utilizando os dados da Tabela 4.1.

Promovemos uma reação ácido-base, onde existe a liberação de moléculas de água para o meio reacional. A equação química para esta funcionalização é dada por:



Nos três experimentos apresentados houve a obtenção de um composto com uma distância interplanar basal de 1,502nm (expansão interplanar basal de 0,786nm), valor coerente com a substituição dos átomos de hidrogênio das hidroxilas pelos íons fenilfosfonato do ácido fenilfosfônico, levando-se em consideração os cálculos teóricos com os valores apresentados nos difratogramas.

Durante o processo de síntese, observou-se esporadicamente um intermediário de reação identificado com um desdobramento da primeira reflexão basal do produto  $K_{PPA3}$ , mostrando um composto com distância interplanar basal de 1,645nm ( $K_{PPA_{hyd}}$ ), levando a hipótese de um subsequente processo de hidratação da fase  $K_{PPA3}$ .

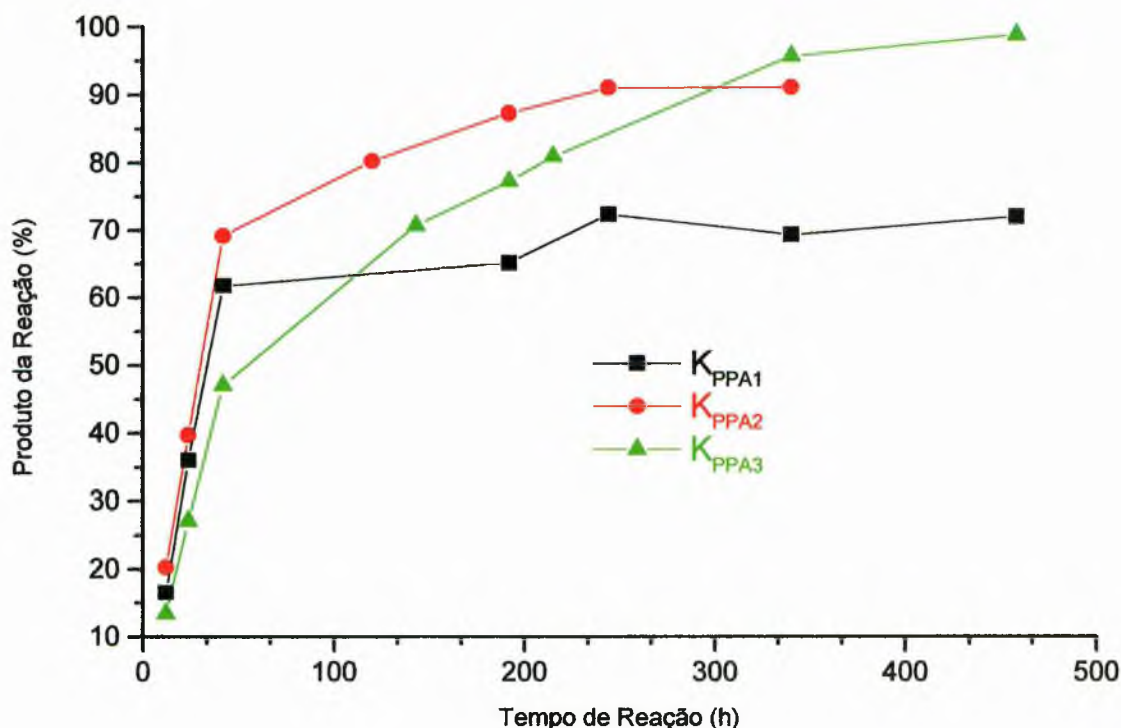


Figura 4.4: Gráfico da porcentagem de produto obtido nos três experimentos em função do tempo de reação para as diferentes proporções de: caulinita/ácido fenilfosfônico 1:1 ( $K_{PPA1}$ ), caulinita/ácido fenilfosfônico 1:2 ( $K_{PPA2}$ ) e caulinita/ácido fenilfosfônico 1:3 ( $K_{PPA3}$ ).

Parte do material  $K_{PPA3}$  foi então submetido a um processo de hidratação. Para isso, 0,5g do material foi secado à 120°C por 48 horas e imerso em 50 cm<sup>3</sup> de água destilada por mais 48 horas. Nesse ensaio, houve uma parcial decomposição da fase  $K_{PPA3}$  (cerca de 20%) e o material hidratado foi analisado por difratometria de raios-X apresentando um pequeno ombro a esquerda da primeira reflexão basal da fase principal. Mesmo após vários dias em contato com a água, não foi possível isolar uma fase pura. O valor da expansão interplanar foi maior do que o observado para a intercalação de uma molécula de água no metil fosfonato de zinco e cobalto<sup>2</sup> e no fenil fosfonato de zinco e cobalto<sup>9</sup>. Uma outra possibilidade seria o processo de hidrólise do material funcionalizado, através da ação da umidade.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores dos espaçamentos interplanares basais obtidos a partir da reflexão basal de maior ordem possível (9 para a fase  $K_{PPA3}$ ) por difratometria de raios-X.

Tabela 4.2: Identificação das fases, espaçamentos interplanares basais  $d_{00L}$  (nm) e variações dos espaçamentos interplanares  $\Delta d$ .

Fase	d (nm)	$\Delta d$ (nm)
K	0,716	0
$K_{PPA3}$	1,502	0,786

$\Delta d = d_{00L}$  da fase originada –  $d_{00L}$  da caulinita (nm).

### Caracterização por Análise Térmica da fase $K_{PPA3}$

Na Figura 4.5 estão apresentadas as medidas de TG/DSC da caulinita pura e da fase  $K_{PPA3}$ . Os valores das temperaturas foram a partir da curva de DSC.

A caulinita pura (Figura 4.5A) apresentou três eventos endotérmicos centrados em 51, 275 e 529°C. O primeiro corresponde a eliminação de água sorvida. A Segunda provavelmente devido a presença de impurezas originada do processo de gênese não detectada na difratometria de pó de raios-X. A terceira correspondente ao processo de desidroxilação gerando a fase metacaulinita<sup>13</sup>.

Associado a esses eventos térmicos temos 2 processos de perda de massa. O primeiro deles (entre 25 e 95°C) e um segundo (entre 450 e 600°C) correspondendo a uma perda de massa de 13,6% referente a perda de massa de água presente na caulinita e a transição térmica devido ao processo de desidroxilação.

Este valor está em concordância com o valor teórico de 13,96%<sup>16</sup>, mostrando que os teores de impurezas da caulinita original são bastante baixos (menores que 3%), como observados na difratometria de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X.

A fase  $K_{PPA3}$  (Figura 4.5B) apresentou quatro centradas em 49, 164, 230 e 551°C, correspondentes à perda de água sorvidas (picos em 49 e 164°C) e água de



cristalização (pico em 230°C). Embora o ácido fenilfosfônico puro tenha um pico de fusão endotérmico centrado em 165 °C, este ocorre sem perda de massa, de forma que o pico observado em 164°C, não pode ser atribuído à fusão deste composto adsorvido nos cristalitos da fase  $K_{PPA3}$ . A possibilidade da existência de ácido fenilfosfônico livre foi descartada pelas sucessivas lavagens do material após a síntese e a não observação de picos nos difratogramas de raios-X, antes da lavagem do material analisado. O quarto pico endotérmico centrado em 551°C seguido de pico exotérmico acoplado muito pequeno em 569°C, correspondente ao processo de desidroxilação da matriz, pirólise e combustão da matéria orgânica. O pequeno pico exotérmico em 851°C pode ser atribuído à cristalização das fases derivadas de fósforo.

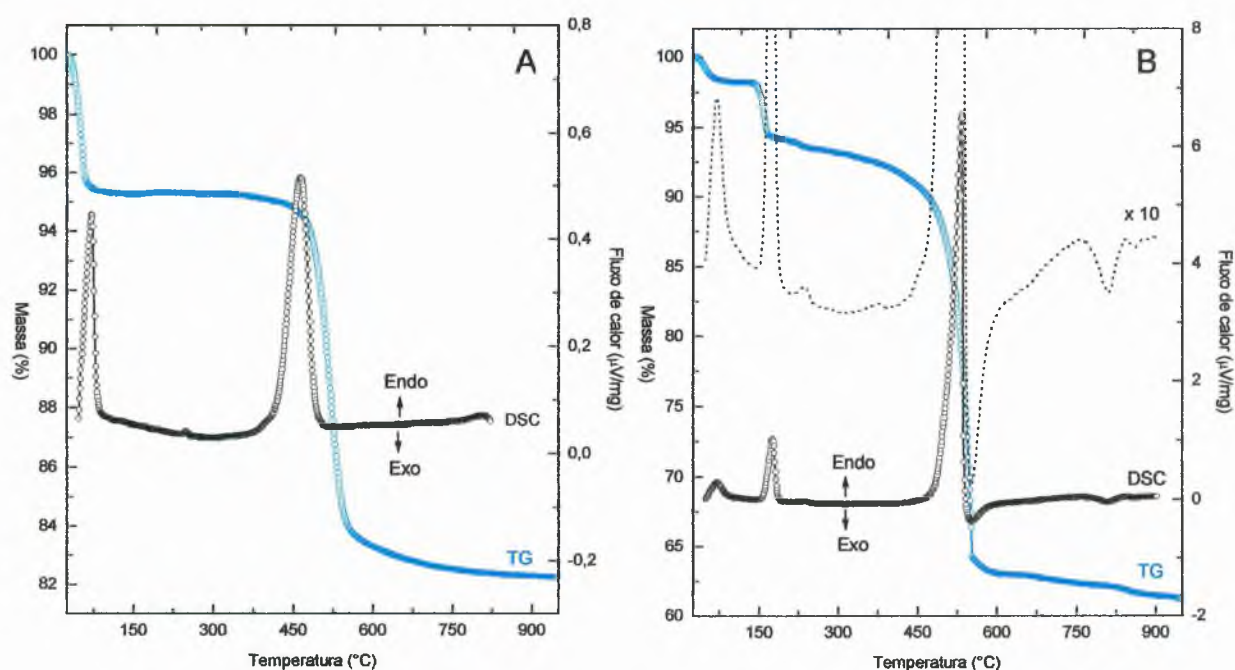


Figura 4.5: Medidas de TG/DSC da fase  $K_{pura}$  e da fase  $K_{PPA3}$ . Os valores de temperatura foram determinados nas inflexões dos picos das curvas de DSC.

As perdas de massa associadas às duas primeiras transições corresponderam a 5,1%. Os outros processos térmicos correspondem a 32% de perda de massa. Portanto, a perda de massa total perfaz 37%.

Na curva de TG, a temperatura de decomposição da fase analisada demonstra que a parte orgânica somente foi eliminada na temperatura de

desidroxilação, mostrando que a fase funcionalizada é extremamente estável, considerando que é constituída parcialmente por uma parte orgânica.

Considerando-se as Figuras 4.6A e 4.6B, observa-se que: **a)** o terceiro processo de perda de massa inicia-se em 450°C para a fase pura e em 350°C para a fase K<sub>PPA3</sub>, indicando que a presença de material orgânico facilita o processo de perda de massa; **b)** a presença de ácido fenilfosfônico na matriz da caulinita contribui para o aumento da perda de massa total observada até 900°C. Este aumento corresponde a 21,7%.

A análise do difratograma de raios-X do resíduo obtido após experimento de TG demonstraram que o material é parcialmente amorfo e as reflexões do material cristalino podem ser indexadas da forma de AlPO<sub>4</sub> e SiO<sub>2</sub> (espaçamentos interplanares observados  $d = 0,435; 0,429; 0,413; 0,352$  e  $0,252\text{nm}$ ). Os dados de perda de massa foram utilizados para a determinação de teor de carbono, obtido em forno de indução, sob fluxo de oxigênio super seco.

Mesmo após o aquecimento à 950°C, não houve uma estabilização da massa da amostra, provavelmente pela combustão incompleta do material. Então se procedeu o resfriamento do cadinho de alumina contendo a amostra, e novamente submeteu-se a amostra ao aquecimento à temperatura de 1000°C, até massa constante. Os valores encontrados foram utilizados para os cálculos quantitativos na determinação dos valores dos teores de matéria orgânica.

Os valores (teóricos e experimentais) obtidos por análise térmica e elementar são apresentados na Tabela 4.3.

*Tabela 4.3: Valores teóricos e experimentais relacionados com a fórmula proposta do composto formado, ou seja  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .*

Análise	% peso	% peso
Teor de C	30,3	32 ± 1
Voláteis	40,2(*), 39,1(**)	40,3
Teor de H <sub>2</sub> O	5,0	5,1
Teor de P	13,0	-

(\*) perda de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2H<sub>2</sub>O, OH (interna) da caulinita e 3H do ácido fenilfosfônico

(\*\*) considerando que sobrou AlPO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>



Um fator importante na justificativa das pequenas diferenças observadas entre os valores teóricos e experimentais, foi a presença de pequena quantidade de caulinita ainda presente na amostra, impossível de ser quantificada.

### Caracterização por espectroscopia no infravermelho

Na Figura 4.6 apresentamos os resultados das medidas de FTIR realizadas com a caulinita pura, com o ácido fenilfosfônico e com a fase  $K_{PPA3}$ , secas à 60°C por 12 horas em uma estufa a vácuo. Os picos observados para a fase  $K_{PPA3}$  estão listados na Tabela 4.4 e suas interpretações obtidas da literatura<sup>13, 15, 38</sup>.

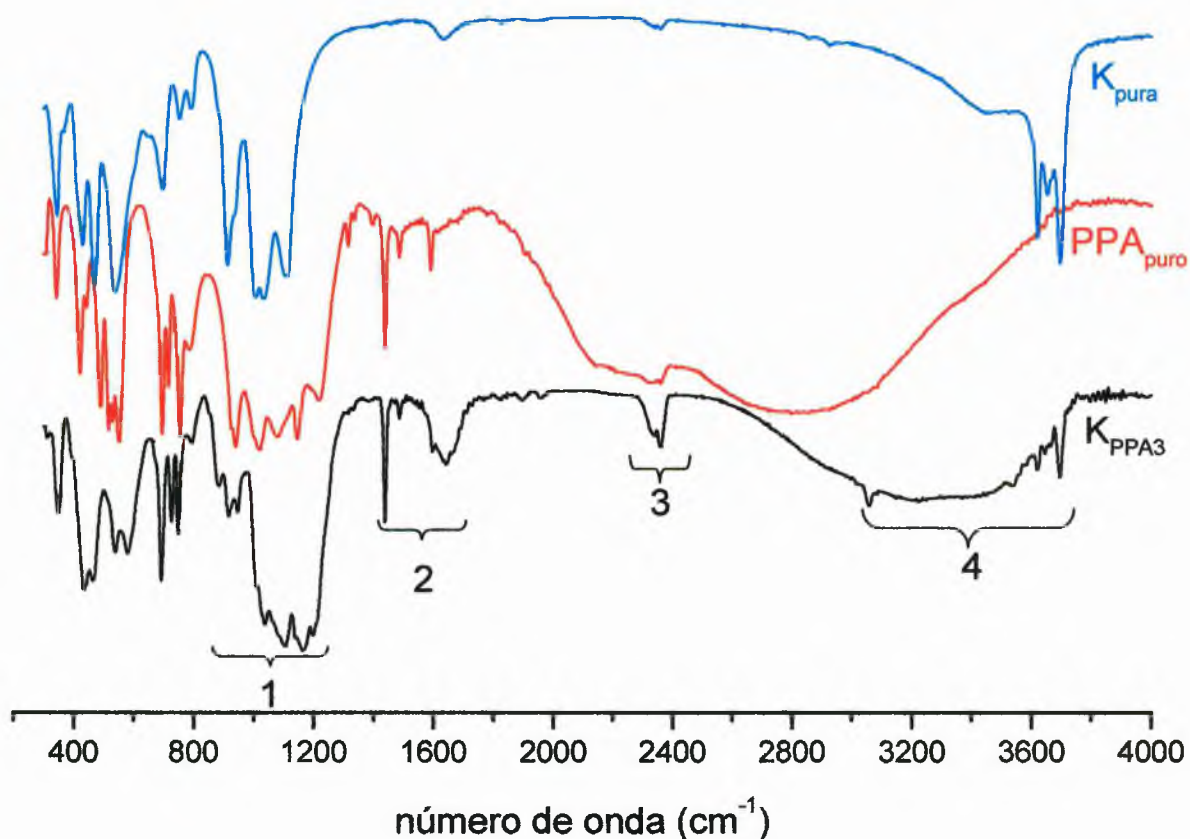


Figura 4.6: Medidas de FTIR da caulinita pura ( $K_{pura}$ ), do ácido fenilfosfônico ( $PPA_{puro}$ ) e da fase  $K_{PPA3}$ , secas à 60°C por 12 horas.

O espectro de infravermelho relativo a fase  $K_{PPA3}$  apresenta quatro regiões significativas para as interpretações. Embora as faixas de frequência ou o número de onda sejam bem definidas para os diferentes grupamentos podem haver deslocamentos, os quais dependem de seu ambiente na molécula.

As informações correspondentes a deformação angular fora do plano dos íons OH associados ao Al estão na região de  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  e a dos íons fenilfosfonatos ligados ocorrem na região de  $1000$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Estas estão parcialmente mascaradas por vibrações características da estrutura da caulinita, que ocorrem na mesma região (Região 1).

As regiões intermediárias do espectro em  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1585-1600\text{ cm}^{-1}$ , mostram as deformações angulares no plano envolvendo as ligações C-C do anel aromático (Região 2).

Uma outra deformação axial de OH ligado a P pode ser observada na região de  $2320-2360\text{ cm}^{-1}$  sobreposta ao  $\text{CO}_2$  do ar (Região 3).

Finalmente, na região de  $2900-3700\text{ cm}^{-1}$  (Região 4) observamos a presença de resíduo de ácido ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ); de duas deformações axiais intramoleculares de OH ( $3650$  e  $3666\text{ cm}^{-1}$ ) tendo menor intensidade da observada para a caulinita pura ( $K_{\text{pura}}$ ); e; a deformação axial em  $3694\text{ cm}^{-1}$  devido a presença de OH livre não participante da ligação hidrogênio.

Embora a estequiometria proposta não permita a existência de grupamentos hidroxila livres, a presença destes podem ser atribuídas a presença de caulinita não reagida, embora esta concentração seja menor do que 3%.

Tabela 4.4: Picos observados para a fase  $K_{PPA3}$  e suas respectivas interpretações.

Pico	$K_{PPA3}$ número de onda $\text{cm}^{-1}$	Atribuição número de onda $\text{cm}^{-1}$
1	3694	K: 3694 – O-H livre
2	3665	K: 3666 – O-H $\nu$ intramolecular
3	3644	K: 3650 – O-H $\nu$ intramolecular
4	3618	K: 3619 – O-H $\nu$ intermolecular
5	3057	PPA não reagido
6	2357	K: 2358, PPA: 2357 $\nu_{\text{P-OH}}$
7	2339	K: 2336, PPA: 2322 $\nu_{\text{P-OH}}$
8	1642	K: 1633 $\nu_{\text{anel aromático}}$
9	1595	PPA: 1591 $\delta_a \text{ Al-OH}$
10	1487	PPA: 1486
11	1438	PPA: 1437
12	1138	PPA: 1145 $\nu_{\text{P=O}}$
13	1104	K: 1107 – Si-O
14	1038	K: 1033 – Si-O
15	1009	K: 1006 – Si-O
16	947	K: 936 $\delta_a \text{ P-OH}$
17	917	K: 913 $\delta_{\text{fp}} \text{ Al-OH}$
18	793	K: 791 – Si-O-Si
19	748	K: 752 – Si-O-Si
20	725	PPA: 718
21	693	K: 697 – Si-O-Si, PPA: 694
22	540	K: 538- Al-O-Si, PPA: 530
23	467	K: 467 – Si-O
24	435	K: 431 – Si-O, PPA: 443

$\nu$  – deformação axial ;  $\delta$  – deformação angular (a – assimétrica, s – simétrica, fp – fora do plano)

### Caracterização por microscopia de transmissão

As micrografias apresentadas na Figura 4.7A e 4.7B foram feitas por microscopia de transmissão. A Figura 4.7B, mostra que houve um pequeno arredondamento das bordas dos cristalitos após o processo de funcionalização. Fato este atribuído a ação mecânica e química.

O desbaste mecânico poderia estar relacionado ao atrito (contato físico) entre os cristalitos por um longo tempo de reação, realizado à temperatura de 90°C dentro do balão reacional. E o desbaste químico provocado pelo pH levemente ácido, levando ao ataque nas arestas do cristal da matriz mineral, embora tivéssemos mantido em 6,0 durante todo o processo de síntese.

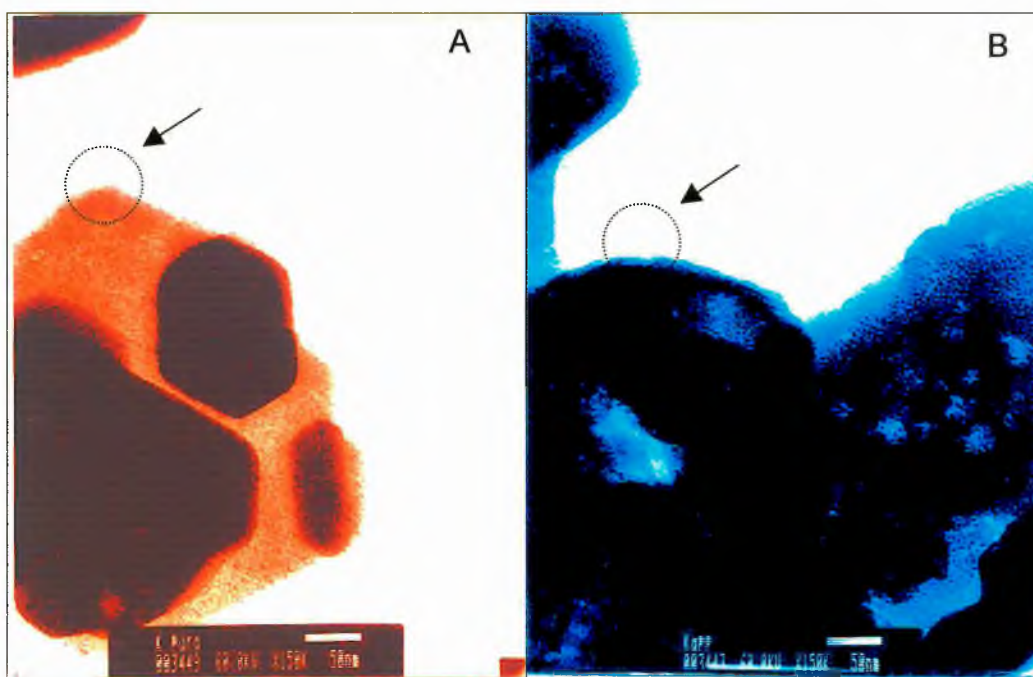


Figura 4.7: Micrografias de transmissão para as amostras de caulinita pura (A) e para a caulinita organo-funcionalizada com o ácido fenilfosfônico  $K_{PPA3}$  (B).

O colapso da estrutura pela esfoliação ou pela perda da estrutura não foi observado. Os parâmetros de rede com leve distorção hexagonal se manteve inalterado, indexado com os valores da literatura<sup>11</sup>.

Por se tratar de uma amostra comercial de caulinita e tendo-se observado uma coloração amarelada na lavagem do composto  $K_{PPA3}$  na fase de purificação, procedeu-se o teste para íons ferro com solução de tiocianato de potássio  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  obtendo-se assim uma coloração marrom-avermelhada. Estas evidências levaram-nos a análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e também ao processo de retirada de íons ferro da caulinita pelo método de ditionito. (esta metodologia permite a remoção pela redução dos íons  $\text{Fe}^{+3}$  para íons  $\text{Fe}^{+2}$ ).

### Caracterização por espectroscopia eletrônica de raios-X (XPS)

Os espectros de XPS apresentados na Figura 4.8 foram feitos utilizando-se radiação  $\text{Mg K}\alpha$ , resolução de 0,8 eV e pressão na câmara de análise da ordem de  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar. Tanto na caulinita pura quanto na caulinita tratada os níveis de impurezas mostraram-se abaixo de 1% para óxidos de ferro e de titânio.

Contaminações por estes metais podem ser detectadas na região de 710,9 eV para associações com o ferro, e em 458,8 eV para contaminações referentes ao titânio. Estes são contaminantes bastante comuns em argilas da região de produção da caulinita, pois podem se apresentar nas formas estrutural e de sorção, ou mesmo oriundas do processo de extração e lixiviação. Estes resultados podem ser também confirmados pelos apresentados nas difratometrias de raios-X.

As amostras de caulinita apresentaram os picos característicos aos seus constituintes sendo:  $\text{Al}_{2p}$  e  $\text{Al}_{2s}$  na região de 74,4 e 118 eV;  $\text{Si}_{2p}$  e  $\text{Si}_{2s}$  na região de 99 e 151 eV; e  $\text{O}_{1s}$  na região de 531 eV. Uma pequena contaminação de carbono orgânico pode ser observada em 284,5 eV relativa ao  $\text{C}_{1s}$ .

O espectro da fase  $K_{PPA3}$ , apresentou aumento na intensidade do pico referente ao  $\text{C}_{1s}$  e ao aparecimento de dois picos na região de 129,9 e 188 eV, característicos de  $\text{P}_{2p}$  e  $\text{P}_{2s}$  respectivamente, confirmando a presença de íons fenilfosfonatos devido a funcionalização com o ácido fenilfosfônico.

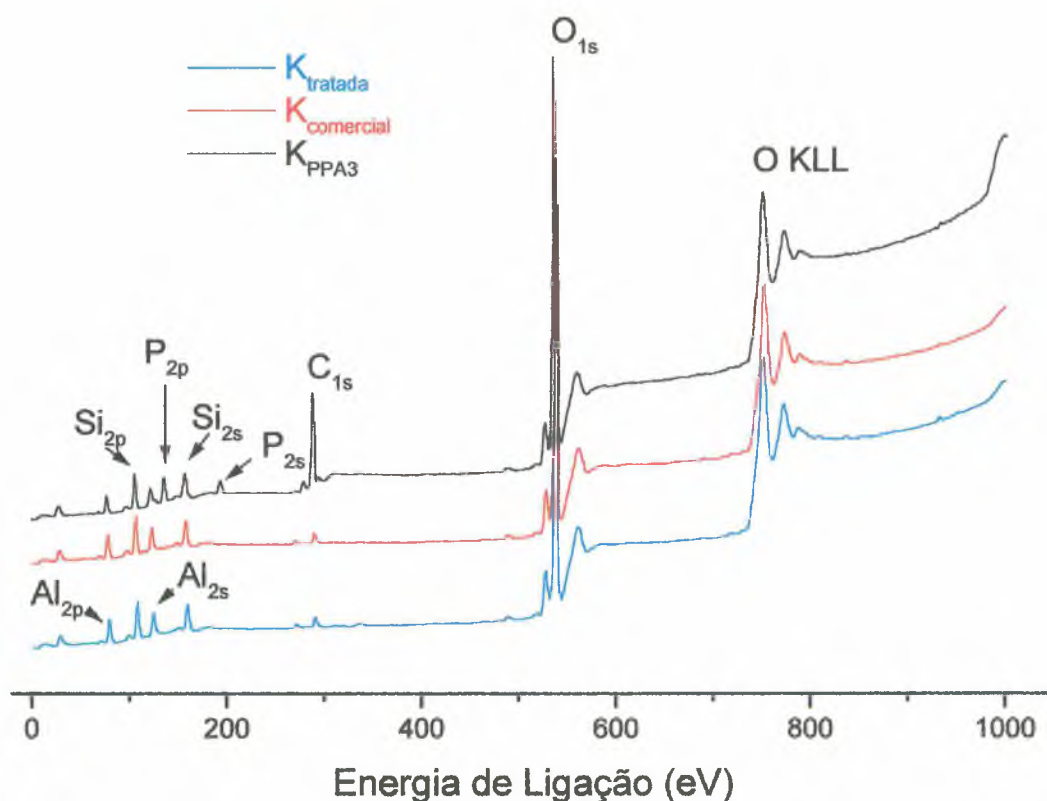


Figura 4.8: Espectros de XPS da amostra de caulinita tratada com ditionito<sup>31</sup>, da caulinita comercial e da fase  $K_{PPA3}$ .

#### 4.2 - Caulinita com ácido carboxietilfosfônico ( $K_{CEPA}$ )

Um segundo sistema, caulinita/ácido carboxietilfosfônico, foi estudado levando-se em conta o tamanho da molécula, a sua estabilidade e labilidade no meio reacional, tendo em vista menor impedimento estérico em relação a do ácido fenilfosfônico. As variações de concentração estão mostradas na Tabela 3.2 do procedimento experimental.

O acompanhamento da conversão dos reagentes em produto foi feito por difratometria de raios-X, fazendo-se a relação proporcional entre o pico dos reagentes e o do produto. A medida que o pico da caulinita ( $2\theta = 14^\circ 32'$ ) foi diminuindo uma nova fase foi observada no difratograma.



Na Figura 4.9 são apresentados os difratogramas de raios-X dos experimentos realizados nas relações 1:1 ( $K_{CEPA1}$ ) e 1:3 ( $K_{CEPA2}$ ), e também da caulinita pura ( $K_{pura}$ ), na forma de filmes orientados sobre placas de vidro neutro.

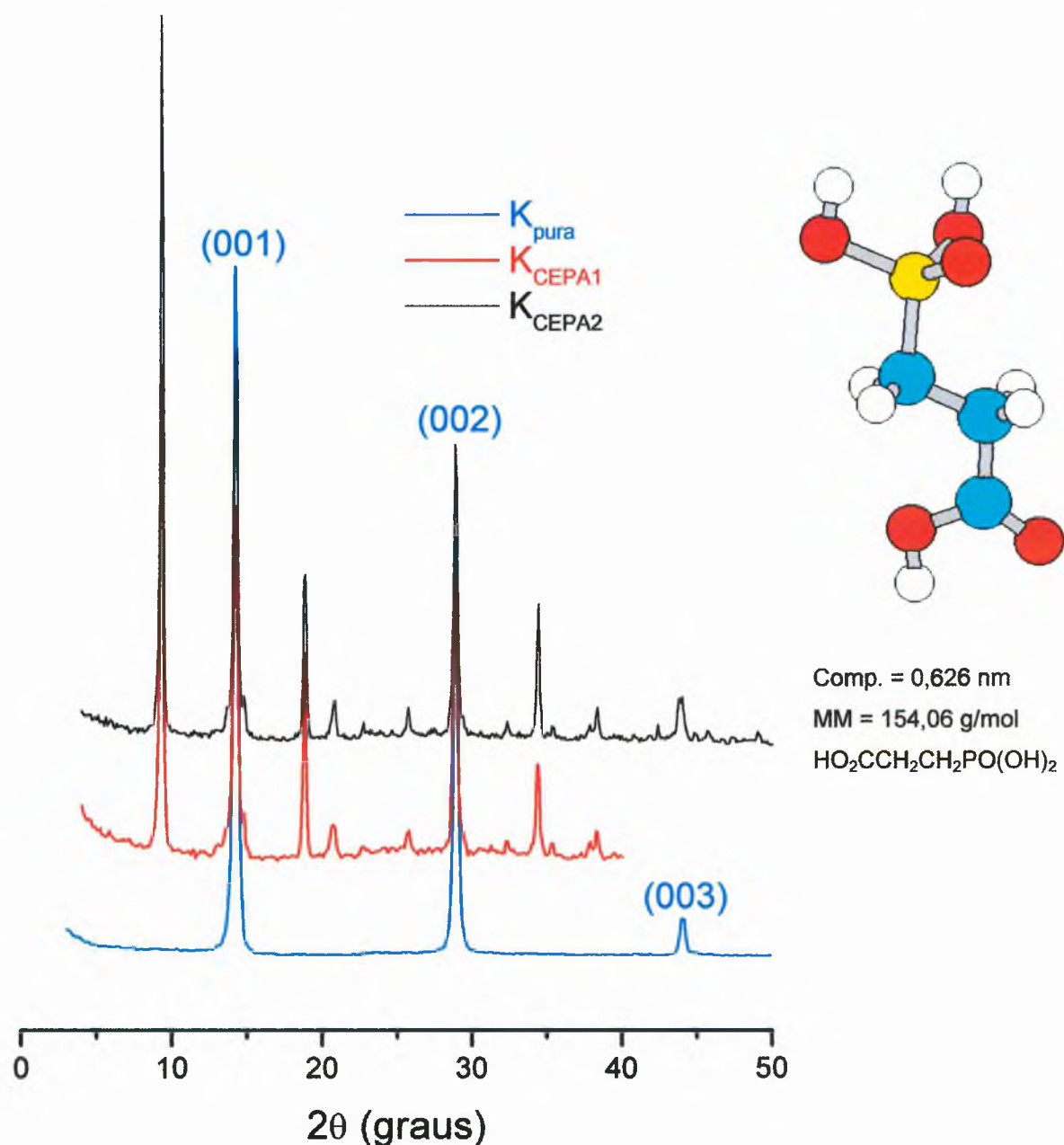


Figura 4.9: Difratogramas de raios-X da Caulinita pura ( $K_{pura}$ ), da fase  $K_{CEPA1}$  e da fase  $K_{CEPA2}$ , ambos na forma de filmes orientados. A reflexão relativa ao padrão interno do silício é identificada por um asterisco(\*).

Na Tabela 4.5, estão apresentados os valores percentuais do progresso das reações.

Tabela 4.5: Percentagem do produto em função do tempo de síntese para os 2 experimentos.

Tempo de síntese horas	K <sub>CEPA</sub> n convertido %	
120	52,6	52
240	45,5	66,3

A expectativa era de que a reação ocorresse nas 120 horas iniciais, e que a conversão total seria alcançada. Após este tempo de reação, observou-se uma pequena solubilização da caulinita com a diminuição do valor do pH.

Outras alternativas experimentais foram realizadas, como por exemplo o aumento da concentração do ácido carboxietilfosfônico, do volume reacional (1000 cm<sup>3</sup>) e do tempo de reação, não se observando o seu progresso de síntese. Com estes resultados encerramos os estudos deste sistema.

#### 4.3 - Caulinita com fosfato monobásico de amônio (K<sub>PMA</sub>)

Com o êxito obtido na síntese direta da caulinita com o ácido fenilfosfônico e, sabendo-se da labilidade para compostos com oxigênios ligados ao fósforo, capacidade de troca passamos a considerar uma outra possibilidade de síntese, que foi com o fosfato monobásico de amônio. Neste sistema consideramos o tamanho da molécula a ser introduzida na matriz e a faixa de pH do meio reacional.

O acompanhamento da conversão da caulinita em composto funcionalizado ou intercalado foi feito através da difratometria de raios-X, fazendo-se a relação proporcional entre o pico dos reagentes e o do produto. A medida que o pico da caulinita foi diminuindo uma nova fase foi observada nos difratogramas e estão mostrados nas Figura 4.10.



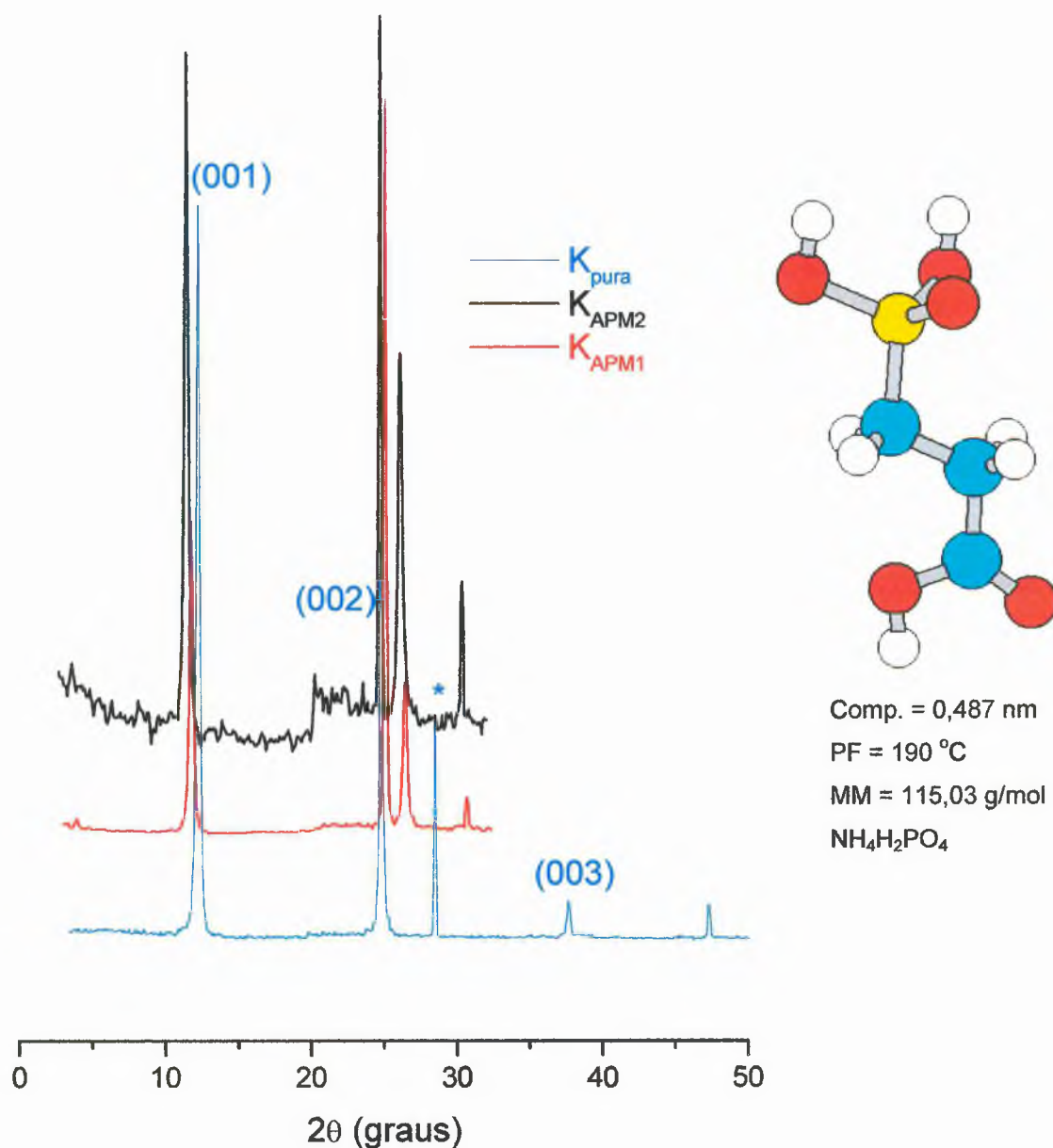


Figura 4.10: Difratogramas de raios-X da caulinita pura ( $K_{\text{pura}}$ ) e das fases  $K_{\text{PMA2}}$ , ambos na forma de filmes orientados. A reflexão relativa ao padrão interno do silício é identificada por um asterisco(\*).

Também para este experimento esperávamos a conversão total em tempo de síntese reduzido, no entanto, após 24 horas, o percentual de conversão observado foi zero conforme demonstrado na Tabela 4.5. Em função destes resultados,

procedeu-se um aumento na concentração do fosfato monobásico de amônio e o valor do pH foi controlado ( $\approx 6,0$ ). Nas novas condições, e após 336 horas, o progresso da reação não foi observado mesmo somando um tempo de 240 horas.

Outro resultado desfavorável observado, ocorreu quando utilizamos a relação 1:5, mantendo-se a temperatura ( $\approx 90^\circ\text{C}$ ), o pH controlado ( $\approx 6,0$ ) e o aumento do volume reacional para 1300mL.

Tabela 4.6: Percentagem do produto em função do tempo de síntese para os 2 experimentos.

Tempo de síntese (h)	$K_{\text{PMA}n}$ convertido (%)	
288	0	0
336	0	0

#### 4.4 - Caulinita com Ácido vinilfosfônico ( $K_{\text{VPA}}$ )

O acompanhamento das conversões foram feitos por difratometria de raios-X. Os difratogramas de raios-X, mostrados na Figura 4.11, apresentam a caulinita pura ( $K_{\text{pura}}$ ) e a fase  $K_{\text{VPA}2}$  e na forma de filmes orientados sobre placas de vidro neutro.

Nos dois experimentos realizados não obtivemos sucesso. O progresso das sínteses não foram confirmados como o esperado. Com estes resultados encerramos os estudos deste sistema.

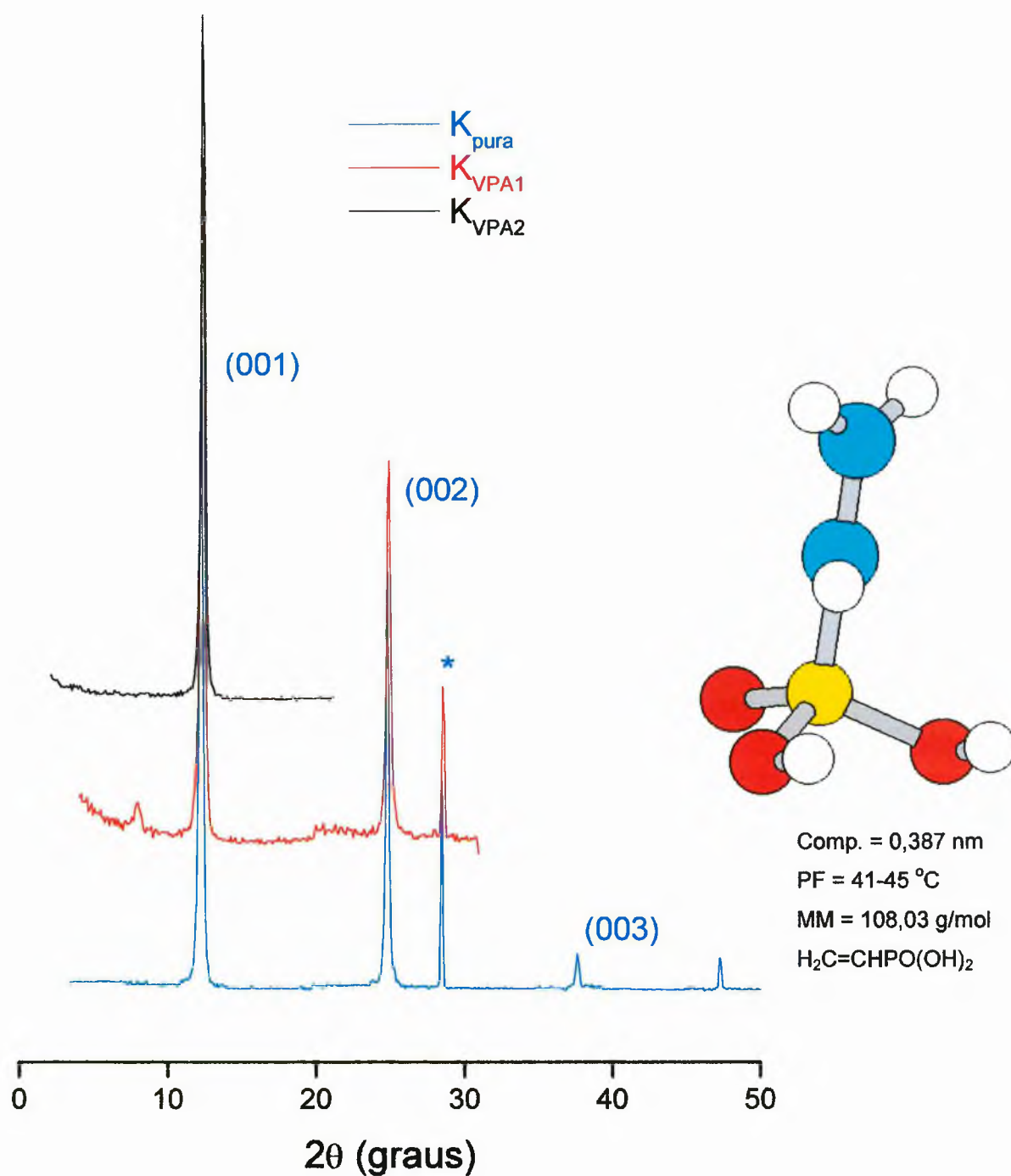


Figura 4.11: Difrátogramas de raios-X da Caulinita pura ( $K_{\text{pura}}$ ), da fase  $K_{\text{VPA1}}$  e da fase  $K_{\text{VPA2}}$ , ambos na forma de filmes orientados. A reflexão relativa ao padrão interno do silício está identificada por um asterisco(\*).

#### 4.5 - Caulinita funcionalizada ( $K_{PPA3}$ ) com hexilamina

Observamos que o composto  $K_{PPA3}$  sofria uma maior hidratação quando exposto a um meio aquoso, porém seu isolamento foi infrutífero, e conhecendo-se alguns sistemas de intercalação, realizamos a reação direta do composto organofuncionalizado ( $K_{PPA3}$ ) com a amina primária hexilamina, à temperatura ambiente.

Aminas de cadeias menores, 1, 2 e 3 de carbono, embora incorporadas não produziam alteração na distância interplanar basal.

#### Caracterização por difratometria de raios-X

Apresentamos na Figura 4.12 os difratogramas de raios-X do pó da Caulinita pura, da fase  $K_{PPA3}$ , e da fase  $K_{PPAhex}$ .

As reflexões basais foram identificadas como  $H_n$  ( $n = 1$  a  $5$ ) para  $K_{PPAhex}$ , como  $W_n$  ( $n = 1$  a  $6$ ) para  $K_{PPA3}$ , e  $K_n$  ( $n = 1$  a  $3$ ) para a caulinita pura<sup>11</sup>. A letra  $n$  em cada simbologia foi indexada apenas para a caulinita pura.

Os resultados apresentados na Tabela 4.7 estão relacionados às distâncias interlamelares obtidas das reflexões basais disponíveis para cada fase ( $H_6$  para  $K_{PPAhex}$ ,  $W_6$  para  $K_{PPA3}$ , e  $K_5$  para caulinita).

Tabela 4.7: Identificação das fases, espaçamentos interplanares basais  $d_{00L}$  (nm) e variações dos espaçamentos interplanares  $\Delta d$ .

Fase	d (nm)	$\Delta d$ (nm)
$K_{pura}$	0,716	0
$K_{PPA3}$	1,502	0,786
$K_{PPAhex}$	1,63	0,920
$K_{hex}$ branco	0,716	0

$\Delta d = d_{00L}$  da fase originada –  $d_{00L}$  da caulinita (nm).

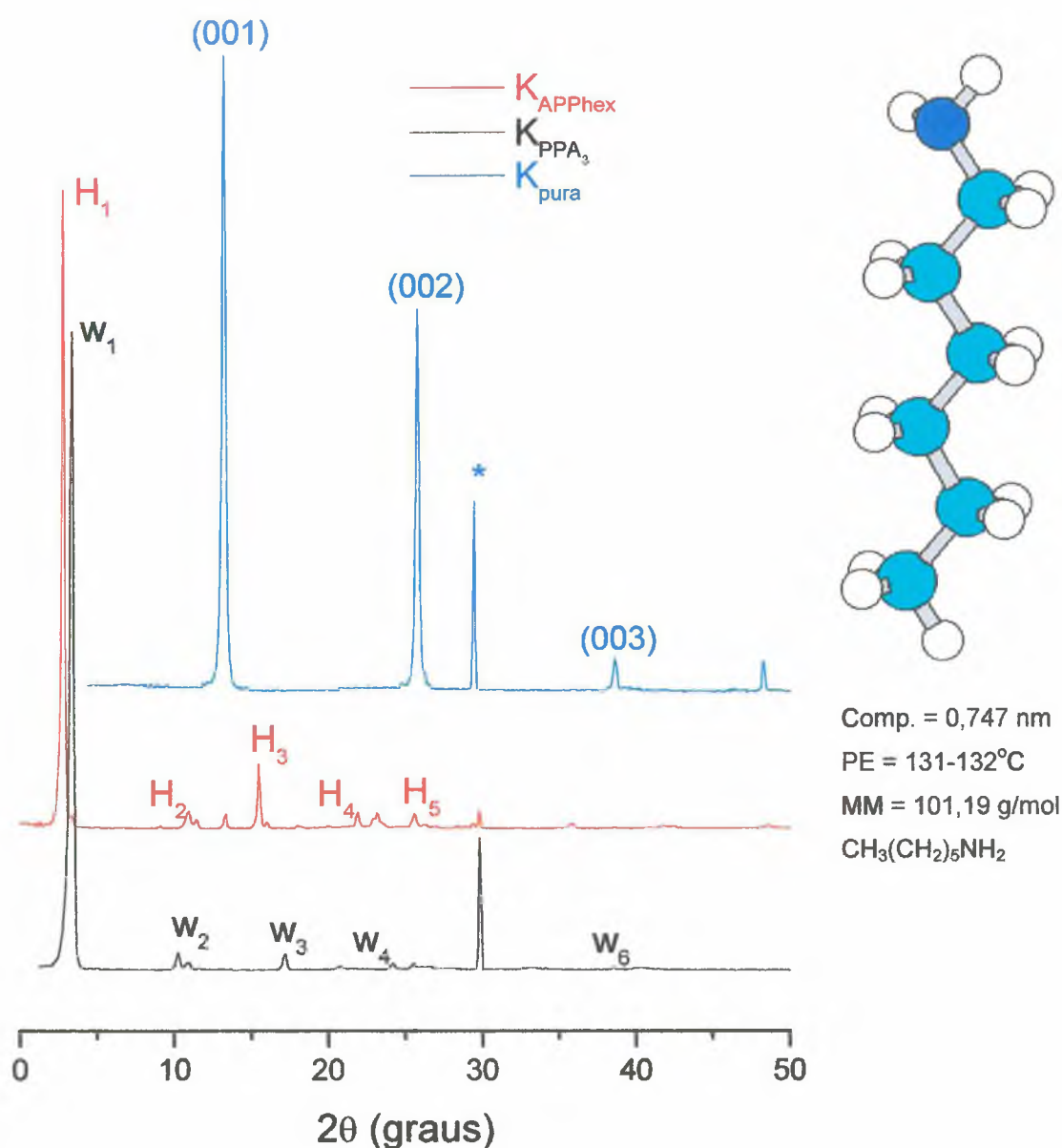


Figura 4.12: Difratogramas de raios-X da caulinita pura ( $K_{pura}$ ), da fase  $K_{PPA_3}$  e da fase  $K_{PPA_{hex}}$ , ambos na forma de filmes orientados. A reflexão relativa ao padrão interno do silício está identificada por um asterisco(\*).

A fase  $K_{PPA_{hex}}$  apresentou uma expansão interlamelar de 0,920nm relativo a caulinita pura, e 0,134nm relativo a  $K_{PPA_3}$ . Estes dois resultados são satisfatórios quando comparamos com os tamanhos das moléculas da hexilamina e da água.

A expansão observada posteriormente foi interpretada pela substituição das moléculas de água por moléculas de hexilamina, que apresentam cadeia carbônica mais longa do que a do grupamento fenilfosfonato ligados a  $K_{PPA_3}$ .

Para o teste em branco (caulinita com hexilamina -  $K_{\text{hex}}$ ), foi observada exatamente a mesma distância interplanar para caulinita pura. A hipótese mais provável foi a da não intercalação da hexilamina na matriz caulinita sob as mesmas condições, ou seja o difratograma apresentado foi o da caulinita.

### Caracterização por análise térmica (TG/DSC)

As duas curvas de TG/DSC apresentadas na Figura 4.13 foram obtidas com a fase  $K_{\text{PPA}_{\text{hex}}}$ . Os valores das temperaturas dos vários processos foram determinados nas inflexões dos picos das curvas de DSC.

A  $K_{\text{PPA}_{\text{hex}}}$  apresentou dois pequenos picos endotérmicos centrados em 178 e 230°C, seguidos por dois picos exotérmicos em 293 e 498°C.

O primeiro processo endotérmico (desde a temperatura ambiente até 196°C, com perda de massa de 2,4%) foi relativo a vaporização de uma pequena quantidade de hexilamina sem coordenação na  $K_{\text{PPA}_{\text{hex}}}$  (ponto de ebulição da hexilamina igual a 183°C).

O segundo, relativo ao processo endotérmico, foi atribuído a perda de hexilamina coordenada, sendo que foi parcialmente mascarado pelo terceiro processo, a combustão da hexilamina.

O quarto processo foi devido à combustão do fenilfosfonato orgânico fragmentado e em parte pela desidroxilação da estrutura da caulinita.

A remoção de água coordenada da  $K_{\text{PPA}_3}$  aconteceu a 164°C<sup>17</sup> e este processo não foi observado no  $K_{\text{PPA}_{\text{hex}}}$  indicando a ausência de água na combinação posterior.

O gráfico da análise de DSC mostrou uma expansão na região de 800°C revelando a existência de dois pequenos picos exotérmicos em 816 e 902°C, consistentes com a transição de fase parcial do fosfato de alumínio e óxido de silício ( $\text{AlPO}_4$  e  $\text{SiO}_2$ ).

Assumindo que o material ( $K_{\text{PPA}_{\text{hex}}}$ ) apresentou-se como  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$  e que próximo a 380°C converteu-se a  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3$  ( $K_{\text{PPA}_3}$ ), os cálculos teóricos prevêem uma perda de massa igual a 22.9%, estando de acordo com o valor experimental de 22.8%.

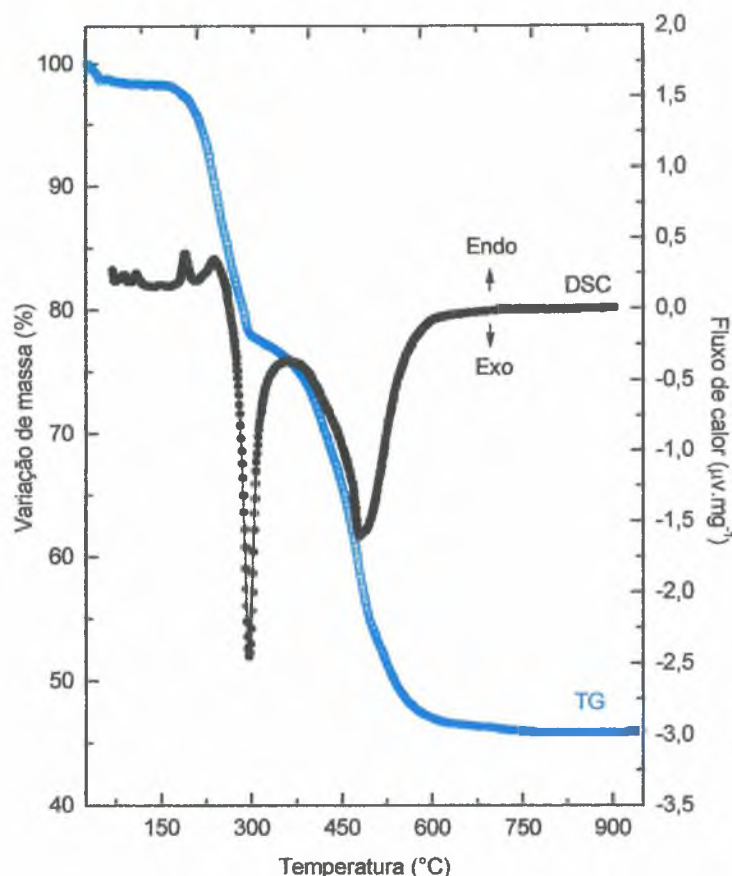


Figura 4.13: Medidas de TG/DSC da fase  $K_{ppAhex}$ . Os valores de temperatura foram determinados nos máximos e mínimos dos picos das curvas de DSC.

A análise por difratometria de pó do resíduo de  $K_{ppAhex}$ , após aquecimento a  $950^{\circ}\text{C}$  no término da análise por TG, revelou que o resíduo é parcialmente amorfo, sendo que algumas reflexões correspondem ao fosfato de alumínio e ao óxido de silício ( $\text{AlPO}_4$  e  $\text{SiO}_2$  – distância interplanar de 0,435, 0,429, 0,413, 0,352, e 0,252nm). Resultado semelhante foi obtido com o resíduo de  $K_{ppA3}$  a  $950^{\circ}\text{C}$ <sup>17</sup>.

### Caracterização por Análise Elementar de C, H e N

Os valores teóricos e experimentais obtidos na análise elementar (CHN), estão mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores teóricos e experimentais da análise térmica e CHN (Análise Elementar) obtidos para a fase  $K_{PPA_{hex}}$ , compatíveis com a fórmula  $Al_2Si_2O_5(OH)(HO_3PPh)_3 \cdot 2C_6H_{13}NH_2$ .

Análise	Teórico (% peso)	Experimental (% peso)
Teor de C	40,9	40,5 <sup>a</sup>
Teor de H	5,6	6,0 <sup>a</sup>
Teor de N	3,2	3,2 <sup>a</sup>
Matéria Orgânica	22,9 <sup>b</sup>	22,8 <sup>c</sup>
Resíduo Fixo	49,5 <sup>b</sup>	46,9 <sup>d</sup>

(a) dados após três determinações; (b) explicação no texto; (c) massa da matéria orgânica após 380°C; e (d) resíduo fixo presente após aquecimento à 950°C.

Os valores experimentais para o teor de hidrogênio foram maiores do que os valores teóricos esperados e estão associados ao processo de secagem do composto sintetizado. A presença de pequena quantidade de água residual na amostra, pode estar associada ao desvio calculado, enquanto que os valores de carbono e de nitrogênio mostraram-se coerentes com os valores esperados.

### Caracterização por espectroscopia no infravermelho

Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 4.14, estão os resultados das medidas realizadas com o composto  $K_{PPA_3}$ ,  $K_{PPA_{hex}}$ , secos à 60 °C por 12 horas em estufa a vácuo e da hexilamina pura pastilhada em KBr. As frequências de absorção medidas da fase  $K_{PPA_{hex}}$  estão listadas na Tabela 4.9 e foram analisadas por comparação com os dados da fase de  $K_{PPA_3}$ , e os da hexilamina reportados na literatura<sup>5,13,15,17,20,39,49</sup>.

O espectro de infravermelho relativo a fase  $K_{PPA_3}$  apresenta quatro regiões significativas para as interpretações. Embora as faixas de frequência ou o número de onda sejam bem definidas para os diferentes grupamentos podem haver deslocamentos, os quais dependem de seu ambiente na molécula.



As informações correspondentes a deformação angular simétrica fora do plano de N-H estão na região de 700-900  $\text{cm}^{-1}$  (Região 1).

Na região entre 1250-1650  $\text{cm}^{-1}$  (Região 2), observamos um leve aumento da deformação axial de OH ligado a P (1438  $\text{cm}^{-1}$ ) pela sobreposição de deformações de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  da hexilamina, e também da deformação C-C do anel aromático.

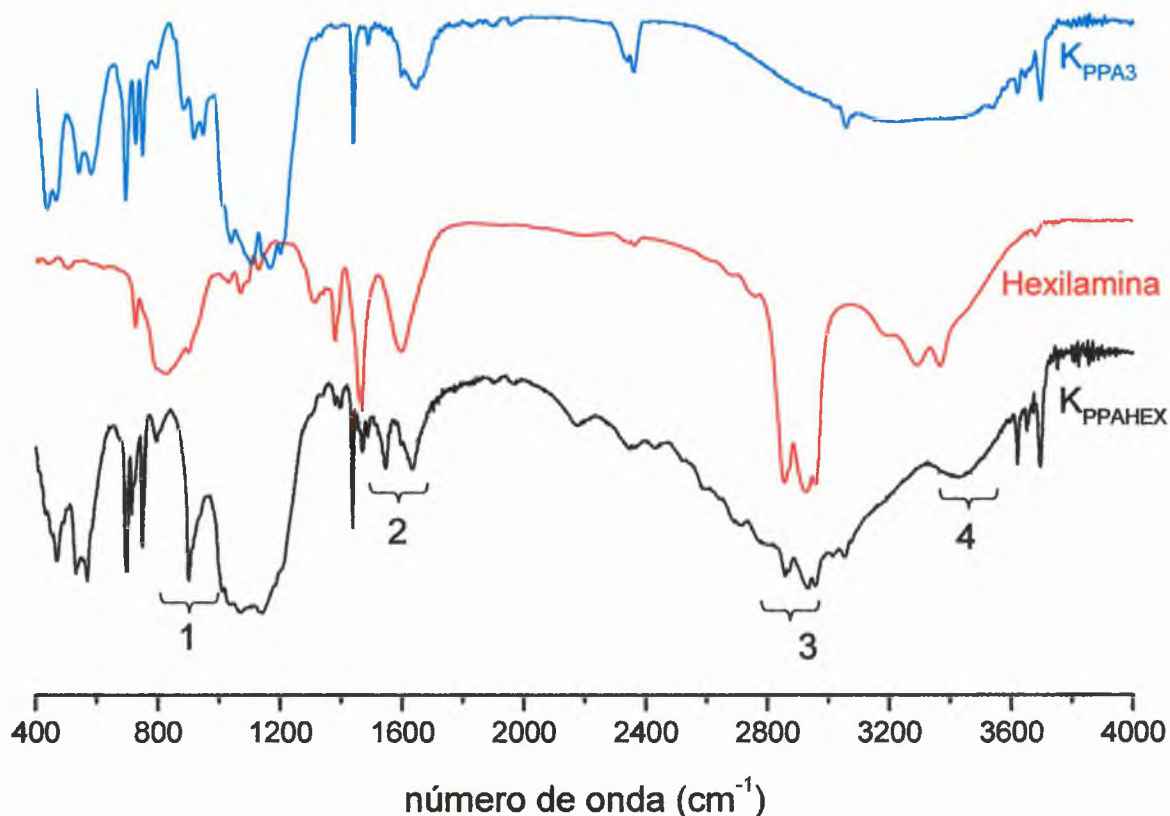


Figura 4.14: Medidas de FTIR da fase K<sub>PPA3</sub>, da fase K<sub>PPAhex</sub> e da hexilamina pura.

Outra região importante para a interpretação é a de 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  (Região 3). Nesta região observamos as deformações axiais simétrica e assimétricas de  $\text{CH}_2$  (2764 e 2858  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{CH}_3$  (2924 e 2872  $\text{cm}^{-1}$ ), seguida pela deformação axial de CH (3050  $\text{cm}^{-1}$ ) do anel aromático e da presença de resíduo de ácido em 3050  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, na Região 4 entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ ; observamos as deformações axiais de  $\text{NH}_2$  e um pequeno aumento das intensidades das deformações axiais intramoleculares de OH (3650 e 3666  $\text{cm}^{-1}$ ); e; a deformação axial em 3694  $\text{cm}^{-1}$  devido a presença de OH livre não participante da ligação hidrogênio.

Tabela 4.9: Picos observados para a fase fase de  $K_{PPA3}$ , fase de  $K_{PPAhex}$  e hexilamina pura e suas respectivas interpretações.

Pico	$K_{PPAhex}$ número de onda ( $cm^{-1}$ )	Atribuições número de onda ( $cm^{-1}$ )
1	3695	K: 3694 O-H livre
2	3670	K: 3667 – $\nu_{O-H}$
3	3653	K: 3650 – O-H $\nu_{intramolecular}$
4	3620	K: 3619 – O-H $\nu_{intermolecular}$
5	3400	Hex - $\delta_{sNH}$
6	3620	K: 3619 – O-H $\nu_{intermolecular}$
7	3250	Hex - $\delta_{asNH}$
8	3076	K: 2358, PPA: 2357
10	3052	PPA não reagido
8	2956	Hex: 2956 - $\nu_{C-H}$
9	2932	K: 2924; Hex: 2926 - $\nu_{asCH3}$
10	2871	Hex: 2873- $\nu_{sCH3}$
11	2858	K: 2854; Hex: 2854- $\nu_{asCH2}$
12	2764	Hex: 2757- $\nu_{sCH2}$
13	2359	K: 2358; PPA: 2358
14	1963	PPA: 1976
15	1901	PPA: 1905
16	1632	K: 1635 - $\delta_{NH}$
17	1595	Hex: 1594; PPA: 1594 - $\delta_{NH}$
18	1486	PPA: 1487- $\nu_{C-C axial}$
19	1469	Hex: 1464 - $\nu_{C-C angular}$
20	1437	PPA: 1437; PPA: 1439 - $\delta_{sCH2}$
21	1396	PPA: 1395 - $\delta_{sCH2}$
22	1379	Hex: 1379 - $\delta_{asCH3}$
23	1334	Hex: 1339; PPA: 1337- $\delta_{asCH3}$
24	1139	PPA: 1145
25	1129	Hex: 1128 - $\nu_{NH}$
26	1069	Hex: 1069; PPA: 1079
27	1033	Hex: 1031; K: 1033 -Si-O
28	1010	K: 1008 -Si-O; PPA: 1017
29	937	K: 935; PPA: 939 - $\delta_a P-OH$
30	914	K: 912 - $\delta_{fp} Al-OH$
31	902	Hex: 898 NH livre
32	749	K: 752 -Si-O-Si; PPA: 754
33	721	Hex: 726 - $\nu_{asCH2}$
34	715	PPA: 715
35	697	K: 695 -Si-O-Si; PPA: 695
36	532	K: 538 -Al-Si-O; PPA: 530
37	492	PPA: 490
38	470	K: 470 -Si-O
39	451	PPA: 442
40	432	K: 430 -Si-O
41	420	PPA: 422

Os resultados apresentados foram coerentes com a formulação proposta para a fase de  $K_{PPA_{hex}} Al_2Si_2O_5(OH)(HO_3PPh)_3 \cdot 2C_6H_{13}NH_2$ . A presença de uma deformação fora do plano relativa a Al-OH (calculou-se estar abaixo de 3%) pode ser deduzido da presença de O-H sorvido por sítios internos.

As absorções correspondentes aos grupos fenilfosfonatos, estão presentes na região entre  $900-1200cm^{-1}$  e foram mascarados parcialmente pelas sobreposições de bandas de absorção mais intensas da caulinita.

Ao longo do espectro de  $K_{PPA_{hex}}$ , observou-se algumas frequências de absorção relativas a hexilamina. Um fenômeno semelhante foi observado para polímeros intercalado em caulinita<sup>49</sup>, montmorilonita<sup>5</sup> e para hexilamina intercalada em hidrógeno fosfato de vanadila<sup>20</sup>.

## 5.6 - Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) – $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165} \cdot H_2O$

Como descrito no procedimento experimental, a precipitação do HDL foi feita em meio básico; o que nos levou a controlar o pH do meio na lavagem do material recém preparado, evitando-se impurezas indesejáveis, tais como íons sódio e íons hidróxido.

As caracterizações do HDL sintetizado foram comparadas com os dados apresentados por Crespo e colaboradores<sup>10</sup>.

O difratograma apresentado na Figura 4.15 referente ao HDL mostrou boa cristalinidade do sólido sintetizado com linhas finas e espaçamento basal em conformidade com os resultados apresentados por Crespo.

Conforme está mostrado na Figura 4.18, o espectro de FTIR não revela a presença de resíduos de síntese após a lavagem.

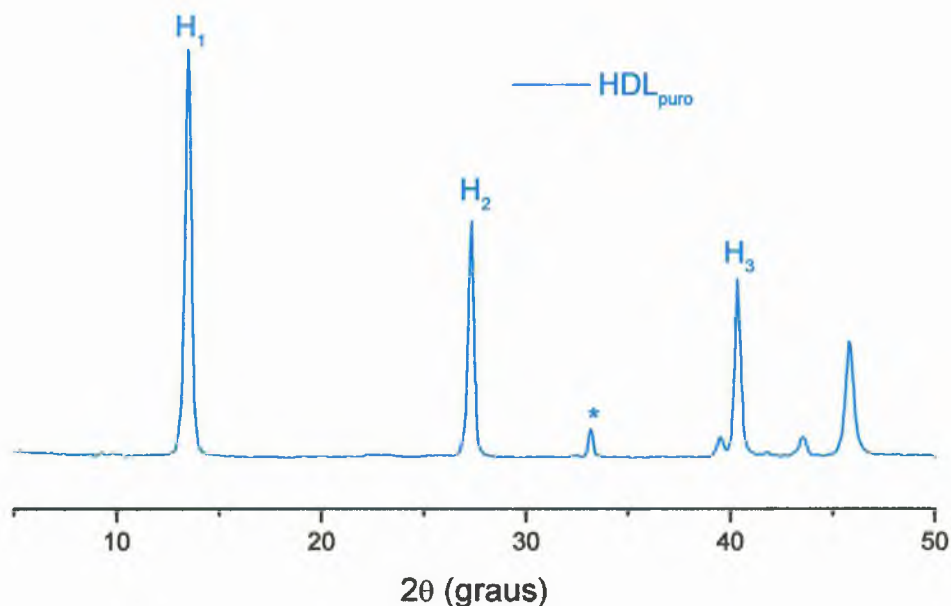


Figura 4.15: Difrátogramas do HDL puro. O silício foi utilizado como padrão interno e foi identificado por um asterisco (\*).

#### 4.6.1 - HDL funcionalizado com etilenoglicol

##### Caracterização por Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X da fase HDL<sub>puro</sub> e da fase HDL<sub>EG</sub> estão apresentados na Figura 4.16. O composto  $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,165} \cdot \text{H}_2\text{O}$  apresentou um parâmetro de rede basal de 0,778nm. Este espaçamento interplanar pode ser interpretado como sendo a soma do parâmetro de rede da brucita de 0,478nm e o diâmetro do íon intercalado ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) de 0,3nm<sup>10</sup>.

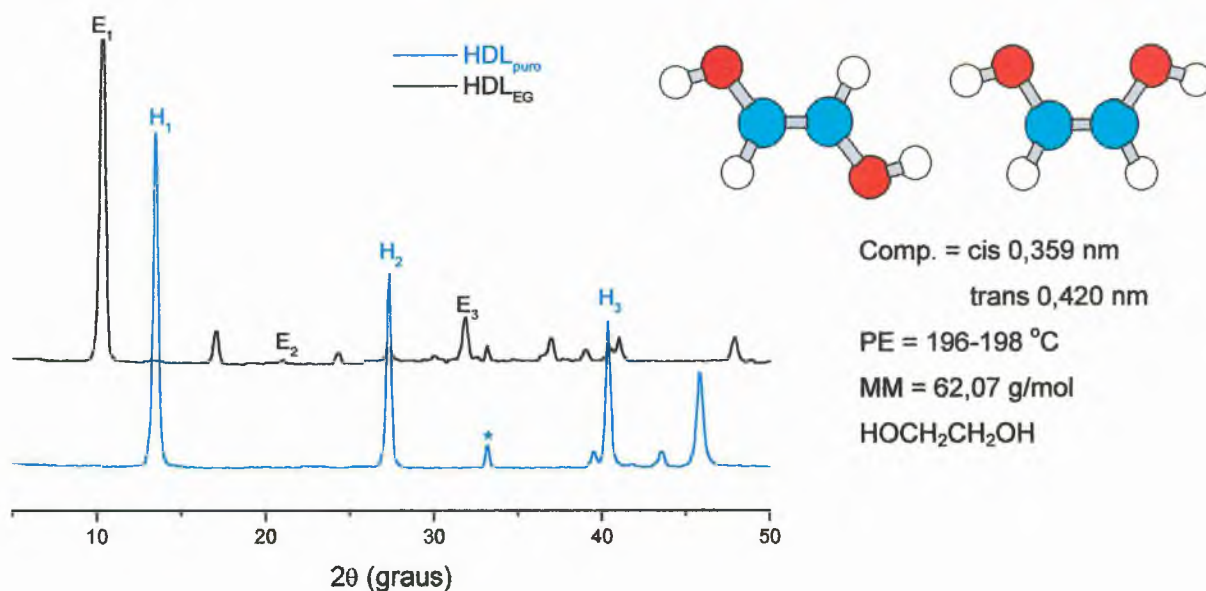


Figura 4.16: Difrátogramas do HDL<sub>puro</sub> e da fase HDL<sub>EG</sub>. O silício foi utilizado como padrão interno e foi identificado por um asterisco (\*).

Após a reação com etilenoglicol, uma fase pura com parâmetro de rede basal de 0,978nm foi produzida (HDL<sub>EG</sub>). As reflexões estão enumeradas como: H<sub>n</sub> e E<sub>n</sub> representando a sequência das reflexões basais do HDL<sub>puro</sub> e HDL<sub>EG</sub>, respectivamente, onde n = número inteiro. Os valores de “n” representam as indexações mostradas por Crespo e colaboradores.

Na Tabela 4.10 estão contidos os valores dos espaçamentos interplanares basais obtidos a partir da reflexão basal de maior ordem possível (normalmente 6 ou 7, dependendo do material).

Tabela 4.10: Identificação das fases, dos espaçamentos interplanares basais  $d_{001}$  (nm) e das variações dos espaçamentos interplanares  $\Delta d_1$  (nm) do HDL<sub>puro</sub> (nm) e do HDL<sub>EG</sub> em relação ao da brucita pura<sup>10</sup>.

Fase	$d_{001}$ (nm)	$\Delta d_1$ (nm)	$\Delta d_2$ (nm)
HDL <sub>puro</sub>	0,778	0	0,3
HDL <sub>EG</sub>	0,978	0,2	0,5

A variação do espaçamento interplanar foi obtida subtraindo-se o parâmetro de rede basal do composto obtido (0,978nm) em relação ao parâmetro de rede basal do HDL<sub>puro</sub> (0,778nm) e o relativo ao da brucita pura (0,478nm)<sup>10</sup>.

No caso do composto HDL<sub>EG</sub>, a variação do espaçamento interplanar de 0,5nm em relação à brucita pura está compatível com o estabelecimento de duas ligações Al-O-C que ocorre em duas lamelas adjacentes (forma bidentada<sup>F</sup> na conformação trans ou ainda, funcionalização através de duas pontes de Al-O-C, as quais ocorrem na mesma lamela (forma bidentada na conformação cis).

Como os dois lados da lamela são passíveis de funcionalização e a molécula possui 2 átomos de carbono, a funcionalização entre duas lamelas formando uma ponte é similar (em termos de expansão) a funcionalização em lamelas independentes.

No primeiro caso (conformação trans), existe a flexibilidade do sistema em se ajustar de uma forma mais fácil do que aquela relativa a funcionalização em uma única lamela, onde a distância entre os dois grupamentos álcool e os dois grupamentos hidroxila teriam que apresentar distâncias equivalentes. Obviamente, em se tratando de uma reação topostática, o que é perfeitamente possível que as duas possibilidades estejam presentes no composto final.

No caso da funcionalização do etilenoglicol na caulinita, a variação do espaçamento interplanar observada foi de 0,22nm e 0,36nm<sup>47,48</sup> e de 0,55nm na boemita<sup>24,25</sup>. Como no caso da reação com a caulinita, a variação foi muito menor do que o diâmetro da molécula de EG, em torno de 0,42nm<sup>24</sup>, justifica-se estes dois compostos como aqueles atribuídos a funcionalização ( $\Delta c = 0,22\text{nm}$ ) e a simples intercalação ( $\Delta c = 0,36\text{nm}$ )<sup>44,45</sup>.

Como a variação da distância interplanar nos dois casos são menores do que o diâmetro da molécula, justifica-se esta discrepância através da interpenetração das moléculas funcionalizadas no interior das lamelas imediatamente adjacentes<sup>24,25</sup>.

No caso da boehmita, a expansão de 0,55nm foi atribuída a funcionalização do etilenoglicol na forma monodentada em dupla camada, sendo que as hidroxilas restantes contribuem para o espaçamento interplanar resultante<sup>24,25</sup>.

<sup>F</sup> A forma bidentada refere-se a um ligante ligado a rede hospedeira por duas ligações químicas. No caso do etilenoglicol existe a possibilidade de duas ligações OH efetivas para a formação de água.



### Caracterização por Análise Térmica (TG/DSC)

Na Figura 4.17 apresentamos os resultados obtidos na análise TG/DSC do HDL<sub>puro</sub> e da fase HDL<sub>EG</sub>. Os valores das temperaturas foram determinados nos mínimos e máximos das curvas de DSC.

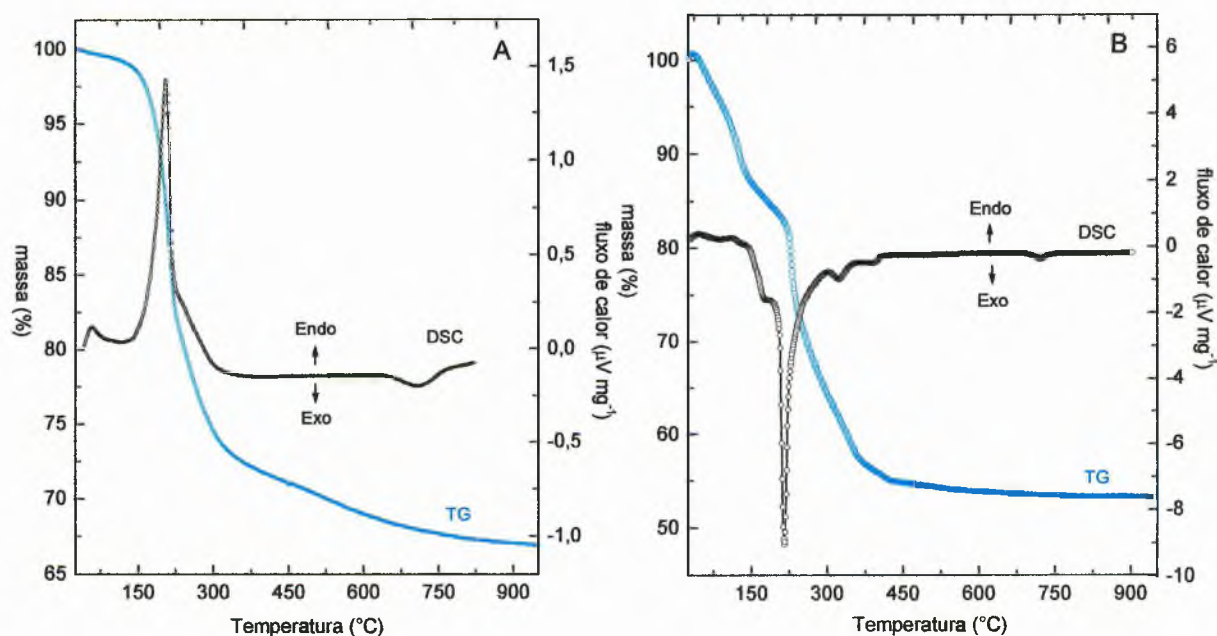


Figura 4.17: Medidas de TG/DSC do (A) HDL<sub>puro</sub> e da fase (B) HDL<sub>EG</sub>.

A fase HDL<sub>puro</sub> apresenta um pico largo endotérmico centrado em 213°C seguido de uma banda larga endotérmica centrada em 755°C. A perda de massa até 550°C (considerando o resíduo como sendo: 0,17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,66 ZnO) é teoricamente de 31,5%, sendo que o valor experimental foi exatamente de 31,5%. Entre 550°C e 1000°C, existe uma perda adicional de 3,5% que poderia ser atribuída à reações ocorridas entre os óxidos obtidos.

A fórmula empírica obtida dos dados de análise térmica pode ser dada como: Zn<sub>0,66</sub>Al<sub>0,34</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,17</sub> · 0,4H<sub>2</sub>O, em perfeita concordância com as relações Al/Zn utilizada (1/2) (veja dados de análise elementar e teores de metais).

A fase HDL<sub>EG</sub> apresenta uma curva de termogravimetria complexa, com vários processos ocorrendo entre a temperatura ambiente e 1000°C. A curva de DSC se caracteriza por um pequeno pico endotérmico em 94°C, atribuído à

eliminação de água absorvida/adsorvida nos cristais (teor de 6%), seguido de um pico exotérmico intenso em 218°C, atribuído à retirada e queima do etilenoglicol presente na amostra. Os picos menores, em 340 e 399°C, são atribuídos à queima do restante da matéria orgânica. A perda de massa após a retirada da água (entre 100 e 550°C) foi de 41,3% (em termos da base seca). Entre 550 e 1000°C, ocorrem reações entre os óxidos resultantes, caracterizados por uma perda de massa de 3% (em relação à base seca), e um pico exotérmico em 752°C, semelhante aquele observado para o HDL puro. Considerando-se que os teores de metais não foram alterados durante o processo de reação (ver teores de Zn e Al), a perda de massa teórica prevista para a fórmula  $[Zn_{0,66}Al_{0,34}(OCH_2CH_2O)](OH)_{0,34}$  foi de 39,9% (considerando que o resíduo contém: 0,66 ZnO + 0,17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A diferença entre o valor teórico e experimental pode ser atribuída à pequena quantidade de etilenoglicol ainda presente na amostra, embora esse teor seja bastante pequeno, o que não influenciou significativamente nas determinações dos teores de C e H na amostra (pequenos sinais visíveis por FTIR).

### Caracterização Análise elementar

A Tabela 4.11 apresenta os dados obtidos por análise química (análise elementar e teores de Zn e Al), para o composto analisado (base úmida: 6% de umidade). Os resultados de análise química são compatíveis com a funcionalização de todos os grupamentos hidroxila do HDL, chegando-se a fórmula:  $[Zn_{0,66}Al_{0,34}(OCH_2CH_2O)](X^{-n})_{0,34/n}$ , onde o contra-íon é provavelmente OH<sup>-</sup>. Os mesmos experimentos foram conduzidos para a matriz original.

Observou-se que os teores de C e H aumentaram como seria esperado e as relações entre Al e Zn se mantiveram praticamente constantes o que mostrou que no processo de síntese não houve lixívia dos metais para a solução, o que poderia caracterizar uma alteração de composição da matriz hospedeira.



Tabela 4.11 - Resultados dos teores de C, H e N, obtidos por análise química elementar, e dos teores de Al e Zn, obtidos por Absorção atômica (base úmida).

	HDL Teórico (%) massa	HDL – Exp. (%) massa	HDL <sub>EG</sub> Teórico (%) massa	HDL <sub>EG</sub> - Exp. (%) massa
Teor de C	2,0	2,7	19,1	20,7
Teor de H	2,7	2,7	3,5	3,4
Teor de N	ND	ND	ND	ND
Teor de Al	8,8	8,9	7,3	7,2
Teor de Zn	41,6	41,7	34,3	34,1

ND = Não detectado.

O maior teor de C nas duas amostras foi possivelmente devido a resíduos de solvente/etilenoglicol no produto final, embora essa presença não se alterou o teor global de hidrogênio.

Uma alteração do íon intercalado para carbonato apresentaria uma variação muito pequena dos teores de C, H e metais, sendo que qualquer um dos dois íons poderia ser adotado com o íon balanceador de cargas. A presença do íon carbonato foi excluída pela não observação de bandas características nas medidas de FTIR, porém os teores obtidos para o composto  $[Zn_{0,66}Al_{0,34}(OCH_2CH_2O)](CO_3)_{0,17}$  são perfeitamente aceitáveis (% teóricas na base úmida: C= 20,6%; H= 3,2%, Zn= 33,8%, Al=7,2%), em comparação com os dados da Tabela 4.11.

### Caracterização por espectrometria no infravermelho

A Figura 4.18 apresenta as medidas de FTIR dos compostos HDL<sub>puro</sub>, HDL<sub>EG</sub> e do EG puro. Os picos observados para as fases analisadas são listados na Tabela 4.12.

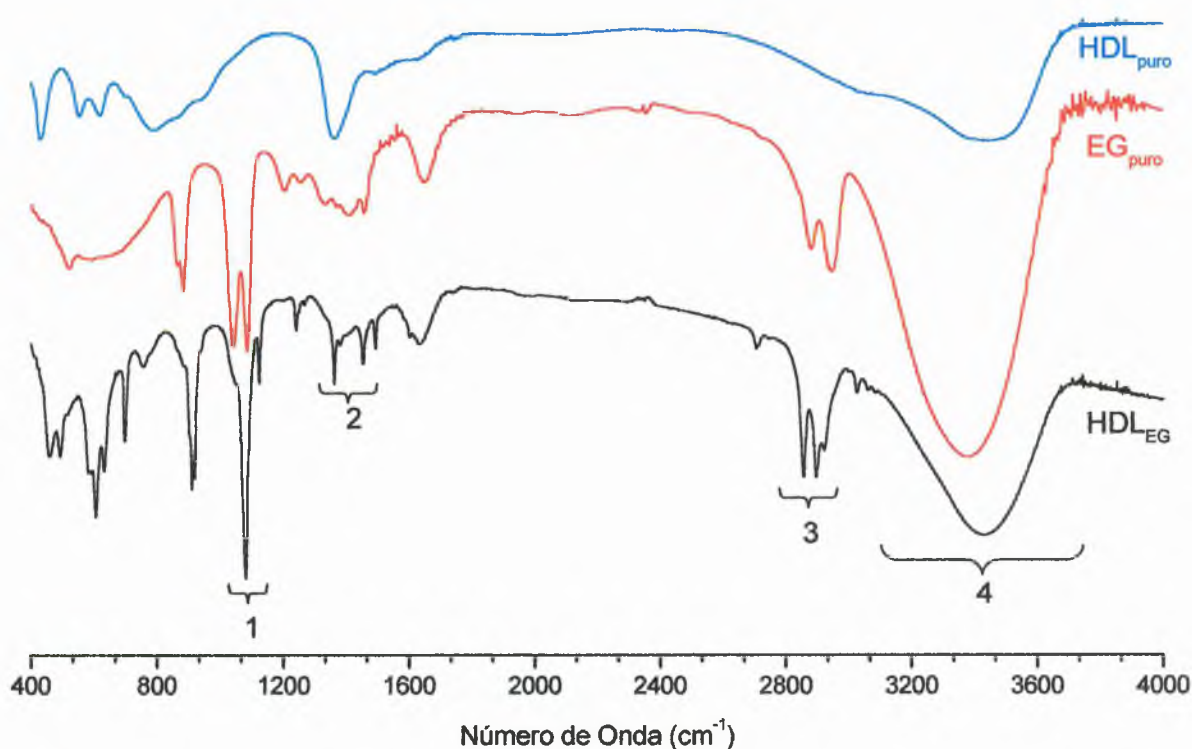


Figura 4.18: Medidas de FTIR dos compostos HDL<sub>puro</sub>, EG puro e HDL<sub>EG</sub>.

O espectro de infravermelho relativo ao HDL<sub>EG</sub> apresenta quatro regiões de interesse para as interpretações.

Uma região de importância que pode ser analisada é aquela relativa as deformações axiais C-H, fora do plano (Região 4, entre 2700-3100cm<sup>-1</sup>) e grupamentos hidroxila do HDL (3100 - 3700cm<sup>-1</sup>). Observa-se que no EG puro, as duas bandas centradas em 2879 e 2946cm<sup>-1</sup> são desdobradas em no mínimo 3 bandas em 2856, 2896 e 2923cm<sup>-1</sup>, mostrando que os hidrogênios ligados ao carbono estão em ambientes químicos diferentes, provavelmente sofrendo uma influência de eventuais hidroxilas da matriz as quais não foram funcionalizadas e/ou presença de água, no material funcionalizado.

Tabela 4.12: Picos observados para as fases analisadas e suas respectivas atribuições.

Pico	HDL <sub>EG</sub> número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições número de onda (cm <sup>-1</sup> )
1	3431	H: 3436 - O-H combinado
2	2923	$\nu_{C-H}$
3	2896	$\nu_{C-H}$
4	2856	$\nu_{C-H}$
5	1635	H: 1630 - $\nu_{O-H}$
6	1493	H: 1495; $\nu_{C-H2}$
7	1453	$\nu_{C-H2}$
8	1362	H: 1361 - $CO_3^{2-}$ $\nu_{C-O}$ , $\nu_{C-H2}$
9	1267	$\delta_{C-H2}$
10	1240	$\delta_{C-H2}$
11	1081	C-C-O
12	1072	Al-O-C
13	1043	Al-O-C; C-C-O
14	919	Al-O-C
15	911	Al-O-C
16	698	H: 697 vibração de rede

No caso da caulinita funcionalizada com EG<sup>47</sup>, as bandas foram observadas em 2969, 2945 e 2895cm<sup>-1</sup> e para o caso da funcionalização do EG na gipsita<sup>25</sup>, as bandas foram observadas em 2920 e 2870cm<sup>-1</sup> (Região 3).

Os deslocamentos para menores números de onda são uma evidência da rigidez da estrutura funcionalizada, o qual desloca as deformações fora do plano, para maiores energias. Esse desdobramento é desta forma, uma evidência forte da funcionalização do etilenoglicol na estrutura do HDL como descrito para a funcionalização de EG na caulinita<sup>47</sup> e de EG na gipsita<sup>25</sup>.

Para o caso da simples intercalação de EG na caulinita<sup>48</sup>, as bandas foram observadas em 2880 e 2950cm<sup>-1</sup>, próximas da freqüências das bandas do EG puro (2879 e 2946 cm<sup>-1</sup>).

Além das freqüências descritas para a funcionalização do EG no HDL, são observados pequenos picos em 2705, 2713, 3026, 3061 e 3082cm<sup>-1</sup>, provavelmente de impureza presente no material funcionalizado.

Embora a banda em  $3431\text{cm}^{-1}$  evidencie a presença de grupamentos O-H, essa banda pode ser atribuída às moléculas de água sorvidas e/ou coordenadas, inclusive do brometo de potássio utilizado para a confecção da pastilha.

Devido ao cuidado que foi tomado para não decompor a amostra durante a secagem, esta foi aquecida à  $50^\circ\text{C}$ , o que impossibilitou a retirada de toda água presente.

A região de  $1500\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ , atribuída as bandas de deformação de  $\text{CH}_2$ , apresentam picos de baixa intensidade, comportamento descrito como sendo atribuído também a forte rigidez das unidades orgânicas<sup>48</sup>, evidência do processo de funcionalização.

A banda larga atribuída ao carbonato centrada em  $1361\text{cm}^{-1}$  foi substituída por um pico intenso, provavelmente de uma deformação do grupamento  $\text{CH}_2$ . Portanto a presença de carbonato nessa amostra está praticamente descartada (Região 2).

A água presente no etilenoglicol pode ter sido responsável pela retirada do íon carbonato e substituição deste pelo íon hidróxido, que contribuiria inclusive para a banda larga presente em  $3431\text{cm}^{-1}$ .

Embora a ausência de uma banda em  $1325\text{cm}^{-1}$  demonstrou<sup>5,49</sup> que a conformação dos grupamentos EG não estão na conformação *trans*<sup>48</sup>, seria possível que a banda em  $1325\text{cm}^{-1}$  associada à conformação *trans* no sistema  $\text{HDL}_{\text{EG}}$ , seria aquela presente em  $1362\text{cm}^{-1}$ . Bandas do tipo Al-O-C e C-C-O reportadas para a caulinita funcionalizada com EG<sup>48</sup> na região de  $1030\text{-}1100\text{cm}^{-1}$  foram observadas em  $1043$ ,  $1072$ ,  $1081$  e  $1124\text{cm}^{-1}$ .

Outra região de importância situou-se entre  $850$  e  $950\text{cm}^{-1}$  (Região 1), relativas as deformação angulares assimétrica do grupamento  $\text{CH}_2$ . No composto  $\text{HDL}_{\text{EG}}$ , observou-se que as duas bandas em  $864$  e  $882\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos grupamentos  $\text{CH}_2$  no EG livre, praticamente desaparecem do espectro.

As bandas são na verdade desdobradas em três e foram deslocadas para maiores números de onda ( $903$ ,  $911$  e  $919\text{ cm}^{-1}$ ). Esses deslocamentos foram atribuídos a boemita onde os picos de  $865$  e  $885\text{cm}^{-1}$  estão deslocados para  $868$  e  $900\text{cm}^{-1}$ , com a funcionalização do EG na forma monodentada. Deslocamentos ainda maiores seriam esperados, quando o etilenoglicol passa de monodentado para bidentado<sup>24</sup>.

Os deslocamentos observados para o HDL<sub>EG</sub> são relativamente maiores do que aqueles já relatados<sup>24</sup>, provavelmente devido a influência da matriz hospedeira. Os pequenos sinais observados em 865, 882 e 1041 e 1085cm<sup>-1</sup> podem ser uma evidência da existência de uma pequena quantidade de EG sorvido nos cristais, não totalmente removidos pelo processo de lavagem e secagem.

A observação de pequenos sinais relativos aos íons O-H no etilenoglicol, evidenciam que o etileno está funcionalizado à estrutura através de duas pontes (bidentado).

#### 4.6.2 - HDL intercalado com 1,6-Hexanodiol

A síntese direta do HDL com o 1,6-Hexanodiol, foi realizada com o intuito de se promover a funcionalização entre as lamelas, gerando uma porosidade uniforme. Este sistema parecia ser o ideal para a promoção de uma reação semelhante à de esterificação, pois neste caso as lamelas exibem grupamentos OH nos dois lados. Foi também justificado dado o tamanho da molécula que inibe o colapso da matriz. Experimentos também foram realizados com 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, todos com resultados negativos.

O acompanhamento da conversão foi feito por difratometria de raios-X, monitorando-se a razão das intensidades dos picos dos reagentes e produto. Os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 4.19, apresentam as fases HDL<sub>puro</sub> e a fase HDL<sub>1,6Hexanodiol</sub> nos filmes formados sobre placas de vidro neutro.

Após 72 horas de reação, observou o desenvolvimento de um pequeno ombro no pico posicionado em  $2\theta \sim 25^\circ$  no difratograma. No entanto, o progresso da reação não se concretizou após 192 horas, mesmo utilizando-se o triplo da concentração inicial do diol. Após cerca de 7 dias encerrou-se o experimento.

Do ponto de vista da química orgânica, este processo deveria ser bem sucedido, levando a uma reação de esterificação nos dois lados do HDL. No entanto, o aparecimento de uma nova fase não foi observado, mesmo nas tentativas de alteração do meio reacional. Este sistema foi abandonado.

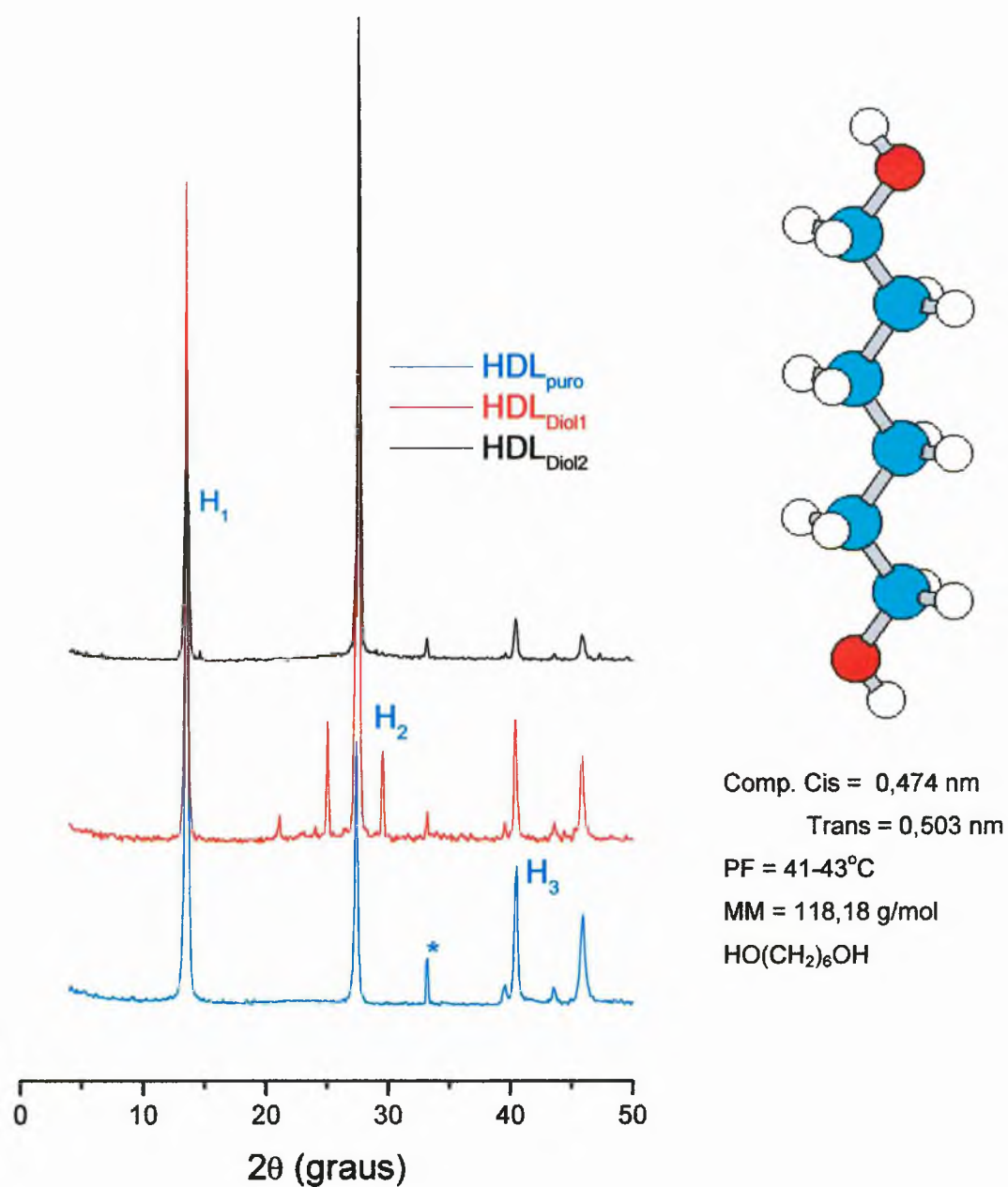


Figura 4.19: Difractogramas do HDL<sub>puro</sub> e após a reação com o 1,6-hexanodiol (HDL<sub>Diol1:3</sub> e HDL<sub>Diol1:5</sub>).

## **5 – CONCLUSÕES**

Os principais resultados desse trabalho encontram-se agrupados por sistemas cuja síntese foi bem sucedida.

### K<sub>PPA</sub>

Obtivemos pela primeira vez a funcionalização da caulinita com uma molécula orgânica (ácido fenilfosfônico) sem a pré-expansão da matriz da caulinita.

A equação química correspondente a esta funcionalização é dada por:



A análise elementar do conteúdo de carbono, água e matéria orgânica total, foram consistentes com a formulação proposta. O progresso da reação foi demonstrado pela difratometria de raios-X com o pó e, por conseguinte, o isolamento da fase K<sub>PPA3</sub> com 98,5% de rendimento.

A reação procedeu topostaticamente e a distância interplanar basal do produto permaneceu constante até o término da reação.

Ensaio de espectroscopia no infravermelho (FTIR) demonstraram a presença dos grupos fenilfosfonato ([HO<sub>3</sub>PPh]) ligados à camada de caulinita por uma ligação de oxigênio, pela intensificação dos picos atribuídos aos grupos hidroxilas internos à matriz hospedeira em comparação aos observados na superfície externa (picos em 915 e 942 cm<sup>-1</sup>).

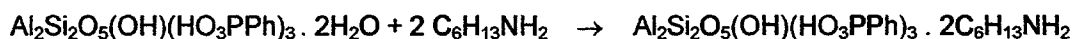
A presença de bandas na região de 3500 cm<sup>-1</sup> são características da existência de molécula de água na estrutura do composto analisado.

A exposição da fase K<sub>PPA3</sub>, por 24 horas ao ar ou aquecimento à 100°C, não promoveu alteração da distância interplanar basal do composto, demonstrando que a água está alojada próximo do grupamento fenilfosfonato, numa posição que não contribui para o parâmetro de rede. A fase desidratada foi impossível de ser isolada.

### K<sub>PPAhex</sub>

A substituição das moléculas de água por moléculas de hexilamina na caulinita funcionalizada com o ácido fenilfosfônico pode ser representada por:





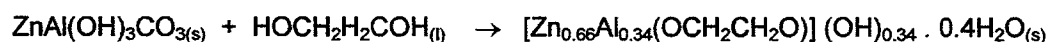
O composto  $\text{K}_{\text{PPAhex}}$  apresentou parâmetro de rede de 1,636nm, enquanto que para o  $\text{K}_{\text{PPAhyd}}$  foi de 1,502nm. Esta variação de distância interplanar de 0,134nm foi consistente com a troca proposta de moléculas de água por hexilamina. Um teste em branco revelou que a caulinita pura não intercala a hexilamina.

Os dados da termogravimetria e da análise elementar possibilitaram propor a estequiometria para formação do  $\text{K}_{\text{PPAhex}}$  é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ . Cada molécula de água do composto  $\text{K}_{\text{PPAhyd}}$  -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi substituído por uma molécula de hexilamina.

Os dados de FTIR foram consistentes com a presença de fenilfosfonatos para as camadas de caulinita e com a presença de hexilamina intercalada, com atribuições de freqüências características.

## HDL<sub>EG</sub>

A equação química correspondente a esta funcionalização é dada por:



Os dados da termogravimetria e da análise elementar mostraram que a estequiometria está correta para o composto HDL<sub>EG</sub>.

Medidas de difratometria de raios-X demonstraram que houve uma variação de espaçamento interplanar de 0,2nm atribuída a penetração da molécula de etilenoglicol entre camadas adjacentes, podendo assumir duas possíveis orientações: uma forma bidentada em conformação cis; e uma outra conformação bidentada em trans, no qual camadas adjacentes são unidas por ligações etilenoglicólicas. Em ambos os casos, o ânion hidroxila age como contra-íon.

Ensaios de espectroscopia no infravermelho demonstraram a intensificação dos picos atribuídos aos grupos Al-O-C e C-C-O pela presença de oxigênio ligado à lamela do HDL.

## **6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Alberti G.; Giontella E.; S. Murcia-Marcarós, *Mechanism of the Formation of Organic Derivatives of g-Zirconium Phosphate by Topotactic Reactions with Phosphonic Acids in Water and Water-Acetone Media*, Inorg. Chem., **36**, 2844, 1.997.
2. Alberti G.; Casciola M.; Constantino U.; and Vivani R., *Layered and Pillared Metal (IV) Phosphates and Phosphonates*, Adv. Mat., **8**, 291, 1.996.
3. Akiba E.; Hayakawa H.; Hayashi S.; R. Miyawaki R.; Tomura S.; Shibasaki Y.; F. Izumi F.; Asano H.; Kamiyama T., *Structure Refinement of Synthetic Deuterated, Clays and Clay Minerals*, **45**, 781, 1.997.
4. Anton, O.; and Rouxhet, P.G., *Clays Clay Min.*, **25**, 259, 1.977.
5. Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E., *Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials*, Chem. Mater. **4**, 1395 (1992).
6. Carlino, S., *The Intercalation of Carboxylic Acids into Layered Double Hydroxides: a Critical Evaluation and Review of the Different Methods*, Solid State Ionics, **98**, 73, 1.997.
7. Carlino, S.; Hudson, M.J., *A Thermal Decomposition study on the intercalation of tris-(oxalato) Ferrate(III) Trihydrate into a Layered (Mg/Al) Double Hydroxide*, Solid State Ionics, **110**, 153, 1.998.
8. Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V.M.; and Mallouk, T.E., *Synthesis and Structural Characterization of a Homologous Series of Divalent-Metal Phosphonates,  $M^{II}(O_3PR).H_2O$  and  $M^{II}(HOPR)_2$* , Inorg. Chem., **27**, 2781, 1988.
9. Cao, G.; and Mallouk, T.E., *Shape-Selective Intercalation Reactions of Layered Zinc and Cobalt Phosphonates*, Inorg. Chem., **30**, 1434, 1991.

10. Crespo, I.; Barriga, C.; Rives, V.; Ulibarri, M.A., *Intercalation of Iron Hexacyano Complexes in Zn,Al-hydrotalcite*, Solid State Ionics, **101-103**, 729, 1.997.
11. Culity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3<sup>a</sup> ed., Addison-Werley Ed. Reading, 1967.
12. Frink, K.J.; Wang, R-C.; Colón, J.L.; and Clearfield, A., *Intercalation of Ammonia into Zinc and Cobalt Phenylphosphonates*, Inorg. Chem., **30**, 1438, 1.991.
13. Frost, R.L.; and Vassallo, A.M., *The Dehydroxylation of the Kaolinite Clay Minerals Using Infrared Emission Spectroscopy*, Clays Clay Miner., **5**, 635, 1.996.
14. Gardolinski, J.E.F.C.; Peralta-Zamora, P.; and Wypych, F., *Preparation and Characterization of a Kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone Intercalation Compound*, J. Colloid and Interface Science, **211**, 137, 1.999.
15. Gomes, C.F., *Argilas - O que são e para que servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1.986.
16. Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 1953.
17. Guimarães, J.L., Peralta-Zamora, P., Wypych, F., *Covalent Grafting of Phenylphosphonate Groups onto the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite*, J. Colloid and Interface Science, **206**, 281-287, 1998.
18. Guimarães, J.L., Cunha, C.J., Wypych, F., *Intercalation of Hexylamine into Hydrated Kaolinite Phenylphosphonate*, J. Colloid and Interface Science, **218**, 211-216, 1999.
19. Guimarães, J.L., Marangoni, R., Ramos, L.P. and Wypych, F., *Covalent grafting of Ethylene Glycol into the Zn-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide*, J. Colloid and Interface Science, **227**, 445-451, 2000.

20. Gulians, V.V.; Benziger, J.B.; and Sundaresan, S., *Intercalation of Aliphatic Amines into the Layered Structure of Vanadyl (IV) Hydrogen Phosphate Hemihydrate (VOHPO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)*, Chem. Mat., **6**, 353, 1.994.
21. Halliday, D., Resnick, R., Walker, J., *Fundamentos de Física. Ótica e Física Moderna*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., **4**, 1995 (traduzido do original *Fundamentals of Physics*, 4<sup>th</sup> edition, extended Version).
22. Han, K.S.; Guerlou-Demourgues, L.; and Delmas, C., *A New Metavanadate inserted Layered Double Hydroxide Prepared by 'Chimie Douce'*, Solid State Ionics, **84**, 227, 1.996.
23. Han, K.S.; Guerlou-Demourgues, L.; and Delmas, C., *Intercalation Process of Vanadate Chains into a Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxide*, Solid State Ionics, **98**, 85, 1.997.
24. Inoue, M.; Kondo, Y.; and Inui, T., *An Ethylene Glycol Derivative of Boehmite*, Inorg. Chem., **27**, 215, 1.988.
25. Inoue, M.; Kominami, H.; Kondo, Y.; and Inui, T., *Organic Derivatives of Layered Inorganics Having the Second Stage Structure*, Chem. Mat., **9**, 1614, 1.997.
26. Johnston, C.T.; Sposito, G.; Bocian, D.F.; and Birge, R.R., *Vibrational Spectroscopic Study of the Interlamellar Kaolinite-Dimethyl Sulfoxide Complex*, J. Phys. Chem., **88**, 5959, 1.984.
27. Johnson, J.W.; Jacobson, A.J.; Butler, W.M.; Rosenthal, S.E.; Brody, J.F.; and Lewandowski, J.T., *Molecular Recognition of Alcohols by Layered Compounds with Alternating Organic and Inorganic Layers*, J. Am. Chem. Soc., **111**, 381, 1.989.

28. Kanazaki, E., *Thermal Behavior of the Hydrotalcite-like layered Structure of Mg and Al-layered Double Hydroxides with Interlayer Carbonate by Means of in Situ Power HTXRD and DTA/TG*, Solid State Ionics, **106**, 279, 1.998.
  
29. Khaldi, M.; Badreddine, M.; Legrouri, A.; Chaouch, M.; Barroug, A.; De Roy, A.; and Besse, J.P., *Preparation of a Well-Ordered Layered Nanocomposite from Zinc-Aluminum-Chloride Layered Double Hydroxide and Hydrogenophosphate by Ion Exchange*, Mat. Res. Bull., **33**, 1835, 1.998.
  
30. Kooli, F.; and Jones, W., *Systematic Comparison of a Saponite Clay Pillared with Al and Zr Metal Oxides*, Chem. Mat., **9**, 2913, 1.997.
  
31. Kristóf, J.; Tóth, M.; Gábor, M.; Szabó, P.; and Frost, R.L.; *Study of the Structure and Thermal Behaviour of Intercalated Kaolinites*, J. Thermal Anal., **49**, 1441, 1.997.
  
32. Lombardi, K.C., Guimarães, J.L., Mangrich, A.S., Mattoso, N., Abbate, M., Schreiner, W.H. and Wypych, F., *Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region*, J. Braz. Chem. Soc., **13**, 270-275, 2002.
  
33. Maeda, K.; Kiyozumi, Y.; and Mizukami, F., *Synthesis of the First Microporous Aluminum Phosphonate with Organic Groups Covalently Bonded to the Skeleton*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **33**, 2335, 1.994.
  
34. Mallouk, T.E.; and Gavin, J.A., *Molecular Recognition in Lamellar Solids and Thin Films*, Acc. Chem. Res., **31**, 209, 1.998.
  
35. Menetrier, M.; Han, K.S.; L. Guerlou-Demourgues, L.; and Delmas, C., *Vanadate-Inserted Layered Double Hydroxides: A <sup>51</sup>V NMR Investigation of the Grafting Process*, Inorg. Chem. **36**, 2441, 1.997.

36. Morioka, H.; Tagaya, H.; Karasu, M.; Kadodawa, J.; and Chiba, K., *Preparation of New Useful Materials by Surface Modification of Inorganic Layered Compound*, J. Solid State Chem., **117**, 337, 1.995.
37. Müller-Warmuth, W.; and Schöllhorn, *Progress in Intercalation Research*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1.994.
38. Olejnik, S.; Aylmore, L.A.G.; Posner, A.M.; and Quirk, J.P., *Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes*, J. Phys. Chem., **72** (1), 41, 1.968.
39. Olejnik, S.; Posner, A.M.; and Quirk, J.P., *The Intercalation of Polar Organic Compounds into Kaolinite*, Clays Clay Min., **19**, 83, 1.971.
40. Pesic, L.; Salipurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W.; and Jones, W., J. Mat. Chem., **2**, 1069, 1.992.
41. Santos, P. de S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2<sup>a</sup> Ed., Editora Edgard Blücher Ltda., Vols. 1, 2 e 3, São Paulo, 1.992.
42. Raki, L.; and Detellier, C., *Lamellar Organominerals: Intercalation of Phenylphosphonate into the Layers of Bayerite*, Chem. Commun., p. 2475, 1.996.
43. Ross, C.S. and Kerr, P.F., *The Kaolin Minerals*, U.S. Geol. Survey Profess. Paper, **165E**, 151, 1931.
44. Sugahara, Y.; Satokawa, S.; Yoshioka, K.; Kuroda, K.; and Kato, C., *Intercalation of Pyridine via Hydrated Kaolinite*, Clays Clay Miner., **37**, (2), 143, 1.989.
45. Thompson, J.G.; and Cuff, C., *Crystal Structure of Kaolinite: Dimethylsulfoxide Intercalate*, Clays Clay Min., **6**, 490, 1.985.

46. Tunney, J.J.; and Detellier, C., *Interlamellar Covalent Grafting of Organic Units on Kaolinite*, Chem. Mater., **5**, 747, 1.993.
47. Tunney, J.J.; and Detellier, C., *Preparation and Characterization of two Distinct Ethylene Glycol Derivative of Kaolinite*, Clays and Clay Minerals, **42** (5), 552, 1.994.
48. Tunney, J.J.; and Detellier, C., *Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates*, Chem. Mat., **8**, 927 (1996).
49. Tunney, J.J.; and Detellier, C., *Chemically Modified Kaolinite. Grafting of methoxy groups on the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite*, J. Mater. Chem., **6** (10), 1679, 1996.
50. Uwins, P.J.R.; Mackinnow, I.D.R.; Thompson, J.G.; and Yago, A.J.E., *Kaolinite: NMF Intercalates*, Clays Clay Min., **6**, 707, 1.993.
51. Vaughan, D.E.W., *Pillared Clays – A Historical Perspective*, Cat. Today, **2**, 187, 1.988.
52. Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina, C.A.; Cannan, T.R.; and Flanigen, E.M., *Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 1146, 1.982.
53. Wilson, M.J., *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Chapman & Hall, Great Britain, 1.994.



## **ANEXOS**

### **ARTIGOS PUBLICADOS REFERENTES AOS TRABALHOS DA DISSERTAÇÃO**

Anexo 1: Guimarães, J.L., Peralta-Zamora, P., Wypych, F., *Covalent Grafting of Phenylphosphonate Groups onto the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite*, J. Colloid and Interface Science, **206**, 281-287, 1998.

Anexo 2: Guimarães, J.L., Cunha, C.J., Wypych, F., *Intercalation of Hexylamine into Hydrated Kaolinite Phenylphosphonate*, J. Colloid and Interface Science, **218**, 211-216, 1999.

Anexo 3: Guimarães, J.L., Marangoni, R., Ramos, L.P. and Wypych, F., *Covalent grafting of Ethylene Glycol into the Zn-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide*, J. Colloid and Interface Science, **227**, 445-451, 2000.

Anexo 4: Lombardi, K.C., Guimarães, J.L., Mangrich, A.S., Mattoso, N., Abbate, M., Schreiner, W.H. and Wypych, F., *Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region*, J. Braz. Chem. Soc., **13**, 270-275, 2002.

# Covalent Grafting of Phenylphosphonate Groups onto the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite

José Luis Guimarães, Patricio Peralta-Zamora, and Fernando Wypych<sup>1</sup>

*Department of Chemistry, Federal University of Paraná, P.O. Box 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brazil*

Received March 31, 1998; revised June 2, 1998

Kaolinite (K) was reacted with phenylphosphonic acid (PPA) in a water:acetone (1:1 V/V) solution (molar ratio 1 K:3 PPA), at  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  for different periods of time. Two different compounds (white powders) were identified but only one was isolated as a single phase and characterized by X-ray diffraction (powder method), thermal analysis (TG-DSC), Fourier-transformed infrared spectroscopy, and chemical analysis. The first compound showed a layer expansion of 7.86 Å and the second, a layer expansion of 9.29 Å, obtained as a decomposition product. Both compounds are consistent with the grafting of the phenylphosphonate group to the layers of kaolinite. The compounds have a formula of  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_2\text{PPh})_{3.0} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , as determined by thermal (water and total organic matter loss) and chemical (C content) analysis, respectively. © 1998 Academic Press

**Key Words:** kaolinite; organo-clay; interlamellar modification.

## INTRODUCTION

Kaolinite ( $\text{K}$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) is a dioctahedral 1:1 layered aluminosilicate, constituted by two different interlayer surfaces. One side of the lamella is made of a gibbsite-type layer with aluminium atoms coordinated octahedrally by oxygen atoms and hydroxyl groups. The other side of the lamella is made of a silica-type layer in which the silicon atoms are tetrahedrally coordinated by oxygen atoms (1). Consequently, one side of the lamella (that of the aluminium atoms) shows hydroxyl groups while the other side (that of the silicon atoms) has oxygen atoms.

Van der Waals bonds between the aluminol and Si–O groups link adjacent lamella to each other. This type of bonding gives a great cohesive energy between the lamella, which frequently makes the intercalation and organofunctionalization processes difficult.

Examples of kaolinite intercalation usually involve the use of small polar molecules, typically dimethyl sulfoxide, *n*-methylformamide, and hydrazine (2–4). In spite of the fact that these materials have been known for many years, only recently have some mechanisms of these reactions been proposed, although the information concerning the exact positioning of

the intercalated molecules is merely speculative. The intercalation of other molecules is also possible; however, generally the process implies the prior intercalation of precursors such as the previously mentioned compounds (5).

After the intercalation process, which results in the opening of the interlamellar space, the organofunctionalization of kaolinite by reaction of the hydroxyl groups with alcohols has been reported (3, 6, 7).

In these reactions, called topotactic, the basic unit of the kaolinite remains intact with the exception of the substitution of the hydrogen atoms of the lamella by the appropriate organic groups. After the functionalization process, ether-type bonds ( $\text{Al}-\text{O}-\text{R}$ , where  $\text{R}$  corresponds to organic groups) are established on the gibbsitic side of the lamella. The hybrid materials obtained through these processes combine the physical, chemical, structural, and mechanical properties of the silicate with the particular properties of the organic compound. Thus, they can be used in several industrial applications such as chromatographic columns, catalyst supports, colored kaolinite for use in the paper industry, ionic exchangers, adsorbent materials, etc.

Another example of organic functionalization of inorganic material is related to the preparation of organic derivatives of metallic phosphates, using topotactic reactions (8, 9). In this case, the hydroxyl groups of the phosphate initially prepared are reacted with organic groups, by using an appropriate phosphonic acid. Another alternative consists in the direct reaction of transition metal salts with phosphonic acids (10–12). Although most materials have been prepared using these techniques, the functionalization of gibbsite with ethylene glycol (13) and the functionalization of aluminium hydroxide (bayerite) with phosphonic acid (14) were only recently reported (1988 and 1996, respectively). In the latter preparation, bayerite was precipitated and subsequently reacted with a dilute aqueous solution of phosphonic acid, following the topotactic reaction procedure. The prepared material has the phosphonic groups linked to the lamella through bridges to three oxygen, to both sides of the aluminium hydroxide lamella (14).

Observing the common characteristics of the aluminium hydroxide and the kaolinite lamella, and following the procedures developed for the functionalization of metallic phosphates, we adopted strategies for the functionalization of ka-

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed.

olinite with phenylphosphonic acid (PPA). The compounds obtained were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), thermoanalytical methods (simultaneous TG-DSC), elemental analysis (C content), Fourier-transformed infrared spectrometry (FTIR), and X-ray fluorescence (XRF). The results obtained for the functionalized material were compared with those obtained for unmodified kaolinite.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

PP-0559 well-crystallized kaolinite was purchased from Petrobrás Research Center (CENPES-Petrobrás-Rio de Janeiro, Brazil) and used without further purification. Previous chemical analysis by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (results not shown) demonstrated the high purity of the material. Electron spin resonance measurements showed small amounts of iron oxide, while the XRF analysis showed the presence of structural iron and titanium.

Analytical grade phenylphosphonic acid (Fluka) and acetone were used without previous purification.

### Procedure

First, 1.5 g of kaolinite ( $5.8 \times 10^{-3}$  mol) was dispersed in 300 ml of a 1:1 (v/v) distilled water:acetone mixture to which was added 2.75 g ( $1.74 \times 10^{-2}$  mol) of phenylphosphonic acid. The reaction was carried out at  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  for a period of 20 days in a 500-ml plane-bottom glass flask equipped with magnetic stirring and a reflux column.

The progress of the reaction was periodically monitored by powder X-ray diffraction. At the end of the reaction time, the material was submitted to five consecutive processes of centrifugation (at 4000 rpm) and washing with acetone. Finally, the solid white residue was dried at  $60^\circ\text{C}$  for a period of 12 h.

No purification steps were executed, since our long-term goal is the functionalization of large amounts of kaolinite (e.g., kilogram quantities).

### Characterization

For powder X-ray diffraction analysis the solid material was placed in a form of an oriented film in a neutral glass sample holder. The measurements were done on a Rigaku diffractometer using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda$ : 1.5418 Å) with a dwell time of  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . All measurements were taken using a generator voltage of 40 kV and a generator current of 20 mA. Metallic silicon was used as internal standard. To remove undesirable radiation between the sample and the detector a homemade LiF monochromator was used.

The intercalation percentage, which indicates the extent of the modification process, was determined as the quotient between the intensity of the first basal reflection of the new phase and the sum of this signal plus the signal of the nonreacted

kaolinite. By using the nomenclature presented in Fig. 2, the intercalation percentage was defined as  $\text{KPP-1} \times 100 / (\text{KPP-1} + \text{K-1})$ .

The simultaneous TG-DSC measurements were done on a Netzsch STA-409 EP series equipment under a static air atmosphere. Samples of about 20 mg were placed in alumina crucibles and heated between 30 and  $950^\circ\text{C}$  at a rate of  $8^\circ\text{C min}^{-1}$ . In DSC measurements, empty crucibles were used as reference.

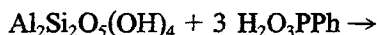
FTIR spectra between 400 and  $4000 \text{ cm}^{-1}$  were obtained on a BOMEM FTIR MB 100 spectrometer using 128 averaged scans at  $2 \text{ cm}^{-1}$  resolution. The samples were prepared as KBr pellets (ca. 2% by mass in KBr).

The carbon content determination was done on an induction oven equipped with an infrared detector, under ultra pure dry oxygen flux.

X-ray fluorescence measurements were carried out on a Tracor Spectrace 5000 energy dispersive spectrometer, equipped with a rhodium target X-ray tube and solid state Si(Li) detector.

## RESULTS AND DISCUSSION

The topotactic reaction between the kaolinite and phenylphosphonic acid can be written as



Monitoring the progress of the conversion process (kaolinite to kaolinite phenylphosphonic derivative) by powder X-ray diffraction analysis (Fig. 1) it was possible to observe that the reaction proceeded very quickly in the first 40 h (conversion of about 50%). After this time, the reaction rate was gradually decreased until a theoretical conversion of about 99% was reached after a reaction time of 458 h (Fig. 2). Although the reaction time was extended for another 48 h, the very small signal of the first basal reflection of nonmodified kaolinite remains practically constant, showing that total conversion of the material was unattainable. This behavior can be attributed to inaccessibility of the reagent to a small amount of kaolinite crystallites, by reason of the presence of amorphous  $\text{SiO}_2$  particles. A low migration rate of the phenylphosphonate groups into the van der Waals space of the grafted kaolinite during the topotactic reaction can be another factor that impedes the complete transformation of the kaolinite.

Furthermore, the X-ray diffractograms given in Fig. 1 show that all the basal reflections of the raw kaolinite can be indexed, which implies that crystalline impurities were not present.

An interlamellar distance of 15.02 Å was observed for the final compound, which represents an interlayer expansion of 7.88 Å. This value is completely coherent with the grafting of phenylphosphonate groups into the kaolinite layer. Due to this

Intensity (a.u.)

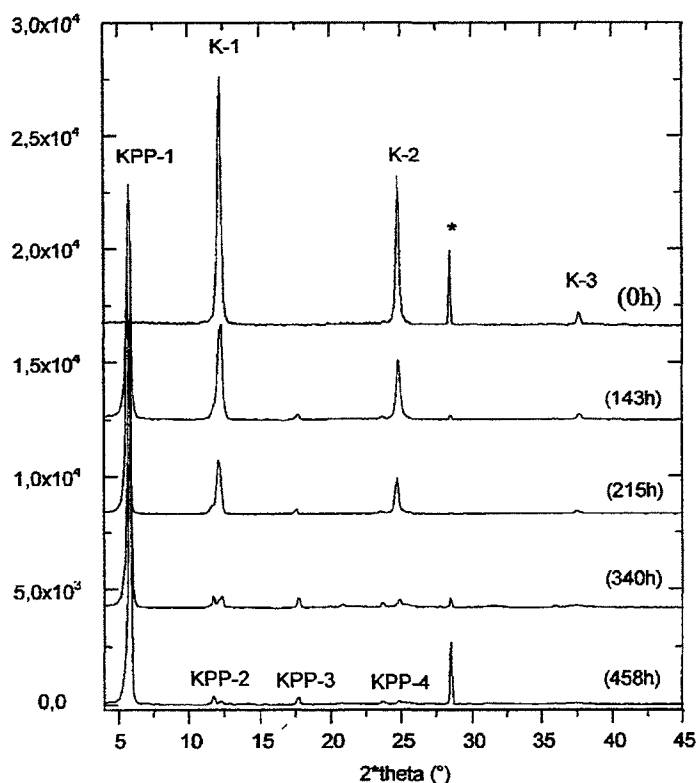


FIG. 1. Powder X-ray diffractogram of kaolinite (K) and of the product of the reaction (KPP) after different reaction times (given in brackets).

interlamellar distance, the product was called K-PPA-15. The interlayer distance given in Table 1 were obtained from the powder X-ray diffractograms, using the reflection of the higher possible order (9 for the phase K-PPA-15 and 4 for the phase K-PPA-16).

For better observation of the nonbasal reflections, a 25-fold expanded diffractogram of the final product is shown in Fig. 3. In this sequence, a single number denotes the basal reflections of the modified material, K denotes the signal of the residual kaolinite, while an asterisk represents the silicon. To index all the remaining reflection signals, studies of selected area electron diffraction (SAED) are being carried out.

One spurious phase identified as a splitting of the first basal reflection of the phase K-PPA-15 was occasionally observed during the synthesis process. Due to the basal distance shown for this compound (16.45 Å), it was called K-PPA-16. Considering the possibility of formation of a hydrated specie, the K-PPA-15 phase was submitted to a hydration process. For this purpose, 0.5 g of the dry material was reacted with 50 ml distilled water for a period of 48 h. In this experiment (results not shown), a partial decomposition of K-PPA-15 phase to kaolinite was observed (nearly 20%). The hydrated form was observed as a small shoulder at the left side of the first basal reflection of K-PPA-15. Although the material was in contact

Product (%)

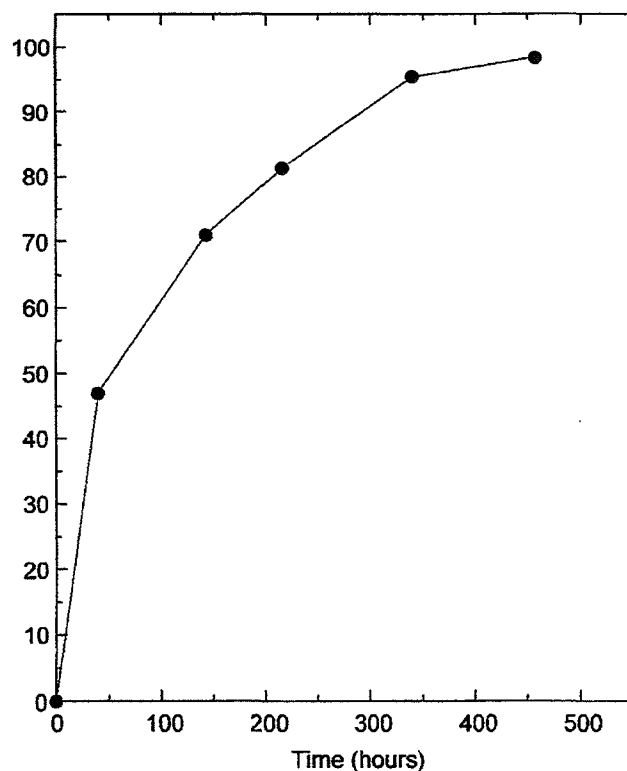


FIG. 2. Time of reaction (in hours) versus percentage of conversion.

with water for several days, the isolation of a pure K-PPA-16 phase was not possible.

If we consider that the observed interlamellar expansion is larger than those observed for water molecules intercalated in zinc and cobalt phenylphosphonate (12) and methylphosphonate (11), it is possible to assume that the K-PPA-16 phase corresponds to a product of partial hydrolyses, instead of a hydrated form.

The results of the TG-DSC analysis are presented in Fig. 4. Pure kaolinite shows one endothermic peak at 51°C, attributed to elimination of adsorbed (or absorbed) water, and one peak centered at 529°C, attributed to a dehydroxylation process to metakaolinite (15). One very small endothermic peak was observed at 275°C, attributed to fusion of a crystalline impurity, although the presence of a crystalline impurity was not observed in the powder X-ray diffraction measurements.

TABLE 1

Identification of the Phases, Basal Interlayer Distances [ $d_{001}$  (Å)], and Interlayer Expansions [ $\Delta d = d_{001}$  (of the Substituted Phase) -  $d_{001}$  (of Kaolinite) (Å)]

Phase	$d_{001}$ (Å)	$\Delta d$ (Å)
K	7.16	0
K-PPA-15	15.02	7.86
K-PPA-16	16.45	9.29

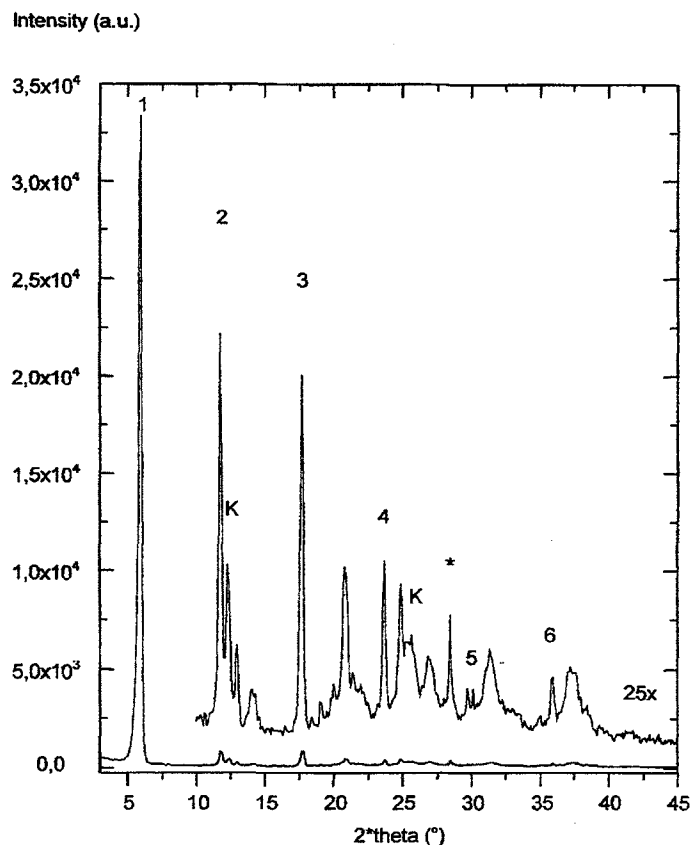


FIG. 3. Powder X-ray diffractogram of the final product with expansion of the diffractogram (25 $\times$ ) to better observe the nonbasal reflections.

The K-PPA-15 phase shows one endothermic peak centered at 49°C, corresponding to elimination of adsorbed and adsorbed water, and two other peaks, centered at 164 and 230°C, that correspond to elimination of crystallization water. Although phenylphosphonic acid shows an endothermic fusion peak at 165°C, the signal observed for the K-PPA-15 phase cannot be attributed to the fusion of adsorbed phenylphosphonic crystals, because a significant loss of mass was observed in this process. This conjecture is confirmed by the fact that the phenylphosphonic acid was not observed in the powder X-ray diffractograms of the K-PPA-15 phase.

The endothermic peak centered at 551°C, followed by an exothermic peak centered at 569°C, corresponds to dehydroxylation, pyrolysis, and combustion of the organic components of the material. One small endothermic peak at 851°C (not observed in pure kaolinite) can be attributed to crystallization of the phosphorous derivative.

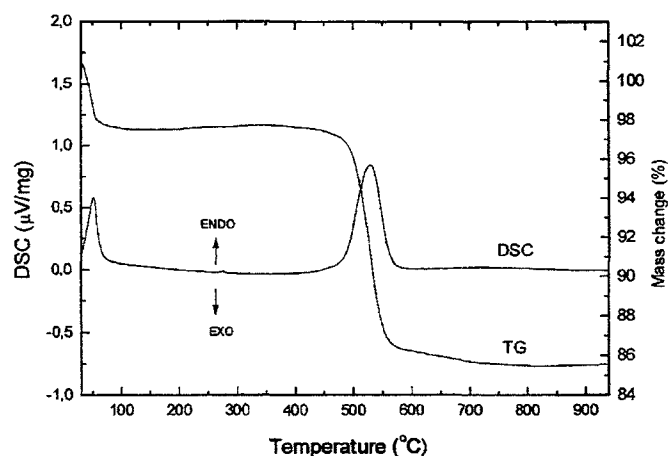
The powder X-ray diffraction analysis of the final product, after thermal treatment, showed a mixture of crystalline and amorphous materials. Due to the observed interplanar distances ( $d = 4.35, 4.29, 4.13, 3.52,$  and  $2.52 \text{ \AA}$ ), the crystalline form can be indexed as  $\text{AlPO}_4$  and  $\text{SiO}_2$ .

Even though the final material exhibited a white coloration, is presumed that the organic fraction was incompletely burned,

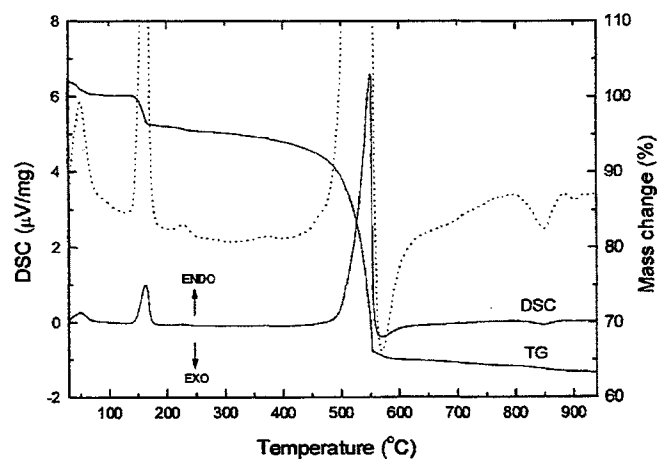
because after the thermal treatment at 950°C weight stabilization was not observed. For complete oxidation of the sample, the material was heated to 1000°C. This completely oxidized material was used to determine the stoichiometry of the K-PPA-15 phase, including the data generated by carbon determination in an induction oven.

For pure kaolinite, previous elimination of adsorbed/absorbed water (endothermic peak centered at 51°C), a 13.6% of mass loss related to dehydroxylation (endothermic peak at 529°C) was observed. This result is in good agreement with the theoretical value (13.96%), which confirms the purity of the raw kaolinite. As confirmed by powder X-ray diffraction, the contamination is lower than 3%.

The decomposition temperature of the K-PPA-15 phase shows that the organic part of the structure is only eliminated at the dehydroxylation temperature. If we consider that organic groups constitute this material, the observed



A



B

FIG. 4. TG/DSC measurements of pure kaolinite (A) and of the K-PPA-15 phase (B). In (B), an expansion of the DSC curve is shown to better observe the phenomena of lower intensity (interrupted line).

TABLE 2

Values (Theoretical and Experimental) Obtained by Different Analytical Procedures Related to the Proposed Formula of the Compound  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Analysis	Theoretical (wt %)	Experimental (wt %)
C content	30.3	32 ± 1
O.M.	40.2 <sup>a</sup> , 39.1 <sup>b</sup>	40.3 ± 0.1
H <sub>2</sub> O content	5.0	5.1 ± 0.2

<sup>a</sup> Loss of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , OH (internal) of the kaolinite and 3 H of PPA.

<sup>b</sup> Considering that the products after heat treatment are  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ .

Note. O.M., organic matter.

thermal stability represents an important and useful characteristic.

The elemental composition of the final product, as well as the theoretical values related to the expected formula of the compound, is shown in Table 2.

The small differences observed between the expected and determined values can be explained in terms of the presence of small amounts of nonreacted kaolinite and undetermined amounts of Fe and Ti. The latter two species were not considered in the stoichiometric study.

The X-ray fluorescence spectra of the modified and unmodified materials are presented in Fig. 5. For the K-PPA-15 phase, a large peak that corresponds to the  $K\alpha$  line of phosphorus can be observed. Unfortunately, quantitative determination of the phosphorous content was not possible, due to serious spectral interferences of silicon and aluminium. Furthermore, the insignificant amount of iron that can be observed in the K-PPA-15 phase implies that a significant portion of this element is present in a nonstructural form, which can be removed as a

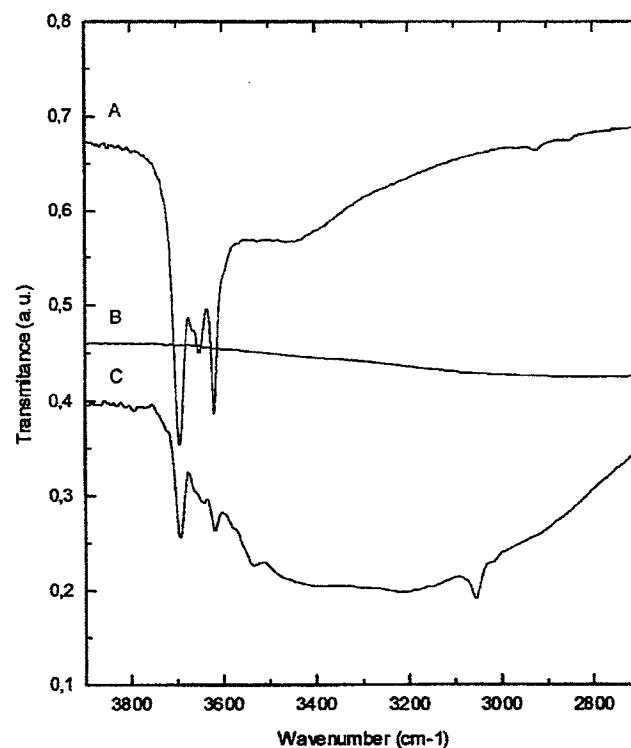
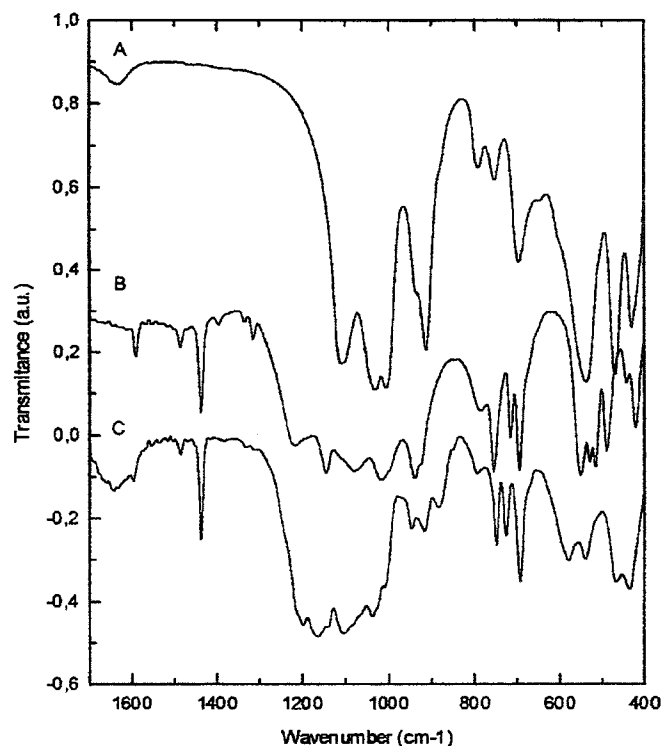


FIG. 6. FTIR measurements for pure kaolinite (A), for phenylphosphonic acid (B), and for the K-PPA-15 phase (C), dried at 60°C for 12 h.

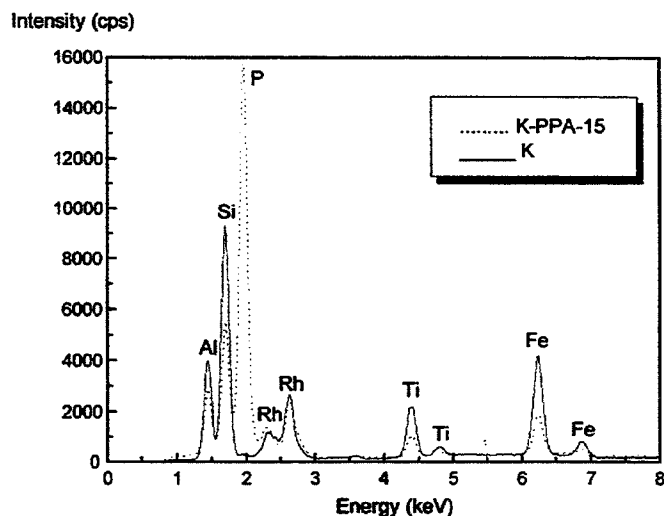


FIG. 5. X-ray fluorescence of kaolinite and of the K-PPA-15 phase. The peaks are identified for the respective elements.

soluble compound under acidic conditions. The characteristic yellow coloration observed in the residual solution obtained at the end of the synthesis process confirms this conjecture. The

TABLE 3  
Peaks Observed for the K-PPA-15 Phase and  
the Respective Interpretations

Peak and frequency (K-PPA-15)	Attribution
1—3694	K: 3694 O—H external
2—3665	K: 3666 O—H external
3—3644	K: 3650 O—H external
4—3618	K: 3619 O—H inner
5—3537	—
6—3056	—
7—3015	—
8—2357	K: 2358, PPA: 2357
9—2339	K: 2336, PPA: 2322
10—1955	—
11—1893	—
12—1642	K: 1633 O—H
13—1595	PPA: 1591
14—1487	PPA: 1486
15—1438	PPA: 1437
16—1199	—
17—1165	—
18—1138	PPA: 1145
19—1104	K: 1107 Si—O
20—1038	K: 1033 Si—O
21—1009	K: 1006 Si—O
22—947	K: 936 Al—O—H external
23—917	K: 913 Al—O—H inner
24—883	—
25—850	—
26—793	K: 791 Si—O—Si
27—748	K: 752 Si—O—Si
28—725	PPA: 718
29—693	K: 697 Si—O—Si, PPA: 694
30—669	—
31—580	—
32—540	K: 538 Al—O—Si, PPA: 530
33—467	K: 467 Si—O
34—435	K: 431 Si—O, PPA 443

fact that the titanium peak has remained practically constant indicates that this element is a structural component of the kaolinite.

The results of the FTIR study and the peaks observed for the K-PPA-15 phase are presented in Fig. 6 and Table 3, respectively. Two different regions were examined and interpreted according to the literature (1, 15, 16). Although by the proposed stoichiometry the existence of the external hydroxyl groups is not permitted, its presence can be attributed, as commented before, to the existence of small amounts of non-reacted kaolinite. Phenylphosphonate groups bonded to the kaolinite layers, which appear in the region between 900 and 1200  $\text{cm}^{-1}$ , are partially overlapped by the vibration characteristics of the kaolinite structure.

The profile in the OH-stretching region (3694–3618  $\text{cm}^{-1}$ ) shows clear perturbation, which implies a high conversion yield involving the OH groups.

## CONCLUSIONS

The powder X-ray diffractometric results demonstrate clearly the progress of the reaction, which leads to grafting of phenylphosphonate groups onto the aluminol surface of kaolinite. This bonding is done with one oxygen bridge. This conclusion was reinforced by the fact that isolation of a pure compound was not possible with the 1/1.5 and 1/2 ratios (kaolinite/PPA). The pure compound was isolated only when the ratio employed was 1/3 (kaolinite/PPA).

Although functionalization of bayerite through three oxygen bridges has been reported in the literature (14), the kaolinite modification process described here involves only one oxygen bridge. Examples of similar situations have been reported for  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PPh})_2$  (10) and  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (17). Furthermore, reactions of three oxygen bridges have been described for several divalent transition metals (10, 11), but not for trivalent species.

Qualitative results obtained by X-ray fluorescence demonstrate clearly the existence of phosphorus atoms in the compound K-PPA-15 and the partial removal of iron compounds from the original kaolinite, while titanium was not removed.

Analysis of carbon,  $\text{H}_2\text{O}$ , and total organic matter contents shows that they are consistent with the proposed formula,  $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . According to this, phenylphosphonate groups ( $\text{HO}_3\text{PPh}-$ ), linked to the layer through one oxygen bridge, substitute the outer hydroxyl groups.

The reaction proceeds topotactically because of the coexistence of the nonreacted kaolinite and the final compound during all the reaction with a fixed interplanar distance. At the beginning the reaction rate was high, decreasing with time and practically stopping after 20 days. This phenomenon can be explained by the fact that the reaction can only proceed through an interdiffusion of ligands in the interlayer region (8).

There was no evidence of exfoliation of the product in the water/acetone mixture as demonstrated for zirconium phosphate (8).

When the temperature is elevated, the reaction rate is increased, probably due to the higher diffusion of the ligands in the interlayer region.

Until now, it was impossible to determine whether a polytypic phase transition takes place in the structure of kaolinite, mainly due to the highly anisotropic materials evidenced by the intensification of the basal reflections in the powder X-ray diffractograms.

After the phase K-PPA-15 was exposed under wet air for 24 h, a splitting of the first basal reflection was observed, which may be attributed probably to a subsequent hydration or hydrolysis process and generation of the K-PPA-16 phase. The isolation of this phase was not possible after exposing the

K-PPA-15 phase to liquid water or vapor for several days. In this case a hydrolysis process partially regenerated the original kaolinite. Experiments are being carried out to replace the hydrated water in K-PPA-15 by other polar molecules in order to prepare different intercalation compounds.

FTIR analysis demonstrated the presence of phenylphosphonate groups linked to the kaolinite layer. In this case an intensification of the peaks attributed to inner hydroxyl groups was observed in comparison to the outer surface hydroxyl groups (see peaks at 915 and 942  $\text{cm}^{-1}$ ). The inversion of these phenomena naturally appears when the spectra are measured in a transmittance mode, where the higher concentration of the absorbent groups means a small peak in the transmittance mode. The presence of broad bands in the region of 3500  $\text{cm}^{-1}$  is characteristic of the existence of water molecules in the structure of the analyzed compound.

Powder X-ray analysis of the compound after the thermal analysis demonstrated that the mixture of amorphous and crystalline material is probably  $\text{SiO}_2$  and  $\text{AlPO}_4$ .

Results of nuclear magnetic resonance and electron spin resonance in the solid state will be published elsewhere.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Physics Department of the UFPR for the use of the X-ray diffractometer, the Chemistry Department for the FTIR measurements, and Copel Research Center (LAC-Copel) for the X-ray fluorescence and

carbon content analysis. The authors also thank Professor Carol H. Collins for English revision of the manuscript.

#### REFERENCES

1. Gomes, C. F., "Argilas—O que são e para que servem," p. 18. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.
2. Tunney, J. J., and Detellier, C., *Chem. Mater.* **5**, 747 (1993).
3. Tunney, J. J., and Detellier, C., *Clays Clay Miner.* **42**, 552 (1994).
4. Kristóf, J., Tóth, M., Gábor, M., Szabó, P., and Frost, R. L., *J. Thermal Anal.* **49**, 1441 (1997).
5. Sugahara, Y., Satokawa, S., Yoshioka, K., Kuroda, K., and Kato, C., *Clays Clay Miner.* **37**, 143 (1989).
6. Tunney, J. J., and Detellier, C., *J. Mater. Chem.* **6**, 1679 (1996).
7. Tunney, J. J., and Detellier, C., *Clays Clay Miner.* **4**, 473 (1994).
8. Alberti, G., Giontella, E., and Murcia-Marcarós, S., *Inorg. Chem.* **36**, 2844 (1997).
9. Alberti, G., Casciola, M., Constantino, U., and Vivani, R., *Adv. Mater.* **8**, 291 (1996).
10. Cao, G., Lee, H., Lynch, V. M., and Mallouk, T. E., *Inorg. Chem.* **27**, 2781 (1988).
11. Cao, G., and Mallouk, T. E., *Inorg. Chem.* **30**, 1434 (1991).
12. Frink, K. J., Wang, R.-C., Colón, J. L., and Clearfield, A., *Inorg. Chem.* **30**, 1438 (1991).
13. Inoue, M., Kondo, Y., and Inui, T., *Inorg. Chem.* **27**, 215 (1988).
14. Raki, L., and Detellier, C., *Chem. Commun.* 2475 (1996).
15. Frost, R. L., and Vassallo, A. M., *Clays Clay Miner.* **44**, 635 (1996).
16. Olejnik, S., Aylmore, L. A. G., Posner, A. M., and Quirk, J. P., *J. Phys. Chem.* **72**, 241 (1968).
17. Maeda, K., Kiyozumi, Y., and Mizukami, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2335 (1994).



# Intercalation of Hexylamine into Hydrated Kaolinite Phenylphosphonate

José Luis Guimarães, Carlos Jorge da Cunha, and Fernando Wypych<sup>1</sup>

CEPESQ—Research Center of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Federal University of Paraná,  
P.O. Box 19081, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

Received February 1, 1999; accepted May 20, 1999

Hydrated kaolinite phenylphosphonate (KPP-hyd) was reacted with hexylamine under ambient conditions. The reaction produced a stable light-yellow compound (KPP-hex) that was isolated and characterized by X-ray diffraction, thermal methods (simultaneous thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis), Fourier transform infrared spectroscopy, and elemental CHN analysis. The increase in the interlayer distance from 15.02 to 16.36 Å on going from KPP-hyd to KPP-hex was attributed to the replacement of water molecules with the longer hexylamine molecules in the phenylphosphonate P–O–H binding sites of the grafted KPP host. Upon heating, the phase KPP-hex release the hexylamine molecules that burn. The resulting KPP-dry is stable up to 498°C, at which temperature the grafted phenylphosphonate begins to burn and the dehydroxilation of kaolinite takes place. © 1999 Academic Press

**Key Words:** kaolinite; organo-clay materials; hexylamine; intercalation compounds.

## INTRODUCTION

Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) is a dioctahedral 1:1 layered aluminosilicate with two kinds of interlayer surfaces. One surface is made of a gibbsite-type structure where each aluminum atom occupies the center of an octahedron with oxygen atoms and hydroxyl groups in the vertices. The other surface is made of a silica-type structure where each silicon atom occupies the center of a tetrahedron with oxygen atoms in the vertices (1). Therefore, one side of the layer (gibbsite side) has hydroxyl groups whereas the other side of the layer (silica side) has oxygen atoms.

Adjacent layers are bound to each other by van der Waals and hydrogen bonds involving Al–OH and Si–O groups. This strong bonding makes it difficult to perform intercalation between the layers or to functionalize them.

The organofunctionalization of kaolinite can be made after the intercalation of small polar molecules, which widens the interlayer distance and diminishes the interlayer bond strength (2–8). With this technique, the aluminol groups (Al–OH) were

reacted with alcohols (R–OH), making ether-type bonds (Al–O–R) (9–11). In these so-called topotactic reactions, the basic unit of kaolinite remains unaltered. The materials obtained may exhibit new physicochemical properties inherited from the inorganic host and from the organic guest. Applications that involve selective intercalation of organic molecules can be envisioned (12).

The synthesis of these type of compounds is related to the growing area of molecular recognition (12, 13). This concept describes the selective noncovalent binding of molecules or ions to a complementary host matrix. This type of specific binding can be associated to similar well-known phenomena in biological and catalytic systems (13).

The molecular recognition in intercalation compounds can be interpreted as the ability of the system to selectively intercalate a species from a mixture based on size, geometry, charge, and chemical class. Obviously this specificity is given by the geometry of the intercalating site or by sterical effects induced by the host matrix.

We have recently reported the first example of a direct organofunctionalization of kaolinite with hydrated phenylphosphonate groups (14), yielding a white compound, hydrated kaolinite phenylphosphonate (KPP-hyd), characterized as  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ph, phenyl). In similar compounds the hydration water molecules can be removed by heating (12, 15), thus producing a vacant site in the structure that could eventually bind a polar molecule. The present work reports a new compound (KPP-hex) obtained by the replacement of the hydration water molecules of KPP-hyd with hexylamine molecules. Hexylamine was chosen because it has a long carbon chain, allowing the observation of a significant increase in the interlayer distance.

The new compound was characterized by X-ray diffractometry (XRD), thermal analysis (simultaneous thermogravimetric, TG, and differential scanning calorimetric, DSC), elemental CHN analysis, and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The data obtained for KPP-hex ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ ) were compared to those of the hydrated precursor KPP-hyd ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and with those of raw kaolinite.

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: [wypych@quimica.ufpr.br](mailto:wypych@quimica.ufpr.br). Fax: 55-41-361-3186.



## EXPERIMENTAL

## Reagents

Ether was purified by distillation, hexylamine was used as supplied by Eastman Organic Chemicals, and kaolinite (PP-0559) was supplied by the Petrobras Research Center (CENPES, Rio de Janeiro).

## Synthesis of KPP-hyd

KPP-hyd was prepared according to previously published procedures (14). First, 1.5 g well-crystallized kaolinite was dispersed in 300 mL of a 1:1 (v/v) distilled water/acetone mixture, to which was added 2.75 g phenylphosphonic acid (Fluka). The reaction was carried out at  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  for a period of 20 days in a 500-mL plane bottom-glass flask equipped with magnetic stirring and a reflux column. At the end of the reaction, the material was submitted to five consecutive processes of centrifugation (at 4000 rpm) and washing with acetone. Finally, the solid white residue was dried at  $60^\circ\text{C}$  for a period of 12 h.

## Synthesis of KPP-hex

Some 500 mg KPP-hyd (14) was mixed with 10 mL hexylamine for 72 h at room temperature. The excess hexylamine was removed with a Pasteur pipette and the solid was washed three times with ethyl ether. The solid was then air dried at  $120^\circ\text{C}$  for 24 h. In the KPP-hex synthesis the ether washing procedure is essential in preventing the formation of a white crystalline solid due to air oxidation of hexylamine. The drying time and temperature must also be those reported in order to assure the formation of the proper stoichiometric compound.

A sample K-hex was prepared using the same procedure as that for KPP-hex, but replacing KPP-hyd with kaolinite. This sample is called a "blank test."

## Powder X-Ray Diffraction

Oriented films were prepared over sample holders of neutral glass. The measurements were collected in a Rigaku diffractometer, reflection mode ( $\text{CoK}\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$ , 40 kV and 20 mA, Ni filter, dwell time  $1^\circ/\text{min}$ ). A homemade (LORXI-laboratory, Physics Department) graphite monochromator was placed between the sample and the detector to cut off unwanted radiations. Metallic silicon powder was added to the sample for use as an internal standard.

## Thermal Analysis

The simultaneous TG and DSC measurements were made on a Netzsch STA 409 EP series model. The experiments were performed in static air atmosphere with alumina crucibles (0,085 mL) and empty alumina crucibles as reference. Some 15 mg of sample was analyzed with a scan rate of  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  between 30 and  $950^\circ\text{C}$ . A curve obtained under the same

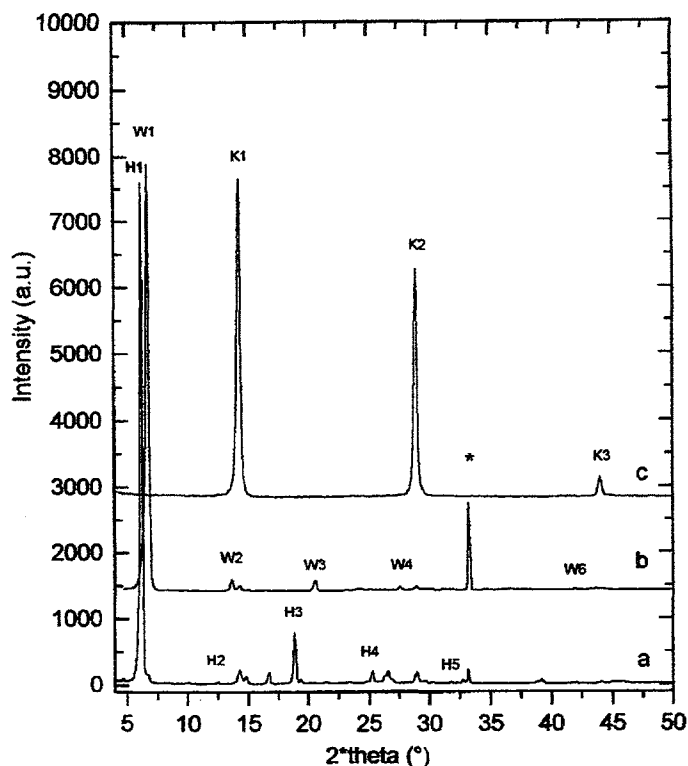


FIG. 1. X-ray diffractograms of (a) KPP-hex, (b) KPP-hyd, and (c) raw kaolinite. The peak marked with an asterisk is due to the internal silicon standard.

conditions with the empty crucibles was used for baseline correction.

## FTIR Spectra

Each measurement was made between 4000 and  $400 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$  and averaged by 50 scans with a BOMEM Michelson FTIR MB 100 series diode-array spectrophotometer. The solid samples were prepared as KBr pellets in a concentration of approximately 3%. The liquid hexylamine was placed between two KBr windows separated by an inert spacer.

## RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 1 the powder X-ray diffractograms of (a) KPP-hex, (b) KPP-hyd, and (c) raw kaolinite can be seen.

The basal reflections are labeled as  $H_n$  ( $n = 1-5$ ) for KPP-hex,  $W_n$  ( $n = 1-6$ ) for KPP-hyd, and  $K_n$  ( $n = 1-3$ ) for the raw kaolinite. The figure  $n$  in each label does not represent the normal indexations because the polytype is unknown. The KPP-hex phase has an interlayer expansion of  $9.20 \text{ \AA}$  relative to kaolinite and of  $1.34 \text{ \AA}$  relative to KPP-hyd. The latter expansion can be interpreted as being caused by the replacement of the water molecules with the longer hexylamine molecules in the phenylphosphonate binding sites of the KPP host.

TABLE 1  
Interlayer Distances  $d$  (Å)<sup>a</sup> and Interlayer Distance Variations  
Relative to Kaolinite  $\Delta d$  (Å)

Phase	$d$ (Å)	$\Delta d$ (Å)
Kaolinite	7.16	0
KPP-hyd.	15.02	7.86
KPP-hex.	16.36	9.20
K-hex blank	7.16	0

<sup>a</sup> The distances were corrected using the first standard silicon reflection.

The terminal amino groups are probably protonated by the –P–OH groups of the grafted phenylphosphonate host.

Table 1 has interlayer distances obtained from the highest order reflection available for each phase (H7 for KPP-hex, W9 for KPP-hyd, and K5 for kaolinite).

As the interplanar distance obtained from the blank test sample K-hex is the same as that for kaolinite, we can conclude that hexylamine did not intercalate under the blank reaction conditions and that K-hex is simply kaolinite.

Figure 2 has TG/DSC curves obtained with the phase KPP-hex. The temperatures of the various processes were measured at the peaks, at the maximum or minimum of the DSC curve.

The KPP-hex has two small endothermic peaks centered at 178 and 230°C, followed by two exothermic peaks at 293 and 498°C. The first process (room temperature up to 196°C, mass

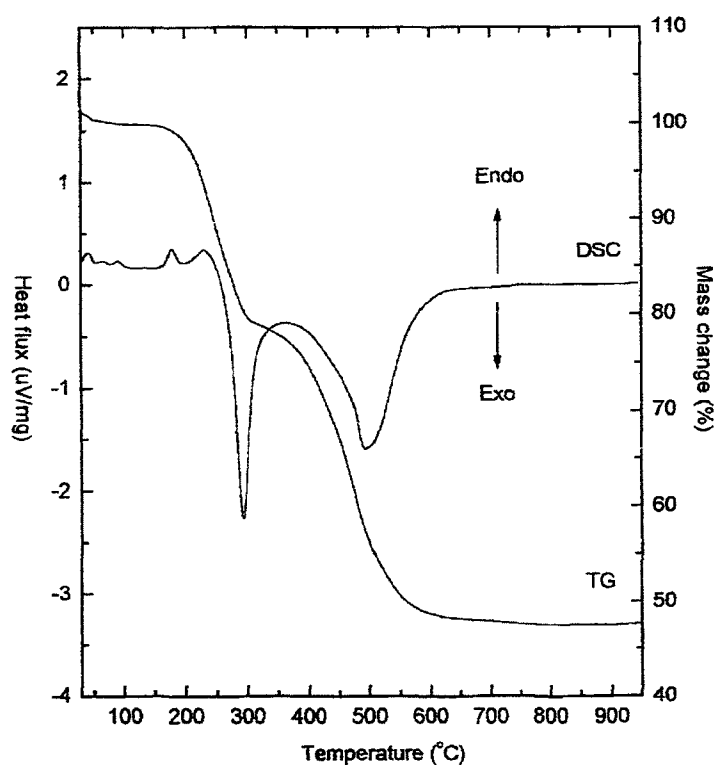


FIG. 2. TG/DSC curves for KPP-hex phase. The temperatures of the various processes were read at the maximum or minimum of the DSC curve.

TABLE 2

Theoretical and Experimental Values Obtained from Thermal Analysis and CHN Elemental Analysis for the KPP-hex Phase Assumed to Have the Formulation  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$

Analysis	Theoretical (wt %)	Experimental (wt %)
C content	40.9	40.5 <sup>a</sup>
H content	5.6	6.0 <sup>a</sup>
N content	3.2	3.1 <sup>a</sup>
Organic matter	22.9 <sup>b</sup>	22.8 <sup>c</sup>
Fixed residue	49.5 <sup>b</sup>	46.9 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> The CHN data are the average of three determinations.

<sup>b</sup> See text for explanation.

<sup>c</sup> Organic matter corresponds to the mass loss up to 380°C.

<sup>d</sup> Fixed residue corresponds to the percent mass present at 950°C.

loss 2.4%) is assigned to the vaporization of a small amount of uncoordinated hexylamine present in the KPP-hex (hexylamine boiling point is 183°C). The second endothermic process, attributed to the loss of coordinated hexylamine, is partially obscured by the third process assigned as the combustion of hexylamine. The fourth process was shown to be mainly due to the combustion of the organic phenylphosphonate fragments (DTG curves show at least two consecutive steps) and partly due to the dehydroxylation of the kaolinite structure, where the exothermic processes are more energetic than the endothermic process.

The removal of coordinated water of KPP-hyd occurs at 164°C (14). This process has not been observed in the KPP-hex, indicating the absence of water in the latter compound.

An expansion of the DSC curve in the region above 800°C revealed the existence of two small exothermic peaks at 816 and 902°C. This is consistent with the partial crystallization of aluminum and silicon phosphates.

If we assume that the starting material (KPP-hex) is formulated as  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$  and that around 380°C it has converted to  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{HO}_3\text{PPh})_3$  (KPP-dry) the theoretical mass loss would be 22.9%, in fairly good agreement with the measured 22.8%. If we assume that the white residue obtained at the end of the experiment (950°C) has the formulation  $\{2 [\text{AlPO}_4] + 0.25 [\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4] + 1.25 [\text{SiO}_2]\}$  its theoretical mass would be 49.5%, in good agreement with the measured 46.9% of the original KPP-hex mass.

The powder XRD analysis of the 950°C residue of KPP-hex revealed that it is partially amorphous and that some reflections can be indexed as being due to  $\text{AlPO}_4$  and  $\text{SiO}_2$  (observed interplanar distances 4.35, 4.29, 4.13, 3.52, and 2.52 Å). A similar result was obtained with the 950°C residue of KPP-hyd (14).

Theoretical and experimental values obtained from thermal analysis and CHN elemental analysis can be seen in Table 2. The experimental H content is higher than the expected value,

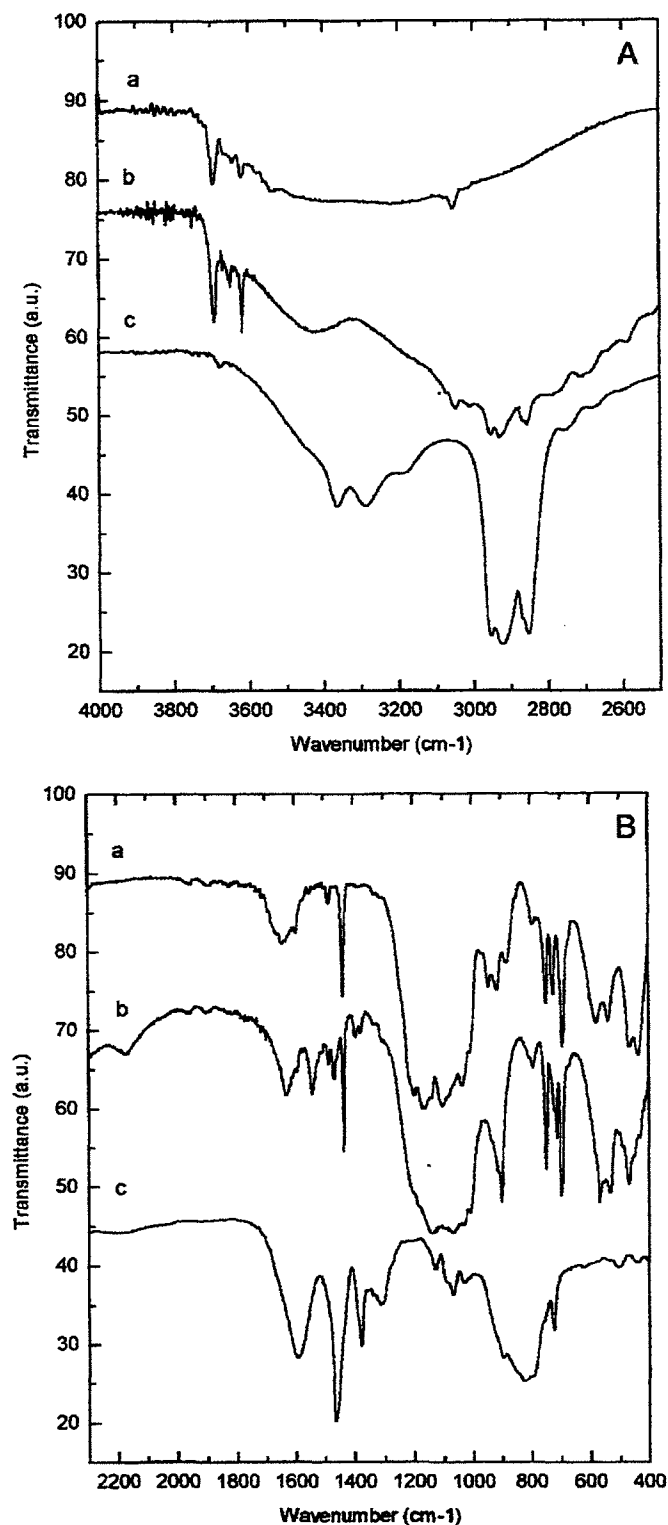


FIG. 3. FTIR spectra (high- and low-energy regions) of (a) KPP-hyd phase, (b) KPP-hex phase, and (c) neat hexylamine.

which may indicate that some water is present in the sample. The C and N contents are in very good agreement with the expected values.

In Fig. 3 one can see the high- and low-energy regions of the

FTIR spectra of (a) KPP-hyd phase, (b) KPP-hex phase, and (c) neat hexylamine. The presence of external Al–OH vibrations in the KPP-hex (see peaks in the 3600–3800 cm<sup>-1</sup> region) seems to indicate the presence of some amorphous kaolinite since from the XRD data the amount of nonreacted crystalline kaolinite is small. The kaolinite peaks at 914 and 937 cm<sup>-1</sup> attributed to the surface and inner Al–OH, respectively, are superimposed with the intense absorptions due to the hexylamine and phenylphosphonate fragments in the KPP-hex.

The observed absorption frequencies of the phase KPP-hex are listed in Table 3 and were tentatively assigned by comparison with those of kaolinite (K), phenylphosphonic acid (PPA), and hexylamine (hex) listed in the literature (1, 2, 14, 16–19). The assignments are in good general agreement with the proposed formulation for the KPP-hex phase (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)(HO<sub>3</sub>PPh)<sub>3</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>2</sub>). Some absorptions corresponding to the phenylphosphonate groups, occurring between 900 and 1200 cm<sup>-1</sup> are partially obscured by more intense kaolinite absorptions.

Throughout the spectrum of KPP-hex, especially between 2500 and 3400 cm<sup>-1</sup>, the splitting of some hexylamine absorption frequencies can be observed. These splittings are probably due to the geometrical inequivalence of hexylamine molecules imposed by the steric constraints inside the host matrix. A similar phenomenon was observed for intercalated polymers in kaolinite (17) and montmorillonite (18), and for intercalated hexylamine in vanadyl hydrogenphosphate (19).

## CONCLUSIONS

The reaction of KPP-hyd with hexylamine at room temperature leads to the displacement of water molecules by hexylamine molecules, forming the phase KPP-hex. The KPP-hex basal lattice parameter is 16.36 Å, as opposed to the 15.02 Å of the KPP-hyd. This variation of interplanar distance of 1.34 Å is consistent with the proposed exchange of guest molecules. A blank test revealed that pure kaolinite does not incorporate hexylamine as a guest.

From thermal and elemental analysis it was inferred that the probable stoichiometry of KPP-hex is Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)(HO<sub>3</sub>PPh)<sub>3</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>2</sub>, where each water molecule of KPP-hyd—Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)(HO<sub>3</sub>PPh)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O—has been replaced by one hexylamine molecule.

The presence of some external Al–OH vibrations in the KPP-hex FTIR spectrum seems to indicate that all sites were functionalized so as to allow complete hexylamine intercalation and/or that not all hexylamine available sites were occupied.

The hexylamine nitrogen atoms are probably hydrogen bound to the OH groups of the phenylphosphonate since very few surface Al–OH groups are available in the functionalized kaolinite.

The coordinated hexylamine molecules leave the host structure at around 230°C and begin to burn. The hexylamine free compound (KPP-dry) then burns its stable organic functional-

TABLE 3  
Observed Absorption Frequencies for the KPP-hex Phase  
and Their Respective Assignments

Absorption wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
1-3695	K: 3694 -O-H surface
2-3670	Hex: 3677; K: 3667 -O-H surface
3-3653	K: 3650 -O-H surface
4-3620	K: 3619 -O-H inner
5-3076	PPA: 3081
6-3052	PPA: 3053
7-3013	
8-2956	Hex: 2956
9-2932	K: 2924; Hex: 2926
10-2871	Hex: 2873
11-2858	K: 2854; Hex: 2854
12-2764	Hex: 2757
13-2640	
14-2590	
15-2519	
16-2428	
17-2359	Hex: 2361; K: 2358; PPA: 2358
18-2175	
19-1963	PPA: 1976
20-1901	PPA: 1905
21-1632	K: 1635; H <sub>2</sub> O
22-1595	Hex: 1594; PPA: 1594
23-1544	
24-1486	PPA: 1487
25-1469	Hex: 1464
26-1437	PPA: 1437; PPA: 1439
27-1396	PPA: 1395
28-1379	Hex: 1379
29-1334	Hex: 1339; PPA: 1337
30-1139	PPA: 1145
31-1129	Hex: 1128
32-1069	Hex: 1069; PPA: 1079
33-1033	Hex: 1031; K: 1033 -Si-O
34-1010	K: 1008 -Si-O; PPA: 1017
35-937	K: 935 -O-H inner; PPA: 939
36-914	K: 912 -O-H surface
37-902	Hex: 898
38-749	K: 752 -Si-O-Si; PPA: 754
39-721	Hex: 726
40-715	PPA: 715
41-697	K: 695 -Si-O-Si; PPA: 695
42-569	
43-532	K: 538 -Al-Si-O; PPA: 530
44-492	PPA: 490
45-470	K: 470 -Si-O
46-451	Hex: 440; PPA: 442
47-432	K: 430 -Si-O
48-420	PPA: 422

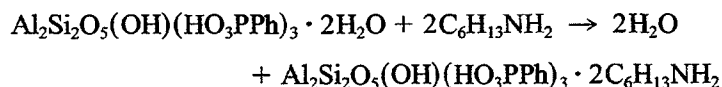
Note. K, kaolinite; PPA, phenylphosphonic acid; hex, hexylamine.

ization only around 500°C (with concomitant kaolinite dehydroxylation) and yields a white, partially crystalline, residue (950°C) that was interpreted as being a mixture of aluminum and silicon phosphates with silica.

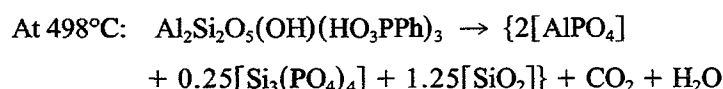
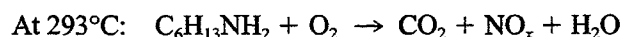
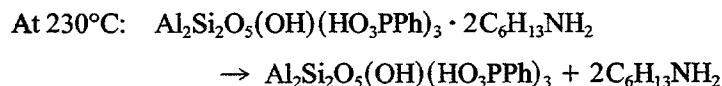
The FTIR spectral data are consistent with the presence of phenylphosphonate bound to the kaolinite layers and with the presence of intercalated hexylamine as told by the splitting of some of its frequencies.

The following reactions summarize the findings of the present work (ph, phenyl):

#### Synthesis of KPP-hex



#### Thermal Decomposition Reactions



The material herein described belongs to a class of compounds similar to phosphonates (12-15, 20) and aluminophosphonates (21) that may display important micro-porous properties for industrial applications such as catalysis, adsorbents, chromatographic phases, and chemical sensors.

A number of other compounds with various polar molecules are under investigation. Our preliminary results show that intercalated organic molecules can be exchanged reversibly, leading to potentially interesting new applications.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We thank Professor Cesar Cusatis, of the Physics Department of UFPR, for the use of powder X-ray facilities; Mr. Angelo R. Oliveira, from the Chemistry Department of UFPR, for the FTIR spectra; and Mr. Eliseu Esmanhoto, from LAC-COPEL, for the elemental analysis.

#### REFERENCES

- Gomes, C. F., "Argilas—O que são e para que servem," p. 18. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisbon, 1986.
- Olejnik, S., Aylmore, L. A. G., Posner, A. M., and Quirk, J. P., *J. Phys. Chem.* **72**, 241 (1968).
- Anton, O., and Rouxhet, P. G., *Clays Clay Miner.* **25**, 259 (1977).
- Olejnik, S., Posner, A. M., and Quirk, J. P., *Clays Clay Miner.* **19**, 83 (1971).
- Johnston, C. T., Sposito, G., Bocian, D. F., and Birge, R. R., *J. Phys. Chem.* **88**, 5959 (1984).
- Thompson, J. G., and Cuff, C., *Clays Clay Miner.* **6**, 490 (1985).
- Uwins, P. J. R., Mackinnon, I. D. R., Thompson, J. G., and Yago, A. J. E., *Clays Clay Miner.* **6**, 707 (1993).
- Gardolinski, J. E., Peralta-Zamora, P., and Wypych, F., *J. Colloid Interface Sci.* **211**, 137 (1999).
- Tunney, J. J., and Detellier, C., *Chem. Mater.* **5**, 747 (1993).

10. Tunney, J. J., and Detellier, C., *J. Mater. Chem.* **6**, 1679 (1996).
11. Tunney, J. J., and Detellier, C., *Clays Clay Miner.* **5**, 552 (1994).
12. Johnson, J. W., Jacobson, A. J., Butler, W. M., Rosenthal, S. E., Brody, J. F., and Lewandowski, J. T., *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 381 (1989).
13. Mallouk, T. E., and Gavin, J. A., *Acc. Chem. Res.* **31**, 209 (1998).
14. Guimarães, J. L., Peralta-Zamora, P., and Wypych, F., *J. Colloid Interface Sci.* **206**, 281 (1998).
15. Frink, K. J., Wang, R.-C., Colón, J. L., and Clearfield, A., *Inorg. Chem.* **30**, 1438 (1991).
16. Frost, R. L., and Vassallo, A. M., *Clays Clay Miner.* **5**, 635 (1996).
17. Tunney, J. J., and Detellier, C., *Chem. Mater.* **8**, 927 (1996).
18. Aranda, P., and Ruiz-Hitzky, E., *Chem. Mater.* **4**, 1395 (1994).
19. Gulians, V. V., Benziger, J. B., and Sundaresan, S., *Chem. Mater.* **6**, 353 (1994).
20. Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., and Flanigen, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1146 (1982).
21. Maeda, K., Kiyozumi, Y., and Mizukami, F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2335 (1994).

# Covalent Grafting of Ethylene Glycol into the Zn–Al–CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide

José Luis Guimarães, Rafael Marangoni, Luiz Pereira Ramos, and Fernando Wypych<sup>1</sup>

*Centro de Pesquisas em Química Aplicada, CEPESQ, Universidade Federal do Paraná, UFPR,  
Departamento de Química, CP 19081 81531-990 Curitiba, Pr, Brazil*

Received November 29, 1999; accepted March 23, 2000

Zn–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide was synthesized at room temperature using a procedure reported elsewhere. After characterization, 0.5 g of the Zn–Al–CO<sub>3</sub> layered compound was reacted under air with 15 cm<sup>3</sup> of ethylene glycol at 80°C for a period of 5 days. After washing with acetone and drying at 50°C, the resulting white powder was characterized by X-ray powder diffraction, thermal analysis (simultaneous TG/DSC), elemental analysis (C, H, N, Al, and Zn content), and FTIR spectroscopy. All of the experimental data were consistent with the bidentate grafting of ethylene glycol into the interlayer surface of the Al–Zn double hydroxide. The stoichiometry obtained  $[Zn_{0.66}Al_{0.34}(OCH_2CH_2O)](OH)_{0.34} \cdot 0.4H_2O$  showed that all of the surface hydroxide groups were replaced by ethylene glycol through Al–(Zn)–O–C bonds. Carbonate could not be detected by FTIR, proving that OH<sup>−</sup> was probably the actual intercalated counteranion. © 2000 Academic Press

**Key Words:** layered double hydroxides; organo-clay; grafting.

## 1. INTRODUCTION

Layered double hydroxides (LDHs) (also known as anionic clays) are materials that consist of layered structures closely related to that of brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>). In brucite, magnesium atoms are coordinated to hydroxyl groups building regular octahedra that are linked to one another through their vertices, resulting in layers that interact with each other by weak forces (1–5). LDHs have a general formulation of  $[M_{1-x}^{+2}M_x^{+3}(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ , where M<sup>+3</sup> and M<sup>+2</sup> represent metal atoms arranged octahedrally within the structure and A<sup>m−</sup> represents a general anion with the charge m<sup>−</sup>. In these compounds, the trivalent metal atom substitutes isomorphically a divalent metal atom that was originally present within the structure of the hydroxide, creating a residual charge that is compensated by the intercalation of hydrated anions ( $[A(H_2O)_y]^{m-}$ ). As these hydrated anions are located within the interplanar space and are free to move, they can be easily exchanged through a typical ion-exchange mechanism. These include both inorganic and organic ions, as well as complexes at varied oxidation states.

The most characteristic example of LDH materials is the mineral hydrotalcite (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O), in which the positively charged double layers are compensated by counterions such as carbonate and nitrate (6). This class of layered compounds is applied as catalysts, catalysts precursors, adsorbents and ion exchangers, among other uses.

LDHs' layer surfaces are structurally similar to the kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) layer surface in which aluminol groups are found. Kaolinite is a dioctahedral layered aluminosilicate of the 1:1 type in which the constituent layer is composed of two distinct interlayered surfaces. From one side, the layer face resembles the structure of gibbsite (polymorph of Al(OH)<sub>3</sub>), with aluminum atoms coordinated octahedrally with oxygen and hydroxyl groups. On the other hand, the opposite surface of the layer resembles the structure of silica, where silicon atoms are coordinated tetrahedrally with oxygen atoms of the lattice (7, 8). Therefore, hydroxyl groups are exposed at one side of the layer (the Al side), whereas the other is decorated by oxygen atoms (the Si side). By contrast, LDHs' layers are decorated with hydroxyl groups at both layer surfaces. Since the surface hydroxyl groups of kaolinite are amenable to several chemical modifications (9–11), surface LDH hydroxyl groups are also expected to be susceptible to the same type of reactions, probably showing higher reactivity due the higher availability of reaction sites.

Another evidence for the susceptibility of LDHs to chemical modification is that gibbsite has already been grafted with ethylene glycol (12, 13). Even though the relatively strong reaction conditions used for modification (250°C in pressure vessels) might have transformed gibbsite into boehmite (AlO(OH)), the resulting material still maintained its layered structure (12, 13).

Some interesting examples of organo-functionalization of LDHs have been reported in the literature (14–16), but only few of these articles clearly emphasize the nature of this phenomena. In fact, some of the LDH intercalation compounds produced to date, in which the required characteristics are recognized, are probably a mixture of grafted and intercalated compounds.

Based on the reactions involving the layer surfaces of both kaolinite (9–11) and boehmite (12, 13), the present work described the use of Zn–Al–CO<sub>3</sub> LDHs as the host matrix for functionalization. It is well known that composites derived from

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed. Fax: 0055-41-361-3186. E-mail: [wypych@quimica.ufpr.br](mailto:wypych@quimica.ufpr.br).



chemical modifications such as these have a number of potential applications in industrial processes. For this purpose, we attempted to establish cross-links between adjacent layers and to convert the layered structure to a rigid system such as those observed in pillared clays (17, 18).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparation of the Layered Double Hydroxides

The amount of 11.9 g (0.04 mol) of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was mixed with 7.5 g (0.02 mol) of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 100  $\text{cm}^3$  of distilled water. Another solution was also prepared by mixing 3.18 g (0.03 mol) of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and 6 g (0.15 mol) of  $\text{NaOH}$  as described previously (19). Both reference solutions were gently transferred to a beaker and stirred for best homogeneity. The reaction was carried out for 24 h at room temperature, with the pH kept within 11 and 11.5. The white-powdered material was recovered by centrifugation for 5 min at 4500 rpm, washed thoroughly with water, and dried for 24 h at 60–70°C. The resulting layered double hydroxide was named Zn–Al– $\text{CO}_3$ .

### 2.2. Preparation of the Ethylene Glycol-Grafted Compound

Approximately 0.5 g of the LDH obtained as described above was dispersed in 15  $\text{cm}^3$  of ethylene glycol (Merck) in a 50  $\text{cm}^3$  flat-bottomed reaction flask connected to a reflux condenser. The reaction mixture was heated to 80°C and kept under stirring for 5 days. After that, the resulting white-powdered material was washed thoroughly with acetone and dried at 50°C for 24 h. This chemically modified, grafted LDH was named Zn–Al–EG, where EG stands for the grafted molecule, ethylene glycol.

## 3. INSTRUMENTAL

For powder X-ray diffraction (PXRD) analysis, the solid material was placed in the form of a film over a neutral glass sample holder. Experimental measurements were obtained from a Rigaku diffractometer using Ni-filtered  $\text{CoK}\alpha$  radiation ( $\lambda$ : 1.7902 Å) with a dwell time of  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . All measurements were taken using a generator voltage of 40 kV and a generator current of 20 mA. Metallic silicon powder was used as the internal standard. To remove undesirable radiation between the sample and the detector, a homemade graphite monochromator was used (LORXI, Department of Physics, UFPR).

Both thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out simultaneously on a Netzsch analyzer, Model STA 409 EP series. The experiments were carried out in a static air atmosphere using 0.065  $\text{cm}^3$  alumina crucibles. Approximately 15 mg of each sample was analyzed within 20 to 950°C at  $8^\circ \text{C min}^{-1}$ . Calibration was performed with empty crucibles under these same experimental conditions and the calibration curve was immediately subtracted from all of the experimental results. For the stoichiometric calculations, the TG measurements were performed in a Netzsch TG 209 with a

flux of oxygen of 15  $\text{cm}^3$  (data not shown). These measurements were also corrected as reported for the TG/DSC experiments.

FTIR spectroscopy was carried out in a Bomem Michelson FTIR spectrophotometer, Model MB100. KBr disks were prepared after each of the test samples were mixed with dry KBr. Analyses were performed at the transmission mode within 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , with resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  and approximately 50 scans.

The elemental analysis of each experimental sample was obtained from a Perkin-Elmer Model 240C elemental analyzer. Both Al and Zn moieties were determined with a Perkin-Elmer Model 4100 atomic absorption spectrometer after the samples were dissolved in nitric acid (Merck).

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffractograms of both phases, Zn–Al– $\text{CO}_3$  (a) and Zn–Al–EG (b), are shown in Fig. 1. The Zn–Al– $\text{CO}_3$  compound showed a basal lattice parameter of 7.78 Å and these data were in perfect agreement with those found in the literature (19). This typical interplanar spacing was readily attributed to the summation of the basal lattice parameters of brucite (4.78 Å) and the diameter of the intercalated anion ( $\text{CO}_3^{2-}$ , 3 Å) (19).

After reaction of the Zn–Al– $\text{CO}_3$  phase with ethylene glycol, a new pure phase was generated with a basal lattice parameter of 9.78 Å (Zn–Al–EG). The main reflections of these phases, labeled as “Hn” and “En” in Fig. 1, were respectively associated with the sequence of basal reflections of pure Zn–Al– $\text{CO}_3$  and Zn–Al–EG, where “n” is a round number. Unfortunately, these “n” values could not be used to represent normal

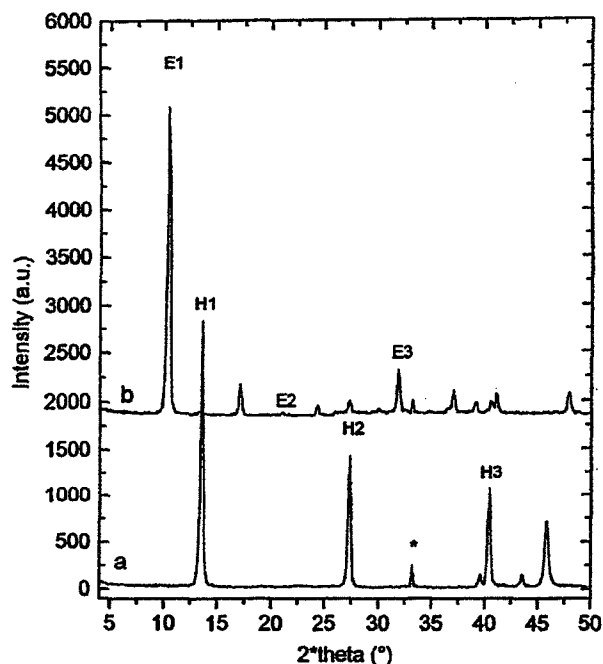


FIG. 1. X-ray diffractograms of the Zn–Al– $\text{CO}_3$  phase before (a) and after reaction with ethylene glycol (b). Powdered metallic silicon, identified by an asterisk (\*), was used as the internal standard.



TABLE 1  
Characterization of the Interlayer Distance ( $d_{001}$ , Å) of Phases Zn-Al-CO<sub>3</sub> and Zn-Al-EG and Their Interlayer Expansion<sup>a</sup>

Phase	$d$ (Å)	$\Delta d_1$ (Å)	$\Delta d_2$ (Å)
Zn-Al-CO <sub>3</sub>	7.78	0	3.0
Zn-Al-EG	9.78	2.00	5.00

<sup>a</sup>  $\Delta d_1$  (Å) is given in relation to Zn-Al-CO<sub>3</sub> and,  $\Delta d_2$  (Å) is given in relation to pure brucite (19).

indexations because structural transitions of the original hydroxide could not be clearly excluded after intercalation. This was due to the tendency of the layered crystallites to organize at the surface of the glass sample holder, therefore intensifying the basal reflections from the background in detriment to another existing signals.

Table 1 lists the experimental data derived from X-ray diffractometry. The basal interlayer distance, calculated in relation to the basal reflection of highest order, was normally 6 or 7 depending on the type of material under analysis. Variations in basal interlayer distance were obtained by subtracting the basal interlayer distance of the intercalated LDH derivative (9.78 Å) from that of both Zn-Al-CO<sub>3</sub> (7.78 Å) and pure brucite (4.78 Å) (19).

Compared to brucite, the variation of 5.00 Å in the interlayer distance of the Zn-Al-EG compound was consistent with the establishment of either two EG loops on the surface of each of the adjacent layers (resulting in two opposite bidentate forms in cis) or one EG bridge between two adjacent layers (bidentate form in trans linking both layers). As both opposite layer surfaces are susceptible to grafting and the grafted molecule contains two carbon atoms, grafting between two layers forming a bridge provides an equivalent interlayered expansion as the independent double grafting of each layer (EG loop).

Theoretically, the latter case (trans conformation) seems to be preferable over the former case (cis conformation), since the independent grafting of each layer would require a perfect and conserved orientation and/or spacing of the two hydroxyl groups involved in grafting. Of course, being a topotactic reaction, it is perfectly conceivable that both linkage types are present in the resulting grafted Zn-Al-EG derivative.

When kaolinite was grafted with ethylene glycol, two distinct interlayer expansions of 2.2 and 3.6 Å (9, 10) were observed. Since these variations are considerably smaller than 4.2 Å, which is the nominal diameter of the isolated ethylene glycol molecule (12), the former seems to be related to the direct grafting of ethylene glycol ( $\Delta c = 2.2$  Å), whereas the latter would indicate its simple intercalation within the layer structure ( $\Delta c = 3.6$  Å) (9, 10). Variations lower than the molecular diameter of ethylene glycol are justified by the interpenetration or keying of the grafted molecules within the adjacent silicate layer (9, 10).

Grafting of boehmite with ethylene glycol generated a single interlayer expansion of 5.5 Å (12, 13) of the starting material. This variation was attributed to the double-layer monodentate grafting of ethylene glycol, in which the remaining unreacted

hydroxyl groups contributed to the larger expansion in interlayer distance (12, 13), compared to the isolated molecule (4.2 Å in size).

The TG/DSC measurements of both Zn-Al-CO<sub>3</sub> (a) and Zn-Al-EG (b) phases are shown in Fig. 2. The temperatures indicated therein were determined at every minimum and maximum of the DSC profiles.

In the Zn-Al-CO<sub>3</sub> phase (Fig. 2a), a large endothermic peak centered at 216°C was attributed to both the elimination of water (6% in mass) and the dehydroxylation of the layered structure. This peak was followed by an exothermic band centered at

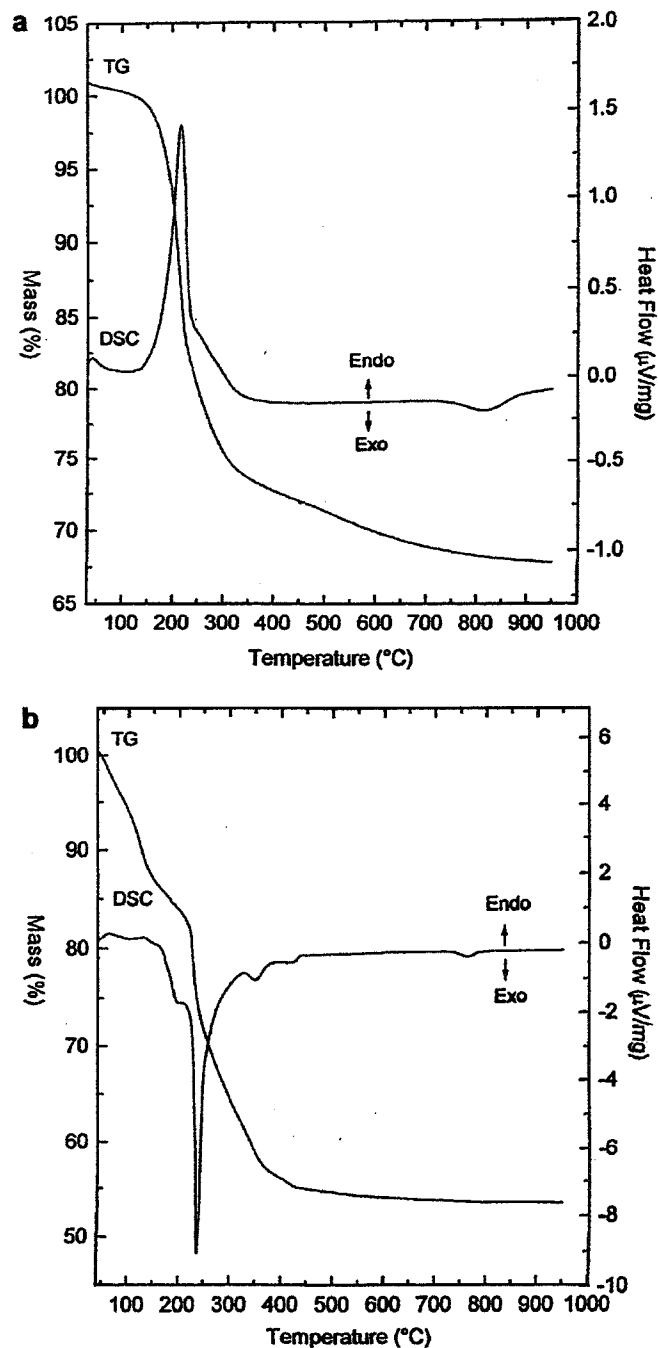


FIG. 2. TG/DSC measurements of both the original Zn-Al-CO<sub>3</sub> phase (a) and the chemically modified Zn-Al-EG phase (b).

TABLE 2

Chemical Composition of Both Al-Zn-CO<sub>3</sub> and Al-Zn-EG Phases, as Determined by Elemental Analysis (C, H, N) and Atomic Absorption Spectroscopy (Al, Zn) (Wet Basis for an Average Moisture Content of 6%)

Element (%, m/m)	Al-Zn-CO <sub>3</sub>		Al-Zn-EG	
	T	Exp	T	Exp
Carbon, C	2.0	2.7	19.2	19.7
Hydrogen, H	2.7	2.7	4.1	3.4
Nitrogen, N	ND	ND	ND	ND
Aluminum, Al	8.8	8.9	7.3	7.2
Zinc, Zn	41.6	41.7	34.4	34.1

Note. ND, not detected; T, theoretical; exp, experimental.

814°C, which was attributed to the combustion of the residual organic matter or partial crystallization of the oxide mixture. Considering that the residue was composed of a 0.17 : 0.66 ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO, a mass loss of 31.5% was observed until temperatures of 550°C were reached and this experimental observation was in perfect agreement with its theoretical prediction. Between 550 and 950°C, there was an additional mass loss of 3.5% and this was presumably attributable to complementary reactions involving oxides. The empiric formulas derived from the experimental data were calculated as Zn<sub>0.66</sub>Al<sub>0.34</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> · 0.4H<sub>2</sub>O, which is in perfect correlation with the Al : Zn ratio (1 : 2) used for sample preparation (Table 2).

The Zn-Al-EG phase (Fig. 2b) presented a much more complex TG profile in which several simultaneous (therefore superimposed) processes were observed within the experimental temperature range (room temperature to 950°C). The corresponding DSC curve was characterized by a small endothermic peak at 60°C, readily attributed to the elimination of water from the crystal structure (nearly 6% in weight until 100°C). This peak was followed by the elimination and burning of ethylene glycol from the sample and this was characterized by an intense exothermic peak at 218°C. Smaller exothermic peaks at 340 and 399°C were attributed to the elimination of the remaining organic matter present within the sample. A 44% mass loss was observed between room temperature and 500°C. Between 500 and 950°C, an additional 3% mass loss was observed and this was again attributed to complementary reactions involving oxides. An exothermic peak, attributed to the partial crystallization of oxides, was also observed and centered at 752°C. Considering that the reaction procedure did not impair any changes to both Zn and Al contents, a theoretical mass loss of 43.3% could be predicted from the [Zn<sub>0.66</sub>Al<sub>0.34</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)](OH)<sub>0.34</sub> · 0.4H<sub>2</sub>O empirical formulas. Therefore, a slight deviation was observed between the theoretical and the experimental data and this was probably a result of the residual ethylene glycol still present within the grafted material. Nevertheless, this small contamination was not enough to impair changes in the

C : H ratio of the Zn-Al-EG phase (see Table 2 and FTIR data).

Table 2 shows the chemical characterization of both Zn-Al-CO<sub>3</sub> and Zn-Al-EG phases in relation to their wet mass for a typical moisture content of 6%. These results are in close agreement with the functionalization of all hydroxyl groups present within the structure of the original LDH phase, giving the following empirical formulas, [Zn<sub>0.66</sub>Al<sub>0.34</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)](X<sup>-n</sup>)<sub>0.34/n</sub> · 0.4H<sub>2</sub>O, where OH<sup>-</sup> is the probable resident counterion.

To investigate whether the experimental procedure could cause any loss of Al and Zn by leaching, the original matrix was also subjected to the same experimental conditions. As a result, there were no observable changes in the Al/Zn ratio of the matrix. Therefore, this experimental control clearly demonstrated that no leaching of Al and Zn had occurred during sample preparation and that the assumptions made for the calculation of the empirical formulas were correct. Higher C contents in both samples were probably due to the occurrence of some residual ethylene glycol and contaminating solvent, even though this was not corroborated by the corresponding change in H content.

The possibility of having carbonate as the counterion of the intercalated Zn-Al-EG phase was eliminated by the complete absence of any FTIR band that could be attributed to its presence. However, the exchange of OH<sup>-</sup> for CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> does not result in a significant variation in C, H, Al, and Zn contents. Hence, the presence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> could not be eliminated by elemental analysis and the theoretical yields of the empirical formulas, containing this counterion [Zn<sub>0.66</sub>Al<sub>0.34</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)](CO<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> · 0.4H<sub>2</sub>O, lied perfectly within the acceptable range dictated by the experimental data of Table 2 (C = 20.0%; H = 3.7%, Zn = 33.6%, Al = 7.0%).

The FTIR spectra of Zn-Al-CO<sub>3</sub> (a), Zn-Al-EG (b), and pure ethylene glycol (c) are shown in Fig. 3 within two distinct spectral ranges. The main FTIR absorption bands of Zn-Al-EG are listed in Table 3, together with their interpretation in relation to the spectral data of ethylene glycol and the unmodified, original host lattice.

The 2700 and 3700 cm<sup>-1</sup> region of the FTIR spectra provided interesting information about the structure of the LDH-grafted composites. Two important bands were found within this spectral region: the out-of-plane stretching vibrations of C-H bonds at 2700–3100 cm<sup>-1</sup> and the stretching vibrations of O-H groups at 3100–3700 cm<sup>-1</sup>.

After the covalent grafting of ethylene glycol into the Zn-Al-CO<sub>3</sub> phase, two C-H stretching vibrations of ethylene glycol originally centered at 2879 (symmetric) and 2946 cm<sup>-1</sup> (antisymmetric) were either displaced or converted to at least three new absorption bands at 2856, 2896, and 2923 cm<sup>-1</sup>. This observation confirmed the successful grafting of ethylene glycol within the layer structure of the host matrix because their C-H groups were now vibrating in a distinct chemical environment. Band displacements such as these can be used to characterize the higher rigidity of the grafted composite since the out-of-plane

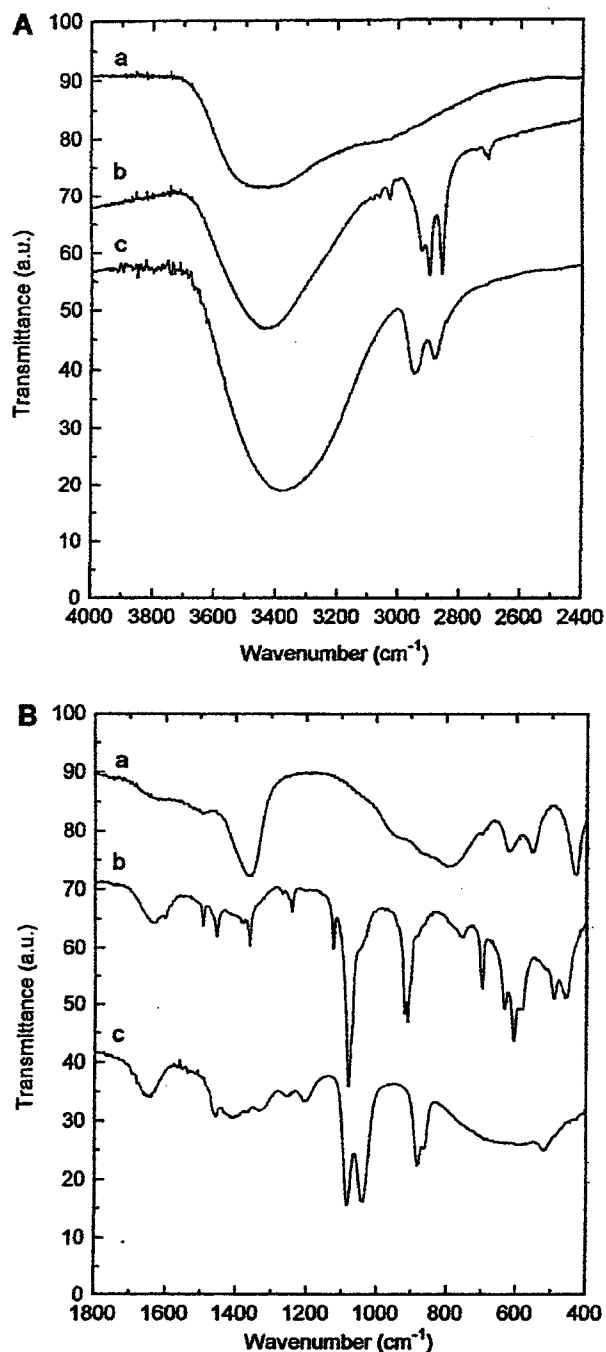


FIG. 3. FTIR spectra of Zn-Al-CO<sub>3</sub> (a), Zn-Al-EG (b), and pure ethylene glycol (EG) (c) at higher (A) and lower wavenumbers (B).

stretching vibrations of C-H bonds were naturally shifted to higher wavenumbers. However, other chemical interactions such as those with residual water and/or unreacted hydroxyl groups may have also contributed to the band displacements discussed above.

Similar effects were also observed when both kaolinite (10) and gibbsite (13) were successfully grafted with ethylene glycol. The out-of-plane C-H stretching vibrations in kaolinite were shifted to 2969, 2945, and 2895 cm<sup>-1</sup> (10) after grafting, whereas these same bands were displaced to 2920 and 2870 cm<sup>-1</sup> when gibbsite was used as the host matrix (13). For the simple inter-

calation of ethylene glycol into the kaolinite layer structure (9), there was no considerable change in the absorption profile at this spectral range and the observed bands at 2890 and 2945 cm<sup>-1</sup> were similar to those present in the FTIR spectra of the pure EG (2879 and 2946 cm<sup>-1</sup>).

Vibration frequencies other than those strictly related to the grafting of ethylene glycol into Zn-Al-CO<sub>3</sub> were also observed in the FTIR spectra of the Zn-Al-EG phase. Hence, the occurrence of a number of relatively weak absorption bands, such as those centered at 2705, 2713, 3026, 3061, and 3082 cm<sup>-1</sup>, was probably associated with minor contaminations that might have been incorporated within the structure of the covalently grafted material.

Sample preparation for FTIR was carried out after drying at 50°C to avoid exposure of the grafted composite to exceedingly higher temperatures. Therefore, a complete removal of water could not be easily achieved and this was detrimental to the interpretation of absorption bands occurring around 3431 cm<sup>-1</sup> (water O-H stretching vibrations). The occurrence of a band at 1635 cm<sup>-1</sup> was the strongest evidence that some adsorbed water had remained within the sample. Likewise, this spectral region (1630 and 1650 cm<sup>-1</sup>) has also been used to detect water in other similar compounds such as kaolinite grafted with ethylene glycol (9, 10).

The 1500–1200 cm<sup>-1</sup> spectral region of the grafted material revealed a series of peaks with low intensity, collectively attributed to CH<sub>2</sub> stretching vibrations. This was an additional evidence for the strong rigidification of the ethylene glycol backbone after grafting (10).

The broad absorption band attributed to the carbonate counterion (1365 cm<sup>-1</sup>) (see the FTIR spectra of Zn-Al-CO<sub>3</sub> in Fig. 3B) was completely removed from the LDH after grafting.

TABLE 3

Main FTIR Absorption Bands of Zn-Al-EG and Their Interpretation in Relation to the Spectral Data of Ethylene Glycol and the Unmodified, Original Matrix

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3431	HDL: 3436, O-H association
2923	Antys. C-H stretching
2896	Sym. C-H stretching
2856	C-H stretching
1635	HDL: 1630, water O-H bending
1493	HDL: 1495, CH <sub>2</sub> deformation
1453	CH <sub>2</sub> deformation
1362	HDL: 1361, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>2</sub> deformation
1267	CH <sub>2</sub> deformation
1240	CH <sub>2</sub> deformation
1081	C-C-O
1072	Al-O-C
1043	Al-O-C; C-C-O
919	C-C stretching, gauche conformation
911	C-C stretching, gauche conformation
903	C-C stretching, gauche conformation
698	HDL: 697, lattice vibration

In fact, this band was replaced by a sharp peak of low intensity, probably attributed to  $\text{CH}_2$  deformations of the ethylene glycol backbone. Therefore, as stated above, the occurrence of carbonate as the counterion for the Zn–Al–EG phase was completely discarded and  $\text{OH}^-$  was considered the actual counterion that was intercalated within the grafted material. Ethylene glycol is a very hygroscopic compound and any small amount of water present within the reaction mixture may have triggered the gradual displacement of carbonate from the lamellar structure. This proposed exchange of counterions can also partly explain the broad association band (at  $3431\text{ cm}^{-1}$ ) found in the FTIR spectra of the grafted material.

Even though the absence of an absorption band at  $1325\text{ cm}^{-1}$  may be used to suggest that the conformations of ethyleneoxy units ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ) are not in a trans conformation (10), it is possible that this same absorption band was slightly displaced to  $1362\text{ cm}^{-1}$  in the LDH–EG compound, thus characterizing a shift that has already been observed in other systems. For instance, absorption bands at  $1030$ – $1100\text{ cm}^{-1}$ , typically attributed to  $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$  and  $\text{C}-\text{C}-\text{O}$  bonds in kaolinite (10), have been observed at  $1043$ ,  $1072$ ,  $1081$ , and  $1124\text{ cm}^{-1}$  for Zn–Al–EG.

A better observation of the  $800$ – $1200\text{ cm}^{-1}$  spectral region allowed further conclusions about the grafting of ethylene glycol into the host matrix (Fig. 4). Rocking vibrations of the  $\text{CH}_2$  groups, generally centered at  $864$  and  $882\text{ cm}^{-1}$  for ethylene glycol, were almost completely absent from the FTIR spectra of the LDH–EG compound. In fact, after grafting, these bands were converted into three new bands at the higher wavenumbers of  $903$ ,  $911$ , and  $919\text{ cm}^{-1}$ . A similar effect over the  $\text{CH}_2$  rocking vibrations was also observed when boehmite was used as the host matrix, where the original bands at  $865$  and  $885\text{ cm}^{-1}$  were

displaced to  $868$  and  $900\text{ cm}^{-1}$  after the monodentate grafting of ethylene glycol (12). Therefore, larger shifts of these rocking vibrations are expected when ethylene glycol is grafted into the host matrix under a bidentate conformation (12).

The relatively weak bands observed at  $865$ ,  $882$ ,  $1041$ , and  $1085\text{ cm}^{-1}$  may be an additional evidence for the existence of small amounts of adsorbed ethylene glycol within the LDH–EG matrix. Nevertheless, this same observation led to the conclusion that this organic compound was successfully grafted onto the matrix from both ends (bidentate conformation), since the FTIR spectra brought little evidence for the persistence of any considerable amount of free ethylene glycol hydroxyl groups after grafting.

## 5. CONCLUSIONS

Measurements using X-ray diffractometry have demonstrated the successful synthesis of the Zn–Al layered double hydroxide intercalated with carbonate anions with a basal lattice parameter of  $7.78\text{ Å}$ . By further reacting these matrices with ethylene glycol, a greater expansion could be obtained up to a basal lattice parameter of  $9.78\text{ Å}$ . This variation in interplanar spacing was attributed to the covalent grafting of ethylene glycol on to adjacent layer surfaces, assuming two possible orientations: a bidentate form in cis, in which each ethylene glycol molecule forms a loop along the surface of a given layer surface, and a bidentate form in trans, in which adjacent layers are linked by an ethylene glycol bridge. In both cases, hydroxide anions would act as the resident co-intercalated counterions.

The covalent grafting of ethylene glycol was also apparent from the FTIR analysis of the host matrix before and after grafting. Absorption bands characteristically attributed to hydroxyl groups in ethylene glycol almost completely disappeared from the spectra of the grafted material, giving rise to typical  $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$  absorption in the FTIR spectra. Several bands that were considerably displaced after grafting were also a result of the higher rigidity assumed by the ethylene glycol backbone and this was in perfect agreement with similar studies carried out in other systems such as kaolinite and gibbsite (10, 13).

The chemical modification of the host matrix generated a new organo-functionalized phase that showed a considerable difference to the starting material in both TG and DSC profiles (thermal analysis). The main difference resided in that, in the former case, there is an endothermic peak centered at  $200^\circ\text{C}$  (dehydration of the host matrix), whereas an exothermic peak is observed at this same region for the latter (combustion and loss of organic matter).

According to the experimental data derived from the Zn–Al– $\text{CO}_3$  after grafting, it seemed that most if not all of the hydroxyl groups present thereof were functionalized with ethylene glycol, yielding the following empiric formulas:  $[\text{Zn}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})](\text{OH})_{0.34} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ .

The determination of organic matter on the functionalized phase was closely related to the C and H moieties obtained by

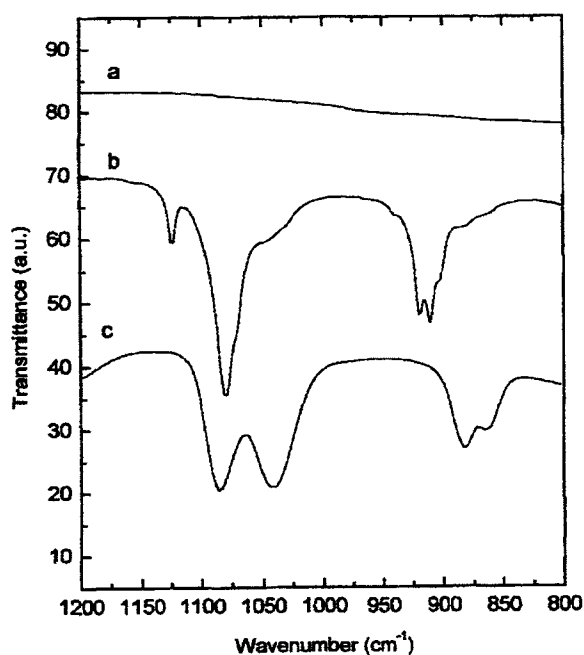


FIG. 4. Close up at the FTIR spectral region of  $800$ – $1200\text{ cm}^{-1}$  for Zn–Al– $\text{CO}_3$  (a), Zn–Al–EG (b), and pure ethylene glycol (EG) (c).

chemical means, confirming the complete functionalization of all hydroxyl groups of the layered double hydroxide.

By utilizing the ethylene glycol grafting procedure, a series of new and specialty materials can be produced, particularly if the establishment of cross-links between adjacent lamella converts the layered structure to a rigid system such as those observed in pillared clays (17, 18). A series of new grafted compounds, derived from the reaction of the Zn–Al–CO<sub>3</sub> phase and single hydroxides with diols of higher chain length, is currently being synthesized and characterized in our laboratories. These materials will be the subject of a forthcoming publication (22).

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors greatly acknowledge the technical support of Mr. Angelo de Oliveira in generating the FTIR spectra and to Prof. Aluizio de Abreu Marcondes for their interpretation. The Department of Physics (UFPR) and LAC-COPEL are also acknowledged for their collaboration in X-ray diffractometry and elemental analysis (C, H, N) plus atomic absorption spectrometry, respectively.

#### REFERENCES

1. Carlino, S., *Solid State Ionics* **98**, 73 (1997).
2. Han, K. S., Guerlou-Demourgues, L., and Delmas, C., *Solid State Ionics* **84**, 227 (1996).
3. Kanazaki, E., *Solid State Ionics* **106**, 279 (1998).
4. Carlino, S., and Hudson, M. J., *Solid State Ionics* **110**, 153 (1998).
5. Han, K. S., Guerlou-Demourgues, L., and Delmas, C., *Solid State Ionics* **98**, 85 (1997).
6. Pesic, L., Salipurovic, S., Markovic, V., Vucelic, D., Kagunya, W., and Jones, W., *J. Mat. Chem.* **2**, 1069 (1992).
7. Akiba, E., Hayakawa, H., Hayashi, S., Miyawaki, R., Tomura, S., Shibasaki, Y., Izumi, F., Asano, H., and Kamiyama, T., *Clays Clay Miner.* **45**, 781 (1997).
8. Gardolinski, J. E., Peralta-Zamora, P., and Wypych, F., *J. Colloid Interface Sci.* **211**, 137 (1999).
9. Tunney, J., and Detelier, C., *Clays Clay Miner.* **42**, 473 (1994).
10. Tunney, J., and Detelier, C., *Clays Clay Miner.* **42**, 552 (1994).
11. Guimarães, J. L., Peralta-Zamora, P., and Wypych, F., *J. Colloid Interface Sci.* **206**, 281 (1998).
12. Inoue, M., Kondo, Y., and Inui, T., *Inorg. Chem.* **27**, 215 (1988).
13. Inoue, M., Kominami, H., Kondo, Y., and Inui, T., *Chem. Mat.* **9**, 1614 (1997).
14. Menetrier, M., Han, K. S., Guerlou-Demourgues, L., and Delmas, C., *Inorg. Chem.* **36**, 2441 (1997).
15. Morioka, H., Tagaya, H., Karasu, M., Kadodawa, J., and Chiba, K., *J. Solid State Chem.* **117**, 337 (1995).
16. Khaldi, M., Badreddine, M., Legroui, A., Chaouch, M., Barroug, A., De Roy, A., and Besse, J. P., *Mat. Res. Bull.* **33**, 1835 (1998).
17. Vaughan, D. E. W., *Catal. Today* **2**, 187 (1988).
18. Kooli, F., and Jones, W., *Chem. Mat.* **9**, 2913 (1997).
19. Crespo, I., Barriga, C., Rives, V., and Ulibarri, M. A., *Solid State Ionics* **101–103**, 729 (1997).
20. Aranda, P., and Ruiz-Hitzky, E., *Chem. Mat.* **4**, 1395 (1992).
21. Tunney, J. J., and Detellier, C., *Chem. Mat.* **8**, 927 (1996).
22. Wypych, F., Guimarães, J. L., Marangoni, R., and Pereira Ramos, L., to be published.

## Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region

Kátia C. Lombardi<sup>a</sup>, José L. Guimarães<sup>a</sup>, Antonio S. Mangrich<sup>a</sup>, Ney Mattoso<sup>b</sup>, Miguel Abbate<sup>b</sup>,  
Wido H. Schreiner<sup>b</sup> and Fernando Wypych<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba – PR, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba – PR, Brazil

Caulinita natural proveniente da região amazônica (PP-0559) foi caracterizada morfológica e estruturalmente com o objetivo de contribuir para o entendimento do papel da caulinita em reações redox no meio ambiente. Através de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, confirmou-se a estrutura triclinica em cristais orientados, com diâmetros entre 0,2 e 2  $\mu\text{m}$  e cerca de 50 nm de espessura. Os cristais anisotrópicos após orientação foram estudados por ressonância paramagnética eletrônica em função da direção do campo magnético aplicado. Foram estudadas as principais linhas da impureza de  $\text{Fe}^{3+}$  substitucional e centros paramagnéticos induzidos por radiação, possíveis centros oxidantes da caulinita.

We report a structural and morphological characterization of the natural kaolinite PP-0559, from the Brazilian Amazon region, with the aim to contribute to the understanding of this clay mineral in environmental redox reactions. The triclinic structure was confirmed by transmission electron microscopy and electron diffraction studies. It exhibits oriented crystals, with diameters between 0.2 and 2  $\mu\text{m}$  and about 50 nm of thickness. The anisotropic crystals after orientation were studied by electron paramagnetic resonance as a function of the applied magnetic field. The main EPR absorption lines of the substitutional  $\text{Fe}^{3+}$  impurity and radiation induced paramagnetic centers were studied as possible oxidizing centers of kaolinite.

**Keywords:** kaolinite, clay minerals, EPR spectroscopy

### Introduction

Clay minerals are the main colloidal soil fraction. Their physico-chemical properties are fundamentally influenced by their composition and surface reactivity. They present acidic catalytic and redox properties that promote the polymerization of organic residual substrates which strongly contribute to their humification.<sup>1</sup> The mechanisms promoting organo-mineral complex formation are very important also in the maintenance of a micronutrient reservoir for crops. These clay mineral systems are therefore important for agricultural activities in tropical countries.<sup>2</sup>

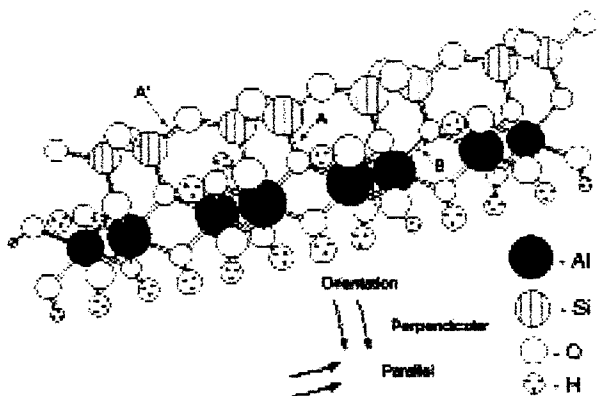
Stable defects in the kaolinite structure, which are detectable through electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR), have been associated with their abilities to polymerize amines and amino acids.<sup>3</sup> Thus, the comprehension of the structural and surface properties

of clay minerals is fundamentally important to various scientific enterprises, such as soil and environmental sciences, as well as special advanced materials.

Kaolinite,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  is a dioctahedral layered hydrated aluminosilicate of the 1:1 type with two distinct interlayer surfaces. One side of the layer is gibbsite-like with aluminum atoms coordinated octahedrally to corner oxygen atoms and hydroxyl groups. The other side of the layer is constituted by a silica-like structure, where the silicon atoms are coordinated tetrahedrally to oxygen atoms (Figure 1). The adjacent layers are linked by hydrogen bonding involving aluminol (Al-OH) and siloxane (Si-O) groups. These bonding forces hinder the intercalation processes, but the hydroxyl groups on the aluminum side of the layer are passive to solvation and covalent grafting reactions.

Depending on its natural genesis, kaolinite displays low, medium or high crystal order, which determines the chemical reactivity of the clay. Isomorphic substitution of the  $\text{Al}^{3+}$  atoms by  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  is very common.  $\text{Fe}^{3+}$  is one

\* e-mail: wypych@quimica.ufpr.br



**Figure 1.** Detailed scheme of the kaolinite structure, with localized A, A' and B paramagnetic centers. (Reworking of an original figure with kind permission of the Virtual Museum of Minerals and Molecules<sup>TM</sup>, 2000<sup>19</sup>)

of the most common impurities in the kaolinite structure and is detected by EPR. A low cation exchange capability is generally attributed to this mineral.

Information from spectroscopic methods has resulted in a better understanding of some of the geochemical processes that control the surface and bulk composition of these minerals.<sup>4</sup>

Ionizing energetic particles resulting from nuclear decay in soils can drag out electrons from Si-O bonds originating the so called A and A' paramagnetic centers, while the removal of one electron from the Al-O bonding, produces the B paramagnetic centers. Figure 1 shows a schematic kaolinite structure in perspective with the assigned A, A' and B paramagnetic centers.

EPR studies have shown that iron present in the materials issued from enriched kaolinites is partly at the surface, located on the grains' outer surfaces, and partly structural, in substitutional octahedral sites.<sup>5</sup> The substitutional iron can be used as a sensitive probe for the degree of disorder of natural kaolinites.<sup>6,7</sup>

A new appraisal of radiation-induced defects in oriented natural kaolinite was undertaken using Q-band EPR spectra,<sup>8</sup> in which the three different centers were better identified. The trapped holes on oxygen from Si-O, A and A' centers, have a distinct signature and orthogonal orientation, perpendicular and parallel to the plane sheet, respectively. The B center is a hole trapped on the oxygen bonding Al in adjacent octahedral positions [Al(octahedral)-O-Al(octahedral)].

The A center, stable at the geological scale, was thought to have particular relevance to quantify past transits of radionuclides in the geosphere.<sup>9</sup> The stability of A centers seems to decrease with the increasing crystalline disorder

and is high enough for radiation dosimetry using kaolinites from any environment on the Earth's surface.<sup>8</sup>

The present characterization of the natural kaolinite from the Brazilian Amazon region was carried out by powder X ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. No attempt to compare this kaolinite with samples from other places, not even from Brazil was undertaken. A detailed electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) study on oriented samples was performed.

## Experimental

The kaolinite sample used in this work (PP-0559) was supplied by the Petrobras Research Center (CENPES- Rio de Janeiro). It was received as a finely divided white-yellowish powder of great purity and high crystal order, mined in the Brazilian State of Pará in the Amazon Basin and was used without further purification. The high purity of the samples was confirmed by X ray fluorescence study as described previously.<sup>10</sup>

For the powder X ray diffraction analysis, the solid material was placed as an oriented film on a planar glass sample holder. It was oriented by suspending the kaolinite powder in water, dripping the suspension on the sample holder and drying naturally in air. The measurements were done on a Rigaku diffractometer in the Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered CoK<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 1.790 \text{ \AA}$ ) with a dwell time of 1°/min. All measurements were taken using a generator voltage of 40 kV and an emission current of 20 mA. To remove undesirable background radiation between sample and detector a graphite monochromator was used.

The morphological and electron diffraction study was performed in a JEOL 1200 EX-II transmission electron microscope operating at 60 kV. The kaolinite crystals were suspended in water with manual stirring, deposited by casting directly on the copper grid (diameter of 3 mm) previously covered with parlodium film and dried at room temperature for several hours. Size distribution experiments confirmed that 97% of the crystals have diameter smaller than 2  $\mu\text{m}$ .

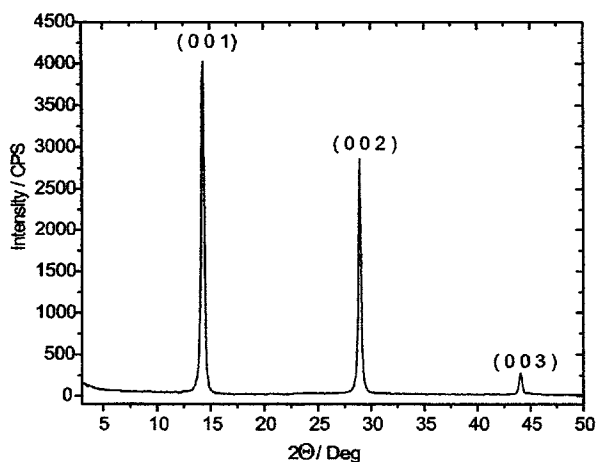
The XPS spectra were taken using a VG ESCA 3000 system with a base pressure of  $2 \times 10^{-10}$  mbar. No attempt to remove the surface contaminants was undertaken. The spectra were collected using MgK<sub>α</sub> radiation and the overall energy resolution was approximately of 0.8 eV. The energy scale was calibrated using the Fermi level and the adventitious C 1s peak at 284.5 eV. The spectra were normalized to the maximum intensity after a constant background subtraction.

For the EPR studies, the kaolinite sample as a powder was suspended through mechanical stirring in distilled and deionized water and centrifuged. The wet sample, which presented a mud texture, was dropped into the plane cavity of an EPR quartz biological tissue cell and left to dry in air. For the EPR spectrum registration, the plane of the cell cavity was oriented parallel or perpendicular relative to the magnetic field of the spectrometer. EPR spectra were obtained at 298 K on a Bruker ESP 300E equipment, using a modulation frequency of 100 kHz operating at 9.5 GHz (X-band) with power of 2 mW and modulation amplitude of 5 G. All the spectra were normalized for adequate comparison.

## Results and Discussions

### X ray diffraction

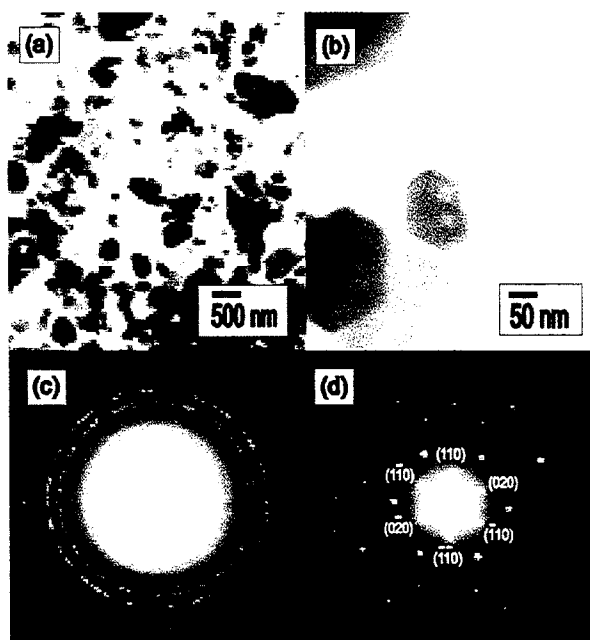
The X ray diffractogram of the PP-0559 oriented kaolinite is illustrated in Figure 2. Only the basal plane diffraction peaks are visible. This evidences that kaolinite platelets are oriented parallel to the glass sample holder surface. Kaolinite has a triclinic structure, where the *a* and *b* crystal unit cell vectors are in plane with the kaolinite sheets, while the *c* lattice parameter vector is not collinear to the sheet normal. The high quality of the PP-0559 sample is comparable to results reported on the literature.<sup>11</sup> The *d*(001) interplanar distance is in accordance with the literature.<sup>12</sup> We emphasize that this diffraction result is not meant to characterize this particular kaolinite completely, as has been done many times before, but to show that this mineral is perfectly orientable on a plane sample holder.



**Figure 2.** X-ray powder diffractogram of a PP-0559 oriented kaolinite film

### Morphological Analysis

The kaolinite morphology is illustrated in Figure 3, where transmission electron micrographs with magnifications of 15000x (a) and 150000x (b) were taken. The sample is composed of highly perfect thin platelets of 0.2 to 2  $\mu\text{m}$ , showing a morphology with slightly distorted hexagonal edges and corner angles of approximately  $120^\circ$ . Figure 3 reveals that the platelets have a tilted border. This tilted border is obviously, the macroscopic evidence of the triclinic unit cell. By measuring the width of this border on the micrograph and using the inclination of the crystal "c" axis relative to the plane separation<sup>12</sup> leads us to estimate the thickness of the platelets at about 50 nm.



**Figure 3.** Transmission electron micrographs of PP-0559 kaolinite with magnifications of 15000 x (a) and 150000 x (b). Selected area electron diffraction results are shown in (c) for several kaolinite platelets and in (d) for a single platelet revealing the single crystal nature

### Electron diffraction results

Figure 3 (c) shows the selected area electron diffraction pattern corresponding to an area with a 300 nm diameter, thus including multiple kaolinite platelets. The diffraction rings can be indexed as related to (020), and  $(1\bar{1}0)$  planes, for the first ring (the most internal); to the  $(1\bar{1}0)$  and  $(1\bar{3}0)$  planes for the second ring and to the (040) plane for the third ring. This observation is an evidence that all the crystals contain the *c*-axis almost parallel to the electrons beam, indicating the same texture observed in the X ray diffractogram shown in Figure 2.



Figure 3 (d) shows a diffraction pattern of a single  $2\ \mu\text{m}$  platelet. This pattern is obviously that of a single crystal, where the slightly distorted hexagon appears again clearly, showing the spots to which we assign the (0 2 0) and (1 1 0) indexed crystal planes. The interplanar distance values of the assigned planes are indeed the correct kaolinite values.<sup>12</sup>

#### X ray photoelectron spectroscopy

Figure 4 shows a wide scan XPS spectrum of the kaolinite sample. The C1s peak, which is due to adventitious carbon on the sample, was used as the binding energy reference (284.5 eV) for the spectrum.<sup>13</sup> This is necessary due to sample charging effects during the XPS measurements. Considering that this sample is commercial, the remarkable aspect is the purity, since only the Al, Si and O signatures are present in the spectrum.<sup>14</sup> This remarkable purity can be compared to e.g. Kim *et al.*,<sup>15</sup> which show Zn, Na and Ca in measurable quantities in kaolinite and Barr *et al.*,<sup>16</sup> which described a kaolinite sample with Mg, Ca and Na impurities. Otherwise, the Al, Si and O peak binding energies of the PP-0559 sample are in agreement with the results described by Kim *et al.* and Barr *et al.* Figure 5 shows the valence band XPS spectrum. The Fermi level is clearly in the band gap. The broad peak features are due to Al, Si 3p and 3s and O 2p bonding molecular orbitals while the higher peak at the right of the spectrum is due to O 2s orbitals. The general features of the valence band spectrum are in good general agreement with the results reported by Barr *et al.*,<sup>16</sup> reflecting the separate tetrahedral and octahedral layers contributions.

#### Electron paramagnetic resonance

Figure 6 shows the first derivative mode EPR spectra at a magnetic field range of 5000 G with the sample oriented relatively to the magnetic field of the spectrometer. In one of the spectra ( $\perp$ ), the magnetic field is perpendicular to the sample face and therefore near to the perpendicularity of the kaolinite layers.

In the other spectrum ( $\parallel$ ), the field is preferentially directed parallel to the layers. In the kaolinite sheet plane the crystal orientation is still random. There are five main lines in the spectra at magnetic fields below 2500 G, which are characteristic of low defect kaolinites with g-values of 9.0, 5.0, 4.3, 3.5 and 2.8. Those lines are due to absorptions of  $\text{Fe}^{3+}$  in both  $\text{Fe}_{\text{(t)}}$  and  $\text{Fe}_{\text{(o)}}$  sites of kaolinites resulting from spin resonance arising from the three Kramer's doublets, whose energies are separated by crystal fields of rhombic symmetry.<sup>17</sup>  $\text{Fe}_{\text{(t)}}$  and  $\text{Fe}_{\text{(o)}}$  are two unequivalent crystal sites which  $\text{Fe}^{3+}$  can occupy in the octahedra in kaolinite.<sup>17,18</sup>

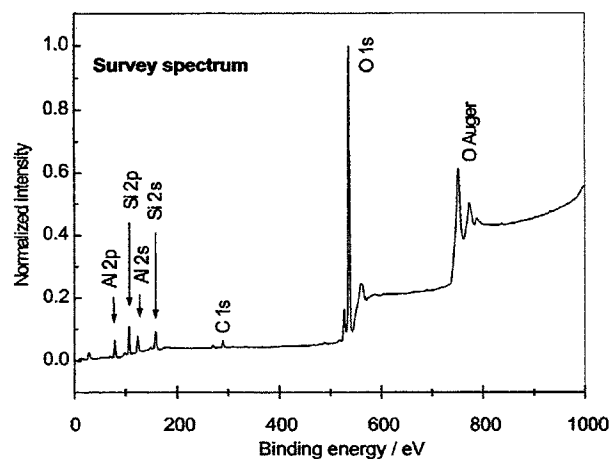


Figure 4. XPS wide scan spectrum of PP-0559 kaolinite

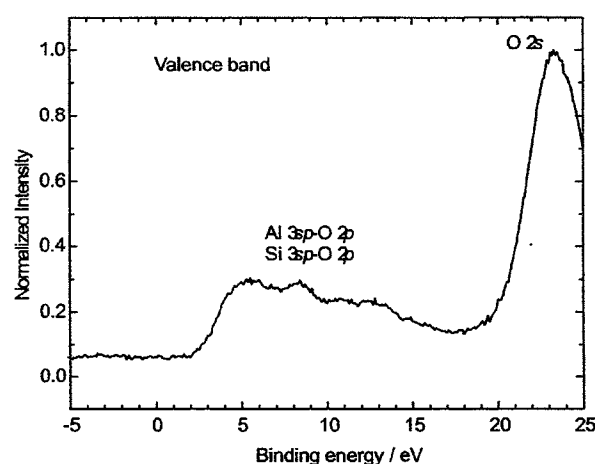


Figure 5. XPS valence band spectrum of PP-0559 kaolinite

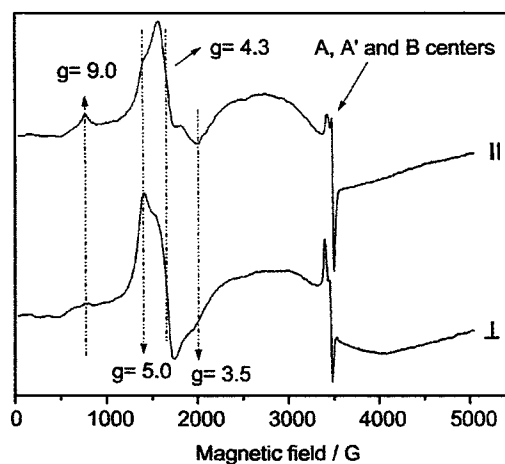


Figure 6. EPR spectra of PP-0559 kaolinite oriented parallel and perpendicular to the applied magnetic field, in the first derivative mode

The energy levels are sorted in ascending order from 1 to 6.<sup>17</sup> The resonance line with  $g = 9.0$  results from the so called 12Y,  $1 \rightarrow 2$  transition, between the energy levels 1 and 2,  $m_s = -5/2$  to  $m_s = -3/2$ , in the y axis direction. The three lines with  $g$ -values of 5.0, 3.5 and 2.8 arise from the angular dependence of the spin transition inside the central doublet,  $m_s = -1/2$  (3) to  $m_s = +1/2$  (4). Those are thus referred as 34Z, 34X and 34Y transitions, in the z, x and y directions, respectively.

Some transitions are detected and others are not. There are two problems involved here: a) The allowed transitions,  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 4$ ..., have different transition probabilities and therefore different intensities. b) Some transitions occur out of the energy range determined by the frequency or the field sweep used in the spectrometer for spectra recording. The  $g = 4.3$  line is also a 34XYZ transition but isotropic in nature.

These two  $\text{Fe}^{3+}$  sites are localized in dilute domains and show different distortions.<sup>18</sup> The resonance near  $g = 9.0$  and the isotropic signal centered at  $g \sim 4.3$  are attributed to the  $\text{Fe}_{(o)}$  center, that has a zero-field splitting terms D and E relation,  $E \equiv D/3$ , corresponding to rhombically distorted sites. The  $\text{Fe}_{(m)}$  center, with resonances near  $g = 5.0$ , 3.5 and 2.8, has the relation  $E \equiv D/4$ . So, this kind of iron center is more symmetrical than the center with the  $E = D/3$  relation. The kaolinite analyzed in this work has two kinds of  $\text{Fe}^{3+}$  centers.

In the parallel spectrum (Figure 6) the intensities of the lines with  $g$ -values of 2.8 (34Y), 3.5 (34X) and 9.0 (12Y) are higher than in the perpendicular spectrum. The isotropic line with  $g = 4.3$  presents roughly similar intensity in both the parallel and perpendicular spectra as predicted. The intensity of the line with  $g = 5.0$ , a 34Z line, decreases from the perpendicular to the parallel spectrum. In consequence, considering a coordinated system with the z axis perpendicular to the kaolinite sheets, we conclude that the kaolinite sheets stayed, preferentially, parallel to the plane of the cavity of the EPR tissue cell.

Figure 7 shows the second derivative mode EPR spectra at a field range of 200 G of the same kaolinite sample. The signals details are better shown in the second derivative mode where even the signal/noise ratio decreases.

Evidence of preferential orientation of the A, A' and B centers is shown as follows. The A' center lines ( $g_{\perp} = 2.0097$ ) have their parallel absorption ( $g_{\parallel} = 2.0403$ ) intensified in the parallel spectrum, indicating that the Si-O bonds of this center are localized parallel to the kaolinite sheet (Figure 1). On the perpendicular spectrum the absorption corresponding to the parallel spectrum of the A center ( $g_{\parallel} = 2.0526$ ) is intensified, showing that Si-O bonds of

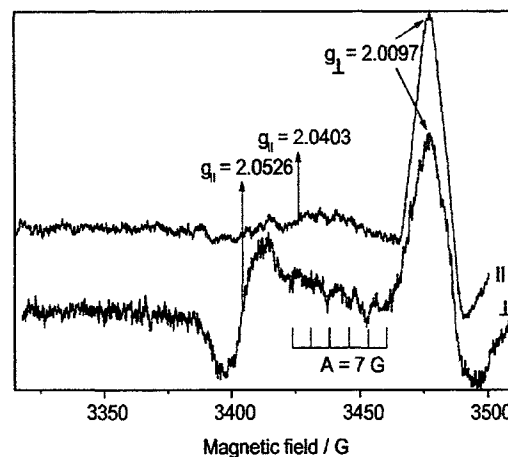


Figure 7. EPR spectra of PP-0559 kaolinite oriented parallel and perpendicular to the applied magnetic field, in the second derivative mode

this center are localized perpendicularly to the kaolinite sheet (Figure 1). In this orientation a sextet of lines belonging to the B paramagnetic center is also intensified. These centers exhibit a hyperfine structure ( $^{27}\text{Al}$  nucleus,  $I = 5/2$ ), with the hyperfine coupling constant,  $A = 7$  G. The observation of these lines suggest that, at least, one of the magnetization axes of the  $\text{Al-O}^-$  structure is localized perpendicularly to the kaolinite sheet (Figure 1).

## Conclusions

This kaolinite from the Amazon basin is a very low defect clay mineral, as can be seen on the X ray diffractogram and the transmission electron micrographs. This kaolinite forms very defined monocrystalline platelets of up to  $2 \mu\text{m}$  and can be readily oriented due to this anisotropy. The XPS results show that this natural mineral is of very high purity, while the valence band reveals an insulator with broad peak features due to Al, Si 3p and 3s and O 2p bonding molecular orbitals. Detailed EPR measurements with the platelets oriented parallel and perpendicular to the applied magnetic field revealed more structural details of the  $\text{Fe}_{(o)}$  and  $\text{Fe}_{(m)}$  sites absorption lines, as well as the orientation of the A, A' and B paramagnetic radiation induced defect centers.

## Acknowledgments

The financial support of the following Brazilian agencies is gratefully acknowledged: PRONEX, FINEP, COPEL, CAPES and CNPq. Thanks are also due to the Centro de Microscopia Eletrônica from the UFPR.

## References

1. Mangrich, A.S.; Lobo, M.A.; Tanck, C.B.; Wypych, F.; Toledo, E.B.S.; Guimarães, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 164.
2. Novotny, E.H.; Blum, W.E.H.; Gerzabek, M.H.; Mangrich, A.S.; *Geoderma* **1999**, *92*, 87.
3. Russel, J.D.; Fraser, A.R. In *Clay Mineralogy*, Wilson, M.J., ed.; Chapman & Hall: London, 1994, p 11.
4. Muller, J.P.; Manceau, A.; Calas, G.; Allard, T.; Ildefonse, P.; Hazemann, J.L.; *Amer. J. Sci.* **1995**, *295*, 1115.
5. Ghazi, M.; Barrault, J.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, *101*, 755.
6. Schroeder, P.A.; Pruett, R.J.; *Amer. Miner.* **1996**, *81*, 26.
7. Gault, J.M.; Ermakoff, P.; Allard, T.; Muller, J.P.; *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 49.
8. Clozel, B.; Allard, T.; Muller, J.P.; *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 657.
9. Allard, T.; Muller, J.P.; Dran, J.C.; Menager, M.T.; *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *21*, 85.
10. Gardolinski, J.E.; Pereira Ramos, L.; Pinto de Souza, G.; Wypych, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *21*, 284.
11. Grim, R. F.; *Clay minerals*, McGraw-Hill: New York, 1953.
12. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, File: 14-164; American Society For Testing and Materials, USA, ASTM, 1965.
13. Briggs, D.; Seah, M.P.; *Practical Surface Analysis by Auger and X ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley: Chichester, 1995, ch. 1.
14. Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D.; *Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics INC. ed.: Eden Prairie; USA, 1995, ch. 1.
15. Kim, Y.; Cygan, R.T.; Kirkpatrick, R.J.; *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 1041.
16. Barr, T.L.; Seal, S.; He, H.; Klinowski, J.; *Vacuum* **1995**, *46*, 1391.
17. Balan, E.; Allard, T.; Boizot, B.; Morin, G.; Muller, J.P.; *Clays and Clay Miner.*, **2000**, *48*, 439.
18. Balan, E.; Allard, T.; Boizot, B.; Morin, G.; Muller, J.P.; *Clays and Clay Miner.*, **1999**, *47*, 605.
19. The Virtual Museum of Minerals and Molecules™, (2000), 3D representations of minerals and molecules: [http://www.soils.wisc.edu/virtual\\_museum](http://www.soils.wisc.edu/virtual_museum), accessed in march 2001.

Received: April 9, 2001

Published on the web: March 26, 2002