

GREGÓRIO GUADALUPE CARBAJAL ARÍZAGA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES DA BRUCITA
(HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO) E HIDROXINITRATO DE ZINCO COM
ÁCIDOS MONO E DICARBOXÍLICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química. Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA
2004

TERMO DE APROVAÇÃO

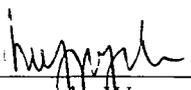
**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIES DA BRUCITA (HIDRÓXIDO DE
MAGNÉSIO) E HIDROXINITRATO DE ZINCO COM ÁCIDOS MONO E
DICARBOXÍLICOS**

por

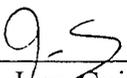
GREGORIO GUADALUPE CARBAJAL ARIZAGA

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

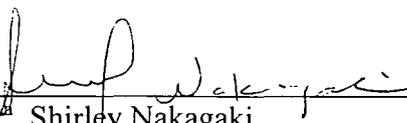
Orientador:



Prof. Dr. Fernando Wypych
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Jean Guillaume Eon
Instituto de Química - UFRJ



Prof. Dr. Shirley Nakagaki
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 16 de fevereiro de 2004.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Estudantes Convênio, PEC/PG, da CAPES/CNPq – IEL Nacional – Brasil.

Às pessoas que contribuíram com a revisão e comentários para a divulgação deste trabalho: Prof. Dr. Aldo Zarbín, Prof. Dr. Carlos Cunha, Prof.^a Dr.^a Jaisa F. Soares, Prof. Dr. Jean G. Eon, Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki e Prof. Dr. Kestur Gundappa Satyanarayana. Também a José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski (Mestre em Química), Rafael Marangoni e Antônio Marangon, pelo apoio técnico.

Meu especial agradecimento ao professor e orientador Dr. Fernando Wypych.

SUMARIO

INDICE DE FIGURAS.....	vii
INDICE DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1. BRUCITA.....	5
3.1.1. ESTRUTURA.....	5
3.1.2. SÍNTESE.....	6
3.1.3. MORFOLOGIA.....	9
3.1.4. EFEITO MEMÓRIA NA BRUCITA.....	9
3.1.5. USOS.....	10
3.1.6. ANTECEDENTES DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL.....	11
3.2. OS HIDROXISSAIS.....	12
3.3. OS HIDROXINITRATOS.....	13
3.4. O HIDROXINITRATO DE ZINCO.....	15
3.4.1. ESTRUTURA.....	15
3.4.2. SÍNTESES.....	16
3.4.3. MORFOLOGIAS.....	19
3.4.4. USOS.....	20
3.5. INSTRUMENTAÇÃO.....	20
3.5.1. REGIÕES ESPECTRAIS.....	20
3.5.2. RAIOS X.....	21
3.5.2.1. Difração de raios-X.....	22
3.5.2.2. Detector.....	23
3.5.3. ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA.....	23
3.5.3.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..	24

3.5.3.2. Aplicações.....	24
3.5.4. ANÁLISES TÉRMICAS.....	25
3.5.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	25
3.5.4.2. AS TERMOBALANÇAS.....	25
3.5.4.3. ANÁLISE TERMO DIFERENCIAL (DTA).....	25
4. MÉTODOS.....	27
4.1. CARACTERIZAÇÕES.....	27
4.2. SÍNTESE DAS MATRIZES.....	27
4.2.1. BRUCITA.....	27
4.2.2. HIDROXINITRATO DE ZINCO.....	28
4.2.3. TENTATIVAS DE MODIFICAÇÃO DA BRUCITA.....	28
4.2.4. TENTATIVAS DE MODIFICAÇÃO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1. BRUCITA.....	31
5.2. BRUCITA MODIFICADA COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	32
5.2.1. TRATAMENTOS EM MEIO AQUOSO.....	32
5.2.1.1. Com ácido succínico.....	32
5.2.2. TRATAMENTOS COM SOLVENTES ORGÂNICOS.....	33
5.2.2.1. Com ácido succínico.....	33
5.2.2.2. Com ácido benzóico.....	34
5.2.3. ÁCIDO BENZÓICO NA AUSÊNCIA DE SOLVENTE.....	37
5.2.4. FUSÃO DO ÁCIDO BENZÓICO NA PRESENÇA DE URÉIA E SAL DE MAGNÉSIO.....	38
5.3. HIDROXINITRATO DE ZINCO.....	40
5.4. HIDROXINITRATO DE ZINCO MODIFICADO COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS.....	41
5.4.1. EM SOLVENTES ORGÂNICOS.....	41
5.4.1.1. Com ácido succínico e glutárico.....	41

5.4.2. REAÇÃO DE TROCA IÔNICA ENTRE O HIDROXINITRATO DE ZINCO E ÍONS CARBOXILATO.....	44
5.4.3. TRATAMENTO EM SOLVENTES ORGÂNICOS POSTERIOR À REAÇÃO DE TROCA IÔNICA.....	53
5.4.3.1. Após intercalação de íons succinato.....	53
5.4.3.2. Após intercalação de íons Glutarato.....	54
5.4.3.3. Após intercalação de íons Adipato.....	54
5.4.3.4. Após intercalação de íons Benzoato.....	54
5.4.4. Intercalação do ácido benzóico sob acetonitrila.....	55
5.4.4.1. Teste de hidrólise do produto B1.....	56
5.4.4.2. Hidroxinitrato de zinco reagido com ácido benzóico em acetonitrila, reação de troca pelo íon sulfato.....	57
5.4.5. Hidroxinitrato de zinco reagido com ácido benzóico em acetonitrila (B1) vs. íon benzoato intercalado por troca iônica (B2).....	60
6. CONCLUSÕES.....	61
6.1. BRUCITA.....	61
6.1.1. Ácido succínico.....	61
6.1.2. Ácido benzóico.....	61
6.1.3. Considerações futuras.....	62
6.2. HIDROXINITRATO DE ZINCO.....	62
6.2.1. Intercalação dos íons carboxilato.....	62
6.2.2. Pós- tratamento dos materiais intercalados por troca iônica.....	62
6.2.3. Reação entre o ácido benzóico e hidroxinitrato de zinco, em acetonitrila ..	63
6.2.4. Considerações futuras.....	63
7. REFERÊNCIAS.....	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura da brucita.....	5
Figura 2 - Imagens de MEV mostrando diversas morfologias do hidróxido de magnésio; (a) plaquetas com empilhamento preferencial e (b) desordenado; (c) glóbulos e (d) fibras (31, 33).	9
Figura 3 – Representação esquemática da Estrutura do hidroxinitrato de zinco.	16
Figura 4 - Micrografia de MEV de partículas de hidroxinitrato de cobre.....	20
Figura 5 – Montagem de um equipamento de análise termodiferencial.....	26
Figura 6 – DRX da brucita obtida por precipitação direta (a) agitada com ácido succínico em acetona (b) e isobutanol (c) e brucita reagida por tratamento térmico em acetona (d) e isobutanol (e).....	32
Figura 7 - Espectros de infravermelho da brucita obtida por precipitação direta (a) e após agitação com ácido succínico em acetona (b) e isobutanol (c) e sob tratamento térmico em acetona (d) e isobutanol (e).	33
Figura 8 - Espectros de infravermelho da brucita (a) e após agitação com ácido benzóico em isobutanol (b), tolueno (c) e DMSO (d).	36
Figura 9 - Difratoogramas de raios X da brucita agitada com ácido benzóico em tolueno (a), isobutanol (b) e DMSO (c).	37
Figura 10 – DRX da brucita aquecida com ácido benzóico (relação molar 1:1) em estado sólido a 120°C, 1h (a), 10 h (b) e 72 h (c). E produto da fusão do sal de magnésio com uréia e ácido benzóico (d). (*=benzoato de magnésio).....	38
Figura 11 - Espectro de infravermelho do produto da reação da fusão do sal em uréia.	40
Figura 12 - Curva de análise térmica (TG/DSC) do hidroxinitrato de zinco.....	42
Figura 13 – Difratoogramas de raios-X do hidroxinitrato de zinco (a) e produtos das reações com o ácido succínico relação molar 1:1 (b), 1:2 (c) e com ácido glutárico, 1:4, em isobutanol (d), e tolueno (e).	43

Figura 14 – Espectros de FTIR do hidroxinitrato de zinco (a) e os produtos das reações com o ácido succínico nas relações molares 1:1 (b), 1:2 (c) e 1:4 (d), em agitação com isobutanol.	44
Figura 15 - Difratogramas de raios-X do hidroxinitrato de zinco (a) e após refluxo em solução aquosa dos respectivos sais: succinato (b), glutarato (c), adipato (d) e benzoato (e).	46
Figura 16 - Espectros de IV do hidroxinitrato de zinco intercalado com os íons benzoato (a), succinato (b), glutarato (c) e adipato (d).	47
Figura 17 - Faixa do espectro de FTIR do hidroxinitrato de zinco intercalado com íons adipato, mostrando o desdobramento das bandas correspondentes aos estiramentos assimétrico (a) e (b) e simétrico (c) do íon carboxilato.	49
Figura 18. Modos de coordenação do íon carboxilato e um cátion (30).	49
Figura 19. Relação de distâncias entre oxigênios em octaedros de zinco vizinhos (a) e no íon carboxilato (b).	50
Figura 20 - Arranjo dos ácido dicarboxílicos entre as lamelas de hidroxinitrato de zinco.	51
Figura 21 – Curvas de análise térmica (TG/DSC) do hidroxinitrato de zinco intercalado com os íons: succinato (a), glutarato (b), adipato (c) e benzoato (d). .	52
Figura 22 – Difratogramas de raios-X dos produtos dos experimentos 28 (a), 42 seco a 60°C (b) e a 100°C (c), 41 (d) e 40 (e).	58
Figura 23 - Espectros de FTIR dos produtos dos experimentos 29 (a), 40 (b), 28 (c), 42 (d) e 41 (e).	59
Figura 24 – arranjos das espécies interlamelares no hidroxinitrato de zinco quando o íon benzoato reagido em acetonitrila (a); com tratamento posterior em água (b) ou em solução de MgSO ₄ seco a 60 °c (c) e a 110 °c (d). E dos íons sulfato que deslocaram os íons benzoato introduzidos por reação de troca (experimento 40) (e).	60

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Diferença entre os raios dos íons metálicos presentes num HSD (14)	17
Tabela 2 – Regiões espectrais (64).....	21
Tabela 3 - Condições dos experimentos realizados com a brucita.....	30
Tabela 4 - Condições dos experimentos realizados com hidroxinitrato de zinco.....	31
Tabela 5 – Bandas de FTIR do produto da reação da fusão do ácido benzóico na presença de uréia e sal de magnésio.....	40
Tabela 6 – Relação entre as distâncias interlamelares dos compostos e dimensões dos ânions intercalados.....	46
Tabela 7 – Bandas de FTIR dos carboxilatos intercalados no hidroxinitrato de zinco.....	48
Tabela 8 – Bandas de FTIR do íon benzoato intercalado no hidroxinitrato de zinco.....	48
Tabela 9 – Desdobramento das bandas do íon carboxilato como descrito na figura 7.....	49
Tabela 10 - Eventos térmicos, perda de massa e análises elementares do hidroxinitrato de zinco intercalado com os íons carboxilato.....	53
Tabela 11– Composições dos materiais obtidos.....	53

RESUMO

A brucita ($Mg(OH)_2$) é modelo estrutural de alguns argilominerais, assim como de argilas sintéticas (Hidróxidos Duplos Lamelares). Estudos sobre a modificação superficial destes dois tipos de materiais são amplamente conhecidos, no entanto, este tipo de reação realizada com a brucita é praticamente inexistente. Neste trabalho se apresentam reações da brucita com o ácido succínico e benzóico sob diferentes condições. Em particular, uma reação com sulfato de magnésio, uréia e ácido benzóico forma um composto lamelar cujo espaçamento basal concorda com a presença de ânions benzoato ancorados às lamelas de brucita. Por outro lado, o hidroxinitrato de zinco é uma matriz lamelar que contém íons nitrato que expandem a distância entre as lamelas podendo favorecer o processo de intercalação em comparação com a brucita. Os íons derivados dos ácidos succínico, glutárico, adípico e benzóico foram intercalados no hidroxinitrato de zinco. Os ânions divalentes podem estar ancorados às lamelas por um extremo do íon carboxilato, enquanto o outro extremo está em contato com uma camada de água. Os íons benzoato foram intercalados por troca iônica e sob agitação em acetonitrila. Os produtos de ambos os procedimentos trocam a fração orgânica por íons sulfato quando agitados em solução de sulfato de magnésio. O material obtido por troca iônica permite a incorporação do sulfato de magnésio, além dos íons SO_4^{-2} solvatados.

Palavras-chave; Brucita; Hidroxinitrato de zinco; Intercalação, Ácidos carboxílicos.

ABSTRACT

Brucite ($Mg(OH)_2$) is a structural model of some natural clays as well as synthetic layered double hydroxides (LDH). Works about surface modification of these two kinds of compounds are well known. Nevertheless, reports about brucite are quite inexistent. In this work are reported reactions between brucite and succinic and benzoic acid subjected to different conditions. A melt reaction of magnesium sulfate, urea and benzoic acid yields a layered compound whose interlamellar space increment is in agreement with the presence of benzoate anions grafted to both sides of the layers. On the other hand, zinc hydroxide nitrate is a layered matrix with nitrate anions expanding the interlayer distance, which could favor the intercalation process compared to brucite. The ions derived from succinic, glutaric and adipic acid were intercalated into layered zinc hydroxide nitrate by ionic exchange reaction. These dicarboxylic acids can be grafted to matrix slab by a carboxilate group while the other extreme is in contact with a water layer. Benzoate ions have also been intercalated by both ionic exchange reaction and stirring in acetonitrile. The two benzoate intercalated materials exchange the organic moiety by sulfate ions if stirred in magnesium sulfate solution but the first one treated in acetonitrile also allows incorporation of magnesium sulfate in addition to free solvated sulfate ion.

Keywords: Brucite; Zinc hydroxide nitrate; Intercalation; Carboxilic acids.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de intercalação envolvendo matrizes derivadas da estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), especialmente em hidróxidos duplos lamelares (HDL), são amplamente discutidos na literatura (1-3). As matrizes dos HDL estão intimamente ligadas à estrutura da brucita, a qual possui átomos de magnésio coordenados octaetricamente a grupamentos hidroxila. Cada grupamento hidroxila está ligado a três átomos de magnésio, de tal forma que os octaedros estão unidos uns aos outros através dos seus vértices, obtendo-se lamelas bidimensionais, que são ligadas umas às outras através de forças de van-der-Waals e ligações hidrogênio.

Apesar de muitos artigos terem reportado a capacidade de reações de troca iônica dos HDL (1-3) e compostos com estruturas semelhantes a eles (4,5), os quais possuem estruturas adequadas para serem submetidas ao processo de funcionalização. poucos são os trabalhos que abordam essa classe de reações (1,6-8).

Além dos HDL, os hidroxissais lamelares (HSL) também possuem estruturas adequadas para serem submetidos aos processos de intercalação e funcionalização. Nestes compostos, parte dos grupamentos hidroxila é substituída por ânions, produzindo compostos neutros com a formulação genérica $\text{M}^{+2}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^-)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (9-13). Por outro lado, os HSLs, apesar de possuírem lamelas neutras, contêm íons interlamelares substituíveis (14,15).

Apesar da brucita apresentar uma estrutura lamelar, da qual são derivadas as dos HDL e dos HSL, e possuir superfícies interlamelares reativas que a tornam adequada para reações de funcionalização, poucas são as referências que a citam neste tipo de reações. A principal razão baseia-se no fato de que somente um limitado número de moléculas pode penetrar nos espaçamentos interlamelares e serem submetidos à reação (16).

Diversas reações de funcionalização já foram publicadas para os HDL (1,13,17,18) e em menor quantidade para hidróxidos simples (19-23) e hidroxissais

(13,14,24). A facilidade de inserção e ancoragem do grupamento carboxilato às lamelas do material lamelar pode ser avaliada como descrito a seguir:

- Devido à ausência de íons interlamelares trocáveis e pequenas distâncias entre as lamelas nos hidróxidos simples, somente moléculas de pequenas dimensões podem penetrar nos espaçamentos interlamelares e promover reações com as superfícies das lamelas.

- Por causa da pré-expansão com íons solvatados interlamelares e capacidade de troca iônica dos hidróxidos duplos lamelares, as possibilidades são maiores, entretanto somente espécies carregadas negativamente podem ser trocadas, além da presença de espécies solvatantes.

- Nos hidroxissais, a situação é semelhante à dos hidróxidos duplos lamelares, porém, como ocorre a substituição dos grupamentos hidroxila por outros íons, esses se tornam trocáveis e somente um metal é envolvido. Especificamente, os hidroxinitratos podem adotar: i) a estrutura do hidroxinitrato de cobre, onde os íons nitrato coordenam-se diretamente ao cobre e o espaçamento basal é próximo de 6,9 Å; ou ii) do hidroxinitrato de zinco, cuja estrutura pode ser considerada uma variação da estrutura hipotética do hidróxido de zinco, com estrutura do tipo CdI_2 . Nesta, uma lamela de octaedros de zinco contém um quarto dos sítios vazios e ao lado superior e posterior dos octaedros vazios, estão alocados átomos de zinco tetraedricamente coordenados. Três vértices do tetraedro são ocupados por íons hidroxila, pertencentes à folha de octaedros e o quarto por uma molécula de água. Os íons nitrato estão localizados entre as lamelas e não são coordenados diretamente aos átomos de zinco (25), isto faz com que os espaçamentos basais sejam maiores (aproximadamente 9,9 Å).

O hidroxinitrato de zinco é, portanto, ideal para realizar reações de intercalação, isto porque o íon nitrato possui uma relação volume/carga grande em relação a outros ânions como o sulfato e carbonato, desta forma facilitando as reações de troca iônica (26).

Por outro lado, os ácidos carboxílicos têm sido espécies utilizadas para estudar processos de intercalação em HDL (26). A possibilidade de ancoragem de ambos extremos dos ácidos dicarboxílicos reduz a quantidade de arranjos possíveis nas matrizes lamelares, desta forma, facilita-se a descrição dos fenômenos ocorridos. Isto poderá ser verificado com os ácidos succínico, glutárico e adípico, que são espécies de cadeias curtas que precisariam de menor energia no processo de intercalação. Por sua vez, o ácido benzóico, apesar de ser monocarboxílico, tem apresentado resultados positivos em estudos de intercalações em HDL (26) e hidroxissais (13).

Como foi apresentado, o estudo da brucita, especificamente como matriz hospedeira em reações de intercalação e/ou funcionalização, ainda é reduzido. A importância deste tipo de trabalhos baseia-se no fato de que ela é isoestrutural com outros hidróxidos simples (de Ca, Mn, Fe, Co, Ni) e considerada base estrutural de compostos como HDLs e HSLs que já tem sido modificados superficialmente, onde ainda existe discussão dos mecanismos de interação entre as espécies intercaladas e essas matrizes inorgânicas. Portanto, informações obtidas de experimentos realizados com a brucita serão de utilidade para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

Considerando a escassez de trabalhos relacionados à modificação de superfícies de hidróxidos simples, os nossos experimentos pretendem descrever o comportamento da brucita na presença de ácidos carboxílicos de diferentes forças em diferentes solventes e condições.

Também pretende-se avaliar o processo de intercalação e possibilidades de ligar covalentemente íons derivados dos ácidos dicarboxílicos (succinato ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$), glutarato ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$), adipato ($^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$)) e monocarboxílico (benzoato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$)), nas lamelas do hidróxido de magnésio e hidroxinitrato de zinco, com a finalidade de observar o efeito da pré-expansão das lamelas mediante mudanças de temperatura e o uso de diferentes solventes, os quais serão avaliados e discutidos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. BRUCITA

3.1.1. ESTRUTURA

A brucita pertence ao grupo dos chamados hidróxidos minerais, que se caracterizam pela presença do grupamento hidroxila (OH) superficiais. Uma característica destacável é a sua estrutura lamelar, onde cada lamela é composta de duas folhas de grupamentos hidroxilas paralelas ao plano basal e com uma folha de íons magnésio entre as hidroxilas com arranjo hexagonal (hcp) (27). O íon magnésio na brucita é o centro de um octaedro de íons hidroxilas, ele ocupa todos os sítios catiônicos. Cada hidroxila está alinhada com o eixo cristalográfico C_3 . No lado dos oxigênios, os três vizinhos mais próximos são três cátions Mg^{+2} equidistantes e no lado dos hidrogênios, são três hidroxilas antiparalelas (28) (Figura 1). As lamelas são consideradas como se fossem construídas por octaedros unidos lateralmente pelas arestas.

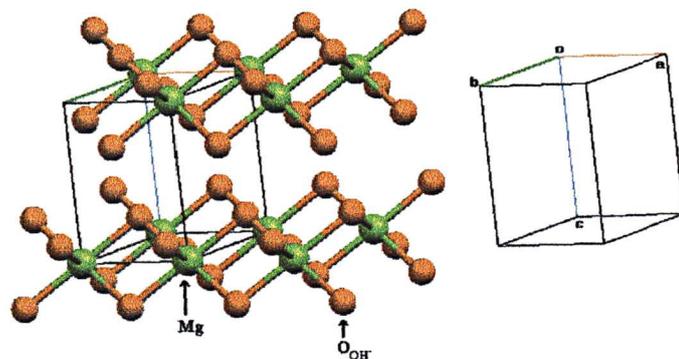


FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA BRUCITA.

As distâncias internucleares Mg-O são aproximadamente iguais à soma dos raios iônicos. As distâncias Mg-OH, OH-OH e O-H são 2,10; 3,218 e 1,03 Å

respectivamente. Cada íon hidroxila na brucita ocupa um sítio C_{3v} (28).

Já que cada hidroxila é compartilhada por três Mg^{-2} em octaedros adjacentes, com três dessas ligações a carga da hidroxila é neutralizada. Por esta razão, a estrutura da brucita é neutra e as lamelas são mantidas juntas só por ligações fracas. Estas características se refletem nas propriedades da brucita como a sua clivagem perfeita, folha flexível mas não elástica (27).

O parâmetro c na cela da brucita é de $4,7 \text{ \AA}$ e este valor é adotado como referência na espessura de compostos como HDL (26).

A ocorrência natural mais comum da brucita é como o produto da alteração do periclásio (MgO) em contato com dolomitas metamorfoseadas. Consequentemente é normal encontrar algumas impurezas nos seus minérios como dolomita, talco e outros minerais de magnésio (28).

3.1.2. SÍNTESE

Os métodos mais comuns para obter brucita para estudos em laboratório são a precipitação de um sal de magnésio com uma solução alcalina e a hidratação de um óxido de magnésio ou magnésio metálico. Outro processo utilizado na síntese de hidróxidos metálicos é a hidrólise de um sal de magnésio.

A seguir são descritos e colocados alguns exemplos de sínteses utilizando os três procedimentos mencionados.

1) Precipitação de um sal de magnésio

A reação que acontece é descrita como:



Onde A^{-n} é o contra-íon presente no sal de magnésio que pode ser; NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , entre outros.

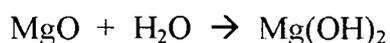
Um exemplo deste tipo de síntese aparece no trabalho de Oliveira (29). Eles utilizam uma solução $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ e acrescentam gota à gota NH_4OH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a $30\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ com agitação moderada. Os cristais do precipitado formado são envelhecidos em contato com a solução mãe a temperatura ambiente por 30 horas. Esta última etapa do processo permite crescimento dos cristais. O envelhecimento também pode ter condições mais fortes como o aquecimento em autoclave a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ como foi testado por Yang et al. (30).

Outros autores têm utilizado este procedimento por precipitação na síntese do hidróxido de magnésio (16, 29-31).

2) Hidratação de um óxido de magnésio

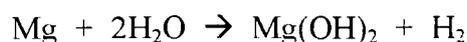
A hidratação de um óxido é um procedimento simples usado para a obtenção de diversos compostos lamelares como hidróxidos, hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais. Por este método tem sido obtido o hidróxido de magnésio e a sua forma deuterada no trabalho de Chakoumakos (32). Para isto, cristais de MgO são colocados em H_2O ou D_2O e tratados em autoclave a $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

A reação que acontece é:



Também é possível a hidratação direta do magnésio metálico como descrito no trabalho de Li e colaboradores (33), que realizaram a síntese da brucita com crescimento controlado para obter estruturas 1D. Para isto, o pó de magnésio foi colocado em água e etilenodiamina como solventes e aquecido a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas em autoclave. A função da etilenodiamina é formar um complexo que permita o

crescimento dos cristais numa única direção e a formação da brucita acontece de acordo com a reação:



Outra via para sintetizar brucita é uso de Mg_3N_2 , que tem sido utilizado para obter a forma deuterada do mineral por adição do nitrato de magnésio em D_2O (29).

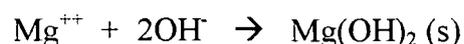
A produção de hidróxido de magnésio a nível industrial é feita principalmente por estes dois métodos descritos.

3) hidrólise de um sal de magnésio

O terceiro procedimento envolve uma reação de hidrólise de um sal de magnésio em água. Um claro exemplo é descrito por Radha et al. (34), que prepara o hidróxido de magnésio por redução catódica de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ numa célula dividida, utilizando eletrodos de platina de 1 cm^2 de área superficial, com uma densidade de corrente de 5 mA.cm^{-2} . Na câmara do ânodo é utilizada uma solução de 1 mol.L^{-1} de KNO_3 . Na passagem da corrente elétrica através da solução de nitrato de magnésio, acontece a redução do nitrato no cátodo de acordo com a seguinte reação:



O aumento da concentração dos íons hidroxila eleva o pH nas proximidades do cátodo favorecendo a formação do hidróxido de magnésio:



Visto que as hidroxilas se ligam ao magnésio com maior força que os íons nitrato, estes restam na solução e a brucita é formada (35).

3.1.3. MORFOLOGIA

Embora a obtenção do hidróxido de magnésio por precipitação seja um procedimento simples, vários fatores influenciam na morfologia do produto final (31, 36) como os contraíons do sal (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), a base utilizada (NaOH , NH_4OH , KOH), assim como a temperatura de reação (31).

A morfologia dos microcristais tem geralmente forma de plaquetas devido ao crescimento preferencial da estrutura lamelar ao longo do plano (001), se o crescimento fosse menos ordenado, a forma seria parecida com uma rosa. A formação de partículas globulares, de aproximadamente 300 nm de diâmetro, já foi apresentada recentemente (Figura 2).

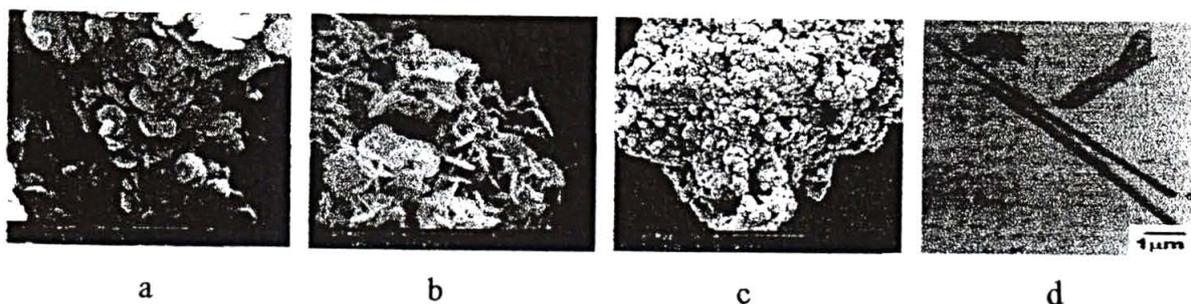


FIGURA 2 - IMAGENS DE MEV MOSTRANDO DIVERSAS MORFOLOGIAS DO HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO: (a) PLAQUETAS COM EMPILHAMENTO PREFERENCIA E (b) DESORDENADO: (c) GLOBULOS E (d) FIBRAS (31, 33).

Outra forma menos comum é a formação de estruturas unidimensionais (30, 33) controladas mediante o uso de um agente quelante, que se coordena com o íon magnésio, reduzindo o número de direções de crescimento dos cristais e utilizando altas temperaturas em autoclave para favorecer o processo de envelhecimento.

3.1.4. EFEITO MEMÓRIA NA BRUCITA

Na brucita se apresenta o efeito de memória (shape memory effect) (30), que consiste na transformação do óxido de magnésio na forma do hidróxido ou vice-versa (por calcinação) perante uma reação topotática. O processo de desidroxilação da brucita tem sido estudado em detalhe e confirmado como processo topotático (37).

Este princípio é utilizado também para a síntese de HDLs (26) e hidroxissais lamelares (38).

No caso particular dos compostos lamelares, o fenômeno consiste na recuperação da estrutura de um material, por exemplo, a forma hidroxilada original, após a hidratação do óxido obtido por calcinação (39-41).

3.1.5. USOS

A precipitação do hidróxido de magnésio é de grande interesse no contexto da produção de óxido de magnésio que é utilizado como catalisador (28).

Autores como Yan (30), Henrist (31) e Li (33) têm prestado especial atenção no controle da micro-morfologia da brucita, pois dela dependerá a forma dos cristais do MgO se ela é calcinada.

Os hidróxidos inorgânicos são também usados em formulações de compósitos para o retardamento de propagação de chamas, devido a sua capacidade de sofrer desidratação endotérmica sob condições com fogo (42). Existe um crescente interesse no hidróxido de magnésio como aditivo retardante de chama em polímeros, já que não gera substâncias tóxicas e corrosivas após a combustão. Além disso, o hidróxido de magnésio pode ser empregado a temperaturas de processo mais elevadas que as usadas em outros aditivos com o alumínio tri-hidratado (31). A morfologia dos microcristais de brucita, controlada desde o momento da síntese, influencia nas propriedades finais do compósito onde ela é acrescentada. Por exemplo, as micropartículas em forma de lamelas terão maior superfície efetiva de contato com uma matriz polimérica do que aquelas em forma de rosa (31).

Uma aplicação mais inovadora tem surgido com a recente necessidade de sequestrar dióxido de carbono para diminuir o efeito estufa. A brucita e as serpentinas são minerais lamelares hidroxilados que poderiam ser empregados como fonte de magnésio para sequestrar CO₂ e transformá-lo num composto estável como MgCO₃.

(37). Suspeita-se que a reatividade com CO_2 seja dependente de diversos tipos de desordem no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (34).

3.1.6. ANTECEDENTES DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

Os estudos de caracterização dos hidróxidos de magnésio são variados e até agora, focalizados no comportamento térmico (37), espectroscópico (28, 29) e de morfologia (31, 33).

Contudo, a pesar da brucita ser uma referência estrutural de outros compostos lamelares que têm sido amplamente estudados desde o ponto de vista de modificação superficial, são poucos os trabalhos que tratam da funcionalização do hidróxido de magnésio (16) e outros hidróxidos simples como hidróxido de zinco (8) e hidróxido de alumínio (23).

A publicação de Ogata (8) e colaboradores evidencia a intercalação de diversos ácidos carboxílicos na estrutura lamelar de hidróxido de zinco. O trabalho é focalizado nos métodos de preparo e de análise da microestrutura dos materiais formados os quais formam fibras ou plaquetas. A caracterização feita nesse trabalho por espectroscopia de FTIR levou a propor a reação dos ácidos carboxílicos com as hidroxilas da matriz, já que no espectro de infravermelho apareceram novas bandas em 1400 e 1550 cm^{-1} .

Um estudo aprofundado sobre as interações entre a matriz de um hidróxido simples e íons carboxilatos e descrito na publicação de Rosenqvist (23). O mineral utilizado é hidróxido de alumínio que é tratado com sais derivados de ácidos dicarboxílicos. Espécies químicas contendo o grupo carboxilato (COO^-), comuns na natureza e em processos industriais, têm apresentado interação com superfícies de óxido ou hidróxido de alumínio. Em suspensões aquosas estas interações modificam as propriedades das partículas sólidas e influenciam na química da fase aquosa. Por exemplo, tem sido demonstrado que a adsorção de carboxilatos controla a morfologia das partículas de gibbsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) precipitadas do chamado licor de Bayer (23).

Através das interações superficiais os carboxilatos podem alterar o mecanismo de dissolução e acelerá-lo. Este mecanismo é importante em solos para liberar alumínio à fase aquosa de formas com maior biodisponibilidade.

Os estudos espectroscópicos de adsorção de dicarboxilatos em partículas de gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$ indicam que os íons dicarboxilato ($^-\text{OOC}-\text{C}_n-\text{COO}^-$), com $n=0$ e 1, formam preferencialmente complexos de esfera interna enquanto que com $n=2$ formam em maior proporção complexos de esfera externa, ou seja, existe aproximação dos carboxilatos à gibbsita mas com uma interface aquosa (23).

3.2. OS HIDROXISSAIS

Sabe-se que a estrutura da folha de brucita é parte fundamental de lamelas de alguns compostos naturais, onde ela se liga a outras folhas compostas por átomos de silício tetraedricamente coordenados (43) em diferentes combinações, produzindo minerais argilosos como as serpentinas e o talco. Além disso, existem dois importantes grupos derivados da estrutura tipo brucita trocadores de ânions: 1) os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também conhecidos como argilas sintéticas, e 2) os Hidroxissais Lamelares (HSL) e Hidroxissais Duplos (HSD).

O número de publicações relacionadas ao grupo dos hidróxidos duplos lamelares tem sido maior e abrangem desde análises térmicas (44-46) e espectroscópicos (47) até modificações superficiais das lamelas (48-50).

Os HDL são considerados como folhas de brucita, onde uma fração do metal octaédricamente coordenado, M^{+2} , é substituído por um metal trivalente, M^{+3} , produzindo assim um excesso de carga que será neutralizada por ânions, A^{-n} localizados entre as lamelas. Eles são representados pela fórmula geral: $[\text{M}^{+2}_{1-x}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (44-46, 48-50).

Os HDLs podem ser descritos também baseados na estrutura da gibbsita onde a carga positiva extra é gerada pela incorporação de um metal monovalente nas vacâncias dentro das lamelas de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$ (51).

Os hidroxissais (ou sais básicos) lamelares (HSL) são outro tipo de materiais trocadores de ânions. Eles são considerados uma seqüência alternada de lamelas de hidróxido tipo brucita modificado e ânions interlamelares. Portanto, os hidroxissais lamelares são estruturalmente semelhantes aos HDLs, embora a origem da capacidade de troca aniônica seja diferente (13).

Os hidroxissais lamelares podem ser classificados em dois tipos, baseados na estrutura do hidroxinitrato de zinco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou do hidroxinitrato de cobre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. No hidroxinitrato de zinco o íon nitrato não coordena o íon metálico, enquanto que no hidroxinitrato de cobre, um quarto das hidroxilas que coordenam o íon cobre é substituído por íons nitrato que ficará entre as lamelas e um dos oxigênios coordenará ao cátion Cu^{+2} .

Os hidroxissais lamelares de metais divalentes possuem folhas de composição $[\text{M}^{+2}(\text{OH})_{2-x}]^{x+}$, tendo que incorporar ânions para neutralizar o excesso de carga (5). A formulação geral de um HSL é: $\text{M}^{+2}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$, onde $\text{A} = \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$.

Se o hidroxissal estiver composto por dois metais divalentes diferentes, será chamado de Hidroxissal Duplo (HSD) (13), de formulação $\text{M}^{+2}_x \text{M}^{+2}_y (\text{OH})_{2-x} (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

3.3. OS HIDROXINITRATOS

Cada ânion (A^{n-}) tem uma capacidade diferente para se manter ancorado entre uma matriz lamelar. Como exemplo, nos HDL, o CO_3^{2-} e o SO_4^{2-} são retidos com

maior força que o Cl^- e NO_3^- devido ao número de cargas que possuem (26). Nos hidroxissais parece acontecer um fenômeno semelhante, portanto, aqueles hidroxissais que contém o íon nitrato, chamados hidroxinitratos, serão bons candidatos para reações de substituição (11). O conteúdo a seguir estará relacionado especificamente aos hidroxinitratos.

Incorporação de íons nitrato

Os mecanismos de incorporação de íons nitrato nos hidroxissais já têm sido descritos por Rajamathi (5), sendo possíveis duas vias:

- 1) A substituição de uma fração x dos íons hidroxila pelos íons nitrato, levando a uma deficiência de grupamentos hidroxila.

O nitrato coordena diretamente ao íon metálico resultando um empilhamento ordenado de lamelas de hidroxinitrato com um espaçamento basal relativamente curto. Exemplos deste tipo de materiais são: $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, com espaçamento basal de 6,9 Å (5), Hidroxinitrato de cobre, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ com 6,9 Å (11, 13), $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ de 6,9 Å (13), $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $c=6,917$ Å (52) e $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ com 6,98 Å (53).

- 2) A intercalação de íons nitrato livres entre as lacunas de van der Waals das lamelas de hidróxido.

Neste tipo de compostos, todos os sítios aniônicos cristalográficos são ocupados especificamente por hidroxilas, como acontece na brucita. A incorporação de íons nitrato surge porque nas lamelas de hidróxido existe excesso de carga positiva devida a um dos seguintes três mecanismos:

- i) Protonação parcial das hidroxilas de acordo com o equilíbrio (54):



ii) Substituição parcial de M^{2+} octaédricamente coordenado por dois M^{2+} coordenados tetraedricamente. A espessura das lamelas será maior e os espaçamentos interplanares basais serão da ordem dos 9 Å, como no caso do hidroxinitrato de zinco, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, (13, 25) que é de 9,9 Å ou no $Co_7(OH)_{12}(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, com 9,2 Å (5).

iii) Substituição de hidroxilas pelo nitrato.

iv) Para metais polivalentes, o excesso de carga é causado pela oxidação do íon metálico M^{II} a M^{III} ($M=Co, Fe$), formando um composto do tipo hidrotalcita (5, 55).

3.4. O HIDROXINITRATO DE ZINCO

3.4.1. ESTRUTURA

O hidroxinitrato de zinco, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, pertence ao tipo IIb da classificação estrutural de hidroxinitratos de metais divalentes. A sua estrutura consiste de infinitas lamelas do tipo brucita paralelas ao plano 001 da cela monoclinica (56) e pode ser considerada uma variação da estrutura hipotética do $Zn(OH)_2$ do grupo C6 ou do tipo CdI_2 .

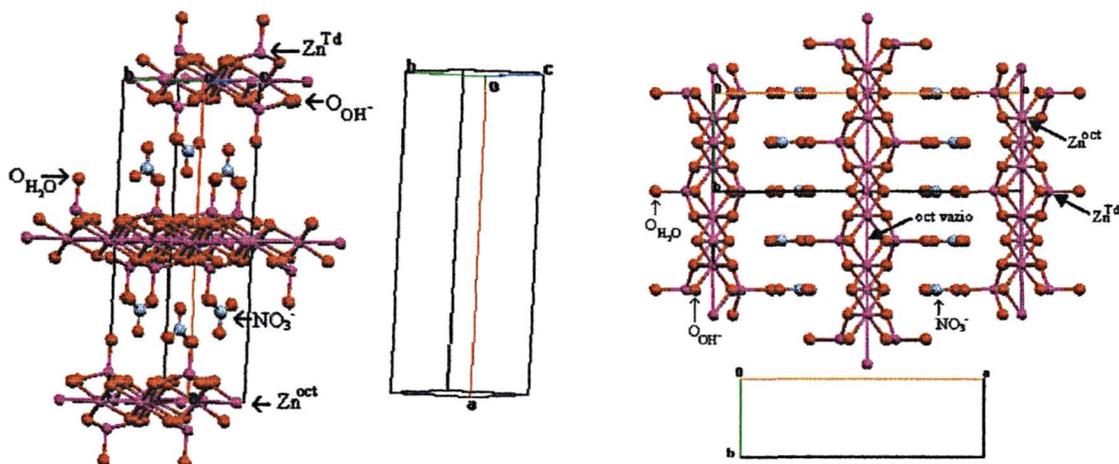


FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO HIDROXINITRATO DE ZINCO.

De acordo com a descrição de Stählin (25), um quarto dos átomos de zinco em interstícios octaédricos é removido da lamela. Cada octaedro ocupado compartilha as suas arestas com dois octaedros desocupados e quatro ocupados. A folha resulta com carga negativa: $[Zn_3^{oct}(OH)_8]^{2-}$. Os átomos de zinco tetraedricamente coordenados estão localizados acima e abaixo de cada octaedro vazio. Três vértices do tetraedro estão ocupados por íons hidróxido pertencentes à folha de octaedros, o quarto é ocupado por uma molécula de água. O complexo lamelar fica positivamente carregado, $[Zn_3^{oct}(OH)_8Zn_2^{tetr}(H_2O)_2]^{+2}$. Estas folhas estão empilhadas de maneira que a segunda folha se desloca através do plano [001] em uma distância $b/2$ (Figura 3).

Os íons nitrato estão localizados entre as lamelas e se encontram num plano normal a elas. Os íons nitrato conservam quase a simetria D_{3h} , pois não coordenam diretamente aos átomos de zinco e os espaçamentos basais são da ordem de 9 Å.

As folhas são mantidas juntas por ligações hidrogênio: dois átomos de oxigênio do íon nitrato fazem ligação H com moléculas de água; o terceiro forma uma ligação com dois OH da folha.

3.4.2. SÍNTESES

Nesta seção serão descritos os procedimentos registrados na literatura para sintetizar hidroxinitratos.

a) Hidratação de Óxido + sal

Uma rota comum para sintetizar hidroxissais consiste em decompor um sal hidratado em presença de um óxido metálico, MO, que funcionará como agente hidrolizante (57). O ânion (A^{-n}) do sal estará presente no hidroxissal, portanto, para sintetizar especificamente um hidroxinitrato será utilizado um sal de formulação $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Se o metal presente no óxido é o mesmo metal divalente do sal, formar-se-á um hidroxissal lamelar. Quando for utilizado um outro metal quer no óxido, quer no sal, o composto obtido será um hidroxissal duplo (14).

Nos HSD, a diferença entre os raios dos íons metálicos M^{2+} e Me^{2+} não são maiores de 0,05 Å (Tabela 1).

A hidratação de um óxido metálico em uma solução de um sal tem sido usado no preparo de uma série de hidroxinitratos contendo os metais listados na Tabela 1 (14) e alguns HSL como hidroxinitrato de zinco (24, 25) e hidroxinitrato de cobre (24).

TABELA 1 - DIFERENÇA ENTRE OS RAIOS DOS ÍONS METÁLICOS PRESENTES NUM HSD (14)

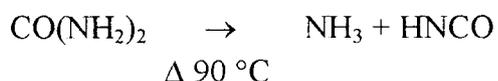
M^{2+}	Me^{2+}	Diferença entre os raios iônicos (Å)
Zn ²⁺	Co ²⁺	0,02
Zn ²⁺	Ni ²⁺	0,05
Zn ²⁺	Cu ²⁺	0,02
Ni ²⁺	Cu ²⁺	0,03
Cu ²⁺	Co ²⁺	0,00

b) Sal + uréia (solução)

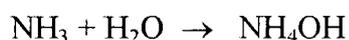
Stählin (25) relata a reação da uréia em solução de nitrato de zinco para formar monocristais de hidroxinitrato de zinco. Outros autores que utilizaram o mesmo

procedimento (56, 58) conseguiram a formação de microcristais com dimensões maiores a aquelas que são obtidas por outros métodos.

A transformação da uréia proporciona as hidroxilas que reagiram com o sal em solução. Primeiro acontece uma decomposição acima de 90 °C:



E depois, em meio ácido ou neutro acontece a formação do hidróxido de amônio mediante duas reações:



c) Sal + uréia (Fundido)

Existe uma variante da técnica anterior onde a quantidade de água é mínima e o aspecto dos reagentes é de material fundido.

Uma série de hidroxinitratos de cobalto de diversas composições foi preparada por Rajamathi (5) realizando a hidrólise de uréia numa mistura de nitrato de cobalto hidratado com uréia, chamada pelo autor de “melt reaction”. As diversas composições são função das temperaturas de reação empregadas. A 80 °C é obtido uma fase tipo hidrotalcita devido à oxidação de Co(II) a Co(III) de composição $\text{Co(OH)}_2(\text{NO}_3)_{0.27} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. A 100 °C é obtido $\text{Co(OH)}_{1.75}(\text{NO}_3)_{0.25} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ e a 160 °C é obtida uma mistura de duas fases: $\text{Co}_7(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_{2.5} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ e $\text{Co}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$.

Hidroxinitratos de níquel têm sido preparados pelo mesmo procedimento (5).

d) Sal + base

Os hidroxissais lamelares também são facilmente preparados por precipitação de um sal em solução, contendo o metal e o ânion desejados no hidroxissal, por adição de uma base (13).

Os exemplos mais comuns são de sínteses de hidroxiacetato de cobre (21, 59, 60) e hidroxinitratos de cobre, como no trabalho de Schildermans (61), onde obtém o $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ por adição de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) a uma solução de nitrato de cobre da mesma concentração.

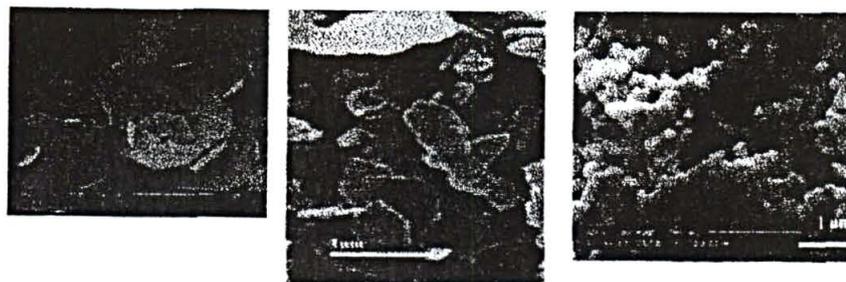
O hidroxinitrato de magnésio já foi sintetizado perante a reação de uma solução de nitrato de magnésio com hidróxido de sódio. As condições de síntese neste caso foram cuidadosamente controladas. A adição do hidróxido de sódio se faz enquanto a solução do sal ferve e para obter os cristais do hidroxissal é necessário um rápido resfriamento da solução (53).

Também por este procedimento têm sido sintetizados o hidroxinitrato de cobalto (9) e o hidroxinitrato de zinco (13).

3.4.3. MORFOLOGIAS

Na recente publicação de Henrist e colaboradores (58) sobre a morfologia do hidroxinitrato de cobre, evidencia-se pelas fotografias de microscopia eletrônica (Figura 4a) que ele precipita na forma de plaquetas hexagonais com contornos bem definidos, que atingem facilmente $10 \mu\text{m}$ de comprimento.

Da mesma maneira que acontece com a brucita, a morfologia das partículas de hidroxinitrato de cobre, neste trabalho, dependem das condições de síntese. O controle da diluição dos reagentes, quando é utilizado hidróxido de sódio na precipitação, pode levar ao intercrescimento dos cristais como se mostra na Figura 4b ou aglomeração dos cristais (Figura 4c).



a) Menor intercrescimento b) Intercrescimento c) Aglomeração.

FIGURA 4 - MICROGRAFIA DE MEV DE PARTÍCULAS DE HIDROXINITRATO DE COBRE.

3.4.4. USOS

Na maioria das publicações sempre são comentadas as possíveis aplicações dos hidroxissais. Em geral, os hidroxissais lamelares são propostos como precursores de óxidos metálicos com crescimento topotático, pois a estrutura deles influenciará no arranjo cristalino do óxido obtido por calcinação (9, 61, 62, 63). Como exemplo prático se tem o trabalho de Markov (9) que estuda dois hidroxinitratos de cobalto, um com formulação $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ que é isoestrutural com o hidroxinitrato de cobre, e outro com formulação $\text{Co}_7(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2$ que está relacionado aparentemente à estrutura do hidroxinitrato de zinco. A decomposição térmica produz espinélios de óxido de cobalto, cuja estequiometria e número de defeitos cristalinos dependem do tipo de estrutura do precursor. Assim, o composto $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ produz um óxido de cobalto com maior uniformidade.

Como matrizes hospedeiras de ânions, os HSL têm mostrado facilidade para o preparo de materiais por troca iônica, o que poderia atribuí-lhes diversas aplicações (13-15, 58, 60).

3.5. INSTRUMENTAÇÃO

3.5.1. REGIÕES ESPECTRAIS

O espectro da energia luminosa é dividido em regiões determinadas por limitações práticas de métodos experimentais apropriados de produção e detecção de

radiação. Cada região espectral interage com sistemas químicos com mecanismos diferentes, proporcionando diferentes tipos de informação. Algumas regiões relevantes e transições estão listadas na Tabela 2:

TABELA 2 – REGIÕES ESPECTRAIS (64).

Região	Transições	Número de onda (cm ⁻¹)
Raios X	Elétrons dos níveis K e L	10 ⁶ - 10 ¹⁰
Ultravioleta distante	Elétrons de níveis meios	5x10 ⁴ - 10 ⁶
Ultravioleta próximo	Elétrons de valência	2.5x10 ⁴ - 5x10 ⁴
Visível	Elétrons de valência	2.5x10 ⁴ - 1.3x10 ⁴
Infravermelho próximo e médio	Vibrações moleculares	1.3x10 ⁴ - 2x10 ²
Infravermelho distante	Vibrações moleculares e de baixa inclinação	2x10 ² - 10
Microondas	Rotações moleculares	10 - 10 ⁻²
Ondas de rádio	Ressonância magnética nuclear	10 ⁻² - 10 ⁻³

A radiação eletromagnética se origina pela desaceleração de partículas carregadas eletricamente, principalmente elétrons, e pode ser absorvida por um processo inverso, ao tempo que a energia contribui a acelerar partículas (64).

3.5.2. RAIOS X

Uma análise de difração de raios-X de um sólido cristalino é uma consequência da magnitude da periodicidade do arranjo entre os átomos de um cristal, que é comparável com o comprimento de onda dos raios-X (65).

Os raios X são produzidos quando elétrons de alta velocidade colidem com um alvo metálico. Qualquer fonte de raios-X deve conter (i) uma fonte de elétrons, (ii) um potencial acelerador e (iii) um metal alvo (66).

Quando os elétrons bombardeiam o alvo atingem certas energias críticas e são capazes de deslocar os elétrons das suas órbitas atômicas. Em particular, energias próximas a 10000 e.V. (para elementos com número atômico próximo a 30) são suficientes para remover elétrons dos orbitais mais internos (K). A vacância no nível K é preenchida por um elétron procedente do próximo nível superior (L) ou de um ainda mais afastado (M). A diferença de energia causada pela passagem do elétron do nível

superior ao inferior aparece na forma de radiação, e já que as energias dos níveis eletrônicos estão bem definidas, cada transição tem uma linha quase monocromática. Os picos principais são (67):

$$K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, L \rightarrow K$$

$$K_{\beta 1}, K_{\beta 2}, M \rightarrow K$$

Já que a diferença de energia entre os níveis L e K é menor que entre M e K, K_{α} tem maior comprimento de onda que K_{β} .

Na prática são utilizados filtros que absorvem uma determinada radiação. Por exemplo, quando o material anódico é cobre, emite-se, além do espectro contínuo, radiações $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda=1,542\text{\AA}$) e $\text{Cu } k_{\beta}$ ($\lambda=1,392\text{\AA}$). Já que o níquel tem a discontinuidade de absorção em $1,488\text{\AA}$, exatamente entre $\text{Cu } K_{\alpha}$ e $\text{Cu } K_{\beta}$, é utilizado como filtro para reter a radiação de $\text{Cu } K_{\beta}$ (68).

3.5.2.1. Difração de raios-X

Os raios-X produzidos na fonte são canalizados por um diafragma (linear ou pontual) e atravessam a rede cristalina do mineral difratando-se.

Os raios-X excitam os elétrons dos átomos do mineral que oscilam na mesma frequência, formando novos centros de oscilação. No entanto, nem todos os átomos se encontram ao mesmo tempo na mesma situação de oscilação, já que os átomos das esferas mais internas são excitados pelos raios-X numa fração pequena de tempo depois que os átomos da superfície. Isto dá origem a uma diferença de fase. Quando esta diferença coincide exatamente com um comprimento de número inteiro ou múltiplo dele, produz o fenômeno chamado de interferência. Desta maneira, a ação conjunta de oscilações e interferências acontece com frequência igual mas com fase distinta. É por isso que se originam as interferências construtivas ou destrutivas (68).

Quando acontece a interferência construtiva é cumprida a condição estabelecida pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde: n = número inteiro chamado ordem de interferência.

λ = comprimento de onda dos raios-X.

d = distância de repetição de planos reticulares.

θ = ângulo de incidência do feixe de raios-X com respeito a determinado plano reticular.

O processo de reflexão é descrito em termos dos feixes incidentes e refletidos, cada um formando o ângulo θ com um plano fixo do cristal. Isto também pode ser visto considerando um feixe incidente fixo, nesse caso, a reflexão ocorre por um conjunto de planos a um ângulo θ em relação ao feixe e gera um feixe refletido desviado a 2θ (67).

3.5.2.2. Detector

Os dispositivos mais comerciais, chamados contadores (counters), convertem os raios-X em pulsos de corrente elétrica e o número de pulsos por unidade de tempo é proporcional à intensidade dos raios-X que chegam no detector.

O sinal gerado pelo detector é transformado num gráfico com picos de altura proporcional à intensidade da radiação difratada registrando também os valores de 2θ em que acontecem tais difrações.

3.5.3. ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

A absorção de radiação no infravermelho (IV) depende do incremento de energia de vibração ou rotação associada com uma ligação covalente, aplicada de tal maneira que esse incremento resulte numa mudança do momento dipolo da molécula. Isto significaria que quase todas as moléculas contendo ligações covalentes

apresentariam em certo grau absorção no IV. Existem exceções como moléculas diatômicas (H_2 , O_2 , N_2) que não podem ter modos vibracionais ou rotacionais para produzir momento dipolo.

Na região do IV, a frequência e a absorbatividade atribuídas a uma ligação particular usualmente apresentam alterações menores se existe uma mudança de ambiente químico (incluindo o resto da molécula), embora que existam exceções.

3.5.3.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Do ponto de vista matemático, um interferograma é a transformada de Fourier de um espectro, que com ajuda de um computador se aplica a transformada de Fourier inversa. A espectroscopia interferométrica ou de transformada de Fourier tem duas vantagens sobre as técnicas convencionais: (1) usa todas as frequências provenientes da fonte simultaneamente em vez de ser seqüencial como em instrumentos de varredura e (2) a sensibilidade é maior que nos métodos de dispersão porque mais radiação ingressa no detector.

As fontes incandescentes de luz infravermelha com interesse na química analítica são lâmpadas de tungstênio com cobertura de vidro ou sílica (usada em IV próximo). Os vidros geralmente são feitos de óxidos sinterizados (de cério, zircônio, tório e ítrio). Uma fonte simples é um arco de níquel-cromo que é usada com mais frequência em espectrofotômetros menos caros.

3.5.3.2. Aplicações

Visto que a absorção do infravermelho está relacionada com as ligações covalentes, o espectro pode proporcionar informação detalhada sobre a estrutura de compostos moleculares (64). É possível fazer uma análise de espectros de materiais conhecidos e correlacionar com as absorções vibracionais de grupamentos atômicos responsáveis. Tais correlações são boas ferramentas para identificar compostos covalentes.

3.5.4. ANÁLISES TÉRMICAS

Os métodos térmicos são técnicas que medem alguma propriedade do sistema em análises que é função da temperatura ou onde a medida de calor envolvido ou absorvido por uma reação proporciona informação analítica. Entre estas técnicas se encontram a termogravimetria (TG), onde a propriedade medida é a mudança de peso utilizando uma termobalança, e a calorimetria diferencial de varredura (DSC), que mede o calor envolvido ou absorvido mediante o uso de um calorímetro diferencial (64).

3.5.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

As temperaturas limitantes dos eventos nas curvas termogravimétricas não podem ser consideradas como reproduzíveis exatamente. Este método termogravimétrico é dinâmico e o sistema nunca está em equilíbrio. Portanto, as temperaturas em que acontecem os diversos eventos observados nas curvas dependerão em certa forma de fatores como a velocidade de aquecimento e o tamanho da amostra (64).

3.5.4.2. AS TERMOBALANÇAS

As termobalanças são balanças analíticas com capacidade de controlar a temperatura da amostra. O forno para o aquecimento da amostra está geralmente instalado abaixo da balança, de tal forma que o cadinho da amostra pode ser suspenso diretamente do suporte da balança. São necessárias precauções rigorosas contra a convecção de ar no forno que interfira com a operação da balança. O dispositivo de registro eletrônico dos dados gerados registra as curvas de peso versus tempo, ou versus temperatura.

3.5.4.3. ANÁLISE TERMO DIFERENCIAL (DTA)

Esta é uma técnica pela qual as transições de fase ou reações químicas podem ser monitoradas através da observação do calor absorvido ou liberado, sendo

apropriado para estudos de mudanças estruturais em sólidos a temperaturas elevadas. Aqui é monitorada a diferença de temperatura entre a amostra e um material inerte de referência enquanto os dois são submetidos a um incremento linear da temperatura.

A Figura 5 mostra o princípio. Dois cadinhos pequenos colocados em cavidades apropriadas de um bloco metálico contendo a amostra (A) e a referência (R). Ambos os terminais do termopar estão inseridos nos cadinhos para dar diretamente a diferença de temperatura entre eles. Um termopar separado, inserido na cavidade T mede a temperatura do bloco. A montagem total é aquecida de maneira controlada. O material de referência deve ser selecionado baseado na estabilidade térmica, quer dizer, que não apresente mudanças de fase ou decomponha na faixa de temperatura de trabalho. A alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é geralmente utilizada.

Com aquecimento constante, qualquer transição ou reação termicamente induzida na amostra será registrada como um pico ou uma queda. Um processo endotérmico causará uma junção no termopar na amostra para retardar a junção no material de referência e assim formar uma diferença de potencial, enquanto um evento exotérmico produzirá uma voltagem de sinal oposto.

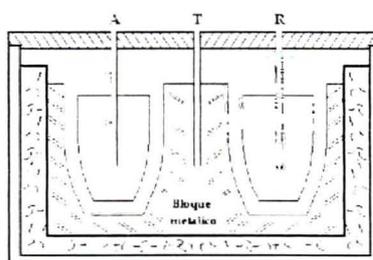


FIGURA 5 – MONTAGEM DE UM EQUIPAMENTO DE ANÁLISE TERMODIFERENCIAL.

Se a temperatura do bloco fosse mantida constante a qualquer nível, a amostra e a referência atingiriam o equilíbrio rápido e não seria observada uma diferença de potencial. Portanto, isto é um processo dinâmico. É essencial que a velocidade de aquecimento do bloco seja constante exatamente reproduzível de um experimento para outro a fim de obter resultados comparáveis (64).

4. MÉTODOS

4.1. CARACTERIZAÇÕES

As técnicas anteriormente descritas foram empregadas para caracterizar os materiais obtidos neste trabalho, além do uso da técnica de análise elementar.

Para a difração de raios-X, filmes dos materiais foram dispostos sobre porta-amostras de vidro neutro e as medidas se realizaram num difratômetro Shimadzu, XDR-6000, com radiação Cu- k_{α} ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. As medidas simultâneas de TG/DSC foram realizadas num equipamento Netzsch (modelo STA 409 Série EP), utilizando-se cadinhos de alumina de 0,065 mL de capacidade e atmosfera estática de ar. As medidas foram realizadas com uma velocidade de varredura de $8 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As medidas de FTIR foram realizadas num equipamento Bio-Rad, FTS 3500GX, através do uso de pastilhas de KBr. A análise elementar (teores de C, H e N) se realizou em um equipamento EUROVECTOR, modelo EA 3000 CHNS, no Instituto de Química Inorgânica da Universidade Christian-Albrechts (Kiel, Alemanha).

4.2. SÍNTESE DAS MATRIZES

Existe na literatura os procedimentos para sintetizar o hidróxido de magnésio (16) e o hidroxinitrato de zinco (13, 25).

4.2.1. BRUCITA

A fim de obter a brucita, foram dissolvidos 10,605 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Reagen) em 50 mL de água destilada. Enquanto a solução foi submetida a agitação magnética, adicionaram-se, gota a gota, 11,5 mL de NH_4OH a 30% (Nuclear) e

obteve-se o pH=11. Logo depois foram transferidos 15 mL da suspensão a um reator de teflon de 20 mL, o qual foi aquecido a 160 °C por 21 horas.

4.2.2. HIDROXINITRATO DE ZINCO

O hidroxinitrato de zinco foi preparado adicionando-se lentamente uma solução de NH₄OH a 30% em 20 mL de Zn(NO₃)₂ 0,5 mol.L⁻¹, sob agitação e aquecimento a 45-50 °C durante uma hora e o pH da solução foi mantido próximo a neutralidade.

A lavagem destas matrizes realizou-se com água, e para tal, os materiais em suspensão foram transferidos diretamente num tubo de vidro, e depois centrifugados durante 5 minutos, a 4500 rpm, repetindo-se este procedimento por duas vezes. Ao final foram colocados na estufa a uma temperatura de 50-60 °C por um período de 24 horas.

4.2.3. TENTATIVAS DE MODIFICAÇÃO DA BRUCITA

Com a finalidade de obter compostos derivados da brucita, cinco métodos experimentais foram testados, a saber: 1) precipitação de uma solução contendo íons magnésio em presença de ácido carboxílico com uma solução alcalina; 2) agitação com aquecimento de uma suspensão contendo brucita e o ácido carboxílico, 3) tratamento da suspensão anterior num reator térmico de teflon; 4) aquecimento de uma pastilha de brucita e o ácido e 5) aquecimento de um sal de magnésio misturado com uréia e o ácido.

Visando capturar as espécies orgânicas durante a formação das lamelas de brucita, agitou-se uma solução contendo íons Mg⁺² e o ácido carboxílico e adicionou-se com uma bureta (gota a gota), uma solução de NH₄OH a 30%, até obtenção de um precipitado (Tabela 3, experimentos 1 e 8).

Nos experimentos por agitação em solvente das matrizes e os ácidos, preparou-se uma suspensão da matriz em um balão de reação, adicionando o ácido a

ser testado. A suspensão foi agitada e aquecida colocando na boca do balão um condensador para evitar perda de solvente por evaporação (Tabela 3, experimentos 2-4, 9, 10, 13-15).

TABELA 3 - CONDIÇÕES DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM A BRUCITA.

Experimento	Massa de Brucita (g) (*sal Mg)	Massa do ácido (g)	Relação molar Brucita/ácido	Volume do meio (mL)	Método	Temp. (°C)	Tempo (h)
1	4,924*	0,5905 g Succínico	1*:0,25	15 mL água	co-pptção	Amb	--
2	0,15	0,1519 g Succínico	1:0,5	25 mL água	Agitação	40	48
3	0,15	0,0790 g Succínico	1:0,25	25 mL água	Agitação	40	48
4	0,15	0,0380 g Succínico	1:0,125	25 mL água	Agitação	40	48
5	0,09	0,0914 g Succínico	1:0,5	15 mL água	Térmico	160	20
6	0,09	0,0456 g Succínico	1:0,25	15 mL água	Térmico	160	20
7	0,09	0,0228 g Succínico	1:0,125	15 mL água	Térmico	160	24
8	1,2315*	0,3053 g Benzóico	1*:0,5	50 mL água	co-pptção	Amb	--
9	0,15	0,0759 g Succínico	1:0,25	25 mL acetona	Agitação	50	120
10	0,15	0,0759 g Succínico	1:0,25	25 mL iButanol	Agitação	50	120
11	0,15	0,0759 g Succínico	1:0,25	25 mL acetona	Térmico	100	4
12	0,15	0,0759 g Succínico	1:0,25	25 mL iButanol	Térmico	72	150
13	0,2598	0,5442 g Benzóico	1:1	iButanol	Agitação	60	21
14	0,2598	0,5442 g Benzóico	1:1	Tolueno	Agitação	60	21
15	0,2598	0,5442 g Benzóico	1:1	DMSO	Agitação	60	21
16	0,05	0,2094 g Benzóico	1:0,5	pastilha	E. sólido	120	72
17	0,1	0,2094 g Benzóico	1:1	pastilha	E. sólido	120	1
18	0,1	0,2094 g Benzóico	1:1	pastilha	E. sólido	120	10
19	0,1	0,2094 g Benzóico	1:1	pastilha	E. sólido	120	72
20	0,15	0,1570 g Benzóico	1:2	pastilha	E. sólido	120	72
21	0,8796 g **	0,4189 g Benzóico	1**:0,77	2 mL água	Fusão	10	5

*MgSO₄.7H₂O

** Mg(NO₃)₂.6H₂O

Para as reações térmicas, a suspensão preparada pelo procedimento anterior foi adicionada em um reator de teflon com capacidade de 20 mL com camisa de aço para o qual foi colocado em uma mufla (Tabela 3, experimentos 5-7, 11-12).

As reações em estado sólido foram realizadas moendo-se a brucita e o ácido carboxílico num gral de ágata, sendo a mistura reacional prensada a 6 ton/cm² para obter uma pastilha, a qual foi depositada num cadinho de porcelana e depois aquecida numa mufla com temperatura controlada (Tabela 3, experimentos 16-20).

Um último procedimento foi realizado triturando num cadinho de porcelana uma mistura de um sal de magnésio com uréia e o ácido carboxílico. Ao serem triturados os materiais, formou-se uma pasta que tinha aspecto de material fundido o

qual na literatura leva o nome de “*melt reaction*”. O cadinho foi colocado na estufa e agitado esporadicamente (Tabela 3, experimento 21).

Os processos e condições a que foi submetida cada amostra de brucita estão listados na Tabela 3. Os produtos resultantes dos experimentos da brucita com ácido succínico foram lavados com água, para todos os outros utilizou-se etanol. A lavagem foi realizada como descrito no procedimento de lavagem das matrizes.

4.2.4. TENTATIVAS DE MODIFICAÇÃO DO HIDROXINITRATO DE ZINCO

Os derivados do hidroxinitrato de zinco foram obtidos principalmente através de agitação direta dos reagentes e o tratamento térmico foi utilizado somente em um caso (as condições desses experimentos estão contidas na Tabela 4). A lavagem dos materiais tratados em meio aquoso se realizou com água destilada, os demais com etanol.

TABELA 4 - CONDIÇÕES DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM HIDROXINITRATO DE ZINCO.

Experimento	Massa do hidroxinitrato (g)	Massa do ácido (g)	Relação molar Hidroxinitrato/ácido	Volume do meio (mL)	Método	Temp. (°C)	Tempo (h)
22	0,2	0,0379 g Succ	1:1	30 mL iButanol	Agitação	55	72
23	0,2	0,0758 g Succ	1:2	30 mL iButanol	Agitação	55	72
24	0,2	0,1517 g Succ	1:4	30 mL iButanol	Agitação	55	72
25	0,3	0,0636 g Glut	1:1	30 mL iButanol	Agitação	55	72
26	0,3	0,0636 g Glut	1:1	30 mL tolueno	Agitação	55	72
27	0,3	0,0636 g Glut	1:1	30 mL acetona	Agitação	55	72
28-B1	0,2	0,1568 Benz	1:4	15 mL acetonitrila	Agitação	60	96
29-B2	1,50	1,22 g Benz*	1:4	50 mL água	Agitação	55	72
30-S	1,50	0,5905 g Succ*	1:2	50 mL água	Agitação	55	72
31-G	1,50	0,6605 g Glut*	1:2	50 mL água	Agitação	55	72
32-A	1,50	0,7305 g Adip*	1:2	50 mL água	Agitação	55	72
33	0,15 g S	---	---	10 mL acetona	Agitação	30	24
34	0,15 g S	---	---	20 mL acetona	Térmico	70	2
35	0,15 g G	---	---	10 mL iButanol	Agitação	80	43
36	0,15 g G	---	---	10 mL tolueno	Agitação	40	24
37	0,15 g G	---	---	10 mL acetona	Agitação	40	24
38	0,15 g A	---	---	10 mL acetona	Agitação	25	24
39	0,15 g A	---	---	10 mL acetonitrila	Agitação	30	24
40	0,15 g B2	---	---	15 mL Slç SO ₄ **	Agitação	60	2
41	0,1 g B1	---	---	25 mL água	Agitação	60	2
42	0,1 g B1	---	---	15 mL Slç SO ₄ **	Agitação	60	2

* Ácidos neutralizados com NaOH 1 mol.L⁻¹

** Solução MgSO₄ 0,1 mol.L⁻¹

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. BRUCITA

O difratograma de raios-X do material preparado pelo método de precipitação direta (Figura 6a) e com tratamento hidrotérmico identificou-se na base de dados do JCPDS (27) como sendo da estrutura da brucita, ficha 44-1482. Como esperado, o composto submetido ao tratamento hidrotérmico apresentou bases mais estreitas e picos mais intensos devido ao aumento de tamanho dos cristais. Contudo, utilizou-se a brucita obtida por precipitação para desenvolver o presente trabalho, considerando que ela possui um alto grau de cristalinidade.

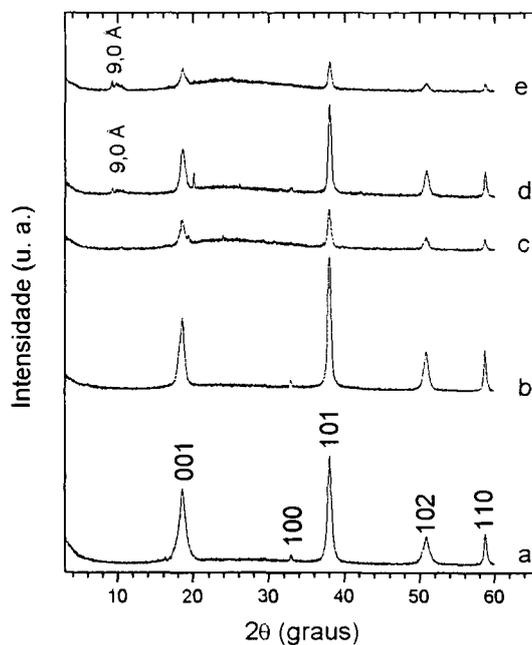


FIGURA 6 – DRX DA BRUCITA OBTIDA POR PRECIPITAÇÃO DIRETA (a) AGITADA COM ÁCIDO SUCCÍNICO EM ACETONA (b) E ISOBUTANOL (c) E BRUCITA REAGIDA POR TRATAMENTO TÉRMICO EM ACETONA (d) E ISOBUTANOL (e).

Em contrapartida, no espectro de infravermelho desta mesma matriz destaca-se a banda do estiramento do grupamento OH ligado ao magnésio em 3699 cm^{-1} (Figura 7a) que poderá ser correlacionada com o grau de reação das superfícies da brucita.

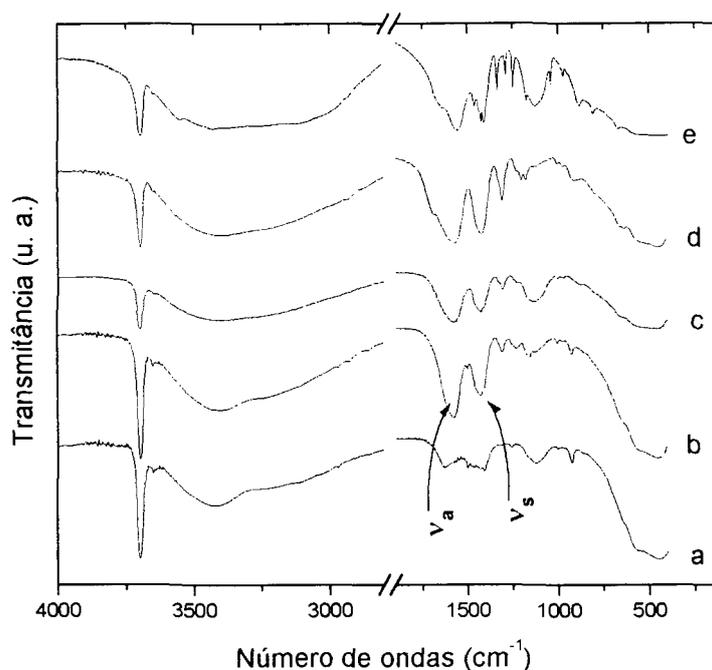


FIGURA 7 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DA BRUCITA OBTIDA POR PRECIPITAÇÃO DIRETA (a) E APÓS AGITAÇÃO COM ÁCIDO SUCCÍNICO EM ACETONA (b) E ISOBUTANOL (c) E SOB TRATAMENTO TÉRMICO EM ACETONA (d) E ISOBUTANOL (e).

5.2. BRUCITA MODIFICADA COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

5.2.1. TRATAMENTOS EM MEIO AQUOSO

5.2.1.1. Com ácido succínico

Pretendeu-se obter brucita modificada com os experimentos de 1 a 7, com ácido succínico em meio aquoso utilizando o método de precipitação da brucita em presença do ácido, por agitação dos compostos em suspensão e por tratamento térmico.

Para identificar a presença de alguma fração orgânica na matriz de hidróxido de magnésio se utilizou a técnica de FTIR. Por comparação dos espectros dos materiais obtidos nestes experimentos (não mostrados) com o espectro da brucita, é possível determinar se existe matéria orgânica junto à matriz mineral. Na região entre 1450 e 1550 cm^{-1} , espera-se observar duas bandas intensas correspondentes a estiramentos do COO^- . Para todos os casos observou-se que os espectros dos materiais eram iguais ao da brucita. Com isto deduziu-se que ela não tinha sido quimicamente modificada pelo ácido.

Também no experimento 8, realizado com ácido benzóico em meio aquoso, se verificou que a brucita não sofreu alteração na sua composição.

5.2.2. TRATAMENTOS COM SOLVENTES ORGÂNICOS

5.2.2.1. Com ácido succínico

Os experimentos 9 e 10, se realizaram através da agitação da suspensão de ácido succínico em acetona e isobutanol. Nos respectivos espectros de infravermelho (Figura 7b e 7c) apareceram duas bandas intensas de interesse em 1577 cm^{-1} ($\nu_a \text{COO}^-$) e 1427 cm^{-1} ($\nu_s \text{COO}^-$) que mostram a presença de íons orgânicos no produto final. Uma amostra do material tratado em acetona (experimento 9) foi lavada com água destilada. As bandas no espectro de infravermelho (não mostrado) próximas a 1500 cm^{-1} devidas ao ânion carboxilato diminuíram drasticamente confirmando que o meio aquoso inabilita modificação da brucita com ácidos carboxílicos.

Embora os espectros de infravermelho evidenciem a presença da fração orgânica, os difratogramas de raios-X (Figura 6b e 6c) mostram que a estrutura da brucita não sofreu alterações no espaçamento basal. Este fato sugere que a modificação aconteça só nas superfícies externas dos cristais da brucita. Os picos no difratograma de raios-X do material tratado com isobutanol diminuem de intensidade, o que representa uma desorganização das lamelas da brucita depois do tratamento. Em contrapartida, nos espectros de FTIR dos materiais derivados dos tratamentos

solvotermais da brucita com acetona e isobutanol (experimentos 11 e 12), são notáveis as bandas características dos íons carboxilato (Figura 7d e 7e). O número de onda da banda $\nu_s \text{COO}^-$ está próxima ao valor obtido no produto por agitação, entre 1423 e 1435 cm^{-1} . Já no caso do estiramento assimétrico, a banda aparece em 1573 cm^{-1} . Nos difratogramas de raios-X (Figura 6c e 6d) dos produtos dos experimentos 11 e 12, evidencia-se a formação de uma reflexão de baixa intensidade correspondente a uma nova fase com uma distância basal de 9 Å, em concordância com espaçamentos reportados da intercalação de ácido succínico em composto lamelar (28).

O incremento no espaçamento basal da brucita é de $9 - 4,8 = 4,2$ Å. Este valor está perto à espessura de uma cadeia alifática (29) (3,9 Å), espaçamento gerado se a cadeia de carbonos fosse orientada de maneira paralela às lamelas da brucita.

5.2.2.2. Com ácido benzóico

Os experimentos 13-15 envolvem o uso de ácido benzóico em solvente orgânico. Nos espectros de FTIR dos materiais obtidos (Figura 8), a banda estreita em 3699 cm^{-1} das vibrações dos grupamentos hidroxila da brucita diminui de intensidade, especialmente no material tratado em tolueno e este fenômeno é mais evidente para o caso do isobutanol. À medida que os grupamentos hidroxila desaparecem, surgem as bandas em 1614 cm^{-1} das flexões dos C=C aromáticos, em 1573 cm^{-1} dos $\nu_{as} \text{COO}^-$ e em 1400 cm^{-1} são observados os $\nu_s \text{COO}^-$, que é a banda cujo sinal ultrapassou a escala na medição feita.

É provável que o íon benzoato se ligue às lamelas da brucita por um único oxigênio nos materiais preparados em isobutanol e tolueno, comparando os valores de $\Delta\nu \text{COO}^-$ (próximo de 173 cm^{-1}) com o valor do $\Delta\nu$ do benzoato de sódio (30).

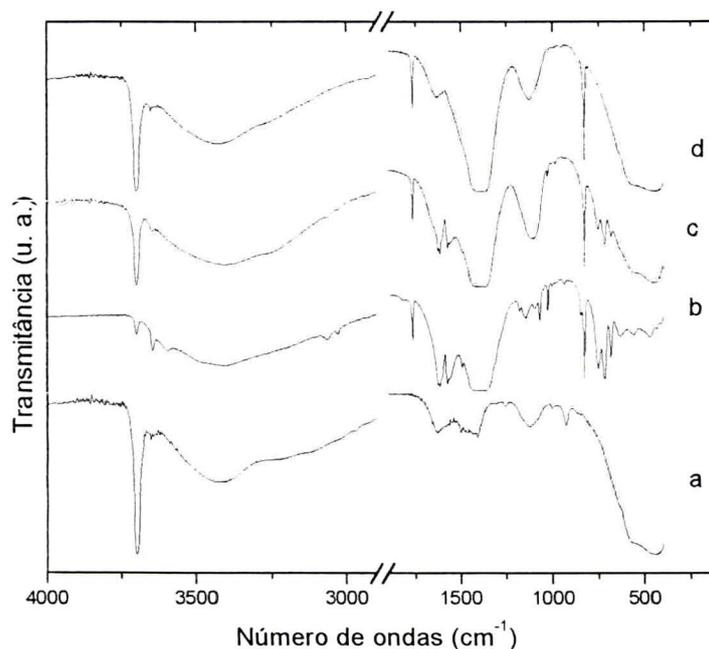


FIGURA 8 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DA BRUCITA (a) E APÓS AGITAÇÃO COM ÁCIDO BENZÓICO EM ISOBUTANOL (b), TOLUENO (c) E DMSO (d).

Analisando os difratogramas de raios-X (Figura 9b), observe-se que no padrão de difração do produto do experimento 13 surgiu uma reflexão correspondente com uma distância basal de 14,7 Å, além de outra de menor intensidade de 11,9 Å. Se a reação fosse topotática, os dois tipos de espaçamentos formados sejam devido a diferentes orientações que as moléculas orgânicas adotam entre as lamelas da brucita. Por outro lado, a reação em tolueno (experimento 14) produz um composto com um espaçamento basal de 15,2 Å (Figura 9a), mas com intensidades mais baixas, concluindo-se que o ácido benzóico e a brucita produzem um material de melhor cristalinidade quando se processam em isobutanol. É preciso mencionar que se realizou um teste entre a brucita e isobutanol em reator termal a 150 °C por 72 horas e se confirmou que não acontece reação entre eles; podendo dizer com isto que o produto do experimento 13 se deve à reação da brucita com o ácido benzóico.

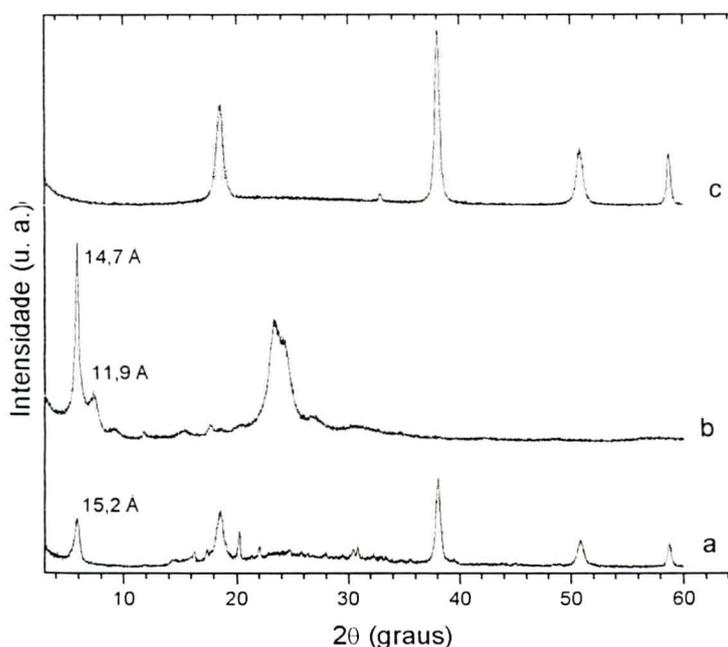


FIGURA 9 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BRUCITA AGITADA COM ÁCIDO BENZÓICO EM TOLUENO (a), ISOBUTANOL (b) E DMSO (c).

Para explicar a formação dos espaçamentos basais de 14,7 e 15,2 Å, devemos considerar que a distância entre o carbono carboxílico e o carbono em posição *para* no ácido benzóico é de 4,3 Å (31). Até o hidrogênio em posição *para*, a distância aumenta para 5,3 Å. Se o oxigênio do ácido benzóico é ligado à lamela ocupando uma posição de um oxigênio da brucita, a separação entre as lamelas será função da distância entre o carbono carboxílico e o hidrogênio em posição *para*. Portanto, a máxima distância possível, considerando camadas duplas, será de 10,6 Å, que somada à distância basal da brucita (4,8 Å), corresponderia a uma distância basal de 15,4 Å. Um espaçamento menor é fácil de explicar, considerando que não necessariamente uma molécula de ácido se posiciona na lamela adjacente exatamente na direção de outro ácido.

O difratograma de raios-X da brucita tratada em dimetilsulfóxido (experimento 15) mostra que os espaçamentos interlamelares da matriz não foram alterados (Figura 9c), embora o espectro de FTIR (Figura 8d) mostre, que o ácido esteja presente no material, evidenciando reações nas superfícies externas dos cristais.

5.2.3. ÁCIDO BENZÓICO NA AUSÊNCIA DE SOLVENTE

Outro conjunto de testes foi realizado para observar que efeitos acontecem na ausência de solvente. Para isso se realizaram os experimentos 17 a 19 onde se manteve a relação molar brucita/ácido constante (1:1).

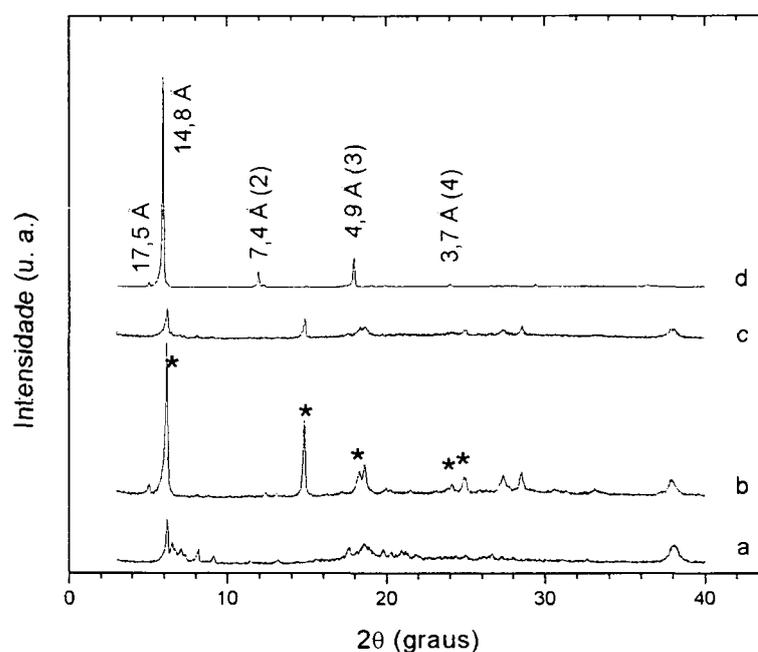


FIGURA 10 – DRX DA BRUCITA AQUECIDA COM ÁCIDO BENZÓICO (RELAÇÃO MOLAR 1:1) EM ESTADO SÓLIDO A 120°C. 1h (a), 10 h (b) E 72 h (c). E PRODUTO DA FUSÃO DO SAL DE MAGNÉSIO COM URÉIA E ÁCIDO BENZÓICO (d). (*=BENZOATO DE MAGNÉSIO)

Observe-se na Figura 10 que o difratograma do material com uma hora de aquecimento apresenta uma reflexão de maior intensidade de um espaçamento de 14 Å. No entanto, existe uma série de picos que começam a aparecer em 9,7 Å, que são fases intermediárias do processo, de tal forma que após 10 horas de reação predomina

a reflexão do espaçamento de 14,4 Å. Neste ponto surge um novo espaçamento basal de 17,6 Å, gerando uma diferença entre estes planos que concorda com adição de moléculas de água cujo diâmetro de van der Waals é de cerca de 3 Å.

Após 72 horas de reação, o espaçamento basal de 17,6 Å desaparece e resta só o de 14,4 Å. Essa reflexão (e outra intensa que aparece em 15° (2θ)) indica a formação do benzoato de magnésio (ficha 01-0012 do JCPDS²⁷), além da presença de brucita. A temperatura de fusão do ácido benzóico (120°C) empregada na reação não é suficiente para retirar as moléculas de água coordenadas.

Para todos estes materiais, nos espectros de FTIR (não mostrados) apareceram as bandas características do íon carboxilato em 1414 e 1551 - 1570 cm^{-1} , e das hidroxilas ligadas ao magnésio em cerca de 3700 cm^{-1} .

Testando outras relações molares para este mesmo procedimento (experimentos 16 e 20) associados aos difratogramas de raios-X (não mostrados), conclui-se que todas estas reações em estado sólido levam à formação de benzoato de magnésio.

5.2.4. FUSÃO DO ÁCIDO BENZÓICO NA PRESENÇA DE URÉIA E SAL DE MAGNÉSIO.

Como última tentativa de obter um composto onde as lamelas de brucita interagissem com as moléculas de ácido benzóico realizou-se o experimento 21. O correspondente padrão de difração de raios-X (Figura 10d) é característico de um composto lamelar (26), onde além do pico da reflexão maior, correspondente a 14,8 Å, são visíveis até três reflexões harmônicas.

Junto a este material existem picos do benzoato de magnésio, mas com uma intensidade baixa indicando uma baixa taxa de contaminação.

Embora o difratograma de raios-X apresente predominantemente uma fase, no espectro de infravermelho (Figura 11) observa-se uma banda intensa e aguda em 1651 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, que pode ser principalmente do ácido

benzóico. mesmo que ele não tenha sido observado no difratograma de raios-X. Na Tabela 5 estão descritas as bandas observadas nesse espectro.

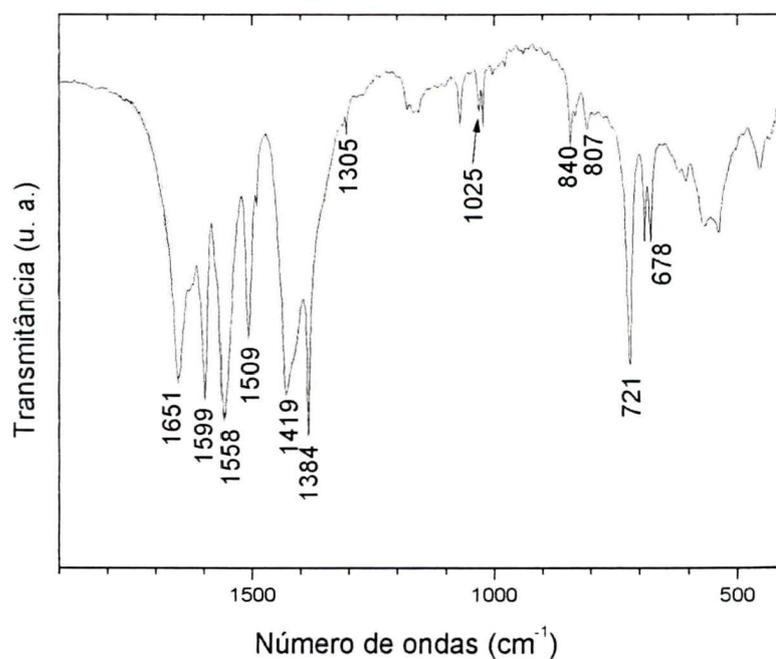


FIGURA 11 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO PRODUTO DA REAÇÃO DA FUSÃO DO SAL EM URÉIA.

TABELA 5 – BANDAS DE FTIR DO PRODUTO DA REAÇÃO DA FUSÃO DO ÁCIDO BENZÓICO NA PRESENÇA DE URÉIA E SAL DE MAGNÉSIO.

Modo vibracional	Posição (cm ⁻¹)
OH (pontes H)	3000 – 3700
ν C=O	1651
Anel aromático	1599
ν_a COO ⁻	1558
Anel ou O-NO ₂	1509
ν_s COO ⁻	1419
NO ₃ ⁻ livre e CO ₃ ⁻²	1384
O-NO ₂	1305
N-O	1025
CO ₃ ⁻²	840
NO ₃ ⁻	807
Anel aromático	721
CO ₃ ⁻²	678

A diferença $\Delta v_{as}-\Delta v_s$ do COO^- , é de 139 cm^{-1} , praticamente do mesmo valor do que no benzoato de sódio (136 cm^{-1}). Isto indica a possibilidade de que os oxigênios do grupamento carboxilato façam uma ponte entre dois íons magnésio vizinhos. O espectro também revela que no material existem íons nitrato, originalmente presentes no sal de magnésio utilizado, que não foram retirados totalmente na lavagem com etanol além dos íons carbonato, formados provavelmente do CO_2 desprendido da hidrólise da uréia e/ou ar.

5.3. HIDROXINITRATO DE ZINCO

Nesta segunda parte do trabalho estão contidos os resultados da análise dos materiais derivados do hidroxinitrato de zinco.

Primeiramente, a matriz obtida foi caracterizada por difração de raios X, cujo padrão de difração foi identificado como hidroxinitrato de zinco, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, ficha: 24-1460 do JCPDS (Figura 13a), com uma distância basal de 9.9 \AA .

Na curva de análise térmica (TG/DSC) do hidroxinitrato de zinco (Figura 12), observa-se que o processo de decomposição é complexo, com vários picos endotérmicos até 300 °C ($72, 124, 153, 171$ (ombro), 235 e 277 °C). Considerando a perda de massa de 25% (até 237 °C), relativa a perda de água, e a seguir 17% (entre 237 e 684 °C), atribuída à decomposição do hidroxinitrato (32), e que o resíduo de 58% corresponde ao ZnO (comprovado por análise de difração de raios-X), a formulação do composto pode ser descrita como: $Zn(OH)_{1.6}(NO_3)_{0.4} \cdot 2H_2O$. Este material, em comparação ao hidroxinitrato relatado na literatura ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), possivelmente possui moléculas de água adsorvidas/absorvidas além das moléculas de água de cristalização.

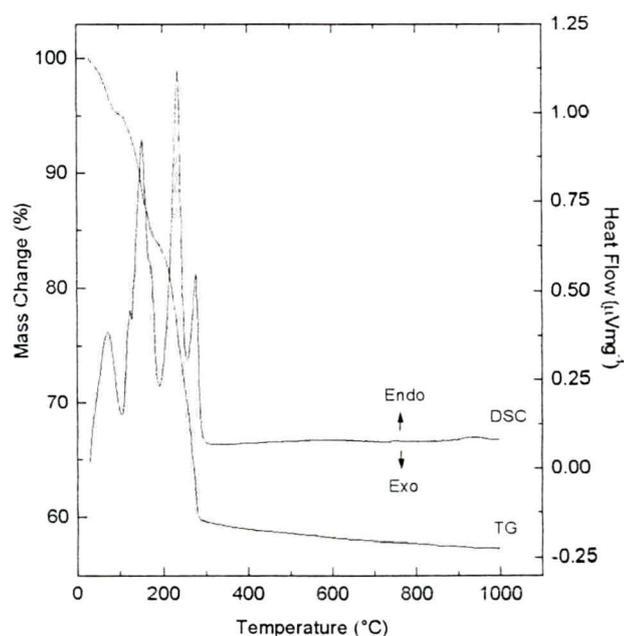


FIGURA 12 - CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA (TG/DSC) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO.

5.4. HIDROXINITRATO DE ZINCO MODIFICADO COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM SOLVENTES ORGÂNICOS.

5.4.1. EM SOLVENTES ORGÂNICOS.

Baseados nos resultados da brucita, onde o meio aquoso resultou inadequado para as reações de modificação das suas superfícies, os primeiros testes desenvolvidos para a modificação do hidroxinitrato de zinco compreenderam o uso de solventes orgânicos, colocando o isobutanol como principal meio pois, entre os solventes, ele foi o mais promissor.

5.4.1.1. Com ácido succínico e glutárico

Os difratogramas de raios-X dos produtos dos experimentos com ácido succínico (experimentos 22 a 24) não apresentam deslocamento do espaçamento basal como mostrado nas Figuras 13b e 13c. Contudo, à proporção que é acrescentada a quantidade de ácido succínico surge um novo pico que indica uma distância entre

planos basais de 6 Å. A reação com relação molar 1:4 (experimento 24) modifica a estrutura do hidroxinitrato e no espectro de infravermelho (Figura 14a, 14b e 14d) observa-se que foram consumidos os grupamentos hidroxila da matriz, além do processo de ionização do oxigênio do grupo carboxílico. As posições das reflexões observadas por difratometria de raios-X (Figuras 13b e c) são as primeiras três reflexões do succinato de zinco (JCPDS, ficha 51-2305).

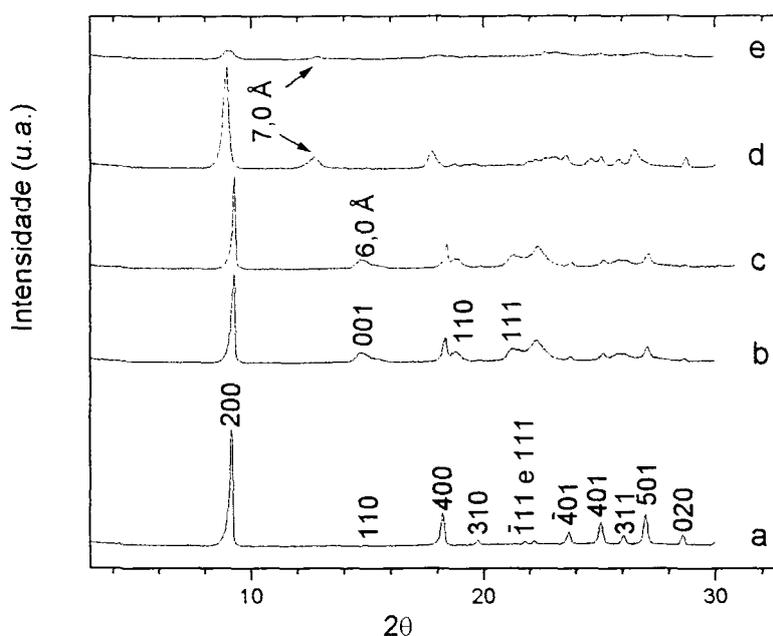


FIGURA 13 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (a) E PRODUTOS DAS REAÇÕES COM O ÁCIDO SUCCÍNICO RELAÇÃO MOLAR 1:1 (b), 1:2 (c) E COM ÁCIDO GLUTÁRICO, 1:4. EM ISOBUTANOL (d), E TOLUENO (e).

A banda do íon nitrato (25, 33) em 1382 cm^{-1} diminui de intensidade nos espectros de infravermelho dos três compostos, o que prova o deslocamento desses íons da matriz.

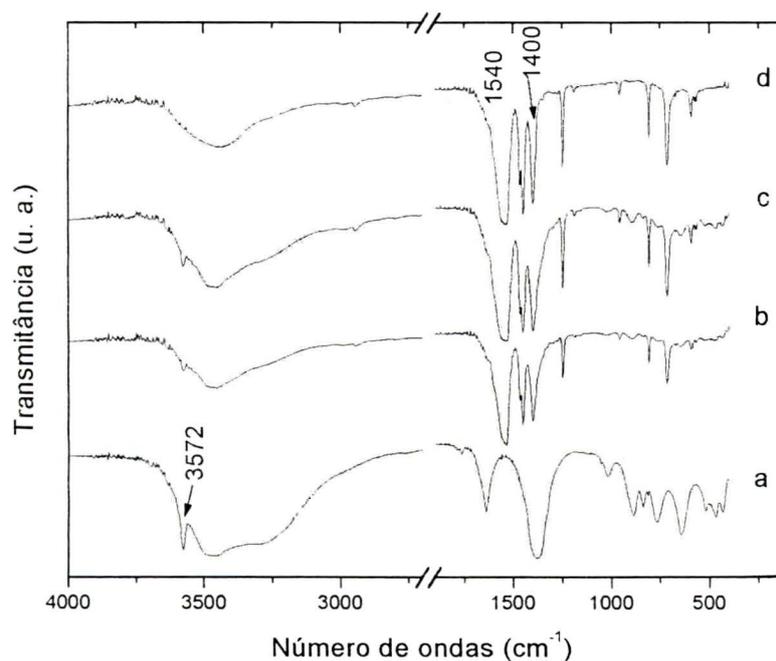


FIGURA 14 – ESPECTROS DE FTIR DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (a) E OS PRODUTOS DAS REAÇÕES COM O ÁCIDO SUCCÍNICO NAS RELAÇÕES MOLARES 1:1 (b), 1:2 (c) E 1:4 (d), EM AGITAÇÃO COM ISOBUTANOL.

Em todos os casos é evidente o desdobramento das bandas do íon carboxilato em 1540 cm^{-1} (estiramento assimétrico) e em 1400 cm^{-1} (estiramento simétrico). A banda estreita em 3572 cm^{-1} , atribuída aos grupamentos hidroxila ligados à lamela, desaparece à medida que se aumenta a relação de ácido succínico na reação, tornando-se ausente para o material com relação molar 1:4. Mesmo na relação molar 1:1, em que somente uma pequena fração do hidroxinitrato de zinco havia reagido, o sinal do íon carboxilato é bastante pronunciado (Figura 14b), demonstrando que grande parte das superfícies externas haviam sido modificadas.

Contudo, a fase formada, succinato de zinco, não foi o produto esperado de uma reação topotática.

Por sua vez, os experimentos com ácido glutárico em isobutanol, tolueno e acetona (experimentos 25 a 27) possivelmente formam um composto semelhante à

fase que apareceu nos testes com ácido succínico. Isto deduzido do difratograma de raios X, pois ele apresenta o surgimento de um pico correspondente a uma distância entre planos de 7,0 Å, que é um valor menor ao esperado. Embora não exista registro na base JCPDS do glutarato de zinco, essa diferença de distâncias entre a fase formada com ácido succínico e o glutárico de 1 Å faz pensar na formação do glutarato de zinco considerando que a diferença entre as dimensões do ácido succínico e o glutárico é de um grupamento $-CH_2-$, 1,25 Å (34). Seria esperado que a diferença entre este novo parâmetro e aquele presente no composto preparado com ácido succínico se aproximasse de 1,25 Å.

Os espectros de infravermelho (não mostrados) revelam que o ácido glutárico também está presente na forma de um sal em todos os produtos. Com estes dados se conclui que nenhum dos solventes (acetona, tolueno e isobutanol) favorece a reação topotática entre o ácido glutárico e as lamelas do hidroxinitrato de zinco.

5.4.2. REAÇÃO DE TROCA IÔNICA ENTRE O HIDROXINITRATO DE ZINCO E ÍONS CARBOXILATO

Como alternativa para conseguir compostos derivados do hidroxinitrato de zinco utilizou-se o método de troca iônica, o qual já tem sido reportado para intercalar alguns ácidos orgânicos em hidroxissais (13, 31). Partindo deste fato, realizaram-se os experimentos 29 a 32.

Todos os difratogramas (Figura 15) dos materiais obtidos apresentam novos espaçamentos basais, sempre maiores que os do hidroxinitrato de zinco.

As distâncias basais dos compostos são: 12,21, 13,14, 14,48 e 19 Å para os materiais tratados com ácido succínico, glutárico, adípico e benzóico respectivamente, que na Tabela 2 foram chamados de S, G, A e B2, para sua identificação em reações posteriores.

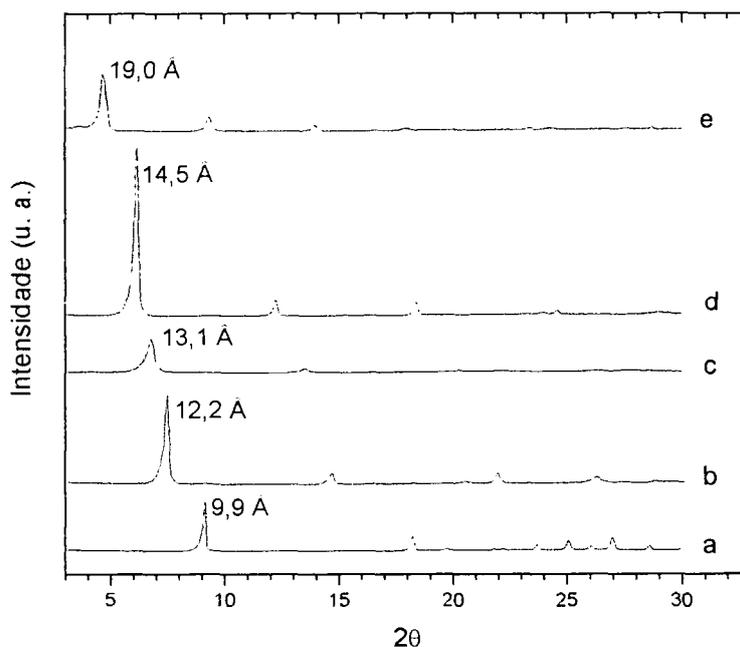


FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO HIDROXINITRATO DE ZINCO (a) E APÓS REFLUXO EM SOLUÇÃO AQUOSA DOS RESPECTIVOS SAIS: SUCCINATO (b), GLUTARATO (c), ADIPATO (d) E BENZOATO (e).

Em todos os casos o novo espaçamento interlamelar foi maior que o comprimento das moléculas orgânicas inseridas. Para determinar esse espaçamento, adotou-se a espessura da lamela de brucita (4,8 Å) como referência (26). A variação a mais no espaçamento interlamelar se deve provavelmente à presença de moléculas de água, além das repulsões eletrostáticas entre as lamelas e espécies intercaladas (Tabela 6).

TABELA 6 – RELAÇÃO ENTRE AS DISTÂNCIAS INTERLAMELARES DOS COMPOSTOS E DIMENSÕES DOS ÂNIONS INTERCALADOS.

Hidroxinitrato de zinco +	Comprimento do ion (Å)	$\Delta d = d_L - 4.8$ (Å)*	Lacuna (Å)
-	-	5.1	5.1
Succinato	5.6	7.4	1.8
Glutarato	7.3	8.3	1.0
Adipato	8.5	9.7	1.2
Benzoato	6.1	14.2	(2x) 2.0

* Δd é a distância interlamelar = espaçamento basal (d_L) – espessura da lamela (4.8 Å).

Continuando com a caracterização dos materiais, se realizaram as medidas de FTIR. As principais bandas identificadas dos espectros apresentados na Figura 16 estão listadas nas Tabelas 7 e 8.

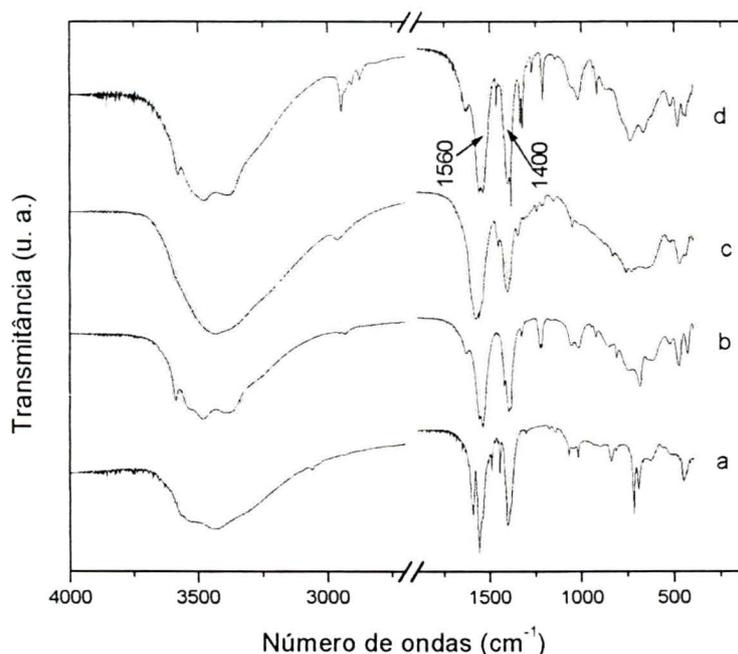


FIGURA 16 - ESPECTROS DE IV DO HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM OS ÍONS BENZOATO (a), SUCCINATO (b), GLUTARATO (c) E ADIPATO (d).

Próximo de 1550 cm^{-1} são observadas as bandas de estiramento assimétrico dos íons carboxilato, e em torno de 1400 cm^{-1} , os estiramentos simétricos da mesma espécie. A diferença entre essas duas bandas ($\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{as}} - \Delta\nu_{\text{s}}$) proporciona informação a respeito da coordenação do íon carboxilato com o metal (30). Fazendo uma ampliação do espectro de FTIR do material resultante do tratamento em solução de íons adipato (A) na região próxima a 1500 cm^{-1} (Figura 17), observa-se que ocorre um desdobramento da $\nu_{\text{as}}\text{ COO}^-$. Esse fato acontece também no material tratado com ácido succínico (S) e, embora que seja pouco perceptível, com o submetido à solução de glutarato (G).

TABELA 7 – BANDAS DE FTIR DOS CARBOXILATOS INTERCALADOS NO HIDROXINITRATO DE ZINCO.

Modo vibracional	Intensidade	Carboxilato	Posição (cm ⁻¹)
OH livre	M	A	3576
		G	----
		S	3587
OH (pontes H)	A	A	3000 – 3600
		G	..
		S	..
v _a e v _s CH ₂	M	A	2873 – 2945
		G	2960
		S	2930
δOH, água	M	A	1631
		G	-
		S	1631
v _a COO ⁻	A	A	1560 e 1537
		G	1576
		S	1554 e 1539
δ _s CH ₂	M	A	1465
		G	1457
		S	1420
v _s COO ⁻	A	A	1401
		G	1404
		S	1397

Modos vibracionais: v= estiramento, δ= flexão, τ= twisting ρ= rocking

A= Adipato, G= Glutarato e S= Succinato; Intensidades: B= baixa, M= média e A= alta

O fenômeno poderia indicar que os grupamentos carboxilato estão em dois ambientes químicos diferentes. Um deles favorecendo a banda (a) da Figura 17 e o outro a banda (b). Devemos esclarecer que, junto à banda de estiramento simétrico (c) aparece outra estreita e intensa (1384 cm⁻¹) que é devida ao íon nitrato e não a um desdobramento dela. Com isto é possível calcular dois tipos de Δv para os materiais (Tabela 9).

TABELA 8 – BANDAS DE FTIR DO ÍON BENZOATO INTERCALADO NO HIDROXINITRATO DE ZINCO.

Modo vibracional	Intensidade	Números de onda (cm ⁻¹)
OH (pontes H)	A	3000 - 3600
C=C no plano (aromático)	M	1594
v _a COO ⁻	A	1559
v _s COO ⁻	A	1405
Anel monosubstituído	B	1446 e 1490

Modos vibracionais: v= estiramento, δ= flexão, τ= twisting ρ= rocking

Intensidades: B= baixa, M= média e A= alta

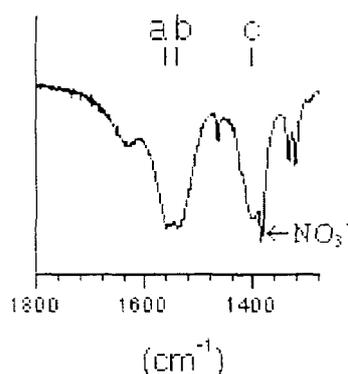


FIGURA 17 - FAIXA DO ESPECTRO DE FTIR DO HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÍONS ADIPATO, MOSTRANDO O DESDOBRAMENTO DAS BANDAS CORRESPONDENTES AOS ESTIRAMENTOS ASSIMÉTRICO (a) E (b) E SIMÉTRICO (c) DO ÍON CARBOXILATO.

Da bibliografia sabe-se que o íon carboxilato (COO^-) pode coordenar um cátion metálico nas três formas apresentadas na Figura 18 (30).

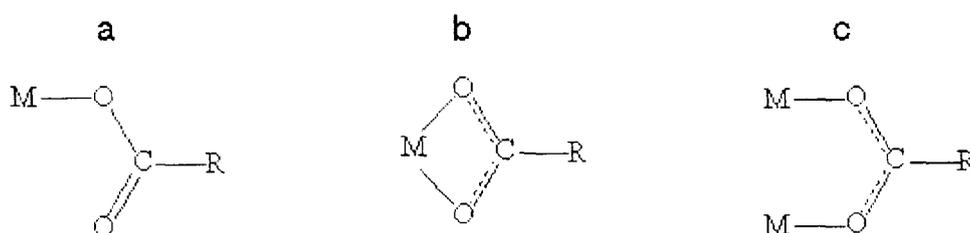


FIGURA 18. MODOS DE COORDENAÇÃO DO ÍON CARBOXILATO E UM CÁTION (30).

Quando $\Delta\nu$ ($=\Delta\nu_{\text{as}}-\Delta\nu_{\text{s}}$) é maior ao valor de referência (sal de sódio do correspondente ácido) é possível que o íon carboxilato esteja coordenando ao metal com um oxigênio (Figura 18a). No caso de $\Delta\nu_{\text{a-c}}$, os valores são maiores, que seria o comportamento esperado para a forma monodentada, ou seja, quando o íon carboxilato se liga à lamela através de um único oxigênio.

TABELA 9 – DESDOBRAMENTO DAS BANDAS DO ÍON CARBOXILATO COMO DESCRITO NA FIGURA 7.

Hxn Zn +	A	B	C	$\Delta\nu_{\text{a-c}}$	$\Delta\nu_{\text{b-c}}$	$\Delta\nu$ sal de Na
Adipato	1559	1539	1402	157	137	122
Glutarato	1579	1559	1404	175	155	150
Succinato	1559	1539	1397	162	142	145
Benzoato	1559	----	1403	156	----	136

O íon carboxilato pode formar também uma ponte entre dois cátions (Figura 18c), e quando isso acontecer, o valor de Δv é próximo do valor do sal de sódio de referência. Por exemplo, os sais de referência, glutarato e succinato de sódio, apresentam uma diferença entre as bandas próximas ao valor obtido de Δv_{b-c} nas matrizes submetidas às soluções de glutarato e succinato (experimentos 29 e 32). No nosso caso, a possibilidade de que o carboxilato forme uma ponte entre dois átomos de zinco da lamela é desconsiderada porque a distância entre dois oxigênios vizinhos coordenados a um ou dois átomos de zinco é de 3,17 Å, enquanto a distância entre os oxigênios unidos ao carbono carboxílico é de 2,25 Å (Figura 19). As distâncias foram estimadas partindo dos comprimentos das ligações no hidroxinitrato de zinco (25) e no íon carboxilato (30). A formação das pontes será explicada pela presença de moléculas de água onde as ligações H (Figura 20) favoreceram a formação da estrutura da Figura 18c.

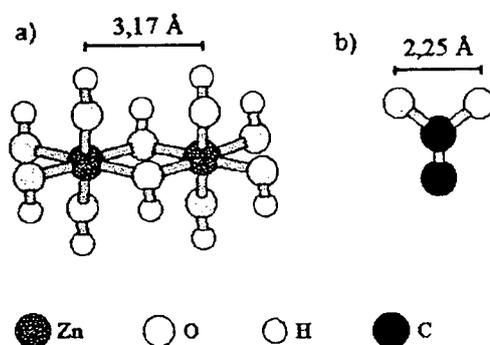


FIGURA 19 RELAÇÃO DE DISTÂNCIAS ENTRE OXIGÊNIOS EM OCTAEDROS DE ZINCO VIZINHOS (a) E NO ÍON CARBOXILATO (b).

Se a coordenação entre o carboxilato e o metal acontecer na forma da Figura 18b, o valor de Δv será muito menor que o valor de referência, fato que não foi observado em nenhum dos casos, portanto, o arranjo proposto para o íon carboxilato entre as lamelas do hidroxinitrato de zinco é o ancoramento por um oxigênio à lamela e o outro extremo exposto a uma interfase aquosa com a lamela vizinha (Figura 20).

A existência da interface aquosa ajuda a explicar a lacuna presente nas

galerias entre a fração orgânica e a lamela da matriz, já que o próprio comprimento das moléculas orgânicas não é suficiente para expandí-las e formar os espaçamentos basais que revelam os difratogramas de raios-X. Esta hipótese será reforçada com os resultados das medidas de análise térmica (TG/DSC), onde são observadas liberações de grandes quantidades de água.

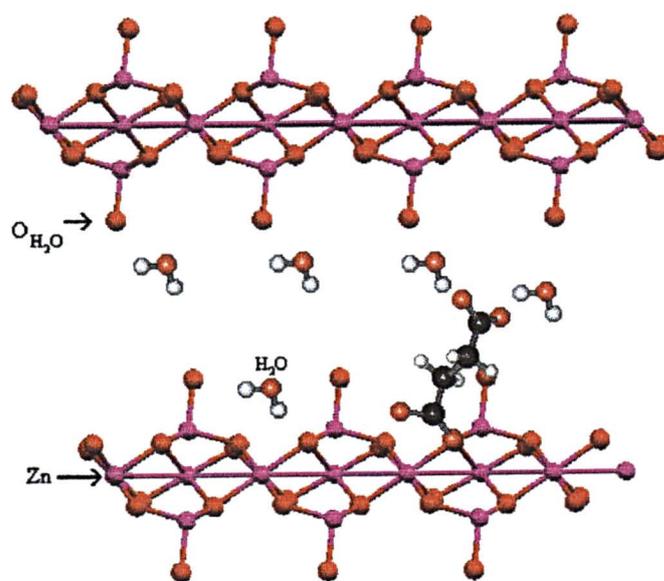


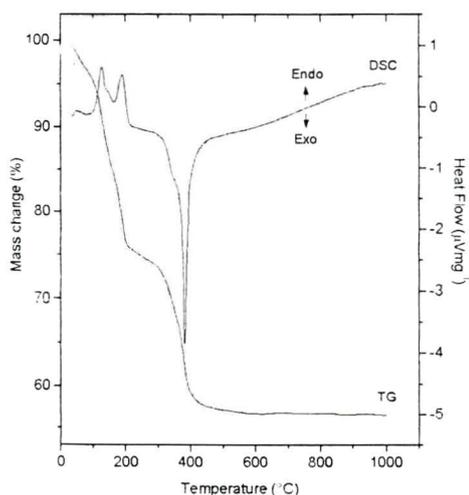
FIGURA 20 - ARRANJO DOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS ENTRE AS LAMELAS DO HIDROXINITRATO DE ZINCO.

Análise térmica (TG/DSC)

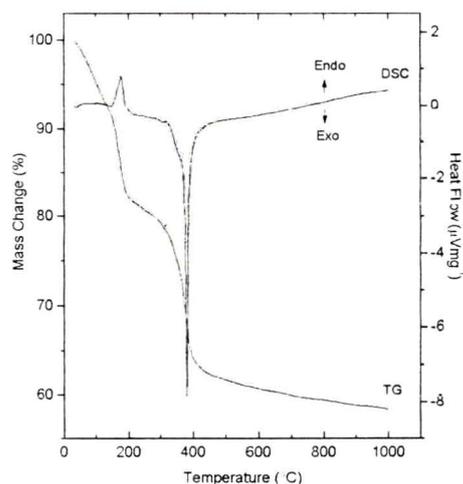
Nas curvas de análise térmica (TG/DSC) dos compostos intercalados (Figura 21) com os ânions derivados dos ácidos carboxílicos (experimentos 29 a 32) são observadas séries de eventos até cerca de 300 °C, onde ocorre a remoção de moléculas de água adsorvidas e coordenadas. Logo em seguida acontece a desidroxilação da matriz e eliminação dos íons nitrato (32).

Posteriormente acontece a combustão da matéria orgânica, que se evidencia através um evento exotérmico nas curvas de DSC centrado em 350-450 °C. O resíduo do aquecimento a 1000 °C é óxido de zinco, como comprovado por difratometria de raios-X. As diferentes temperaturas em que tais eventos acontecem indicariam então

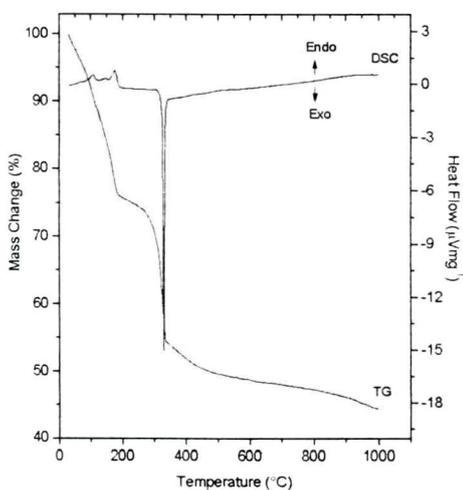
que as moléculas de água estão em diferentes ambientes químicos: água adsorvida/absorvida para os eventos a temperaturas menores e água de coordenação, aquela que necessitam de mais energia para ser removida.



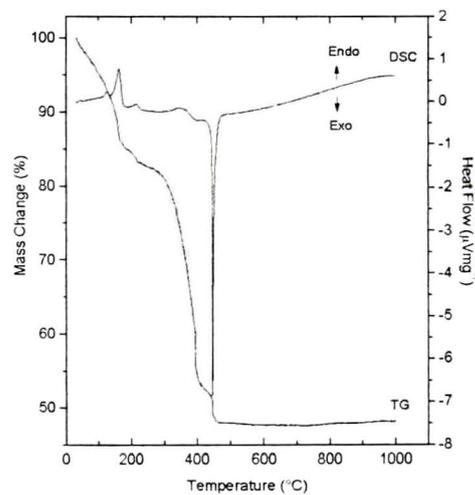
a)



b)



c)



d)

FIGURA 21 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TG/DSC) DO HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM OS ÍONS: SUCCINATO (a), GLUTARATO (b), ADIPATO (c) E BENZOATO (d).

Picos exotérmicos agudos atribuídos à queima de matéria orgânica nos materiais preparados com ácidos dicarboxílicos aparecem em temperaturas mais altas na medida em que o comprimento da cadeia de carbonos aumenta. Auxiliados pelas informações das análises elementares (C, H, N), foram definidos os eventos pertencentes à perda de água e matéria orgânica (Tabela 10). Com estes dados foram calculadas as composições dos materiais seguintes (Tabela 11).

TABELA 10 - EVENTOS TÉRMICOS. PERDA DE MASSA E ANÁLISES ELEMENTARES DO HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM OS ÍONS CARBOXILATO.

Produto	Faixa de perda de água (%)	Temp. final (°C)	Faixa de perda de matéria orgânica (%)	Temp. final (°C)	%C	%N
Succinato	100 – 76	200	76 – 57	600	7,36	0,15
Glutarato	100 – 78	300	78 – 59	1000	8,15	0,45
Adipato	100 – 70	300	70 - 46	1000	11,8	0,41
Benzoato	100 – 81	300	81 – 47	445	22,4	0,00

TABELA 11- COMPOSIÇÕES DOS MATERIAIS OBTIDOS

Material	Fórmula
Hidroxinitrato de zinco	$Zn(OH)_{1,6}(NO_3)_{0,4} \cdot 2H_2O$
Hidroxinitrato + Succinato	$Zn(OH)_{1,5}(NO_3)_{0,02}(OOC(CH_2)_2COO)_{0,24} \cdot 1,9H_2O$
Hidroxinitrato + Glutarato	$Zn(OH)_{1,56}(NO_3)_{0,04}(OOC(CH_2)_3COO)_{0,20} \cdot 1,7H_2O$
Hidroxinitrato + Adipato	$Zn(OH)_{1,35}(NO_3)_{0,05}(OOC(CH_2)_4COO)_{0,3} \cdot 3H_2O$
Hidroxinitrato + Benzoato	$Zn(OH)_{1,5}(C_6H_5COO)_{0,50} \cdot 1,8H_2O$

Nestas formulações observamos que o íon benzoato desloca todos os íons nitrato e ainda reage com algumas hidroxilas. Os íons succinato, glutarato e adipato deslocam principalmente os íons nitrato, sendo que, à proporção que aumenta a cadeia de carbonos, resta maior número de íons nitrato no material. Estes resultados poderiam sugerir a facilidade com que os íons nitrato se difundem entre as lamelas, ou seja, segundo o tamanho das galerias, fato que depende do tamanho da molécula inserida, os íons nitrato têm mais possibilidade de retornar ou permanecer dentro dos espaçamentos interlamelares, aparecendo uma fração deles na formulação do material final.

O material preparado com ácido benzóico (identificado na Tabela 4 como B2) causa maiores espaçamentos basais, todavia a concentração de espécies entre as

lamelas é maior do que nos materiais preparados com ácidos dicarboxílicos, impedindo assim que os íons nitrato ingressem num espaçamento interlamelar congestionado de íons benzoato. Para explicar por que a concentração de íons benzoato é maior, devemos considerar que o número de moles de ácido benzóico empregado na reação foi o dobro para poder equivaler à concentração de grupamentos carboxilato usados com ácidos dicarboxílicos. Além disso, os ânions derivados dos ácidos dicarboxílicos contém o dobro de cargas que o íon benzoato, possibilitando que elas interajam mais com as cargas das lamelas e desta maneira fiquem retidas mais facilmente do que quando se utiliza o ácido benzóico. Este último tem, por conseguinte, maior habilidade para povoar o espaçamento interlamelar.

5.4.3. TRATAMENTO EM SOLVENTES ORGÂNICOS POSTERIOR À REAÇÃO DE TROCA IÔNICA

Os materiais intercalados com os diversos dicarboxilatos (experimentos 29 a 32) foram submetidos a agitação em alguns solventes orgânicos, esperando acontecerem mudanças na natureza da ligação das frações orgânica/inorgânica. Para isto os produtos foram caracterizados por DRX com a finalidade de observar deslocamentos no espaçamento basal e FTIR esperando deslocamentos das bandas ν_{as} e ν_s do COO^- (experimentos 33 a 39).

5.4.3.1. Após intercalação de íons succinato

Os difratogramas (não mostrados) dos compostos tratados em acetona por agitação e tratamento térmico (experimentos 33 e 34) apresentam o mesmo espaçamento basal e nas medidas de FTIR (não mostradas), as separações entre as bandas ν_{as} e ν_s COO^- são as mesmas. À vista disso, a interação das frações orgânica e inorgânica permanece igual após o tratamento, ou seja, um extremo dos íons carboxilato está ainda grampeado à lamela e o outro em contato com uma camada de água.

5.4.3.2. Após intercalação de íons Glutarato

O produto da intercalação do íon glutarato possui um espaçamento basal de 13,14 Å, o qual, após o refluxo em acetona, é reduzido para 11,70 Å ($\Delta d=1,44$ Å), semelhante ao produto tratado com tolueno (difratogramas não mostrados). Este deslocamento é pequeno para ser associado à saída de uma camada de água (3 Å), é mais provável uma mudança no ângulo de inclinação do íon glutarato, pois os espectros de infravermelho (não mostrados) mantêm as bandas nas mesmas posições de estiramentos simétrico e assimétrico do COO^- . O material tratado com isobutanol revela a formação de glutarato de zinco, identificado pela primeira reflexão do difratograma de raios-X em 6,9 Å.

A agitação do material três solventes transforma parte da matriz intercalada em óxido de zinco, confirmada pelo aparecimento de três reflexões na faixa de 31 a 37° (2θ). Este fenômeno ocorre ao mesmo tempo em que acontecem as mudanças acima descritas.

5.4.3.3. Após intercalação de íons Adipato

Nem nos difratogramas de raios-X dos materiais obtidos dos experimentos 38 e 39, nem nos espectros de infravermelho (não mostrados) foram observadas mudanças significativas para considerar interações diferentes entre os ânions orgânicos e a matriz de hidroxinitrato de zinco.

5.4.3.4. Após intercalação de íons Benzoato

Para determinar se acontece uma reação reversível de intercalação no composto B2 quando tratado com uma solução de sulfato de magnésio, fez-se o experimento 40.

O difratograma de raios-X (Figura 22e) do produto resultante apresenta duas reflexões de espaçamentos basais de 8,3 e 7,4 Å que não coincidem com nenhuma das estruturas esperadas: hidroxissulfato de zinco, ou do próprio composto B2 com os íons carboxilato inseridos.

Para explicar isto consideraremos que no espectro de infravermelho, o fato mais notável é o desaparecimento do desdobramento das bandas do COO^- que originalmente estavam entre 1396 e 1600 cm^{-1} (Figura 23a) e o surgimento de banda forte (Figura 23b) próxima a 1100 cm^{-1} (ν_3), correspondente ao íon sulfato, confirmada com a banda em 605 cm^{-1} (ν_4). As bandas de estiramento ν_3 e ν_4 , sem desdobramentos, são características do íon sulfato livre, com simetria T_d . A banda ν_4 aparece bem definida e com intensidade coerente com este tipo de simetria. Além desse sinal são observados dois ombros centrados em 1155 cm^{-1} e 1014 cm^{-1} , o que sugere que os dois oxigênios do íon estão coordenados a um metal (30). Além disso, próximo a esse desdobramento aparece uma banda de baixa intensidade centrada em 962 cm^{-1} , correspondente ao estiramento ν_1 , que só é permitida para simetrias menores, confirmando desta forma que o íon está coordenando a um metal, mas numa relação menor às espécies com simetria T_d , já que a intensidade das bandas para esta última é maior.

Baseado na informação do espectro de IV, conclui-se que o íon sulfato é a espécie presente entre as lamelas. Considerando que o diâmetro dele é semelhante ao do íon nitrato ($2,5$ vs. $2,1\text{ \AA}$) e que a molécula de água foi removida, o espaçamento basal esperado seria de $7,3\text{ \AA}$, valor que se ajusta perfeitamente ao observado de $7,4\text{ \AA}$. A remoção da molécula de água do ápice do tetraedro não exclui a possibilidade de que existam moléculas de água entre as lamelas. A fase com $8,3\text{ \AA}$ corresponde ao ingresso do íon sulfato ligado ao íon Mg^{+2} com raio $0,66\text{ \AA}$.

5.4.4. Intercalação do ácido benzóico sob acetonitrila

O material resultante do tratamento com o ácido benzóico em acetonitrila (chamado B1) do experimento 28 contém três tipos de espaçamento basais (Figura 22a) que sugerem três diferentes arranjos do íon benzoato nos espaçamentos interlamelares (Figura 24). O mais intenso, de $14,71\text{ \AA}$, é devido à formação de monocamada de moléculas orgânicas entre as lamelas. A reflexão indicando um

espaçamento basal de 13 Å representaria uma zona de inclinação maior do íon benzoato que é adotada enquanto este se difunde entre as lamelas e a distância basal de 19 Å é atribuída à presença de uma dupla camada de íons benzoato entre as lamelas de hidroxinitrato de zinco (13).

Segundo os resultados da análise elementar e curva de análise térmica, TG/TGA (não mostrados), a composição média do material é: $\text{Zn(OH)}_{1.06}(\text{NO}_3)_{0.07}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{0.87} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$.

Na análise térmica, as moléculas de água e íons nitrato são retiradas até 290 °C (15% do material) e a queima da matéria orgânica é concluída a 434 °C (45%), restando ZnO (37%). O ácido benzóico funcionaliza uma maior quantidade de grupamentos hidroxila comparado ao composto obtido por troca iônica (ver na seguinte seção).

5.4.4.1. Teste de hidrólise do produto B1

A fim de observar diferenças no comportamento das matrizes modificadas com íons benzoato inseridos por troca iônica (composto B2) e por reação em acetonitrila (composto B1), realizou-se um experimento prévio (41) para detectar uma possível hidrólise do composto B1 como aconteceu com o tratamento da brucita em meio aquoso. Os resultados de análise elementar revelam 23,41% de carbono do produto deste experimento versus 35,23% do precursor (B1). Além disso, o espectro de FTIR (Figura 23e) mostra que ainda existem as bandas em 1400 e 1550 cm^{-1} para o COO^- . O tratamento em água, portanto, não hidrolisa o composto B1, mas acontece um arranjo dos íons benzoato (Figura 24), favorecendo a formação de uma dupla camada entre as lamelas, mantendo assim uma única separação entre elas de 19 Å (ver DRX, Figura 22d). Aquela fase com espaçamento basal de 13 Å é eliminada, já que prolongados tempos de reação permitiram que as moléculas orgânicas adquirissem um arranjo mais estável. Com isto, aumenta a quantidade de íons posicionados perpendicularmente às lamelas e favorecendo a formação de duplas camadas (Figura 24).

5.4.4.2. Hidroxinitrato de zinco reagido com ácido benzóico em acetonitrila, reação de troca pelo íon sulfato.

O DRX do composto B1 tratado em solução de sulfato (Figura 22b), seco a 60 °C, apresenta um único espaçamento basal de 14,7 Å, o qual coincidentemente corresponde à formação de uma monocamada de íons benzoato. Entretanto, os resultados de análise elementar detectaram somente 0,346% de carbono, e na curva de análise térmica (não mostrada) não se observa nenhum evento exotérmico até 650 °C, que possa ser relacionado à queima de matéria orgânica. O material resultante da análise térmica contém em sua maior proporção óxido de zinco, comprovado por difração de raios-X (não mostrado) e o espectro de FTIR (não mostrado) contém as bandas características do íon sulfato.

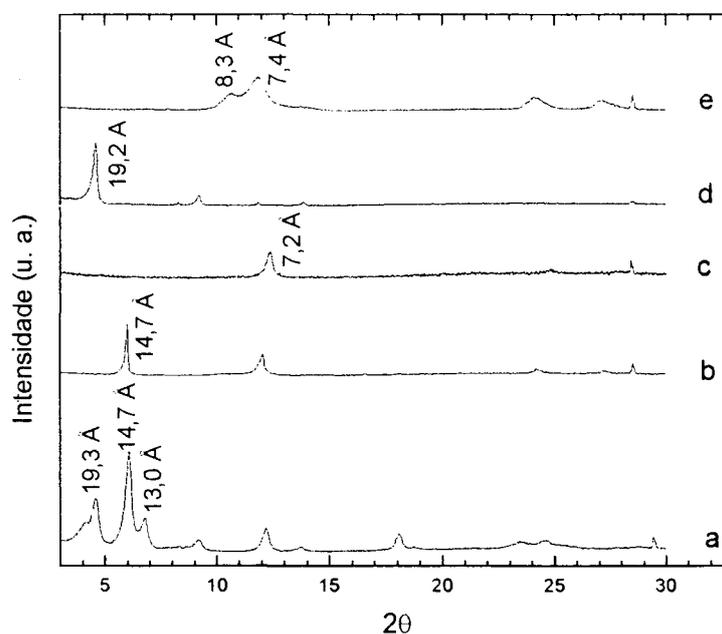


FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS PRODUTOS DOS EXPERIMENTOS 28 (a), 42 SECO A 60°C (b) E A 100°C (c), 41 (d) E 40 (e).

A banda do estiramento ν_1 do SO_4^{2-} (próxima a 960 cm^{-1}) no espectro de FTIR (Figura 23d) do material obtido no experimento 42 é mais fraca do que no composto B2 tratado em solução de sulfato (Figura 23b), demonstrando que a quantidade de

íons sulfato ligados ao magnésio ou ao zinco das lamelas, é menor. Estas espécies bidentadas não definem totalmente o desdobramento das bandas ν_3 , e para ν_4 . Assume-se que o íon sulfato está principalmente livre dentro da galeria interlamelar. Conclui-se desta forma que o íon sulfato é a espécie predominante no composto com espaçamento basal de 14,7 Å.

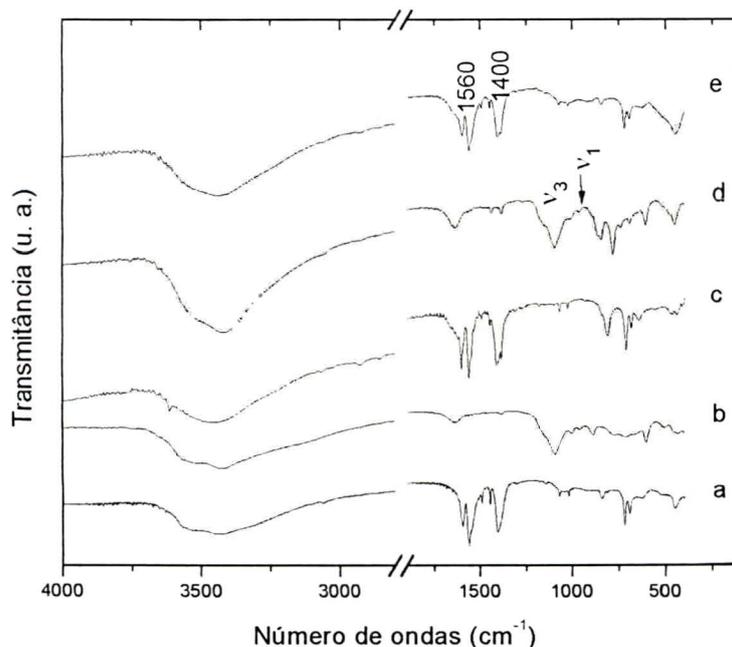


FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DOS PRODUTOS DOS EXPERIMENTOS 29 (a), 40 (b), 28 (c), 42 (d) E 41 (e).

Considerando-se que o espaçamento basal no hidroxissulfato de zinco é de 11 Å, a contribuição do íon sulfato hidratado é de 6,2 Å. Sabe-se também que o espaço ocupado pelo íon sulfato hidratado intercalado é de aproximadamente 5-6 Å (35, 36). Conclui-se que o composto de 14,7 Å é gerado pela presença do íon sulfato livre na forma de uma dupla camada e moléculas de água. Este material, depois de ter sido aquecido a 110 °C por cinco horas, diminui o espaçamento basal para 7,2 Å (Figura 22c). O desdobramento em três bandas do estiramento ν_3 e a presença da banda ν_1 do sulfato no espectro de FTIR (Figura 23d), revela que o sulfato está ligado a um metal pelos dois oxigênios. Aqui, o sulfato é mais provável que esteja ligado ao zinco, pois

se fosse ligado ao íon magnésio, o espaçamento basal seria superior a 8 Å. O material seco a 60 °C apresentava uma segunda reflexão basal da fase de 14,7 Å, que coincide com o espaçamento basal do material seco a 110 °C (Figuras 22b e 22c). É provável que esta fase já estivesse presente no material seco a 60 °C.

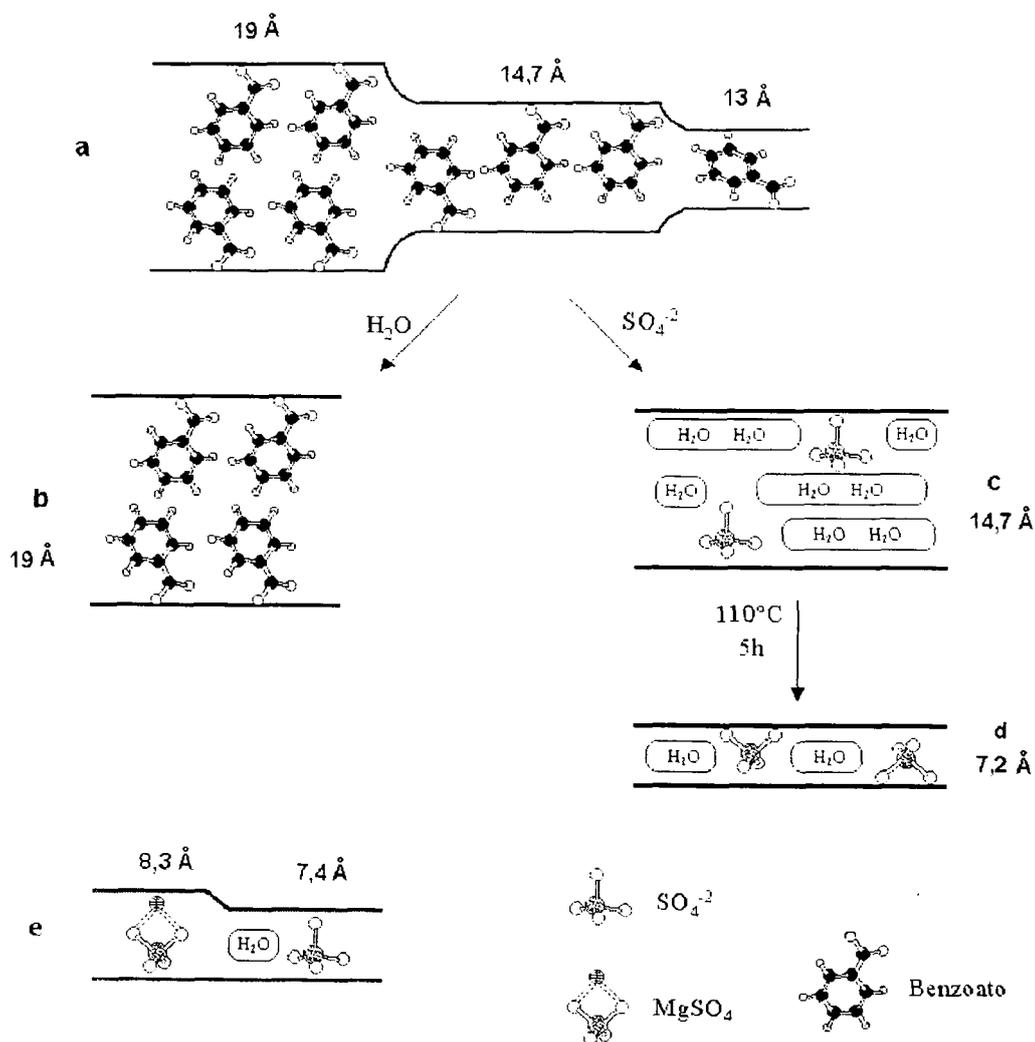


FIGURA 24 – ARRANJOS DAS ESPÉCIES INTERLAMELARES NO HIDROXINITRATO DE ZINCO QUANDO O ÍON BENZOATO REAGIDO EM ACETONITRILA (a); COM TRATAMENTO POSTERIOR EM ÁGUA (b) OU EM SOLUÇÃO DE $MgSO_4$ SECO A 60 °C (c) E A 110 °C (d). E DOS ÍONS SULFATO QUE DESLOCARAM OS ÍONS BENZOATO INTRODUZIDOS POR REAÇÃO DE TROCA (EXPERIMENTO 40) (e).

5.4.5. Hidroxinitrato de zinco reagido com ácido benzóico em acetonitrila (B1) vs. íon benzoato intercalado por troca iônica (B2).

Existem diferenças de ambos os materiais perante a solução de sulfato de magnésio sob as mesmas condições. Essa é uma evidência de que o produto obtido em meio aquoso é diferente daquele preparado em acetonitrila. As interações da fração orgânica com a matriz mineral são diferentes mesmo que as bandas dos estiramentos simétrico e assimétrico sejam semelhantes, para ambos os materiais. Dos espectros de FTIR se deduz que o composto obtido por troca iônica (B2), permite o ingresso de maior quantidade de íons sulfato ligados com o magnésio do sal original aos espaçamentos interlamelares, deslocando todos os íons benzoato. O espaçamento basal é definido pelo íon sulfato, seja ele livre ou ligado ao magnésio. Já no material obtido em acetonitrila (B1), que originalmente possui maior quantidade de íons benzoato entre as lamelas, retém parte delas, porém predomina o número de íons sulfato que junto com as moléculas de água definem o espaçamento interlamelar.

6. CONCLUSÕES

6.1. BRUCITA

O meio aquoso é inadequado para realizar reações de modificação da brucita, pois a água pode favorecer um processo de hidrólise ou solubilizar o composto formado.

O isobutanol utilizado no branco realizado sob as condições térmicas (150 °C, 72 horas) não reage a com a brucita, portanto, descarta-se que o isobutanol fique intercalado na brucita quando utilizado como solvente em experimentos com ácidos carboxílicos.

6.1.1. Ácido succínico

A agitação em acetona modifica as superfícies externas dos cristalitos.

Sob condições solvotérmicas gera-se uma distância basal de 9 Å. O incremento corresponde à espessura da cadeia alifática (3,9 Å), ou seja, a cadeia de ácido succínico está em posição paralela às lamelas.

6.1.2. Ácido benzóico

O experimento em dimetilsulfóxido modifica as superfícies externas dos cristalitos de brucita.

Reações em estado sólido formam benzoato de magnésio.

Os compostos obtidos por agitação em isobutanol e tolueno poderiam ser materiais funcionalizados.

A reação de fusão do sal de magnésio forma um composto com padrão de DRX característico de um arranjo lamelar com espaçamento basal de 14,8 Å, correspondente à presença de duas camadas de íons benzoato interlamelares.

6.1.3. Considerações futuras

Para melhorar a metodologia de funcionalização da brucita, o método de fusão de um sal de magnésio em uréia pode ser aperfeiçoado, primeiramente, para a obtenção de uma fase pura e depois para a aplicação com outros ácidos. A etapa crítica observada é a lavagem do material que precisará de atenção a fim de retirar os íons nitrato e carbonato.

Mais solventes orgânicos poderão ser testados para o método de agitação.

6.2. HIDROXINITRATO DE ZINCO

6.2.1. Intercalação dos íons carboxilato

A intercalação do íon benzoato ocorre na forma de uma dupla camada e liga-se à lamela do hidroxinitrato de zinco por um oxigênio.

Os íons derivados dos ácidos dicarboxílicos formam monocamadas entre as lamelas. Um extremo do íon carboxilato interage com moléculas de água interlamelar e o outro fica ligado à lamela da matriz através de um oxigênio.

Os espaçamentos interlamelares dependem do comprimento das cadeias de ácidos dicarboxílicos, sendo que o íon nitrato se difunde mais facilmente quanto maior forem esses espaçamentos.

6.2.2. Pós- tratamento dos materiais intercalados por troca iônica

Os tratamentos com solventes orgânicos dos derivados das reações de troca com succinato e adipato não mudam a estrutura.

Tratando com isobutanol o derivado do glutarato, é provável que se gere glutarato de zinco junto com óxido de zinco. Em tolueno e acetona, o espaçamento basal diminui, associando-se este fenômeno à saída de água.

O material obtido por troca do íon benzoato, quando tratado em solução de sulfato de magnésio incorpora, predominantemente, íons sulfato livres, além da

intercalação do sulfato de magnésio, caracterizando-se por dois espaçamentos basais (8,3 e 7,4 Å).

6.2.3. Reação entre o ácido benzóico e hidroxinitrato de zinco, em acetonitrila

Os espaçamentos basais de 19,3, 14,7 e 13 Å, obtidos com o ácido benzóico, correspondem à formação de uma dupla camada, monocamada e etapa intermediária do processo de inserção, respectivamente.

A água favorece um novo arranjo na forma de uma dupla camada.

O tratamento com a solução aquosa de sulfato de magnésio intercala íons sulfato hidratados gerando uma fase de 14,7 Å. A água é retirada com aquecimento a 110 °C formando um espaçamento basal de 7,2 Å.

6.2.4. Considerações futuras

A acetonitrila como solvente ideal para a modificação do hidroxinitrato de zinco com ácido benzóico pode ser ainda testada para a intercalação de ácidos dicarboxílicos.

Continuar a avaliação de outros solventes, já que não têm sido publicados trabalhos utilizando solventes orgânicos para a intercalação de ácidos orgânicos em hidroxissais.

A síntese de um hidróxido de zinco será necessária para ter um estudo comparativo adequado com o hidroxissal do mesmo metal divalente.

No modelo de arranjo dos ânions dicarboxilato entre as lamelas de hidroxinitrato de zinco está presente uma camada de água. Serão úteis ensaios para retirar a água e fazer com que a fração orgânica se ligue à matriz por ambos os extremos para reforçar o modelo do arranjo interlamelar proposto neste trabalho para ácido dicarboxílicos.

A intercalação depende também do contraíon presente no hidroxissal, portanto, outros íons podem ser considerados nos experimentos (e.g. SO_4^{2-} , Cl^-).

Partindo do fato de que os comportamentos da brucita e o hidroxinitrato de

zinco são diferentes perante aos mesmos solventes, podem ser realizados experimentos no intuito de avaliar os hidroxissais duplos contendo Zn^{+2} e Mg^{+2} a fim de obter combinação de propriedades.

Após a intercalação de espécies orgânicas nas matrizes da brucita ou hidroxinitrato de zinco, poderiam ser avaliados fenômenos de adsolubilização (retirada seletiva de moléculas orgânicas semelhantes às moléculas orgânicas imobilizadas entre as lamelas) para dar aplicação a estes novos compostos.

7. REFERÊNCIAS

- 1 - PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J.P. Hybrid derivatives of layered double hydroxides. **Applied Clay Science**. 18, 3-15, 2001.
- 2 - HIBINO, T.; JONES, W. New approach to the delamination of layered double hydroxides. **Journal of Materials Communication Chemistry**. 11, 1321-1323, 2001.
- 3 - TONG, Z.; SHICHI, T.; TAKAGI, K. Oxidation catalysis of manganese(III)porphyrin intercalated in layered double hydroxide clays. **Materials Letters**. 57, 2258-2261, 2003.
- 4 - GÉHIN, A.; RUBY, C.; ABDELMOULA, M.; BENALI, O.; GHANBAJA, J.; REFAIT, P.; GEHIN, J-M. R. Synthesis of Fe (II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation. **Solid State Science**. 4, 61-66, 2002.
- 5 - RAJAMATHI M.; KAMATH, P. V. Urea hydrolysis of cobalt (II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates. **International Journal of Inorganic Materials**. 3, 901-906, 2001.
- 6 - TAGAYA, H.; MORIOKA, H.; KADOKAWA, J-I. KARASU, M.; CHIBA, K. Preparation of novel covalently linked organic derivatives of layered double hydroxides. **Supramolecular Science**. 2, 33-36, 1995.
- 7 - MAEDA, K.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F., Synthesis of the first microporous aluminum phosphonate with organic groups covalently bonded to the skeleton. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl**. 33, 2335-2337, 1994.
- 8 - OGATA, S.; TAGAYA, H.; KARASU, M.; KADOKAWA, J. New preparation method for organic-inorganic layered compounds by organ derivatization reaction of $Zn(OH)_2$ with carboxylic acids. **Journal of Materials Chemistry**. 10, 321-327, 2000.
- 9 - MARKOV, L.; PETROV, K.; PETROV, V. On the thermal decomposition of some cobalt hydroxide nitrates. **Thermochimica Acta**. 106, 283-292, 1986.
- 10- AUER, S.; PÖLLMANN, H. Synthesis and characterization of lamellar cadmium aluminium hydroxide salts with SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- and NO_3^- . **Journal of Solid State Chemistry**. 109, 187-196, 1994.
- 11- LAGET, V.; DRILLON, M.; HORNICK, C.; RABU, P.; ROMERO, F.; TUREK, P. ZIESSEL, R. Copper hydroxide based organic/inorganic ferromagnets. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 262-263, p. 423-427, 1997.
- 12- RABU, P.; DRILLON, M.; HORNICK, C. Structural and spectroscopic study of organic-inorganic transition metal based layered magnets. **Analisis**. 28, 2, 103-108, 2000.
- 13- NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal of Solid State Chemistry**. 148, 26-40, 1999.
- 14- MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. **Inorganic Chemistry**. 32, 1209-1215, 1993.

- 15- NISHIZAWA, H.; YUASA, K.; Preparation of anion exchangeable layered mixed basic salt $Ni_{1-x}Zn_{2x}(OH)_2(OCOCH_3)_{2x}nH_2O$ thin film under hydrothermal conditions. **Journal of Solid State Chemistry**. 141, 229-234, 1998.
- 16- WYPYCH, F.; SCHREINER, W.; MARANGONI, R. Covalent grafting of ethylene glycol into brucite. **Journal of Colloid and Interface Science**. 253, 180-184, 2002.
- 17- VAYSSE, C.; GUERLOU-DEMOURGES, L.; DELMAS, C. Thermal evolution of carbonate pillared layered hydroxides with (Ni, L) (L= Fe, Co) based slabs: grafting or nongrafting of carbonate anions? **Inorganic Chemistry**. 41, 6905-6913, 2002.
- 18- AISAWA, S.; TAKAHASHI, S.; OGASAWARA, W.; UMETSU, Y.; NARITA, E. Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. **Journal of Solid State Chemistry**. 162, 52-62, 2001.
- 19- INOUE, M.; TANINO, H.; KONDO, Y.; INUI, T. Formation of organic derivatives of boehmite by the reaction of gibbsite with glycols and aminoalcohols. **Clays and Clay Minerals**. 39, 151-157, 1991.
- 20- ISUPOV, V.P. Intercalation compounds of aluminium hydroxide. **Journal of Structural Chemistry**. 40, 672-685, 1999.
- 21- FUJITA, W.; AWAGA, K. Magnetic properties of $Cu(OH)_3$ (alkanecarboxilate) compounds: drastic modification with extension of the alkyl change. **Inorganic Chemistry**. 35, 1915-1917, 1996.
- 22- MASCIOCCHI, N.; CORRADI, E.; SIRONI, A.; MORETTI, G.; MINELLI, G.; PORTA, P. Preparation, characterization, and ab initio X-ray powder diffraction study of $Cu_2(OH)_3(CH_3COO)H_2O$. **Journal of Solid State Chemistry**. 131, 252-262, 1997.
- 23- ROSENQVIST, J.; AXE, K.; SJÖBERG, S.; PERSON, P. Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. 220, 91-104, 2003.
- 24- TAGAYA, H.; SASAKI, N.; MORIOKA, H.; KADOKAWA, H. Preparation of new inorganic-organic layered compounds, hydroxy double salts, and preferential intercalation of organic acids into them. **Molecular Crystallography and Liquid Crystallography**. 341, 413-418, 2000.
- 25- STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. **Acta Crystallographica**. B26, 860-863, 1970.
- 26- CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**. 98, 73-84, 1997.
- 27- KLEIN, C. AND HURLBUT, Jr. C. S. **Manual of mineralogy**. 21st edition. John Wiley & Sons. 1993.
- 28- FROST, R. L. AND KLOPROGGE, J. T. Infrared emission spectroscopic study of brucite. **Spectrochimica Acta Part A**. 55, 2195-2205, 1999.
- 29- OLIVEIRA de, E. F.; HASE, Y. Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide. **Vibrational Spectroscopy**. 25, 53-56, 2001.

- 30- YANG, L.; ZHUANG, J.; SUN, X.; DENG, Z.; LI, Y. Formation of rod-like Mg(OH)₂ nanocrystallites under hydrothermal conditions and the conversion to MgO nanorods by thermal dehydration. **Materials Chemistry and Physics**. 76, 119-122, 2002.
- 31- HENRIST, C.; MATHIEU, J. -P.; VOGELS, C.; RULMONT, A. AND CLOOTS, R. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**. 249, 321-330, 2003.
- 32- CHAKOUMAKOS, B., C.; LOONG, C. -K. SCHULTZ, A. J. Low-temperature structure and dynamics of brucite. **Journal of Physical Chemistry: B**. 101, 9458-9462, 1997.
- 33- LI, Y.; SUI, M.; DING, Y.; ZHANG, G.; ZUANG, J.; WANG, C. Preparation of Mg(OH)₂ nanorods. **Advanced Materials**. 12, 818-821, 2000.
- 34- RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N.; Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulations studies of Mg(OH)₂. **Materials Research Bulletin**. 38, 731-740, 2003.
- 35- SHANE, M. J.; TALBOT, J. B.; KINNEY, B. G.; SLUZKY, E.; HESSE, K. R. Electrophoretic deposition of phosphors, II. Deposition experiments and analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. 165, 334-340, 1994.
- 36- RAJAMATHI M.; KAMATH, P. V.; SESHADRI, R. Chemical synthesis of α -cobalt hydroxide. **Materials Research Bulletin**. 35, 271-278, 2000.
- 37- MCKELVY, L. J.; SHARMA, R.; CHIZMESHYA, A. V. G.; CARPENTER, R. W.; STREIB, K. Magnesium hydroxide dehydroxilation: in situ nanoscale observations of lamellar nucleation and growth. **Chem. Mater**. 13, 921-926, 2001.
- 38- MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-exchange of layered double hydroxides. **Inorganic Chemistry**. 29, 5201-5207, 1990.
- 39- CARDOSO, L. P.; VALIM, J. V. Competition between three organic anions during regeneration process of calcined LDH. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. In Press (Dezember 2003).
- 40- STANIMIROVA, T.; KIROV, G. Cation composition during crystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides. **Applied Clay Science**. 22, 295-301, 2003.
- 41- VELU, S.; SUZUKI, K.; OSAKI, T.; OHASHI, F.; TOMURA, S. Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides and their evolution to mixed oxides. **Materials Research Bulletin**. 34, 1707-1717, 1999.
- 42- ZHENZHONG, L.; QU, B. Flammability characterisation and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends. **Polymer Degradation and Stability**. 81, 401-408, 2003.
- 43- WHITTINGHAM, M. STANLEY AND JACOBSON, ALLAN J. **Intercalation chemistry**. Academic Press. New York, 1982.
- 44- VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L.; DAVIDOVA, N. P. Thermal decomposition of Mg, Al-hydroxalcite material. **Journal of Materials Science**. 28, 2157-2162, 1993.

- 45- TU, M.; SHEN, J.; CHEN, Y. Preparation, characterization and microcalorimetric studies of nickel-iron hydrotalcites and their decompositions. **Thermochimica Acta**. 302, 117-124, 1997.
- 46- KANEZAKI, E. Effect of atomic ratio Mg/Al in layers of Mg and Al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature powder X-ray diffraction. **Materials Research Bulletin**. 33, 773-778, 1998.
- 47- LEGARND, L.; SAGON, G.; LECOMTE, S. CHAUSSE, A. MESSINA, R. A raman and infrared study of a new carbonate green rust obtained by electrochemical way. **Corrosion Science**. 43, 1739-1749, 2001.
- 48- MORIOKA, H.; TAGAYA, H. KARASU, M.; KADOKAWA, J.; CHIBA, K. Preparation of new useful materials by surface modification of inorganic layered compound. **Journal of Solid State Chemistry**. 117, 337-342, 1995.
- 49- PREVOT, V.; FORANO, C. BESSE, J. P. Intercalation of anionic oxalato complexes into layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**. 153, 301-309, 2000.
- 50- BÉRES A.; PÁLINKÓ, I. KIRICSI, I.; NAGY, J. B.; KIYOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. **Applied catalysis A: General**. 182, 237-247, 1999.
- 51- DUTTA, P. K.; ROBINS, D. S. Pyrene sorption in organic-layered double-metal hydroxides. **Langmuir**. 10, 1851-1856, 1994.
- 52- PADESTE, C.; SCHMALLE, H. W.; OSWALD, H. R. Crystal structure of calcium hydroxide nitrate hydrate and its superstructure in relation to cadmium hydroxide nitrate. **Zeitschrift für Kristallographie**. 200, 35-46, 1992.
- 53- PETROV, K.; LYUBCHOVA, A.; MARKOV, L. Synthesis and thermal decomposition of magnesium hydroxide nitrates. **Polyhedron**. 8, 1061-1067, 1989.
- 54- KAMATH, P. V.; THERESE, G. H. A.; GOPALAKRISHNAN, J. On the existence of hydrotalcite-like phases in the absence of trivalent cations. **Journal of Solid State Chemistry**. 128, 38-41, 1997.
- 55- ZAPATA, B.; BOSCH, P.; VALENZUELA, M. A.; FETTER, G.; FLORES, S. O.; CORDOVA I. R. Thermal stability of monometallic Co-hydrotalcite. **Materials Letters**. 57, 679-683, 2002.
- 56- BÉNARD P.; AUFRÉDIC, J. P.; LOUËR, D. A study of the thermal decomposition of ammine zinc hydroxide nitrates. **Thermochimica Acta**. 232, 65-76, 1994.
- 57- ROUBA, S.; RABU, P.; DRILLON, M. Synthesis and characterizations of new quase-one-dimensional Mn(II) hydroxynitrates $(Mn_xZn_{1-x})(OH)(NO_3)H_2O$ ($x=0.53, 1.00$). **Journal of Solid State Chemistry**. 118, 28-32, 1995.
- 58- HENRIST, C.; TRAINA, K.; HUBERT, C.; TOUSSAINT, G.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis. **Journal of Crystal Growth**. 254, 176-187, 2003.

- 59- HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M. Hybrid organic-inorganic multilayer materials: influence of electrons as magnetic media in a series of bridged-layer compounds $M_2(OH)_{4-x}A_{x/2}$ (M=Cu(II) or Co(II), A=dicarboxylate anion). **Polyhedron**. 19, 259-266, 2000.
- 60- MARANGONI, R.; BUBNIAK, G. A.; CANTÃO, M. P.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. Modification of the interlayer surface of layered copper (II) hydroxide acetate with benzoate Groups: submicrometer fiber generation. **Journal of Colloid and Interface Science**. 240, 245-251, 2001.
- 61- SCHILDERMANS, I.; MULLENS, J.; VAN DER WEKEN, B. J.; YPERMAN, J.; FRANCO, D.; VAN POUCKE, L. C. Preparation and thermal decomposition of $Cu_2(OH)_3NO_3$. **Thermochimica Acta**. 224, 227-232, 1993.
- 62- MARKOV, L.; PETROV, K. Topotactic preparation of copper-cobalt oxide spinels by thermal decomposition of double-layered oxide hydroxide nitrate mixed crystals. **Solid State Ionics**. 39, 187-193, 1990.
- 63- SIGOLI, F. A.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M., JR. Morphological evolution of zinc oxide from zinc hydroxide carbonate. **Journal of Alloys and Compounds**. 262-263, p. 292-295, 1997.
- 64- EWING, GALEN W. **Instrumental methods of chemical analysis**. Fifth edition. McGraw-Hill International Editions. Chemistry series. Singapore 1985.
- 65- RICH, C. I.; KUNZE, G. W. **Soil Clay Mineralogy**. A symposium. University of Carolina. Carolina. 1964.
- 66- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall, 2001
- 67- STOUT, GEROGE H.; JENSEN, LILE H. **X-ray determation: a practical guide**. Second edition. Jon Wiley. New York, 1989.
- 68- MAURÍÑO, C. DÍAZ. **Iniciación práctica a la mineralogía**. Ed Alhambra. Madrid 1976.
- 69- **Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard**. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001.
- 70- HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M. Hybrid organic-inorganic multilayer materials: influence of π electrons as magnetic media in a series of bridged-layer compounds $M_2(OH)_{4-x}$ (M= Cu(II) or Co(II), A= dicarboxylate anion). **Polyhedron**. 19, 259-266, 2000.
- 71- LÉVY, F. **Physics and chemistry of materials with layered structures. Intercalated Layered Materials**. Vol. 6, D. Reidel Publishing Company. Netherlands, 1979.
- 72- NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th. Ed. J. Wiley. New York, 1986.
- 73- KOOLI, F.; CHISEM, I. C.; VUCELIC, M.; JONES, W. Synthesis and properties of tereftalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer charge. **Chemical Materials**. 8, 1969-1977, 1996.

74- SIMON, L.; FRANÇOIS, M.; REFAIT, P.; RENAUDIN, G.; LELAURAIN, M.; GÉNIN, J-M. R. Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis. **Solid State Science**. 5, 327-334, 2003.

75- KHALDI, M.; DE ROY, A.; CHAOUCH, M.; BESSE, J. P. A new strategy for synthesis of different varieties of sulphate intercalated zinc-chromium lamellar double hydroxides. **Annal. Chim. Sci. Matér.** 23, 337-340, 1998.