



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Preparação e Caracterização de Nanocompósitos
Organo-Inorgânicos envolvendo Fosfatos de Metais Tetraivalentes
e Polímeros Condutores: Fosfato de Cério (IV) / Polipirrol.**

**CARLA VERÍSSIMO
Dissertação de Mestrado**

Orientador: Oswaldo Luiz Alves

1998

C.M.00190087-7

UNIDADE	IQ		
N.º CHAMADA:	TUNICAMP		
	V588p		
V.	Es.		
TOMPO BC/	36062		
PROC.	395/98		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PH. CO.	R\$ 11,00		
DATA	18/12/98		
N.º CPO			

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Veríssimo, Carla
V588p Preparação e caracterização de nanocompósitos organo-inorgânicos envolvendo fosfatos de metais tetravalentes e polímeros condutores : fosfato de cério (IV) / polipirrol. / Carla Veríssimo. - - Campinas, [SP : s. n.], 1998.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. * Hidrogenofosfato. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Verissimo, Carla

Preparação e caracterização de
nanocompositos organo-inorgan
icos envolvendo fosfatos de me
T/UNICAMP/V588p
(36062/98)

Agradecimentos

- Ao Professor Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela oportunidade, orientação e dedicação.
- À sra. Maria Helena Almeida da Silva, pelo auxílio na obtenção dos difratogramas de raios-X e, principalmente, pela amizade.
- À srta. Raquel Elaine Miller, pela ajuda na obtenção dos difratogramas de raios-X.
- À sra. Lúcia Helena dos Santos Carvalho, pelas seções de microscopia eletrônica de varredura.
- À sra. Sônia Crisóstemo, pelos espectros de MAS RMN-³¹P.
- A Airton Lourenço, pela ajuda nas medidas de condutividade.
- Aos demais funcionários, pelo apoio técnico.
- Ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da USP, pela atenção e receptividade nas medidas de espectroscopia Raman.
- Aos colegas do Instituto de Química, em especial aos do Laboratório de Química do Estado Sólido: Aldo, Alexilda, André, Ângela, Célia, Carlos, Francisco, Iara, Ítalo, Ledjane, Marcela, Marcelo, Marta, Noêmia, Paulo, Pedro, Pompeu, Ralpho e Zé Márcio, pela amizade, agradável convivência e ótimo ambiente de trabalho.
- Aos amigos da Unicamp, em especial àqueles que moraram comigo.
- À FAPESP, pelo apoio financeiro.

***Dedico esta Tese aos meus pais,
Walter e Célia, pelo amor e
constante apoio, sem os quais
este trabalho não teria sido
possível, pela confiança sobre
mim depositada e esforços que
possibilitaram minha formação...***

***... aos meus irmãos, Vítor e
Nádia, e avós, Otávio e
Corina, e ...***

***... ao meu noivo, Fábio, pelo
amor, paciência e incentivo,
sem os quais os caminhos que
levaram à conclusão deste
trabalho teriam sido muito
mais tortuosos, eu dedico esta
Tese!***

Índice

Abreviaturas.....	iv
Lista de Figuras.....	vi
Resumo.....	x
Abstract.....	xi
Capítulo 1- Introdução	
1.1- Sais Ácidos de Metais Tetravalentes.....	1
1.2- Fosfato de Cério (IV).....	2
1.3- Aspectos Gerais sobre Nanocompósitos.....	5
1.4- Polímeros Orgânicos Condutores: Polipirrol.....	6
Capítulo 2- Objetivos	
2.1- Objetivos gerais do trabalho.....	13
2.2- Objetivos específicos do trabalho.....	13
Capítulo 3- Parte Experimental	
3.1- Materiais.....	15
3.2- Obtenção das amostras.....	15
3.2.1- Preparação do fosfato de cério (IV) (CeP).....	15
3.2.2- Preparação dos nanocompósitos fosfato de cério (IV) / polipirrol.....	17
3.2.2.1- A partir de folhas auto-suportadas de CeP.....	17
3.2.2.2- Durante a síntese do fosfato de cério (IV).....	18
3.3- Caracterização físico-química das amostras.....	18
3.3.1- Determinações de fósforo.....	18
3.3.2- Determinações de cério.....	19
3.3.3- Análise elementar (CHN).....	19
3.3.4- Difractometria de raios-X (DRX).....	19
3.3.5- Espectroscopia infravermelho (IV).....	20

3.3.6- Espectroscopia Raman.....	20
3.3.7- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P com rotação em ângulo mágico (^{31}P -MAS- RMN).....	20
3.3.8- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
3.3.9- Medidas de resistência elétrica.....	21

Capítulo 4- Resultados e Discussões

4.1- Variáveis no procedimento de preparação do fosfato de cério (IV).....	23
4.1.1- Efeitos da variação da relação molar P/Ce dos reagentes de partida.....	23
4.1.1.1- Difratomia de raios-X.....	27
4.1.1.2- Espectroscopia infravermelho.....	30
4.1.1.3- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P	32
4.1.1.4- Composição química.....	35
4.1.1.5- Espectroscopia Raman.....	36
4.1.1.6- Microscopia eletrônica de varredura.....	40
4.1.2- Efeitos da variação do tempo e da temperatura.....	42
4.1.2.1- Difratomia de raios-X.....	46
4.1.2.2- Espectroscopia infravermelho.....	50
4.1.2.3- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P	52
4.1.2.4- Composição química.....	54
4.1.2.5- Espectroscopia Raman.....	55
4.1.2.6- Microscopia eletrônica de varredura.....	57
4.2- Transformações provocadas por efeitos mecânicos nos hidrogenofosfatos de cério (IV) fibrosos.....	63
4.2.1- Difratomia de raios-X.....	63
4.2.2- Espectroscopia Raman.....	66
4.2.3- Microscopia eletrônica de varredura.....	68
4.3- Obtenção dos nanocompósitos fosfato de cério (IV) fibroso / polipirrol.....	70
4.3.1- A partir de folhas auto-suportadas de CeP.....	70

4.3.1.1- Difractometria de raios-X.....	72
4.3.1.2- Espectroscopia Raman.....	78
4.3.1.3- Análise elementar.....	85
4.3.1.4- Propriedades de condução dos nanocompósitos.....	86
4.3.1.5- Microscopia eletrônica de varredura.....	87
4.3.1.6- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P	89
4.3.2- Durante a síntese do fosfato de cério (IV).....	90
Capítulo 5- Conclusões	
5.1- Fosfatos de cério (IV).....	96
5.2- Nanocompósitos CeP/PPI.....	97
Capítulo 6- Trabalhos Futuros.....	98
Capítulo 7- Referências Bibliográficas.....	99

Abreviaturas

A = ampere

Å = angström

BC = banda de condução

BV = banda de valência

°C = graus Celsius

CeP = fosfato de cério (IV)

CHN = análise elementar

cm = centímetro

cm⁻¹ = número de onda

d = distância interlamelar

DRX = difratometria de raios-X

e⁻ = elétron

eV = elétron volt

h = hora

IV = espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier

l = litros

MEV = microscopia eletrônica de varredura

mg = miligrama

min = minuto

ml = mililitro

mm = milímetro

nm = nanômetro

µm = micrômetro

ppm = parte por milhão

PPi = polipirrol

R = resistência elétrica

³¹P-MAS-RMN = espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ³¹P com rotação em ângulo mágico

TC = constante de tempo

TiP = hidrogenofosfato de titânio

UV-Vis = região do ultravioleta e visível

V = volt

ZrP = hidrogenofosfato de zircônio

W = watt

δ = deformação angular

ν = estiramento

σ = condutividade

ρ = resistividade

Ω = ohm

Lista de Figuras

- Figura 1.1-** Representação da estrutura lamelar proposta para o $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}$3
- Figura 1.2-** Principais etapas do mecanismo de polimerização do polipirrol.....7
- Figura 1.3-** Representação esquemática da estrutura de bandas do polipirrol.....10
- Figura 1.4-** Estruturas de ressonância possíveis para o polipirrol: aromática e quinoidal.....11
- Figura 1.5-** Estruturas do polipirrol dopado.....11
- Figura 3.1-** Esquema do dispositivo usado para as medidas de resistência elétrica.....22
- Figura 4.1-** Fotografias das folhas auto-suportadas de CeP preparadas.....26
- Figura 4.2-** Difractogramas de raios-X obtidos a partir do pó das amostras indicadas.....28
- Figura 4.3-** Ilustração da orientação das lamelas em relação aos eixos a, b e c.....29
- Figura 4.4-** Espectros infravermelho obtidos em dispersão de Fluorolube, para as amostras indicadas.....31
- Figura 4.5-** Espectros de RMN- ^{31}P obtidos para as amostras indicadas.....34
- Figura 4.6-** Espectros Raman obtidos a partir do pó das amostras indicadas.....38

Figura 4.7- Micrografias eletrônicas de varredura das amostras indicadas.....	41
Figura 4.8- Fotografias representativas das folhas auto-suportadas de CeP preparadas.....	45
Figura 4.9- Difratomogramas de raios-X obtidos a partir das amostras indicadas. (A) Amostras preparadas nas temperaturas de 27, 70, 90 e 100 °C, por 4 horas. (B) Amostras preparadas nas temperaturas de 70 e 90 °C, por 8 horas. (C) Amostras preparadas nas temperaturas de 27, 70, 90 e 100 °C, por 20 horas.....	48
Figura 4.10- Difratomogramas de raios-X obtidos a partir das amostras indicadas. (A) Amostras preparadas a 27 °C, nos tempos de 4 e 20 horas. (B) Amostras preparadas a 70 °C, nos tempos de 4, 8 e 20 horas. (C) Amostras preparadas a 90 °C, nos tempos de ½, 4, 8 e 20 horas. (D) Amostras preparadas a 100 °C, nos tempos de 4 e 20 horas.....	49
Figura 4.11- Espectros infravermelho obtidos a partir de dispersões em Fluorolube para as amostras indicadas.....	51
Figura 4.12- Espectros de RMN- ³¹ P obtidos para as amostras indicadas.....	53
Figura 4.13- Espectros Raman obtidos a partir das folhas auto-suportadas das amostras indicadas.....	56
Figura 4.14- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.....	58
Figura 4.15- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.....	59

Figura 4.16- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.....	59
Figura 4.17- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.....	60
Figura 4.18- Histogramas com a distribuição das espessuras das fibras das folhas auto-suportadas das amostras indicadas.....	62
Figura 4.19- Difractogramas de raios-X obtidos a partir das amostras de CeP nas condições indicadas.....	64
Figura 4.20- Espectros Raman obtidos a partir das amostras de CeP trituradas.....	67
Figura 4.21- Espectros Raman obtidos a partir das amostras de CeP nas condições indicadas.....	68
Figura 4.22- Micrografia eletrônica de varredura obtida a partir do pó das amostras indicadas.....	69
Figura 4.23- Difractogramas de raios-X obtidos a partir dos nanocompósitos e das folhas auto-suportadas das amostras indicadas.....	73
Figura 4.24- Ilustração esquemática da perda da organização do empilhamento das lamelas pela entrada de um solvente no interior do espaço interlamelar.....	74
Figura 4.25- Difractogramas de raios-X obtidos a partir dos nanocompósitos das amostras indicadas.....	75

- Figura 4.26-** Possíveis reações de conversão do $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ em CePO_476
- Figura 4.27-** Espectros Raman obtidos a partir das amostras indicadas.....79
- Figura 4.28-** Espectros Raman obtidos a partir das amostras indicadas.....80
- Figura 4.29-** Espectros Raman obtidos a partir da região predominante, de coloração amarela, das amostras indicadas.....83
- Figura 4.30-** Espectros Raman obtidos a partir de regiões de coloração marrom presentes nas amostras indicadas.....84
- Figura 4.31-** Micrografias eletrônicas de varredura (20000 x) de diferentes regiões da amostra CeP/PPi-3.....88
- Figura 4.32-** Micrografias eletrônicas de varredura, das amostras indicadas.....88
- Figura 4.33-** Espectro de RMN- ^{31}P obtido para o nanocompósito CeP/PPi-p....89
- Figura 4.34-** Difratoograma de raios-X obtido a partir do pó da amostra indicada.....91
- Figura 4.35-** Espectros Raman obtidos para a amostra CeP/PPi-x.....92
- Figura 4.36-** Micrografia eletrônica de varredura da amostra indicada.....94
- Figura 4.37-** Espectro de RMN- ^{31}P obtido para o nanocompósito CeP/PPi-x....95

Resumo

Neste trabalho foram preparados fosfatos ácidos de cério (IV) (CeP) e estudados os efeitos de variáveis de síntese, tais como diferentes relações molares PO_4/Ce dos reagentes de partida, temperatura e tempo de reação, sobre as propriedades estruturais e morfológicas. As técnicas de difração de raios-X, espectroscopias infravermelho, Raman e de ressonância magnética nuclear de ^{31}P foram utilizadas no acompanhamento dos aspectos estruturais, enquanto a microscopia eletrônica de varredura permitiu a observação da morfologia das amostras. Os CeP obtidos apresentaram evolução no ordenamento estrutural à curta, média e longa distâncias com as variações experimentais empregadas, assim como formaram folhas auto-suportadas quando dotados de morfologia fibrosa. Tais técnicas permitiram, ainda, sugerir o mecanismo de cristalização e crescimento deste material baseado no “ripening” de Ostwald e averiguar os efeitos provocados por trituração sobre as folhas auto-suportadas dos hidrogenofosfatos de cério (IV) fibrosos preparados.

O fosfato ácido de cério (IV) fibroso então preparado foi utilizado como matriz inorgânica na obtenção de nanocompósitos organo-inorgânicos através da sua combinação com um polímero orgânico condutor, o polipirrol. Este foi sintetizado via oxidação química *in situ* do monômero de pirrol, a qual foi promovida pelos íons Ce^{4+} existentes na matriz inorgânica. Estudou-se o efeito de variações na concentração da solução de pirrol sobre o processo de obtenção dos nanocompósitos, assim como a influência da matriz inorgânica sobre as características morfológica e estrutural do polipirrol, além de suas propriedades físico-químicas.

Abstract

Acid cerium (IV) phosphates (CeP) were prepared and the influence of synthetical conditions, such as reagents PO_4/Ce molar ratios, temperature and reaction time, on the structural and morphological properties were studied. Several techniques like X-ray diffraction, infrared, Raman and ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopies were used to follow the structural changes. The morphological characterization was done by using scanning electronic microscopy.

The produced CeP shown evolutions on the organization at the short, medium and long distances with the employed experimental conditions, leading to the formation of self-supported sheets when the material has fibrous morphology. The characterization techniques also supplied data to both suggest the crystallization and growing mechanisms based on the Ostwald's ripening and study the effects caused by grinding the samples.

The fibrous cerium (IV) phosphate was used as an inorganic matrix for the synthesis of a nanocomposite by combining it with a conductor polymer, the polypyrrol. This nanocomposite was prepared via in situ chemical oxidation of the pyrrol promoted by the Ce^{4+} ions present in the inorganic matrix. The effects of the concentration of the pyrrol solution was studied, as well as the influence of the matrix on the morphological and structural characteristics of the polypyrrol and its physical-chemistry properties.

Capítulo 1

Introdução

1.1- Sais Ácidos de Metais Tetravalentes

Os sais ácidos de metais tetravalentes foram inicialmente obtidos como materiais amorfos.^[1] Apesar de serem conhecidos há muito tempo, somente a partir de 1956 passaram a ser extensivamente estudados. Em 1964, o trabalho desenvolvido por Clearfield e Stynes mostrou ser possível preparar tais compostos também na forma cristalina, uma vez que obtiveram o fosfato de zircônio cristalino.^[2]

Os compostos pertencentes a esta classe apresentam um retículo cristalino constituído pela concatenação de octaedros $M^{IV}O_6$ e tetraedros XO_4 , os quais são arranjados de modo a formarem estruturas tridimensionais ou bidimensionais, sendo a fórmula geral $M^{IV}(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$ – onde $M^{IV} = Zr, Ti, Ce, Th, Sn, etc.$ e $X = P$ ou As .^[3]

Nos últimos 30 anos, os fosfatos de metais tetravalentes têm despertado grande interesse, principalmente no que se refere aos seus sais ácidos. Tal interesse é devido às propriedades que apresentam, as quais permitem a aplicação destes em diversos campos. Dentre estas propriedades, a capacidade de troca iônica é a mais explorada, conjuntamente com a alta estabilidade em soluções fortemente ácidas e/ou oxidantes, a elevada resistência à temperatura e à radiação.^[4] Como consequência, estes materiais podem ser empregados na substituição de resinas de trocas iônica comercialmente disponíveis, as quais sofrem degradação sob condições drásticas de uso.^[4] Outros exemplos que podem ser citados quanto à aplicação são: o armazenamento de rejeitos radioativos,^[5-7] a descontaminação de água empregada no resfriamento de reatores nucleares,^[8] o processo de desmineralização de águas salinas realizado em temperaturas elevadas,^[9] a catálise de determinadas reações, tais como, a conversão de butano em ácido maléico e monóxido de carbono em dióxido de carbono,^[10] entre outros.

Neste trabalho, o sistema químico de interesse a ser estudado, pertencente a esta classe de compostos, é o fosfato ácido de cério (IV).

1.2- Fosfato de Cério (IV)

Dentre os sais ácidos de metais tetravalentes temos o fosfato ácido de cério (IV) (CeP). Os estudos envolvendo este sistema iniciaram-se na década de cinquenta^[11] e têm abordado vários tópicos: (i) rotas de síntese^[11-20], (ii) propriedades, sobretudo aquelas relacionadas à troca iônica^[5-7,15,16,20-26], (iii) comportamento térmico^[5-7,16-21,23,24,27], (iv) estabilidade química^[5-7,15,16,20-22,25,28], (v) aspectos estruturais^[18,21,23,24,], (vi) adsorção de moléculas neutras^[29-31] e (vii) condutividade^[32,33].

Na literatura são descritos diversos tipos de fosfatos ácidos de cério (IV), os quais apresentam características estruturais e morfológicas diferenciadas. Tais características variam conforme as condições experimentais empregadas em sua preparação: relação molar PO_4/Ce dos reagentes de partida, tempo e temperatura reacional, ordem de adição dos reagentes, natureza dos reagentes precursores utilizados, etc.^[11-20]

Inicialmente, foram obtidos fosfatos ácidos de cério (IV) não cristalinos por Vissers^[11], Alley^[12] e Rocco *et al.*^[13], os quais possuíam interessantes propriedades de troca iônica. Em seguida, König *et al.*^[14] e Alberti *et al.*^[15,16] obtiveram CeP com diferentes cristalinidades e morfologias, sendo observadas tanto a formação de microcristalitos quanto a formação de um material com morfologia fibrosa.^[16]

Os hidrogenofosfatos de cério (IV) obtidos com morfologia microcristalina mostram diferenças, entre si, quanto à estequiometria, à estrutura, à cristalinidade e às propriedades. As relações molares PO_4/Ce para estes compostos variam entre 1 e 2, enquanto a quantidade de moléculas de água encontra-se na faixa de 0,33 a 2. Na maioria destes materiais é evidenciada uma estrutura bidimensional, onde os átomos de cério constituem as lamelas sendo unidos pelos grupamentos hidrogenofosfatos.^[16-18,20,23-25,27] A Figura 1.1 ilustra a estrutura lamelar proposta para um destes fosfatos, de fórmula mínima igual a $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}$, cuja morfologia é microcristalina.^[23]

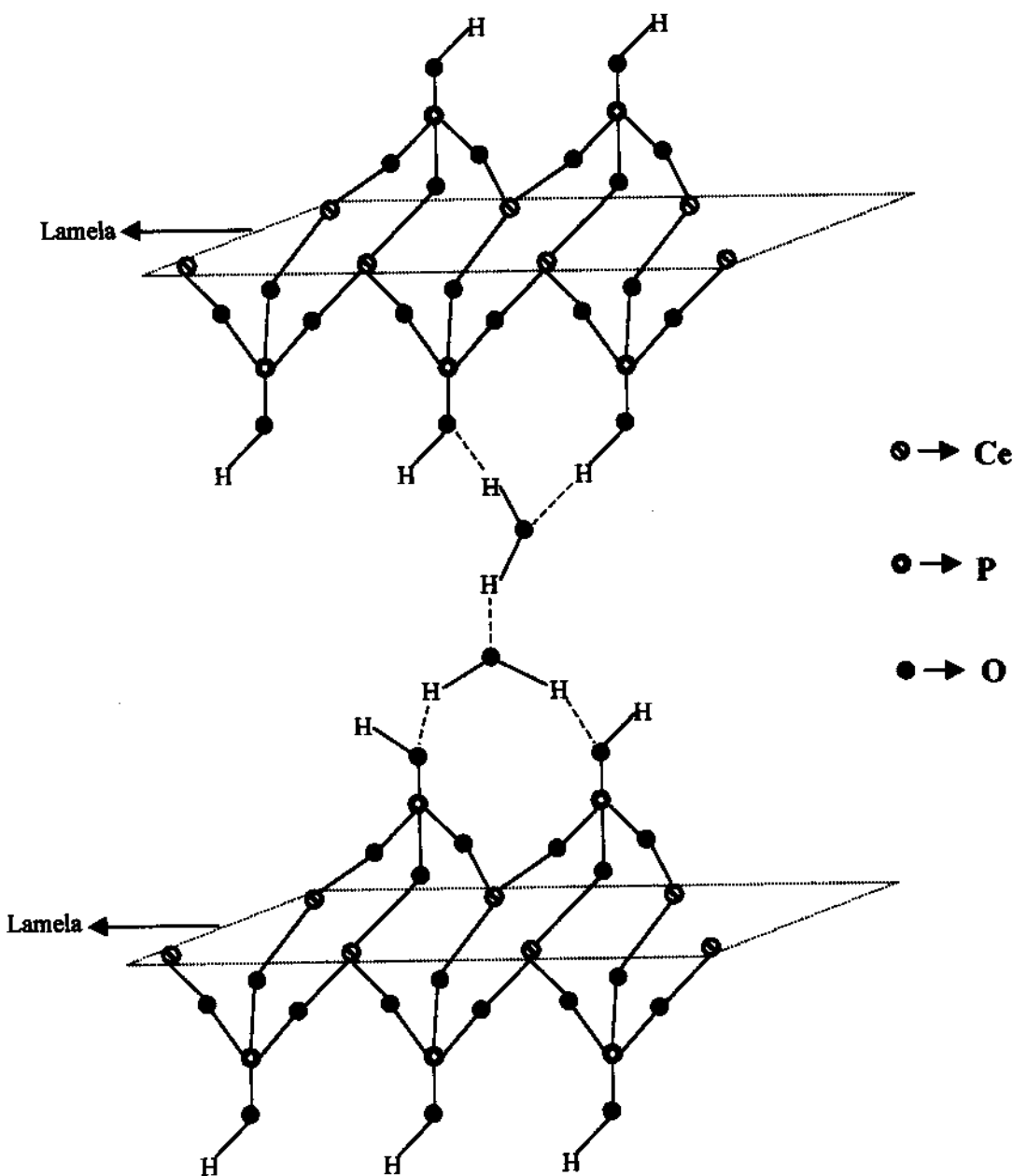


Figura 1.1- Representação da estrutura lamelar proposta para o $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}$.^[23]

Quanto aos hidrogenofosfatos de cério (IV), obtidos com morfologia fibrosa, também são observadas diferenças estequiométricas e estruturais, assim como na cristalinidade e nas propriedades apresentadas. As relações molares PO_4/Ce estão na faixa de 1,70 a 2,00, enquanto a quantidade de moléculas de água varia entre 0 e 3.^[15,16,18,22,28,32,33] Para o CeP fibroso, cuja relação molar PO_4/Ce aproxima-se de 2, Alberti *et al.*^[16] propuseram duas fórmulas mínimas: $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Graças ao uso da espectroscopia de

ressonância magnética nuclear de ^{31}P com rotação no ângulo mágico, supõe-se que a segunda fórmula descrita corresponda, com maior veracidade, a situação real do composto.^[6] No que diz respeito à sua estrutura, ela ainda não foi determinada, uma vez que não foram obtidos monocristais de tamanho e qualidade adequados para estudos de determinação através da técnica de difração de raios-X.^[6,21] Entretanto, foi possível constatar que trata-se de um material lamelar, principalmente devido às reações de intercalação de moléculas neutras. As reações de intercalação levaram ao deslocamento do pico de difração apresentado por este composto entre 5 e 10 graus em 2θ , característico de substâncias lamelares, para valores inferiores, caracterizando assim um aumento da distância interlamelar do CeP fibroso após a reação.^[5,6,31]

Os estudos realizados com este sistema também mostraram que o fosfato ácido de cério (IV), com morfologia fibrosa, possuía outra característica muito interessante: a capacidade de formar folhas auto-suportadas flexíveis, semelhantes ao papel de celulose.^[15,16] Materiais inorgânicos fibrosos que apresentam hidrogênios ácidos na sua estrutura, capazes de realizar reações de troca iônica, são muito interessantes uma vez que podem formar papéis inorgânicos trocadores iônicos, os quais podem ser empregados como suporte na cromatografia de separação de cátions como K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , Fe^{2+} , Pb^{2+} , etc., ou na preparação de membranas inorgânicas, sem a utilização de *binders*.^[15,16,21,22,28] Devido à presença dos íons Ce^{4+} , reações de oxi-redução também podem ser observadas quando o material é submetido a um meio contendo agentes redutores ou a reações de troca iônica com íons altamente redutores. Este comportamento já foi observado para reações com os íons Mn^{2+} , Fe^{2+} e Cr^{3+} , sendo a reação de oxi-redução irreversível onde os íons Ce^{4+} são transformados em Ce^{3+} .^[21,22]

Neste trabalho, serão exploradas tanto a capacidade de formação de folhas auto-suportadas apresentada pelo CeP fibroso quanto a característica oxidante dos íons Ce^{4+} . A referida matriz inorgânica será empregada na obtenção de nanocompósitos organo-inorgânicos através de sua combinação com um

polímero orgânico condutor, o polipirrol, via processo químico oxidativo *in situ* do monômero.

1.3- Aspectos Gerais Sobre Nanocompósitos

A busca por materiais que apresentam novas propriedades, sejam elas ópticas, eletrônicas, mecânicas, etc., sempre despertou muito interesse. Neste sentido surgiram os denominados compósitos. Tais sistemas constituem uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias combinam-se e passam a exibir propriedades únicas, as quais não são possíveis de serem obtidas a partir dos seus componentes individuais.^[34-38] Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, o material é denominado nanocompósito.^[34-37] Os nanocompósitos podem ser formados por fases orgânicas, inorgânicas, ou pela combinação de fases orgânica e inorgânica.

Recentemente, tem sido de grande interesse a obtenção de nanocompósitos organo-inorgânicos, o que pode ser observado pelo elevado número de publicações relacionadas a este assunto.^[34-54] Tal interesse não se relaciona somente à possibilidade de produzir materiais com propriedades que se diferem daquelas apresentadas pelos seus constituintes individuais, mas também, por tornar possível controlar estruturas em nível nanométrico, uma vez que nanopartículas podem apresentar propriedades não usuais devido ao chamado efeito de confinamento quântico.^[34,47]

Nestes nanocompósitos organo-inorgânicos, os componentes inorgânicos podem ser sistemas tridimensionais como zeólitas, bidimensionais como argilas e compostos lamelares, óxidos metálicos bi e tridimensionais, além de materiais unidimensionais como cadeias de $(Mo_3Se_3)_n$. Quanto aos constituintes orgânicos, podem ser polímeros, saturados ou conjugados, como por exemplo: polianilina, polipirrol, poli(metacrilato de metila), poliestireno, entre outros.^[34-54]

Em alguns casos estes nanocompósitos são obtidos através da incorporação de polímeros no interior de espaços interlamelares, canais ou outras cavidades, presentes na estrutura da matriz inorgânica hospedeira. Outra maneira de preparar estes materiais é através da adsorção de moléculas “convidadas” (monômeros) pela matriz hospedeira, seguida da polimerização *in situ*. Em ambos os casos, são observados nanocompósitos organo-inorgânicos cujos polímeros encontram-se intercalados ou “aprisionados” no interior de cavidades existentes na matriz inorgânica. Os polímeros orgânicos constituintes de nanocompósitos também podem ser encontrados recobrando a superfície de partículas, tais como: WO_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , CuO , NiO , látex, carbono preto, fibras de vidros, filmes finos de óxidos metálicos, etc.^[34-54]

Atualmente, nosso Laboratório vem estudando a obtenção de nanocompósitos preparados a partir da polimerização química *in situ* de polímeros orgânicos condutores, como o polipirrol e a polianilina, no interior de vidros porosos,^[47,48] nas cavidades de vitrocerâmicas porosas,^[52] nos espaços interlamelares de fosfonato de estanho (IV),^[43] recobrando filmes finos de CeO_2 e CuO , entre outros. Neste último caso tem-se a formação das chamadas heteroestruturas planares.^[50,51]

1.4- Polímeros orgânicos condutores: polipirrol

Nos últimos anos, os polímeros orgânicos condutores têm sido extensivamente estudados devido às suas potenciais aplicações em baterias, eletrodos, compósitos condutores, sensores, dispositivos eletrônicos, etc.^[38,39,41,46,48,55-57]

Dentre os polímeros orgânicos condutores derivados de heterocíclicos, o polipirrol tem sido um dos mais estudados devido à sua estabilidade ao ar por longos períodos de tempo.^[41,55-57] Tal polímero é obtido através da oxidação do monômero de pirrol, a qual pode ser realizada por via química, utilizando-se agentes oxidantes como FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, ou por via

eletroquímica.^[34,38-41,44-57] Diferentes estudos têm mostrado que a polimerização do monômero de pirrol ocorre através da interação de duas espécies radicais carregadas positivamente.^[55,56] As principais etapas do mecanismo proposto para esta reação são apresentadas na Figura 1.2.^[56]

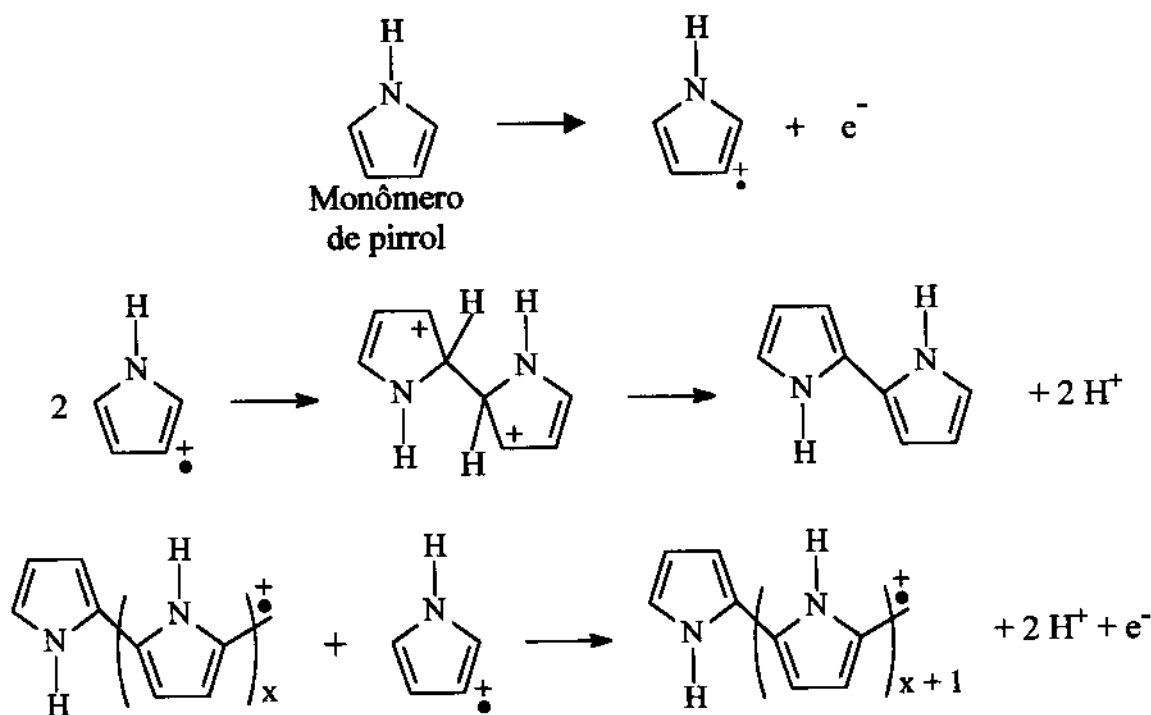


Figura 1.2- Principais etapas do mecanismo de polimerização do polipirrol.

A preparação deste polímero é conhecida desde 1888, enquanto que a polimerização eletroquímica, desde 1957.^[56] Quanto às suas propriedades condutoras, as mesmas somente foram descobertas em 1968, por Dall'Olio *et al.*^[58]

O polipirrol apresenta um sistema de ligações π conjugadas, ou seja, ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia polimérica.^[47] Todavia, para a observação de uma condutividade considerável também é necessária uma variação parcial de cargas, ou seja, é necessária uma oxidação parcial da cadeia do polímero, processo este que torna a cadeia polimérica carregada positivamente.^[47,59] Outra característica interessante do polipirrol é o fato deste poder ser sintetizado já na sua forma oxidada, desde que existam espécies que

atuem como contra-ânions no meio reacional.^[47,60] Isto ocorre porque o potencial de oxidação do polipirrol é menor que o potencial de oxidação do seu monômero.^[47,61]

Quando na sua forma oxidada, portando condutora, o polímero apresenta-se preto, e com uma coloração esverdeada quando na sua forma neutra ou reduzida (não condutora).^[41,62]

O processo no qual ocorre a oxi-redução do sistema de elétrons π da cadeia polimérica, levando o polímero neutro à sua forma condutora, denomina-se dopagem.^[47,57,60,63] Assim, tem-se um polímero carregado cuja neutralidade de cargas é obtida pela presença de contra-íons que, neste caso, são denominados dopantes. Neste processo, devido à maleabilidade do retículo dos sistemas orgânicos, a introdução de cargas nas cadeias poliméricas induz a um rearranjo eletrônico e estrutural.^[64] Por conseguinte, observa-se uma alteração na geometria da molécula: a geometria de equilíbrio no estado ionizado é diferente da geometria observada no estado fundamental.^[63]

Nos polímeros, assim como nos cristais, a interação das unidades constituintes entre si, leva à formação de bandas eletrônicas, sendo a banda de valência (BV) constituída pelos níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia, enquanto os níveis eletrônicos não ocupados, de mais baixa energia, formam a banda de condução (BC).^[63] Nos polímeros que apresentam ligações duplas conjugadas tem-se que a BV é constituída pelos orbitais moleculares π ligantes, enquanto a BC é consequência do agrupamento dos orbitais moleculares π antiligantes.^[57,63] Estas bandas, de valência e condução, encontram-se separadas por uma região denominada banda proibida (ou *band gap*) sendo que a largura desta determina as propriedades eletrônicas intrínsecas dos materiais, os quais podem apresentar-se como isolantes, semi-condutores ou condutores.^[47]

Quanto à condutividade em polímeros orgânicos, esta não pode ser totalmente explicada pela teoria de bandas convencional, uma vez que estes possuem a banda de valência (BV) completamente preenchida por elétrons e a banda de condução (BC) vazia, além de apresentarem *band gap* cujos valores

encontram-se na faixa de materiais isolantes, isto é, superiores a 1,5 eV.^[60,63] Neste caso, tem-se que o mecanismo de condução se dá via ocorrência de pôlarons e bipôlarons nas cadeias do polímero oxidado, os quais são móveis, podendo “caminhar” pela cadeia polimérica através de rearranjos de ligações duplas e simples.^[60,63]

Quando um elétron é removido da banda de valência de um polímero condutor, tem-se a criação de uma vacância na BV e a formação de uma carga positiva. Contudo, o cátion radical formado não se desloca por toda a cadeia polimérica, como é esperado pela teoria de bandas convencional. Ao contrário: somente um deslocamento parcial sobre algumas unidades monoméricas é observado, juntamente com uma distorção local do retículo. Tal situação deve-se ao fato de que, nas cadeias de polímeros orgânicos com sistemas π conjugados, a localização parcial deste cátion radical presente sobre a cadeia polimérica, associada a uma distorção local do retículo, é energeticamente favorecida. Este processo leva à formação de estados eletrônicos no interior do *band gap*, um abaixo da BC e outro acima da BV, ocupado por um elétron. A este íon radical, associado a uma distorção do retículo e à presença de estados eletrônicos no interior do *band gap* (estados polarônicos) denomina-se pôlaron.^[47,63,64]

Quando um segundo elétron é removido do polímero oxidado já contendo um pôlaron, duas situações podem ser observadas: a formação de um segundo pôlaron, caso este elétron seja retirado de um outro segmento do polímero, ou a formação de um bipôlaron, o qual consiste da retirada do elétron presente no primeiro nível polarônico, de modo a formar um dicátion. Este dicátion encontra-se associado a uma forte distorção local do retículo, e suas cargas não são independentes, mas atuam como um par.^[47,63,64]

Para o polipirrol a formação do bipôlaron é termodinamicamente favorecida, indicando que a energia ganha pela interação com o retículo é maior que a repulsão coulômbica entre as duas cargas de mesmo sinal confinadas na mesma região do espaço. Comparando-se a energia de formação de um bipôlaron com a energia necessária para a criação de dois pôlarons verifica-se que as

energias de distorção do retículo, para ambos os processos, são aproximadamente iguais. Entretanto, a diminuição da energia de ionização do polímero é muito mais significativa no caso da formação de bipôlarons, além da relaxação do retículo ao redor de duas cargas ser maior, quando comparada a uma única carga. Desta forma, a criação de um bipolaron é termodinamicamente favorecida em relação à formação de dois pôlarons.^[63,65]

De acordo com a concentração de dopantes nos polímeros orgânicos condutores, isto é, conforme o grau de oxidação, estes podem apresentar pôlarons, bipôlarons ou ambas as entidades. Inicialmente, são formados pôlarons que, com o aumento na concentração de dopantes, são convertidos a bipôlarons.^[63,64] No caso de um elevado grau de dopagem ocorre a formação de um grande número de bipôlarons, fazendo com que haja uma sobreposição dos seus níveis, levando à formação de bandas estreitas no interior do *band gap*.^[63-66]

A Figura 1.3 apresenta a evolução da estrutura de bandas para o polipirrol, conforme o grau de dopagem.

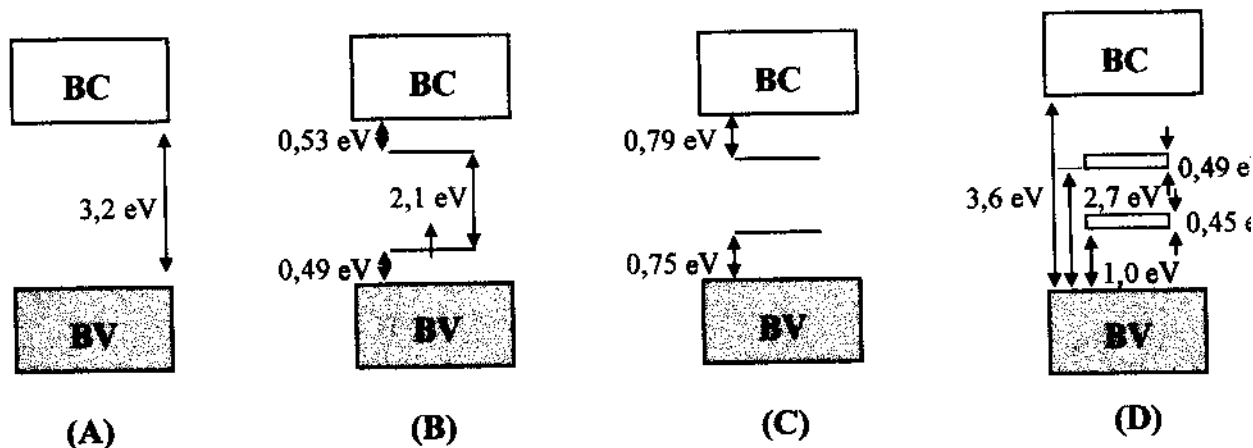


Figura 1.3- Representação esquemática da estrutura de bandas do polipirrol: (A) Não dopado (forma reduzida ou neutra); (B) Baixo grau de dopagem, com formação de um pôlaron; (C) Grau de dopagem moderado, com formação de um bipolaron e (D) Alto grau de dopagem, com formação de bandas bipolarônicas.

Quando na forma reduzida (não condutora), o polipirrol apresenta uma estrutura eletrônica aromática. Como descrito anteriormente, com a oxidação da cadeia polimérica observa-se uma deformação do retículo. No polipirrol, os

pôlarons e bipôlarons deslocalizam-se sobre quatro unidades pirrôlicas, de modo que estas sofram uma distorção adotando uma estrutura eletrônica quinoidal. Na Figura 1.4 são apresentadas as duas estruturas de ressonância possíveis para o polipirrol, enquanto a Figura 1.5 ilustra os pôlarons e bipôlarons formados nas cadeias do polímero.

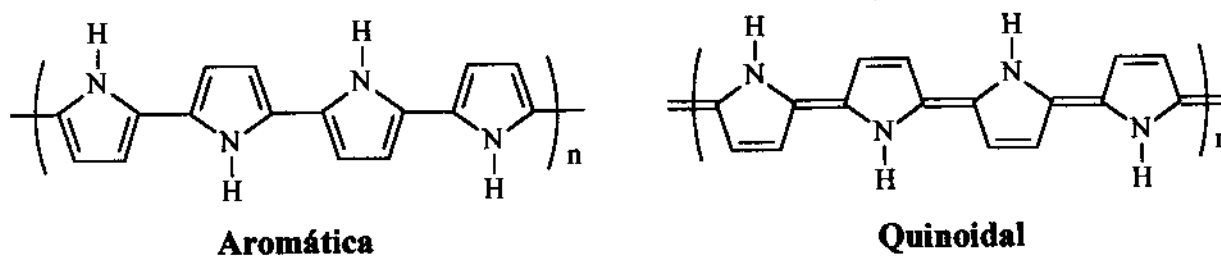


Figura 1.4- Estruturas de ressonância possíveis para o polipirrol: aromática e quinoidal.

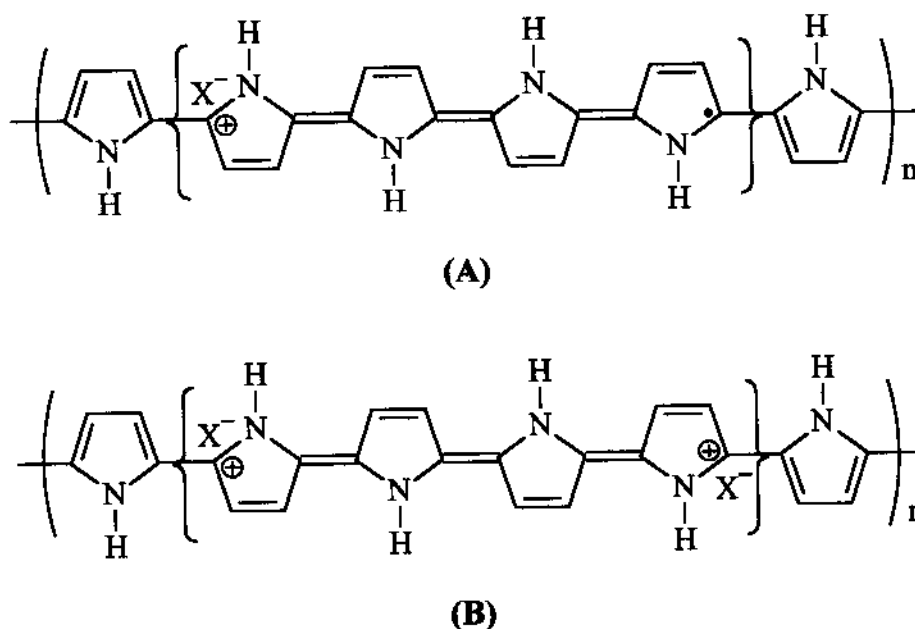


Figura 1.5- Estruturas do polipirrol dopado: (A) Baixo grau de dopagem, com formação de um pôlaron e (B) Alto grau de dopagem, com formação de um bipôlaron.^[47,55,56,64]

O polipirrol sintetizado por via química tem sido obtido na forma de pó, “pobre” em maleabilidade, intratável e improcessável.^[40,41,57] Tal problema tem sido em parte contornado fazendo-se a síntese a partir de derivados β -substituídos ou preparando-se dispersões coloidais estericamente estabilizadas de partículas do polímero.^[40,41,53] Tais dispersões do polímero podem ser preparadas adicionando-se, à solução de pirrol contendo o agente iniciador da polimerização, estabilizantes estéricos como, por exemplo, metil celulose, poli(óxido de etileno), polivinilpirrolidona, entre outros.^[40] Um exemplo é a obtenção de filmes finos condutores de polipirrol, os quais podem ser facilmente preparados a partir destas dispersões, mostrando uma melhora significativa ao nível de processamento.^[40] Outros procedimentos têm sido empregados para melhorar as propriedades físicas dos polímeros condutores. Por exemplo, a sua intercalação no espaço interlamelar de materiais inorgânicos, o que tem levado a um aumento da estabilidade térmica dos polímeros,^[35] enquanto que, o recobrimento de partículas de látex, SiO_2 , etc., por filmes poliméricos tem como objetivo a melhora de suas propriedades mecânicas.^[67,68]

A literatura apresenta, ainda, como já mencionado, a obtenção de compósitos preparados a partir do recobrimento de partículas de óxidos metálicos por filmes de polipirrol. Neste caso, o pirrol é oxidado quimicamente e o agente oxidante utilizado é o próprio metal constituinte do óxido. Alguns exemplos são CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CeO_2 , entre outros.^[41,42] Desta forma, observou-se a capacidade dos íons Ce (IV) oxidarem os monômeros de pirrol, polimerizando-os, sem o auxílio de um agente oxidante adicional.

Capítulo 2

Objetivos

2.1- Objetivos gerais do trabalho

Os objetivos gerais desta Dissertação de Mestrado baseiam-se em uma proposta abrangente do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), que nos últimos 15 anos vêm realizando estudos de materiais hospedeiros – tais como: óxidos e fosfatos lamelares, vidros e cerâmicas porosas, etc. – contendo nanopartículas semicondutoras e polímeros orgânicos condutores, visando a obtenção de materiais com novas propriedades para a aplicação em eletrônica, fotônica e separação.

O presente trabalho também faz parte das novas perspectivas do Laboratório, que vem se consolidando nos últimos anos, relacionadas ao estudo de sólidos monolíticos e sólidos porosos, os quais apresentam propriedades de desempenho favorecidas em relação aos materiais policristalinos.

2.2- Objetivos específicos do trabalho

Inicialmente, os objetivos específicos deste trabalho foram preparar o fosfato de cério (IV) fibroso (CeP) e estudar os efeitos das variáveis de síntese, tais como: diferentes relações molares Ce/PO₄ nos reagentes de partida, temperatura e tempo de reação, sobre as propriedades estruturais e morfológicas deste material.

A etapa seguinte visou empregar o CeP como matriz inorgânica na obtenção de nanocompósitos com um polímero orgânico condutor, o polipirrol. Tal polímero seria preparado via oxidação química *in situ* do monômero de pirrol.

Objetivou-se, também, estudar a preparação dos nanocompósitos fosfato de cério (IV) fibroso / polipirrol, avaliando-se: i) a capacidade dos íons Ce (IV), presentes na matriz inorgânica, oxidarem os monômeros de pirrol a polipirrol levando ao recobrimento das fibras do fosfato de cério (IV) e ii) o efeito de

variações na concentração da solução de pirrol sobre o processo de obtenção dos nanocompósitos.

Avaliou-se que seria interessante caracterizar a influência do fosfato de cério (IV) fibroso sobre as características morfológica e estrutural do polipirrol, bem como suas propriedades físico-químicas.

Para isto, procurou-se tirar partido da complementaridade de diferentes técnicas de caracterização de materiais, tais como: difratometria de raios-X, espectroscopias infravermelho, Raman, e de ressonância magnética nuclear de ^{31}P com rotação em ângulo mágico, microscopia eletrônica de varredura, medidas de condutividade, entre outras.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1- Materiais

- Nitrato de cério (IV) amoniacal P.A.- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ - Riedel
- Ácido fosfórico (85%) P.A.- H_3PO_4 - Merck
- Acetona P.A.- Synth
- Fosfato de potássio diácido P.A.- KH_2PO_4 - Cinética Química Ltda
- Ácido oxálico P.A.- Eastman
- Ácido Sulfúrico (95-97 %) P.A.- Merck
- Molibdato de amônio P.A.- $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- Sulfato de cério (IV) P.A.- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - Carlo Erba
- Pirrol P.A. (98%) P.A.- Aldrich
- Etanol P.A.- Merck

3.2- Obtenção das amostras

3.2.1- Preparação do fosfato de cério (IV) (CeP)

As preparações do fosfato de cério (IV) (CeP) foram feitas segundo Alberti et al.^[15,16] Na Tabela 3.1 encontra-se a identificação das amostras, as concentrações das soluções preparadas e as condições de tempo e temperatura empregadas.

Em um balão de fundo redondo colocou-se 350 ml de uma solução de H_3PO_4 . Quando esta solução de ácido fosfórico atingiu a temperatura reacional desejada adicionou-se, lentamente e sob agitação, 350 ml de uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Em seguida, manteve-se o sistema sob agitação por tempos e temperaturas pré-determinados, apresentados na Tabela 3.1.

Terminado o tempo de reação, isolou-se o sólido final por centrifugação e lavou-se com água destilada. Este procedimento foi repetido até que a análise de íons nitrato na água de lavagem fosse negativa. Depois de lavado, o sólido foi dividido em porções, as quais foram redispersas em 200 ml de água destilada e

espalhadas sobre um papel de filtro contido num funil de Büchner. Após a eliminação da água por sucção, o material aderido ao papel de filtro foi seco ao ar.

Tabela 3.1- Condições experimentais de preparação das amostras

Amostras	Concentração da solução de íons Ce (IV) (mol.l ⁻¹)	Concentração da solução de H ₃ PO ₄ (mol.l ⁻¹)	Relação molar P/Ce nos reagentes	Temperatura de reação (±3°C)	Tempo de reação (h)
CeP-1	0,075	0,075	1,0	90	4
CeP-3	0,075	0,225	3,0	90	4
CeP-10	0,075	0,75	10,0	90	4
CeP-20	0,075	1,5	20,0	90	4
CeP-70	0,05	3,5	70,0	90	4
CeP-120	0,05	6	120,0	90	4
CeP-295	0,02	6	295,1	90	4
CeP-473	0,012	6	473,7	90	4
CeP-27/4	0,05	6	120,0	27	4
CeP-27/20	0,05	6	120,0	27	20
CeP-70/4	0,05	6	120,0	70	4
CeP-70/8	0,05	6	120,0	70	8
CeP-70/20	0,05	6	120,0	70	20
CeP-90/0,5	0,05	6	120,0	90	0,5
CeP-90/4	0,05	6	120,0	90	4
CeP-90/8	0,05	6	120,0	90	8
CeP-90/20	0,05	6	120,0	90	20
CeP-100/4	0,05	6	120,0	100	4
CeP-100/20	0,05	6	120,0	100	20

Após a secagem, determinadas amostras apresentaram a formação de uma folha auto-suportada que pôde ser destacada da superfície do papel de filtro (sem

perder o seu formato original), com aproximadamente 0,5 mm de espessura. Outras amostras apresentaram-se na forma de pó.

3.2.2- Preparação dos nanocompósitos fosfato de cério (IV) / polipirrol (CeP/PPi)

3.2.2.1- A partir de folhas auto-suportadas de CeP

Foram utilizadas folhas auto-suportadas obtidas de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1, recortadas na forma de quadrados com 4 cm² e 0,05 cm de espessura. A espessura das folhas auto-suportadas foi medida com o auxílio de paquímetro.

Tais folhas foram imersas em pirrol puro, recém destilado, bem como em soluções etanólicas com diferentes concentrações de pirrol,^[41,42] por um período de 10 minutos, à temperatura ambiente (27 ±3 °C). Em seguida, as folhas impregnadas foram secas sob pressão reduzida por 6 horas (1x10⁻³ mm de Hg).

Na Tabela 3.2 encontra-se a identificação das amostras preparadas e as concentrações das soluções etanólicas de pirrol utilizadas na obtenção dos nanocompósitos.

Tabela 3.2- Condições experimentais de preparação dos nanocompósitos

Amostras	Concentração da solução de pirrol em etanol (mol.Γ⁻¹)
CeP/PPi-p	pirrol puro
CeP/PPi-1	1x10 ⁻¹
CeP/PPi-2	1x10 ⁻²
CeP/PPi-3	1x10 ⁻³
CeP/PPi-4	1x10 ⁻⁴

3.2.2.2- Durante a síntese do fosfato de cério (IV)

Em um balão de fundo redondo colocou-se 350 ml de uma solução de H_3PO_4 6 mol.l⁻¹. Quando esta solução de ácido fosfórico atingiu a temperatura de 90 ± 3 °C adicionou-se, lentamente e sob agitação, 350 ml de uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 0,05 mol.l⁻¹. Terminada a adição da solução do nitrato de cério (IV) amoniacal gotejou-se 100 ml de uma solução de pirrol 0,075 mol.l⁻¹, 65% água / 35% etanol. Em seguida, manteve-se o sistema sob agitação por 4 horas a 90 ± 3 °C.

Terminado o tempo de reação, isolou-se o sólido final por centrifugação e lavou-se com água destilada. Depois de lavado, o sólido foi dividido em porções, as quais foram redispersas em 200 ml de água destilada e espalhadas sobre um papel de filtro contido num funil de Büchner. Após a eliminação da água por sucção, o material aderido ao papel de filtro foi seco ao ar.

3.3- Caracterização das amostras

3.3.1- Determinações de fósforo

As determinações de fósforo foram feitas por colorimetria usando-se o método do molibdato de fósforo modificado, segundo Wreath et. al.^[50] Tal método baseia-se na medida da absorbância, a 430 nm, do complexo formado entre o fósforo e o molibdato em solução de acetona em meio ácido.

A dissolução foi feita transferindo-se as amostras (pesadas com valores próximos de 50 mg) para um balão volumétrico de 50 ml e adicionando-se 10 ml de H_2SO_4 9 mol.l⁻¹. A seguir, foi feita a redução dos íons Ce (IV) a Ce (III) adicionando-se 8 ml de uma solução de ácido oxálico 0,1 N e completando-se os volumes com água destilada. A etapa de redução dos íons cério nestas soluções se deve ao fato da utilização das mesmas também na sua determinação (item 3.3.2).

As determinações de fósforo foram feitas a partir de alíquotas das soluções das amostras preparadas conforme descrição acima.

As medidas de absorvância (feitas num espectrofotômetro UV-Visível HITACHI, modelo U-2000) foram convertidas em mg de fósforo usando-se uma curva padrão feita a partir de soluções padrões de KH_2PO_4 com concentrações de fósforo na faixa de 4,36 e 26,2 mg.l^{-1} .

3.3.2- Determinações de cério

As determinações de cério foram feitas espectrofotometricamente a partir das medidas de absorvância a 253,6 nm, em H_2SO_4 0,9 mol.l^{-1} .^[70]

As soluções empregadas foram preparadas a partir da diluição com água destilada de alíquotas das soluções das amostras usadas nas determinações de fósforo. As medidas de absorvância foram realizadas num espectrofotômetro UV-Visível HITACHI, modelo U-2000. Os valores de absorvância foram convertidos em mg de cério usando-se uma curva padrão feita a partir de soluções padrões de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ com concentrações de cério entre 30,46 e 304,62 mg.l^{-1} .

3.3.3- Análise elementar

As determinações de carbono e nitrogênio foram realizadas em um aparelho de análise elementar CHN, marca Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.3.4- Difratomia de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos num difratômetro marca Shimadzu, modelo XD-3A, acoplado a um gerador de mesma marca. Usou-se radiação CuK_α (1,5418 Å), gerada a 30 kV, com corrente de 20 mA e um filtro de níquel. Foram obtidos difratogramas das amostras nas formas de pó e de folha.

Utilizou-se um porta amostra de vidro para as amostras na forma de pó e um porta amostra de alumínio para as amostras na forma de folha. Os difratogramas foram obtidos empregando-se uma velocidade de $2^\circ (2\theta).min^{-1}$, constante de tempo (TC) de 2 segundos, numa faixa de contagem de fótons de 2000 CPS. A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feita usando-se silício policristalino.

3.3.5- Espectroscopia infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrômetro com transformada de Fourier marca Bomem MB-Series com 8 acumulações usando-se janelas de iodeto de cézio e dispersões das amostras em Fluorolube.

3.3.6- Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos usando-se um espectrômetro “The Renishaw Raman Imaging Microscope”, modelo System 3000 com resolução de $0,2\text{ cm}^{-1}$, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de $1\ \mu\text{m}$. Utilizou-se um laser de He-Ne, emitindo em $632,8\text{ nm}$, com potências de incidência na entrada do espectrômetro variando de $0,7$ a 8 mW . Os espectros foram obtidos para amostras tanto na forma de pó como de folhas auto-suportadas, com acumulações espectrais variando de 3 a 30 .

3.3.7- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P com rotação no ângulo mágico (^{31}P -MAS-RMN)

Os espectros de RMN de ^{31}P foram obtidos utilizando-se um espectrômetro marca Brücker, modelo AC 300/P com campo magnético de $7,05\text{ T}$, velocidade de rotação (do porta-amostra) de cerca de 4000 Hz e $\text{H}_3\text{PO}_4\ 85\%$ como padrão. As amostras foram usadas na forma de pó e os espectros obtidos com rotação segundo o ângulo mágico (MAS – “Magical Angle Spinning”).

3.3.8- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas usando-se um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JMS T-300.

As amostras para microscopia foram preparadas a partir de um fragmento da folha fixado sobre o porta-amostra com uma fita adesiva de carbono (Ted Pella, Inc.).

As amostras na forma de pó foram preparadas dispersando-se o sólido em n-butanol (1mg/5ml) com auxílio de banho de ultra-som. A dispersão obtida foi gotejada sobre a superfície do porta-amostra previamente coberto com uma fita adesiva de alumínio.

Após a fixação as amostras foram cobertas com uma camada de ouro obtida pela técnica de “sputtering”.

3.3.9- Medidas de resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica das folhas (R) foram realizadas em um dispositivo constituído de dez micro-agulhas (CONTACT PRODUCTS INC), sendo cinco alinhadas em 10 mm de cada lado, distantes também 10 mm uma fileira da outra. As agulhas são revestidas com ouro para evitar oxidação e facilitar o contato elétrico, e possuem micro-molas internas que possibilitam boa eficiência de contato mesmo para superfícies irregulares. A leitura da resistência elétrica R foi feita diretamente num multímetro (KEYTHLEY modelo 171), à temperatura ambiente (~25 °C). A Figura 3.1 ilustra o esquema do dispositivo utilizado.^[71]

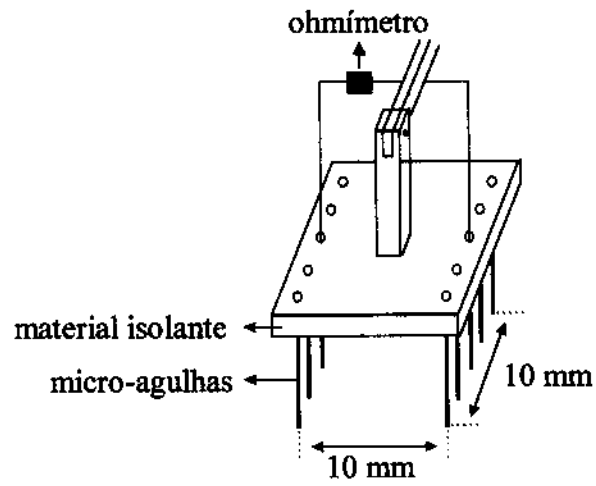


Figura 3.1- Esquema do dispositivo usado para as medidas de resistência elétrica.

Capítulo 4

Resultados

&

Discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos na preparação dos diferentes CePs e dos compósitos formados.

4.1- Variáveis no procedimento de preparação do fosfato de cério (IV)

No estudo do fosfato de cério (IV) realizado buscou-se avaliar a influência de determinados parâmetros experimentais sobre as características estruturais e morfológicas deste sistema químico. Desta forma, variou-se a relação molar P/Ce dos reagentes de partida, o tempo e a temperatura reacional nas preparações do CeP.

4.1.1- Efeitos da variação da relação molar P/Ce dos reagentes de partida

Preliminarmente, afim de estudar-se o efeito da relação molar P/Ce dos reagentes de partida sobre o fosfato de cério (IV), variou-se este parâmetro experimental e fixou-se o tempo (4h) e a temperatura (90 ± 3 °C) das reações de preparação do CeP. A Tabela 4.1 apresenta as relações molares P/Ce para os reagentes de partida. Tais condições foram escolhidas após a realização de um grande número de testes preliminares e informações da literatura.^[15,16]

Tabela 4.1- Relações molares P/Ce dos reagentes de partida

Amostras	Relação molar P/Ce nos reagentes
CeP-1	1,0
CeP-3	3,0
CeP-10	10,0
CeP-20	20,0
CeP-70	70,0
CeP-120	120,0
CeP-295	295,1
CeP-473	473,7

Inicialmente, observou-se que as preparações levaram à obtenção de sólidos visualmente diferentes:

- i) os géis obtidos nas sínteses das amostras CeP-1 e CeP-3 sofreram uma grande contração de volume durante a secagem, resultando em um pó de coloração amarela;
- ii) o gel da amostra CeP-10 também sofreu contração de volume durante a secagem. Entretanto, o produto final apresentou-se na forma de uma folha auto-suportada, rígida e possuindo coloração amarela clara;
- iii) não foi observada contração de volume para a amostra CeP-20, a qual apresentou-se na forma de uma folha auto-suportada, rígida e com coloração amarela clara;
- iv) os géis dos demais produtos obtidos também não sofreram contração de volume durante a secagem, resultando em folhas auto-suportadas flexíveis com coloração amarela muito clara.

A Tabela 4.2 sumariza as características físicas das amostras preparadas passíveis de serem observadas visualmente.

Tabela 4.2- Características físicas observadas visualmente das amostras obtidas

Amostras	Apresentação das amostras
CeP-1	Pó
CeP-3	Pó
CeP-10	Folha auto-suportada rígida
CeP-20	Folha auto-suportada rígida
CeP-70	Folha auto-suportada flexível
CeP-120	Folha auto-suportada flexível
CeP-295	Folha auto-suportada flexível
CeP-473	Folha auto-suportada flexível

Na Figura 4.1 podem ser observadas as fotografias das amostras obtidas na forma de folhas auto-suportadas.

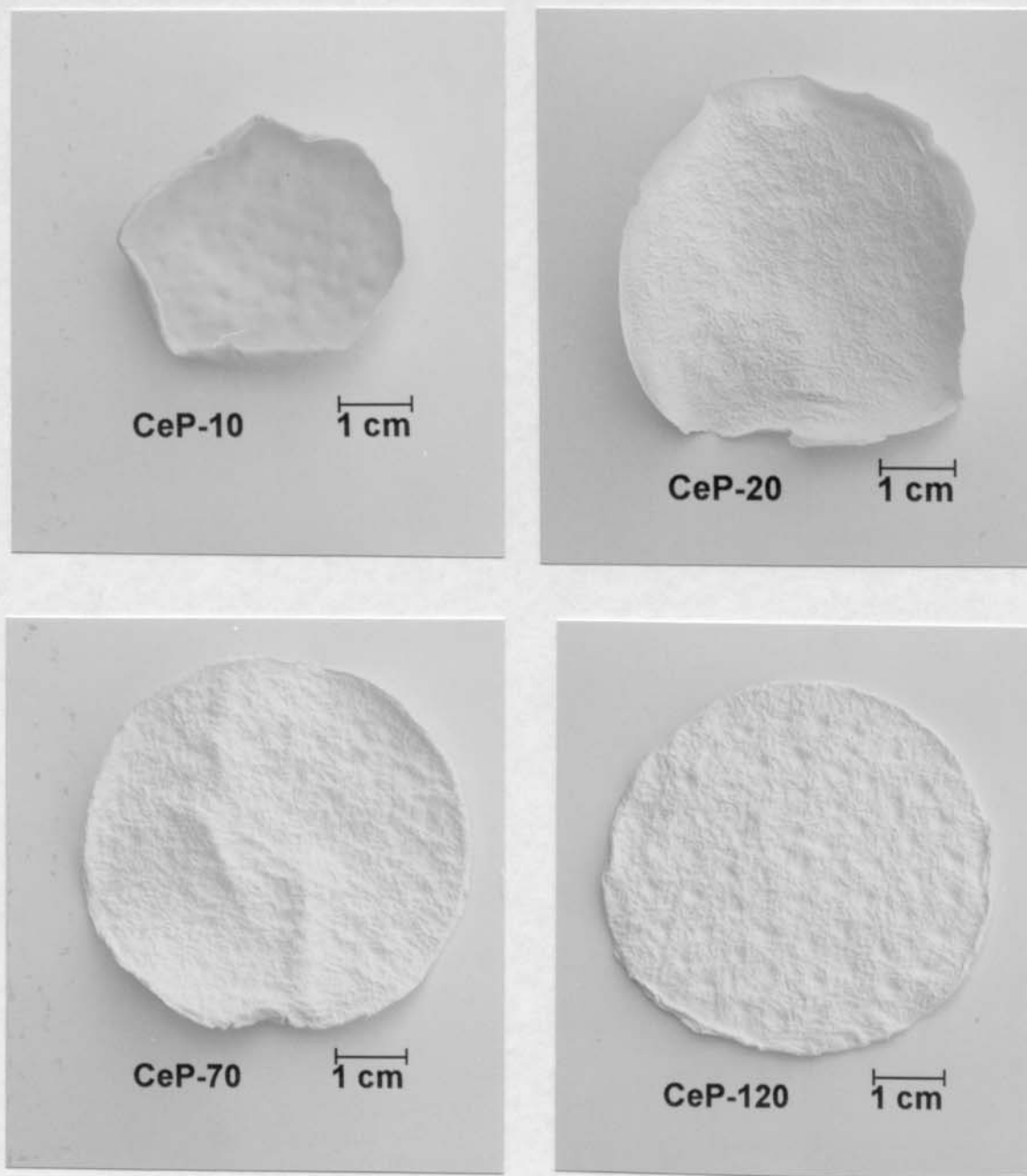


Figura 4.1- Fotografias das folhas auto-suportadas de CeP preparadas.

Desta forma, para as condições de tempo e temperatura empregadas, verifica-se que as relações molares P/Ce dos reagentes de partida influenciaram as características macroscópicas dos fosfatos de cério (IV) obtidos.

O efeito da relação molar P/Ce dos reagentes de partida sobre as características estruturais das amostras foi estudado por difratometria de raios-X, espectroscopias infravermelho, Raman e de ressonância magnética nuclear de

³¹P. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para verificar os efeitos da variável mencionada sobre a morfologia. Os compostos preparados também tiveram sua estequiometria determinada através da quantificação de P e Ce.

A seguir, encontram-se apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos estudos realizados.

4.1.1.1- Difratomia de raios-X

O ordenamento estrutural à média e longa distâncias implica em uma organização das famílias de planos atômicos que constituem os sólidos. Quanto maior o número de planos atômicos de uma família satisfazendo a Lei de Bragg, maior é a quantidade difratada do feixe de raios-X, por esta família de planos presente no material. Como consequência, observa-se uma maior intensidade e melhor definição dos picos de difração correspondentes às famílias de planos atômicos com o aumento da cristalinidade. Assim, através dos difratogramas de raios-X obtidos a partir do pó dos fosfatos de cério (IV), apresentados na Figura 4.2, pode-se observar que o ordenamento à média e longa distâncias dos fosfatos de cério (IV) preparados sofre influência da relação molar P/Ce dos reagentes de partida.

Inicialmente, observa-se que o difratograma de raios-X da amostra CeP-1 mostrou-se característico de materiais não cristalinos segundo esta técnica, uma vez que é observada a ausência de picos de difração definidos e a presença de um halo amorfo na região de 2θ próximo de 12 graus. Com o aumento da relação molar P/Ce dos reagentes de partida de 1 para 120 (de CeP-1 até CeP-120) observou-se:

- i) o surgimento de um pico de difração na região compreendida entre 5 e 10 graus em 2θ ;
- ii) um aumento na intensidade deste pico, assim como uma melhora na sua definição;
- iii) uma melhor definição dos picos de difração localizados acima de 10° (2θ).

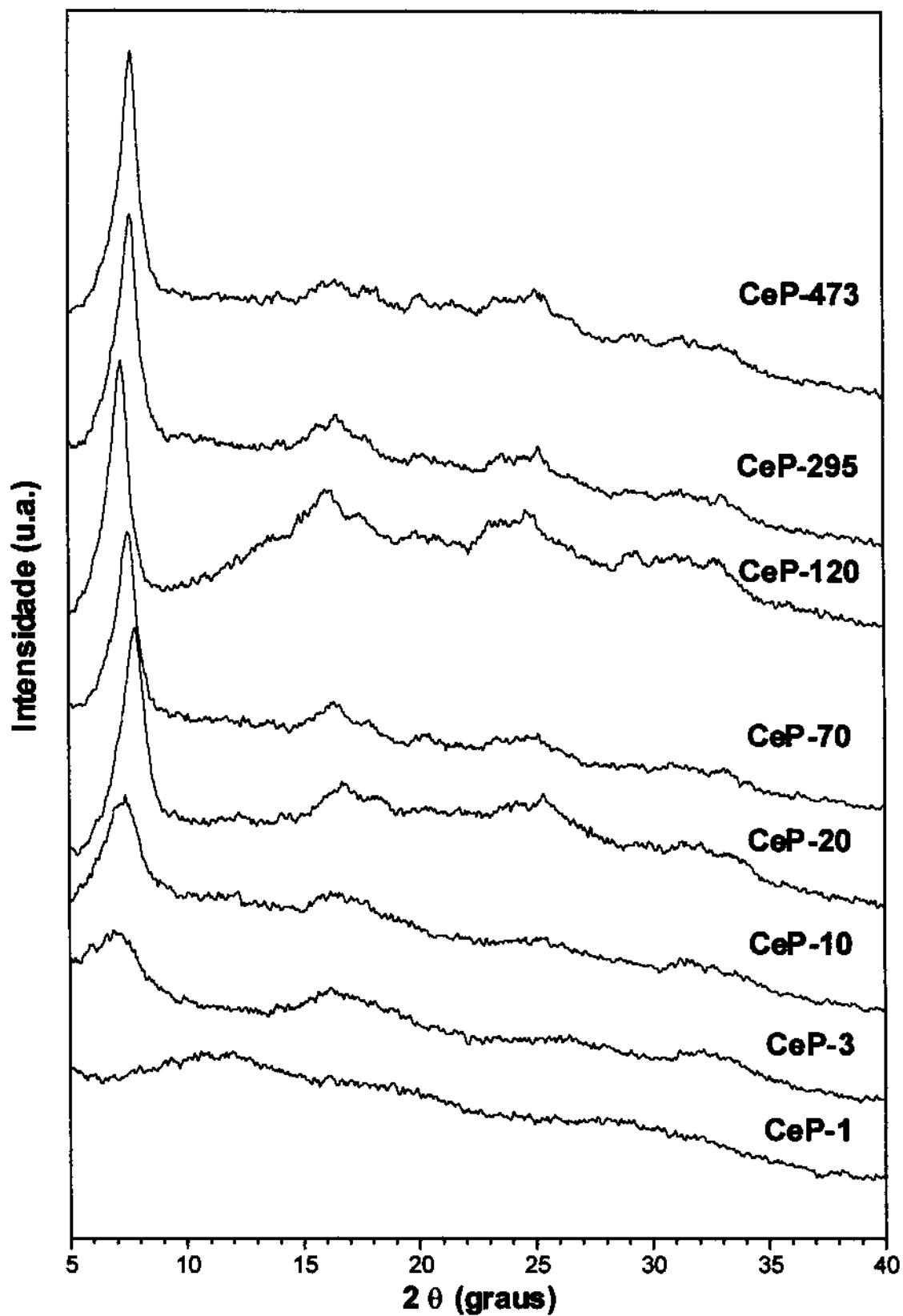


Figura 4.2- Difrátogramas de raios-X obtidos a partir do pó das amostras indicadas.

Quanto aos difratogramas de raios-X obtidos para as amostras CeP-120, CeP-295 e CeP-473, estes mostraram um perfil muito semelhante entre si, sugerindo assim que o ordenamento estrutural à média e longa distâncias não é mais afetado pela variável experimental estudada quando os valores da relação molar P/Ce dos reagentes de partida tornam-se muito elevados ($P/Ce \geq 120$).

Observando-se os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 4.2 nota-se que o pico de difração característico da estrutura lamelar apresentada pelo CeP é o mais intenso e localiza-se próximo de 7 graus em 2θ . Este resultado está de acordo com a literatura para amostras preparadas em condições similares.^[5,6,29-31] O aumento na intensidade deste pico com o aumento do parâmetro experimental sob estudo sugere um maior ordenamento no empilhamento das lamelas constituintes do material, ou seja, uma melhor organização no eixo c. A Figura 4.3 ilustra a orientação das lamelas em relação aos eixos a, b e c.



Figura 4.3- Ilustração da orientação das lamelas em relação aos eixos a, b e c.

Uma vez que o ordenamento à média e longa distâncias aumenta com o aumento da relação molar P/Ce dos reagentes de partida sugere-se que o processo de cristalização ocorra baseado em um mecanismo de digestão do gel, o qual foi proposto para sistemas como o α -ZrP, γ -ZrP, entre outros.^[72,73] Em tais processos admite-se uma constante dissolução e reprecipitação do gel no meio reacional pela ação da concentração do ácido fosfórico. Esta dissolução ocorreria através da formação de um complexo entre o metal (IV) e os grupos fosfato do ácido fosfórico, o qual agiria como um ligante bidentado (apenas dois dos seus átomos de oxigênio estariam envolvidos em ligações com o metal), proporcionando a

quebra das lamelas em unidades menores. Concomitantemente, ocorreria a reprecipitação com o crescimento e maior ordenamento das partículas do material.

4.1.1.2- Espectroscopia infravermelho

A Figura 4.4 apresenta os espectros infravermelho obtidos a partir de dispersões em Fluorolube para os fosfatos de cério (IV) preparados, na região de 4000 a 1400 cm^{-1} , onde são esperados os modos de vibração de estiramento O-H e deformação H-O-H característicos da molécula de água, bem como os modos de vibração de estiramento P-O-H de grupos hidrogenofosfatos.^[74-77]

Nestes espectros foi observada uma banda larga e intensa entre 3650-3100 cm^{-1} , a qual pode ser associada aos modos de estiramento de ligações O-H de moléculas de água e/ou outros grupos hidroxila. O ombro largo e intenso presente nesta banda, na região de números de onda mais baixos, compreendido entre 2990-2600 cm^{-1} , indica a existência de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e íons fosfatos.^[72,78] Assim, a largura observada para a banda entre 3650-2600 cm^{-1} é característica de sistemas contendo ligações de hidrogênio, onde moléculas de água encontram-se perturbadas por interações $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HPO}_4^{2-}$ e/ou $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{PO}_4^-$.^[78] A absorção presente na região de 1632 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de deformação H-O-H das moléculas de água. Quanto à banda compreendida entre 2500-2150 cm^{-1} , esta relaciona-se aos modos de estiramento de grupos hidroxilas ligados a átomos de fósforo ((P)-O-H).^[74-78]

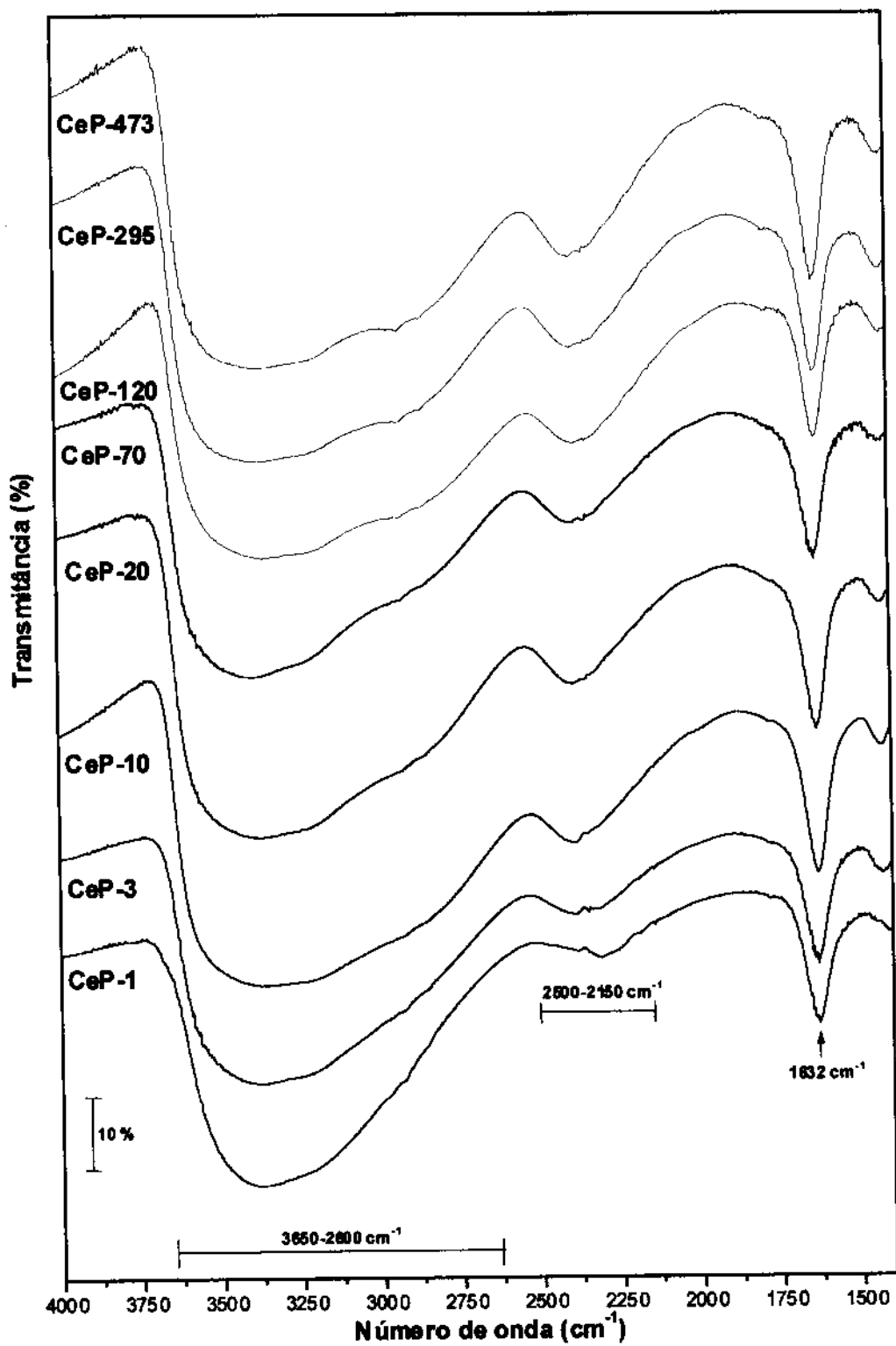


Figura 4.4- Espectros infravermelho obtidos em dispersão de Fluorolube, para as amostras indicadas.

Assim, esta técnica permitiu constatar que todos os sólidos obtidos são constituídos por grupos hidrogenofosfatos (HPO_4^{2-} e/ou H_2PO_4^-) e possuem moléculas de água na sua composição.

4.1.1.3- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P

Estudos realizados desde o início da década de oitenta têm revelado um grande potencial da técnica de ressonância magnética nuclear de ^{31}P com rotação no ângulo mágico para o estudo de fosfatos de metais mono, bi, tri e tetravalentes.^[79] Visto que o deslocamento químico reflete a vizinhança em torno dos átomos sondados, o sucesso desta técnica, neste caso, é devido ao fato dos átomos de fósforo constituintes dos grupos fosfatos apresentarem deslocamentos químicos extremamente sensíveis ao ambiente em que se encontram.^[6,79-81] Por exemplo, para fosfatos de metais tetravalentes como as fases α e γ dos hidrogenofosfatos de zircônio (ZrP) e titânio (TiP), os valores do deslocamento químico para o fósforo nos grupos H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} aparecem em regiões bem distintas do espectro, próximas de -9, -19 e -29 ppm, respectivamente.^[80,81] De modo geral, o deslocamento químico depende do número de ligantes, da sua eletronegatividade, do ângulo e do comprimento das ligações. O aumento na densidade eletrônica em torno dos átomos de fósforo aumenta sua blindagem, fazendo com que os valores do deslocamento químico tornem-se mais negativos.

Na Figura 4.5 são mostrados os espectros de RMN- ^{31}P obtidos para os hidrogenofosfatos de cério (IV) preparados nesta Tese. Para a amostra CeP-1 observou-se um sinal largo entre 4 e -30 ppm, centrado em -8,1 ppm, cuja largura sugere a presença de grupos hidrogenofosfatos em sítios cristalográficos pouco definidos (desordenamento estrutural). Com o aumento da relação molar P/Ce dos reagentes de partida este sinal deslocou-se para valores próximos de -7,3 ppm e apresentou uma considerável diminuição da sua largura a meia altura, sugerindo a ocorrência de um sítio bem definido para os grupos hidrogenofosfatos que constituem os CeP estudados.

Nos espectros das amostras CeP-3 e CeP-10 observou-se, além do sinal próximo de $-7,3$ ppm, a presença de um segundo pico, o qual é pouco intenso e localiza-se na região de -18 ppm sugerindo, assim, a presença de dois tipos de átomos de fósforo quimicamente não equivalentes na estrutura destes materiais. Para os demais hidrogenofosfatos de cério (IV) preparados, os espectros de RMN- ^{31}P apresentaram um único sinal, próximo de $-7,3$ ppm, indicando que a vizinhança química dos átomos de fósforo constituintes da matriz inorgânica deve ser muito semelhante nestes compostos.

Sabe-se que muitos fosfatos lamelares de metais tetravalentes têm suas estruturas semelhantes às do α -ZrP e γ -ZrP. O estudo destes compostos realizado por RMN- ^{31}P mostrou que o α -ZrP apresenta um único pico em $-18,7$ ppm, enquanto o γ -ZrP possui dois, um em $-9,4$ e outro em $-27,4$ ppm. O sinal em $-18,7$ ppm foi atribuído à espécie $\text{P}(\text{ZrO})_3(\text{OH})$, de modo que o α -ZrP é constituído somente por grupos monohidrogenofosfatos $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Quanto aos picos em $-9,4$ e $-27,4$ ppm, estes foram atribuídos às espécies $\text{P}(\text{ZrO})_2(\text{OH})_2$ e $\text{P}(\text{ZrO})_4$, respectivamente, de modo que o γ -ZrP é constituído por dois grupamentos fosfato diferentes: ânions ortofosfatos e dihidrogenofosfatos $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Segundo Clayden^[81], a substituição de um átomo de zircônio por um de hidrogênio leva à diminuição do comprimento da ligação P-O dos grupos fosfatos, causando uma variação na posição do deslocamento químico do átomo de fósforo da ordem de $+10$ ppm.

Assim, por analogia, o pico observado nos espectros de RMN- ^{31}P apresentados na Figura 4.5, próximo de $-7,3$ ppm, poderia ser atribuído à espécie $\text{P}(\text{CeO})_2(\text{OH})_2$, enquanto o pico presente na região de $-18,5$ ppm atribui-se à espécie $\text{P}(\text{CeO})_3(\text{OH})$.

A partir destes resultados foi possível inferir que os CePs aqui estudados são constituídos por grupos H_2PO_4^- , ou seja, são dihidrogenofosfatos de cério (IV), e que as amostras CeP-3 e CeP-10 apresentam, ainda, unidades HPO_4^{2-} na sua estrutura.

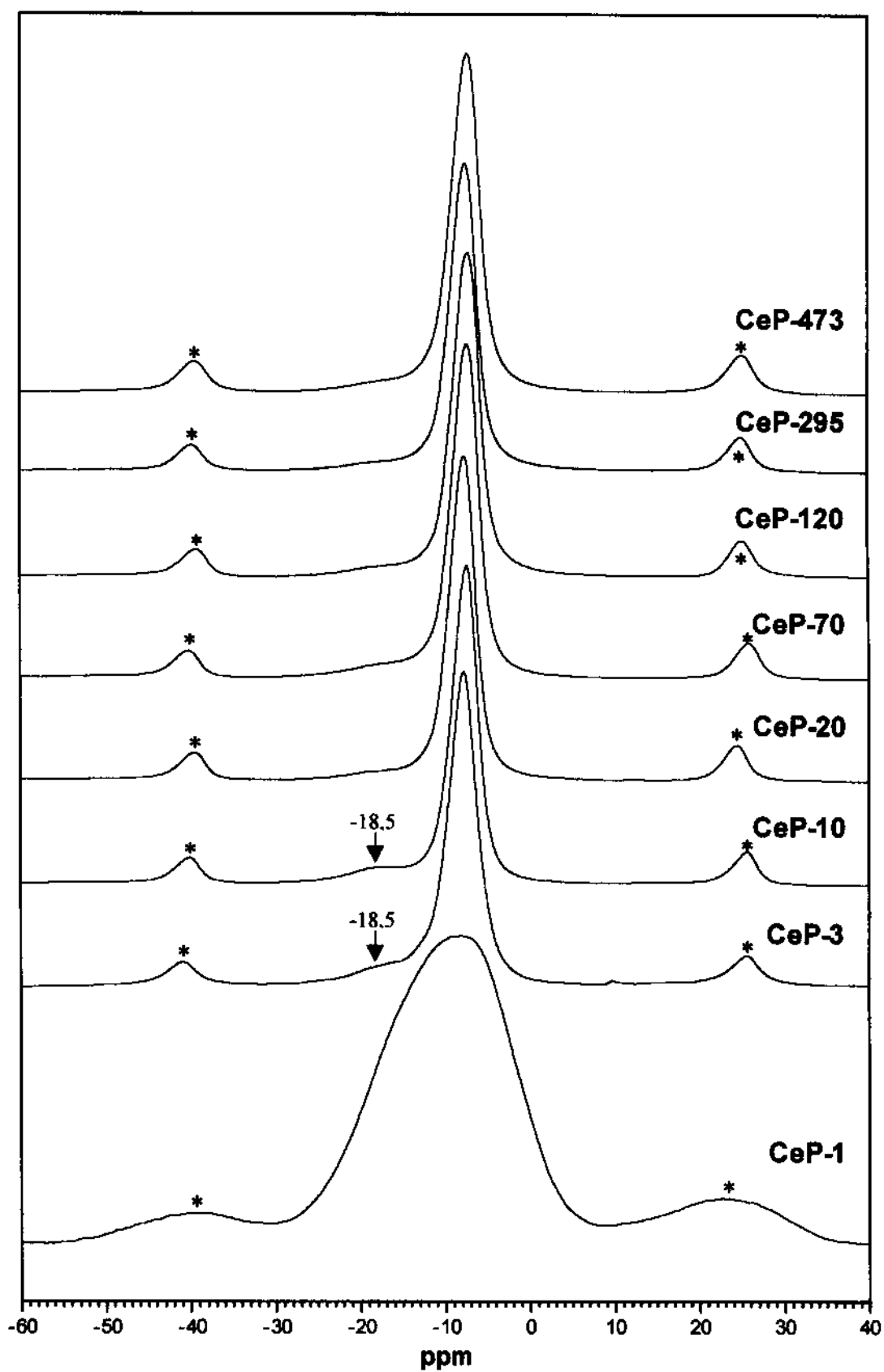


Figura 4.5- Espectros de RMN- ^{31}P obtidos para as amostras indicadas.
(* Picos simétricos ao sinal mais intenso denominados *side bands*)

4.1.1.4- Composição química

Na Tabela 4.3 são apresentadas as relações molares P/Ce determinadas experimentalmente (ítems 3.3.1 e 3.3.2) para os fosfatos de cério (IV) preparados.

Tabela 4.3- Relações molares P/Ce dos sólidos obtidos

Amostras	Relação molar P/Ce nos sólidos
CeP-1	0,95
CeP-3	1,79
CeP-10	1,81
CeP-20	1,85
CeP-70	1,86
CeP-120	1,93
CeP-295	1,91
CeP-473	1,92

Constatou-se que a relação molar P/Ce nos sólidos variou entre 1,79 e 1,93 - ou seja, aproximadamente 7,5 %. Isto indica que a estequiometria do produto reacional termodinamicamente favorecido nestas condições de tempo e temperatura é pouco influenciado pela relação molar P/Ce dos reagentes de partida, dentro da faixa de relações molares P/Ce estudada. Apenas a amostra CeP-1 não foi preparada a partir de uma relação molar P/Ce dos reagentes de partida com excesso de fósforo (P/Ce = 1), e resultou em um sólido cuja relação molar P/Ce diferenciou-se significativamente das demais amostras (P/Ce = 0,95).

Com base nos resultados obtidos a partir da determinação estequiométrica e dos espectros infravermelho e de RMN-³¹P foi possível propor fórmulas mínimas para os fosfatos de cério (IV) estudados, as quais são apresentadas na

Tabela 4.4. Porém, é preciso observar que como hipótese considerou-se que todas as amostras eram constituídas apenas por grupos dihidrogenofosfatos.

Tabela 4.4- Fórmulas mínimas propostas para os fosfatos de cério (IV) obtidos

Amostras	Fórmulas mínimas
CeP-1	$\text{CeO}_{1,525}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0,95} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$
CeP-3	$\text{CeO}_{1,105}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1,79} \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$
CeP-10	$\text{CeO}_{1,095}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1,81} \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$
CeP-20	$\text{CeO}_{1,075}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1,85} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$
CeP-70	$\text{CeO}_{1,070}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1,86} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
CeP-120	$\text{CeO}_{1,035}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1,93} \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$
CeP-295	$\text{CeO}_{1,045}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1,91} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
CeP-473	$\text{CeO}_{1,040}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1,92} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$

A fórmula geral pode ser descrita como $\text{CeO}_{1+x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde os valores de x encontram-se entre 0,035 e 0,525.

4.1.1.5- Espectroscopia Raman

Existem duas espécies distintas de modos vibracionais: um denominado modo externo, o qual relaciona-se com a vibração do retículo cristalino como um todo e outro denominado modo interno, o qual envolve a vibração dos grupos de átomos ligados.^[82] Através dos espectros Raman é possível estudar os modos externos (vibração da rede) analisando-se a região compreendida entre 100 e 300 cm^{-1} , enquanto que, na região entre 300 e 1400 cm^{-1} são esperados os modos internos de vibração dos ânions hidrogenofosfatos. A opção pela espectroscopia Raman é baseada em nossa experiência com outros sistemas contendo grupos fosfato, onde a referida espectroscopia mostrou-se sempre mais favorável.

Na Figura 4.6 são apresentados os espectros Raman obtidos a partir do pó dos fosfatos de cério (IV) preparados.

No espectro da amostra CeP-1 observou-se uma banda larga e intensa entre 100 e 300 cm^{-1} , a qual indica a ausência de um retículo cristalino ordenado. Este resultado encontra-se coerente com o obtido através da difratometria de raios-X (item 4.1.1.1). Outra banda relativamente larga apresenta-se compreendida entre 370-440 cm^{-1} e centrada em 415 cm^{-1} , podendo ser atribuída a modos de estiramento Ce-O.^[83] Quanto às bandas relacionadas às deformações angulares (δ) das ligações O-P-O, na região de 400 a 650 cm^{-1} , elas praticamente não se encontram definidas no espectro. Na região onde são esperadas bandas referentes aos modos de vibração de estiramento (ν) das ligações P-O, entre 900 e 1200 cm^{-1} , observa-se uma banda larga e intensa centrada em 991 cm^{-1} . Este resultado concorda com o observado pela RMN-³¹P, uma vez que sugere a ausência de um sítio bem definido para o átomo de fósforo.

Pôde-se observar que os espectros das demais amostras apresentaram um perfil semelhante entre si, mostrando que as variações nas relações molares P/Ce dos reagentes de partida não causaram alterações significativas na ordem à curta distância do CeP. Entre 100 e 300 cm^{-1} , onde são esperados os modos externos de vibração da rede, tem-se a presença de duas bandas intensas e bem definidas, centradas em 130 e 225 cm^{-1} , indicando a ocorrência de ordenamento estrutural para o retículo cristalino destes sólidos. Para números de onda entre 400 e 650 cm^{-1} , onde são esperadas bandas referentes às deformações (δ) dos ângulos das ligações O-P-O, observa-se a presença de aproximadamente 5 bandas. Outras 5 bandas encontram-se presentes na região característica dos modos vibracionais de estiramento (ν) das ligações P-O dos grupos hidrogenofosfatos, entre 900 e 1150 cm^{-1} .

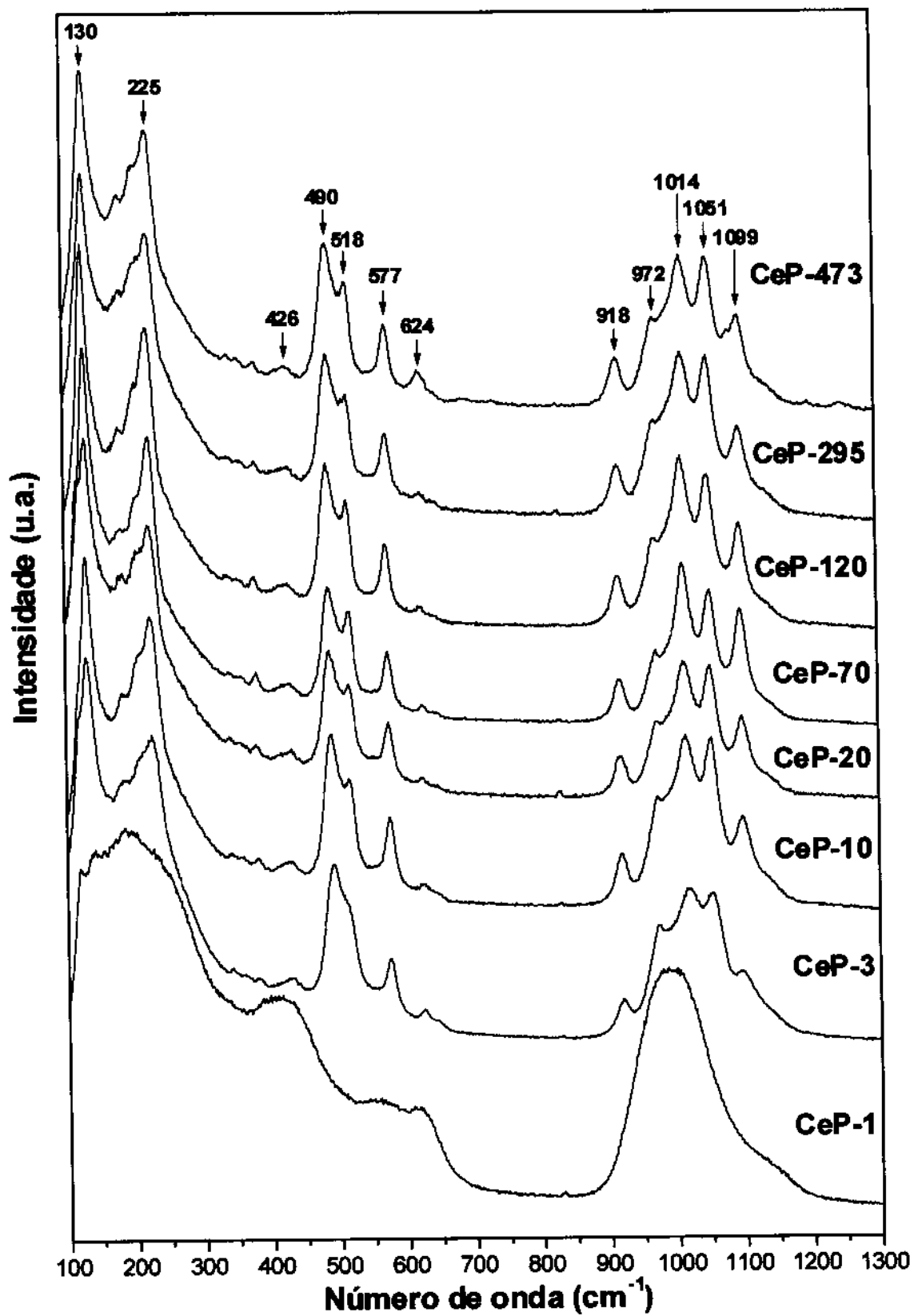


Figura 4.6- Espectros Raman obtidos a partir do pó das amostras indicadas.

A mais alta simetria possível para o ânion H_2PO_4^- , que constitui a estrutura dos CeP preparados, é a C_{2v} , para a qual são esperados nove modos fundamentais de vibrações internas: ν_s P-O (A_1), ν_{as} P-O (B_2), ν_s P-O-H (A_1), ν_{as} P-O-H (B_1), δ O-P-O (A_1), δ H-O-P-O-H (A_1), δ_t PO_2 (A_2), δ_r PO_2 (B_1) e δ_w PO_2 (B_2), sendo ν = estiramento, δ = deformação, s = simétrico, as = assimétrico, A_1 , A_2 , B_1 e B_2 = espécies de simetria unidimensional (sem degenerescência), t = twist, r = rock e w = wag. Todos estes modos fundamentais de vibração apresentam atividade no espectro Raman, enquanto oito são ativos no espectro infravermelho. Portanto, são esperadas quatro bandas na região característica dos modos de estiramento P-O e cinco na região característica dos modos de deformação do ânion H_2PO_4^- .^[75,76] Observando-se os espectros Raman (Figura 4.6) nota-se um número de bandas próximo ao esperado.

A Tabela 4.5 apresenta os números de onda (cm^{-1}) das bandas observadas nos espectros Raman, bem como sua atribuição-tentativa, baseada na literatura.^[72,74-78,82,84,85]

Tabela 4.5- Números de onda (cm^{-1}) e atribuição-tentativa das bandas observadas nos espectros Raman dos fosfatos de cério (IV)

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
130 mf	modos externos da rede
225 f	
380 mfr	δ (PO_2)
426 mfr	
490 m	
518 m	
577 fr	
918 fr	ν (P-O) (simétricos e assimétricos)
972 o	
1014 f	
1051 m	
1099 f	

δ = deformação angular; ν = estiramento; fr = fraca; mfr = muito fraca; m = média; f = forte; mf = muito forte; o = ombro

4.1.1.6- Microscopia eletrônica de varredura

Através desta técnica pôde-se observar a influência do parâmetro experimental estudado sobre a morfologia dos hidrogenofosfatos de cério (IV) preparados. Na Figura 4.7 encontram-se as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as amostras estudadas.

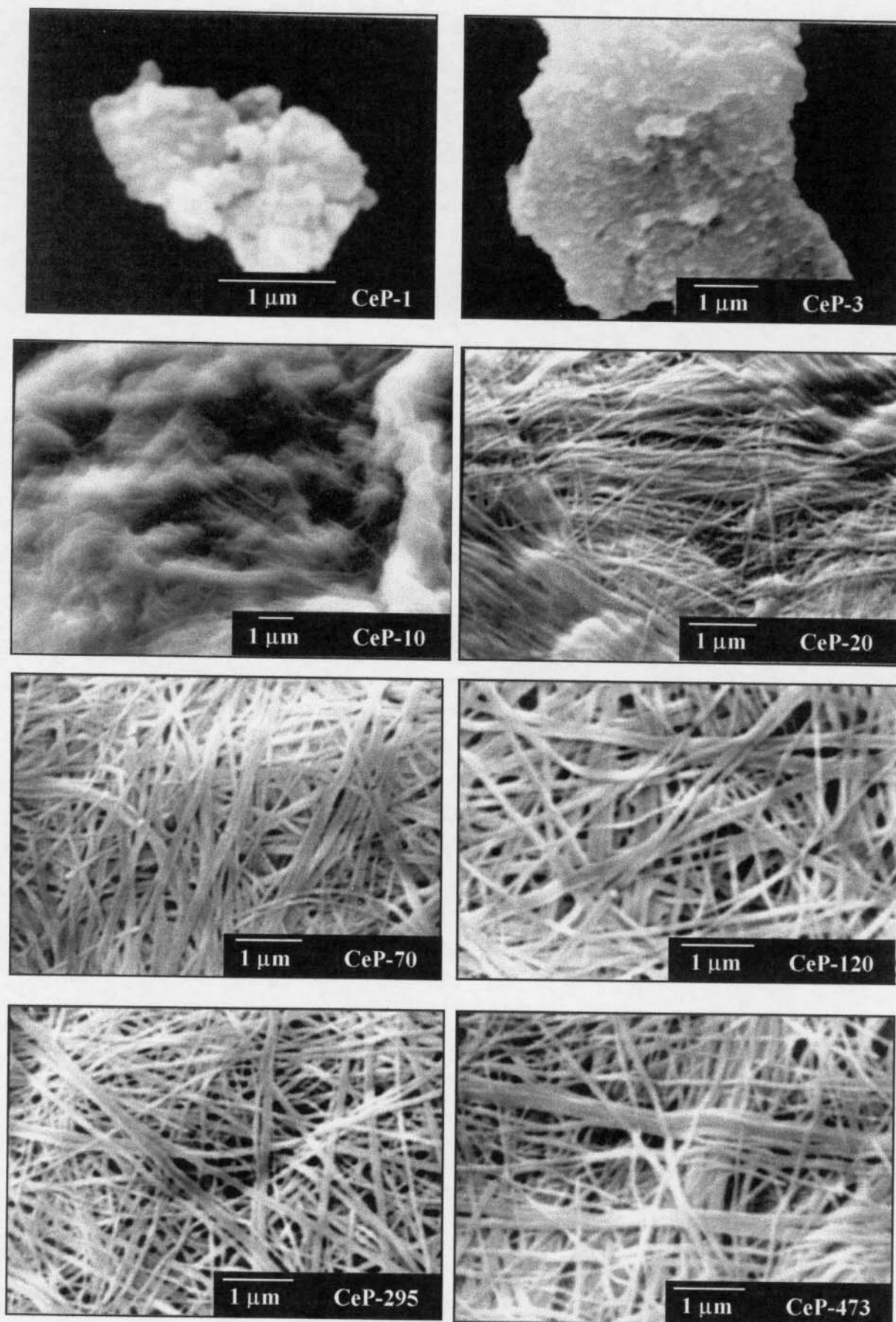


Figura 4.7- Micrografias eletrônicas de varredura das amostras indicadas.

Inicialmente, constatou-se que os sólidos obtidos a partir de relações molares P/Ce dos reagentes de partida iguais a 1 e 3 apresentaram-se na forma de agregados, sem morfologia fibrosa. As demais amostras mostraram-se constituídas de fibras, ou seja, com morfologia fibrosa. Tais resultados permitiram ratificar que a presença de fibras é fundamental para que ocorra a formação de folhas auto-suportadas, uma vez que somente as amostras não fibrosas CeP-1 e CeP-3 foram obtidas na forma de pó.

Concluindo, averiguou-se que a formação de fibras no hidrogenofosfato de cério (IV) é dependente da relação molar P/Ce dos reagentes de partida empregada, não ocorrendo para relações molares P/Ce iguais a 1 e 3.

4.1.2- Efeitos da variação do tempo e da temperatura

O estudo do efeito da relação molar P/Ce dos reagentes de partida mostrou que este parâmetro experimental influencia as características físico-químicas apresentadas pelo hidrogenofosfato de cério (IV). Para a verificação do efeito das variáveis experimentais tempo e temperatura, escolheu-se o CeP preparado a partir da relação molar P/Ce dos reagentes de partida igual a 120, uma vez que este material mostrou-se:

- i) mais cristalino quando comparado com as amostras obtidas a partir de relações molares P/Ce inferiores a 120;
- ii) sem diferenças significativas dos sólidos obtidos a partir de relações molares P/Ce superiores a 120.

Uma vez fixada a referida relação molar P/Ce dos reagentes de partida, foram estudados os efeitos do tempo e da temperatura sobre as características do CeP selecionando-se as seguintes condições experimentais:

- i) tempos de reação: 0,5, 4, 8 e 20 horas;
- ii) temperaturas durante a preparação: 27, 70, 90 e 100 °C.

A Tabela 4.6 apresenta o nome das amostras, bem como as condições experimentais empregadas na preparação.

Tabela 4.6- Condições experimentais de obtenção das amostras

Amostras	Temperatura / ± 3 °C	Tempo / h
CeP-27/4	27	4
CeP-27/20	27	20
CeP-70/4	70	4
CeP-70/8	70	8
CeP-70/20	70	20
CeP-90/0,5	90	0,5
CeP-90/4	90	4
CeP-90/8	90	8
CeP-90/20	90	20
CeP-100/4	100	4
CeP-100/20	100	20

Inicialmente, observou-se que o gel da amostra CeP-27/4 sofreu contração de volume durante a secagem e que todas as amostras foram obtidas na forma de folhas auto-suportadas. Porém, algumas destas folhas apresentaram-se flexíveis enquanto outras mostraram-se rígidas, indicando que as variações no tempo e na temperatura de reação afetam as características do CeP.

Na Tabela 4.7 encontram-se as características físicas das amostras preparadas, passíveis de serem observadas visualmente, enquanto a Figura 4.8 apresenta fotografias representativas do conjunto de amostras sob estudo.

Tabela 4.7- Características físicas observadas visualmente das amostras obtidas

Amostras	Apresentação das amostras
CeP-27/4	Folha auto-suportada rígida
CeP-27/20	Folha auto-suportada rígida
CeP-70/4	Folha auto-suportada flexível
CeP-70/8	Folha auto-suportada flexível
CeP-70/20	Folha auto-suportada flexível
CeP-90/0,5	Folha auto-suportada rígida
CeP-90/4	Folha auto-suportada flexível
CeP-90/8	Folha auto-suportada flexível
CeP-90/20	Folha auto-suportada flexível
CeP-100/4	Folha auto-suportada flexível
CeP-100/20	Folha auto-suportada flexível

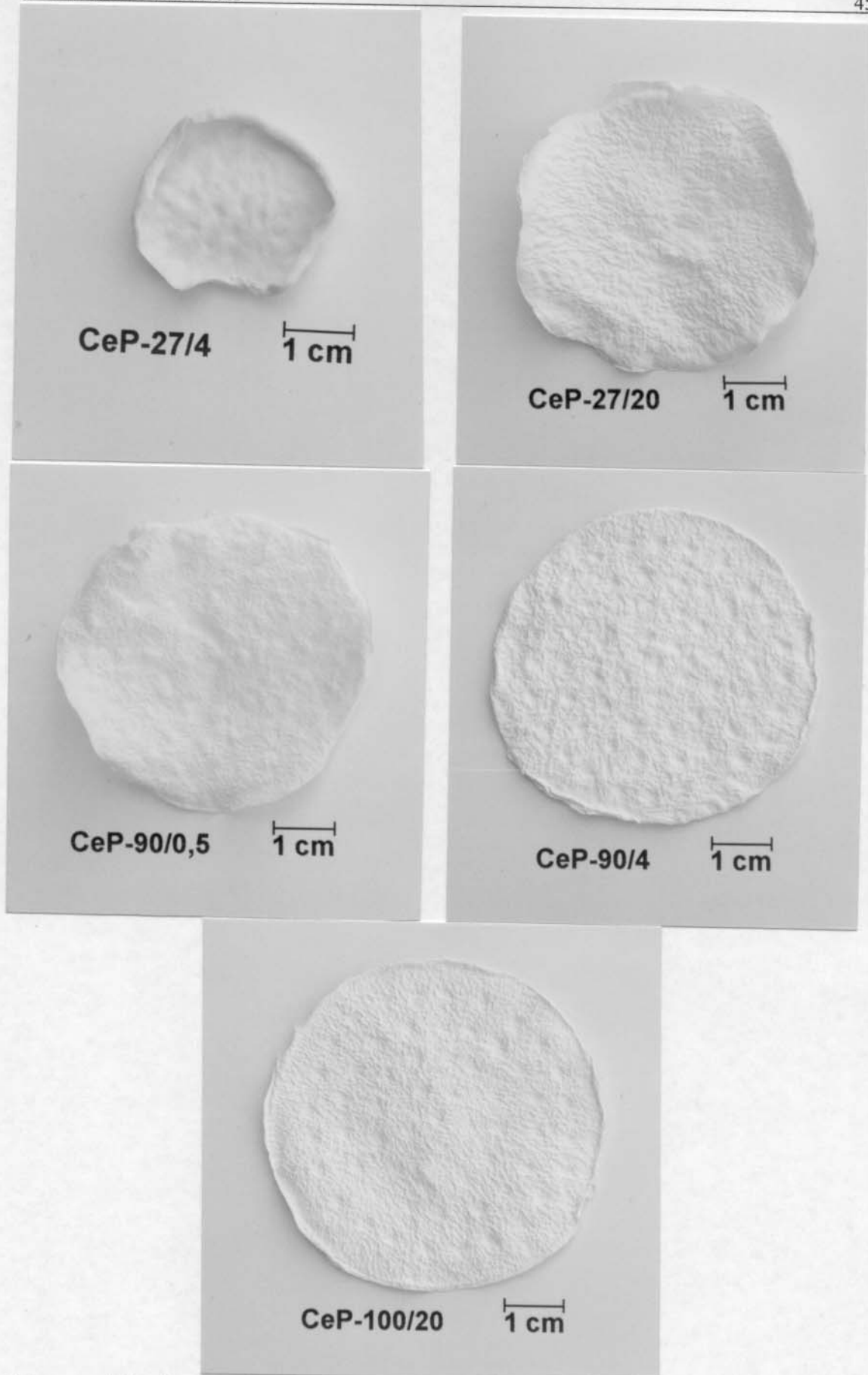


Figura 4.8- Fotografias representativas das folhas auto-suportadas de CeP preparadas.

Quanto ao efeito das variáveis experimentais sob estudo - temperatura e tempo - sobre as características estruturais das amostras, este foi estudado por difratometria de raios-X, espectroscopias infravermelho, Raman e de ressonância magnética nuclear de ^{31}P . A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para verificar os efeitos das variáveis mencionadas sobre a morfologia. Os compostos preparados também tiveram sua estequiometria determinada através da quantificação de P e Ce.

4.1.2.1- Difratometria de raios-X

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras estudadas. É necessário salientar que os difratogramas de raios-X aqui estudados foram obtidos a partir das folhas auto-suportadas dos CeP, exceto para as amostras que resultaram em folhas rígidas, para as quais os difratogramas de raios-X foram obtidos a partir do pó.

Notou-se que para períodos reacionais iguais a 4 horas (Figura 4.9 (A)) a cristalinidade das amostras não sofreu influência significativa da temperatura. Contudo, para períodos de tempo iguais a 8 horas (Figura 4.9 (B)) observou-se claramente a influência da temperatura sobre o ordenamento à média e longa distâncias do material. Houve um aumento da cristalinidade quando passou-se de 70 para 90 °C, uma vez que verificou-se um aumento significativo na intensidade do pico de difração em $7,2^\circ$ (2θ) para a amostra CeP-90/8. Este pico é característico da estrutura lamelar apresentada pelo CeP, e o aumento na sua intensidade indica, como já colocado anteriormente, um maior ordenamento no empilhamento das lamelas constituintes do material, ou seja, uma melhor organização no eixo c (Figura 4.3). Outra observação, que merece ser feita, é uma melhor definição dos picos localizados acima de 10° (2θ). No caso das preparações realizadas utilizando tempos de 20 horas não se observou uma influência tão significativa da temperatura sobre a cristalinidade do CeP (Figura 4.9 (C)).

Na Figura 4.10 encontram-se reunidos os difratogramas de raios-X para uma melhor observação do efeito do tempo de reação sobre o ordenamento à média e longa distâncias. Pôde-se observar que este parâmetro experimental também causou alterações, sendo a maior cristalinidade obtida para as amostras preparadas pelo período de 20 horas.

Desta forma, observou-se que o ordenamento à média e longa distâncias aumenta com o aumento do tempo e da temperatura reacional, o que concorda com o processo de cristalização e crescimento proposto anteriormente (item 4.1.1.1), o qual baseia-se em um mecanismo de digestão do gel. Neste processo admite-se uma constante dissolução e reprecipitação do gel não só devido à concentração do ácido fosfórico presente no meio reacional, mas também pela ação do tempo e da temperatura.

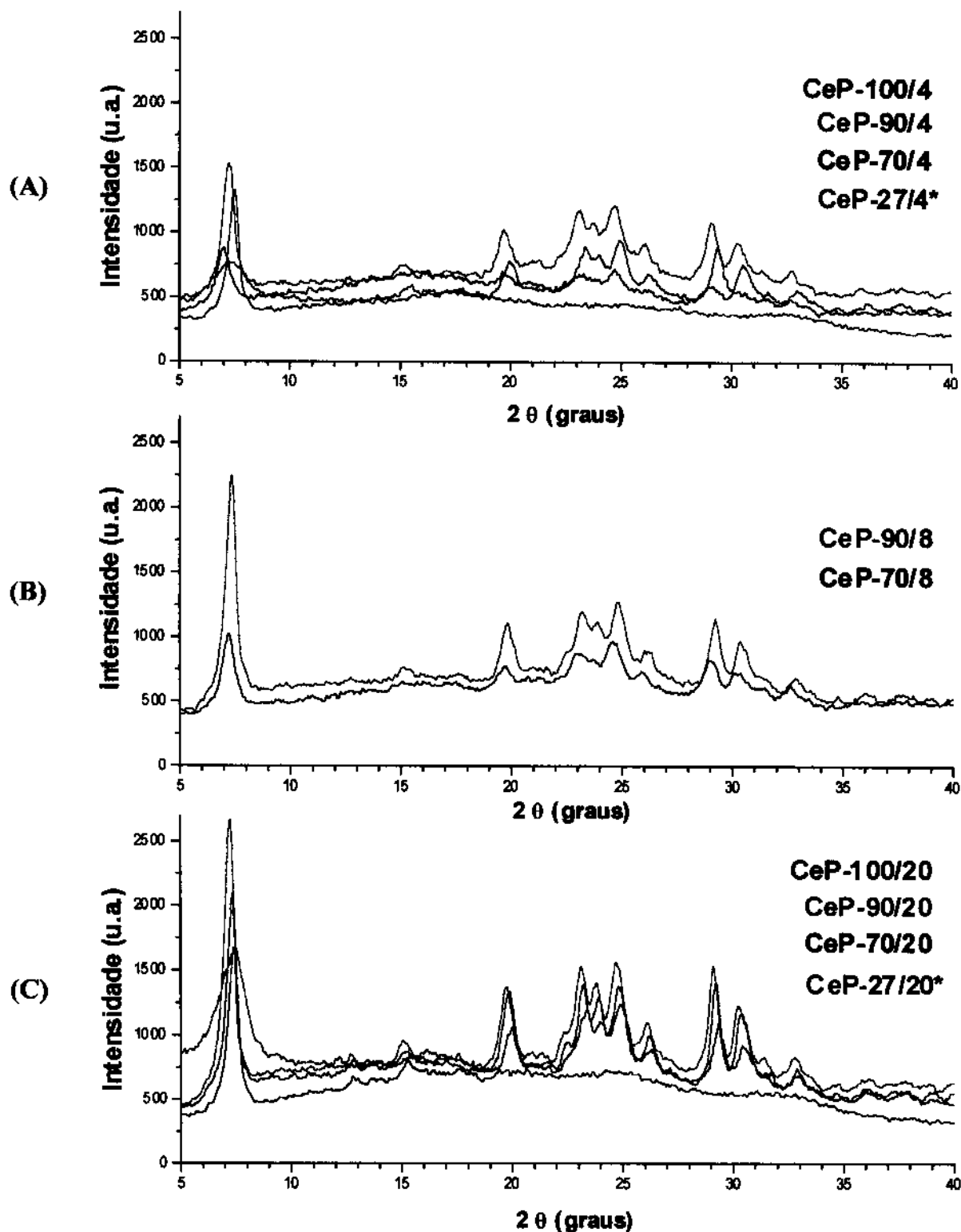


Figura 4.9- Difratoogramas de raios-X obtidos a partir das amostras indicadas.

(A) Amostras preparadas nas temperaturas de 27, 70, 90 e 100 °C, por 4 horas.

(B) Amostras preparadas nas temperaturas de 70 e 90 °C, por 8 horas.

(C) Amostras preparadas nas temperaturas de 27, 70, 90 e 100 °C, por 20 horas.

* Difratoogramas de raios-X obtidos a partir do pó destas amostras. Os demais difratoogramas foram obtidos a partir das folhas auto-suportadas dos CeP.

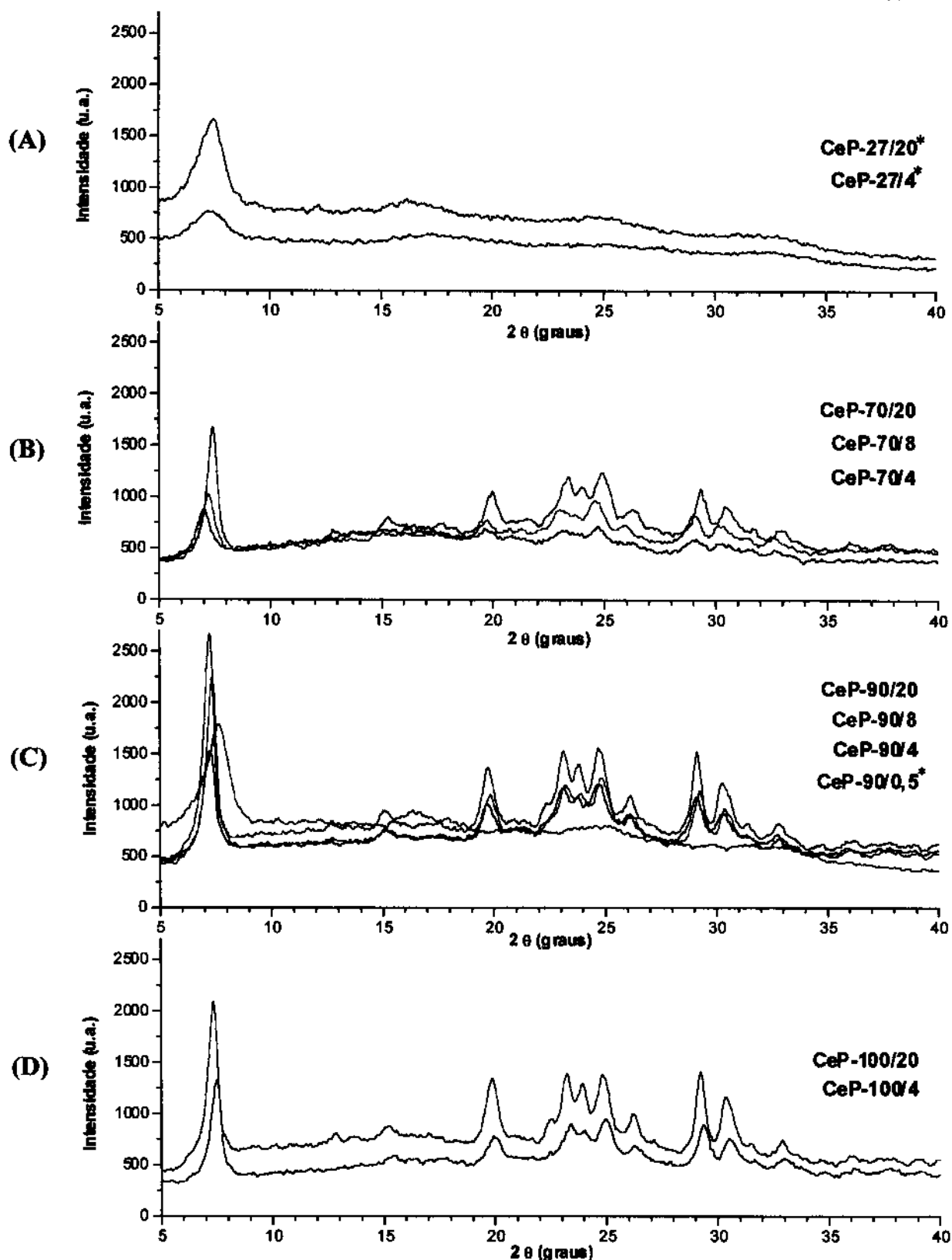


Figura 4.10- Difratoogramas de raios-X obtidos a partir das amostras indicadas.

(A) Amostras preparadas a 27 °C, nos tempos de 4 e 20 horas.

(B) Amostras preparadas a 70 °C, nos tempos de 4, 8 e 20 horas.

(C) Amostras preparadas a 90 °C, nos tempos de ½, 4, 8 e 20 horas.

(D) Amostras preparadas a 100 °C, nos tempos de 4 e 20 horas.

* Difratoogramas de raios-X obtidos a partir do pó destas amostras. Os demais difratoogramas foram obtidos a partir das folhas auto-suportadas dos CeP.

4.1.2.2- Espectroscopia infravermelho

A Figura 4.11 apresenta os espectros infravermelho obtidos a partir de dispersões em Fluorolube para os fosfatos de cério (IV) preparados, na região de 4000 a 1450 cm^{-1} , onde são esperados os modos de vibração de estiramento O-H e deformação H-O-H característicos da molécula de água, bem como os modos de vibração de estiramento P-O-H de grupos hidrogenofosfatos.

Nota-se um perfil muito semelhante entre os espectros, observando-se, para todas as amostras, uma banda larga e intensa entre 3660-3100 cm^{-1} , a qual pode ser associada aos modos de estiramento de ligações O-H de moléculas de água e/ou outros grupos hidroxila. O ombro largo e intenso presente nesta banda, na região de números de onda mais baixos, compreendido entre 2990-2660 cm^{-1} , indica a existência de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e íons fosfatos.^[72,78] Assim, a largura observada para a banda entre 3660-2660 cm^{-1} é característica de sistemas contendo ligações de hidrogênio, onde moléculas de água encontram-se perturbadas por interações $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HPO}_4^{2-}$ e/ou $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{PO}_4^-$, como já colocado anteriormente. A absorção presente na região de 1632 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de deformação H-O-H das moléculas de água,^[74] enquanto a banda compreendida entre 2500-2150 cm^{-1} relaciona-se aos modos de estiramento de grupos hidroxilas ligados a átomos de fósforo ((P)-O-H).^[74-78]

Assim, pôde ser observado que:

- i) todos os sólidos obtidos nas condições descritas também são constituídos por grupos hidrogenofosfatos (HPO_4^{2-} e/ou H_2PO_4^-) e possuem moléculas de água na sua composição;
- ii) a variação no tempo e na temperatura reacional não causou alterações detectáveis no sistema de ligações de hidrogênio dos compostos obtidos.

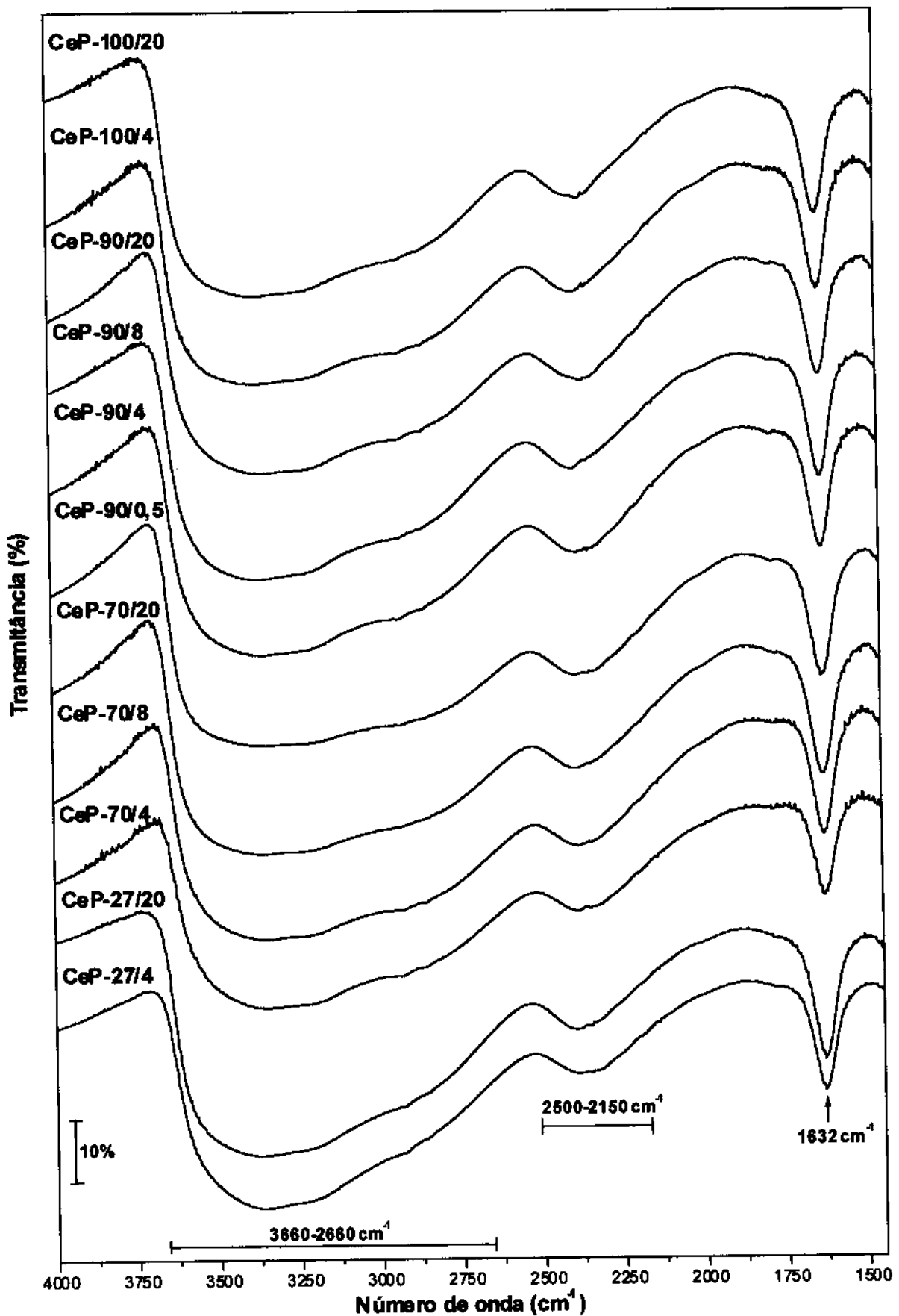


Figura 4.11- Espectros infravermelho obtidos a partir de dispersões em Fluorolube para as amostras indicadas.

4.1.2.3- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P . Para as amostras obtidas à temperatura ambiente (CeP-27/4 e CeP-27/20) observou-se a presença de dois sinais, sendo um muito intenso próximo de $-7,3$ ppm e outro pouco intenso em $-18,2$ ppm. Quando os hidrogenofosfatos de cério (IV) foram preparados com aquecimentos entre 70 e 100 °C observou-se a ocorrência de um único pico nos seus espectros de RMN- ^{31}P , em aproximadamente $-7,3$ ppm.

Tais resultados indicam que os CeP preparados à temperatura ambiente apresentam dois sítios quimicamente não equivalentes nas suas estruturas para os átomos de fósforo. Quanto aos hidrogenofosfatos de cério (IV) obtidos com aquecimento, estes possuem apenas um sítio para seus átomos de fósforo, ou seja, um ambiente químico muito semelhante para todos os fósforos presentes em tais compostos.

Como já fora discutido (item 4.1.1.3), os sinais em $-7,3$ e $-18,2$ ppm podem ser atribuídos às espécies $\text{P}(\text{CeO})_2(\text{OH})_2$ e $\text{P}(\text{CeO})_3(\text{OH})$, respectivamente. Desta forma, os sólidos preparados sob aquecimento seriam constituídos somente por grupos dihidrogenofosfatos (H_2PO_4^-), enquanto as amostras CeP-27/4 e CeP-27/20 também apresentariam grupos monohidrogenofosfatos (HPO_4^{2-}) constituindo suas estruturas.

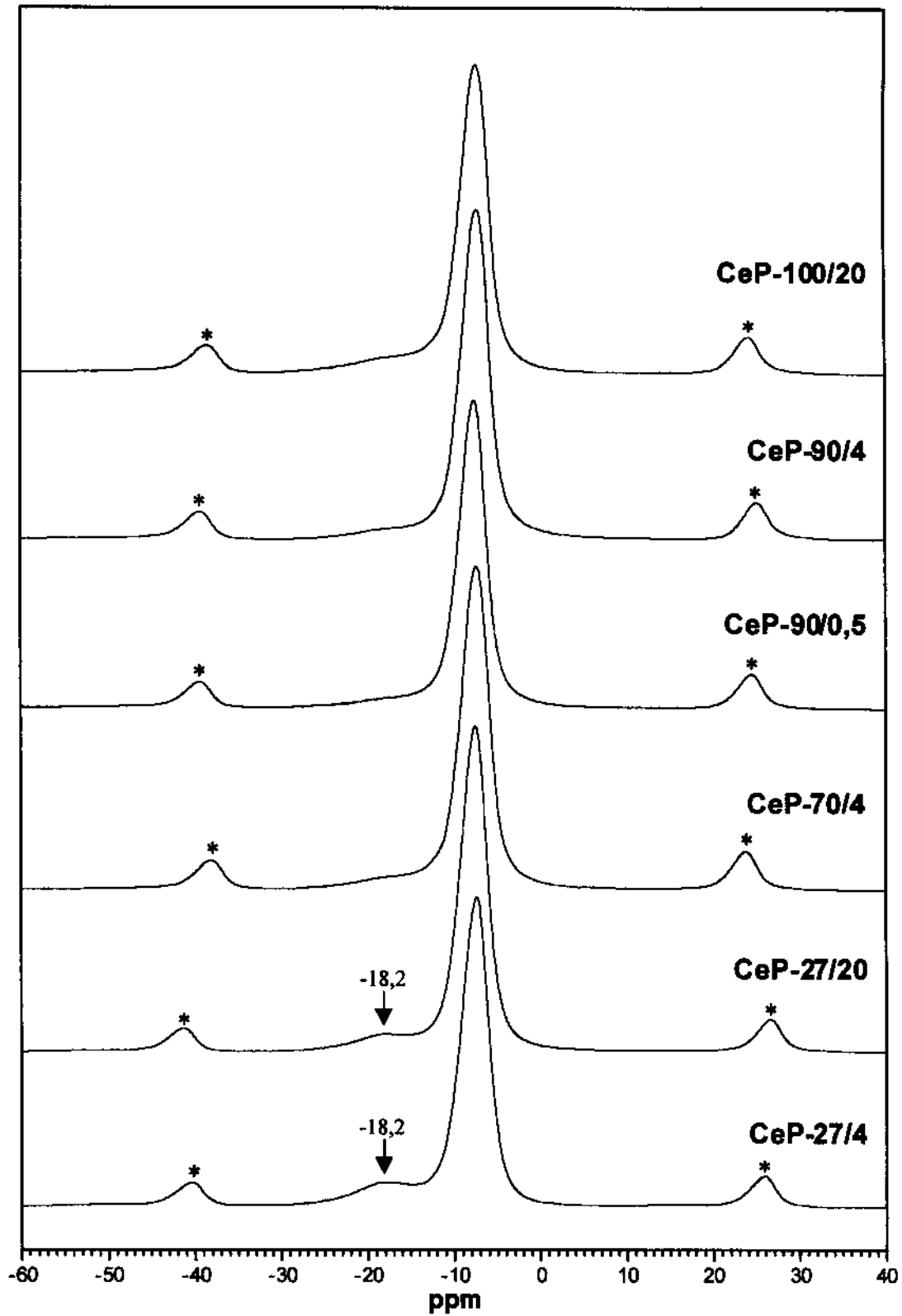


Figura 4.12- Espectros de RMN- ^{31}P obtidos para as amostras indicadas.
(* Picos simétricos ao sinal mais intenso denominados *side bands*)

4.1.2.4- Composição química

Na Tabela 4.8 são apresentadas as relações molares P/Ce determinadas experimentalmente (ítens 3.3.1 e 3.3.2) para os fosfatos de cério (IV) preparados nas condições mencionadas.

Tabela 4.8- Relações molares P/Ce dos sólidos obtidos

Amostras	Relação molar P/Ce nos sólidos
CeP-27/4	1,77
CeP-27/20	1,80
CeP-70/4	1,94
CeP-70/8	1,91
CeP-70/20	1,92
CeP-90/0,5	1,89
CeP-90/4	1,93
CeP-90/8	1,94
CeP-90/20	1,96
CeP-100/4	1,94
CeP-100/20	1,94

A partir destes resultados observou-se que o aquecimento entre 70 e 100 °C é responsável pela obtenção de compostos apresentando relações molares P/Ce próximas de 2, o que sugere a fórmula mínima $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Constatou-se também que a relação molar P/Ce nos sólidos variou entre 1,77 e 1,96, ou seja, aproximadamente 10 %, para toda série de experimentos.

4.1.2.5- Espectroscopia Raman

Na Figura 4.13 são apresentados os espectros Raman obtidos a partir das folhas auto-suportadas. O perfil é muito semelhante para todas as amostras, sugerindo que as variações no tempo e na temperatura das reações não causaram alterações importantes na ordem à curta distância do CeP.

A presença de duas bandas intensas e relativamente finas na região onde são esperados os modos externos de vibração da rede, centradas em 128 e 224 cm^{-1} , indica a ocorrência de ordenamento estrutural para o retículo cristalino dos sólidos preparados, o que concorda com os dados da difratometria de raios-X. Na região compreendida entre 400 a 600 cm^{-1} , onde são esperadas bandas referentes às deformações (δ) dos ângulos das ligações O-P-O, observa-se a presença de aproximadamente 5 bandas, assim como na região característica dos modos vibracionais de estiramento (ν) das ligações P-O dos grupos hidrogenofosfatos, entre 900 e 1150 cm^{-1} .

Como descrito no item 4.1.1.5, são esperadas quatro bandas na região característica dos modos de estiramento P-O e cinco na região característica dos modos de deformação do ânion H_2PO_4^- ,^[75,76] de modo que os espectros Raman obtidos (Figura 4.13) encontram-se coerentes, concordando com os resultados da RMN-³¹P.

A Tabela 4.9 apresenta os números de onda (cm^{-1}) das bandas observadas nos espectros Raman, bem como sua atribuição-tentativa, baseada na literatura.^[72,74-78,82,84,85]

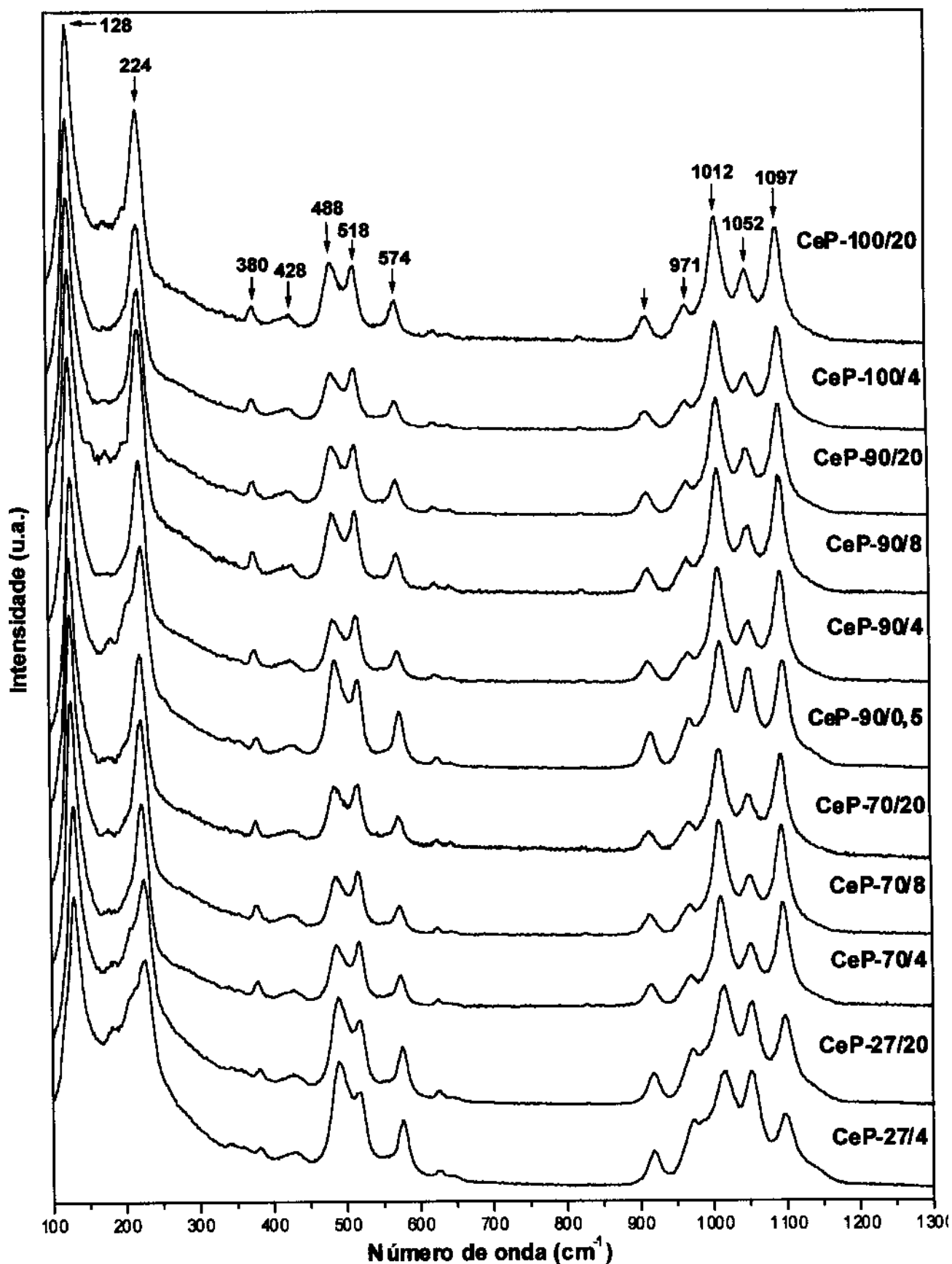


Figura 4.13- Espectros Raman obtidos a partir das folhas auto-suportadas das amostras indicadas.

Tabela 4.9- Números de onda (cm^{-1}) e atribuição-tentativa das bandas observadas nos espectros Raman dos fosfatos de cério (IV)

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
128 mf	modos externos da rede
224 f	
380 mfr	δ (PO_2)
428 mfr	
488 m	
518 m	
574 fr	
916 fr	ν (P-O) (simétricos e assimétricos)
971 o	
1012 f	
1052 m	
1097 f	

δ = deformação angular; ν = estiramento; fr = fraca; mfr = muito fraca; m = média; f = forte; mf = muito forte; o = ombro

4.1.1.6- Microscopia eletrônica de varredura

Através desta técnica pôde-se observar a influência do tempo e da temperatura sobre a morfologia dos hidrogenofosfatos de cério (IV) preparados constatando-se, inicialmente, que todos os materiais obtidos apresentaram-se fibrosos.

Na Figura 4.14 encontram-se as micrografias eletrônicas de varredura obtidas a partir das folhas auto-suportadas dos compostos preparados à temperatura ambiente (CeP-27/4 e CeP-27/20). Observou-se a ocorrência de modificações na morfologia fibrosa destas amostras com o aumento do tempo

reacional de 4 para 20 horas, em direção à formação de fibras mais bem definidas e espessas.

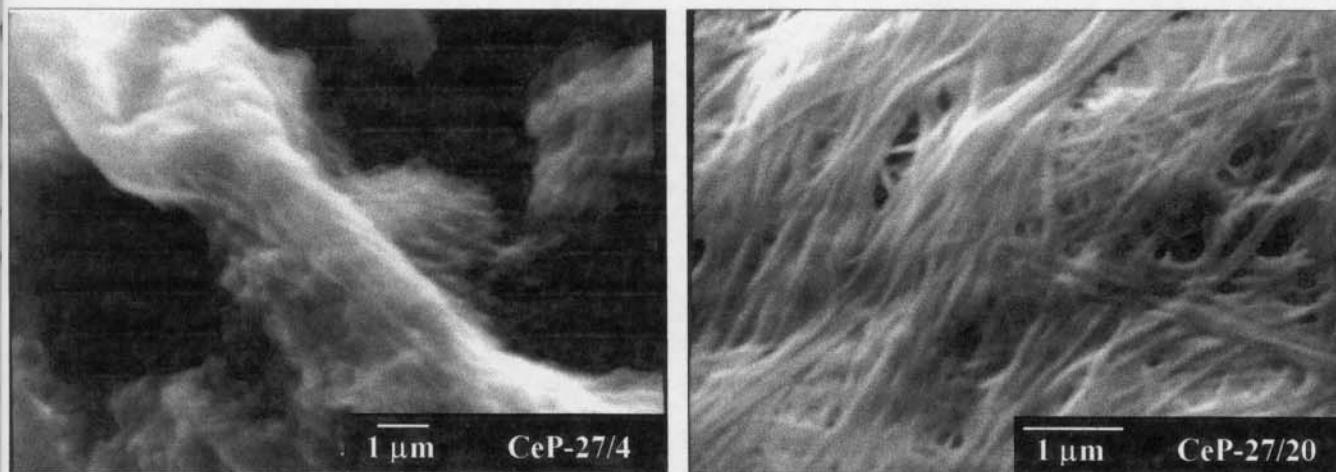


Figura 4.14- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.

Para as amostras obtidas à 70 °C (Figura 4.15) notou-se que a faixa de distribuição das espessuras das fibras sofreu um alargamento quando o tempo reacional passou de 4 para 20 horas. No caso dos CeP preparados à 90 °C (Figura 4.16) observou-se um aumento significativo nas espessuras das fibras quando o tempo reacional foi de 0,5 para 4 horas. Este efeito foi menos pronunciado quando o período reacional variou entre 4 e 20 horas. Quanto às amostras obtidas à 100 °C (Figura 4.17), as mesmas apresentaram um aumento significativo na espessura das fibras com o aumento do tempo reacional de 4 para 20 horas. Comparando-se as micrografias das amostras CeP-27/20, CeP-70/20, CeP-90/20 e CeP-100/20, apresentadas nas Figuras 4.14, 15, 16 e 17, respectivamente, observou-se um aumento na espessura das fibras com a elevação da temperatura reacional.

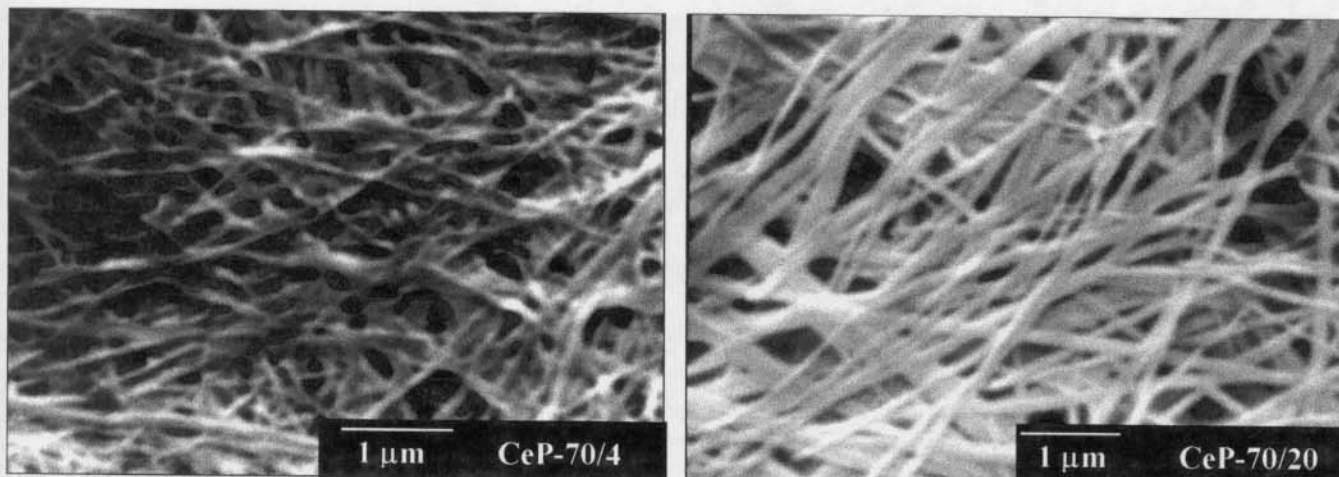


Figura 4.15- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.

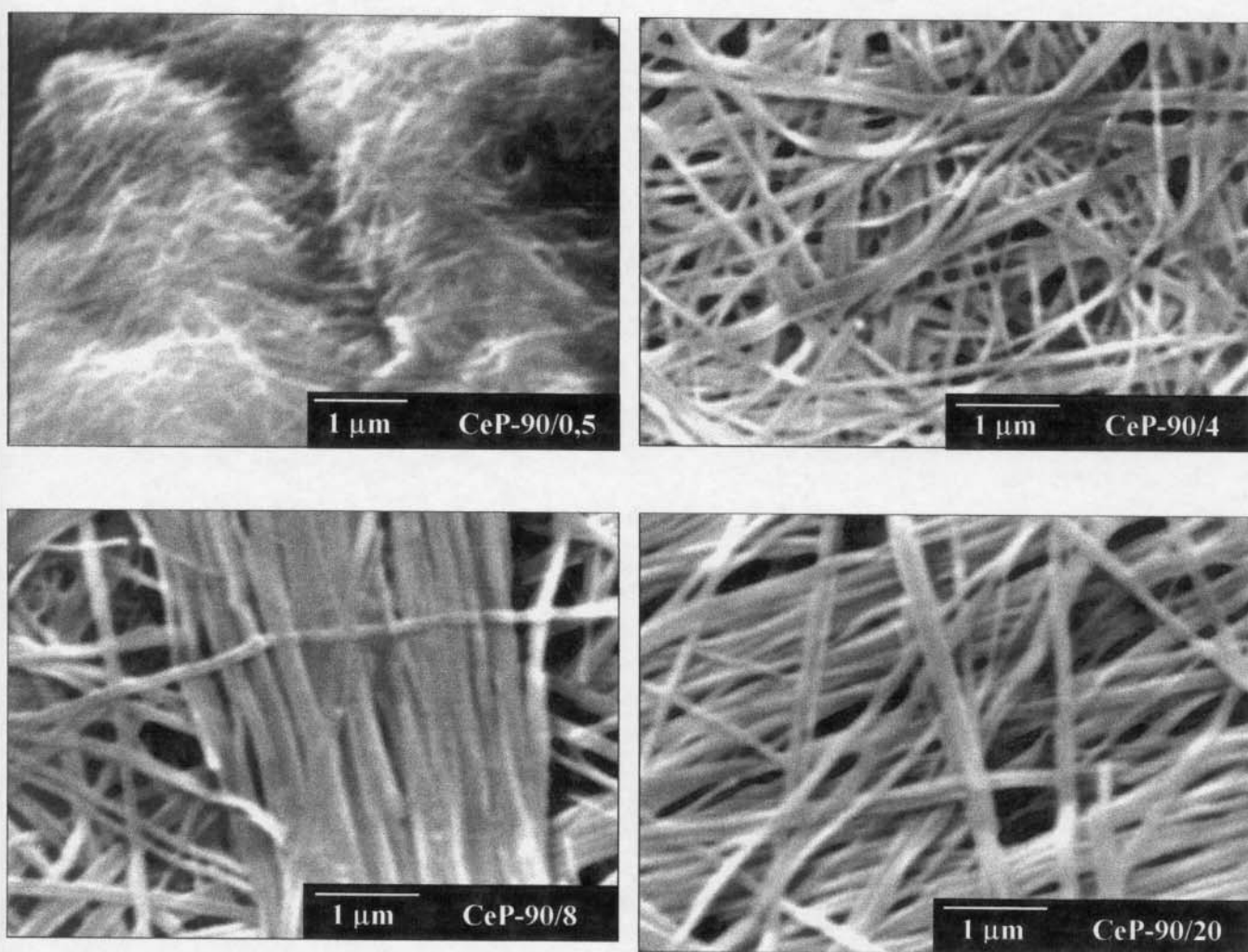


Figura 4.16- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.

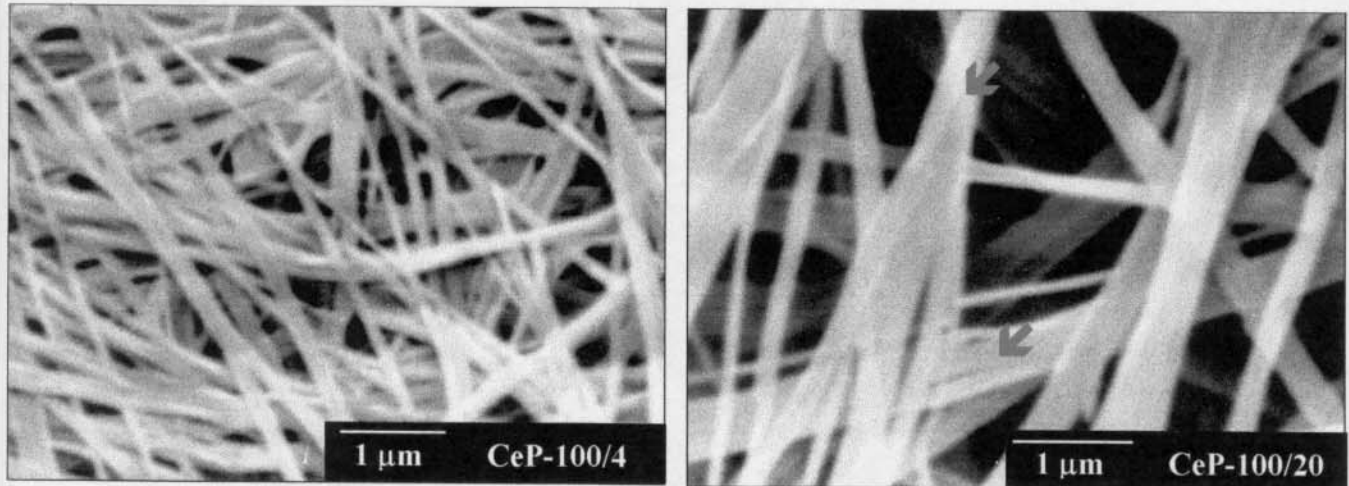


Figura 4.17- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras indicadas.

Na Tabela 4.10 estão sumarizadas as espessuras das fibras das folhas auto-suportadas, as quais variam entre 50 e 400 nm. O valor do limite inferior nas faixas de espessura é semelhante para todas as amostras (50-75 nm), enquanto os limites superiores variam entre 150 e 400 nm. Tal aumento na espessura das fibras que constituem as folhas auto-suportadas ocorre com o aumento do tempo e da temperatura de reação.

Na Figura 4.18 são apresentados histogramas com a distribuição das espessuras das fibras constituintes das folhas auto-suportadas dos fosfatos de cério (IV) preparados. Para a amostra CeP-70/4 observou-se uma distribuição estreita das espessuras das fibras: cerca de 80 % apresentaram-se com aproximadamente 50 nm. Com o aumento do tempo de reação, amostra CeP-70/8, notou-se um alargamento na faixa de distribuição das espessuras, de modo que aproximadamente 85 % das fibras apresentassem espessuras entre 50 e 150 nm. No que diz respeito à amostra preparada a 70 ± 3 °C por 20 horas (CeP-70/20) a espessura das fibras estende-se até 350 nm. Desta forma, verificou-se que o aumento do tempo reacional influencia a morfologia fibrosa das folhas auto-suportadas dos hidrogenofosfatos de cério (IV) na direção da formação de fibras mais espessas. Comparando-se as amostras CeP-70/4, CeP-90/4 e CeP-100/4 foi possível obter informações a respeito do efeito provocado pela elevação

da temperatura de reação. Tal variável influencia a morfologia de modo semelhante ao tempo reacional, isto é, causando um alargamento na faixa de distribuição das espessuras, com a formação de fibras mais espessas.

Tabela 4.10- Faixas de variação nas espessuras das fibras. Valores obtidos medindo-se as espessuras das fibras nas micrografias eletrônicas de varredura das amostras na forma de folhas, considerando os aumentos utilizados

Amostras	Faixa de espessura das fibras (± 28 nm)
CeP-70/4	50 - 150
CeP-70/8	50 - 200
CeP-70/20	50 - 340
CeP-90/4	50 - 230
CeP-90/8	50 - 250
CeP-90/20	75 - 250
CeP-100/4	50 - 320
CeP-100/20	75 - 400

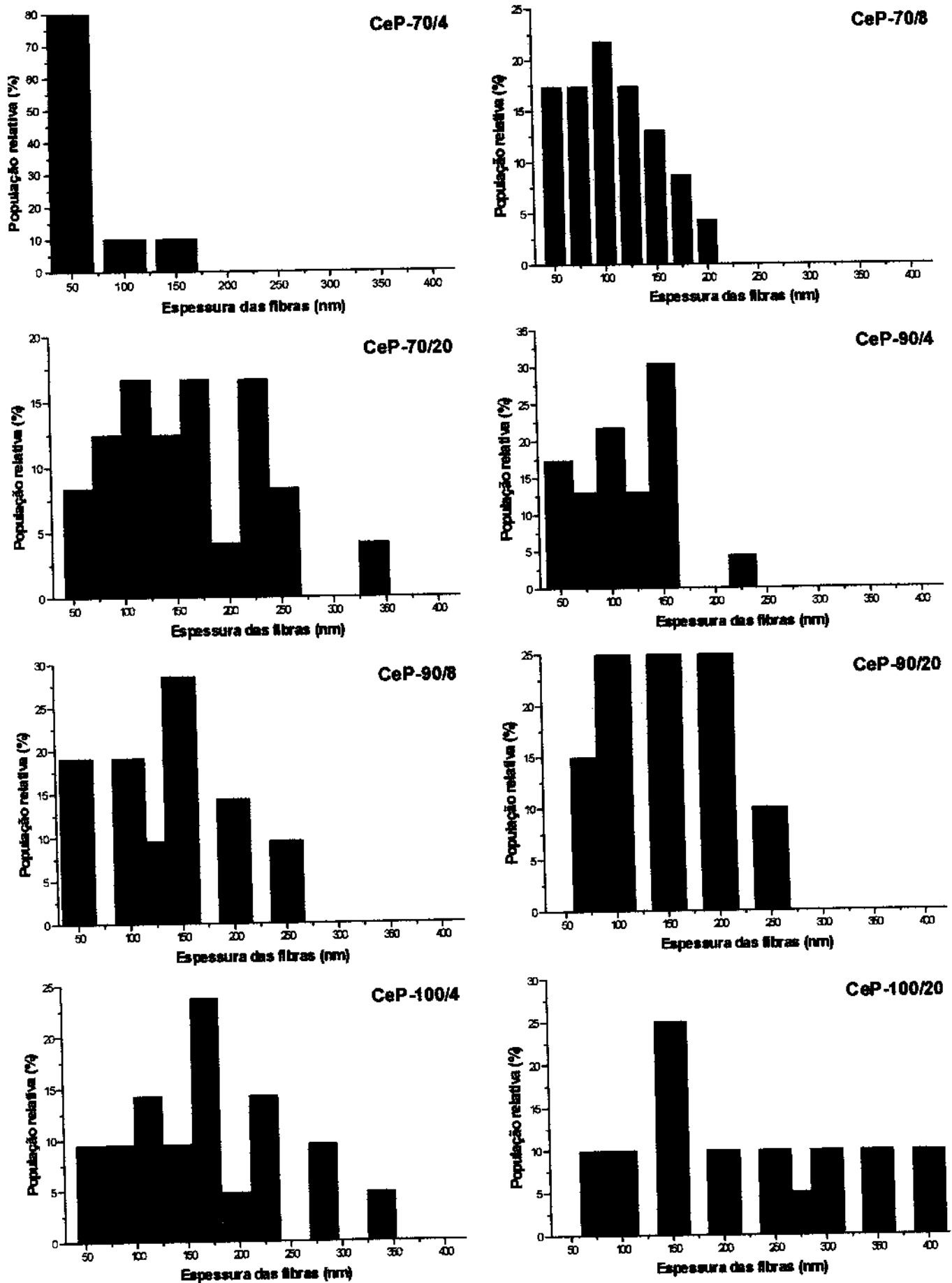


Figura 4.18- Histogramas com a distribuição das espessuras das fibras das folhas auto-suportadas das amostras indicadas.

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram importantes diferenças existentes nas espessuras das fibras para as amostras preparadas sob diferentes condições de tempo e temperatura (Tabela 4.10 e Figura 4.18). Permitiram, ainda, observar, em determinadas regiões, a divisão das fibras em duas ou mais, menos espessas, como assinalado na Figura 4.17 (amostra CeP-100/20).

Tal observação sugere que as fibras constituintes das folhas auto-suportadas sejam formadas a partir da aglomeração de fibras menos espessas. Os resultados, até então obtidos, indicam que esta aglomeração torna-se mais efetiva com o aumento do tempo e da temperatura de reação. Com base na proposta feita no ítem 4.1.1.1, sobre o processo de cristalização do CeP envolvendo um mecanismo de digestão, no qual as partículas do material sofreriam uma dissolução seguida de uma reprecipitação, levando a um maior ordenamento estrutural e ao crescimento das partículas, aqui sob a forma de fibras, as observações realizadas pela MEV mostraram-se coerentes.

4.2- Transformações provocadas por efeitos mecânicos nos hidrogenofosfatos de cério (IV) fibrosos

As transformações provocadas por efeitos mecânicos foram monitoradas por difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Tais experimentos foram realizados triturando-se as folhas auto-suportadas dos CeP em almofariz para verificar eventuais transformações nas estruturas cristalinas e/ou morfologias.

4.2.1- Difratomia de raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras trituradas e na forma de folhas auto-suportadas são apresentados na Figura 4.19. Quando comparados apresentaram as seguintes alterações:

- i) o alargamento do pico de difração próximo de $7,3^\circ$ (2θ);

ii) o desaparecimento dos picos no intervalo entre 12 e 32° (2 θ).

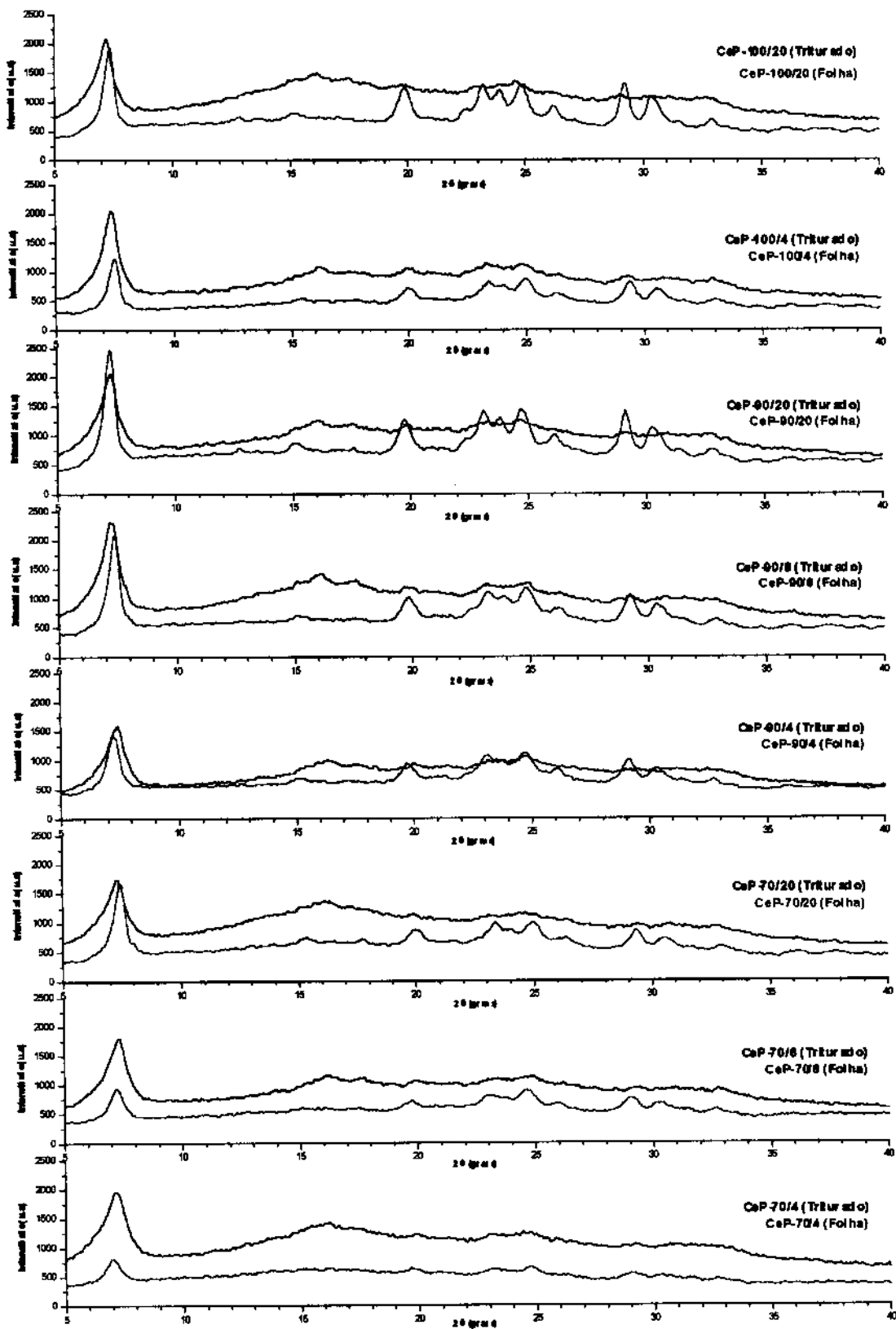


Figura 4.19- Difratoogramas de raios-X obtidos a partir das amostras de CeP nas condições indicadas.

Na Tabela 4.11 são comparados os valores da largura a meia altura dos picos de difração próximos de $7,3^\circ$ (2θ) das amostras na forma de folhas auto-suportadas e trituradas (pó).

Tabela 4.11- Largura a meia altura do pico de difração em $7,3^\circ$ (2θ), em milímetros, para as amostras sob a forma de folha e trituradas

Amostras	Largura a meia altura do pico de difração a $7,3^\circ$ (2θ) (mm)	
	Folha auto-suportada	Amostra triturada
CeP-70/4	$3,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$
CeP-70/8	$3,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$
CeP-70/20	$3,0 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$
CeP-90/4	$3,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$
CeP-90/8	$2,5 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$
CeP-90/20	$2,5 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$
CeP-100/4	$2,5 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$
CeP-100/20	$2,5 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$

De maneira geral os resultados mostraram que a trituração provocou uma amorfização, isto é, um aumento na desordem estrutural dos hidrogenofosfatos de cério (IV) fibrosos à média e longa distâncias.

A destruição da estrutura cristalina via efeitos mecânicos externos, ou seja, pela trituração intensiva, é observada para diversos compostos.^[86,87] Segundo Juhasz,^[86] este fenômeno recebe o nome de “ativação estrutural” e pode estar acompanhado não só da amorfização do material, quanto da sua densificação.

4.2.2- Espectroscopia Raman

Foram obtidos os espectros Raman a partir dos fosfatos de cério (IV) fibrosos triturados (pó), os quais são apresentados na Figura 4.20. Na Figura 4.21, para efeito de comparação, são apresentados os espectros Raman de duas amostras na forma de folhas e trituradas para facilitar a verificação das transformações ocorridas.

Nos espectros Raman obtidos para as amostras trituradas observou-se o alargamento da banda relacionada aos modos externos de vibração da rede na região de 200 cm^{-1} (Figuras 4.20 e 4.21), sugerindo uma diminuição na organização estrutural do material, o que concorda com os resultados da difratometria de raios-X. Além disso, houveram alterações nas intensidades relativas das bandas referentes às deformações ($380\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) e aos estiramentos ($900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) dos grupos hidrogenofosfatos (Figura 4.20 e 4.21).

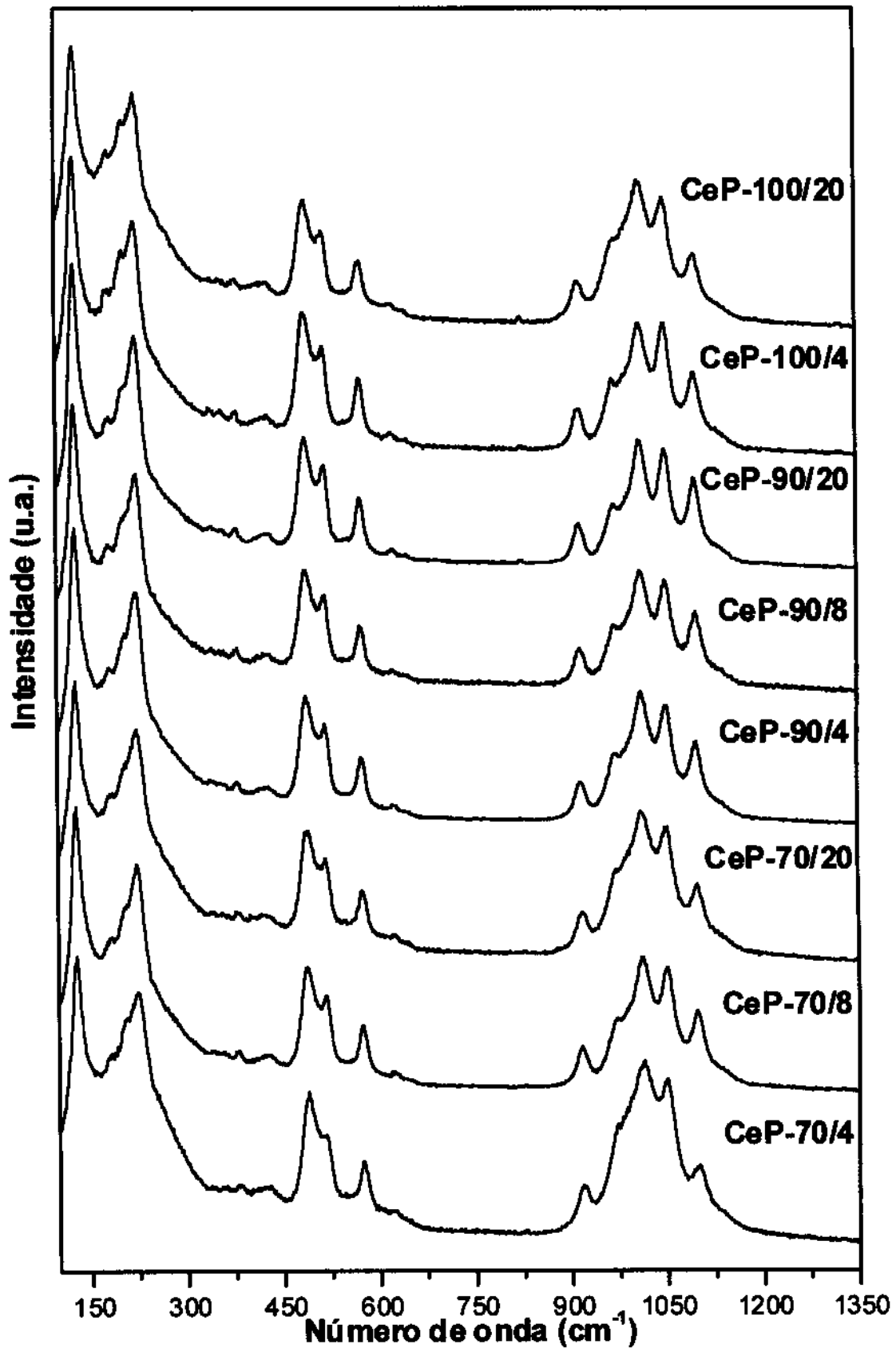


Figura 4.20- Espectros Raman obtidos a partir das amostras de CeP trituradas.

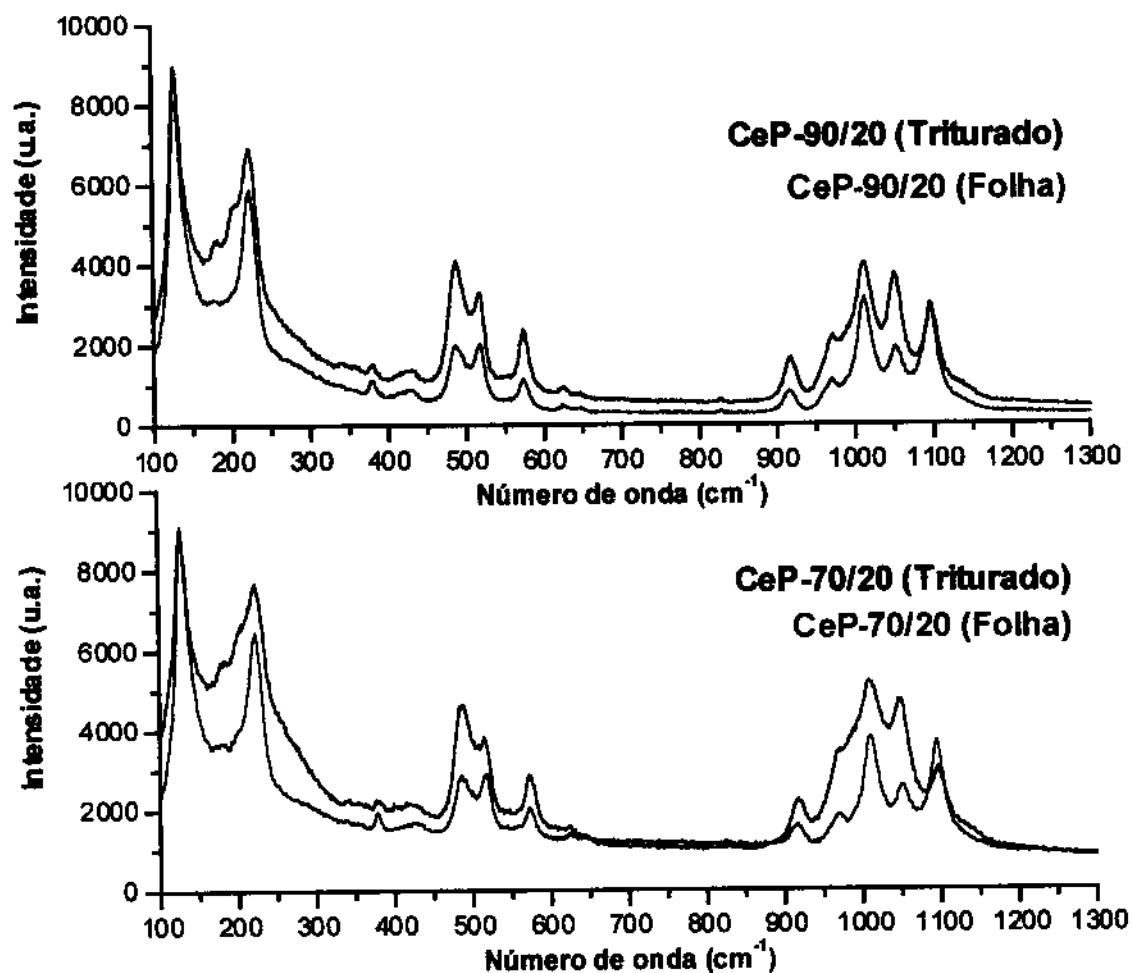


Figura 4.21- Espectros Raman obtidos a partir das amostras de CeP nas condições indicadas.

Estes resultados indicaram que a trituração provocou mudanças no ordenamento estrutural dos sólidos à curta distância, detectáveis pelo uso da espectroscopia Raman.

4.2.3- Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura obtidos para os hidrogenofosfatos de cério (IV) triturados mostraram duas modificações:

- i) as fibras apresentaram rupturas, como assinalado nas micrografias das amostras CeP-90/4 e CeP-70/8, presentes na Figura 4.22;
- ii) diminuição na espessura das fibras.

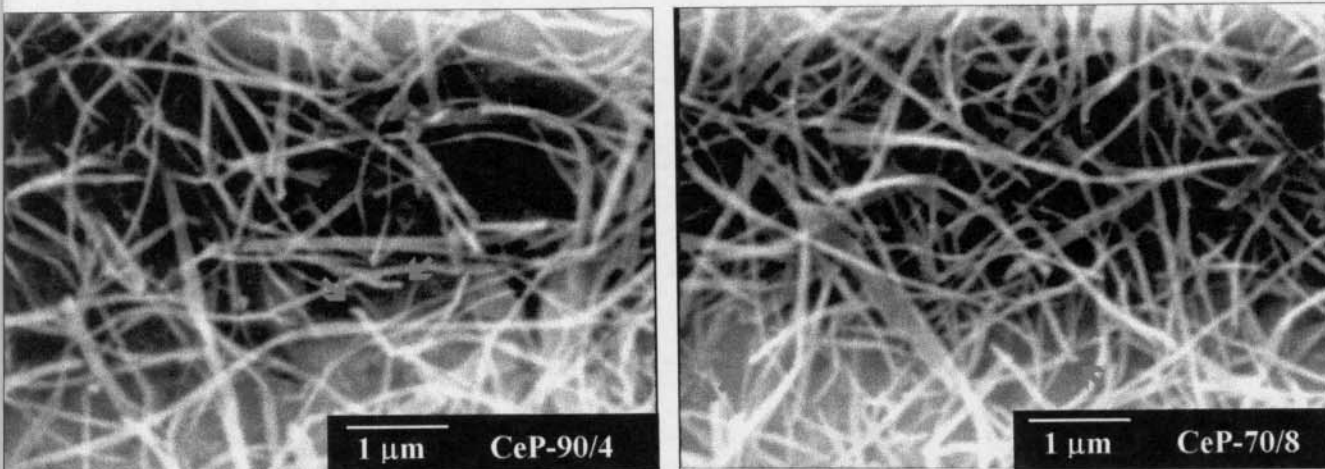


Figura 4.22- Micrografia eletrônica de varredura obtida a partir do pó das amostras indicadas.

A diminuição na espessura das fibras foi constatada medindo-se e comparando-se as espessuras antes e após a trituração (Tabela 4.12). Os resultados mostraram uma diminuição nos limites superiores das faixas de espessuras em comparação com as amostras não trituradas (Tabela 4.10).

Tabela 4.12- Faixas de variação nas espessuras das fibras. [Valores obtidos medindo-se as espessuras mostradas nas micrografias eletrônicas de varredura das amostras trituradas (Figura 4.22)]

Amostras	Faixa de espessura das fibras (± 28 nm)
CeP-70/4	50 - 113
CeP-70/8	50 - 113
CeP-70/20	50 - 113
CeP-90/4	50 - 113
CeP-90/8	50 - 165
CeP-90/20	50 - 165
CeP-100/4	50 - 165
CeP-100/20	50 - 165

Tal alteração de espessura fortalece a hipótese de que as folhas auto-suportadas do CeP são constituídas por feixes formados a partir de fibras menos espessas e a trituração mecânica das amostras estaria provocando a separação destas, de modo a diminuir a espessura dos feixes.

4.3- Obtenção dos nanocompósitos fosfato de cério (IV) fibroso / polipirrol

4.3.1- A partir de folhas auto-suportadas de CeP

Na literatura são reportados experimentos onde partículas de CeO_2 são recobertas por um filme de polipirrol, obtido por via química, onde os íons Ce (IV), presentes no óxido, atuam como agente oxidante, polimerizando o monômero de pirrol. Tal resultado foi um dos primeiros a apresentar fortes evidências de que a polimerização de pirrol pode ser iniciada em sítios presentes sobre a superfície de partículas de CeO_2 , bem como sobre a superfície de outros óxidos, sem a necessidade de adição de um agente oxidante.^[41,42] Todavia, nestes casos, são necessárias condições experimentais adequadas para que a polimerização ocorra, tais como: temperatura de reação próxima de 100 °C por um tempo mínimo de 4 horas.

Foram também realizados experimentos com óxidos sob atmosfera inerte.^[41,42] Quando tais experimentos foram comparados àqueles realizados ao ar, observou-se a formação de uma quantidade menor do polímero. Este resultado sugere que, após iniciada a polimerização num dado sítio presente na superfície da partícula, esta progride devido à ação oxidante do oxigênio atmosférico. Assim, confirma-se a existência de sítios sobre as partículas de CeO_2 capazes de iniciar a polimerização, uma vez que o polímero também foi obtido sob atmosfera inerte.

Os experimentos descritos foram confirmados em nosso Laboratório sendo que os resultados obtidos apresentaram-se muito semelhantes aos da literatura,^[41,42] confirmando que os íons Ce (IV) podem ser empregados na

polimerização do monômero de pirrol. Tal resultado, em princípio, poderia ser esperado, uma vez que o potencial de oxidação do monômero de pirrol é igual a $1,2 \text{ V}^{[61]}$ e o valor do potencial de redução dos íons Ce (IV) a Ce (III) encontra-se entre $1,8$ e $1,3 \text{ V}^{[88]}$ indicando uma reação de oxi-redução favorável, desde que o polímero tivesse contato com a espécie oxidante.

Com base nos estudos realizados sobre os efeitos das variáveis tempo e temperatura sobre as características estruturais e morfológicas do fosfato de cério (IV) fibroso, escolheu-se a amostra CeP-90/4 para ser utilizada como matriz inorgânica na obtenção dos nanocompósitos CeP/PPi. Tal escolha deveu-se ao fato desta amostra apresentar características intermediárias entre as folhas auto-suportadas preparadas, como a cristalinidade e a espessura das fibras.

A preparação dos nanocompósitos CeP/PPi foi realizada de acordo com o procedimento descrito no ítem 3.2.2.1. As soluções empregadas foram preparadas em meio etanólico uma vez que o monômero de pirrol é solúvel neste solvente. Na Tabela 4.13 encontra-se a identificação das amostras preparadas e as concentrações das soluções etanólicas de pirrol utilizadas nos experimentos.

Tabela 4.13- Concentração da solução de pirrol e identificação das amostras

Amostras	Concentração da solução de pirrol em etanol (mol.l^{-1})
CeP/PPi-p	pirrol puro
CeP/PPi-1	1×10^{-1}
CeP/PPi-2	1×10^{-2}
CeP/PPi-3	1×10^{-3}
CeP/PPi-4	1×10^{-4}

Inicialmente, fez-se a imersão de uma amostra do CeP-90/4 em pirrol recém-destilado, o qual é incolor. Observou-se a formação imediata do polipirrol, uma vez que a folha auto-suportada de fosfato de cério (IV), de coloração amarela, tornou-se negra em aproximadamente 5 segundos (CeP/PPi-p). Tal observação sugere a existência de um elevado número de sítios capazes de iniciar a polimerização do pirrol sobre as fibras do CeP. Em seguida, na busca de uma concentração mínima de pirrol para a obtenção do nanocompósito, repetiu-se este procedimento diminuindo-se a concentração das soluções de pirrol conforme mostrado na Tabela 4.13. Observou-se que a amostra CeP/PPi-1 comportou-se de modo semelhante, apresentando-se completamente impregnada e recoberta pelo polipirrol. Por outro lado, as amostras CeP/PPi-2, CeP/PPi-3 e CeP/PPi-4 sofreram apenas uma pequena alteração da cor, passando do amarelo claro original para um amarelo mais intenso. É importante colocar que a integridade das folhas auto-suportadas é conservada após a realização dos experimentos.

As amostras obtidas por este procedimento foram caracterizadas pelas técnicas consideradas a seguir.

4.3.1.1- Difratomia de raios-X

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras CeP/PPi-2, CeP/PPi-3 e CeP/PPi-4, para a matriz inorgânica CeP-90/4 submetida a vácuo por 6 horas (CeP-90/4/vácuo) e para a mesma matriz após imersão em etanol por 10 minutos e secagem sob vácuo por 6 horas (CeP-90/4/etanol/vácuo). Uma vez que as soluções de pirrol foram preparadas em meio etanólico, preparou-se a amostra CeP-90/4/etanol/vácuo para observar a influência do etanol sobre a matriz inorgânica (experiência de controle).

As amostras de CeP imersas em etanol puro ou em soluções etanólicas com concentrações de pirrol iguais ou menores a $1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ apresentaram menor definição dos picos de difração para valores superiores a 10° (2θ). Na região compreendida entre 5 e 10° (2θ) observou-se a diminuição na intensidade

do pico próximo a $7,2^\circ$ (2θ), relacionado à estrutura lamelar apresentada pelo fosfato de cério (IV) fibroso.^[5,6,29-31] Desta forma, a difratometria de raios-X mostrou que a matriz inorgânica sofre desordenamento estrutural nestas condições.

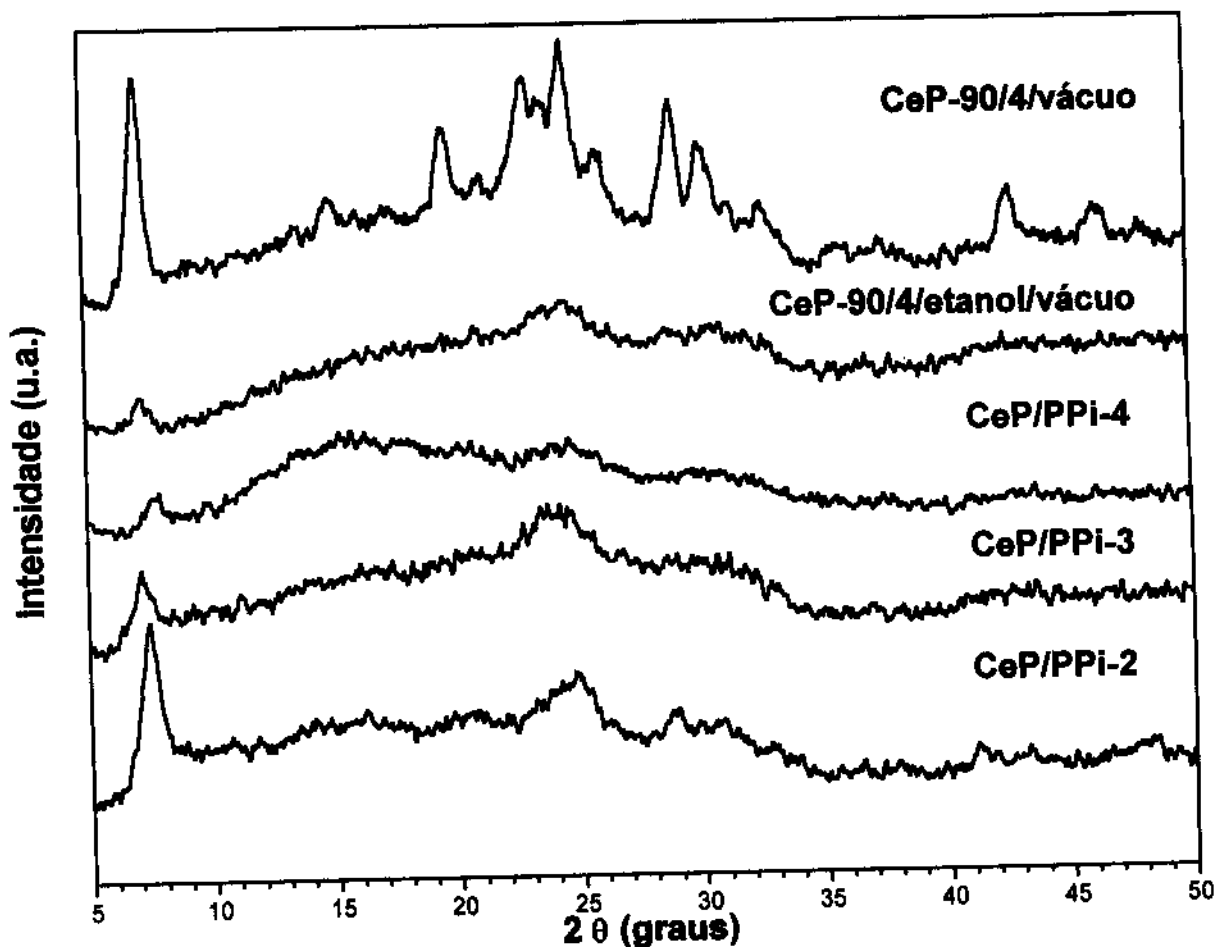


Figura 4.23- Difratogramas de raios-X obtidos a partir dos nanocompósitos e das folhas auto-suportadas das amostras indicadas.

Sabe-se que nos sólidos, cuja estrutura é lamelar, as ligações formadas entre os átomos de uma mesma lamela são muito mais fortes que as interações existentes entre as lamelas. Tal característica é responsável por uma importante propriedade apresentada pela maioria destes sólidos: a capacidade de aumentar a distância interlamelar através da inserção de moléculas de água ou de outros solventes entre as lamelas. Em determinadas situações, com o aumento da

distância interlamelar tem-se a diminuição da interação existente entre as lamelas, podendo ocorrer, inclusive, a separação destas com a formação de monolamelas e/ou aglomerados constituídos por pequenas quantidades de lamelas.^[89] Com isso, tem-se a perda da organização lamelar do material no eixo *c* (Figura 4.3), o que leva à diminuição do ordenamento estrutural a média e longa distâncias. Tal desordenamento do empilhamento das lamelas, o qual é ilustrado na Figura 4.24, pode estar associado à diminuição na intensidade do pico de difração referente à distância interlamelar presente no difratograma de raios-X, na região entre 5 e 10° (2θ). Este processo, algumas vezes, é tratado na literatura pelo termo exfoliação.

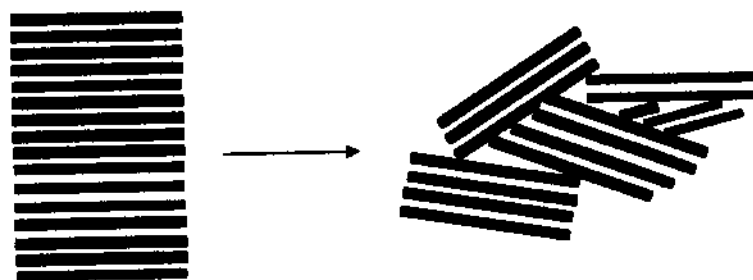


Figura 4.24- Ilustração esquemática da perda da organização do empilhamento das lamelas pela entrada de um solvente no interior do espaço interlamelar.

Assim considerando, os resultados da difratometria de raios-X indicaram que o etanol diminui as interações interlamelares, desordenando o empilhamento das lamelas. Apesar deste desordenamento, não foi detectada a intercalação de moléculas de etanol no espaço interlamelar do CeP, a qual levaria a um deslocamento na posição do pico de difração observado próximo a 7,2° (2θ). A ausência de deslocamento para valores menores de 2θ para as amostras CeP/PPi-2, CeP/PPi-3 e CeP/PPi-4 é um bom indicativo que não houve intercalação de moléculas de pirrol, oligômeros e/ou polipirrol entre as lamelas do CeP.

Por outro lado, observou-se que para a amostra CeP/PPi-2 (Figura 4.23) o pico de difração referente à organização lamelar, localizado na região entre 5 e 10° (2θ), não sofreu uma diminuição tão acentuada quanto a observada para as

amostras CeP/PPi-3, CeP/PPi-4 e CeP-90/4/etanol/vácuo. Tal resultado sugere que o aumento na concentração de pirrol na solução etanólica aumenta a estabilidade da estrutura lamelar do CeP frente ao etanol. Sugere, ainda, a existência de mecanismos competitivos, ou seja, desordenamento da estrutura lamelar pelo solvente *versus* estabilização estrutural pelo pirrol, em função da concentração deste último.

Na Figura 4.25 são apresentados os difratogramas de raios-X para as amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1.

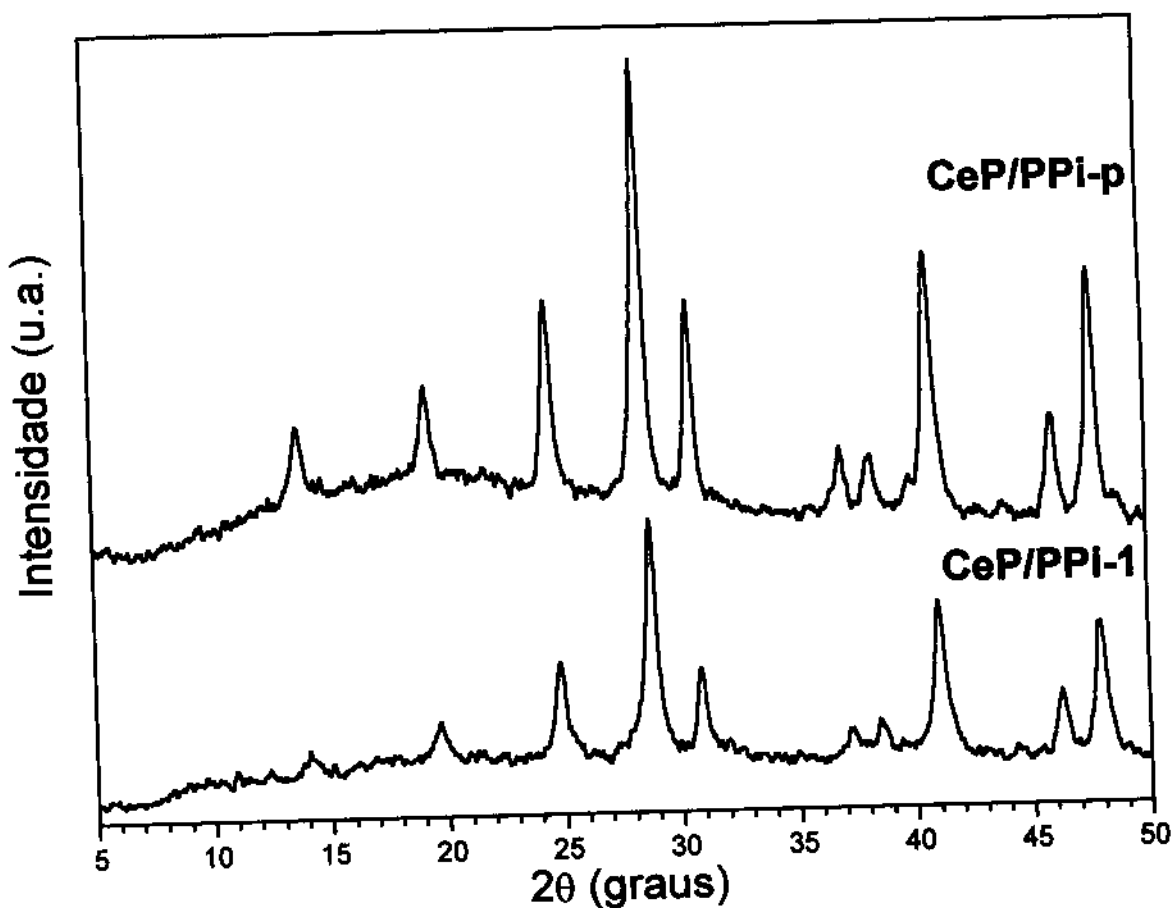


Figura 4.25- Difratogramas de raios-X obtidos a partir dos nanocompósitos das amostras indicadas.

Alterações significativas no padrão de difração destas amostras, quando comparadas às amostras cujos difratogramas de raios-X encontram-se apresentados na Figura 4.23, foram observadas. Primeiramente, tem-se o

desaparecimento do pico de difração próximo a $7,2^\circ$ (2θ), indicando a perda da estrutura lamelar do fosfato de cério (IV) fibroso (CeP). Em segundo, para valores superiores a 10° (2θ), observou-se o desaparecimento dos picos de difração característicos do CeP e o surgimento de um novo padrão de difração.

Uma vez que o polipirrol é um polímero de baixa cristalinidade, o qual pode apresentar um halo amorfo próximo a 22° (2θ),^[41] as mudanças observadas no padrão de difração das amostras CeP/PPi-1 e CeP/PPi-p só poderiam ser atribuídas a alterações na estrutura do fosfato de cério (IV) fibroso.

Sabe-se que, na maioria das vezes, os sais ácidos, como o $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, apresentam uma estabilidade inferior à dos sais neutros,^[90] como o CePO_4 . Com base neste fato, e considerando que os íons Ce (IV) presentes no CeP sofrem redução, é razoável admitir que esteja ocorrendo formação de fosfato de cério (III) durante o processo de polimerização do pirrol.

Caso o hidrogenofosfato de cério (IV) fibroso sofra mudanças estruturais de modo a formar o fosfato de cério (III) teria-se que, para cada íon Ce (IV) reduzido a Ce (III) seria liberado um grupo fosfato, o qual poderia apresentar-se na forma de dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-), monohidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) ou ortofosfato (PO_4^{3-}). As equações químicas apresentadas na Figura 4.26 descrevem possíveis reações da conversão do hidrogenofosfato de cério (IV) fibroso em fosfato de cério (III) (CePO_4).

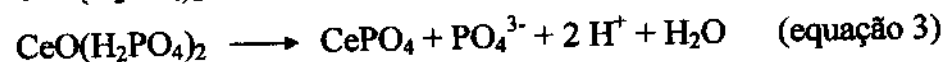
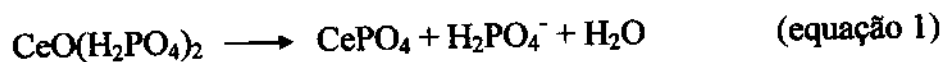


Figura 4.26- Possíveis reações de conversão do $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ em CePO_4 .

Como discutido no item 1.4, para que o polipirrol seja obtido na sua forma oxidada é necessária a presença de contra-ânions (ou dopantes) no meio reacional para que ocorra a neutralização das cargas positivas apresentadas pelos pôlarons

e bipôlarons presentes ao longo das cadeias poliméricas. A mudança estrutural proposta: $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ em CePO_4 forneceria os contra-ânions necessários, sob a forma dos íons fosfatos e/ou hidrogenofosfatos liberados no processo.

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores dos ângulos de difração (2θ) para as amostras CeP/PPi-1 e CeP/PPi-p, bem como as distâncias interplanares e as intensidades relativas. Para efeito de comparação também contém os dados para o CePO_4 reportado na literatura.^[91]

Tabela 4.14- Ângulos de difração, distâncias interplanares e intensidades relativas obtidos para as amostras indicadas

CeP/PPi-p			CeP/PPi-1			CePO ₄ ^[91]	
2θ (graus)	d (Å)	I/I ₀ (%)	2θ (graus)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
13,79	6,42	23	14,10	6,28	10	6,08	50
19,30	4,60	30	19,69	4,51	19	4,40	30
24,52	3,63	48	24,86	3,58	45	3,53	50
28,48	3,14	100	28,77	3,10	100	3,04	100
30,57	2,93	48	30,88	2,90	40	2,85	40
-	-	-	-	-	-	2,77	-
37,00	2,43	15	37,33	2,41	13	2,37	20
38,30	2,35	14	38,50	2,34	14	2,30	30
39,90	2,26	11	41,04	2,20	64	2,21	-
40,77	2,21	57	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2,16	50
42,76	2,11	03	42,94	2,11	05	2,15	15
43,89	2,06	04	44,30	2,05	06	2,03	03
46,01	1,97	21	46,26	1,96	27	1,94	30
47,74	1,91	52	47,98	1,90	55	1,87	40

Observou-se uma boa concordância entre as distâncias interplanares e intensidades relativas das amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1 e os valores da literatura para o CePO_4 ^[91] (Tabela 4.14). Esta concordância permite sugerir a formação do fosfato de cério (III) a partir do fosfato de cério (IV) fibroso durante a redução dos íons Ce (IV) a Ce (III) na polimerização do pirrol.

O fato dos difratogramas de raios-X dos nanocompósitos CeP/PPi-p e CeP/PPi-1 apresentarem-se dominados pelos picos de difração atribuídos ao CePO_4 , provavelmente deve-se à formação de uma grande quantidade desta fase, uma vez que um elevado número de sítios presentes sobre as fibras da matriz inorgânica foram atacados pelo monômero de pirrol.

4.3.1.2- Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro acoplado a um microscópio óptico (resolução de $1\mu\text{m}$), o qual permitiu escolher as regiões das amostras para a aquisição dos espectros.

Na Figura 4.27 encontram-se os espectros Raman para as amostras CeP-90/4/vácuo e CeP-90/4/etanol/vácuo (item 4.3.1), os quais apresentaram-se muito semelhantes à amostra CeP-90/4, cujo espectro encontra-se discutido nos itens 4.1.1.5 e 4.1.2.5. Todavia, no espectro da amostra tratada com etanol (CeP-90/4/etanol/vácuo) notou-se o surgimento de um ombro em 210 cm^{-1} , conforme assinalado na Figura 4.27. Esta região do espectro Raman é característica dos modos de vibração da rede e o surgimento deste ombro provavelmente pode estar associado à diminuição da ordem estrutural à média e longa distâncias observada para tal amostra através da difratometria de raios-X (item 4.3.1, Figura 4.23). Entretanto, devido à elevada desordem estrutural observada pela difratometria de raios-X para a matriz inorgânica tratada com etanol, esperava-se que a região do espectro Raman característica dos modos de vibração da rede, compreendida entre 100 e 300 cm^{-1} , sofresse maiores alterações, como alargamentos significativos das bandas, o que não foi observado. Tal resultado sugere que,

apesar de não apresentar ordenamento estrutural à média e longa distâncias, a amostra provavelmente é constituída por pequenas regiões ordenadas, as quais são passíveis de serem observadas através da espectroscopia Raman com resolução espacial, uma vez que a região analisada por esta técnica é da ordem de 1 μm . Este ponto nos parece importante, uma vez que o feixe de raios-X empregado na obtenção dos difratogramas incide sobre uma região linear da amostra da ordem de 1 cm.

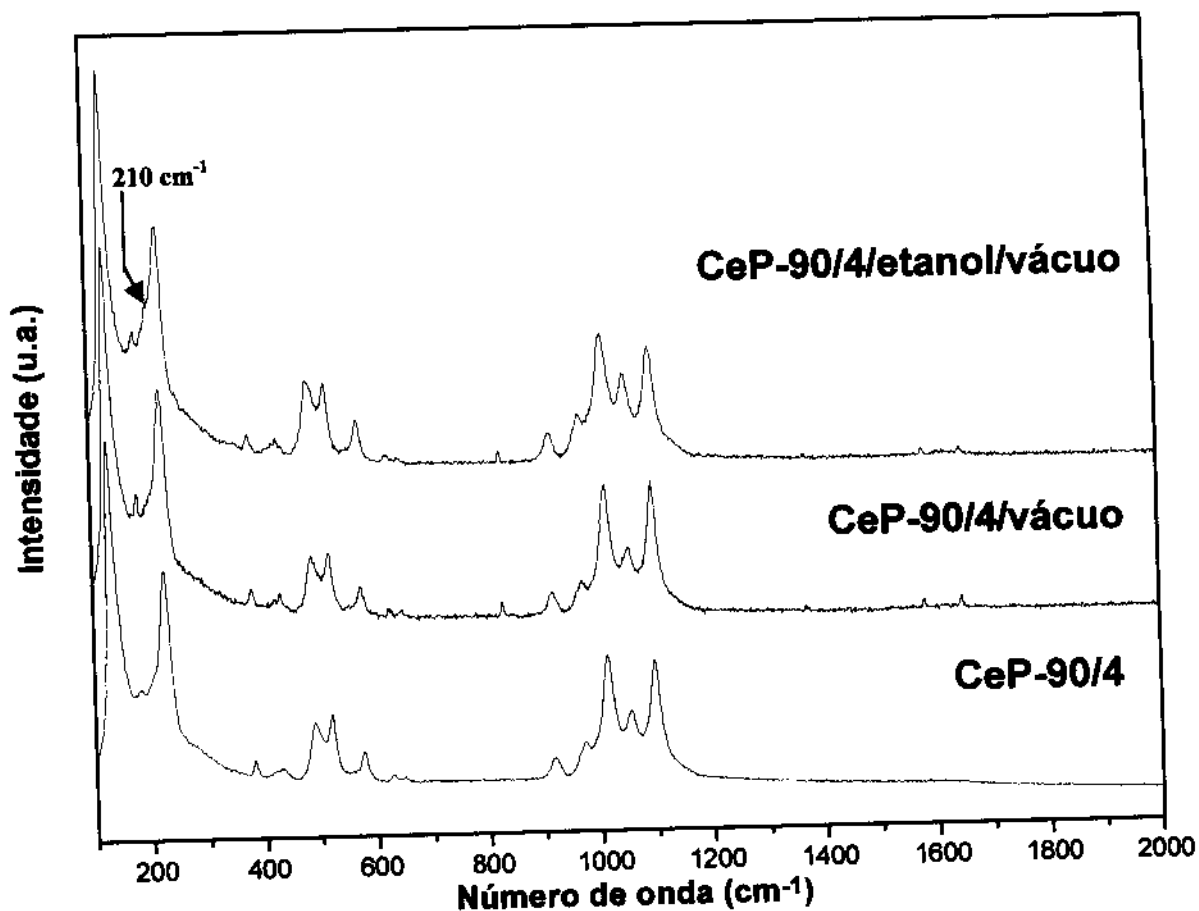


Figura 4.27- Espectros Raman obtidos a partir das folhas das amostras indicadas.

A Figura 4.28 apresenta os espectros Raman para as amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1. Observou-se que estes possuem um perfil muito diferente do apresentado pelo espectro do fosfato de cério (IV) fibroso (Figura 4.27).

O polipirrol apresenta duas formas de ressonância possíveis, uma aromática e outra quinoidal. A estrutura do tipo aromática é característica do

polipirrol reduzido, ou neutro, enquanto o polímero oxidado apresenta uma estrutura do tipo quinoidal (item 1.4, Figura 1.4).^[47,66,92] Devido às diferenças estruturais foi possível, utilizando-se a espectroscopia Raman, identificar se o polipirrol preparado encontrava-se na forma reduzida ou oxidada.

As amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1 apresentaram espectros Raman dominados pelas bandas associadas aos modos vibracionais do polipirrol na sua forma oxidada (Figura 4.28).^[47,66,92-94]

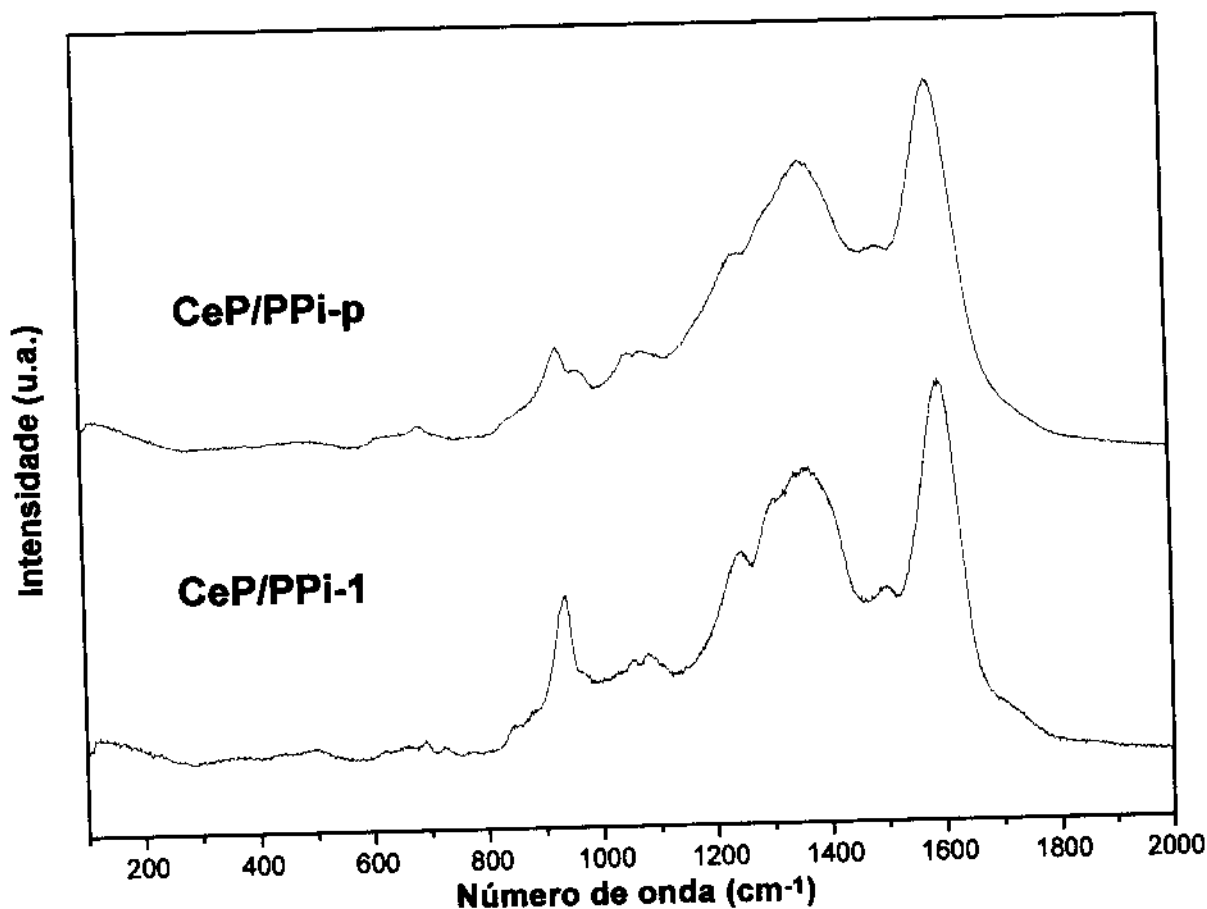


Figura 4.28- Espectros Raman obtidos a partir das amostras indicadas.

A Tabela 4.15 contém os números de onda (cm⁻¹) das bandas observadas nos espectros de ambas as amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1, relacionadas ao polipirrol, bem como sua atribuição tentativa.^[66,92-94]

A banda relacionada aos estiramentos C=C, centrada em 1598 cm⁻¹, é atribuída à sobreposição das bandas originadas tanto pelos modos vibracionais

das ligações C=C de pôlarons quanto de bipôlarons, cujas estruturas encontram-se representadas no ítem 1.4 (Figura 1.5). Por outro lado, as bandas centradas em 1367, 1246, 1087 e 935 cm^{-1} são atribuídas à presença de bipôlarons nas cadeias poliméricas, enquanto os pôlarons encontram-se relacionados às bandas em 1059 e 970 cm^{-1} .^[47,66,92-94] Quando o polipirrol apresenta-se oxidado, sempre são observadas as bandas em 935 e 970 cm^{-1} , enquanto que, para o polipirrol na sua forma reduzida, observa-se uma única banda em 915 cm^{-1} . O mesmo ocorre para as bandas em 1059 e 1087 cm^{-1} , as quais sempre encontram-se associadas para o polipirrol oxidado, sendo observada apenas uma banda em 1040 cm^{-1} quando o polímero encontra-se na sua forma reduzida.^[47,92-94]

Tabela 4.15- Números de onda (cm^{-1}) e atribuição-tentativa das bandas dos espectros Raman das amostras indicadas

Números de onda (cm^{-1})			Atribuição
CeP/PPi-p	CeP/PPi-1	PPi ^[47,66,92-94]	Tentativa ^[66,92-94]
1598 mf	1599 mf	1593	v C=C
1501 fr	1505 fr	1468	v C-N simétrico
1367 f	1371 f	1376	v C-N assimétrico
1302 o	1310 o	1327	v C-C
1246 m	1250 m	1235	δ C-H (plano) assimétrico
1087 fr	1083 fr	1086	δ C-H (plano) simétrico
1059 fr	1061 fr	1055	δ C-H (plano) simétrico
970 o	973 o	973	δ anel
935 m	940 m	933	δ anel
691 mfr	690 mfr	680	-
620 mfr	620 mfr	-	-

δ = deformação; v = estiramento; mfr = muito fraca; fr = fraca; m = média; o = ombro; f = forte; mf = muito forte

Deste modo, os espectros Raman das amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1 mostraram que o polipirrol, presente no nanocompósito, encontra-se oxidado possuindo pôlarons e bipôlarons nas suas cadeias.

Quanto às amostras CeP/PPi-2, CeP/PPi-3 e CeP/PPi-4, estas mostraram-se com uma coloração heterogênea ao serem observadas no microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman, apresentando pequenas regiões de coloração marrom.

Foram obtidos espectros Raman (Figura 4.29) das regiões amarelas predominantes das amostras. Os espectros mostraram-se dominados pelos modos vibracionais do fosfato de cério (IV) fibroso, entretanto, observou-se uma alteração na linha base do espectro da amostra CeP/PPi-2 quando comparada à amostra CeP-90/4/vácuo (Figura 4.27). Tal resultado provavelmente é devido à formação de oligômeros de pirrol sobre a matriz inorgânica. O perfil do espectro tem uma semelhança com sistemas que apresentam fluorescência. A linha base dos espectros obtidos para as amostras preparadas a partir de soluções menos concentradas de pirrol (CeP/PPi-3 e CeP/PPi-4) não apresentaram um comportamento semelhante ao observado para o CeP/PPi-2. Provavelmente, isto se deva ao fato da quantidade de pirrol presente no meio reacional ser insuficiente para recobrir a matriz inorgânica com oligômeros de pirrol.

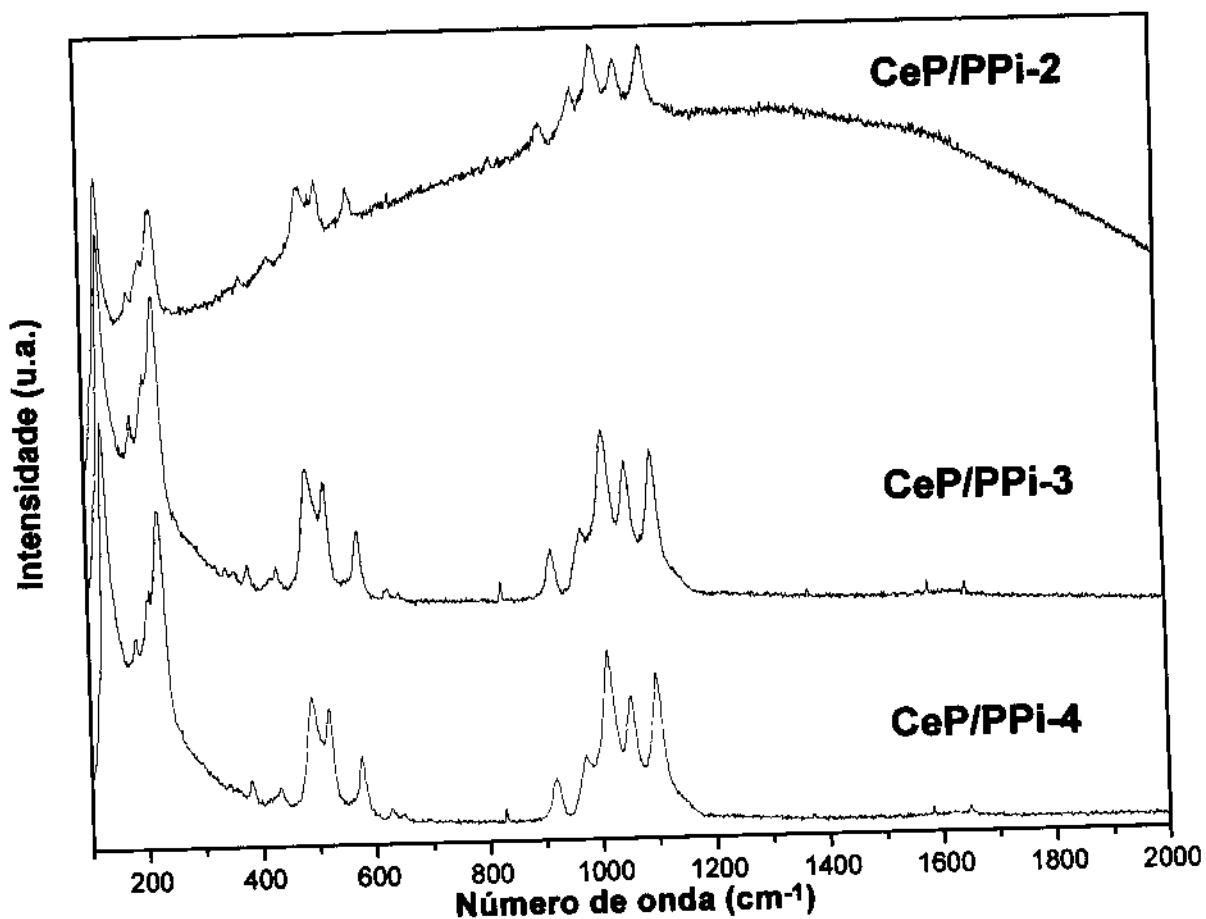


Figura 4.29- Espectros Raman obtidos a partir da região predominante, de coloração amarela, das amostras indicadas.

Quanto aos espectros obtidos a partir das regiões de coloração marrom (Figura 4.30), estes apresentaram-se dominados pelos modos vibracionais do polipirrol.

Na Figura 4.30 encontram-se dois espectros Raman para o CeP/PPi-2 (A e B), os quais foram obtidos a partir de diferentes regiões de coloração marrom da amostra. O espectro A apresenta maior semelhança com os espectros das amostras CeP/PPi-p e Cep/PPi-1 (Figura 4.28), exibindo bandas relacionadas à presença de pólaron e bipólaron (938 , 980 e 1052 cm^{-1}). Por outro lado, o espectro B possui somente as bandas referentes aos estiramentos C=C e C-N assimétrico em 1592 e 1345 cm^{-1} , respectivamente. Tal resultado indica a possível formação de cadeias poliméricas com diferentes tamanhos e com diferentes graus de oxidação, sobre a matriz inorgânica. Para as amostras

preparadas a partir de soluções menos concentradas de pirrol (CeP/PPi-3 e Cep/PPi-4) observou-se a presença de bandas relacionadas tanto aos modos vibracionais do polímero quanto ao fosfato de cério IV fibroso (226-227, 489-491, 521-519, 576-575, 1013-1015, 1050-1054 e 1100 cm^{-1}), indicando que o polipirrol não recobriu completamente a região da matriz inorgânica onde ocorreu a polimerização.

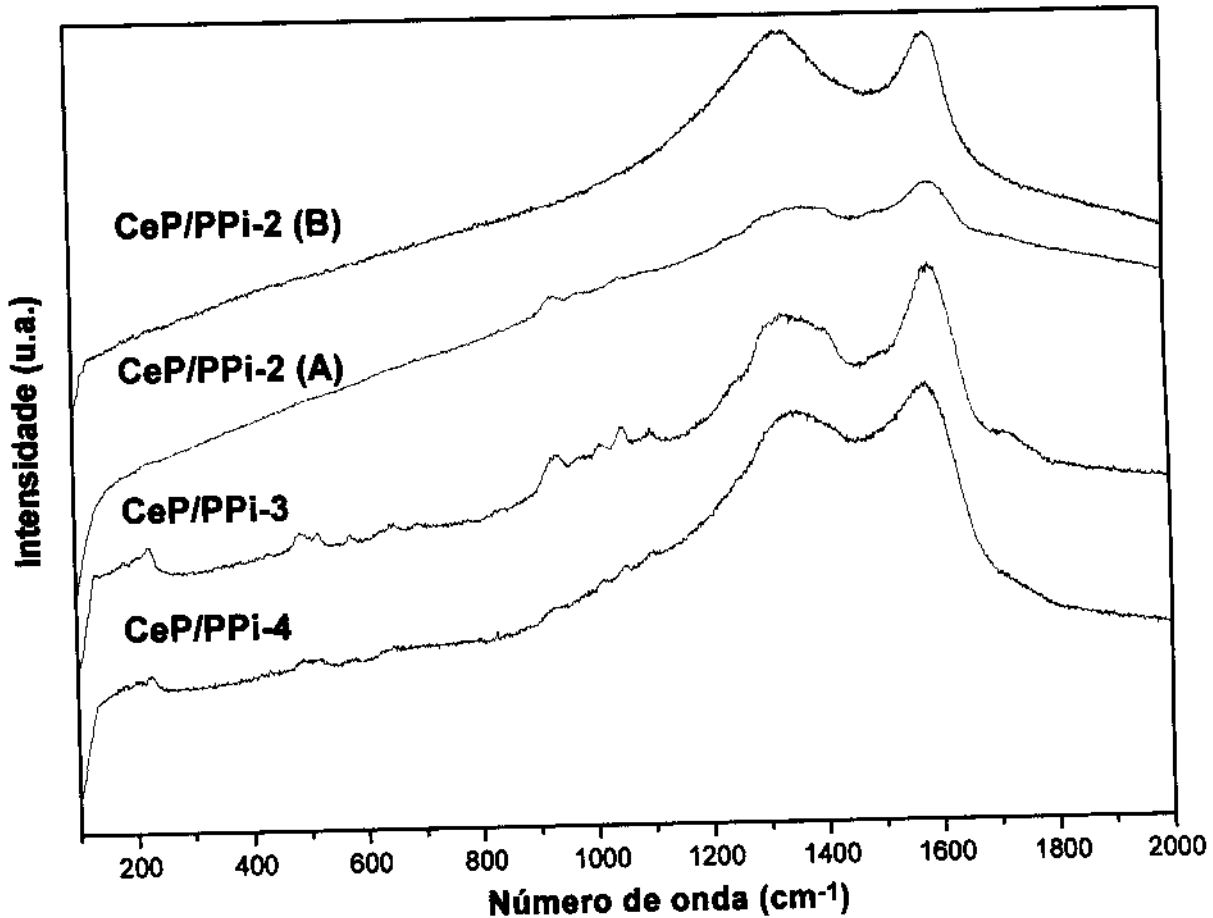


Figura 4.30- Espectros Raman obtidos a partir de regiões de coloração marrom presentes nas amostras indicadas.

A espectroscopia Raman mostrou-se extremamente útil, sendo capaz de detectar a formação do polipirrol na sua forma oxidada, bem como a presença de oligômeros de pirrol. Além disso, o microscópio óptico acoplado ao espectrofotômetro permitiu observar que, nas amostras preparadas a partir de soluções de pirrol com concentrações iguais ou inferiores a $1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, uma

quantidade relativamente pequena dos “sítios iniciadores” da polimerização existentes sobre as fibras do CeP foram atacados, levando à formação de pequenas “ilhas” de polipirrol e/ou oligômeros, aleatoriamente distribuídas pela matriz inorgânica, com diferentes tamanhos de cadeia e grau de oxidação.

4.3.1.3- Análise Elementar

Através desta técnica foram obtidas as porcentagens de carbono e nitrogênio existentes nas amostras CeP-90/4, CeP/PPi-2, CeP/PPi-1 e CeP/PPi-p. A Tabela 4.16 apresenta os valores encontrados.

Tabela 4.16- Porcentagens de C e N para as amostras indicadas

Amostras	C ($\pm 0,30\%$)	N ($\pm 0,30\%$)
CeP-90/4	0,20	0,17
CeP/PPi-2	0,35	0,25
CeP/PPi-1	3,66	1,13
CeP/PPi-p	4,38	1,42

As medidas de carbono e nitrogênio feitas para o CeP-90/4 mostraram a ausência destes elementos nesta amostra, como era esperado, uma vez que os valores de porcentagem observados foram muito pequenos, inferiores ao erro do equipamento que é de $\pm 0,30\%$. Para a amostra CeP/PPi-2 observou-se que não houve a formação de uma quantidade significativa do polímero orgânico e/ou dos seus oligômeros, uma vez que os teores de C e N medidos permaneceram muito próximos aos obtidos para o CeP-90/4.

Quanto às amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1, estas apresentaram cerca de 18 a 22 vezes mais carbono que o CeP-90/4, e entre 6 e 8 vezes mais nitrogênio, respectivamente. A partir destes resultados propôs-se que aproximadamente

5,80 ± 0,30 %, em massa do nanocompósito CeP/PPi-p, seria constituído pelo polímero orgânico condutor, e 4,80 ± 0,30 % para o caso do CeP/PPi-1.

Por conseguinte, tem-se que o nanocompósito preparado a partir da solução pura de pirrol (CeP/PPi-p) apresentou uma maior quantidade da fase orgânica incorporada à matriz inorgânica, quando comparado ao CeP/PPi-1 obtido, como observado, a partir de uma solução etanólica $1 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ de pirrol.

4.3.1.4- Propriedades de condução dos nanocompósitos

A condutividade (σ) dos nanocompósitos CeP/PPi foi calculada a partir de medidas de resistência elétrica das folhas (R) (ohms/área), a qual relaciona-se com a resistividade (ρ) do material de acordo com a equação

$$R = \rho / d$$

onde d é a espessura do material. Assim, calcula-se a resistividade (ρ) dos nanocompósitos e, a partir desta, chega-se à condutividade (σ), uma vez que:

$$\sigma = 1 / \rho$$

Na Tabela 4.17 encontram-se os valores da condutividade ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), calculados a partir das medidas de R, para a matriz inorgânica CeP-90/4 e nanocompósitos CeP/PPi.

O resultado obtido para o CeP-90/4 está dentro das faixas descritas na literatura, ou seja, apresenta valores de σ entre 3×10^{-5} e $5 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[95,96] Quanto ao polipirrol, sabe-se que sua condutividade é fortemente influenciada pelo método de preparação empregado, bem como pelo meio no qual se encontra, o que faz com que sua condutividade geralmente encontre-se na faixa de 1×10^{-2} a $3 \times 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[60,97-99]

Os resultados obtidos mostraram um aumento significativo (4 ordens de grandeza) na condutividade do nanocompósito obtido com pirrol puro, em comparação com a matriz inorgânica CeP-90/4, confirmando a presença do polímero na sua forma condutora.

Tabela 4.17- Valores da condutividade ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) para as amostras indicadas

Amostras	Condutividade ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
CeP-90/4	2×10^{-6}
CeP/PPi-4	2×10^{-6}
CeP/PPi-3	2×10^{-6}
CeP/PPi-2	2×10^{-6}
CeP/PPi-1	5×10^{-4}
CeP/PPi-p	1×10^{-2}

Enquanto a condutividade do nanocompósito CeP/PPi-p é igual a $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, a amostra CeP/PPi-1 apresenta uma condutividade menor, igual a $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. A diferença dos valores de condutividade observada entre estas amostras (2 ordens de grandeza) pode estar relacionada às diferentes quantidades de polipirrol incorporadas à matriz inorgânica, conforme observado pela análise elementar (item 4.3.1.3).

Quanto aos nanocompósitos restantes (CeP/PPi-2, CeP/PPi-3 e CeP/PPi-4), estes não mostraram nenhuma variação nos valores de condutividade quando comparados à matriz inorgânica, provavelmente devido ao baixo teor de material condutor formado.

4.3.1.5- Microscopia eletrônica de varredura

A utilização desta técnica permitiu confirmar que, para os nanocompósitos preparados a partir de soluções com concentrações de pirrol menores ou iguais a $1 \times 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$, o polímero não se distribui uniformemente sobre a matriz inorgânica, concordando com os resultados da espectroscopia Raman (item 4.3.1.2). Na Figura 4.31 encontram-se duas micrografias do CeP/PPi-3, obtidas em diferentes regiões da amostra.

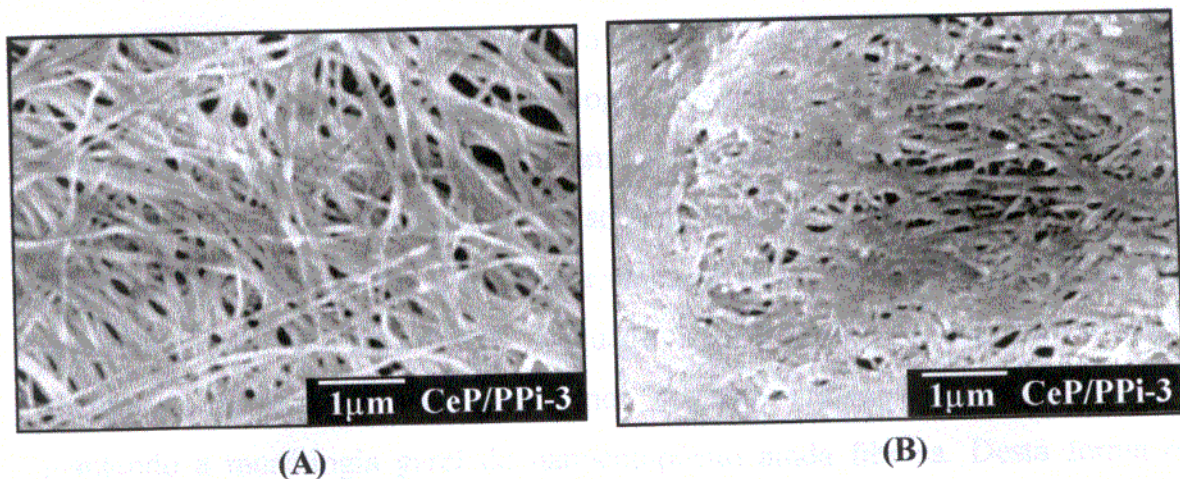


Figura 4.31- Micrografias eletrônicas de varredura (20000 x) de diferentes regiões da amostra CeP/PPi-3.

Observou-se que, em determinadas regiões da amostra a polimerização ocorreu sobre as fibras da matriz inorgânica e expandiu-se preenchendo os espaços vazios existentes entre as fibras (Figura 4.31, micrografia B). Em outras regiões (Figura 4.31, micrografia A) obteve-se uma morfologia muito semelhante à das amostras não submetidas à reação com o pirrol (Figura 4.16).

A Figura 4.32 mostra as micrografias obtidas para os nanocompósitos CeP/PPi-p e CeP/PPi-1. Para estas amostras observou-se uma distribuição uniforme do polipirrol sobre a matriz inorgânica, onde o polímero não se limita a recobrir as fibras, expandindo-se em direção aos espaços vazios existentes.

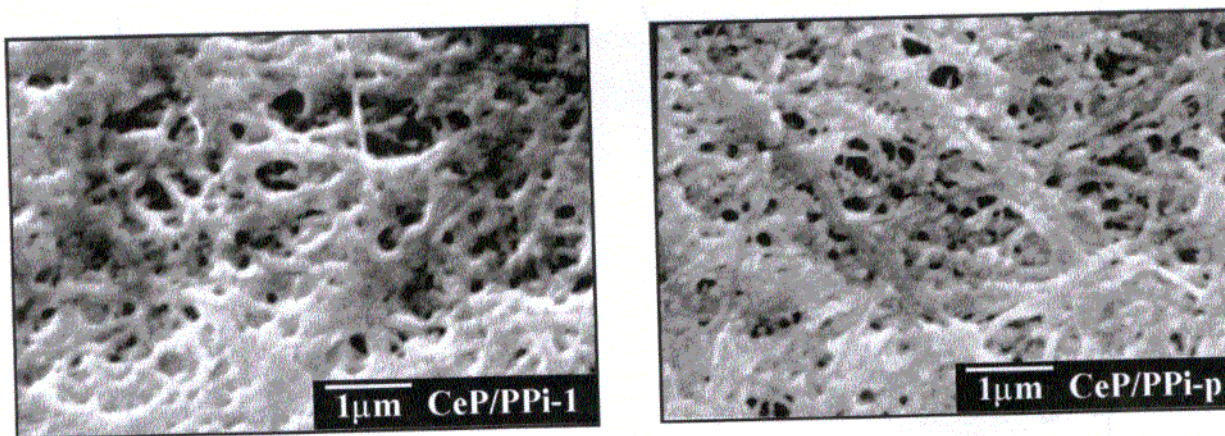


Figura 4.32- Micrografias eletrônicas de varredura, das amostras indicadas.

Apesar da provável conversão do fosfato de cério (IV) fibroso em fosfato de cério (III), o qual não possui morfologia fibrosa, os nanocompósitos CeP/PPi-p e CeP/PPi-1 aparentemente mantêm a morfologia fibrosa. Uma possível explicação para tal resultado é que, somente o fosfato de cério (IV) fibroso presente na superfície das fibras entra em contato com o monômero de pirrol sofrendo a conversão para CePO_4 . Enquanto isso, o fosfato de cério (IV) fibroso encontrado no interior das fibras, onde o pirrol não alcança, é preservado mantendo a morfologia geral do nanocompósito ainda fibrosa. Desta forma o material seria constituído por ambos fosfatos de cério: um na superfície em contato com o polipirrol e outro no interior das fibras.

4.3.1.6- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P

O espectro de RMN- ^{31}P obtido para o nanocompósito CeP/PPi-p é apresentado na Figura 4.33. Neste, pôde-se observar um pico extremamente largo, entre 50 e -50 ppm, centrado em $\sim 0,75$ ppm.

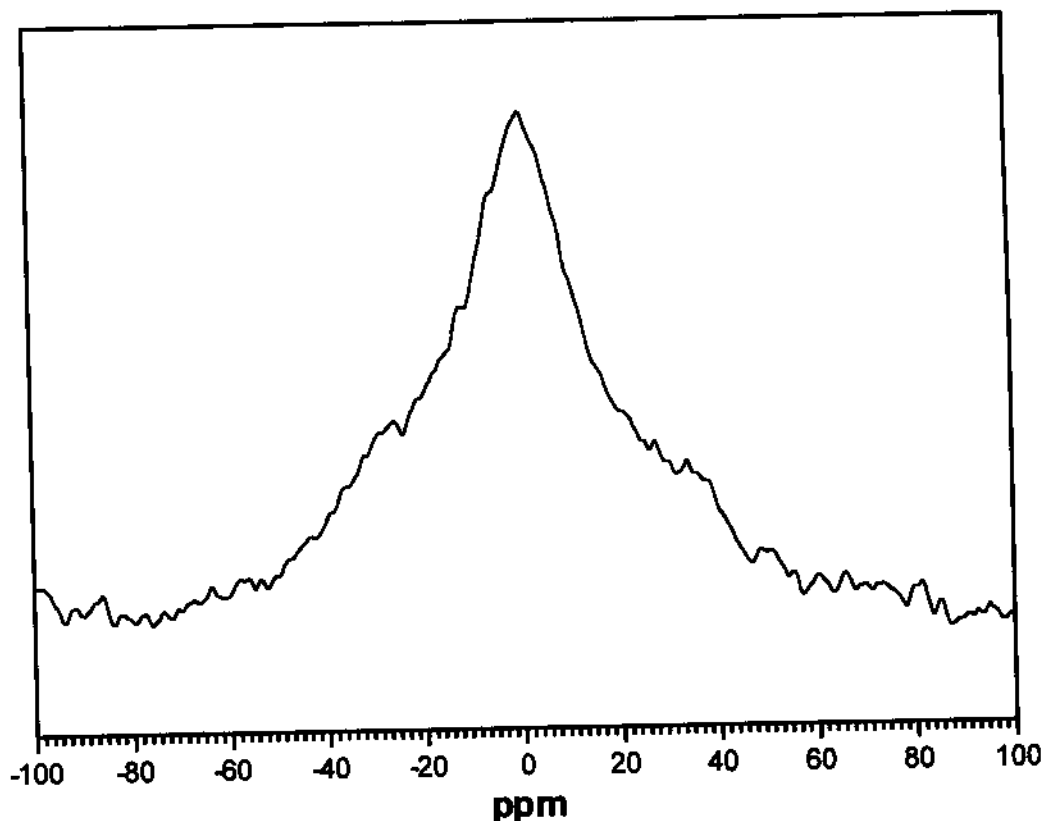


Figura 4.33- Espectro de RMN- ^{31}P obtido para o nanocompósito

Tal resultado sugere que os pôlarons presentes sobre as cadeias do polipirrol, uma vez que possuem spin $\frac{1}{2}$,^[63] tenham interferido na medida de ressonância magnética nuclear dos átomos de ^{31}P da matriz inorgânica.

Portanto, através desta técnica não foi possível sondar o ambiente químico dos átomos de fósforo e assim verificar quais fosfatos constituem os nanocompósitos.

4.3.2- Durante a síntese do fosfato de cério (IV)

Nesta experiência buscou-se preparar o nanocompósito CeP/PPi em uma única etapa, através da adição de pirrol no meio reacional do CeP, ou seja, durante a síntese da matriz inorgânica. Esta amostra foi denominada CeP/PPi-x.

O meio reacional do fosfato de cério (IV) fibroso, após a mistura dos reagentes ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ e H_3PO_4) apresenta-se sob a forma de um gel floculado, com coloração branca e aspecto fibroso. Após a adição da solução de pirrol a este sistema, observou-se uma diminuição considerável na viscosidade do meio reacional e a formação de um pó marrom em detrimento do gel branco antes presente. Quando seco, o material não formou uma folha auto-suportada, mas sim um pó marrom.

O difratograma de raios-X obtido a partir do pó deste composto (Figura 4.34) mostrou um perfil muito semelhante aos observados nos difratogramas da Figura 4.25. Entretanto, os picos de difração para o CeP/PPi-x encontraram-se mais intensos e bem definidos, indicando a formação de um ortofosfato de cério (III) (CePO_4) mais cristalino que o obtido nas amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1.

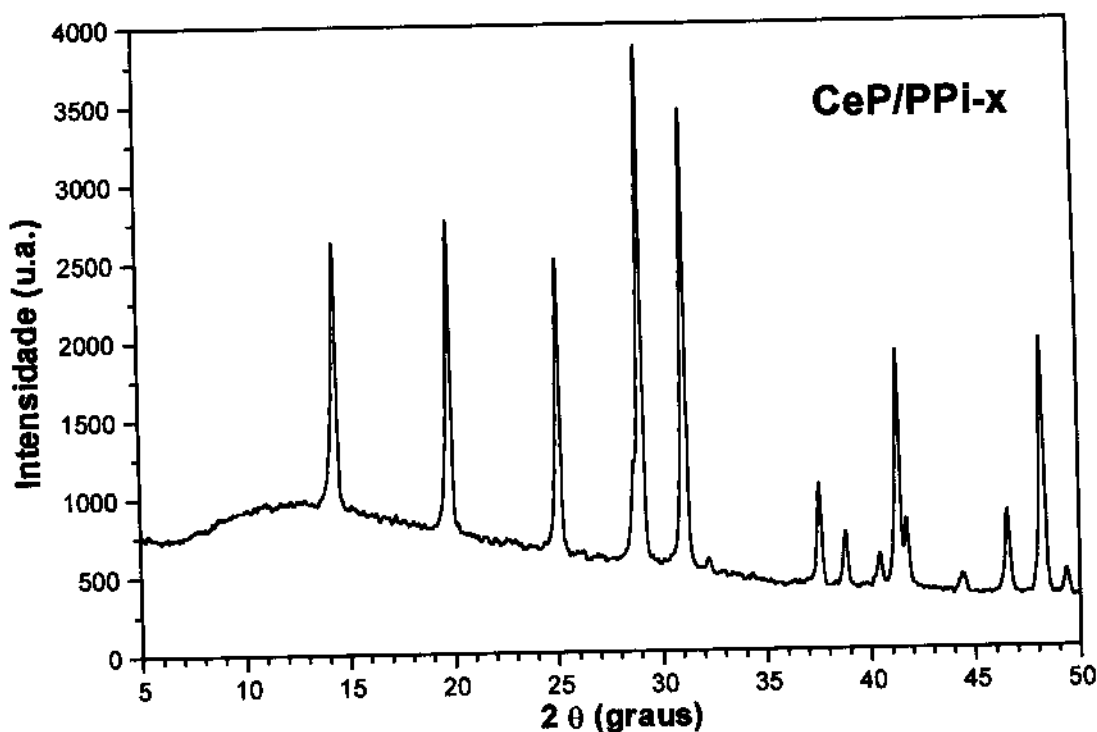


Figura 4.34- Difratoograma de raios-X obtido a partir do pó da amostra indicada.

Na Figura 4.35 encontram-se os espectros Raman obtidos a partir do CeP/PPI-x. Os espectros dos nanocompósitos apresentados no ítem 4.3.1.2 foram obtidos com uma potência igual a 0,7 mW para o laser de He-Ne. Esta mesma condição foi aplicada na obtenção do espectro (A) mostrado na Figura 4.35. Verificou-se apenas duas bandas, centradas em 1330 e 1574 cm^{-1} , as quais relacionam-se aos estiramentos C-N assimétrico e C=C, respectivamente. Tal resultado indica a formação de um polímero com características estruturais a curta distância que se diferem daqueles preparados anteriormente (Figura 4.28).

No espectro (B) a potência do laser foi deliberadamente ajustada para 8 mW. Através do microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman observou-se que o polímero foi queimado pela ação do laser na região de análise, expondo a matriz inorgânica formada. Assim, além das duas bandas centradas em 1344 e 1575 cm^{-1} , típicas para o polipirrol, surgiram bandas compreendidas entre 100 e 1130 cm^{-1} , as quais são características do CePO_4 .^[100]

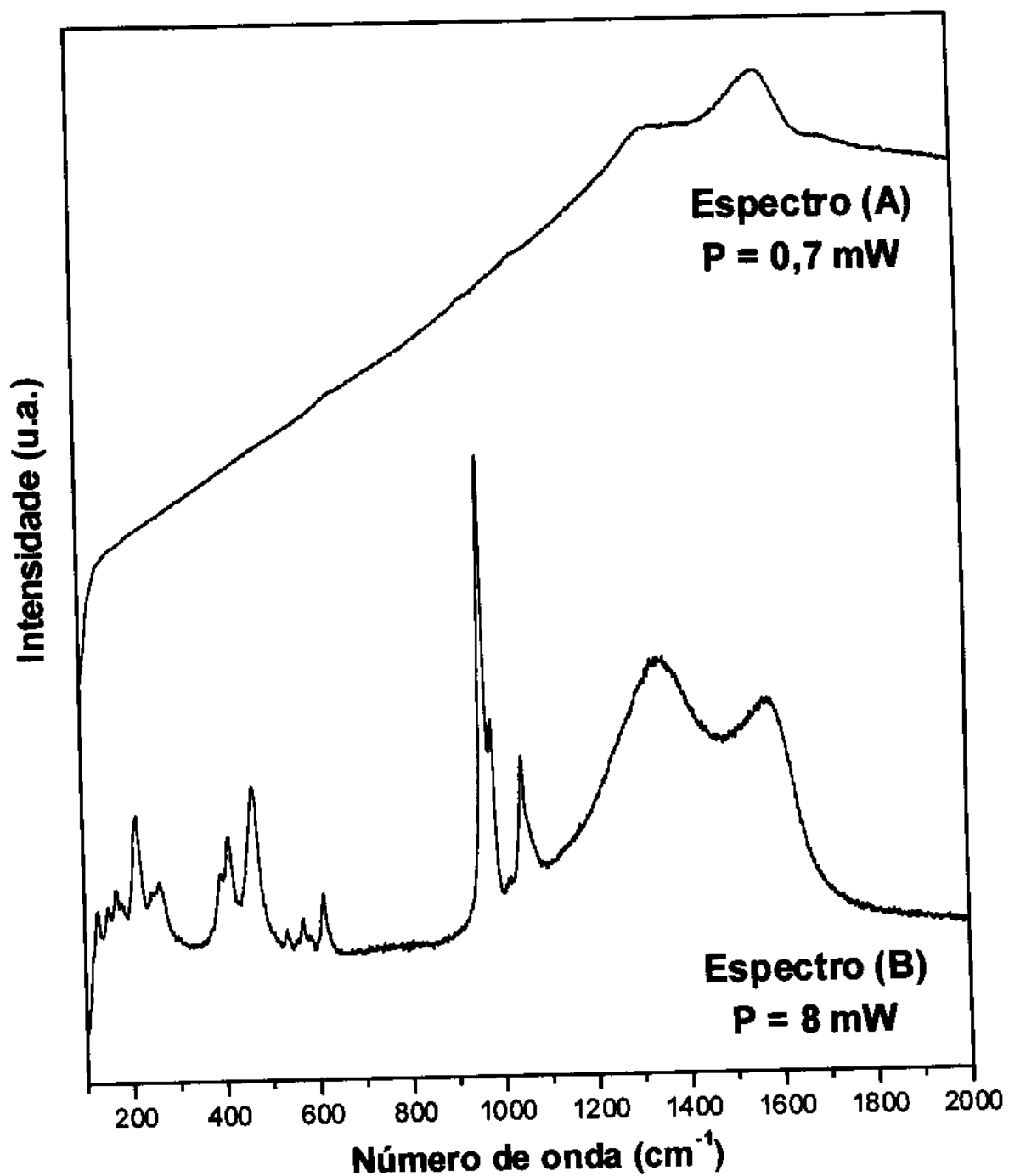


Figura 4.35- Espectros Raman obtidos para a amostra CeP/PPi-x.

Na Tabela 4.18 encontram-se os números de onda obtidos no espectro (B), assim como os números de onda atribuídos na literatura às bandas existentes no espectro Raman do CePO_4 .^[100]

Tabela 4.18- Números de onda (cm^{-1}) observados no espectro Raman da amostra CeP/PPi-x ($P = 8\text{mW}$) e para o $\text{CePO}_4^{[100]}$

CeP/PPi-x (cm^{-1})	$\text{CePO}_4^{[100]}$ (cm^{-1})
1043 m	1054 f
1017 mfr	1024 mfr
979 m	990 m
960 mf	970 mf
614 fr	618 m
583 mfr	589 mfr
568 mfr	571 fr
534 mfr	536 mfr
464 m	467 f
412 m	414 m
394 fr	396 m
262 fr	270 fr
247 fr	254 fr
214 m	219 m
184 fr	188 fr
169 fr	172 fr
149 fr	152 fr
129 fr	129 fr

mf = muito forte; f = forte; m = médio; fr = fraco; mfr = muito fraco

O resultado fornecido pela espectroscopia Raman concordou com a difratometria de raios-X, que também detectou a formação do ortofosfato de cério (III) mostrando, neste caso, a grande complementaridade das técnicas.

A micrografia eletrônica de varredura presente na Figura 4.36 permitiu verificar a morfologia do nanocompósito e esta mostrou-se, como não poderia deixar de ser, completamente diferente daquela obtida para as amostras CeP/PPi-

p e CeP/PPi-1 (Figura 4.32). Neste caso tem-se a presença de agregados, muito diferentes da morfologia fibrosa já discutida.

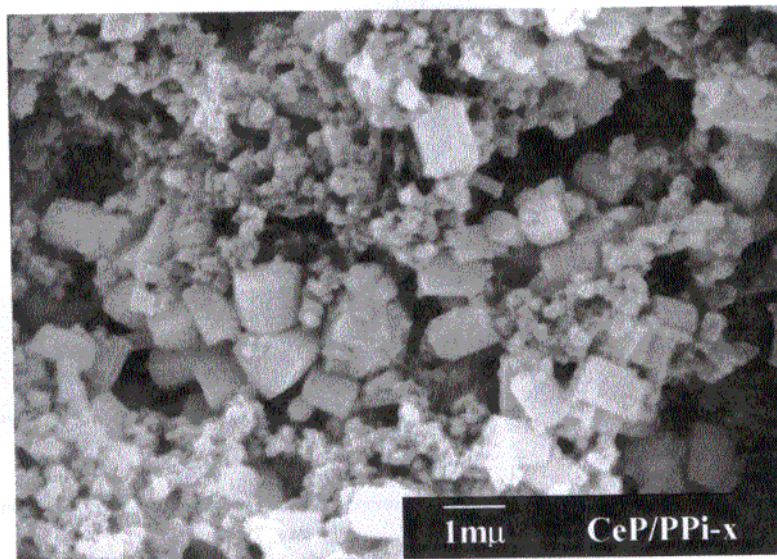


Figura 4.36- Micrografia eletrônica de varredura da amostra indicada.

Quanto ao espectro de RMN-³¹P obtido para o CeP/PPi-x, este é apresentado na Figura 4.37, e permitiu observar um pico largo, entre 26 e -12 ppm, centrado em 0,94 ppm. Portanto, também não foi possível sondar o ambiente químico dos átomos de fósforo através desta técnica. Entretanto, a largura a meia altura deste pico é muito menor que a observada para o caso do CeP/PPi-p. Este resultado, em princípio, pode estar sugerindo que nesta rota de síntese todo o fosfato esteja na forma de CePO₄. Os dados da espectroscopia Raman, assim como a intensidade relativa dos picos de difração também vão nesta direção.

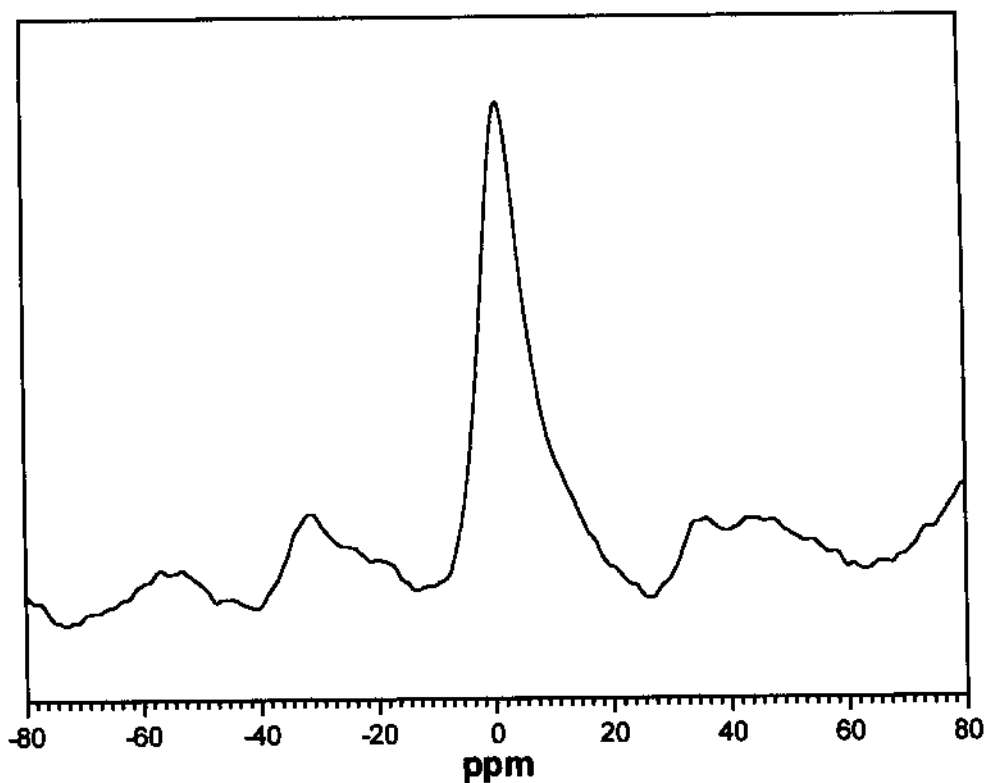


Figura 4.37- Espectro de RMN-³¹P obtido para o nanocompósito CeP/PPi-x.

Através da análise elementar constatou-se a presença de $15,40 \pm 0,30$ % de carbono e $3,21 \pm 0,30$ % de nitrogênio, sendo cerca de $18,60 \pm 0,30$ % a porcentagem, em massa, da fase orgânica constituinte do nanocompósito CeP/PPi-x. Provavelmente, esta maior quantidade da fase orgânica, quando comparada às amostras CeP/PPi-p e CeP/PPi-1, deve-se a uma maior área superficial do CeP/PPi-x, ou uma maior disponibilidade de centros ativos.

Assim, a introdução de pirrol no meio reacional não permitiu a obtenção de um nanocompósito na forma de folhas auto-suportadas como no caso já descrito, e sim um compósito policristalino constituído de CePO_4 e PPI, com elevada concentração do polímero condutor.

Capítulo 5

Conclusões

5.1- Fosfatos de cério (IV)

Os resultados obtidos permitiram concluir que todas as preparações levaram à obtenção de hidrogenofosfatos de cério (IV). Também foi possível propor a fórmula mínima $CeO_{1+x}(H_2PO_4)_{2-2x}.nH_2O$ para a maioria das amostras, sendo os valores de x encontrados entre 0,02 e 0,5. Os compostos preparados a partir de relações molares P/Ce dos reagentes de partida iguais a 1, 3 e 10, assim como à temperatura ambiente, provavelmente não são constituídos apenas pelos grupos dihidrogenofosfatos, mas também por grupamentos HPO_4^{2-} .

Com exceção das amostras obtidas a partir de relações molares P/Ce dos reagentes de partida iguais a 1 e 3, todas apresentaram morfologia fibrosa e formaram folhas auto-suportadas. Assim, constatou-se que a presença de fibras é fundamental para a formação das folhas do fosfato ácido de cério (IV). Dentre estas, somente as folhas auto-suportadas dos compostos preparados a partir de relações molares P/Ce dos reagentes de partida iguais a 10 e 20, ou à temperatura ambiente, ou por um período reacional de 0,5 hora não mostraram-se flexíveis. Desta forma, observou-se que os parâmetros experimentais empregados na preparação destes materiais afetam suas características macroscópicas.

De modo geral, os aumentos na relação molar P/Ce dos reagentes de partida, no tempo e na temperatura reacional direcionaram a formação de um material estruturalmente mais ordenado à curta, média e longa distâncias, com fibras mais espessas e constituídos por grupos dihidrogenofosfatos. A partir das variações experimentais aplicadas ao sistema químico sob estudo também foi possível sugerir o mecanismo de cristalização e crescimento da espessura das fibras baseado na dissolução e reprecipitação das partículas no meio reacional (“ripening” de Ostwald).

Quanto aos efeitos mecânicos causados pela trituração das amostras, estes levaram a uma diminuição da ordem estrutural à curta, média e longa distâncias dos fosfatos ácidos de cério (IV) aqui estudados.

5.2- Nanocompósitos CeP/PPi

Através das técnicas de caracterização utilizadas foi possível observar a viabilidade dos íons Ce (IV), presentes no fosfato de cério (IV) fibroso, oxidarem monômeros de pirrol, levando à obtenção do polipirrol na sua forma oxidada. Tal polímero mostrou-se capaz de recobrir as fibras do fosfato de cério, bem como preencher os espaços vazios presentes na matriz inorgânica. Como consequência, os nanocompósitos obtidos apresentaram uma condutividade maior quando comparados ao CeP-90/4.

Adicionalmente, foi possível concluir que soluções com concentrações de pirrol inferiores a $1 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ são inadequadas para a preparação dos nanocompósitos CeP/PPi, uma vez que levam à obtenção de oligômeros de pirrol, além do recobrimento não uniforme das fibras com pequenas “ilhas” de polipirrol aleatoriamente distribuídas sobre a matriz inorgânica. Para estas amostras também observou-se um desordenamento no empilhamento das lamelas constituintes do fosfato de cério (IV) fibroso, devido à ação do etanol.

Outra constatação foi a possível conversão do $\text{CeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ em CePO_4 para os nanocompósitos preparados a partir de soluções de pirrol com concentrações iguais ou superiores a $1 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$. Aparentemente, tem-se um caso de polimerização sobre um substrato que modifica a sua estrutura cristalina sem contudo alterar sua morfologia.

Quanto à obtenção do nanocompósito hidrogenofosfato de cério (IV)/polipirrol em uma única etapa, levando às folhas auto-suportadas, esta não mostrou-se possível. O compósito final, obtido na forma de pó, foi constituído por partículas de ortofosfato de cério (III) recobertas pelo polipirrol. Entretanto, observou-se que neste caso houve formação de uma maior quantidade do polímero.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

6.1- Fosfatos de cério (IV)

O hidrogenofosfato de cério (IV) fibroso mostrou-se extremamente interessante no que diz respeito às suas características físico-químicas. Obviamente, devido ao escopo desta Tese, não nos foi possível abordar todas as possibilidades de estudos. Por conseguinte, colocamos algumas propostas para o prosseguimento deste trabalho, tais como:

- i) averiguar a possibilidade das folhas auto-suportadas serem obtidas a partir de diferentes reagentes precursores de fósforo;
- ii) realizar medidas mecânicas de modo a estudar o efeito das condições experimentais de síntese sobre as propriedades mecânicas das folhas auto-suportadas.

6.2- Nanocompósitos CeP/PPI

Frente aos resultados obtidos neste estudo, apresentamos algumas propostas para trabalhos futuros, visando um conhecimento mais detalhado deste sistema químico até então inédito:

- i) obter os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis-NIR, para maiores informações quanto às transições eletrônicas apresentadas pelo polipirrol;
- ii) realizar os experimentos em vapor de pirrol, de modo a comparar os resultados com os nanocompósitos obtidos por via úmida e estudar os efeitos do solvente.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- [1] C. B. Amphlett, *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier, Amsterdam, 1964
- [2] A. Clearfield, J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 117 (1964)
- [3] A. Clearfield, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1982
- [4] G. Alberti, *Acc. Chem. Res.*, 11, 163 (1978)
- [5] H. Hayashi, T. Ebina, K. Torii, *Chem. Lett.*, 951 (1995)
- [6] H. Hayashi, K. Torii, S. Nakata, *J. Mater. Chem.*, 7, 557 (1997)
- [7] H. Hayashi, T. Ebina, Y. Onodera, T. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 1701 (1997)
- [8] (A) S. Yamanaka, Y. Horibe, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 323 (1976); (B) D. Behrendt, K. Beneke, G. Lagaly, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 544 (1976)
- [9] C. Pérez-Jiménez, E. Villafranca-Sánchez, E. González-Pradas, F. del Rey-Bueno, A. García-Rodríguez, *Mater. Chem. and Phys.*, 15, 411 (1987)
- [10] (A) G. T. Burres, Mobil Oil Corp. German Patent nº 2516229 (1976); (B) T. Kalman, M. Dudokovie, A. Clearfield, Proc. Intern. Symp. Chem. React. Eng. *Adv. Chem. Series*, 133, 65 (1974)
- [11] D. Vissers, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison (1959)
- [12] W. A. Alley, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison (1963)
- [13] G.G. Rocco, J. R. Weiner, J. P. Cali, Physical Sciences Research, paper nº 73, AFCRL-64-1018, December (1964)
- [14] K. H. König, E. Meyn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1153 (1967)
- [15] G. Alberti, M. A. Massucci, E. Torracca, *J. Cromatog.*, 30, 579 (1967)
- [16] G. Alberti, U. Constantino, F. Di Gregorio, P. Galli, E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 295 (1968)
- [17] R. G. Herman, A. Clearfield, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1697 (1975)
- [18] M. Tsuchiko, M. Danjo, Y. Baba, M. Murakami, H. Nariai, I. Motooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 143 (1997)
- [19] V. Krasnikov, M. Vaivada, Z. Konstants, *J. Solid State Chem.*, 74, 1 (1988)
- [20] G. Alberti, U. Constantino, L. Zsinka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3549 (1972)

- [21] G. Alberti, U. Constantino; *J. Cromatog.*, 102, 5 (1974)
- [22] G. Alberti, M. Casciola, U. Constantino, L. Luciani; *J. Cromatog.*, 128, 289 (1976)
- [23] Le Van So, L. Szirtes, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 47, 383 (1981)
- [24] Le Van So, L. Szirtes, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 46, 95 (1981)
- [25] Le Van So, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 46, 115 (1981)
- [26] D. Nyamah, *Chemistry Letters*, 163 (1985)
- [27] L. Zsinka, L. Szirtes, Le Van So, Z. Poko, *J. Thermal Anal.*, 14, 245 (1978)
- [28] G. Alberti, M. Casciola, U. Constantino, *J. Membrane Sci.*, 16, 137 (1983)
- [29] F. Del Rey-Bueno, E. Villafranca-Sanchez, A. Mata-Arjona, E. Gonzalez-Pradas, A. Garcia-Rodriguez, *Mater. Chem. and Phys.*, 21, 49 (1989)
- [30] A. Mata-Arjona, A. Garcia-Rodriguez, F. Del Rey-Bueno, E. Villafranca-Sanchez, G. López-Conejo, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 42, 83 (1988)
- [31] F. Del Rey-Bueno, E. Villafranca-Sanchez, A. Mata-Arjona, E. Gonzalez-Pradas, A. Garcia-Rodriguez, *Mater. Chem. and Phys.*, 24, 99 (1989)
- [32] M. Casciola, U. Constantino, S. D'Amico, *Solid State Ionics*, 28-30, 617 (1988)
- [33] P. Barboux, J. Livage, *Solid State Ionics*, 34, 47 (1989)
- [34] L. Wang, J. Schindler, J. A. Thomas, C. R. Kannewurf, M. G. Kanadzidis, *Chem. Mater.*, 7, 1753 (1995)
- [35] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1064 (1993)
- [36] H. L. Frisch, J. E. Mark, *Chem. Mater.*, 8, 1735 (1996)
- [37] R. J. Gehr, R. W. Boyd, *Chem. Mater.*, 8, 1807 (1996)
- [38] A. Bhattacharya, Amitabha De, *Prog. Solid St. Chem.*, 24, 141 (1996)
- [39] W. A. Wampler, K. Rajeshwar, R. G. Pethe, R. C. Hyer, S. C. Sharma, *J. Mater. Res.*, 10, 1811 (1995)
- [40] S. Maeda, S. P. Armes, *Chem. Mater.*, 7, 171 (1995)
- [41] R. Partch, S. G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai, S. Arajs; *J. Collid Interface Sci.*, 144, 27 (1991)
- [42] Chin-Lin Huang, E. Matijevic, *J. Mater. Res.*, 10, 1327 (1995)

- [43] D. J. Maia, O. L. Alves, M.-A. De Paoli, *Synthetic Metals*, 90, 37 (1997)
- [44] X. B. Chen, J.-P. Issi, J. Devaux, D. Billaud, *J. Materials Science*, 32, 1515 (1997)
- [45] G. F. McCann, G. J. Millar, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 4321 (1995)
- [46] G. J. Millar, G. F. McCann, C. M. Hobbs, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2579 (1994)
- [47] A. Z. G. Zarbin, Tese de Doutorado, UNICAMP (1997)
- [48] D. J. Maia, A. J. G. Zarbin, O. L. Alves, M. A. De Paoli; *Adv. Mater.*, 7, 792 (1995)
- [49] T. Bein, P. Enzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1692 (1989)
- [50] A. Galembeck, O. L. Alves, *Synthetic Metals*, 84, 151 (1997)
- [51] A. Galembeck, Tese de Doutorado, UNICAMP (1998)
- [52] I. de F. Gimenez, Tese de Mestrado, UNICAMP (1997)
- [53] S. F. Lascelles, S. P. Armes, *Adv. Mater.*, 7, 864 (1995)
- [54] F. Faverolle, A. J. Attias, B. Bloch, P. Audebert, C. P. Andrieux, *Chem. Mater.*, 10, 740 (1998)
- [55] G. B. Street, Polypyrrole from powders to plastics, In: T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", New York, Marcel Dekker, Inc., vol. 1 (1986)
- [56] H. Naarmann, P. Strohrriegel, Conducting and Photoconducting Polymers, In: H. R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", New York, Marcel Dekker, Inc., part B (1992)
- [57] R. C. D. Peres, Tese de Doutorado, UNICAMP (1992)
- [58] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Ver.*, 88, 183 (1988)
- [59] B. R. Saunders, R. J. Fleming, K. S. Murray, *Chem. Mater.*, 7, 1082 (1995)
- [60] M. G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News*, 3 dez., 36 (1990)
- [61] A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, 121, 355 (1981)

- [62] B. F. Cvetko, M. P. Brungs, R. P. Burford, M. Skyllas-Kazacos, *J. Materials Science*, 23, 2102 (1988)
- [63] J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18, 309 (1985)
- [64] P. Pfluger, G. Weiser, J. C. Scott, G. B. Street, Electronic Structure and Transport in the Organic "Amorphous Semiconductor" Polypyrrole, In: T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", New York, Marcel Dekker, Inc., vol. 2 (1986)
- [65] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, *Physical Review B*, 30, 1023 (1984)
- [66] S. Umopathy, R. E. Hester, *Journal of Molecular Structure*, 224, 113 (1990)
- [67] M. Lyons, D. McCormack, O. Smyth, P. Bartlett, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 177 (1989)
- [68] H. Yoneyama, Y. Shoji, K. Kawai, *Chem. Lett.*, 1067 (1989)
- [69] D. N. Bernhart, A. R. Wreath, *Analyt. Chem.*, 27, 440 (1955)
- [70] H. C. Greenhouse, A. M. Feibush, L. Gordon, *Analyt. Chem.*, 29, 1531 (1957)
- [71] A. Lourenço, Tese de Mestrado, UNICAMP (1993)
- [72] J. M. Siqueira Jr., Tese de Mestrado, UNICAMP (1990)
- [73] (A) F. M. dos S. Garrido, Tese de Mestrado, UNICAMP (1989); (B) M. E. Medeiros, Tese de Mestrado, UNICAMP (1991); (C) A. Clearfield, J. R. Thomas, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5, 775 (1969); (D) M. E. Medeiros, O. L. Alves, *J. Mater. Chem.*, 2, 1075 (1992); (E) F. M. dos S. Garrido, O. L. Alves, *J. Non-Crystalline Solids*, 121, 98 (1990)
- [74] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 493 (1954)
- [75] D. E. C. Corbridge. In: M. Grayson and E. J. Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry, New York, John Wiley & Sons (1969)
- [76] A. C. Chapman, L. E. Thirlwell, *Spectrochim. Acta*, 20, 937 (1964)
- [77] S. E. Horsley, D. V. Nowell, D. T. Stewart, *Spectrochim. Acta*, 30A, 535 (1974)
- [78] M. Pham-Thi, Ph. Colomban, A. Novak, *J. Phys. Chem. Solids*, 46, 493 (1985)

- [79] (A) S. Prabhakar, K. J. Rao, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Letters*, 139, 96 (1987); (B) C. Jäger, S. Barth, A. Feltz, , *Chem. Phys. Letters*, 150, 503 (1988); (C) J. L. Miquel, L. Facchini, A. P. Legrand, C. Rey, J. Lemaitre, *Colloids and Surfaces*, 45, 427 (1990); (D) J. Sanz, J. M. Rojo, R. Jiménez, J. E. Iglesias, *Solid State Ionics*, 62, 287 (1993)
- [80] H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, S. Yamaguchi, M. Danjyo, M. Tsuchiko, *J. Mater. Chem.*, 7, 1063 (1997)
- [81] N. J. Clayden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1877 (1987)
- [82] P. N. de Aza, C. Santos, A. Pazo, S. de Aza, R. Cuscó, L. Artús, *Chem. Mater.*, 9, 912 (1997)
- [83] (A) W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 48, 178 (1993); (B) C. Sourisseau, R. Cavagnat, F. Boucher, M. Evain, *J. Raman Spectrosc.* 28, 965 (1997)
- [84] V. Ramakrishnan, G. Aruldas, *Journal of Raman Spectroscopy*, 18, 145 (1987); (A) V. Ramakrishnan, G. Aruldas, *Infrared Phys.*, 28, 77 (1988); (B) K. Viswanathan, V. Ramakrishnan, V. U. Nayar, G. Aruldas, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 25, 185 (1987); (C) V. Videnova-Adrabinska, W. Wojciechowski, *J. Mol. Struct.*, 156, 15 (1987); (D) J. J. Kim, W. F. Sherman, *Physical Review B*, 36, 5651 (1987)
- [85] P. N. de Aza, F. Guitián, C. Santos, S. de Aza, R. Cuscó, L. Artús, *Chem. Mater.*, 9, 916 (1997)
- [86] A. Z. Juhasz, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 26, 19 (1998)
- [87] L. M. Di, H. Bakker, *Journal of the Less-Common Metals*, 168, 183 (1991)
- [88] N. E. Topp, "The Chemistry of the Rare-Earth Elements", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1965)
- [89] G. Alberti, T. Bein, Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks, In: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Elsevier Science Inc., New York (1996)

- [90] R. T. Sanderson, "Simple Inorganic Substances", Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., Malabar, Florida (1989)
- [91] Powder Diffraction File Search Manual - Inorganic. Published by the Joint Committee on Powder Diffractions Standards, Pennsylvania (1973)
- [92] C. M. Jenden, R. G. Davidson, T. G. Turner, *Polymer*, 34, 1649 (1993)
- [93] S. J. Vigmond, V. Ghaemmaghami, M. Thompson, *Can. J. Chem.*, 73, 1711 (1995)
- [94] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met.*, 24, 329 (1988)
- [95] M. Casciola, U. Constantino, S. D'Amico, *Solid State Ionics*, 28-30, 617 (1988)
- [96] P. Barboux, J. Livage, *Solid State Ionics*, 34, 47 (1989)
- [97] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, *Physical Review B*, 29, 6761 (1984)
- [98] P. Pfluger, M. Krounbi, G. B. Street, *J. Chem. Phys.*, 78, 3212 (1983)
- [99] A. Kaynak, *Materials Research Bulletin*, 32, 271 (1997)
- [100] G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner, W. J. Gregor, *Journal of Raman Spectroscopy*, 11, 273 (1981)