



UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Dissertação de Mestrado

**“Fosfatos Ácidos de Metais Tetravalentes: Intercalação
de Espécies Orgânicas e Potencialidades na Preparação
de Nanocompósitos com Polianilina e Nylon-6”**

Ricardo Romano

LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Maio/2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	Be
N.º CHAMADA:	TIUNICAMP
	R662/f
V. Es.	
TOMBO BC/	46494
PROC.	16.392/01
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/09/01
N.º CPD	

CM00158527-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

R661/f
662

Romano, Ricardo

Fosfatos ácidos de metais tetravalentes: intercalação de espécies orgânicas e potencialidades na preparação de nanocompósitos com polianilina e nylon-6 / Ricardo Romano. -- Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

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

1. Materiais lamelares. 2. Intercalação em fosfatos lamelares. 3. Nanocompósitos organo-inorgânicos. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais:
Maria Inês e José Demétrio Romano,
dedico este trabalho.*

Agradecimentos

- Ao Professor Oswaldo Luiz Alves, pela oportunidade e orientação.
- Aos amigos do Laboratório de Química do Estado Sólido: Alexilda, Ângela, Carla, Célia, Daltamir, Iara, Ítalo, Larissa, Ledjane, Lincoln, Marcela, Odair, Paulo, Pedro, Pompeu, Ralpho e Zaine, pela amizade, ótimo ambiente de trabalho, pelas valiosas discussões, além dos inúmeros momentos de diversão.
- Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química, especialmente à Raquel, Helena, Cássia, Lúcia, Márcia, Renata e Sônia, pela grande contribuição na aquisição de dados.
- Ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da USP, pela receptividade na obtenção de espectros Raman.
- A todos os grandes amigos da graduação, do futebol da quinta-feira e do CAEQ.
- À toda minha família, e especialmente aos meus pais: Maria Inês e José Demétrio, verdadeiros responsáveis pela execução deste trabalho.
- À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Resumo

Título: “Fosfatos Ácidos de Metais Tetravalentes: Intercalação de Espécies Orgânicas e Potencialidades na Preparação de Nanocompósitos com Polianilina e Nylon-6”.

Autor: Ricardo Romano

Orientador: Prof. Oswaldo Luiz Alves

Palavras-chave: Fosfatos de Metais Tetravalentes
Materiais Lamelares
Intercalação
Nanocompósitos organo-inorgânicos

Neste trabalho, o fosfato ácido de cério (IV) (CeP) e o α -hidrogenofosfato de germânio (α -GeP), foram utilizados como matrizes hospedeiras em processos de intercalação de bases de Lewis fortes (monoaminas alifáticas), base de Lewis fraca (ϵ -caprolactama), e um aminoácido (ácido ϵ -aminocapróico), que apresenta basicidade intermediária e dois sítios passíveis de formar interações com o hospedeiro. Verificou-se também as potencialidades destes materiais lamelares em originar nanocompósitos organo-inorgânicos com um polímero condutor: a polianilina, e um polímero cuja principal característica é a sua pronunciada resistência mecânica: o Nylon-6.

Com base num estudo recente, desenvolvido no LQES, foram preparadas três matrizes de CeP, todas com morfologia fibrosa, porém diferindo nos seus graus de cristalinidade. Por outro lado, na síntese do α -GeP, objetivou-se acompanhar a sua evolução estrutural frente ao parâmetro de síntese: tempo de reação, bem como um melhor entendimento do seu processo de formação na reação entre GeO_2 e H_3PO_4 .

Os compostos de intercalação obtidos foram investigados com o intuito de se compreender as interações hospedeiro-convidado presentes nestes sistemas e também a relação entre a natureza destas interações e a ocorrência da intercalação.

Na preparação dos nanocompósitos organo-inorgânicos envolvendo o Nylon-6, o CeP mostrou-se inadequado devido à sua instabilidade frente ao aquecimento, etapa

necessária na condensação das unidades monoméricas para a formação do polímero. Por outro lado, observou-se que a anilina pode ser polimerizada na sua superfície mediante um processo redox juntamente com os íons Ce (IV).

Com relação ao α -GeP, foram obtidos nanocompósitos bidimensionais tanto com o Nylon-6, como com a polianilina. Em ambos os casos, o material obtido é caracterizado pela alternância de camadas do fosfato e do polímero.

Abstract

Title: “Metal (IV) Acid Phosphates: Intercalation Processes of Organic Species and Applications on the Preparation of Nanocomposites with Polyaniline and Nylon-6”.

Author: Ricardo Romano

Adviser: Prof. Oswaldo Luiz Alves

Key words: Metal (IV) acid phosphates
Layered materials
Intercalation
Organo-inorganic nanocomposites

Herein, the layered compounds α -germanium hydrogenphosphate (α -GeP) and the fibrous cerium (IV) acid phosphate (CeP) were used as hosts in intercalation processes involving strong Lewis bases (n-alkyl monoamines), a weak Lewis base (ϵ -caprolactam), and an aminoacid (ϵ -aminocaproic acid). This last species presents an intermediate basic character and two functional groups which are able to interact with the host acid sites. These layered phosphates were also used as inorganic matrices in the preparation of organo-inorganic nanocomposites involving an intrinsically conductor polymer (polyaniline), and a mechanical resistant polymer (Nylon-6).

Three CeP matrices differing on their crystallinity were prepared according to a study performed recently in the LQES. On the other hand, the synthesis of the α -GeP matrices allowed a further comprehension on its structural organization by means of increments in the reaction time between GeO_2 and H_3PO_4 .

The intercalation compounds were investigated on the nature of their host-guest interactions, and about the influence of this property on the intercalation occurrence.

Concerning the preparation of the Nylon-6 nanocomposites, the thermal instability showed by the CeP matrices did not allow the formation of the hybrid during the heating process which is necessary for the monomer condensation. On the other hand, the polyaniline seems to be formed on the surface of this matrix through a redox process.

Regarding de α -GeP matrix, bidimensional nanocomposites presenting alternating inorganic-organic polymer layers were obtained in the intercalation of nylon-6, and polyaniline either.

Índice

Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxv
Abreviaturas	xxvii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Química de Intercalação e Materiais Lamelares	1
1.2 Sais Ácidos de Metais Tetravalentes (SAMT)	4
1.3 Fosfato Ácido de Cério (IV) (CeP)	8
1.4 α -hidrogenofosfato de Germânio (α -GeP)	10
1.5 Nanocompósitos	11
1.6 Nylon-6 e seus Nanocompósitos	12
1.7 Polianilina e seus Nanocompósitos	15
Capítulo 2 – Objetivos	19
Capítulo 3 – Parte Experimental	21
3.1 Procedimentos para Obtenção das Matrizes	21
3.1.1 Preparação do Fosfato Ácido de Cério (IV)	21
3.1.2 Preparação do α -hidrogenofosfato de Germânio	21
3.2 Processos de Intercalação nas Matrizes de CeP	22
3.2.1 Intercalação de Etilamina	22
3.2.2 Intercalação de ϵ -caprolactama	23
3.2.3 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprício	23
3.2.4 Intercalação de Nylon-6	23
3.2.5 Intercalação de Polianilina	24
3.3 Processos de Intercalação nas Matrizes de α -GeP	24
3.3.1 Intercalação de n-butilamina	24
3.3.2 Intercalação de ϵ -caprolactama	24
3.3.2.1 Procedimento 1	24
3.3.2.2 Procedimento 2	25
3.3.2.3 Procedimento 3	25
3.3.3 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprício	25

3.3.3.1 Procedimento 1	25
3.3.3.2 Procedimento 2	25
3.3.4 Intercalação de Nylon-6	26
3.3.4.1 Procedimento 1	26
3.3.4.2 Procedimento 2	26
3.3.5 Intercalação de Polianilina	26
3.4 Métodos de Caracterização	27
3.4.1 Determinação das Razões Molares P/Ce (IV) nas Amostras de CeP	27
3.4.2 Determinação das Razões Molares P/Ge nas Amostras de α -GeP	27
3.4.3 Análise Elementar	28
3.4.4 Difractometria de Raios X	28
3.4.5 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier	28
3.4.6 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial	28
3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	29
3.4.8 Espectroscopia de RMN - ^{31}P com Rotação no Ângulo Mágico	29
3.4.9 Análise Termogravimétrica	29
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	31
4.1 Caracterização das Matrizes de Fosfato Ácido de Cério (IV)	31
4.1.1 Determinação das Razões Molares P/Ce nas amostras de CeP	32
4.1.2 Difractometria de Raios X	32
4.1.3 Espectroscopia Vibracional	34
4.1.3.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier	34
4.1.3.2 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial	135
4.1.4 Espectroscopia RMN - ^{31}P com Rotação no Ângulo Mágico	38
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	40
4.1.6 Análise Termogravimétrica	41
4.2 Caracterização do α -hidrogenofosfato de Germânio	42
4.2.1 Difractometria de Raios X	43
4.2.2 Determinação das Razões Molares P/Ge nas amostras de α -GeP	47
4.2.3 Análise Termogravimétrica	47
4.2.4 Espectroscopia de RMN - ^{31}P com Rotação no Ângulo Mágico	50

4.2.5 Espectroscopia Vibracional.....	54
4.2.5.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier	54
4.2.5.2 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial.....	61
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	62
4.3 Intercalação de Monoaminas Alifáticas (Bases de Lewis Fortes).....	65
4.3.1 Intercalação de Etilamina nas Matrizes de CeP.....	66
4.3.2 Intercalação de n-Butilamina no α -GeP.....	73
4.4 Intercalação de ϵ -caprolactama (Base de Lewis Fraca)	80
4.4.1 Intercalação de ϵ -caprolactama nas Matrizes de CeP	81
4.4.2 Intercalação de ϵ -caprolactama no α -GeP	88
4.5 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprício	89
4.5.1 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprício nas Matrizes de CeP	89
4.5.2 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprício no α -GeP.....	96
4.5.2.1 Procedimento 1	96
4.5.2.2 Procedimento 2	102
4.6 Intercalação de Nylon-6	105
4.6.1 Intercalação de Nylon-6 nas Matrizes de CeP.....	105
4.6.2 Intercalação de Nylon-6 no α -GeP	107
4.7 Intercalação de Polianilina.....	113
4.7.1 Intercalação de Polianilina no CeP	113
4.7.2 Intercalação de Polianilina no α -GeP	120
4.7.2.1 Intercalação da Anilina.....	121
4.7.2.2 Polimerização da Anilina.....	123
Capítulo 5 – Conclusão	131
Capítulo 6 – Trabalhos Futuros.....	135
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas.....	137

Lista de Figuras

Figura 1.1: Tipos básicos de matrizes hospedeiras	2
Figura 1.2: Estrutura lamelar do grafite.....	3
Figura 1.3: Estrutura cristalina do α -ZrP observada através do eixo cristalográfico b...5	
Figura 1.4: Molécula de água de hidratação na cavidade da estrutura do α -ZrP.....6	
Figura 1.5: Estrutura cristalina do γ -ZrP observada através do eixo cristalográfico b....7	
Figura 1.6: Estrutura idealizada para o $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}$	9
Figura 1.7: Esquema ilustrando a obtenção de nanocompósitos organo-inorgânicos via (a) polimerização intercalativa <i>in situ</i> , (b) polimerização <i>in situ</i>	12
Figura 1.8: Representação das interações entre cadeias adjacentes no Nylon-6	13
Figura 1.9: Ilustração de (a) um compósito Nylon-6/silicato convencional com aglomerados do material lamelar; e de diferentes nanocompósitos: (b) com o polímero intercalado, (c) com o material lamelar exfoliado ordenadamente, (d) com o material lamelar exfoliado desordenadamente.....	14
Figura 1.10: Estrutura da polianilina nas formas de base.....	16
Figura 3.1: Esquema do aparato utilizado na intercalação de etilamina (balão B) nas matrizes de CeP (balão A).....	23
Figura 4.1: Fotografias de amostras de folhas auto-suportadas de CeP	32
Figura 4.2: Difratogramas de raios X obtidos a partir de amostras de folhas auto- suportadas de CeP.....	33
Figura 4.3: Orientação do sólido lamelar com relação aos eixos cristalográficos.....	34
Figura 4.4: Espectros Infravermelho obtidos para as amostras de CeP em dispersões com Fluorolube.....	35
Figura 4.5: Espectros Raman obtidos para as amostras de CeP	36
Figura 4.6: Espectros de RMN ^{31}P -MAS das amostras indicadas	39
Figura 4.7: Micrografias eletrônicas de varredura (20000 x) das folhas auto- suportadas das amostras indicadas.....	40
Figura 4.8: Curvas TG das amostras indicadas.....	41
Figura 4.9: Difratogramas de raios X referentes às amostras indicadas.....	43
Figura 4.10: Difratogramas de raios X do precursor GeO_2 e da amostra α -GeP-100	45

Figura 4.11: Difratogramas de raios X referentes às amostras α -GeP-100 e α -GeP-720	45
Figura 4.12: Difratogramas de raios X correspondentes às amostras α -GeP-720 e ao GeO_2	46
Figura 4.13: Curvas TG das amostras de α -GeP	49
Figura 4.14: Curvas DTG (primeira derivada) das amostras de α -GeP.....	49
Figura 4.15: Sistema de ligações de hidrogênio na estrutura do α -ZrP. Estão apresentados apenas os átomos envolvidos nestas ligações.....	51
Figura 4.16: Espectros de RMN ^{31}P -MAS das amostras α -GeP-720, α -GeP-100 e $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$ anidro.	52
Figura 4.17: Espectros infravermelho ($4000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Fluorolube para as amostras: a) GeP_2O_7 ; b) $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$; c) α -GeP-14; d) α -GeP-25; e) α -GeP-100; f) α -GeP-720	56
Figura 4.18: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Nujol ($1350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) das amostras: a) GeO_2 ; b) α -GeP-14; c) α -GeP-25; d) α -GeP-100; e) α -GeP-720.....	59
Figura 4.19: Espectros Raman das amostras: a) α -GeP-14; b) α -GeP-25; c) α -GeP-100; d) α -GeP-720; e) GeO_2	62
Figura 4.20: Micrografias eletrônicas de varredura (10000 x) das amostras α -GeP-14 e α -GeP-25	63
Figura 4.21: Micrografias eletrônicas de varredura (10000 x) das amostras α -GeP-100 e α -GeP-720	64
Figura 4.22: Figura 4.22: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras na forma de folhas auto-suportadas: a) CeP-90/20; (b) CeP-90/20/etilamina; (c) CeP-90/4/etilamina; (d) CeP-70/4/etilamina.	67
Figura 4.23: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Fluorolube das amostras: (a) CeP-90/20; (b) CeP-90/20/etilamina; (c) CeP-90/4/etilamina; (d) CeP-70/4/etilamina	69

Figura 4.24: Espectros infravermelho das amostras: (a) solução aquosa de etilamina (Riedel-de Haën - 70%); (b) CeP-90/20; (c) CeP-90/20/etilamina. Os espectros (a) e (b) foram obtidos com as amostras dispersas em Fluorolube.....	70
Figura 4.25: Espectros Raman obtidos para as amostras na forma de folhas auto-suportadas: (a) CeP-90/20; (b) CeP-70/4/etilamina; (c) CeP-90/4/etilamina; (d) CeP-90/20/etilamina	72
Figura 4.26: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras indicadas	74
Figura 4.27: Orientações mais comuns apresentadas por monoaminas alifáticas na região interlamelar do α -ZrP: (a) bicamada de moléculas; (b) monocamada de moléculas; (c) monocamada paralela ao plano das lamelas.....	75
Figura 4.28: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Fluorolube para as amostras: (a) α -GeP/n-butilamina; (b) α -GeP-100	77
Figura 4.29: Espectro infravermelho da n-butilamina obtido com o líquido puro em janelas de CsI.....	78
Figura 4.30: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Nujol para as amostras: a) α -GeP/n-butilamina; b) α -GeP-100	79
Figura 4.31: Estrutura da molécula de ϵ -caprolactama	80
Figura 4.32: Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuidores de lamelas idealmente rígidas	83
Figura 4.33: Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuidores de lamelas idealmente flexíveis.....	83
Figura 4.34: Difratogramas de raios X referentes às amostras indicadas.....	84
Figura 4.35: Esquema ilustrando a perda da organização no empilhamento das lamelas no processo de intercalação	85
Figura 4.36: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Fluorolube das amostras: (a) CeP-70/4; (b) CeP/capro; (c) ϵ -caprolactama.....	85
Figura 4.37: Espectros Raman obtidos para as amostras indicadas	87
Figura 4.38: Estrutura da molécula do ácido ϵ -aminocapróico	89
Figura 4.39: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras indicadas	91
Figura 4.40: Espectros infravermelho das amostras indicadas obtidas em dispersão com Fluorolube.....	93

Figura 4.41: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Fluorolube das amostras: (a) CeP-90/20/etilamina; (b) CeP/aac	94
Figura 4.42: Espectros Raman das amostras indicadas	95
Figura 4.43: Esquema ilustrando o aumento no ângulo de inclinação das unidades da espécie intercalada com relação ao plano lamelar com o avanço do processo de intercalação de monoaminas alifáticas no α -ZrP	97
Figura 4.44: Difrátogramas de raios X referentes aos compostos de intercalação obtidos a partir das misturas-físicas submetidas aos processos indicados.....	98
Figura 4.45: Ilustração da provável orientação das moléculas do ácido ϵ -aminocaprílico intercaladas no hospedeiro α -GeP-100.....	100
Figura 4.46: Espectros infravermelho obtidos para as amostras indicadas em dispersão com Fluorolube ($4000 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) e com Nujol ($1350 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$).....	101
Figura 4.47: Difrátogramas de raios X das amostras indicadas.....	103
Figura 4.48: Espectros infravermelho da amostra α -GeP-100/AAC em dispersão com Fluorolube ($4000-1350 \text{ cm}^{-1}$) e com Nujol ($1350-400 \text{ cm}^{-1}$).....	104
Figura 4.49: Difrátograma de raios X referente ao sólido obtido após aquecimento do composto de intercalação CeP/capro a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em atmosfera inerte .	106
Figura 4.50: Difrátogramas de raios X das amostras: (a) α -GeP-100/Nylon-6; (b) α -GeP-100.....	109
Figura 4.51: Espectro infravermelho obtido para pastilha do Nylon-6 não-intercalado extraído do nanocompósito α -GeP-100/Nylon-6 através de dissolução do polímero em ácido fórmico/etanol.....	110
Figura 4.52: Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras em dispersão com Fluorolube: (a) nanocompósito bidimensional obtido após extração do polímero não-intercalado; (b) α -GeP-100	111
Figura 4.53: Esquema ilustrando o nanocopósito organo-inorgânico bidimensional alternando cadeias de Nylon-6 e lamelas inorgânicas	111
Figura 4.54: Espectros infravermelhos ($4000 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) das amostras em dispersão com Fluorolube: (a) nanocompósito bidimensional α -GeP-100/Nylon-6; (b) Nylon-6 puro	112

Figura 4.55: Espectros infravermelho ($1350 - 400 \text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Nujol para as amostras: (a) GeO_2 ; (b) nanocompósito bidimensional $\alpha\text{-GeP-100/Nylon-6}$; (c) $\alpha\text{-GeP-100}$	113
Figura 4.56: Fotografias das amostras: (a) CeP-90/4/anilina ; e (b) CeP-90/4	114
Figura 4.57: Difratoograma de raios X das amostras: (a) CeP-90/4/anilina ; (b) CeP-90/4	115
Figura 4.58: Formação do cátion radical em processo redox entre íons Ce (IV) e a anilina.....	116
Figura 4.59: Acoplamento <i>para</i> (1-4) de dois cátions radicais originando o dímero	116
Figura 4.60: Dicátion radical produto da oxidação do dímero	116
Figura 4.61: Espectros infravermelhos ($4000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) das amostras: (a) CeP-90/4/anilina em dispersão com Fluorolube; (b) anilina líquida.....	118
Figura 4.62: Espectro infravermelho ($1800 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) das amostras: (a) CeP-90/4/anilina em dispersão com Fluorolube; (b) anilina líquida.....	119
Figura 4.63: Espectro infravermelho ($1350 - 400 \text{ cm}^{-1}$) da amostra CeP-90/4/anilina em dispersão com Nujol.....	120
Figura 4.64: Difratoogramas de raios X das amostras: (a) $\alpha\text{-GeP-100/anilina}$; (b) $\alpha\text{-GeP-100}$	121
Figura 4.65: Espectros infravermelhos ($4000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$) das amostras: (a) $\alpha\text{-GeP-100/anilina}$ em dispersão com Fluorolube; (b) anilina líquida.....	122
Figura 4.66: Espectros infravermelhos ($1800 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) das amostras: (a) anilina líquida; (b) $\alpha\text{-GeP-100/anilina}$ em dispersão com Fluorolube.....	123
Figura 4.67: Difratoograma de raios X obtido para a amostra $\alpha\text{-GeP-100/anilina}$ após tratamento térmico de 3 semanas a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Picos de difração indexados referem-se ao GeO_2	124
Figura 4.68: Ilustração da polimerização intercalativa <i>in situ</i> da anilina	125
Figura 4.69: Espectros infravermelho ($4000 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Fluorolube das amostras: (a) $\alpha\text{-GeP-100/polianilina}$; (b) $\alpha\text{-GeP-100/anilina}$	127
Figura 4.70: Espectros infravermelho ($1350 - 400 \text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Nujol das amostras: (a) $\alpha\text{-GeP-100/polianilina}$; (b) $\alpha\text{-GeP-100/anilina}$	128



Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Parâmetros de cela de hidrogenofosfatos com estrutura α -lamelar	6
Tabela 3.1: Condições experimentais de preparo das amostras de CeP	21
Tabela 3.2: Etapas de preparação das amostras de α -GeP	22
Tabela 4.1: Razões molares P/Ce nas amostras de CeP obtidas	32
Tabela 4.2: Modos de vibração fundamentais para os diferentes ânions fosfatos livres	37
Tabela 4.3: Atribuição tentativa das bandas referentes aos espectros Raman das amostras de CeP	37
Tabela 4.4: Dados de difratometria de raios X obtidos neste trabalho comparados com a literatura	47
Tabela 4.5: Razões molares P/Ge nas amostras de α -GeP obtidas	47
Tabela 4.6: Atribuição tentativa das bandas assinaladas nos espectros infravermelho ($1350-400\text{ cm}^{-1}$) das amostras de α -GeP	60
Tabela 4.7: Atribuição tentativa das bandas referentes ao espectro Raman das amostras de α -GeP	62
Tabela 4.8: Porcentagens de carbono e nitrogênio nos compostos de intercalação envolvendo a etilamina e as matrizes de CeP. Também estão apresentados a razão C/N e a porcentagem de etilamina presente na amostra.....	66
Tabela 4.9: Dados de difratometria de raios X para a amostra CeP-90/20/etilamina e o obtido na literatura para o CePO_4	68
Tabela 4.10: Distâncias interlamelares de alguns fosfatos α -lamelares e dos respectivos intercalatos com n-butilamina reportados na literatura ^[16,25,26,131,132] . Também são apresentados os dados referentes ao α -GeP obtidos neste trabalho.	74
Tabela 4.11: Dados de difratometria de raios X para o sólido CeP/aac e o obtido na literatura para o CePO_4	91
Tabela 4.12: Bandas observadas no espectro Raman para a amostra CeP/aac, e as reportadas na literatura para o CePO_4	95

Tabela 4.13: Dados de difratometria de raios X para o composto CeP/capro após aquecimento a 250 °C por 4 horas em atmosfera inerte e o obtido na literatura para para o CeP_2O_7	106
---	-----

Abreviaturas

1D = unidimensional

2D = bidimensional

3D = tridimensional

Å = ångström

λ = comprimento de onda

α -GeP = hidrogenofosfato de germânio com estrutura α -lamelar

α -ZrP = hidrogenofosfato de zircônio com estrutura α -lamelar

γ -ZrP = hidrogenofosfato de zircônio com estrutura γ -lamelar

α -TiP = hidrogenofosfato de titânio com estrutura α -lamelar

γ -TiP = hidrogenofosfato de titânio com estrutura γ -lamelar

α -HfP = hidrogenofosfato de háfnio com estrutura α -lamelar

μm = micrometro

$^{\circ}\text{C}$ = grau Celsius

aac = ácido ϵ -aminocapróico

CeP = fosfato ácido de cério (IV)

capro = ϵ -caprolactama

cm = centímetro

col. = colaboradores

c. p. s. = contagens por segundo

d = distância interlamelar

DTG = primeira derivada da curva TG

DRX = difratograma de raios X

ECS = eletrodo de calomelano saturado

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

g = grama

h = hora

kV = kilovolt

L = litro

m = metro

mA = miliampère

MEV = microscopia eletrônica de varredura

min = minuto

mg = miligrama

mL = mililitro

nm = nanometro

NOIB = nanocompósitos organo-inorgânicos bidimensionais

P. A. = para análise

ppm = partes por milhão

RMN ³¹P-MAS = Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P com rotação no ângulo mágico

SAMT = sais ácidos de metais tetravalentes

T = tesla

TGA = análise termogravimétrica

v = volume

tensão e alongamento, como também na maior temperatura de distorção e impermeabilidade frente a água e gases, além da redução de peso e custos.

No Japão, as Indústrias *Ube*, em colaboração com o grupo *Toyota*, também estão desenvolvendo filmes impermeáveis nanocompósitos para embalagens de alimentos^[69]. Outras aplicações incluem revestimentos de interiores de aviões, tanques de combustível, componentes elétricos e eletrônicos, freios e pneus^[69].

Por outro lado, a polimerização intercalativa *in situ* (Figura 1.7-a) não tem sido, até então, empregada na melhoria das propriedades do Nylon-6. Entretanto, trabalhos recentes reportados na literatura^[85], apontam que a oclusão de cadeias de Nylon-6 nos sítios intersticiais de hospedeiros pode levar à obtenção, quando da dissolução do hospedeiro, de um polímero apresentando cadeias especialmente estendidas, favorecendo um máximo de interações intercadeias, e configurando-se, portanto, como um método de grande interesse para a fabricação de fibras de alta performance para aplicações industriais^[85].

1.7 Polianilina e seus Nanocompósitos

Apesar de conhecida desde 1862^[86], o interesse pela polianilina, e pelos polímeros condutores em geral, foi fortemente impulsionado após 1977, após a publicação do trabalho pioneiro dos grupos de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger^[87], contemplados com o Prêmio Nobel de Química de 2000, justamente pelo avanço das pesquisas nesta área.

Neste trabalho, os autores mostraram que grandes aumentos na condutividade do polímero condutor poderiam ser obtidos mediante tratamentos com ácidos ou bases de Lewis, adicionando ou removendo elétrons da cadeia polimérica. Em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, cuja condutividade é aumentada através do processo conhecido como *dopagem*, este termo foi também associado aos polímeros condutores, apesar da diferença fundamental de que, neste caso, a “impureza” é introduzida na vizinhança da cadeia polimérica, enquanto que no semicondutor, é um substituinte no retículo cristalino^[2].

Devido a sua estabilidade química, baixo custo do monômero e facilidade de polimerização, a polianilina é o polímero condutor que tem recebido maior atenção nos últimos anos. Os métodos mais comumente empregados para a sua preparação são a síntese

química e a síntese eletroquímica. Na primeira, uma grande variedade de agentes oxidantes, apresentando potenciais de redução acima de 0,8 V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado), provocam, em meio ácido, a oxidação da molécula de anilina, iniciando a polimerização. Por outro lado, na síntese eletroquímica a polimerização geralmente ocorre através do processo de oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte, obtendo-se um filme do polímero sobre o eletrodo^[88].

Em realidade o termo polianilina representa toda uma família de polímeros derivados da anilina, que diferem entre si no grau de oxidação. A melhor representação para estes diferentes polímeros na forma de bases (não-dopados) encontrada na literatura está representada na Figura 1.10, onde y corresponde à fração de unidades reduzidas, e $(1 - y)$ à fração de unidades oxidadas^[72,89,90]. A princípio, o valor de y pode variar continuamente entre 0 e 1. Com $y = 1$, o polímero assume a sua forma completamente reduzida, conhecida como leucoesmeraldina, contendo somente nitrogênios amina e anéis aromáticos. Para $y = 0$, a forma observada é a totalmente oxidada, conhecida como pernigranilina, e que contém somente nitrogênios imina, e anéis aromáticos e quinônicos em proporções iguais^[91]. Outra forma amplamente tratada na literatura é a parcialmente oxidada, com $y = 0,5$, conhecida como esmeraldina^[2,91].

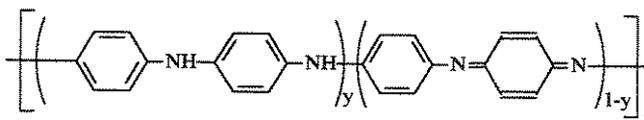


Figura 1.10: Estrutura da polianilina nas formas de base.

Além das formas básicas descritas acima, existem ainda as formas de polianilina conhecidas como sais (formas dopadas), obtidas através da protonação das bases mediante tratamento com ácido forte, onde o balanceamento de cargas é efetuado pela presença de contra-ânions. Dentre todas as formas possíveis da polianilina, o sal esmeraldina, de coloração verde, é a única condutora^[92] e é obtida através da protonação dos átomos de nitrogênio imina da base esmeraldina (isolante), de coloração azul, com um ácido forte.

Esta forma de dopagem, entretanto, não leva a alterações no número de elétrons sobre as cadeias poliméricas, mas à criação de defeitos carregados localizados, os pôlarons e bipôlarons, sobre estas cadeias. Apesar de todas as controvérsias sobre o mecanismo de

condução da polianilina, é consenso que sua condutividade está relacionada à mobilidade destes portadores de carga na cadeia polimérica.

Ao contrário dos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores apresentam uma enorme quantidade de portadores de carga, no entanto, a mobilidade destes portadores e, conseqüentemente, a condutividade do polímero, é prejudicada pela grande susceptibilidade de suas cadeias à presença de defeitos estruturais, como reticulação e desordenamento, culminando na interrupção da conjugação eletrônica^[2,93]. Assim, a obtenção de polímeros condutores com elevada condutividade implica na necessidade de maiores mobilidades para os portadores de carga, que por sua vez, serão atingidas somente em materiais mais cristalinos, melhor orientados e livres de defeitos^[93].

Várias técnicas têm sido desenvolvidas por pesquisadores em busca de cadeias perfeitamente alinhadas em polímeros condutores. Algumas delas utilizam-se da polimerização dos monômeros em solventes cristais líquidos, ou ainda expondo sua solução a um campo magnético durante a evaporação do solvente. Outra técnica, bastante investigada, que conferiu grande aumento de condutividade a filmes ou fibras de polímeros condutores, é a orientação mediante estiramento. Entretanto, sem dúvida nenhuma, uma das abordagens que tem se mostrado das mais promissoras na obtenção de polímeros com elevada condutividade consiste no encapsulamento das cadeias poliméricas no interior de espaços intersticiais de estruturas hospedeiras inorgânicas: poros, lamelas, cavidades ou canais, através da polimerização *in situ* no seu interior^[2,93].

Nestes procedimentos, espera-se que as restrições estéricas impostas pelo confinamento do monômero nestes espaços imponham ao polímero, além de um pronunciado efeito de orientação preferencial, uma minimização na sua densidade de defeitos estruturais. Tal método, conhecido como síntese moldada (*template synthesis*), foi reportada pela primeira vez em 1949 por Dickey^[94], e recebeu esta denominação porque os espaços intersticiais da matriz são utilizados como molde, determinando a forma, o tamanho e a orientação do material sintetizado no seu interior^[2].

A polianilina tem sido preparada, por meio da síntese moldada, no interior de hospedeiros uni-, bi- e tridimensionais^[2]. Quando intercalada em sólidos bidimensionais (lamelares), os materiais obtidos são denominados nanocompósitos organo-inorgânicos bidimensionais (NOIB), e apresentam uma alternância de camadas orgânicas e inorgânicas.

Desde a obtenção do primeiro nanocompósito envolvendo um polímero condutor e um hospedeiro lamelar, descrita por Kanatzidis e col. em 1987^[95], observou-se na literatura um grande número de trabalhos envolvendo os mais variados tipos de hospedeiros lamelares e diversos polímeros condutores. Percebe-se, nestes trabalhos, a utilização de dois enfoques diferentes para a preparação de nanocompósitos bidimensionais com a polianilina. No primeiro, o material hospedeiro apresenta potencial oxidativo suficiente para promover a intercalação e a polimerização da anilina *in situ* numa única etapa. Para tal, como descrito acima, o hospedeiro deve conter átomos com potenciais de redução acima de 0,8 V vs ECS (eletrodo de calomelano saturado). Nanocompósitos foram obtidos desta maneira com os hospedeiros FeOCl^[96], V₂O₅^[97] e hidróxidos duplos lamelares contendo Cu (II) como metal bivalente^[98]. Uma segunda abordagem, utiliza-se de hospedeiros não-oxidantes ou fracamente oxidantes. Nesta situação, agentes oxidantes podem ser utilizados de duas maneiras: através da sua pré-intercalação alterando a capacidade oxidativa do hospedeiro, ou após a intercalação da anilina, atuando desta forma, como um agente externo^[2]. Exemplos de hospedeiros não-oxidantes ou fracamente oxidantes através dos quais foram preparados nanocompósitos com a polianilina são o MoO₃^[99,100], α-ZrP, α-TiP e H₂UO₂PO₄·4H₂O^[101], e o 2-carboxietil-fosfonato de estanho (IV)^[88,102].

Neste trabalho será verificada a possibilidade de obtenção de nanocompósitos envolvendo os hospedeiros CeP e α-GeP com a polianilina. Espera-se observar comportamentos diferentes para estas matrizes neste processo, uma vez que os íons Ce (IV) apresentam grande susceptibilidade à redução, com um potencial de redução de 1,61 V vs EPH (eletrodo padrão de hidrogênio), característica esta não compartilhada pelo Ge. Por esta razão, espera-se que a intercalação de polianilina na matriz CeP não necessite de agentes externos na etapa de polimerização, porém estes serão necessários na intercalação deste polímero na matriz α-GeP.

Este trabalho também vem contribuir com os estudos voltados à obtenção de sistemas nanocompósitos envolvendo polímeros condutores realizados no LQES, e que incluem a sua obtenção em diferentes matrizes: vidros porosos^[72,103,104], vitrocerâmicas porosas^[105], fosfonato de estanho (IV)^[102], e filmes finos de CeO₂ e CuO^[106,107], polipirrol em fósforo ácido de cério (IV)^[49], entre outros.

Capítulo 2

Objetivos

Os objetivos desta Dissertação de Mestrado inserem-se num Projeto de maior abrangência do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), voltado ao estudo de matrizes hospedeiras e sólidos porosos.

Em princípio, os objetivos específicos deste trabalho dizem respeito à preparação de materiais lamelares pertencentes à classe dos sais ácidos de metais tetravalentes: o fosfato ácido de cério (IV) (CeP) e o α -hidrogenofosfato de germânio (α -GeP).

Métodos de preparação do CeP foram objeto de estudo de trabalhos recentes realizados no LQES, estudos estes que investigaram o efeito de diferentes parâmetros de síntese, tais como temperatura, tempo de reação e diferentes relações molares P/Ce de partida, sobre a morfologia e a cristalinidade dos sólidos obtidos. Com base em tais estudos, foram preparadas matrizes de CeP com diferentes cristalinidades. Por outro lado, objetivou-se na preparação do α -GeP uma maior compreensão do seu processo de formação na reação entre GeO_2 e H_3PO_4 , uma vez que, no passado, tal método levou à obtenção de sólidos multifásicos.

A etapa posterior visou o emprego de ambas as matrizes em processos de intercalação envolvendo espécies orgânicas apresentando diferentes níveis de basicidade: bases fortes de Lewis (monoaminas alifáticas), base fraca (ϵ -caprolactama), e também um amino-ácido (ácido ϵ -aminocapróico), que apresenta basicidade intermediária, e além disso dois sítios de interação. A partir destes experimentos objetivou-se a caracterização da natureza das interações hospedeiro-convidado nos compostos de intercalação preparados, e um maior entendimento da relação entre tais interações e a ocorrência da intercalação.

Também objetivou-se neste trabalho a avaliação das potencialidades das matrizes de CeP e α -GeP na preparação de nanocompósitos organo-inorgânicos com um polímero intrinsecamente condutor, a polianilina, e um polímero cuja principal propriedade é a sua resistência mecânica, o Nylon-6.

As matrizes lamelares obtidas, bem como seus compostos de intercalação com as espécies orgânicas e os nanocompósitos, foram caracterizados, utilizando-se para tal da complementaridade de diferentes técnicas de caracterização de materiais, tais como: Difratomia de Raios X, Espectroscopias Infravermelho com Transformada de Fourier e Raman com Resolução Espacial (Raman Microprobe), Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P com Rotação no Ângulo Mágico, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Química (C, H, N) e Análise Termogravimétrica.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Procedimento para Obtenção das Matrizes

3.1.1 Preparação do Fosfato Ácido de Cério (IV)

As preparações de fosfato ácido de cério (IV) foram feitas de acordo com estudos já realizados no LQES^[49], baseados no trabalho de Alberti e col.^[47,48].

Em um balão de fundo redondo, 300 mL de solução 6 mol.L⁻¹ de H₃PO₄ (Merck - 85 % - P.A.) foram aquecidos à temperatura de reação desejada. Após a estabilização da temperatura, adicionou-se lentamente 300 mL de solução aquosa 0,05 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Merck - P.A.). Em seguida, manteve-se o sistema sob agitação por tempos e temperaturas pré-determinados, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições experimentais de preparo das amostras de CeP.

Amostras	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)
CeP-70/4	70	4
CeP-90/4	90	4
CeP-90/20	90	20

Terminado o tempo de reação, isolou-se o sólido por centrifugação e lavou-se com água destilada até que a presença de nitrato na água de lavagem não fosse mais detectada. Em seguida, o sólido foi dividido em porções, as quais foram redispersas em 200 mL de água destilada. Cada porção foi então espalhada sobre um papel de filtro contido num funil de Büchner. Após a eliminação de água por sucção, o material aderido ao papel foi seco ao ar. Quando secas, as amostras assumiram a forma de folhas auto-suportadas flexíveis.

3.1.2 Preparação do α -hidrogenofosfato de Germânio

As preparações de α -GeP tomaram, como ponto de partida, os estudos já realizados da reação entre GeO₂ e H₃PO₄^[61-65].

Em um balão de fundo redondo, 70 mL de H_3PO_4 (Merck - 85 % - P.A.) foram aquecidos à temperatura de 90 °C. Após a estabilização da temperatura, adicionou-se lentamente uma suspensão formada por 6,0 g de GeO_2 (Aldrich - 99,998 %) em 20 mL de água destilada. Terminada a adição, manteve-se o sistema sob agitação e aquecimento a 90 °C por tempos de 14 horas (α -GeP-14) e 25 horas (α -GeP-25). Os sólidos obtidos foram isolados por centrifugação e, devido à sua baixa resistência à hidrólise, lavados sucessivas vezes com etanol até “pH” entre 4 e 5. Foram, em seguida, secos em linha de vácuo durante 6 horas assumindo a forma de um pó branco policristalino.

Uma amostra de 1,25 g do α -GeP-25 foi submetida a um novo tratamento com aquecimento a 90 °C em 40 mL de solução 12 mol.L⁻¹ de H_3PO_4 durante 100 horas (α -GeP-100). O isolamento, lavagem e secagem do sólido foi realizado como descrito anteriormente.

Um tratamento hidrotérmico foi realizado com amostras do material obtido com tratamento de 100 horas (α -GeP-100). Em uma ampola de 50 mL foram adicionados 0,5 g de α -GeP-100 e 6 mL de solução 12 mol.L⁻¹ de H_3PO_4 . A ampola foi selada e aquecida em estufa a 100 °C durante 30 dias (α -GeP-720). Passado este período, a ampola foi aberta, o material recolhido, isolado, lavado e seco pelos métodos descritos anteriormente. A Tabela 3.2 reúne a denominação das amostras e suas condições de preparação.

Tabela 3.2: Etapas de preparação das amostras de α -GeP.

Amostra	Etapas de preparação
α -GeP-14	Síntese de 14 horas
α -GeP-25	Síntese de 25 horas
α -GeP-100	Síntese de 25 horas + tratamento de 100 horas
α -GeP-720	Síntese de 25 horas + tratamento de 100 horas + tratamento hidrotérmico de 720 horas

3.2 Processos de Intercalação nas Matrizes de CeP

3.2.1 Intercalação de Etilamina

Amostras das matrizes de CeP na forma de folhas auto-suportadas foram acondicionadas em um balão de 50 mL, no qual permaneceram sob atmosfera saturada com etilamina (Riedel-de Haën - 70%) por um período de 48 horas. O aparato utilizado está

ambiente, e sob condições de refluxo, durante 7 dias. Em seguida, o sólido foi isolado por centrifugação, lavado sucessivas vezes com etanol, e seco em linha de vácuo.

3.3.2.2 Procedimento 2

Foram preparadas misturas-físicas de α -GeP-100 e ϵ -caprolactama na proporção em massa de 1:2. Tais misturas foram trituradas exaustivamente e, então, aquecidas à temperatura de fusão da ϵ -caprolactama por um período de 24 horas.

3.3.2.3 Procedimento 3

A uma ampola de 50 mL foram adicionados 0,3 g de α -GeP-100 e 0,5 g de ϵ -caprolactama. A ampola foi selada e aquecida a 80 °C durante 24 horas. Terminado o aquecimento, o sólido foi removido da ampola, lavado sucessivas vezes com etanol e seco em linha de vácuo.

3.3.3 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprílico

3.3.3.1 Procedimento 1

Foram preparadas misturas-físicas de α -GeP-100 e ácido ϵ -aminocaprílico nas seguintes proporções molares: 1:1, 1:1,5 e 1:2. Tais misturas foram trituradas exaustivamente até obtenção de uma massa uniforme. Amostras dos sólidos obtidos foram, então, aquecidas a 100 °C por períodos de 24 e 90 horas.

3.3.3.2 Procedimento 2

A um balão de 50 mL contendo 1,0 g de ácido ϵ -aminocaprílico, adicionou-se lentamente um sistema de solventes formado por ácido fórmico e etanol (1:10 v/v), com constante agitação, até a solubilização total do aminoácido. Em seguida, adicionou-se lentamente 1,0 g de α -GeP-100. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 7 dias. O

sólido foi, então, isolado por centrifugação, lavado sucessivas vezes com porções de 20 mL de ácido fórmico / etanol (1:10 v/v), e seco em linha de vácuo.

3.3.4 Intercalação de Nylon-6

Para a intercalação de Nylon-6 nas matrizes de α -GeP foram realizados os seguintes procedimentos:

3.3.4.1 Procedimento 1

Objetivou-se, neste experimento, a intercalação do Nylon-6 na matriz α -GeP-100 a partir da polimerização intercalativa *in situ* do monômero, o ácido ϵ -aminocapróico. Para isso, os compostos de intercalação obtidos entre o α -GeP e este aminoácido, cuja obtenção está descrita no item 3.3.3, foram submetidos a tratamento térmico a 260 °C por períodos de 3 horas em atmosfera inerte. Tal procedimento foi sugerido por Ding e col.^[33] na preparação do híbrido α -ZrP/Nylon-6.

3.3.4.2 Procedimento 2

Neste procedimento, verificou-se a possibilidade de obtenção do híbrido α -GeP/Nylon-6 foi através de uma reação “*one pot*”. Para tal, a uma ampola de 50 mL, foram adicionados 0,5 g de α -GeP-100 e 1,0 g do ácido ϵ -aminocapróico. Esta foi, então, lacrada sob baixa pressão de argônio, e aquecida primeiramente à temperatura de 230 °C por 2 horas, e em seguida, a 300 °C por 5 horas. A extração do polímero não-intercalado foi realizada lavando-se o sólido sucessivas vezes com solução de ácido fórmico / etanol (1:1 v/v).

3.3.5 Intercalação de Polianilina

A intercalação de polianilina no hospedeiro α -GeP-100 foi realizada através das seguintes etapas:

i. intercalação do monômero: adicionou-se 1,0 g do hospedeiro α -GeP-100 a 50 mL de solução etanólica de anilina (70 %). A mistura foi mantida sob agitação por 21 dias à temperatura ambiente, e então, o composto de intercalação formado foi isolado por centrifugação, lavado sucessivas vezes com etanol, e seco em linha de vácuo.

ii. polimerização: A polimerização da anilina intercalada foi realizada de maneira análoga à descrita por Liu e Kanatzidis^[101] na obtenção dos híbridos α -ZrP/polianilina e α -TiP/polianilina. O composto de intercalação foi aquecido em estufa à temperatura constante de 130 °C em atmosfera ambiente por 3 semanas.

3.4 Métodos de Caracterização

3.4.1 Determinação das Razões P/Ce (IV) nas Amostras de CeP

As amostras (com massas de aproximadamente 50 mg) foram abertas com 10 mL de ácido nítrico em balão volumétrico de 50 mL, completando-se, em seguida, o volume com água destilada.

As determinações de Ce (IV) e P foram realizadas através da técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma com acoplamento induzido (ICP) em equipamento Perkin Elmer Optima 3000DV. As curvas de calibração para as análises elementares foram construídas utilizando-se procedimento padrão através de soluções aquosas de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ e KH_2PO_4 , com diferentes concentrações.

3.4.2 Determinação das Razões P/Ge nas Amostras de α -GeP

A determinação da razão P/Ge presente nas amostras de α -GeP foi realizada através da técnica de fluorescência de raios X, utilizando-se um aparelho Shimadzu EDX-700, equipado com um tubo de Rh como fonte de excitação e colimador de 10 mm. Nas análises de germânio utilizou-se filtro de alumínio, tensão de 50 kV, e GeO_2 (Aldrich - 99,998 %) como padrão. Para as determinações de fósforo não foram utilizados filtros, a tensão foi de 15 kV, e KH_2PO_4 (Centro Química Ltda. - 99%) como padrão.

3.4.3 Análise Elementar

As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) foram realizadas utilizando-se um aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.4.4 Difratomia de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se o difratômetro Carl Zeiss URD-6 operando com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), gerada a 30 kV, corrente de 20 mA e com filtro de níquel. O tempo de acumulação utilizado foi de 3 segundos a cada passo de $0,1^\circ$ (2θ).

Também foram realizadas medidas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando em modo varredura com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, fenda divergente de 1,0 mm, fenda de coleta de 0,3 mm, velocidade de varredura de 1° por minuto em 2θ , e acumulação para leitura a cada 0,6 segundos. As calibrações do ângulo de varredura (2θ), em ambos os equipamentos, foram feitas usando-se silício policristalino. As amostragens foram feitas utilizando-se as amostras na forma folhas auto-suportadas no caso do CeP e na forma de pó para amostras de α -GeP.

3.4.5 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em aparelho Bomem MB-Series com resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras foram estudadas em modo transmissão a partir da dispersão dos sólidos em hidrocarboneto halogenado (Fluorolube), e em Nujol, utilizando-se janelas de iodeto de cério e 16 acumulações.

3.4.6 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução

espacial de 1,5 μm , tendo como fonte de excitação um laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), utilizando-se acumulações espectrais de 5 a 10 e diferentes potências: 8; 4; 1,8; 0,7; 0,07 mW, de acordo com a estabilidade da amostra frente à fonte de excitação.

A amostragem foi feita utilizando-se as amostras na forma folhas auto-suportadas ou pó, no caso do CeP, e na forma de pó para as amostras de α -GeP.

3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JMS T-3000, com aceleração de 20 kV. As amostras, na forma de folha, foram preparadas a partir de um fragmento da folha fixado sobre o porta-amostra com fita adesiva de carbono (Ted Pella, Inc.). As amostras, na forma de pó, foram fixadas no porta-amostra de maneira análoga. Após fixação, foram metalizadas com ouro, pela técnica de *sputtering*, utilizando-se um metalizador Bal-Tec MED 020.

3.4.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P com Rotação no Ângulo Mágico (RMN ^{31}P - MAS)

Os espectros de RMN de ^{31}P das amostras sólidas foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Varian Inova 500 operando a 202,351 MHz para ^{31}P , com frequência de rotação do porta-amostra entre 4000 e 7000 Hz segundo o ângulo mágico e H_3PO_4 (85%) como padrão.

3.4.9 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments 500 módulo TGA 2050. Foram utilizados cadinhos de platina, atmosfera de argônio com uma vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

no espectro Raman. O abaixamento na simetria causa desdobramentos nos modos de vibração degenerados, de forma que grupos atômicos do tipo PX_3Y com simetria C_{3v} , no qual se inclui o ânion HPO_4^{2-} , possuem seis modos de vibração fundamentais, todos ativos no espectro Raman, enquanto grupos atômicos do tipo PX_2Y_2 com simetria C_{2v} , tal como o ânion $H_2PO_4^-$, possuem nove modos de vibração fundamentais, todos ativos no espectro Raman^[110]. Este comportamento está ilustrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Modos de vibração fundamentais para os diferentes ânions fosfatos livres^[110].

Ânion PO_4^{3-} livre (T_d)	Ânion HPO_4^{2-} livre (C_{3v})	Ânion $H_2PO_4^-$ livre (C_{2v})
$\nu_s(P-O) A_1$	$\nu_s(P-OH) A_1$	$\nu_s(P-OH) A_1$
$\nu_d(P-O) F_2$	$\nu_s(P-O) A_1$ $\nu_{as}(P-O) E$	$\nu_{as}(P-OH) B_2$ $\nu_s(P-O) A_1$ $\nu_{as}(P-O) B_1$
$\delta(O-P-O) E$	$\delta(O-P-O) E$	$\delta(HO-P-OH) A_1$ $\delta(O-P-O) A_1$
$\delta(O-P-O) F_2$	$\delta(O-P-O) A_1$ $\delta_r(PO_3) E$	$\delta_t(PO_2) A_1$ $\delta_r(PO_2) B_1$ $\delta_w(PO_2) B_2$

ν = estiramento; δ = deformação; s = simétrico; as = assimétrico; d = degenerado; t = twist; r = rock; w = wag; A_1, A_2, B_1 e B_2 = espécies de simetria não degeneradas; E e F_2 = espécies de simetria duplamente e triplamente degeneradas, respectivamente.

Tabela 4.3: Atribuição tentativa das bandas referentes aos espectros Raman das amostras de CeP.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição tentativa	
136 mf 227 mf	Modos externos de vibração do retículo cristalino	
385 mfr 434 mfr 496 m 522 m 580 fr		Deformações angulares: $\delta(O-P-O)$, $\delta(HO-P-OH)$, $\delta_t(PO_2)$, $\delta_r(PO_2)$ e $\delta_w(PO_2)$
921 fr 977 o 1015 f 1057 m 1099 f	Estiramentos simétricos e assimétricos: $\nu_s(P-OH)$, $\nu_{as}(P-OH)$, $\nu_s(P-O)$, $\nu_{as}(P-O)$	

mf = muito forte; f = forte; m = média; fr = fraca; mfr = muito fraca; o = ombro. ν = estiramento; δ = deformação; s = simétrico; as = assimétrico; d = degenerado; t = twist; r = rock; w = wag;

No estado sólido, a mais alta simetria possível para os ânions $H_2PO_4^-$ é a C_{2v} ^[109]. Portanto, o espectro Raman deve conter um mínimo de nove bandas, quatro na região característica dos modos de estiramento, e cinco na referente aos modos de deformação angular. Nos espectros da Figura 4.3, observa-se um número próximo a este, o que sugere a

presença de grupos dihidrogenofosfato nas amostras de CeP. A atribuição tentativa das bandas, baseada na literatura^[49,109-112], está descrita na Tabela 4.3.

4.1.4 Espectroscopia RMN - ³¹P com Rotação no Ângulo Mágico

Até os anos oitenta, os estudos de RMN - ³¹P de fosfatos inorgânicos eram geralmente realizados em solução aquosa. A grande largura dos picos obtidos para amostras sólidas impediam determinações exatas dos deslocamentos químicos isotrópicos. Porém, a partir desta década, inovações como o emprego de fortes campos magnéticos (superiores a 7 T) e rápidas velocidades de rotação da amostra a 54° 44' com relação ao campo magnético externo (ângulo mágico), tornaram possíveis tais investigações, permitindo avaliações da simetria e da natureza química de ânions fosfato ligados a metais mono, bi, tri e tetravalentes^[113-116]. Basicamente, o deslocamento químico apresentado pelo núcleo em estudo depende do número e da eletronegatividade dos seus ligantes, bem como do ângulo e do comprimento das ligações. Tais características afetam a densidade eletrônica, tornando-os extremamente sensíveis ao ambiente químico no qual se encontram. O aumento na densidade eletrônica aumenta a blindagem, levando a valores de deslocamento químico mais negativos.

Estudos desenvolvidos por Clayden^[117] mostraram que o espectro obtido para o α -ZrP apresenta um único pico em -18,7 ppm, atribuído a vizinhanças do tipo $P(ZrO)_3(OH)$. Por outro lado, o espectro referente ao γ -ZrP apresentou dois picos, em -9,4 e -27,4 ppm, e foram atribuídos às vizinhanças $P(ZrO)_2(OH)_2$ e $P(ZrO)_4$, respectivamente. Contudo, Clayden concluiu que o α -ZrP é constituído por grupos HPO_4^{2-} , enquanto que o γ -ZrP apresenta dois grupos fosfato diferentes: PO_4^{3-} e $H_2PO_4^-$. A partir destes resultados, Clayden sugeriu que a substituição de um átomo de zircônio coordenado ao grupo fosfato, por um átomo de hidrogênio, diminui a força da ligação P-O causando um deslocamento no sinal isotrópico de aproximadamente +10 ppm.

Hayashi e col.^[51] estenderam estes estudos a outros fosfatos ácidos de metais tetravalentes: o α -TiP, o γ -TiP, e o fosfato ácido de cério (IV) de fórmula mínima $Ce(HPO_4)_2 \cdot 1,33 H_2O$. Os dois primeiros apresentaram deslocamentos químicos isotrópicos com valores bastante próximos aos obtidos para seus análogos α -ZrP e γ -ZrP. Por outro

lado, o CeP estudado apresentou picos em $-10,6$ e $-28,3$ ppm, que foram atribuídos a grupos H_2PO_4^- e PO_4^{3-} , respectivamente, revelando uma estrutura similar à γ -lamelar, diferindo, entretanto, no número de moléculas de água de hidratação. Tais resultados mostraram que tanto os valores encontrados para os grupos fosfato de mesma natureza química, como o deslocamento do sinal isotrópico resultante da substituição do átomo de metal tetravalente coordenado ao fosfato por um hidrogênio, são bastante próximos para os diferentes fosfatos da mesma classe, independentemente da identidade do átomo metálico.

Os espectros obtidos para as amostras de CeP, aqui estudadas, estão agrupados na Figura 4.6. Pode-se observar para as três amostras, um único deslocamento químico isotrópico, em $-8,3$ ppm, indicando serem constituídas por grupos fosfato equivalentes. Observa-se, ainda, que não houve alterações significativas na largura dos picos observados, indicando que a ordem à curta distância nestes materiais não foi afetada por incrementos nos parâmetros de reação: tempo e temperatura, concordando com o que fora observado através da espectroscopia vibracional. Com base nos estudos discutidos acima, o pico em $-8,3$ ppm pode ser atribuído a vizinhanças do tipo $\text{P}(\text{OCe})_2(\text{OH})_2$, caracterizando que as amostras são constituídas por grupos dihidrogenofosfato, assim como foi sugerido pela espectroscopia Raman.

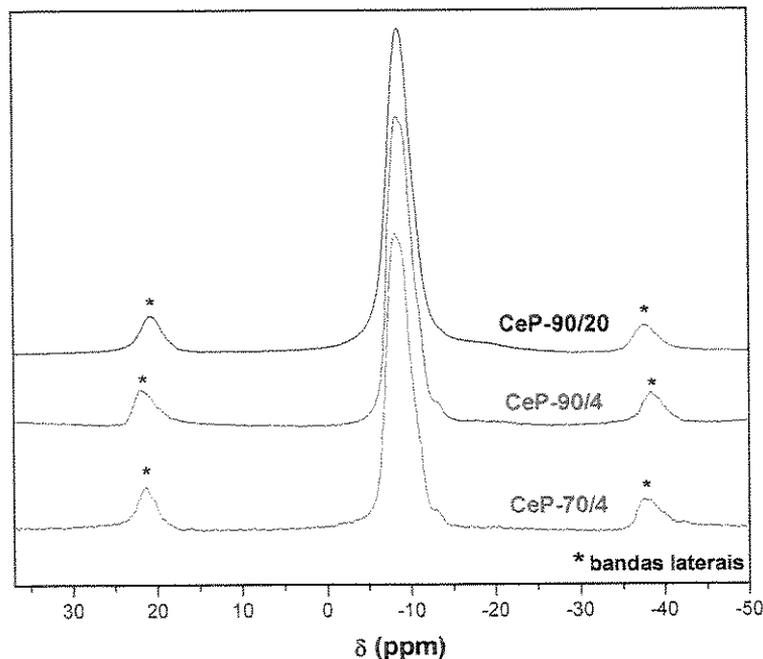


Figura 4.6: Espectros de RMN ^{31}P -MAS das amostras indicadas.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura referentes às amostras de CeP encontram-se na Figura 4.7.

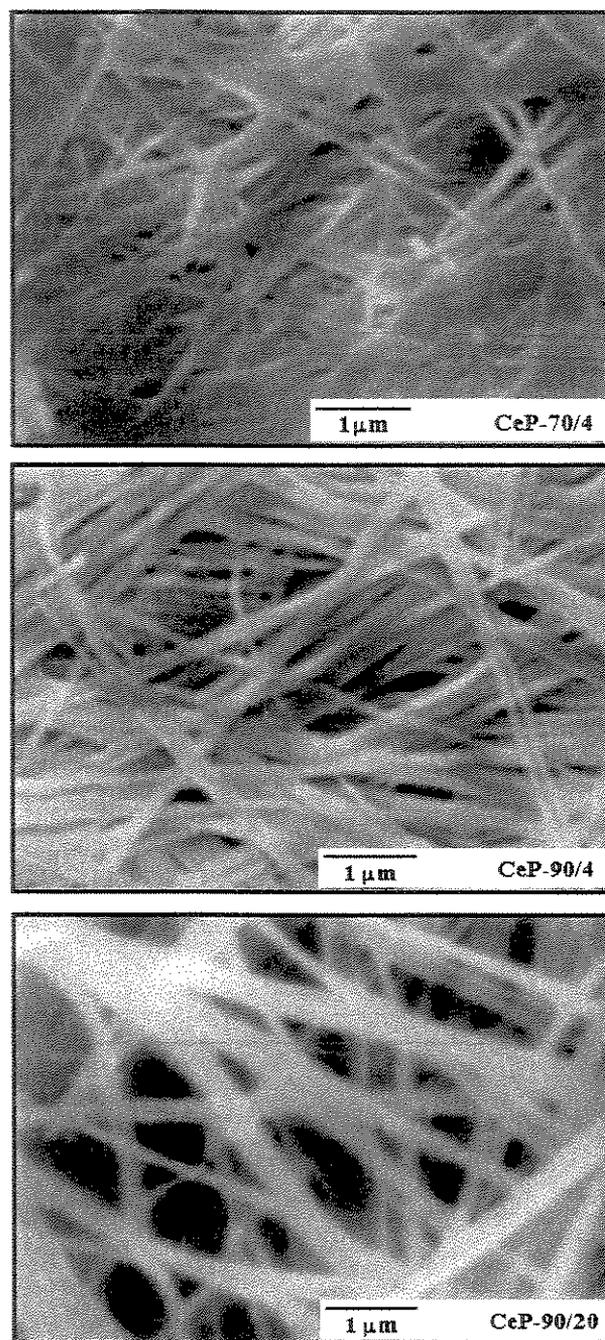


Figura 4.7: Micrografias eletrônicas de varredura (20000 x) das folhas auto-suportadas das amostras indicadas.

Tais micrografias revelam que todos os materiais obtidos apresentam-se com morfologia fibrosa, diferindo, entretanto, na espessura das fibras. É possível observar que os incrementos nos parâmetros experimentais temperatura e tempo de reação, influenciam a morfologia fibrosa das folhas obtidas no sentido da formação de fibras mais espessas e melhor definidas. Tal resultado, mais uma vez, indica um mecanismo de cristalização baseado na dissolução e reprecipitação contínua do gel no meio reacional, com progressivo ordenamento estrutural e crescimento das partículas^[108].

4.1.6 Análise Termogravimétrica

As curvas TG obtidas para as amostras de CeP estão apresentadas na Figura 4.8. Pode-se observar, nas curvas referentes às três amostras, uma perda de massa abrupta iniciada tão logo é iniciado o aquecimento, e estendendo-se até aproximadamente 400 °C. A partir desta temperatura, há uma suavização das perdas de massa, com uma estabilização, entre 600 e 800 °C.

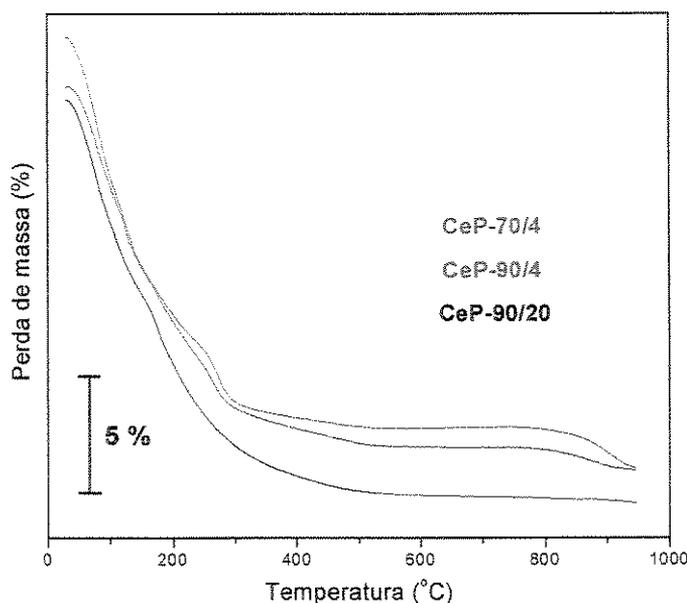


Figura 4.8: Curvas TG das amostras indicadas.

O material obtido após aquecimento a 400 °C foi caracterizado como o pirofosfato de cério (CeP_2O_7). Portanto, é possível concluir que a perda de massa acentuada observada

até 400 °C é referente aos eventos de eliminação de água de hidratação e água estrutural. Uma vez que tais eventos manifestam-se simultaneamente nas curvas, com ausência de patamares, não foi possível determinar a estequiometria das amostras de CeP no tocante ao seu grau de hidratação.

4.2 Caracterização do α -hidrogenofosfato de Germânio

De forma geral, os fosfatos de metais tetravalentes são obtidos refluxando o material amorfo em H_3PO_4 , originando sólidos com baixo grau de cristalinidade mesmo após longos períodos de refluxo. Por esta razão, tais sólidos podem ser submetidos a um tratamento hidrotérmico, a temperaturas da ordem de 200 a 300 °C, visando-se, além da obtenção de amostras altamente cristalinas, também à redução do tempo de síntese, desde que a composição química e a estrutura sejam mantidas^[118]. Tal método foi empregado com sucesso na obtenção de α -fosfatos de Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV)^[118], e também, de fosfato de Ce (IV)^[51]. Porém, o mesmo não é possível para o Ge, devido à baixa estabilidade do α -GeP em altas temperaturas, pois poucas horas de tratamento a 180 °C são suficientes para promover sua hidrólise ao $GeOHPO_4$ ^[118]. Por esta razão, não resta outra alternativa senão a implementação de um longo tratamento térmico à temperaturas inferiores, da ordem de 100 °C, bem como, a utilização de H_3PO_4 concentrado, para a obtenção de α -GeP com maior cristalinidade, uma vez que, concentrações menores de ácido favorecem a hidrólise^[118].

Neste trabalho, portanto, verificou-se o comportamento do α -GeP no que diz respeito à evolução de sua organização estrutural frente ao parâmetro experimental tempo de síntese. A temperatura da reação, bem como a relação molar de síntese P/Ge, foram mantidas constantes. Para este propósito, as técnicas de caracterização: difratometria de raios X e espectroscopia vibracional, tiveram papel fundamental, uma vez que a organização lamelar é intrinsecamente ligada à organização das moléculas de água de hidratação no espaço interlamelar. Neste sistema, tais moléculas ocupam sítios específicos do retículo cristalino. Sendo assim, a evolução estrutural à média e à longa distância é passível de ser avaliada por alterações no sistema de ligações de hidrogênio envolvendo as moléculas de água de hidratação.

4.2.1 Difratomia de Raios X

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras α -GeP-14, α -GeP-25 e α -GeP-100, preparadas de acordo com as etapas descritas na Tabela 3.2, bem como, o referente ao precursor GeO_2 . Este último difratograma apresenta um pico de mais alta intensidade localizado a 26° em 2θ (3,43 Å), referente à família de planos (101) do óxido^[119].

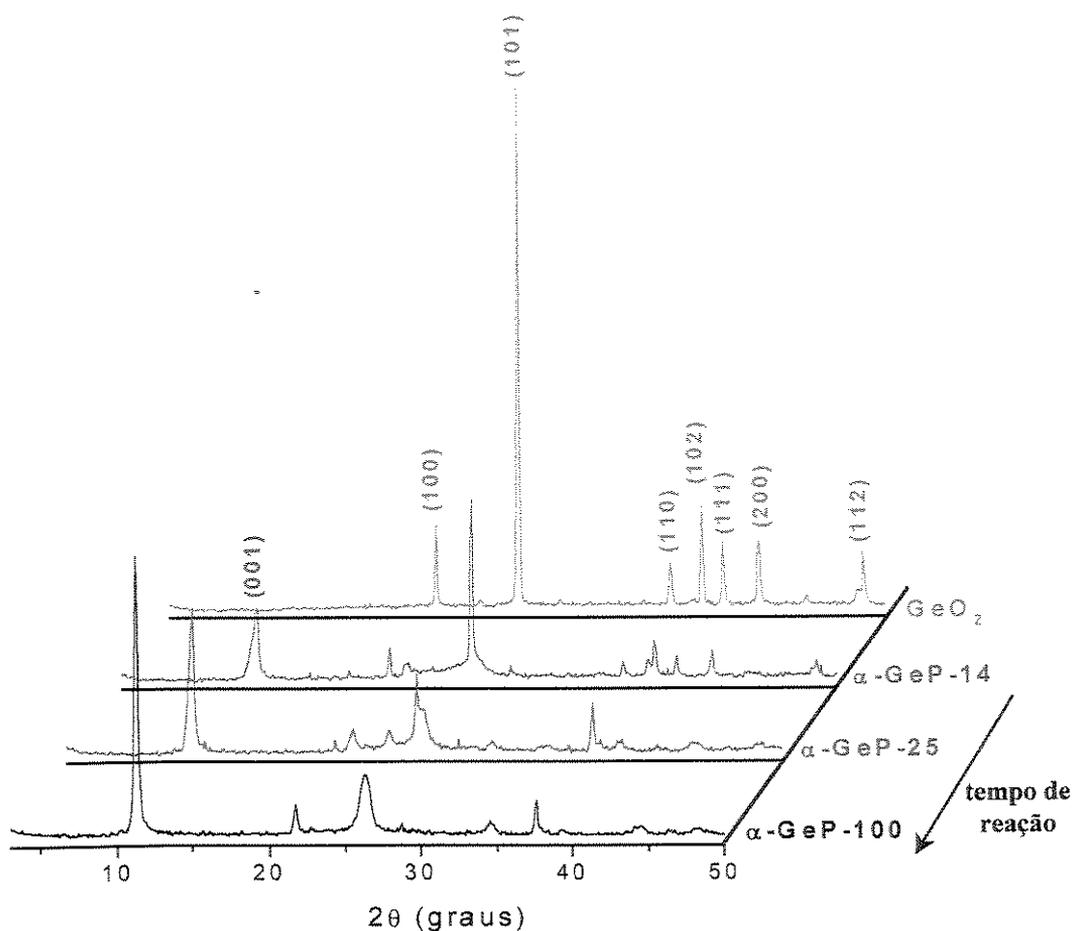


Figura 4.9: Difratomias de raios X referentes às amostras indicadas.

O difratograma da amostra α -GeP-14 apresenta um perfil muito semelhante ao observado para o GeO_2 , indicando que grande parte do precursor apresenta-se ainda no sólido, na sua forma cristalina, não sendo consumido nas 14 horas de reação, fato este caracterizado pela permanência da reflexão, ainda intensa, em 26° (2θ). Porém, duas

alterações importantes indicam a presença de α -GeP. A primeira, menos visível, está relacionada à alteração do padrão da linha base sob este pico, como resultado da sua sobreposição com um pico de baixa intensidade, característico do α -GeP. A segunda, mais pronunciada, corresponde à presença de um pico de média intensidade a $11,4^\circ$ em 2θ (7,76 Å). Tal pico, refere-se à família de planos (001) e é característico da presença de α -GeP no sólido. Porém, sua largura à meia altura, relativamente elevada, sugere baixo ordenamento no eixo c. Logo, é possível concluir que o sólido obtido com este procedimento, é de natureza bifásica.

Contrariamente, o difratograma referente ao α -GeP-25 assume um perfil bastante diferente dos anteriores. A reflexão em $11,4^\circ$ (2θ) apresenta-se com maior intensidade e melhor definição, indicando uma maior organização lamelar no sólido. Todavia, a presença de GeO_2 na sua forma cristalina ainda é detectável, como observado pela presença da reflexão em 26° (2θ), porém com intensidade reduzida.

O último difratograma é referente à amostra α -GeP-100. Neste, é indetectável a presença de GeO_2 na sua forma cristalina, uma vez que já não se pode constatar a presença de seu pico de difração principal, visível nos difratogramas anteriores. Nota-se ainda uma maior organização no eixo c para o α -GeP-100, caracterizada pelo aumento na intensidade e na definição da reflexão em $11,4^\circ$ (2θ). Na Figura 4.10 são mostrados em detalhes os difratogramas das amostras de GeO_2 e α -GeP-100.

Os dados apresentados permitem concluir que o processo de formação do α -GeP apresenta características semelhantes ao encontrado para as matrizes de CeP, no que diz respeito à evolução da organização lamelar frente à variável tempo de síntese. Pode-se concluir, portanto, que está baseado no mesmo princípio proposto por Clearfield e col.^[108] para sistemas como α -ZrP e γ -ZrP, e que se resume na digestão contínua do gel. No entanto, difere no sentido de que o precursor não é solubilizado no meio reacional, sendo consumido gradualmente durante o processo. Tal característica, torna a velocidade de cristalização do produto muito lenta, uma vez que mesmo após 25 horas de síntese, o precursor ainda é detectável em sua forma cristalina no sólido resultante.

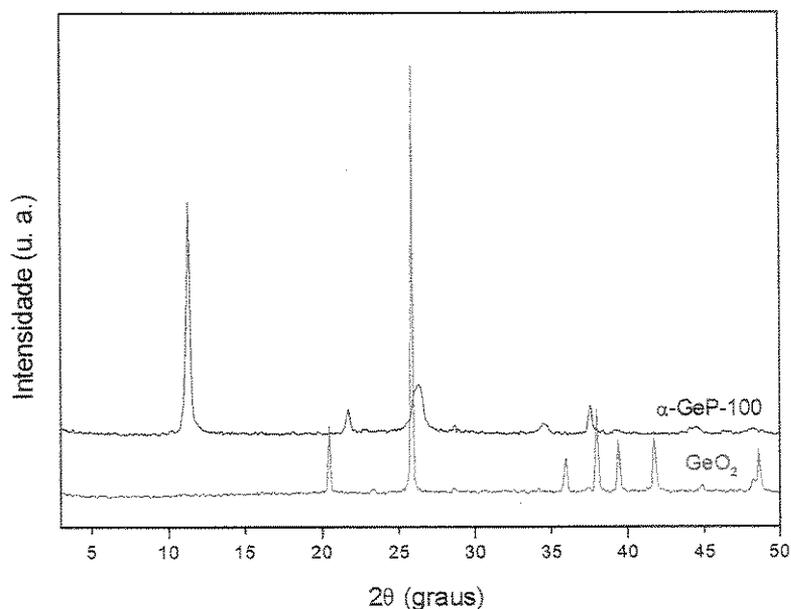


Figura 4.10: Difratomogramas de raios X do precursor GeO₂ e da amostra α-GeP-100.

A relação existente entre a evolução da cristalinidade do material e o tempo de síntese foi absolutamente confirmada com a caracterização da amostra α-GeP-720. O difratograma correspondente, bem como o referente à amostra α-GeP-100, são apresentados na Figura 4.11, para comparação.

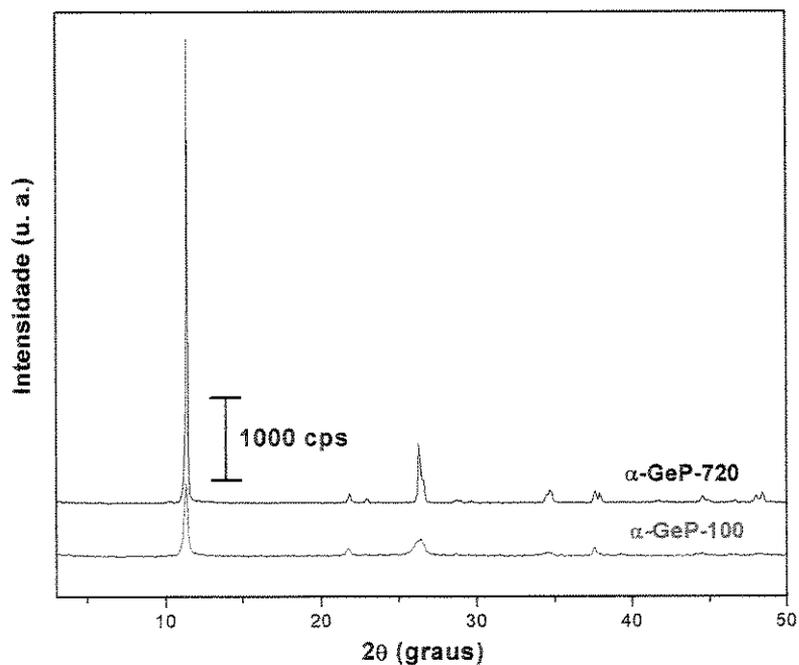


Figura 4.11: Difratomogramas de raios X referentes às amostras α-GeP-100 e α-GeP-720.

Comparando-se tais difratogramas, pode-se concluir que o tratamento hidrotérmico a 100 °C mostrou-se altamente eficaz, pois, além da notável evolução na organização estrutural à média e à longa distância, caracterizada pelo aumento pronunciado na definição e intensidade do pico em 11,4° (2θ), observou-se também que o α -GeP, ao contrário do que ocorre em processos envolvendo temperaturas da ordem de 180 °C^[118], ou superiores, mantém-se estável frente à possibilidade de hidrólise.

Outra observação importante está relacionada com a região de 26° em 2θ . A Figura 4.12 reúne, para fins de comparação, este difratograma com escala alterada para melhor visualização dos picos na região de 26° em 2θ , e o correspondente ao GeO₂. Percebe-se, nesta figura, que o pico referente ao α -GeP-720 centrado em 26,3° em 2θ (3,39 Å), encontra-se altamente definido, e totalmente resolvido com relação ao pico referente aos planos (101) do GeO₂, localizado a 26° em 2θ , sugerindo a total pureza de fase do sólido com relação à presença de GeO₂ cristalino.

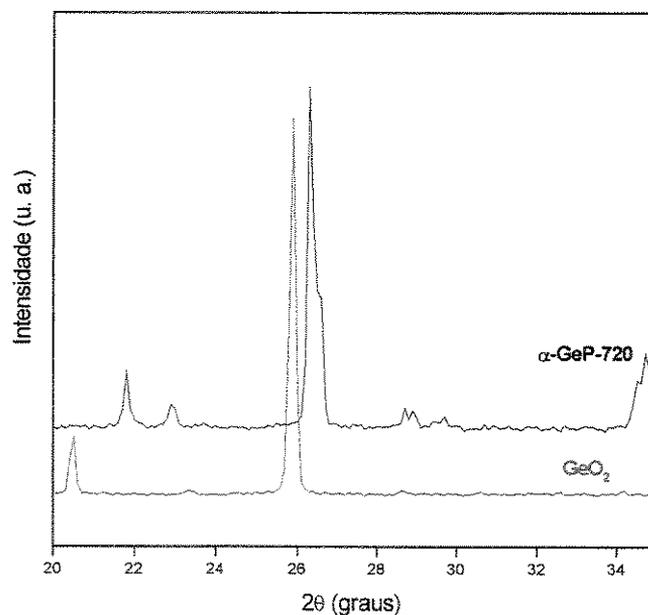


Figura 4.12: Difratogramas de raios X correspondentes às amostras α -GeP-720 e ao GeO₂.

Na Tabela 4.4 estão agrupados os dados sobre difratometria de raio X do α -GeP encontrados na literatura^[14], bem como os obtidos neste trabalho para as amostras α -GeP-100 e α -GeP-720. Estes dados sugerem que o material sintetizado refere-se à mesma estrutura descrita, entretanto, com maior cristalinidade, e, certamente, com maior pureza.

Tabela 4.4: Dados de difratometria de raios X obtidos neste trabalho comparados com a literatura^[14].

La Ginestra e col. ^[14]		α -GeP-100		α -GeP-720	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
7,75	vs	7,76	100	7,76	100
4,08	mw	4,10	13	4,01	3
3,89	w	-----	-----	3,89	1
3,40	ms	3,40	24	-----	-----
3,36	s	3,38	25	3,39	13
3,13	vw	3,11	7	3,11	1
-----	-----	-----	-----	3,01	1
2,59	ms	2,60	7	2,59	3
2,39	m	2,39	11	2,39	3
-----	-----	-----	-----	2,37	3
-----	-----	-----	-----	2,17	1
2,29	vw	2,29	4	-----	-----
2,04	w	2,04	6	2,04	2
1,95	vw	1,96	4	1,95	1
1,88	m	1,90	5	1,90	1
1,87	w	1,88	5	1,88	2

d = distância interplanar; I/I₀ = intensidade relativa; v = muito; m = médio; s = forte; w = fraca.

4.2.2 Determinação das Razões Molares P/Ge nas amostras de α -GeP

As amostras de α -GeP preparadas foram quantificadas quanto a presença de Ge e P por fluorescência de raios X segundo o procedimento descrito no item 3.4.2. As relações molares obtidas P/Ge estão agrupadas na Tabela 4.5. Estes resultados mostram claramente a presença de um maior quantidade relativa de germânio na amostra α -GeP-14, o que pode ser atribuído à presença de GeO₂ nesta amostra, caracterizada através da difratometria de raios X. Por outro lado, para as amostras α -GeP-100 e α -GeP-720, foram obtidas razões molares P/Ge de 2:1^[14].

Tabela 4.5: Razões molares P/Ge nas amostras de α -GeP obtidas.

Amostras	Relação molar P/Ge nas amostras
α -GeP-14	1,3
α -GeP-25	2,1
α -GeP-100	2,0
α -GeP-720	2,0

4.2.3 Análise Termogravimétrica

As curvas TG e DTG (primeira derivada) das amostras de α -GeP estão apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14, respectivamente. Primeiramente, é possível observar uma grande

discrepância nos valores de perda de massa obtidos para a amostra α -GeP-14 com relação ao que foi observado para as demais amostras. Enquanto a primeira apresentou perda de aproximadamente 6,4 % de sua massa até 1000 °C, as perdas observadas para as amostras α -GeP-25, α -GeP-100 e α -GeP-720, neste mesmo intervalo de temperatura, concentraram-se entre 12 e 13 %. Tal resultado indica a presença de considerável quantidade de GeO_2 na amostra α -GeP-14, de acordo com o que foi constatado pela difratometria de raios X, e sugerido na determinação da razão molar P/Ge através da fluorescência de raios X.

Também de acordo com os resultados da difratometria de raios X, as curvas obtidas para as amostras de α -GeP evidenciam que os sólidos preparados com maiores tempos de tratamento demonstram maior organização. Esta observação é caracterizada pelo evento térmico entre 200 e 350 °C, referente ao processo de desidratação do α -GeP, obtendo-se a fase anidra $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$, que torna-se mais uniforme assumindo menores faixas de temperatura nas curvas referentes às amostras preparadas com maiores tempos de tratamento. Uma vez que as moléculas de água de hidratação no α -GeP ocupam sítios definidos no retículo cristalino, tal resultado indica um progressivo ordenamento destas moléculas no sólido, levando a um sistema de ligações de hidrogênio cada vez mais organizado, no qual as interações às quais tais moléculas estão expostas tornam-se mais equivalentes. Além de assumir menores faixas de temperatura, é possível observar ainda que este evento térmico ocorre a temperaturas superiores para as amostras obtidas com maiores tempos de tratamento, próximo a 270 °C para α -GeP-100, e a 290 °C para α -GeP-720, indicando que a organização das moléculas de água no sólido é um fator que estabiliza a fase.

O evento seguinte, entre 400 e 600 °C, refere-se ao processo de condensação da fase anidra, com eliminação de água, obtendo-se o pirofosfato de germânio, GeP_2O_7 . Como obtido para a amostra α -GeP-720, este processo ocorre em 2 etapas, de maneira similar ao que foi observado em estudos do comportamento térmico do α -ZrP, α -TiP^[120], bem como do próprio α -GeP obtido por La Ginestra e col.^[14]

Tendo em vista a pureza de fase das amostras α -GeP-100 e α -GeP-720, caracterizadas pela difratometria de raios X e pela espectroscopia infravermelho, bem como a razão molar P/Ge de 2:1, foi possível determinar sua fórmula mínima como $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uma vez que, para tais amostras, ambos os eventos térmicos descritos são

referentes a perdas de massa de aproximadamente 6,4 %, atribuídas respectivamente à eliminação de um mol de água de hidratação e de um mol de água estrutural. Tal fórmula mínima é condizente com o esperado para o α -GeP.

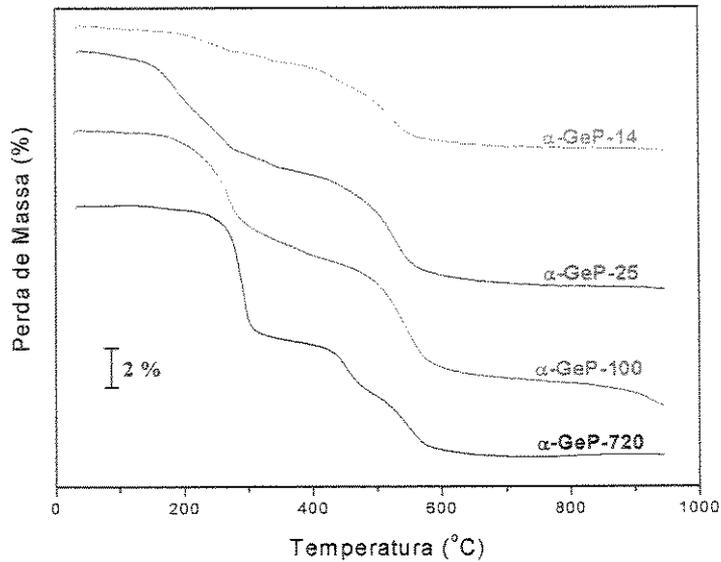


Figura 4.13: Curvas TG das amostras de α -GeP.

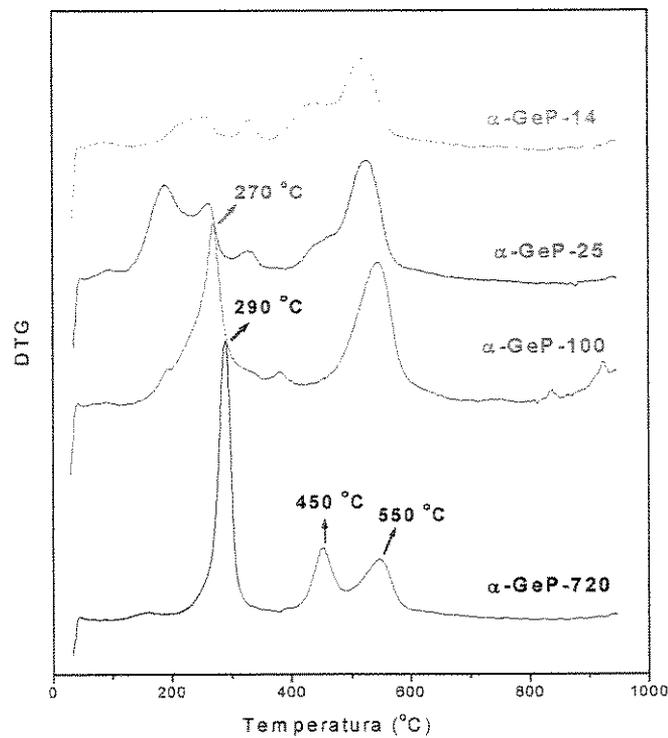


Figura 4.14: Curvas DTG (primeira derivada) das amostras de α -GeP.

4.2.4 Espectroscopia de RMN - ^{31}P com Rotação no Ângulo Mágico

Determinações estruturais^[10,15] e estudos de difração de nêutrons^[121] descritos na literatura, determinaram a presença de dois tipos de grupos hidrogenofosfato com vizinhanças cristalograficamente não-equivalentes na cela unitária do α -ZrP. Porém, estudos de RMN ^{31}P -MAS realizados para o α -ZrP^[117,122] e para o α -TiP^[123], apresentaram somente um deslocamento químico isotrópico, em aproximadamente -18,7 ppm para o α -ZrP, e -18,4 para o α -TiP. Segundo Clayden^[117], tais ressonâncias não são resolvidas em virtude de os ambientes eletrônicos, sobre os núcleos de fósforo nos diferentes sítios cristalográficos, não divergirem significativamente. Por outro lado, MacLachlan e Morgan^[122] avaliaram o efeito da variação no deslocamento químico isotrópico provocada por alterações no sistema de ligações de hidrogênio destes materiais.

Como discutido no item 1.2, a região interlamelar dos fosfatos α -lamelares apresenta sítios ocupados pelas moléculas de água de hidratação. Na verdade, tal região é composta por dois sítios não-equivalentes que diferem ligeiramente em seu tamanho, sendo estes delimitados pelo arranjo triangular dos grupos hidrogenofosfato na lamela. Como pode ser observado na Figura 4.15, são nos sítios menores que as moléculas de água apresentam maior proximidade com os grupos O-H dos hidrogenofosfatos e, uma vez que as ligações de hidrogênio são tão fortes quanto menores forem as distâncias interatômicas O-H, tais sítios permitem a formação de ligações mais fortes que os de maiores dimensões, sendo, portanto, ocupados preferencialmente.

O padrão no arranjo dos sítios e a ocupação exclusiva dos sítios menores pelas moléculas de água de hidratação são os fatores responsáveis pela presença de grupos hidrogenofosfato não-equivalentes na estrutura α -lamelar^[122], sendo que um destes participa de apenas uma ligação de hidrogênio, atuando como doador, enquanto o outro interage com duas moléculas de água de hidratação, atuando numa destas ligações como doador, e na outra, como receptor.

Em circunstâncias nas quais os grupos hidrogenofosfato atuam como doadores nas ligações de hidrogênio, entendendo como doadora a espécie que participa da ligação a partir do seu próton, espera-se uma variação no deslocamento químico isotrópico para campo baixo em virtude da perda de blindagem sobre o núcleo de fósforo. Por outro lado,

em situações nas quais os grupos hidrogenofosfato participam de ligações de hidrogênio como receptores, mantendo ligações através do seu oxigênio, espera-se uma variação do deslocamento químico isotrópico para campo alto, uma vez que nesta situação a blindagem sobre os núcleos de fósforo é elevada^[122].

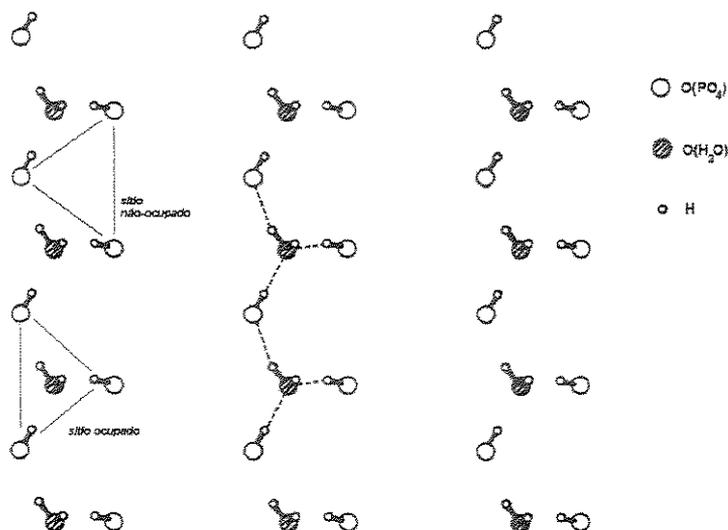


Figura 4.15: Sistema de ligações de hidrogênio na estrutura do α -ZrP. Estão apresentados apenas os átomos envolvidos nestas ligações^[122].

MacLachlan e Morgan^[122] observaram, ainda, no espectro de RMN ^{31}P -MAS do α -ZrP anidro um único deslocamento químico isotrópico em -21,3 ppm, levando à conclusão de que o efeito da ligação de hidrogênio, sobre o deslocamento químico isotrópico do material hidratado, é de aproximadamente +3 ppm. Segundo os autores, a observação de uma única ressonância no espectro do α -ZrP hidratado é, portanto, resultado do cancelamento de efeitos doadores e receptores. Como dito anteriormente, um dos grupos hidrogenofosfato interage com a água interlamelar através de duas ligações de hidrogênio, numa delas com caráter doador. A determinação estrutural para o α -ZrP revelou que nesta ligação a distância O-H é ligeiramente menor que na ligação, também doadora, realizada pelo grupo hidrogenofosfato cristalograficamente distinto. Entretanto, o efeito de desblindagem sobressalente que a ligação de hidrogênio ligeiramente mais forte impõe a este segundo grupo, é cancelado pelo efeito contrário de blindagem imposto pela fraca ligação na qual tal grupo assume caráter receptor. Desta maneira, ambas as ressonâncias apresentam valores de deslocamento químico muito próximos, impedindo sua resolução.

Ao contrário do que foi observado para o α -ZrP, os espectros de RMN ^{31}P -MAS obtidos para amostras de α -GeP aqui estudadas (Figura 4.16) apresentam dois deslocamentos químicos isotrópicos, em $-22,1$ e $-22,7$ ppm. A proximidade destes valores com relação aos deslocamentos químicos descritos para os isomorfos α -ZrP e α -TiP, citados acima, os caracteriza como hidrogenofosfatos, uma vez que, como discutido no item 4.1.3, a substituição de um átomo metálico coordenado ao grupo fosfato por um átomo de hidrogênio, ocasiona uma variação no deslocamento químico isotrópico de aproximadamente $+10$ ppm.

Além disso, a pequena diferença entre estes valores ($0,6$ ppm) sugere a presença de átomos de fósforo magneticamente não-equivalentes em grupos fosfato quimicamente idênticos, porém cristalograficamente distintos. Tal fato corrobora a literatura, uma vez que foi possível caracterizar a real existência de grupos hidrogenofosfato não-equivalentes em um fosfato α -lamelar através de uma técnica espectroscópica.

Na Figura 4.16 encontra-se o espectro de RMN ^{31}P -MAS referente ao α -GeP anidro $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$. Para este material é obtido apenas um deslocamento químico isotrópico, em $-24,3$ ppm, indicando que a presença de duas ressonâncias no espectro referente ao material hidratado realmente é uma consequência da desigualdade nas interações que os grupos hidrogenofosfato cristalograficamente distintos mantêm com a água interlamelar.

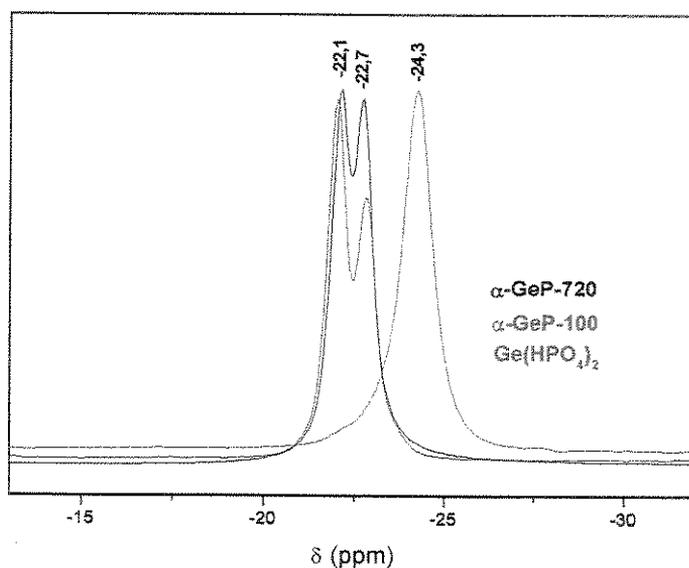


Figura 4.16: Espectros de RMN ^{31}P -MAS das amostras α -GeP-720, α -GeP-100 e $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$ anidro.

A diferença nos valores de deslocamento químico isotrópico obtidos para o α -GeP, com relação ao apresentado pelo material anidro (+2,2 e +1,6 ppm), indicam que o efeito principal das ligações de hidrogênio sobre ambos os grupos hidrogenofosfato distintos é a desblindagem, evidenciada no espectro pela variação no deslocamento químico para campo baixo. Ao contrário do que ocorre para o α -ZrP, todavia, podemos observar para o α -GeP que o efeito de blindagem, ocasionado pela ligação de hidrogênio na qual este grupo assume caráter receptor, é bastante pronunciado, sendo esta a provável razão para a resolução das ressonâncias no seu espectro.

Desta forma, podemos estimar valores aproximados para o efeito da ligação de hidrogênio sobre o deslocamento químico isotrópico. O pico em -22,1 ppm pode ser atribuído aos grupos hidrogenofosfato que apresentam uma única ligação de hidrogênio, na qual assumem caráter doador. Sendo assim, o efeito deste tipo de ligação sobre o deslocamento químico isotrópico pode ser estimado em aproximadamente +2,2 ppm. Em contrapartida, o pico em -22,7 ppm pode ser atribuído aos grupos hidrogenofosfato que participam de duas ligações de hidrogênio. Admitindo-se que o efeito de blindagem proveniente da ligação na qual assume caráter doador seja equivalente, ou muito próxima, a +2,2 ppm, podemos estimar que o efeito de blindagem provocado pela ligação de hidrogênio na qual o grupo hidrogenofosfato apresenta caráter receptor, leva a um deslocamento para campo alto de aproximadamente 0,6 ppm.

Com base na atribuição acima, podemos inferir ainda sobre a pronunciada diferença de intensidade apresentada pelos picos no espectro referente à amostra α -GeP-100, e que praticamente não é mais observada para a amostra α -GeP-720. Como discutido anteriormente, a ligação de hidrogênio na qual os grupos hidrogenofosfato atuam como receptores apresenta distância interatômica O-H maior que as determinadas para as ligações nas quais tais grupos assumem caráter doador e, portanto, são mais fracas. Uma vez que os grupos hidrogenofosfato cristalograficamente distintos apresentam-se em mesma quantidade numa estrutura α -lamelar ideal, a maior intensidade do pico referente aos grupos que apresentam uma ligação com caráter doador no espectro da amostra α -GeP-100, indica que as moléculas de água formam inicialmente as ligações mais fortes, nas quais atuam como receptoras, e à medida que assumem uma maior organização nos seus sítios,

situação adquirida quando da maior organização do retículo cristalino, o que ocorre para a amostra α -GeP-720, são formadas as ligações mais fracas, onde atuam como doadoras.

4.2.5 Espectroscopia Vibracional

A ordem à curta distância foi investigada tanto por espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier, como pela espectroscopia Raman. A primeira técnica foi utilizada na investigação da região entre 4000 a 1350 cm^{-1} , onde são esperados os modos vibracionais de estiramento e deformação angular das moléculas de água de hidratação^[51], como também estiramento ((P)O-H) dos grupos fosfato^[49,109,110], e também na região entre 1350 e 400 cm^{-1} , onde são encontrados os modos internos de vibração dos grupos fosfato^[109-112], região esta também investigada pela espectroscopia Raman com resolução espacial.

4.2.5.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

Como discutido no item 1.2, as moléculas de água de hidratação na estrutura α -lamelar, ao contrário do que ocorre nas matrizes de CeP aqui estudadas, ocupam sítios cristalográficos definidos no retículo cristalino (Figura 1.4), e participam de um sistema organizado de ligações de hidrogênio. Assim, a interpretação das bandas relacionadas aos seus modos vibracionais, muito peculiares nos espectros de fosfatos α -lamelares, constituiu-se num grande desafio para os pesquisadores, principalmente nos períodos que antecederam a determinação estrutural do α -ZrP^[10], e em especial, do seu sistema de ligações de hidrogênio^[15].

Dentre vários trabalhos a esse respeito, merecem ressalva os estudos de Dushin e col.^[124], e Horsley e col.^[112]. Segundo Dushin, as bandas finas encontradas no espectros do α -HfP em aproximadamente 3590 e 3510 cm^{-1} seriam atribuídas aos modos de estiramento (O-H) assimétrico e simétrico, respectivamente, das moléculas de água de hidratação, enquanto que a banda em 1620 cm^{-1} referia-se ao seu modo de deformação angular. Porém, não era atribuído o ombro largo em 3280 cm^{-1} , na banda centrada em 3160 cm^{-1} , referente ao estiramento ((P)O-H.).

Por outro lado, Horsley utilizou-se da metodologia de grupo fator para a atribuição destas bandas no espectro do α -ZrP, o que é pertinente, uma vez que tais moléculas ocupam sítios cristalográficos definidos no retículo cristalino do material. Nesta metodologia, o espectro é previsto através de uma correlação entre o grupo pontual da molécula de água livre (C_{2v}) e a simetria pontual dos sítios cristalográficos (C_1) por elas ocupados. A partir destes dados, e tendo em vista que as bandas em 3590, 3510, 3280 e 1620 cm^{-1} são eliminadas com o aquecimento do material à temperatura de desidratação, permitiram concluir pela presença de um único tipo de moléculas de água no α -ZrP, de maneira que a banda em 1620 cm^{-1} refere-se ao seu modo de deformação angular, e as bandas em 3590, 3510, 3280 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento (OH), sendo que a última surge em virtude da perda de simetria dessas moléculas por efeito do campo cristalino.

A caracterização do α -GeP constitui-se numa lacuna na literatura. Apesar do reconhecimento de que este sólido cristaliza-se com estrutura α -lamelar, sua cela unitária ainda não foi determinada, impossibilitando a aplicação da metodologia utilizada por Horsley^[112] para previsão do seu espectro. No entanto, dada a similaridade dos espectros infravermelho obtidos para os diferentes fosfatos α -lamelares já descritos, a atribuição tentativa dos espectros do α -GeP (Figura 4.17), na região entre 4000 e 1350 cm^{-1} , foi baseada nos trabalhos descritos para seus isomorfos, citados acima, e também nas modificações espectrais decorrentes do tratamento térmico da amostra α -GeP-100.

Na Figura 4.17, além do espectros referentes às amostras de α -GeP preparadas, encontram-se também os espectros das amostras de α -GeP-100 submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas de 300 e 700 °C por 4 horas. Como discutido no item 4.2.2, na primeira temperatura o α -GeP é desidratado originando a fase anidra $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$, e a 700 °C, o sólido obtido corresponde ao GeP_2O_7 .

Uma vez que a intensidade das bandas finas em 3547, 3460, e em 1622 cm^{-1} decrescem proporcionalmente durante o processo de desidratação, e desaparecem ao seu término, como pode ser observado no espectro referente ao $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$ (Figura 4.17-b), podemos concluir que tais absorções são atribuídas aos modos vibracionais das moléculas de água de hidratação presentes nas regiões interlamelares do α -GeP, sendo que: as duas primeiras são referentes aos modos de estiramento (O-H) e a última ao modo deformação angular (H-O-H).

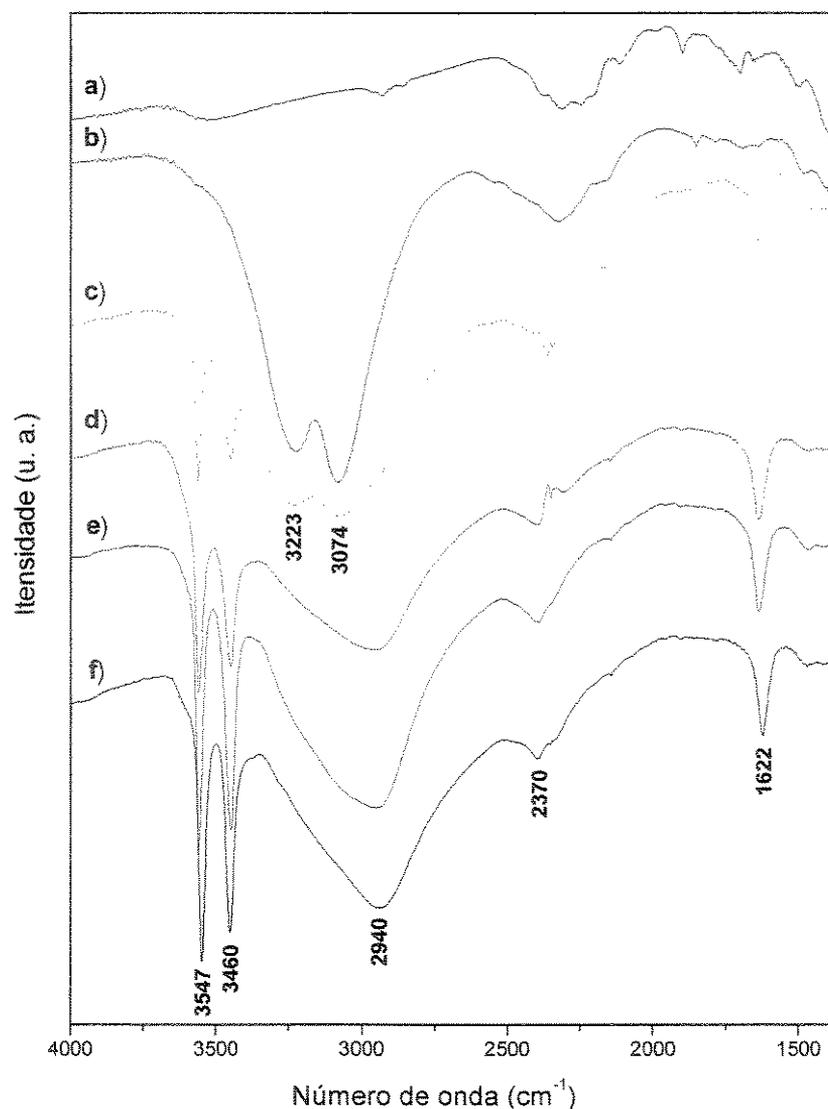


Figura 4.17: Espectros infravermelho ($4000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Fluorolube para as amostras: a) GeP_2O_7 ; b) $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$; c) $\alpha\text{-GeP-14}$; d) $\alpha\text{-GeP-25}$; e) $\alpha\text{-GeP-100}$; f) $\alpha\text{-GeP-720}$.

Observa-se ainda que a banda larga presente nos espectros das amostras de $\alpha\text{-GeP}$ em 2940 cm^{-1} dá lugar, após a desidratação do material, a duas bandas intensas centradas em 3223 e 3074 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento (O-H) de grupos (P-O-H) livres. Um comportamento semelhante a este foi observado para o $\alpha\text{-ZrP}^{[112]}$, no entanto, o espectro referente a este material desidratado revelou uma única banda em 3280 cm^{-1} , em detrimento às duas observadas para o $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$ na mesma região. A provável razão para tal resultado está associada à presença de grupos hidrogenosfosfato apresentando ligações ((P)O-H) com tamanhos diferentes mesmo após a desidratação do $\alpha\text{-GeP}$, cuja estrutura, como discutido

na secção anterior, apresenta grupos hidrogenosfosfato interagindo através de uma ligação de hidrogênio, e também através de duas ligações de hidrogênio com a água interlamelar.

Troup e Clearfield^[10] determinaram que tais ligações, no α -ZrP, apresentam comprimentos de aproximadamente 1,60 e 1,54 Å. Contudo, apesar da diferença de aproximadamente 0,06 Å, não foi observado o desdobramento das bandas relacionadas ao estiramento ((P)O-H) no espectro obtido por Horsley^[112] para o α -ZrP anidro, indicando que a divergência nas frequências de vibração ((P)O-H) para estes grupos é, provavelmente, indetectável. Em contrapartida, a resolução destas bandas no espectro referente ao $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$, demonstra claramente que neste material os grupos hidrogenofosfato apresentam diferentes comprimentos de ligação ((P)O-H). Todavia, podemos concluir que tal diferença não leva a significativas alterações no ambiente eletrônico sobre os átomos de fósforo, uma vez que o espectro de RMN ^{31}P -MAS para esta amostra não mostra a presença de duas ressonâncias.

Com a formação do GeP_2O_7 , mediante o tratamento térmico a 700 °C da amostra $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$, as bandas situadas em 3223 e 3074 cm^{-1} foram eliminadas do espectro. Por conseguinte, tendo em vista que nesta temperatura os grupos (P-O-H) deste material são condensados com liberação de água estrutural, originado ligações (P-O-P) entre lamelas adjacentes^[14], fica evidente que ambas são realmente relacionadas aos modos de estiramento ((P)O-H) de grupos hidrogenofosfato, cujos grupos (O-H) encontram-se livres.

Lembrando-se que ligações de hidrogênio caracterizam-se por aumentar a distância intramolecular de equilíbrio $r(\text{O-H})$ reduzindo a frequência de vibração do oscilador, podemos concluir que a banda em 2940 cm^{-1} , presente nos espectros das amostras de α -GeP, também é atribuída aos modos de estiramento ((P)O-H) de grupos hidrogenofosfato, porém, neste caso, tais grupos mantêm ligações de hidrogênio com as moléculas de água de hidratação presentes no interior dos espaços interlamelares. A assimetria desta banda pode estar associada à presença da absorção na região de 3160 cm^{-1} que, embora oculta nos espectros obtidos para o α -GeP, é bastante visível nos espectros referentes aos seus isomorfos α -ZrP^[112] e α -HfP^[124], na forma de um ombro.

Ainda no espectro referente ao GeP_2O_7 , podemos encontrar um conjunto de bandas largas centradas na região de 2370 cm^{-1} , também presentes, com menor definição, nos espectros das amostras de α -GeP, bem como no referente ao $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2$. Uma vez que tal

banda não é eliminada seja na etapa de desidratação, seja na condensação dos grupos fosfato, podemos atribuí-las aos *overtones* dos modos vibracionais de estiramento (P-O) dos grupos fosfato, cujas bandas encontram-se na região entre 1200 e 950 cm^{-1} .

Uma vez atribuídas as bandas dos espectros do α -GeP, podemos avaliar as alterações no ordenamento à curta distância mediante incrementos no parâmetro experimental tempo de reação. Ao contrário do que foi observado para as matrizes de CeP, a evolução na organização à média e à longa distância no α -GeP, caracterizada pela difratometria de raios X, é também acompanhada por alterações significativas na organização à curta distância, mais especificamente, no tocante à organização das moléculas de água no sólido. Tal organização é caracterizada pela intensificação e estreitamento das bandas em 3547 e 3460 cm^{-1} à medida que o tempo de síntese é incrementado. Observa-se ainda que o espectro referente à amostra α -GeP-14 apresenta bandas relacionadas ao modo de estiramento (O-H) de grupos (P-O-H) livres, em 3223 e 3074 cm^{-1} . Por outro lado, o ombro encontrado nesta região, em aproximadamente 2940 cm^{-1} , evidencia a presença de grupos (P-O-H) interagindo via ligações de hidrogênio com as moléculas de água de hidratação. Os espectros das amostras obtidas com maiores tempos de reação apresentam somente a banda em 2940 cm^{-1} . Destes resultados podemos sugerir que a evolução na organização, à curta distância no sólido, ocorre com uma gradual colocação e organização das moléculas de água de hidratação nos seus sítios cristalográficos.

Na região compreendida entre 1350 e 400 cm^{-1} (Figura 4.18), encontram-se os espectros infravermelho obtidos a partir das amostras de α -GeP em dispersão com Nujol, bem como do precursor utilizado, GeO_2 , para fins de comparação.

Primeiramente, a banda em 1261 cm^{-1} , associada à deformação (P-O-H) dos grupos hidrogenofosfato^[112,124], encontra-se desdobrada no espectro referente à amostra α -GeP-14. Este fato, que não é observado nos espectros referentes às demais amostras de α -GeP preparadas, mostra que o modo vibracional de deformação também é sensível à participação do grupo (P-O-H) dos hidrogenofosfatos em ligações de hidrogênio com as moléculas de água de hidratação.

Como descrito no item 1.2, os fosfatos α -lamelares apresentam planos formados pelos átomos metálicos interconectados por grupos hidrogenofosfato^[10]. De acordo com a

Tabela 4.2, a mais alta simetria possível, no estado sólido, para este ânion é a $C_{3v}^{[110]}$. Desta maneira, como descrito na Tabela 4.2, são esperados um mínimo de seis modos vibracionais internos, todos ativos no espectro infravermelho e Raman, três dos quais referentes aos estiramentos (P-O), e os demais, às suas deformações angulares (O-P-O)^[110]. Contudo, os espectros referentes às amostras de α -GeP apresentam um número maior de bandas: cinco na região característica dos modos de estiramento, 1200 a 850 cm^{-1} , e quatro entre 400 e 700 cm^{-1} , referentes aos modos de deformação angular. Dois fatores podem estar cooperando para o surgimento destas bandas. O primeiro é relacionado ao abaixamento da simetria dos grupos hidrogenofosfato por ação do campo cristalino, ocasionando a quebra de degenerescência dos modos vibracionais duplamente degenerados. Outro fator pertinente pode estar relacionado à presença dos grupos hidrogenofosfato cristalograficamente não-equivalentes.

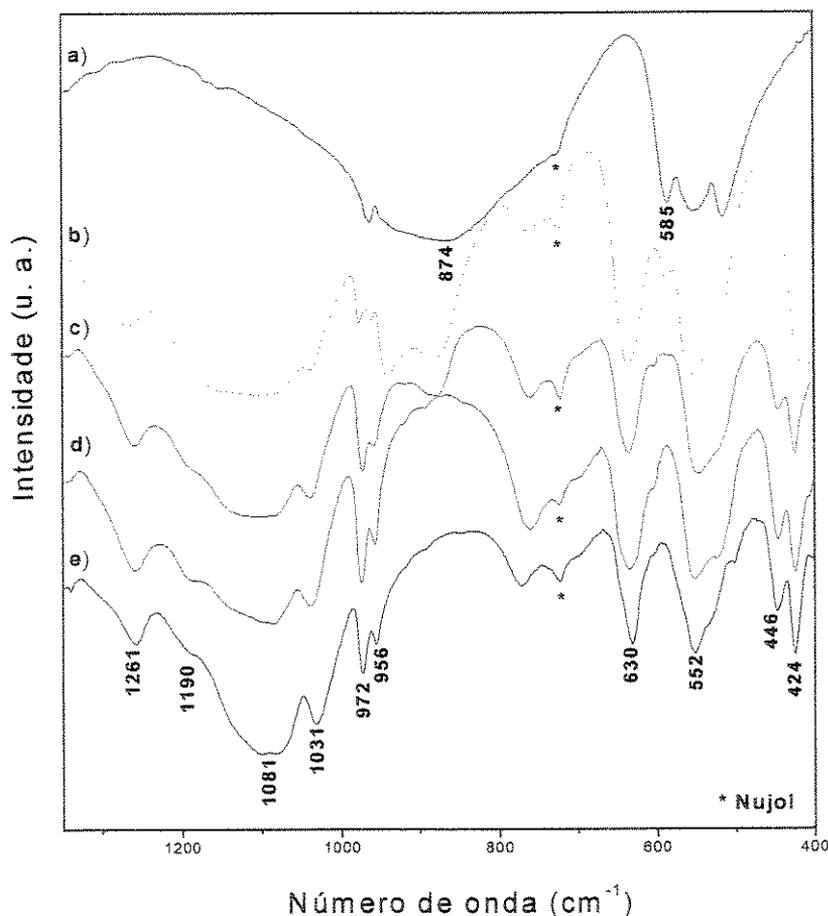


Figura 4.18: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Nujol ($1350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) das amostras: a) GeO_2 ; b) α -GeP-14; c) α -GeP-25; d) α -GeP-100; e) α -GeP-720.

Na Tabela 4.6, encontra-se a atribuição tentativa^[109-112] das bandas assinaladas nos espectros infravermelho referentes às amostras de α -GeP na região de 1350 a 400 cm^{-1} . Nestes espectros, é possível observar uma maior definição das bandas associadas aos modos internos de vibração dos grupos hidrogenofosfato à medida que o tempo de reação é incrementado. Tal comportamento é evidente para a banda em 1081 cm^{-1} , bem como para as bandas em 448 e 424 cm^{-1} que, inicialmente não resolvidas, desdobram-se e assumem maior definição com incrementos neste parâmetro de síntese. Estas evidências levam à conclusão de que os sucessivos tratamentos realizados para as amostras de α -GeP, levaram à obtenção de sólidos apresentando, não só maior ordenamento no retículo cristalino, mas também maior organização dos grupos hidrogenofosfato.

Tabela 4.6: Atribuição tentativa das bandas assinaladas nos espectros infravermelho (1350-400 cm^{-1}) das amostras de α -GeP.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição tentativa
1261 fr	Deformação angular (P-O-H)
1190 o	Estiramentos (P-O) simétricos e assimétricos
1081 f	
1031 f	
972 m	
956 fr	
630 m	Deformações angulares δ (O-P-O) e δ_r (PO_3)
552 m	
446 m	
424 fr	

f = forte; m = média; fr = fraca; o = ombro, v = estiramento; δ = deformação; s = simétrico; as = assimétrico; d = degenerado; r = rock.

Além de possibilitar o acompanhamento da evolução da ordem à curta distância neste sistema, a espectroscopia infravermelho também corrobora os resultados obtidos pela difratometria de raios X, que sugerem um processo no qual o precursor GeO_2 é gradualmente convertido ao produto, α -GeP, em função do tempo de síntese.

Dentre os três modos de vibração fundamentais do GeO_2 , apenas o estiramento simétrico (Ge-O) é ativo no espectro Raman, e dois apresentam atividade no espectro infravermelho, a deformação degenerada (O-Ge-O) e o estiramento assimétrico (Ge-O)^[111]. O espectro referente ao GeO_2 cristalino, na região de 1350 a 400 cm^{-1} , encontrado na Figura 4.18, apresenta os dois modos ativos no infravermelho: a banda larga centrada em 874 cm^{-1} , e a banda entre 700 e 450 cm^{-1} , provavelmente desdobrada por ação do campo

cristalino. Além dos modos internos de vibração dos grupos hidrogenofosfato, já comentados, o espectro da amostra α -GeP-14 apresenta as bandas em 874 cm^{-1} e em 585 cm^{-1} , esta última com baixa intensidade e sobreposta ao modo de deformação angular (O-P-O), em 662 cm^{-1} . Tais bandas caracterizam a presença do óxido precursor no sólido, de acordo com o que foi também constatado pela difratometria de raios X.

Com relação à amostra α -GeP-25, não é mais possível observar a presença da banda em 585 cm^{-1} , porém, embora menos intensa, a banda em 874 cm^{-1} caracteriza a presença do precursor, bem como a natureza bifásica do sólido. Mais uma vez, corroborando os resultados obtidos pela difratometria de raios X, a espectroscopia infravermelho indica o total consumo do GeO_2 após o tratamento de 100 horas, uma vez que suas bandas não são mais observadas no espectro referente à amostra α -GeP-100.

4.2.5.2 Espectroscopia Raman com resolução Espacial

Alterações na linha base, comuns a sistemas que apresentam fluorescência, prejudicaram a observação das bandas nos espectros Raman das amostras de α -GeP (Figura 4.19). No entanto, foi possível caracterizar a natureza bifásica da amostra α -GeP-14, uma vez que seu espectro apresentou modos de vibração atribuídos ao produto α -GeP, e também, ao precursor.

Apresentado na Figura 4.19, o espectro Raman do GeO_2 apresenta uma banda intensa em 445 cm^{-1} , atribuída a seu único modo de vibração ativo no Raman, o estiramento simétrico (Ge-O), razão esta para a sua elevada intensidade. A presença desta banda no espectro referente à amostra α -GeP-14 confirma a presença do precursor. Adicionalmente, observa-se uma progressiva definição dos espectros obtidos, de maneira que as bandas referentes aos modos internos de vibração do hidrogenofosfato, cuja atribuição tentativa^[49,109-112] encontra-se na Tabela 4.7, tornam-se bastante visíveis nos espectros referentes às amostras α -GeP-100 e α -GeP-720, indicando progressivo ordenamento à curta distância em função do aumento no tempo de reação.

Nestes espectros, nota-se ainda o surgimento de modos externos de vibração do retículo cristalino, indicando evolução na organização à média e à longa distância, fato este coerente com a difratometria de raios X.

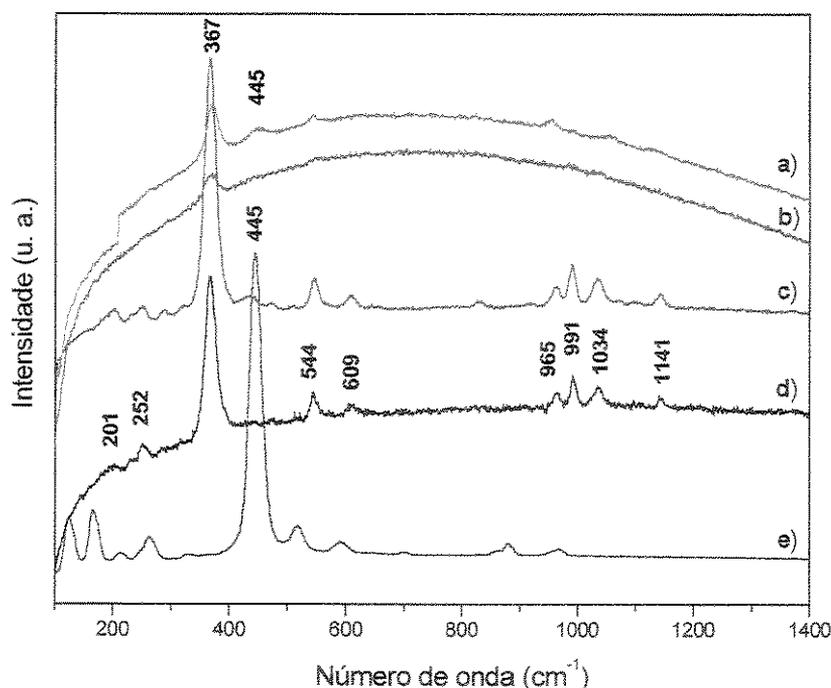


Figura 4.19: Espectros Raman das amostras: a) α -GeP-14; b) α -GeP-25; c) α -GeP-100; d) α -GeP-720; e) GeO_2 .

Tabela 4.7: Atribuição tentativa das bandas referentes ao espectro Raman das amostras de α -GeP.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição tentativa
201 mfr	Modos externos de vibração do retículo cristalino
252 mfr	
367 mf	Deformações angulares: $\delta_d(\text{O-P-O})$, $\delta(\text{O-P-O})$ e $\delta_r(\text{PO}_3)$
544 m	
609 fr	
965 fr	Estiramentos (P-O) simétricos e assimétricos
991 m	
1034 m	
1141 fr	

mfr = muito forte; f = forte; m = média; fr = fraca; mfr = muito fraca; v = estiramento; δ = deformação; s = simétrico; as = assimétrico; d = degenerado; r = rock.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as amostras de α -GeP (Figuras 4.20 e 4.21), com um aumento de 10000 vezes, indicam que incrementos no tempo de reação levam a um maior crescimento e ordenamento das partículas no sólido, obtendo-se no limite, cristalitos tendendo a assumir formas de placas hexagonais, visíveis na

micrografia referente à amostra α -GeP-720, com distribuição de tamanho concentrada entre 1 e 5 μm de diâmetro. Tal comportamento corrobora o mecanismo proposto para a sua cristalização, baseado na digestão contínua do gel, com progressivo ordenamento estrutural e crescimento das partículas^[108]. Além disso, mostra-se de acordo com os resultados obtidos pela difratometria de raios X, uma vez que o estreitamento dos picos de difração em função do aumento no tempo de reação é relacionado, segundo a teoria de difração, ao aumento no tamanho médio dos cristalitos.

Nota-se ainda que a amostra α -GeP-14 apresenta-se com morfologia totalmente diferente das demais, na forma de grandes aglomerados, indicando, mais uma vez, tratar-se de um sólido bifásico.

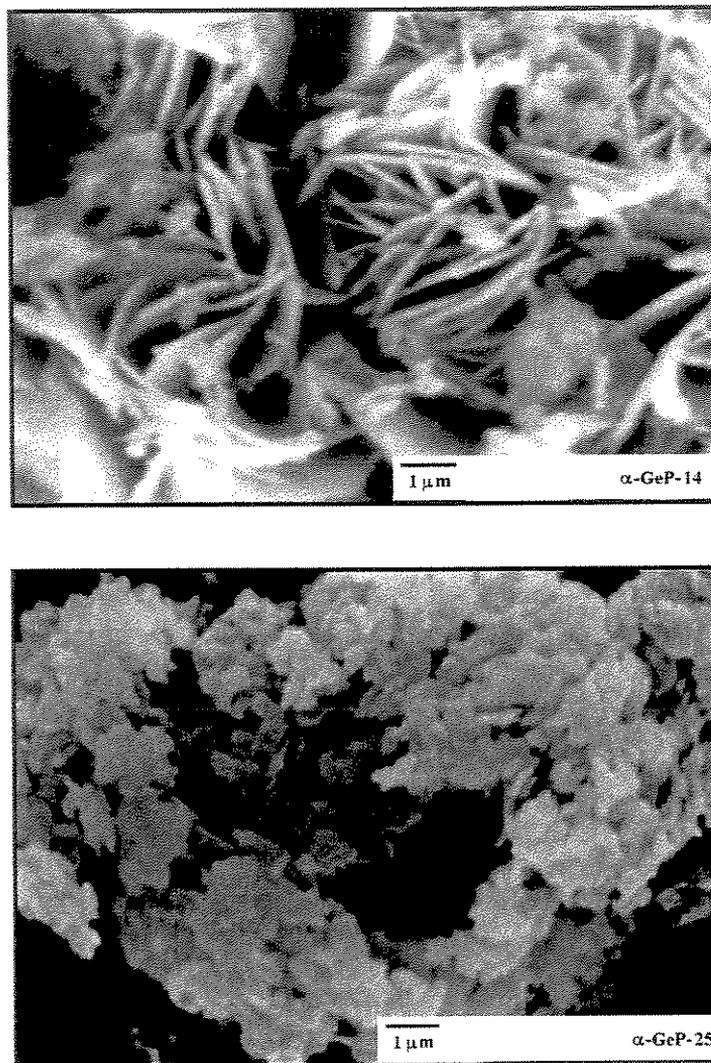


Figura 4.20: Micrografias eletrônicas de varredura (10000 x) das amostras α -GeP-14 e α -GeP-25.

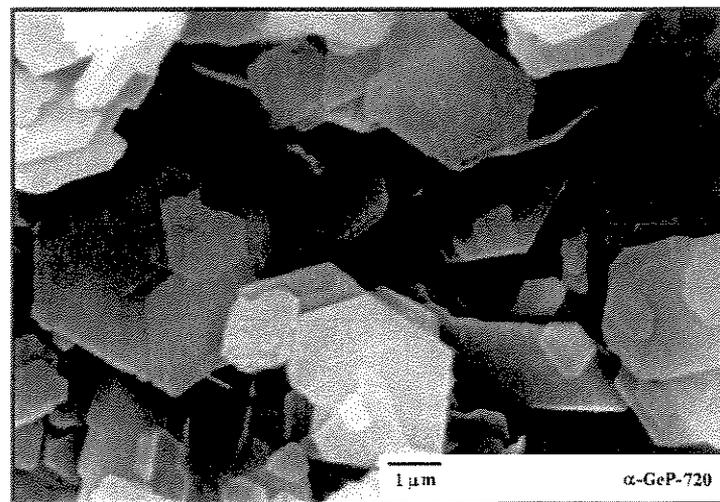
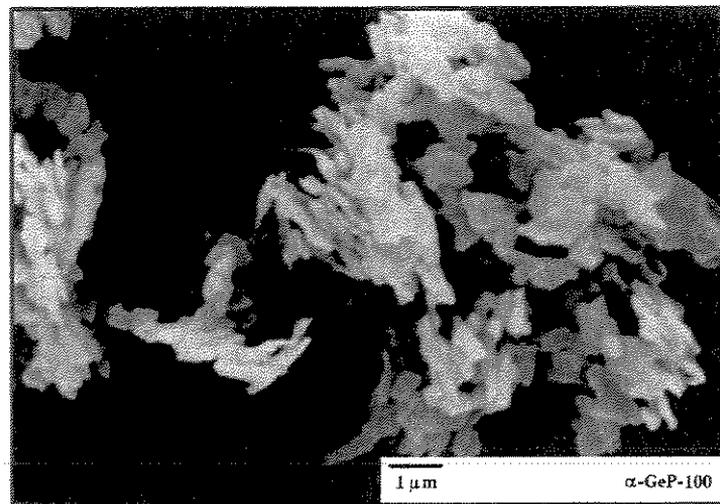


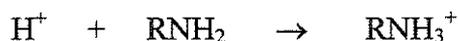
Figura 4.21: Micrografias eletrônicas de varredura (10000 x) das amostras α -GeP-100 e α -GeP-720.

4.3 Intercalação de Monoaminas Alifáticas (Bases de Lewis Fortes)

A tendência de uma determinada espécie a ser intercalada é dependente do quão forte será a sua interação com os sítios ativos presentes na região interlamelar do hospedeiro. Na ausência de interações fortes, os fatores de maior importância sobre o arranjo assumido pelo convidado na região interlamelar são as dimensões e a geometria da molécula. Tal situação é descrita pelo “postulado de preenchimento dos espaços”, que estabelece para estes casos, em particular, que a natureza das interações hospedeiro-convidado serão formadas de acordo com a ocupação mais econômica possível do espaço interlamelar^[3].

Por outro lado, nos sistemas onde as interações hospedeiro-convidado são fortes, ocorrendo por meio de ligações covalentes ou Coulômbicas, o fator dirigente sobre o arranjo do convidado na região interlamelar é a distribuição dos sítios ativos e, uma vez estabelecidas as interações, faz-se valer o “postulado do preenchimento dos espaços”, de maneira que o arranjo dependerá das dimensões e da geometria da molécula, bem como da estequiometria do composto de intercalação^[3]. Esta é a razão que possibilita a obtenção de estruturas pilarizadas covalentemente.

A preparação de peneiras moleculares e a sua utilização como precursores em reações de pilarização são algumas das principais aplicações para os compostos de intercalação envolvendo aminas alifáticas e fosfatos de metais tetravalentes^[125]. As monoaminas alifáticas são bases de Lewis fortes, apresentando valores de pK_a variando pouco com o crescimento da cadeia alifática, estando compreendidos entre 10,5 e 10,8 (água - 25 °C)^[126]. Logo, devido à sua grande tendência à protonação, tais espécies são facilmente intercaladas em materiais lamelares contendo sítios ácidos, como os sais ácidos de metais tetravalentes^[127]. A força dirigente para este processo é justamente a reação ácido-base entre o hospedeiro e o convidado, descrita pela equação abaixo.



Em última instância, pode-se observar que, formalmente, a intercalação de monoaminas alifáticas nos fosfatos ácidos de metais tetravalentes é um processo

análogo à troca iônica, no qual o próton original é trocado por cátions $R-NH_3^+$, onde R representa a cadeia alifática.

4.3.1 Intercalação de Etilamina nas Matrizes de CeP

A intercalação de etilamina ($pK_a = 10,70$ - água, $25\text{ }^\circ\text{C}$)^[126] nas matrizes de CeP, conforme descrito no item 3.2.1, ocorreu com a amina no estado gasoso. Nesta situação, a formação de um composto de intercalação envolve um grande decréscimo entrópico, uma vez que a amina, inicialmente no estado gasoso, assume um arranjo ordenado no cristal lamelar. Contudo, as interações hospedeiro-convidado e convidado-convidado (na região interlamelar) devem sobrepor-se aos requerimentos energéticos de entropia para o composto de intercalação atingir a estabilidade termodinâmica. A formação das novas ligações pela protonação da amina, que geralmente é um processo exotérmico, fornece ainda a energia necessária para a expansão da região interlamelar.

As porcentagens de carbono e nitrogênio encontradas nos compostos de intercalação formados a partir das matrizes de CeP e da etilamina estão agrupadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Porcentagens de carbono e nitrogênio nos compostos de intercalação envolvendo a etilamina e as matrizes de CeP. Também estão apresentadas a razão C/N e a porcentagem de etilamina presente na amostra.

Amostra	% C	%N	C/N	% etilamina
CeP-70/4/etilamina	8,27	4,66	1,8	15,6
CeP-90/4/etilamina	7,45	4,28	1,7	14,0
CeP-90/20/etilamina	8,05	4,63	1,7	15,2

Dada a proximidade entre a razão em massa C/N obtida nestas medidas, agrupadas na Tabela 4.8, e a encontrada através da fórmula mínima da etilamina (1,7), podemos concluir que esta corresponde à espécie intercalada.

A partir das porcentagens de carbono presentes nas amostras foi possível determinar ainda a quantidade de etilamina intercalada. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.8, e as pequenas diferenças obtidas para as três matrizes, sugerem que os diferentes níveis de cristalinidade da matriz não interferem significativamente neste aspecto.

Na Figura 4.22 encontram-se os difratogramas de raios X obtidos para os compostos de intercalação envolvendo a etilamina e as matrizes de CeP, e também o referente à matriz CeP-90/20 não intercalada, para fins de comparação.

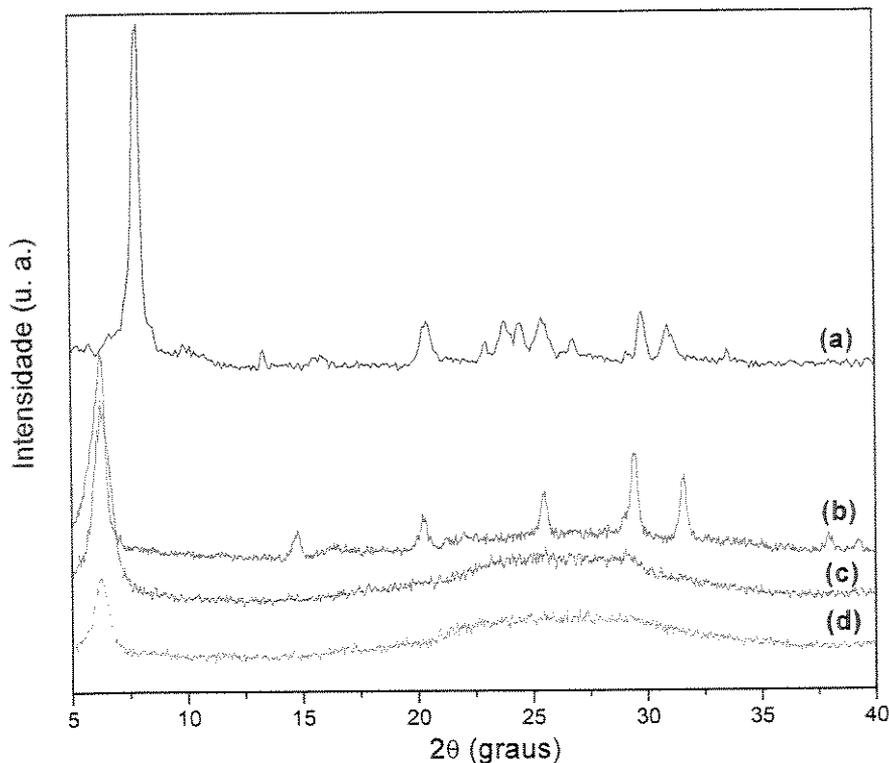


Figura 4.22: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras na forma de folhas auto-suportadas: a) CeP-90/20; (b) CeP-90/20/etilamina; (c) CeP-90/4/etilamina; (d) CeP-70/4/etilamina.

O deslocamento do pico de difração presente inicialmente em $7,9^\circ$ (2θ), associado à organização lamelar do sólido, para $6,2^\circ$ após o processo de intercalação, indica um aumento na distância interlamelar de 11,2 para 14,3 Å. A pequena variação (3,1 Å) é condizente com a baixa quantidade de amina intercalada, e pode estar associada à incorporação de uma monocamada da amina orientada perpendicularmente ou ligeiramente inclinada com relação ao plano lamelar.

A perda de definição dos picos de difração situados acima de 15° em 2θ , nos difratogramas referentes aos compostos de intercalação preparados a partir das matrizes CeP-70/4 e CeP-90/4, evidencia a ocorrência de perda de ordem à média e à longa distância na matriz após o processo de intercalação, especialmente no que se refere à organização dos planos formadores das lamelas.

Por outro lado, o difratograma de raios X obtido para o composto de intercalação preparado a partir da matriz CeP-90/20 (Figura 4.22-b), apresentou um padrão de difração completamente diferenciado dos anteriores na região acima de 10° em 2θ , indicando alterações de ordem estrutural à média e à longa distância na matriz. As distâncias interplanares correspondentes a tais picos estão agrupadas na Tabela 4.9. Para efeito de comparação, também são apresentados os dados para o ortofosfato de cério (III) disponíveis na literatura^[119].

Tabela 4.9: Dados de difratometria de raios X para a amostra CeP-90/20/etilamina e o obtido na literatura para o CePO_4 ^[119].

CeP-90/20/etilamina		CePO_4 ^[119]	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
6,04	37	6,08	50
4,43	50	4,40	30
3,51	69	3,53	50
3,04	100	3,04	100
2,84	81	2,85	40
---	---	2,77	---
2,38	17	2,37	20
2,30	27	2,30	30

d = distância interplanar; I/I₀ = intensidade relativa.

A razoável concordância entre os dados agrupados na Tabela 4.9, caracteriza a presença de CePO_4 na amostra CeP-90/20/etilamina. Tal fato evidencia que a maior organização à média e à longa distância da matriz neste material favoreceu um processo redox no qual átomos de Ce (IV) foram reduzidos ao Ce (III). Entretanto, uma vez que o CePO_4 não é um material lamelar, a presença do pico de difração situado em $6,2^\circ$ em 2θ , característico da organização no eixo cristalográfico e em materiais lamelares, caracteriza a presença do dihidrogenofosfato de cério (IV) no sólido, indicando que o processo redox ocorreu parcialmente, e envolveu, provavelmente, os átomos de Ce (IV) superficiais mais expostos ao vapor da amina.

Os espectros infravermelho dos compostos preparados a partir da intercalação de etilamina nas matrizes de CeP, bem como o referente à matriz CeP-90/20 não intercalada, estão agrupados na Figura 4.23. A espectroscopia infravermelho é de grande importância na caracterização de compostos de intercalação envolvendo aminas protonadas, uma vez que a formação do cátion alquilamônio (R-NH_3^+) é evidenciada no espectro pelo surgimento de um novo modo de deformação angular (H-N-H), que

ocorre em virtude da alteração do número de átomos e da simetria local sobre o grupo amina, influenciando os seus modos de vibração fundamentais. O grupo NH_2 , com simetria local C_{2v} na molécula, deve apresentar três modos ativos no infravermelho, os estiramentos (N-H) simétrico e assimétrico, e uma deformação angular (H-N-H) duplamente degenerada. Por outro lado, o grupo NH_3^+ , com simetria local C_{3v} na molécula, deve apresentar, além dos estiramentos (N-H), dois modos de deformação angular (H-N-H), ambos ativos no espectro infravermelho, um simétrico e um assimétrico^[111].

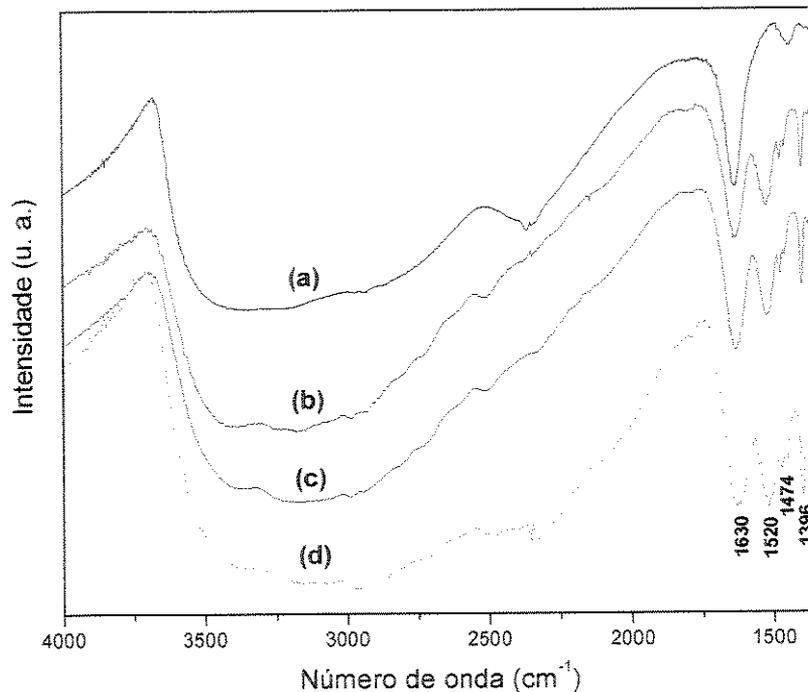


Figura 4.23: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Fluorolube das amostras: (a) CeP-90/20; (b) CeP-90/20/etilamina; (c) CeP-90/4/etilamina; (d) CeP-70/4/etilamina.

O modo de deformação angular (H-N-H) duplamente degenerado da etilamina é encontrado no espectro obtido a partir de sua solução aquosa 70 % (Riedel-de Haën) (Figura 4.24-a), na forma de um ombro em aproximadamente 1600 cm^{-1} sobre a banda referente ao modo de deformação angular (H-O-H) da água. O modo de deformação angular assimétrica do grupo NH_3^+ em aminas protonadas também é encontrado em aproximadamente 1600 cm^{-1} , enquanto o modo simétrico apresenta-se entre 1550 e 1500 cm^{-1} ^[128]. Uma vez que a banda referente à deformação assimétrica do grupo NH_3^+

manifesta-se na mesma região espectral que a referente à deformação degenerada do grupo NH_2 de aminas não-protonadas, tal banda, por si só, não nos permite concluir sobre a presença de grupos NH_3^+ . Nos espectros referentes aos compostos de intercalação encontrados na Figura 4.23 observa-se ainda que nesta mesma região encontra-se a banda associada ao modo de deformação angular (H-O-H) das moléculas de água de hidratação, impedindo a observação de uma eventual banda de deformação (H-N-H) de grupos NH_3^+ presente nesta região.

Não obstante, observa-se nos espectros referentes aos compostos de intercalação a presença de uma banda em aproximadamente 1520 cm^{-1} . Tal banda não ocorre seja no espectro da matriz não intercalada, seja no espectro referente à solução aquosa de etilamina (Figura 4.24-a), implicando não estar relacionada ao grupo NH_2 . Adicionalmente, esta banda é encontrada na região esperada para o modo de deformação angular simétrica do grupo NH_3^+ , e portanto, caracteriza a natureza protonada da amina intercalada.

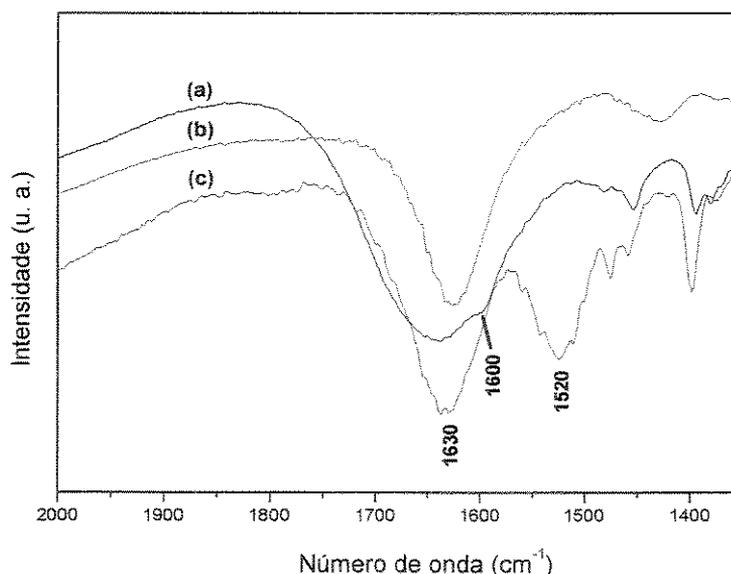


Figura 4.24: Espectros infravermelho das amostras: (a) solução aquosa de etilamina (Riedel-de Haën - 70%); (b) CeP-90/20; (c) CeP-90/20/etilamina. Os espectros (b) e (c) foram obtidos com as amostras dispersas em Fluorolube.

De forma coerente com esta conclusão, observa-se ainda que a banda referente ao modo de estiramento ((P)O-H) dos grupos dihidrogenofosfatos, presente no espectro da matriz não-intercalada, não é mais observada com a mesma intensidade nos espectros

referentes aos compostos de intercalação, indicando a desprotonação destes grupos com a protonação da amina intercalada.

Nota-se ainda nos espectros dos compostos de intercalação (Figura 4.23) alterações na região espectral em aproximadamente 2800 cm^{-1} com relação ao espectro da matriz não-intercalada, sendo estas atribuídas aos modos de estiramento (N-H) dos grupos NH_3^+ . Observa-se também as bandas relacionadas aos modos vibracionais dos grupos CH_2 e CH_3 , cujos estiramentos (C-H) encontram-se na região de 2900 cm^{-1} , e suas deformações angulares em 1474 e 1396 cm^{-1} ^[129]. A presença da banda larga acima de 3300 cm^{-1} caracteriza a permanência de água de hidratação no sólido após o processo de intercalação.

Através desta técnica foi possível ainda observar que o espectro referente ao composto de intercalação obtido a partir da matriz CeP-90/20 não difere significativamente daqueles obtidos para as demais matrizes. Tal fato evidencia que neste material a espécie intercalada também corresponde à etilamina protonada, e não a um eventual produto de oxidação da amina, formado quando do processo de oxirredução ocorrido neste material e caracterizado através da difratometria de raios X.

A região espectral entre 100 e 1400 cm^{-1} , onde são encontrados os modos internos de vibração dos grupos fosfato, foi investigada através da espectroscopia Raman. Na Figura 4.25 estão apresentados os espectros Raman obtidos para os compostos de intercalação envolvendo as matrizes de CeP e a etilamina. Para comparação, também encontra-se nesta Figura o espectro da matriz CeP-90/20 não intercalada.

Primeiramente, pode-se observar que as bandas encontradas na região entre 100 e 300 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração da rede, apresentam-se alargadas nos espectros dos compostos de intercalação com relação ao que é observado nos espectros das matrizes não-intercaladas. Este resultado caracteriza perdas de ordenamento à média e à longa distância nas matrizes após o processo de intercalação, e está de acordo com o que foi constatado pela difratometria de raios X.

No tocante aos modos internos de vibração dos grupos fosfato, observou-se significativas alterações no padrão de bandas encontrado. Tal como no espectro referente à matriz não intercalada (Figura 4.25-a), são observadas aproximadamente

cinco bandas na região entre 350 e 700 cm^{-1} , associadas aos modos de deformação angular (O-P-O) dos grupos fosfato, e outras cinco entre 900 e 1150 cm^{-1} , atribuídas aos seus modos de estiramento (P-O). Todavia, tais bandas apresentam-se alargadas e em números de onda não-equivalentes aos quais são observados para as bandas dos espectros referentes às matrizes não-intercaladas (Tabela 4.3).

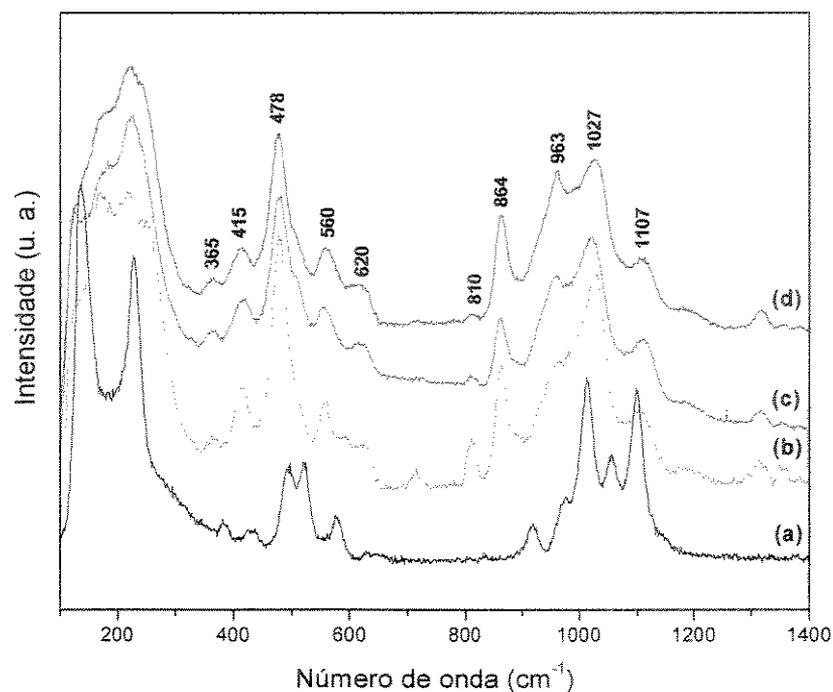


Figura 4.25: Espectros Raman obtidos para as amostras na forma de folhas auto-suportadas: (a) CeP-90/20; (b) CeP-70/4/etilamina; (c) CeP-90/4/etilamina; (d) CeP-90/20/etilamina.

Tais observações indicam tanto a ocorrência de perda de ordem à curta distância na matriz após o processo de intercalação, o que é coerente com a desorganização do plano lamelar caracterizada pela difratometria de raios X, como também alterações de natureza química dos grupos fosfato presentes, o que é consistente com a sua desprotonação na reação ácido-base com a amina intercalada.

A formação de CePO_4 , caracterizada pela difratometria de raios X para o composto de intercalação CeP-90/20/etilamina, também pode estar contribuindo para o surgimento de novas bandas ou alargamentos nos espectros, uma vez que este composto apresenta um perfil de bandas diferenciado com relação ao dihidrogenofosfato de cério (IV). Sendo assim, não é possível a realização de uma atribuição individual das bandas.

4.3.2 Intercalação de n-butilamina no α -GeP

Como mencionado anteriormente, o α -GeP é o material menos estudado dentre os α -fosfatos de metais tetravalentes^[130], principalmente no que diz respeito à sua química de intercalação. Por outro lado, vários trabalhos estão voltados ao mecanismo de intercalação do α -ZrP e do α -TiP, no que se inclui processos envolvendo monoaminas alifáticas^[25,26].

Foram utilizadas como matrizes nos processos de intercalação de n-butilamina ($pK_a = 10,77$ - água, $20\text{ }^\circ\text{C}$)^[126] as amostras obtidas após tratamento de 100 horas (α -GeP-100). Devido às características estruturais comuns, espera-se que o α -GeP assumo comportamento semelhante ao α -ZrP frente à intercalação de n-butilamina.

A partir da análise elementar (CHN) das amostras, as quantidades de carbono e nitrogênio existentes na amostra preparada através da intercalação de n-butilamina na matriz α -GeP-100, foram determinadas em 35,5 e 10,1 %, respectivamente. Dada a proximidade entre a razão em massa C/N obtida nesta medida (3,5) e a encontrada através da fórmula mínima da n-butilamina (3,4), podemos concluir que esta corresponde à espécie intercalada.

Tais dados possibilitaram a determinação da estequiometria do composto de intercalação. A fórmula mínima obtida $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, caracteriza a completa saturação dos sítios ácidos do α -GeP, indicando um processo de intercalação total.

Na Figura 4.26 encontra-se o difratograma de raios X obtido para o composto de intercalação formado pela matriz α -GeP-100 e n-butilamina (α -GeP/n-butilamina), assim como o referente à matriz não intercalada.

Primeiramente, pode-se observar um deslocamento no pico de difração principal referente à organização lamelar, de $11,4$ para $6,5^\circ$ em 2θ , indicando um aumento na distância interlamelar do hospedeiro da ordem de $5,8\text{ \AA}$.

Na Tabela 4.10, estão agrupadas as distâncias interlamelares de alguns fosfatos α -lamelares, bem como as variações observadas após a intercalação de n-butilamina. Pode-se notar que tais variações são bastante próximas para os diferentes hospedeiros, indicando, em princípio, um arranjo comum das unidades de n-butilamina na região

interlamelar nos respectivos intercalatos. Tal arranjo é descrito como uma dupla camada de moléculas da espécie convidada não interpenetradas e inclinadas num ângulo de aproximadamente 60° , com relação ao plano lamelar (Figura 4.27-a)^[25,26,131,132].

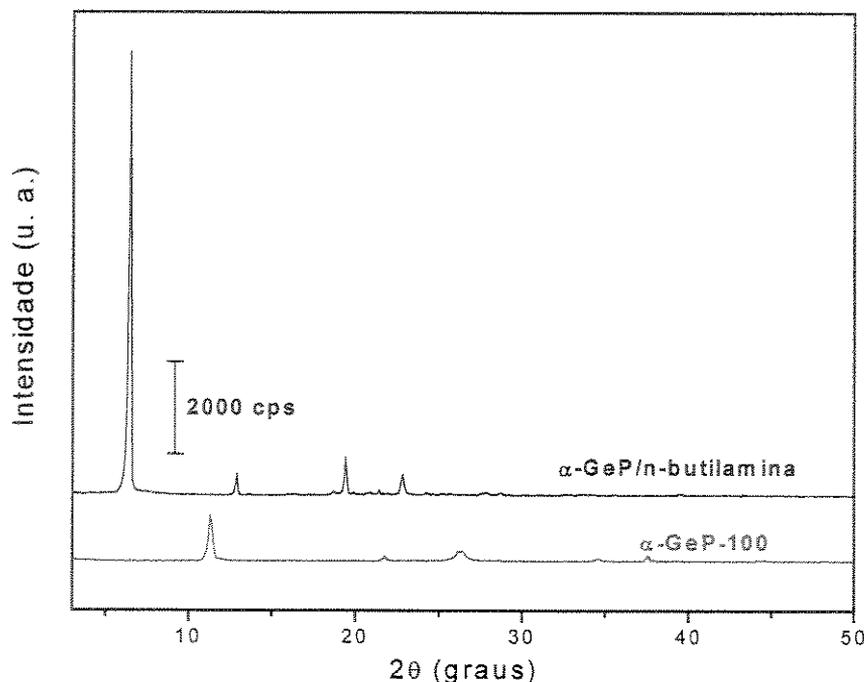


Figura 4.26: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras indicadas.

Tabela 4.10: Distâncias interlamelares de alguns fosfatos α -lamelares e dos respectivos intercalatos com n-butilamina reportados na literatura^[16,25,26,131,132]. Também são apresentados os dados referentes ao α -GeP obtidos neste trabalho.

Materiais	d_{001} (Å)	d_{001} / n-butilamina (Å)	Δd (Å)
α -ZrP	7,55	18,8	11,3
α -TiP	7,56	18,2	10,6
α -SnP	7,80	19,5	11,7
α -HfP	7,60	18,0	10,4
α -GeP	7,76	11,4	5,8

A razão para tal arranjo pode ser atribuída à incapacidade dos sítios ácidos em acomodar mais que uma molécula da amina. A área livre associada a cada sítio ácido nos grupos hidrogenofosfato do α -ZrP, do α -TiP e do α -SnP, calculadas de acordo com as dimensões das suas celas unitárias, são, respectivamente, 24,0; 21,6 e 21,1 Å² [133]. Uma vez que a área da sessão transversal das cadeias de aminas alifáticas na conformação trans-trans são avaliadas em aproximadamente 18,6 Å²[133], fatores estéricos permitem a acomodação de apenas uma molécula da amina por grupo

hidrogenofosfato, impedindo a interpenetração. Sendo assim, a intercalação total de aminas alifáticas, que ocorre com a incorporação de 2 mols da amina para cada mol do hospedeiro, procede com a formação de uma bicamada da espécie convidada não interpenetrada.

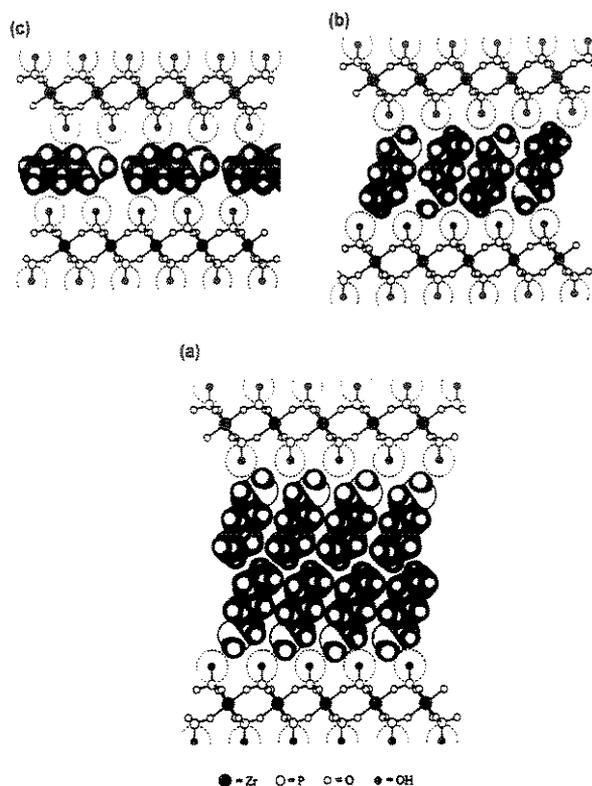


Figura 4.27: Orientações mais comuns apresentadas por monoaminas alifáticas na região interlamelar do α -ZrP: (a) bicamada de moléculas; (b) monocamada de moléculas; (c) monocamada paralela ao plano das lamelas^[3].

Por outro lado, a intercalação de uma monocamada de n-butilamina nestes hospedeiros (Figura 4.27-b) levaria à saturação de apenas 50 % dos seus sítios ácidos, ou seja, apenas um entre dois grupos hidrogenofosfato manteriam interações com os grupos amina, de maneira que a estequiometria obtida seria de 1:1. Quantidades inferiores da amina podem levar ainda à intercalação de uma monocamada paralela ao plano lamelar (Figura 4.27-c).

Para cada mol do α -GeP, como caracterizado pela análise elementar, ocorreu a incorporação de 2 mols de n-butilamina, levando à saturação total dos seus sítios ácidos. Entretanto, a variação na sua distância interlamelar após a intercalação (5,8 Å) é

consistente com a incorporação de apenas uma monocamada, uma vez que tal valor aproxima-se à metade daqueles observados para seus isomorfos agrupados na Tabela 4.10. Este resultado sugere, portanto, que o α -GeP, cujas dimensões de cela unitária são ainda desconhecidas, possui sítios ácidos associados a áreas livres, suficientemente grandes, para permitir a interpenetração da bicamada de n-butilamina.

Tal arranjo pode ser ainda responsabilizado pelo enorme aumento na organização à média e à longa distância da matriz, mais especificamente no empilhamento das lamelas, após o processo de intercalação. Tal fato é evidenciado pela grande intensificação do pico de difração correspondente no difratograma de raios X (Figura 4.26). Tendo em vista que as unidades de n-butilamina formadoras da monocamada interagem tanto com os sítios ativos de ambas as lamelas adjacentes, como também entre si através das forças de dispersão entre suas cadeias, podemos sugerir que a monocamada intercalada esteja atuando no sistema como um “espaçador”, de maneira a uniformizar a distância interlamelar.

Na Figura 4.28, encontram-se os espectros infravermelho obtidos para a matriz não-intercalada α -GeP-100, bem como o referente ao seu produto de intercalação com a n-butilamina. Primeiramente, comparando-se tais espectros, podemos concluir que o processo de intercalação da n-butilamina procede com a remoção das moléculas de água de hidratação de suas posições originais na matriz, nas quais apresentam um sistema organizado de ligações de hidrogênio no interior dos espaços interlamelares. Tal conclusão é evidenciada pela ausência no espectro do composto de intercalação, das bandas estreitas em 3547 e 3450 cm^{-1} , atribuídas aos seus estiramentos (O-H). A remoção é consistente com as características do processo de intercalação de amins em fosfatos de metais tetravalentes, uma vez que ocorre a desprotonação dos sítios ácidos do hospedeiro, com os quais tais moléculas interagem através de ligações de hidrogênio.

Como discutido no item 4.3.1.3, a protonação de amins com a formação do cátion alquilamônio (R-NH_3^+), é evidenciada no espectro infravermelho pelo desdobramento do modo de deformação angular (H-N-H). Tal como a etilamina, cuja intercalação no CeP foi discutida no item 4.3.1, a n-butilamina apresenta uma banda intensa em aproximadamente 1600 cm^{-1} (Figura 4.29), atribuída à deformação angular (H-N-H).

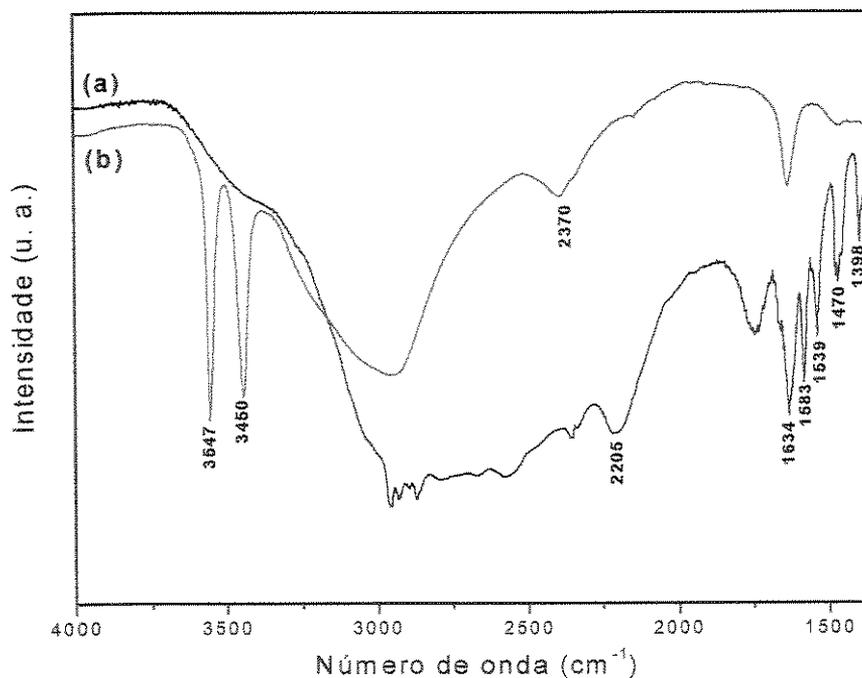


Figura 4.28: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Fluorolube para as amostras: (a) α -GeP/n-butilamina; (b) α -GeP-100.

No espectro referente ao composto de intercalação α -GeP/n-butilamina, são encontradas três absorções nesta região, em 1634, 1583 e 1539 cm^{-1} . Entretanto, não é observada a banda em 1600 cm^{-1} , referente à amina não-protonada. Uma vez que observou-se o desaparecimento das bandas associadas às moléculas de água de hidratação na região acima de 3400 cm^{-1} , espera-se também a remoção ou a perda de intensidade da absorção referente ao seu modo de deformação angular (H-O-H) presente na região de 1630 cm^{-1} . Sendo assim, as bandas encontradas nesta região no espectro do composto de intercalação (1634, 1583 e 1539 cm^{-1}), podem ser atribuídas aos modos de deformação angular (H-N-H) de grupos NH_3^+ , caracterizando, portanto, a natureza protonada da amina intercalada; e indicando que suas unidades mantêm interações Coulômbicas com os sítios ativos interlamelares da matriz, de maneira análoga ao que foi observado para os compostos de intercalação formados entre a etilamina e as matrizes de CeP.

É interessante ressaltar, entretanto, que nos espectros obtidos para os compostos de intercalação CeP/etilamina (Figura 4.23), as bandas referentes aos modos de deformação acima citados, apresentam-se largas, indicando baixa ordem à curta distância das interações $\text{NH}_3^+ \cdots \text{OPO}_3$. Tal característica não é observada no espectro

referente ao composto de intercalação α -GeP/n-butilamina. Este espectro apresenta, nesta mesma região, três bandas intensas e bastante estreitas, duas das quais com larguras a meia altura em torno de 13 cm^{-1} . A presença de três bandas em detrimento às duas previstas para os modos de deformação angular dos grupos NH_3^+ e a estreiteza destas bandas, são características que apontam para uma grande organização das interações $\text{NH}_3^+ \cdots \text{OPO}_3$ no composto de intercalação obtido.

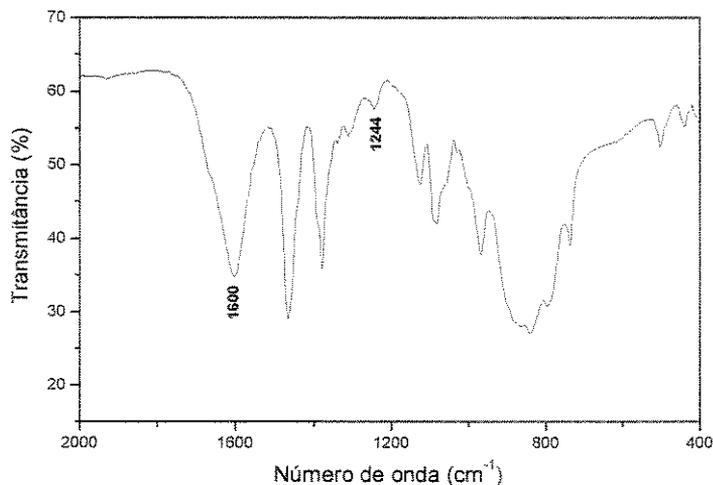


Figura 4.29: Espectro infravermelho da n-butilamina líquida em janelas de CsI.

Tais observações demonstram, portanto, que os modos referentes às deformações angulares (H-N-H) dos cátions n-butilamônio intercalados são extremamente sensíveis à organização à curta distância na região interlamelar, uma vez que neste sistema, em particular, observou-se desdobramentos além do esperado com formação de bandas muito finas.

Os resultados mostram ainda que, além da grande organização à média e à longa distância caracterizada pela difratometria de raios X, o composto de intercalação α -GeP/n-butilamina apresenta, adicionalmente, elevado ordenamento à curta distância, no que se refere às interações hospedeiro-convidado.

Ainda no espectro referente ao composto de intercalação, podemos identificar as bandas relacionadas aos modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 na região entre 2950 e 2850 cm^{-1} , e também as bandas atribuídas aos seus modos de deformação angular, em 1470 e 1398 cm^{-1} . As bandas na região compreendida entre 2800 e 2500

cm^{-1} também caracterizam a formação do n-butilamônio, sendo atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos NH_3^+ . Convém assinalar que a n-butilamina neutra apresenta modos de estiramento (N-H) em 3375 e 3295 cm^{-1} ^[134].

Também pode-se observar o deslocamento da banda atribuída ao *overtone* dos modos fundamentais de estiramento (P-O) dos grupos hidrogenofosfato, situada no espectro da matriz não-intercalada em 2370 cm^{-1} , para 2205 cm^{-1} no espectro do composto de intercalação. O comportamento do *overtone* é coerente com o deslocamento, também para números de onda inferiores, dos modos fundamentais de estiramento (P-O) dos grupos hidrogenofosfato, como pode ser observado nos espectros da Figura 4.30.

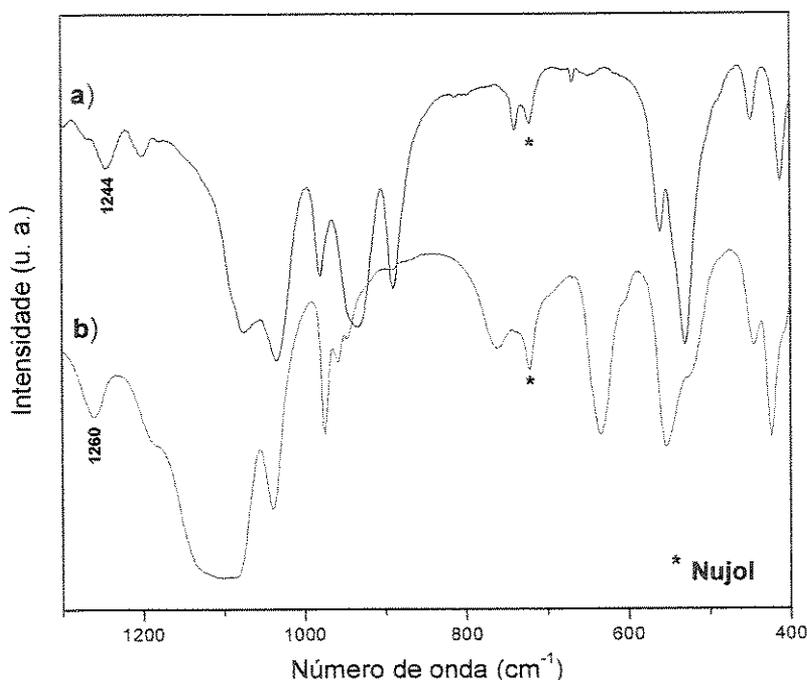


Figura 4.30: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Nujol para as amostras: a) α -GeP/n-butilamina; b) α -GeP-100.

Pode-se observar claramente na Figura 4.30 que tanto as bandas atribuídas aos modos de estiramento (P-O), inicialmente presentes entre 1200 e 900 cm^{-1} no espectro da matriz não-intercalada, como também aquelas relacionadas às deformações angulares (O-P-O) dos grupos hidrogenofosfato da matriz, originalmente situadas entre 650 e 400 cm^{-1} , são deslocadas para números de onda inferiores após a intercalação de n-butilamina. A formação de fortes interações de natureza Coulômbica entre a amina

protonada e os grupos fosfato formadores das lamelas pode, portanto, estar ocasionando aumentos nas distâncias interatômicas (P-O) nestes grupos e, conseqüentemente, deslocando seus modos vibracionais para números de onda inferiores no espectro infravermelho.

Além do deslocamento dos modos de estiramento (P-O) e deformação angular (O-P-O) para números de onda inferiores, observa-se também uma alteração no padrão e uma maior definição destas bandas no espectro do composto de intercalação com relação ao encontrado para a matriz não-intercalada. Tais modificações podem estar associadas, respectivamente, à desprotonação dos grupos hidrogenofosfato da matriz através da reação ácido-base com a amina e a uma maior organização à curta distância, no que se refere às ligações químicas dos grupos fosfato, após a intercalação.

A desprotonação dos grupos hidrogenofosfato da matriz é caracterizada ainda pela ausência, no espectro do composto de intercalação, da banda associada ao modo de deformação angular (P-O-H) em 1260 cm^{-1} . Tal região apresenta a banda em 1244 cm^{-1} , relacionada ao modo translacional $\nu(\text{CH}_2)$ ^[134] da espécie intercalada, banda esta encontrada no espectro da n-butilamina apresentado na Figura 4.29.

4.4 Intercalação de ϵ -caprolactama (Base de Lewis Fraca)

A ϵ -caprolactama, cuja estrutura está esquematizada na Figura 4.31, é uma base de Lewis fraca. Tal afirmação é fundada na presença de um grupo carbonílico, cujo átomo de carbono é deficiente em elétrons, ligado ao átomo de nitrogênio, reduzindo, desta forma, sua tendência de doação do par de elétrons não-ligados.

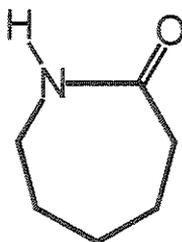


Figura 4.31: Estrutura da molécula de ϵ -caprolactama.

A baixa basicidade da molécula de ϵ -caprolactama lhe confere uma reduzida tendência a ser protonada e, portanto, espera-se que este composto apresente interações bastante fracas com os sítios ácidos presentes no interior dos espaços interlamelares de fosfatos de metais tetravalentes. Além disso, espera-se também dificuldades para sua intercalação, uma vez que, como dito anteriormente, a tendência de uma determinada espécie ser intercalada, entre outros fatores, depende da força da interação que esta virá a apresentar com os sítios ativos do hospedeiro^[3].

A ϵ -caprolactama é o principal monômero utilizado na preparação do polímero Nylon-6, também conhecido como poli(ϵ -caprolactama)^[73]. Na literatura são encontrados diversos trabalhos que se utilizam da sua intercalação em silicatos lamelares^[70,75,79,81,84] para a obtenção de materiais nanocompósitos contendo este polímero. No entanto, tais trabalhos não apresentam um aprofundamento relativo à natureza das interações hospedeiro-convidado que ocorrem nos compostos de intercalação descritos. Tais silicatos, na sua forma pristina, apresentam cargas negativas resultantes da substituição isomórfica nas lamelas, balanceadas por cátions hidratados K^+ ou Na^+ ^[135,136]. Assim, espera-se que a intercalação da ϵ -caprolactama nestes materiais ocorra via troca-iônica do cátion original pela lactama protonada.

Por outro lado, nos fosfatos de metais tetravalentes, a troca dos prótons originais balanceadores das cargas negativas sobre os grupos fosfato, exige que a espécie convidada apresente apreciável basicidade, como ocorre para monoaminas alifáticas.

4.4.1 Intercalação de ϵ -caprolactama nas Matrizes de CeP

De modo geral, os processos de intercalação da ϵ -caprolactama em silicatos lamelares são desenvolvidos através da agitação de misturas do silicato lamelar e soluções aquosas da ϵ -caprolactama e, devido às baixas energias de ativação para troca-iônica neste tipo de hospedeiro^[136], tais processos são extremamente rápidos. Processos similares, envolvendo a agitação de misturas do hospedeiro e convidado em solução aquosa, também foram utilizados para a intercalação da ϵ -caprolactama nas matrizes de CeP aqui estudadas. Contudo, tais procedimentos não levaram à formação de compostos

de intercalação, evidenciando, neste caso, a dependência do processo com relação à basicidade da molécula orgânica.

Esta situação foi contornada através da imersão de folhas auto-suportadas de CeP em ϵ -caprolactama fundida à temperatura de 80 °C. Compostos de intercalação somente foram obtidos a partir da matriz de menor cristalinidade (CeP-70/4), através de imersão por um período de aproximadamente 15 segundos, como descrito no item 3.2.2.

Tal comportamento, frente a processos intercalativos, é típico de materiais lamelares constituídos de lamelas rígidas (Figura 4.32). A rigidez da lamela exige que, em processos de intercalação ou troca-iônica, a expansão da região interlamelar ocorra uniformemente, ou seja, sem que haja formação de fronteira de fase, como ocorre com lamelas idealmente flexíveis (Figura 4.33). Sendo assim, a energia de ativação requerida para a separação das lamelas para uma nova distância interlamelar, energia esta fornecida pela formação das ligações hospedeiro-convidado, é proporcional à atração exercida pelas lamelas adjacentes que, por sua vez, é dependente da extensão das lamelas e, portanto, da cristalinidade do sólido^[3]. Terminada a expansão, nenhuma outra barreira energética impede que o processo de intercalação se complete rapidamente. Similar comportamento foi observado no processo de intercalação com a matriz CeP-70/4, uma vez que esta permaneceu imersa na ϵ -caprolactama fundida por poucos segundos.

É possível, desta maneira, inferir que as matrizes de CeP obtidas neste trabalho são materiais lamelares cujas lamelas apresentam relativa rigidez, característica esta que limita a intercalação fazendo com que ocorra apenas na matriz menos cristalina, dentre as três possibilidades.

Todavia, a rigidez das lamelas não limitou o processo de intercalação de etilamina que, como discutido no item 4.3.1, ocorreu nas três matrizes de CeP. Tal resultado mostra claramente que a energia de ativação para a expansão da região interlamelar é facilmente suplantada com a formação das novas ligações na reação ácido-base entre amina e os sítios ácidos do CeP, mesmo para a matriz de maior cristalinidade (CeP-90/20), para a qual espera-se que a extensão das unidades lamelares seja maior que as apresentadas pelas matrizes de menor cristalinidade.

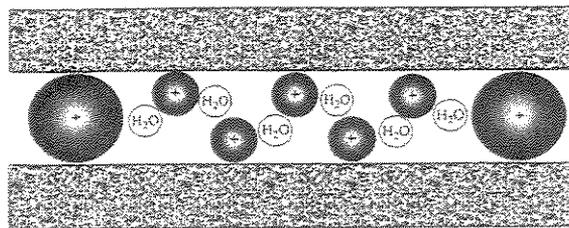


Figura 4.32: Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuindo lamelas idealmente rígidas^[3].

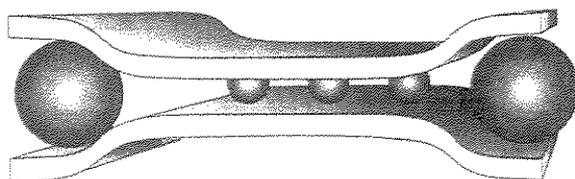


Figura 4.33: Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuindo lamelas idealmente flexíveis^[3].

Em contrapartida, a não ocorrência da intercalação da ϵ -caprolactama nas matrizes mais cristalinas, indica que as ligações formadas entre esta espécie e os sítios ácidos do CeP são relativamente fracas, não devendo apresentar, portanto, natureza Coulômbica. Através das técnicas de espectroscopia vibracional, foi evidenciado que, de fato, tais interações não apresentam esta natureza. Além disso, observou-se que não ocorre a reação ácido-base entre ϵ -caprolactama e os sítios ácidos interlamelares.

A análise elementar forneceu as quantidades de carbono e nitrogênio existentes na amostra preparada através da intercalação de ϵ -caprolactama na matriz CeP-70/4, determinadas em 17,7 % e 3,5 %, respectivamente. Dada a proximidade entre a razão em massa C/N obtida nesta medida (5,0) e a encontrada através da fórmula mínima da ϵ -caprolactama (5,1), podemos concluir que esta corresponde à espécie intercalada. Tais dados possibilitaram ainda determinar que a porcentagem do composto orgânico no sólido é de aproximadamente 28 %.

Na Figura 4.34, são apresentados os difratogramas de raios X referentes à matriz CeP-70/4 e ao seu composto de intercalação com ϵ -caprolactama (CeP/capro), para efeito de comparação. Primeiramente, observa-se um deslocamento do pico de difração referente à organização lamelar de 7,9 para 5,9° em 2θ , após a intercalação, implicando

um aumento de 3,8 Å, na distância interlamelar. Dados sobre as dimensões moleculares da ϵ -caprolactama encontrados na literatura^[69] indicam uma espessura calculada de 5 Å. Tal variação, somada à possível eliminação de moléculas de água do espaço interlamelar durante o processo, sugere a intercalação de uma monocamada da espécie convidada, com suas unidades orientadas paralelamente ao plano lamelar. Tal orientação também é observada nos compostos de intercalação envolvendo a ϵ -caprolactama e silicatos lamelares, descritos na literatura^[79,84].

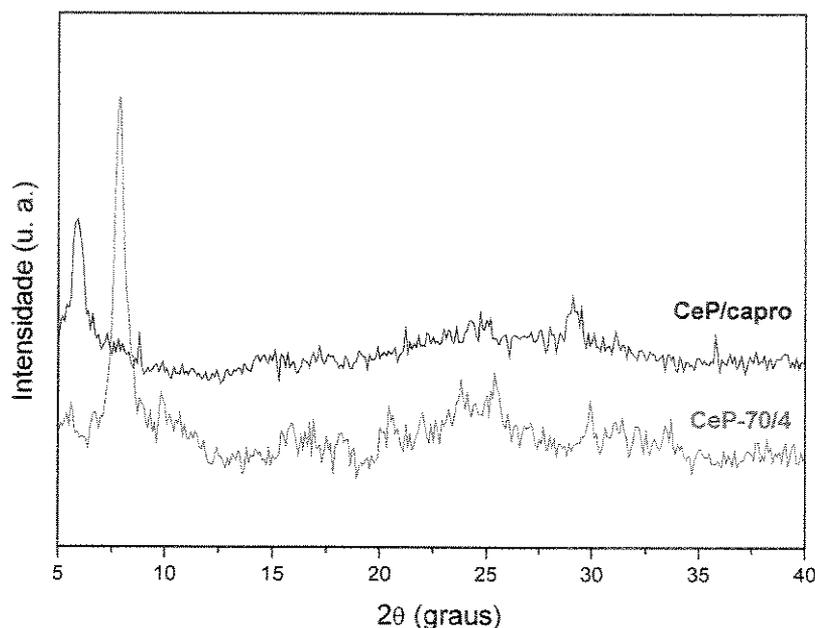


Figura 4.34: Difratogramas de raios X referentes às amostras indicadas.

Observa-se ainda a ocorrência da não manutenção da ordem à média e à longa distância na matriz, após o processo de intercalação, caracterizada pela perda de definição dos picos de difração encontrados acima de 15° em 2θ, referentes aos planos atômicos formadores das lamelas. Adicionalmente observamos a diminuição da intensidade e alargamento do pico associado à organização lamelar em 5,9° (2θ), implicando em perda de ordenamento no eixo cristalográfico c.

Desordem no empilhamento das lamelas do hospedeiro são muito comuns em processos de intercalação^[3] e ocorrem justamente pela diminuição da interação existente entre as lamelas, quando da expansão da região interlamelar com a inserção da espécie convidada. Uma vez enfraquecidas tais interações, podem ocorrer separações das

lamelas com a formação de aglomerados menores, ou mesmo de monolamelas, como representado na Figura 4.35.

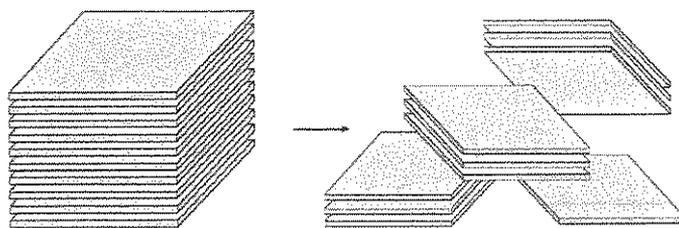


Figura 4.35: Esquema ilustrando a perda da organização no empilhamento das lamelas no processo de intercalação.

Desta forma, é reduzida a população de planos atômicos satisfazendo a Lei de Bragg e, conforme discutido no item 4.1.1, esta redução leva a uma diminuição da quantidade do feixe difratado por esta família de planos, traduzida no difratograma pela diminuição da intensidade do pico de difração correspondente.

Na Figura 4.36 estão apresentados, para comparação, o espectro infravermelho referente ao composto de intercalação CeP/capro, bem como os referentes à ϵ -caprolactama pura e à matriz CeP-70/4 não-intercalada.

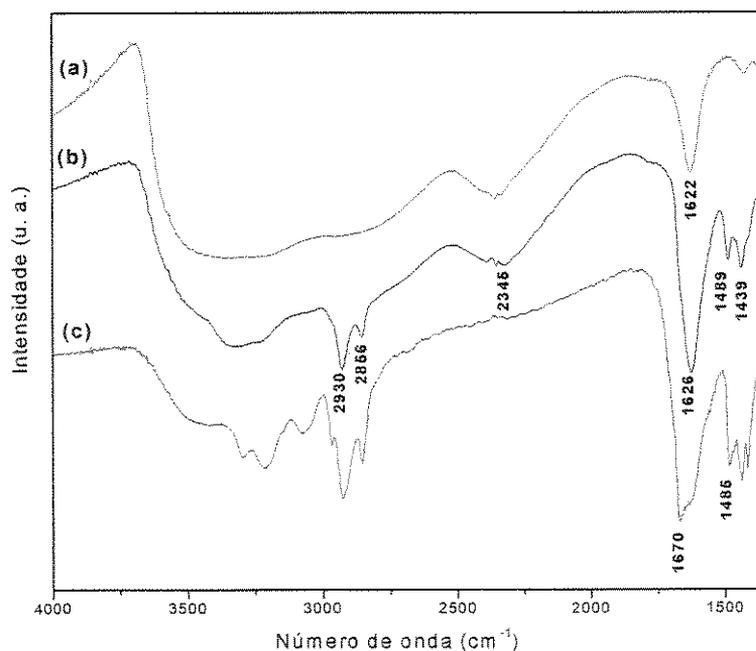


Figura 4.36: Espectros infravermelho obtidos com dispersão em Fluorolube das amostras: (a) CeP-70/4; (b) CeP/capro; (c) ϵ -caprolactama.

Alterações importantes podem ser observadas no espectro obtido para o composto de intercalação com relação à matriz pura. Nota-se a presença de uma banda larga na região entre 3400 e 3200 cm^{-1} , associada aos modos de estiramento (N-H) da lactama intercalada. As absorções presentes em 2930 e 2856 cm^{-1} referem-se aos modos de estiramento assimétricos e simétricos dos grupos CH_2 , respectivamente. Suas deformações angulares são encontradas em aproximadamente 1439 cm^{-1} .

Quanto às bandas situadas em aproximadamente 1626 cm^{-1} e 1489 cm^{-1} , estas estão relacionadas aos modos de vibração amida I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] e amida II [$\delta(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-N})$] referentes à espécie intercalada^[137,138]. A última é encontrada no espectro da ϵ -caprolactama pura na mesma região na qual se apresenta no espectro da amostra CeP/capro. A banda amida I encontra-se deslocada para um número de onda superior: aproximadamente 1662 cm^{-1} .

Segundo Triggs e col.^[138], as bandas amida I e amida II da ϵ -caprolactama comportam-se diferentemente com relação à participação da molécula em ligações de hidrogênio. Nestas condições, a banda amida I, formada essencialmente pelo estiramento (C=O), apresenta um deslocamento do modo vibracional para números de onda inferiores. No entanto, este efeito não é observado para a banda amida II que, a princípio, é formada pela combinação dos modos de estiramento (C-N) e deformação angular (N-H). Tal comportamento indica que, na molécula de ϵ -caprolactama, o modo de vibração amida II é constituído essencialmente pelo estiramento (C-N)^[138].

As evidências apresentadas sugerem que as interações hospedeiro-convidado no composto de intercalação CeP/capro se dão via ligações de hidrogênio entre os sítios ativos das lamelas e os grupos C=O e N-H, da ϵ -caprolactama intercalada. Tal proposição é corroborada pela permanência da banda em 2345 cm^{-1} , atribuída ao estiramento ((P)-OH) dos grupos dihidrogenofosfato, após o processo de intercalação. Sua presença no espectro do composto de intercalação, descarta tanto a ocorrência da desprotonação dos grupos dihidrogenofosfato, como também a reação ácido-base entre hospedeiro e convidado.

Ligações de hidrogênio são interações bastante fracas com relação às forças Coulômbicas. Logo, a interação entre hospedeiro e o convidado, por meio de ligações de hidrogênio, é coerente com as dificuldades encontradas para a intercalação da ϵ -

caprolactama nas matrizes de CeP mais cristalinas. Resumindo, os diferentes mecanismos observados para a intercalação de uma base forte, a etilamina, e uma base fraca, a ϵ -caprolactama, neste hospedeiro, mostram claramente que a concretização do processo de intercalação depende diretamente da força das interações hospedeiro-convidado.

Na Figura 4.37 são apresentados os espectros Raman obtidos para a amostra CeP/capro e o referente à matriz CeP-70/4, ambos na forma de folhas auto-suportadas.

Além da banda amida I, em aproximadamente 1638 cm^{-1} , pode-se observar a banda amida II em aproximadamente 1491 cm^{-1} , bem como os modos de deformação angular dos grupos (CH_2) na região de 1445 cm^{-1} . Nota-se ainda uma banda de elevada intensidade em 745 cm^{-1} , que pode estar associada a modos de deformação dos grupos CH_2 fora do plano.

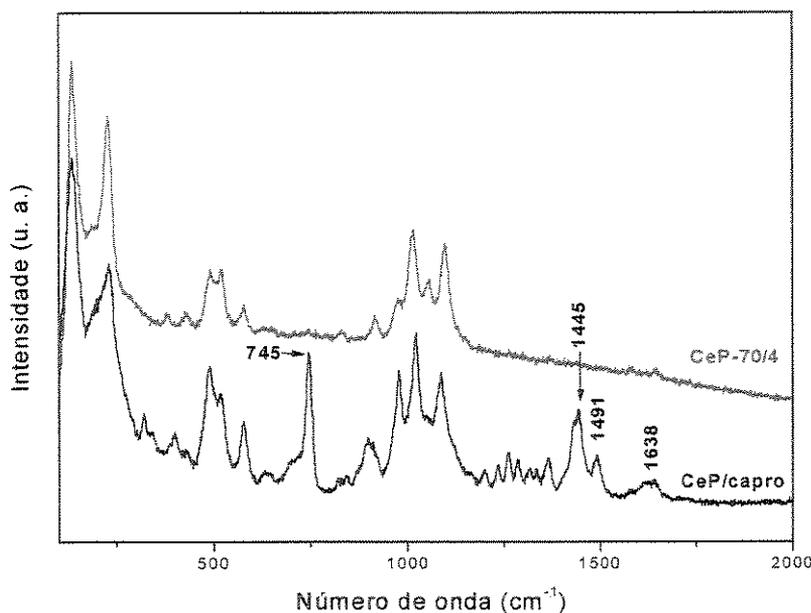


Figura 4.37: Espectros Raman obtidos para as amostras indicadas.

O processo de intercalação também resultou em alterações na região de 100 a 300 cm^{-1} , onde são encontrados os modos de vibração do retículo cristalino (modos externos). Alargamentos das bandas nesta região implicam perdas de ordem estrutural à média e à longa distância, resultado este consistente com os dados obtidos pela difratometria de raios X. Podemos notar ainda que, ao contrário do que foi observado na

intercalação de etilamina, a natureza química dos grupos fosfato formadores da matriz não foi alterada após a intercalação de ϵ -caprolactama, uma vez que o perfil das bandas atribuídas aos seus modos internos de vibração, não apresenta alterações significativas nos espectros (Figura 4.37). Tal resultado, mais uma vez indica a não ocorrência da desprotonação dos grupos dihidrogenofosfato da matriz no processo de intercalação, e também que as interações hospedeiro-convidado, neste composto, se dão por ligações de hidrogênio.

4.4.2 Intercalação de ϵ -caprolactama no α -GeP

Diversos foram os procedimentos utilizados visando-se à intercalação de ϵ -caprolactama na matriz α -GeP-100. Tais procedimentos, descritos no item 3.3.2, envolvem desde: *i*) agitações de ambas as espécies em meio etanólico à temperatura ambiente e em condições de refluxo; *ii*) aquecimento de misturas-físicas entre tais espécies à temperatura de fusão da lactama, e *iii*) tratamento das misturas-físicas em condições hidrotérmicas. Contudo, em virtude da instabilidade apresentada pela matriz sob condições de refluxo, da baixa basicidade da ϵ -caprolactama, e da sua geometria desfavorável para a intercalação, não foram obtidos intercalatos.

Podemos concluir, portanto, que devido à pequena tendência da ϵ -caprolactama ser protonada, a formação de fracas interações entre esta espécie e os sítios ácidos do hospedeiro, não viria a conferir estabilidade termodinâmica ao composto de intercalação, assim como, não disponibilizaria a energia de ativação necessária à expansão da região interlamelar nas extremidades do cristal, iniciando a migração da fronteira de fase, como descrito no item 4.4.1.

Podemos inferir, ainda, que duas características da matriz CeP-70/4, ausentes na α -GeP-100, contribuíram juntamente para a intercalação de ϵ -caprolactama. A primeira relaciona-se à sua reduzida cristalinidade, condição esta que permite uma exposição mais efetiva dos seus sítios ácidos à espécie convidada, implicando também uma menor interação entre lamelas adjacentes, como discutido em 4.4.1. Outro fator determinante é a presença de dois sítios ácidos por átomo metálico na matriz CeP-70/4, uma vez que esta é constituída de grupos dihidrogenofosfato. Tal característica confere uma alta

densidade de carga superficial às suas lamelas, favorecendo, portanto, o processo de intercalação.

4.5 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprício

Nos itens anteriores foram tratados processos de intercalação envolvendo exemplos de bases de Lewis fortes, monoaminas alifáticas, e um exemplo de base fraca, a ϵ -caprolactama. Nestas intercalações, observou-se tipos de interações hospedeiro-convidado de naturezas distintas, e ocorrendo isoladamente, uma vez que as espécies orgânicas envolvidas apresentam um único grupo funcional passível de interagir com os sítios ácidos interlamelares do hospedeiro.

O ácido ϵ -aminocaprício é um aminoácido e sua estrutura está esquematizada na Figura 4.38. Esta espécie orgânica apresenta dois grupos funcionais, um grupo amina (NH_2), e um grupo carboxílico (COOH), em extremidades opostas da sua estrutura e, ambos, são passíveis de formar interações com os sítios ácidos de fosfatos de metais tetravalentes. O grupo amina apresenta um pK_a de 4,373 (água - 25 °C)^[126] e, portanto, espera-se que este origine interações de natureza Coulômbica com tais sítios, mediante uma reação ácido-base, tal como foi observado nos processos envolvendo as monoaminas alifáticas. Em contrapartida, este tipo de interação não é esperado para o grupo carboxílico, que apresenta caráter ácido. Sendo assim, o estudo da intercalação do ácido ϵ -aminocaprício torna-se de grande interesse pela multiplicidade de interações que este pode vir a originar com os sítios ácidos interlamelares presentes nos fosfatos de metais tetravalentes.



Figura 4.38: Estrutura da molécula do ácido ϵ -aminocaprício.

4.5.1 Intercalação de Ácido ϵ -aminocaprício nas Matrizes de CeP

O procedimento utilizado para a intercalação do ácido ϵ -aminocapróico nas matrizes de CeP, descrito no item 3.2.3, é semelhante ao que Ding e col.^[33] desenvolveram para a intercalação deste aminoácido no α -ZrP. O material, obtido por Ding a partir deste procedimento, mostrou-se quimicamente estável e apresentou potenciais aplicações como presursor em processos de intercalação, não só de pequenas moléculas orgânicas, como acrilamida e lactamas, mas também macromoléculas biologicamente ativas. Além disso, este material possibilitou a obtenção do primeiro híbrido α -ZrP/Nylon-6, uma vez que sob aquecimento a 260 °C, as moléculas intercaladas são condensadas, originando o polímero. Verificou-se, entretanto, que o CeP não apresenta o mesmo comportamento que o α -ZrP frente ao ácido ϵ -aminocapróico. Em virtude da susceptibilidade dos íons Ce (IV) à redução, foi caracterizada a ocorrência de processos redox entre as matrizes de CeP e o aminoácido.

Os sólidos obtidos apresentaram-se na forma de folhículas extremamente finas, e foi observado que a diferença de cristalinidade entre as matrizes de CeP não se mostrou importante neste procedimento, uma vez que esta propriedade não influenciou significativamente os sólidos obtidos, seja na sua morfologia, seja nos dados obtidos na sua caracterização. Por esta razão, para simplicidade, serão apresentados na seqüência os resultados de caracterização para apenas um dos sólidos obtidos (CeP/aac), via o procedimento envolvendo o ácido ϵ -aminocapróico e a matriz CeP-90/20.

A Figura 4.39 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para o composto CeP/aac na forma de pó, bem como da matriz inorgânica CeP-90/20, para fins de comparação. Alterações significativas são observadas no difratograma apresentado. Primeiramente, nota-se o desaparecimento do pico de difração em 7,9° (2 θ), indicando a perda da estrutura lamelar da matriz. Além disso, para valores superiores a 10° em 2 θ , observou-se o desaparecimento dos picos de difração referentes ao CeP e o surgimento de um novo padrão de difração, indicando alterações de ordem estrutural à média e à longa distância na matriz.

De forma geral, sais ácidos, como o CeP, apresentam estabilidade inferior à dos sais neutros^[139], como o ortofosfato de cério (CePO₄). Por esta razão, e tendo em vista a susceptibilidade dos íons Ce (IV) à redução, é possível que o contato direto entre a matriz de CeP e o ácido ϵ -aminocapróico tenha possibilitado a redução dos íons Ce (IV)

a Ce (III). Neste processo, espera-se a formação do CePO_4 com liberação de íons fosfato e água^[49].

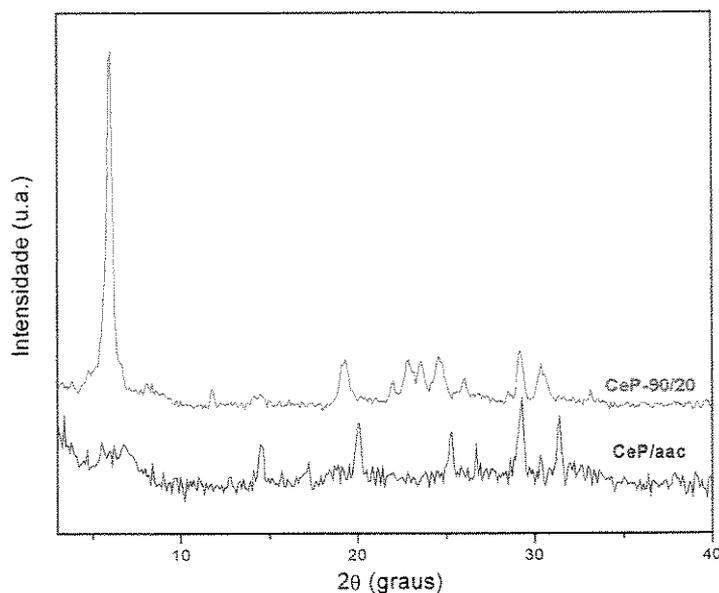


Figura 4.39: Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras indicadas.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores de distância interplanar referentes aos picos de difração da amostra CeP/aac. Para efeito de comparação, também são apresentados os dados para CePO_4 disponíveis na literatura^[119].

A razoável concordância entre os dados agrupados na Tabela 4.11, evidencia a formação do CePO_4 neste procedimento, caracterizando, portanto, a ocorrência de um processo redox no qual a matriz inorgânica lamelar é convertida ao CePO_4 , não lamelar.

Tabela 4.11: Dados de difratometria de raios X para o sólido CeP/aac e o obtido na literatura para o CePO_4 ^[119].

CeP/aac		CePO_4 ^[119]	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
6,11	65	6,08	50
4,44	81	4,40	30
3,52	75	3,53	50
3,33	65	---	---
3,05	100	3,04	100
2,94	58	---	---
2,85	86	2,85	40
---	---	2,77	---
---	---	2,37	20
---	---	2,30	30

d = distância interplanar; I/I₀ = intensidade relativa.

A Figura 4.40 apresenta o espectro infravermelho obtido para a amostra CeP/aac, bem como o referente à matriz utilizada, CeP-90/20. Pode-se verificar que, apesar da não ocorrência de intercalação, como demonstrado pela difratometria de raios X, são encontradas bandas que caracterizam a presença de composto orgânico no sólido obtido.

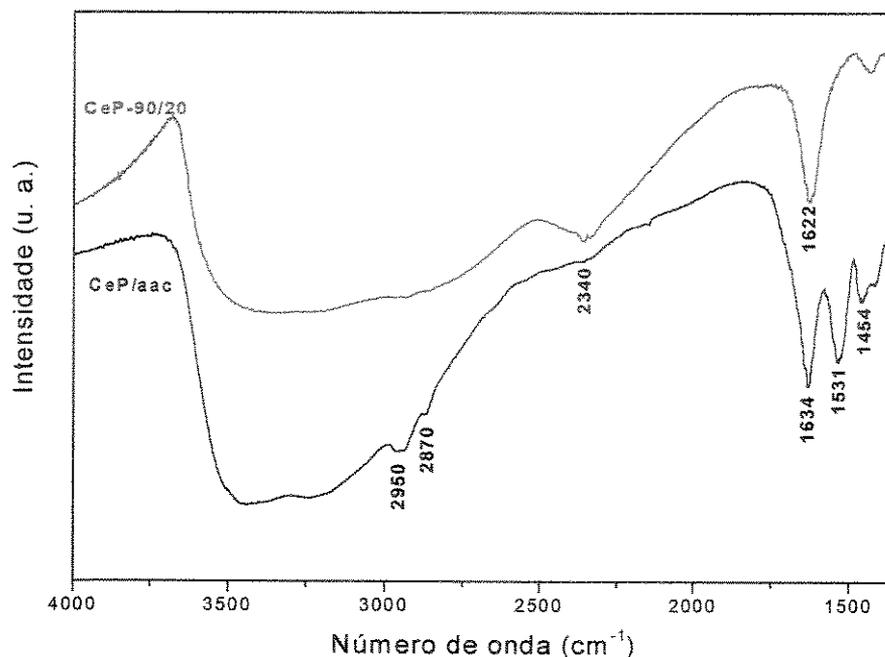


Figura 4.40: Espectros infravermelho das amostras indicadas obtidas em dispersão com Fluorolube.

Como já fora discutido anteriormente, grupos receptores de prótons podem interagir fortemente com os sítios ácidos de Brønsted na região interlamelar de fosfatos de metais tetravalentes. No caso do ácido ϵ -aminocaprício, seria esperada uma interação deste tipo, a partir do seu grupo amina, originando o cátion NH_3^+ mediante uma reação ácido-base com os sítios ácidos do hospedeiro. Realmente é possível observar no espectro infravermelho do sólido obtido (CeP/aac) a presença de uma banda em 1541 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo de deformação angular simétrica deste grupo^[27,113]. Com relação à banda em 1634 cm^{-1} , não é possível atribuí-la, inequivocamente, ao modo de deformação angular assimétrica do grupo NH_3^+ , uma vez que o modo referente à deformação angular da água manifesta-se na mesma região espectral.

Em aproximadamente 2950 e 2870 cm^{-1} são encontradas bandas referentes a estiramentos simétricos e assimétricos (C-H) de grupos CH_2 , cuja deformação angular é encontrada em aproximadamente 1454 cm^{-1} . Porém, não é encontrada a banda referente ao estiramento (C=O) do aminoácido, que deveria estar presente em aproximadamente 1700 cm^{-1} ^[33]. Tal constatação sugere que o composto orgânico responsável pelas bandas atribuídas acima não consiste no ácido ϵ -aminocapróico, mas no seu produto de oxidação frente à redução dos íons Ce (IV).

O perfil apresentado pelo espectro infravermelho da amostra de CeP/aac, na região de 1700 a 1500 cm^{-1} , assemelha-se muito ao apresentado por aminas protonadas. Essa semelhança foi constatada comparando-se o espectro referente à amostra CeP/aac com o obtido para o composto de intercalação CeP-90/20/etilamina, discutido no item 4.3.1. Tais espectros são encontrados na Figura 4.41.

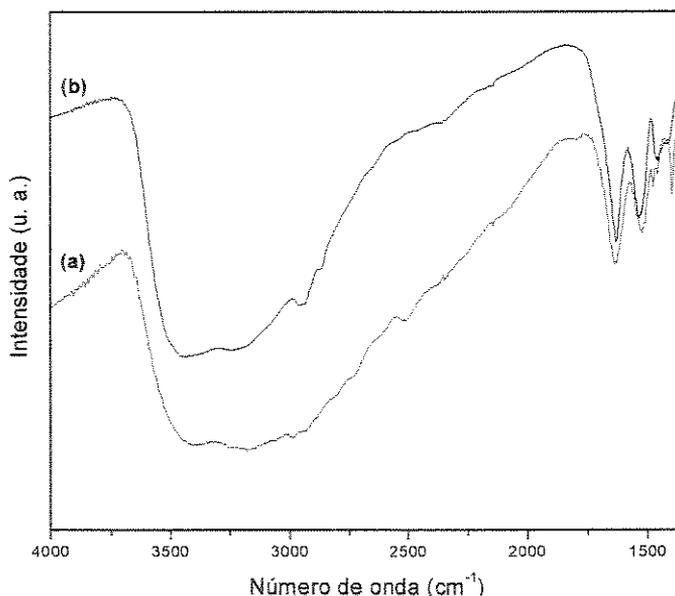
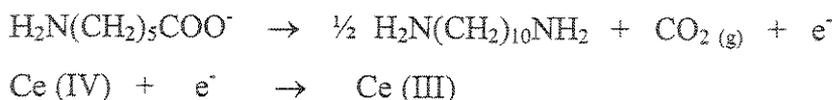


Figura 4.41: Espectros infravermelho obtidos em dispersão com Fluorolube das amostras: (a) CeP-90/20/etilamina; (b) CeP/aac.

A partir desta Figura, é possível concluir, portanto, que o composto orgânico presente no sólido é provavelmente uma amina, uma vez que torna-se clara a ausência do estiramento (C=O), no espectro referente à amostra CeP/aac.

O mecanismo proposto para formação da amina é baseado no estudo de oxidação eletroquímica^[140] do ácido *n*-acetil ϵ -aminocapróico. A oxidação deste

composto originou o n-n'-diacetil-1,10-diaminodecano com liberação de $\text{CO}_{2(g)}$. De maneira análoga, é possível inferir que a oxidação do ácido ϵ -aminocapróico se dá pelo seguinte processo:



A obtenção da diamina é coerente com o perfil apresentado pelo espectro infravermelho. A eliminação de $\text{CO}_{2(g)}$, por sua vez, foi caracterizada via teste de borbulhamento em solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, em meio levemente básico, onde foi obtido um precipitado branco referente ao carbonato de bário.

A presença da amina adsorvida sugere que a oxidação dos íons Ce (IV) não foi total, uma vez que a adsorção poderia ocorrer somente através da interação com os sítios ácidos de Brønsted presentes nos grupos dihidrogenofosfato, grupos estes ausentes no CePO_4 .

O ortofosfato de cério (III) é constituído de grupos fosfato dos quais todos os átomos de oxigênio participam de ligações com átomos de Ce (III). Portanto, para tais grupos, a mais alta simetria possível no estado sólido é a tetraédrica (T_d), e como discutido no item 4.1.3.2, devem apresentar um mínimo de quatro modos vibracionais ativos no Raman. Sendo assim, espera-se que a conversão do dihidrogenofosfato de cério (IV) ao CePO_4 , ocasione uma sensível redução no número de bandas presentes no seu espectro Raman.

Tal comportamento é evidente na Figura 4.42, onde estão apresentados os espectros Raman obtidos para a amostra CeP/aac na forma de pó e para a matriz CeP-90/20. É possível notar não só a redução no número de bandas no espectro, como também a formação de um novo padrão de bandas, cujos números de onda (cm^{-1}) estão agrupados na Tabela 4.12, juntamente com os dados reportados na literatura^[141] para o CePO_4 , na região dos modos internos de vibração dos ânions fosfato.

A razoável semelhança entre as bandas assinaladas no espectro com relação aos dados fornecidos na literatura, sugerem a presença de CePO_4 na amostra. No entanto, a baixa definição apresentada por tais bandas, indicam restrita ordem à curta distância. Além disso, a presença de ombros em números de onda (cm^{-1}) não atribuídos ao CePO_4 ,

sugerem que o processo de oxidação não totalizou-se, indicando a coexistência de CePO_4 e dihidrogenofosfato de cério (IV) na amostra. Tal situação poderia explicar ainda a morfologia do produto, que se dá na forma de folhículas, uma vez que o CePO_4 não possui morfologia fibrosa. Estaria também de acordo com a adsorção da amina, um dos produtos da oxidação do ácido ϵ -aminocapróico, que ocorreria através dos grupos P-OH presentes na fase de CeP.

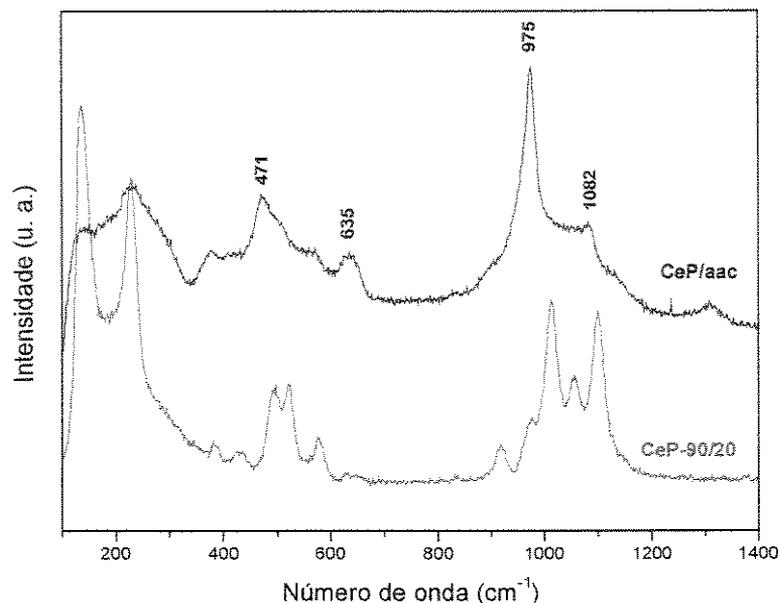


Figura 4.42: Espectros Raman das amostras indicadas.

Tabela 4.12: Bandas observadas no espectro Raman da amostra CeP/aac, e as reportadas na literatura para o CePO_4 ^[141].

CeP/aac		CePO_4 ^[141]	
Número de onda (cm^{-1})	I/I ₀ (%)	Número de onda (cm^{-1})	I/I ₀ (%)
---	---	414	18
471	80	467	26
---	---	536	25
---	---	571	6
---	---	589	3
635	72	618	12
975	100	970	100
---	---	990	17
---	---	1024	4
1082	76	1054	34
---	---	1070	11

I/I₀ = intensidade relativa.

4.5.2 Intercalação de Ácido ϵ -aminocapróico no α -GeP

Ao contrário das matrizes de CeP, o ácido ϵ -aminocapróico foi intercalado no α -GeP. Os compostos de intercalação obtidos apresentaram características comuns ao material obtido por Ding e col.^[33], no que se refere ao arranjo do convidado na região interlamelar, e também às suas interações com os sítios ácidos do hospedeiro. Todavia, a insolubilidade do ácido ϵ -aminocapróico em solventes orgânicos, bem como a instabilidade do α -GeP em meio aquoso, devido à sua alta tendência à hidrólise, impediram vias clássicas de intercalação.

Não obstante, compostos de intercalação foram obtidos através da trituração mecânica de misturas-físicas de ambas as espécies, com posterior aquecimento, (Procedimento 1), e também através da sua agitação em um solvente formado pela mistura de ácido fórmico e etanol na proporção de 1:10 (v/v) (Procedimento 2). No primeiro, a implementação de extensiva trituração e aquecimento aceleraram a lenta difusibilidade da espécie convidada no estado sólido. Por outro lado, através do segundo procedimento, tirou-se proveito da grande difusibilidade no estado líquido, permitida pela utilização do sistema de solventes citado acima, no qual a matriz manteve-se estável e o aminoácido mostrou-se solúvel. Adicionalmente, devido à baixa constante de ionização do ácido fórmico ($pK_a = 3,77$), a intercalação, que neste caso em particular, é um processo dependente do pH da solução em virtude da ocorrência da troca dos prótons interlamelares, não foi prejudicada.

4.5.2.1 Procedimento 1

Os processos de troca-iônica envolvendo o α -ZrP descritos na literatura^[3,11,142] revelam que este material comporta-se como um composto lamelar de lamelas flexíveis, no qual a troca dos prótons interlamelares inicia-se nas extremidades dos cristais mediante um aumento no espaço interlamelar e a formação de uma fronteira de fase entre a fase trocada e a original (Figura 4.33). Tal fronteira de fase migra em direção ao interior do cristal à medida que a troca progride.

Além disso, estudos sobre a intercalação de aminas no α -ZrP, revelam ainda que, além da formação da fronteira de fase, observa-se também nestes processos um progressivo aumento na distância interlamelar do material à medida que aumenta a quantidade da amina intercalada. Inicialmente as unidades da amina intercalada orientam-se paralelamente ao plano lamelar. Todavia, com o avanço no processo de intercalação, incorporações de maiores quantidades da amina ocasionam um progressivo aumento na distância interlamelar do hospedeiro, uma vez que as moléculas intercaladas assumem uma orientação com ângulos cada vez mais acentuados com relação ao plano lamelar^[3]. Tal mecanismo está ilustrado na Figura 4.43.

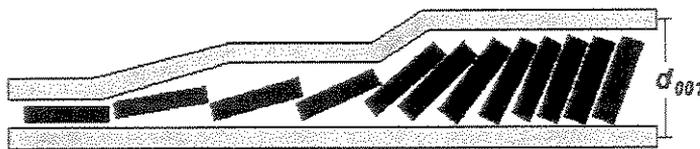
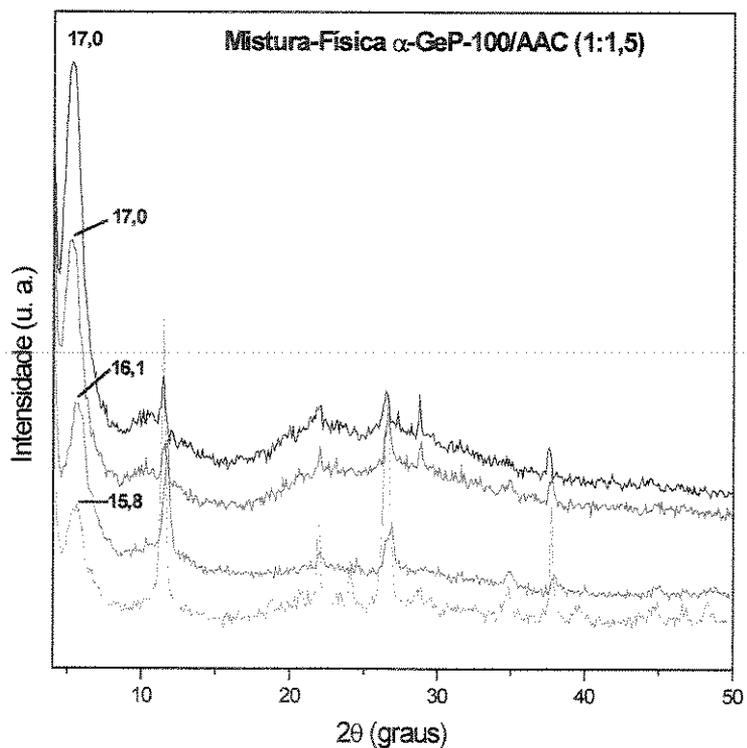
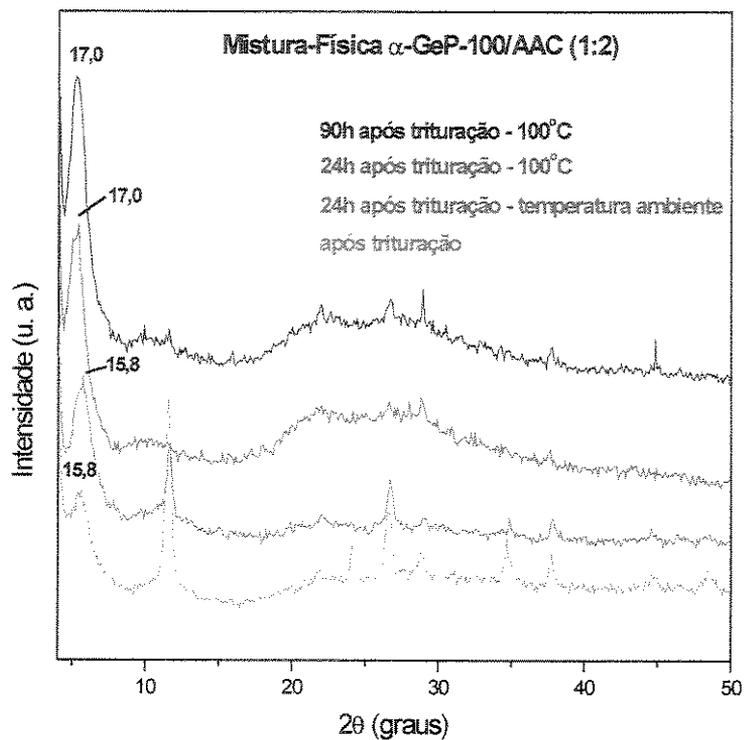


Figura 4.43: Esquema ilustrando o aumento no ângulo de inclinação das unidades da espécie intercalada com relação ao plano lamelar frente ao avanço do processo de intercalação de monoaminas alifáticas no α -ZrP.

Os resultados obtidos pela difratometria de raios X (Figura 4.44) para os compostos de intercalação envolvendo o α -GeP e o ácido ϵ -aminocapróico preparados a partir de suas misturas-físicas, sugerem um processo de intercalação semelhante aos descritos para seu análogo estrutural α -ZrP. A extensiva trituração forneceu a energia necessária para difusão inicial da espécie convidada para as extremidades dos cristais.

A migração da fronteira de fase foi constatada mesmo à temperatura ambiente, dada a melhor definição das reflexões referentes ao ordenamento lamelar da fase intercalada, situadas a $5,3^\circ$ em 2θ , nos difratogramas obtidos 24 horas após a etapa de trituração. Tratando-se de um processo difusivo, a migração do convidado no interior do cristal lamelar foi favorecida pelo aumento da temperatura, efeito este confirmado pela melhor definição e maior intensidade dos picos de difração referentes à fase intercalada, com relação aqueles associados à fase não-intercalada, após o mesmo período de 24 horas, porém, com aquecimento a 100°C . Tais picos apresentaram ainda maior definição e intensidade nos difratogramas das amostras tratadas por períodos mais longos de aquecimento a 100°C , como evidenciado por aqueles obtidos 90 horas após a etapa de trituração. Tratamentos térmicos por períodos de aquecimento superiores a 90

horas, entretanto, não levaram a alterações significativas na relação de intensidade entre os picos referentes às fases intercalada e não-intercalada, indicando que, após tal período, os compostos de intercalação atingem uma condição metaestável.



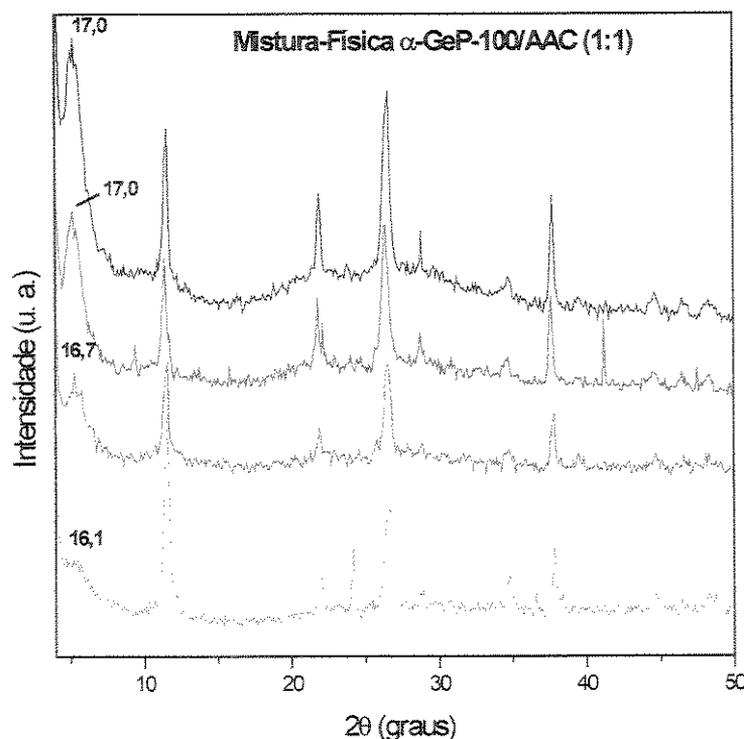


Figura 4.44: Difratogramas de raios X referentes aos compostos de intercalação obtidos a partir das misturas-físicas submetidas aos processos indicados.

O aumento na quantidade do ácido ϵ -aminocapróico nas misturas-físicas também influenciou o processo difusivo na direção da obtenção de taxas mais elevadas de intercalação. No entanto, somente para a mistura-física com razão molar hospedeiro/convidado de 1:2, foram observadas expansões totais da região interlamelar.

Os difratogramas de raios X, obtidos para as misturas-físicas, mostram, ainda, evidências de possíveis alterações no arranjo das unidades do aminoácido intercalado à medida que o processo de intercalação avança, de maneira análoga ao que é observado na intercalação de aminas no α -ZrP, como discutido anteriormente.

Os difratogramas obtidos para os compostos de intercalação preparados com tratamento térmico de 90 horas das misturas-físicas, condição na qual mantêm-se estáveis, apresentam um deslocamento do pico referente à organização lamelar de $11,4^\circ$ para $5,2^\circ$ em 2θ , indicando um aumento de $9,2 \text{ \AA}$ na distância interlamelar, independentemente da composição original da mistura. Dados sobre as dimensões moleculares do ácido ϵ -aminocapróico encontrados na literatura^[33] indicam uma espessura de 4 \AA e um comprimento de aproximadamente 10 \AA . Sendo assim, a

expansão observada sugere a incorporação de uma monocamada do aminoácido orientada perpendicularmente, ou levemente inclinada, com relação ao plano lamelar (Figura 4.45).

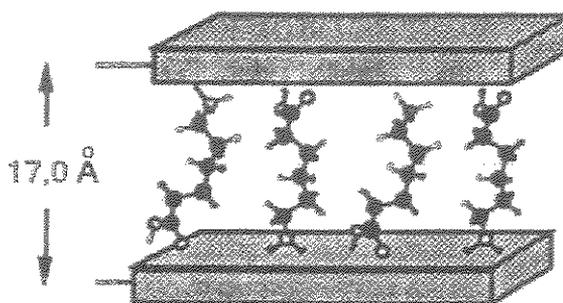


Figura 4.45: Ilustração da provável orientação das moléculas do ácido ϵ -aminocapróico intercaladas no hospedeiro α -GeP-100.

Por outro lado, os difratogramas obtidos para as misturas-físicas submetidas apenas à trituração, ou a tratamentos térmicos por períodos inferiores a 90 horas, revelam que o pico relacionado à fase intercalada assume valores de 2θ levemente superiores (Figura 4.44). Tal comportamento pode ser atribuído a um progressivo aumento no ângulo de inclinação das unidades do aminoácido intercaladas, forçando um aumento na distância interlamelar do hospedeiro, de maneira análoga ao que é observado em processos de intercalação de aminas no α -ZrP^[3] (Figura 4.45).

Observa-se ainda que o processo de intercalação ocasiona perda da ordem à média e à longa distância na matriz, fato este evidenciado tanto pelas maiores larguras a meia altura dos picos referentes ao ordenamento lamelar da fase intercalada com relação aos apresentados pela fase não-intercalada, como também pela perda de definição dos picos de difração encontrados acima de 20° em 2θ , indicando que além de desordenamento no eixo c , a intercalação de ácido ϵ -aminocapróico provocou, ainda, desorganização no plano lamelar.

A espectroscopia infravermelho forneceu resultados coerentes com a proposição das unidades do ácido ϵ -aminocapróico estarem orientadas perpendicularmente com relação ao plano lamelar, uma vez que caracterizou a sua natureza completamente protonada nos compostos de intercalação, indicando que ambos os seus grupos funcionais estão interagindo com os sítios ativos das lamelas do α -GeP.

Na Figura 4.46 encontram-se os espectros infravermelho obtidos para os compostos de intercalação preparados a partir do aquecimento a 100 °C por 90 horas das misturas-físicas trituradas.

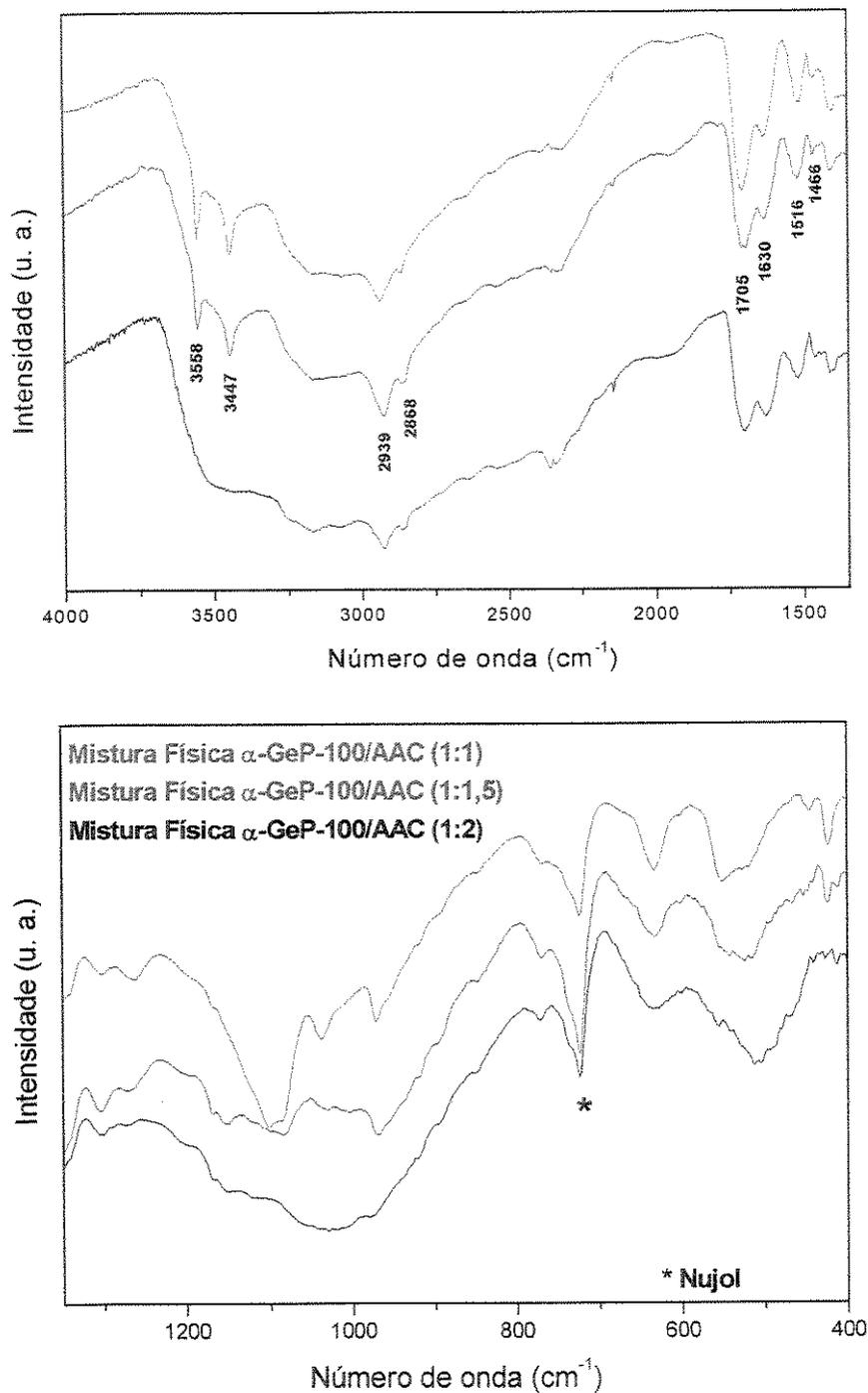


Figura 4.46: Espectros infravermelho obtidos para as amostras indicadas em dispersão com Fluorolube (4000 -1350 cm⁻¹) e com Nujol (1350 a 400 cm⁻¹).

As absorções em 1705 cm^{-1} , atribuída ao estiramento (C=O), e em 1630 e 1516 cm^{-1} , atribuídas aos modos de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos NH_3^+ , são características do aminoácido protonado^[33]. Além destas bandas, os modos de estiramento dos grupos CH_2 presentes em aproximadamente 2938 e 2868 cm^{-1} , e sua deformação angular em 1466 cm^{-1} , caracterizam a presença do ácido ϵ -aminocapróico intercalado

A partir destes espectros, também foi possível verificar a evolução do processo de intercalação, uma vez que amostras cujos difratogramas de raios X acusaram a presença da fase não-intercalada, apresentam em seus espectros infravermelho as bandas de estiramento (OH) referentes às moléculas de água de hidratação em sítios cristalográficos organizados. Tais bandas perdem intensidade à medida em que o processo de intercalação avança, o que pode ser atribuído seja à remoção destas moléculas do espaço interlamelar pela espécie convidada, seja à desestabilização do sistema de ligações de hidrogênio ao qual tais moléculas estão submetidas, pela desprotonação dos grupos hidrogenofosfato.

Na região entre 1350 e 400 cm^{-1} (Figura 4.46), é possível notar que o processo de intercalação causou alterações no perfil das bandas referentes aos modos internos de vibração dos grupos fosfato. Tais bandas apresentaram progressiva perda de definição e alargamento mediante o avanço do processo de intercalação. Este comportamento pode ser atribuído à perda de ordem à curta distância na matriz em decorrência da intercalação, implicando a desorganização dos grupos fosfato que compõem as lamelas, fato este que pode estar relacionado à perda de ordem no plano lamelar evidenciada na difratometria de raios X, pela perda de definição das reflexões acima de 20° em 2θ , associadas a estes planos.

4.5.2.2 Procedimento 2

Resultados semelhantes aos descritos acima foram obtidos para o composto de intercalação (α -GeP-100/aac) preparado a partir da agitação das espécies em solução composta por ácido fórmico e etanol 1:10 (v/v).

Na Figura 4.47 encontra-se o difratograma de raios X obtido para este material, bem como o referente à matriz não-intercalada, para fins de comparação. O deslocamento em 2θ observado para o pico de difração referente à organização no eixo c implica um aumento de 9,2 Å na distância interlamelar, tal como obtido para os compostos de intercalação obtidos pelo Procedimento 1.

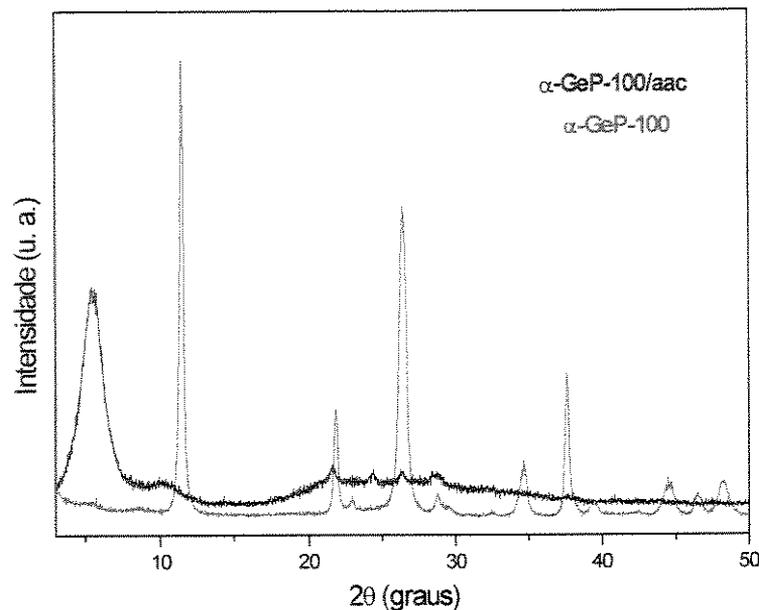


Figura 4.47: Difratogramas de raios X das amostras indicadas.

Também neste caso foram observadas perdas de ordem à média e à longa distância na matriz após a intercalação, caracterizadas pela redução na intensidade e na definição dos picos de difração encontrados.

Os espectros infravermelho (Figura 4.48) obtidos apresentam o mesmo perfil de bandas encontrado para os compostos de intercalação obtidos pelo Procedimento 1, evidenciando a natureza totalmente protonada do aminoácido intercalado, bem como a perda de definição e alargamento das bandas referentes aos modos internos de vibração dos grupo fosfato que compõem as lamelas, caracterizando perda de ordem à curta distância.

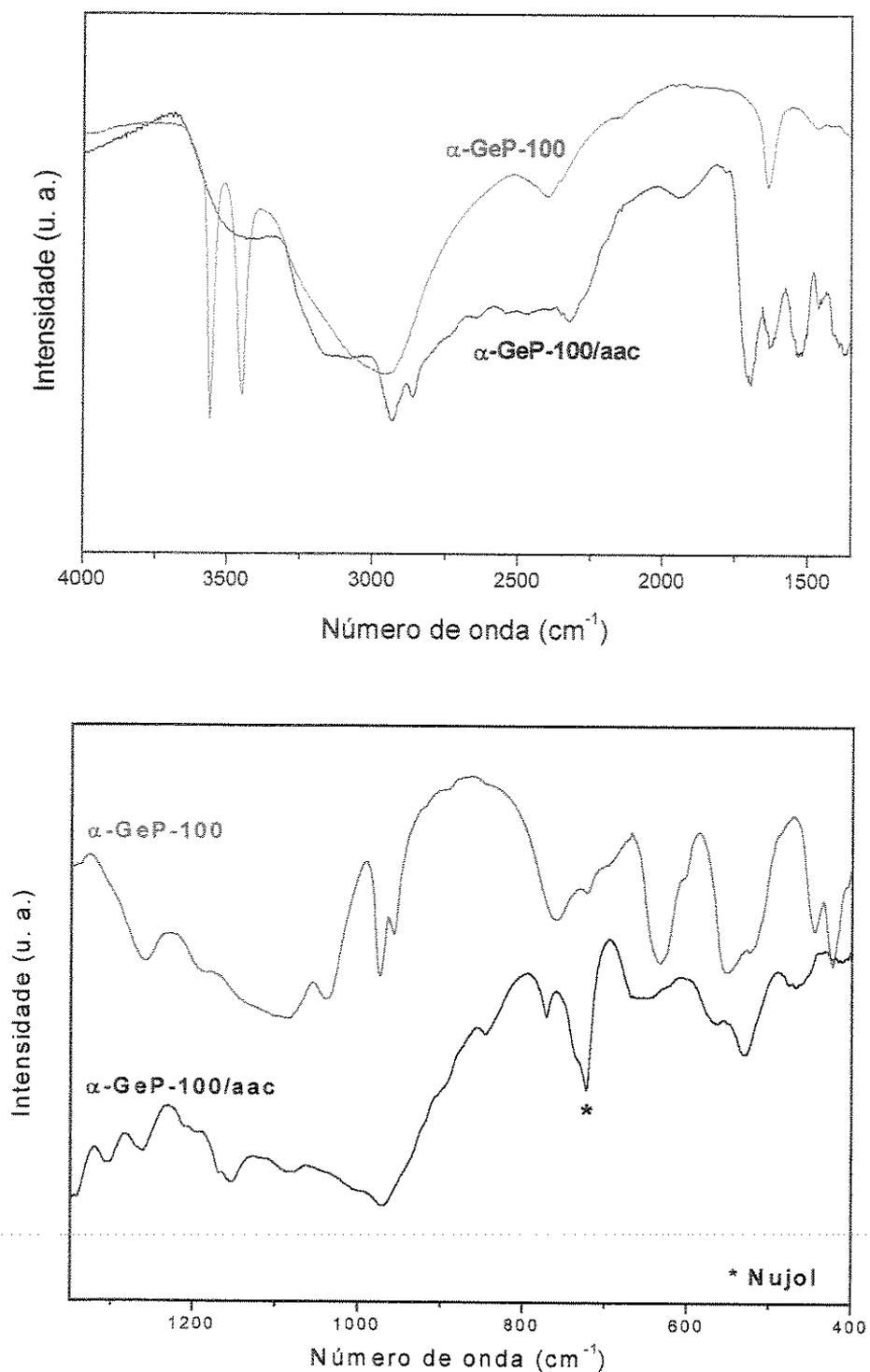


Figura 4.48: Espectros infravermelho das amostras indicadas em dispersão com Fluorolube (4000-1350 cm^{-1}) e com Nujol (1350-400 cm^{-1}).

4.6 Intercalação de Nylon-6

4.6.1 Intercalação de Nylon-6 nas Matrizes de CeP

Como descrito no item 3.2.4, a primeira etapa para a obtenção dos nanocompósitos envolvendo o Nylon-6 e as matrizes de CeP corresponde ao processo de intercalação do seu monômero, a ϵ -caprolactama. Porém, como descrito no item 4.4.1, devido à sua baixa basicidade, a intercalação foi limitada ocorrendo apenas na matriz de menor cristalinidade: CeP-70/4.

Os procedimentos de polimerização da ϵ -caprolactama, descritos na literatura, quer na obtenção de nanocompósitos com silicatos lamelares, quer na preparação do polímero na sua forma estendida, -quando da ausência de catalisadores-, utilizam-se de aquecimento a aproximadamente 250 °C, em atmosfera inerte^[70,79,81,83,84]. Nesta temperatura ocorre a polimerização hidrolítica da ϵ -caprolactama, que envolve as seguintes etapas: hidrólise, com abertura do anel, originando o ácido ϵ -aminocapróico; formação das cadeias através da condensação das unidades do aminoácido e crescimento das cadeias por meio da adição da lactama à extremidade amina.

Uma vez que a polimerização da ϵ -caprolactama é um processo baseado na condensação das unidades monoméricas, não resta outra alternativa para a obtenção do polímero senão submeter o composto de intercalação a um tratamento térmico na temperatura de 250 °C, em atmosfera inerte.

Observou-se, contudo, que tal procedimento não resultou na polimerização da ϵ -caprolactama, mas na sua eliminação do composto de intercalação. A provável razão para a liberação da lactama pode estar associada à instabilidade da matriz frente ao aquecimento, como ficou caracterizado através das curvas TG apresentadas na Figura 4.8. Pode-se notar nestas curvas que à temperatura de 250 °C, a perda de água pelo material já se encontra num estágio avançado. De fato, o difratograma de raios X obtido para o composto de intercalação após o aquecimento a 250 °C em atmosfera inerte (Figura 4.49), revela que a matriz sofreu uma transição de fase, na qual o dihidrogenofosfato foi convertido ao pirofosfato de cério (IV) (CeP₂O₇). Esta transformação pode ser confirmada comparando-se

os dados de distância interplanar e intensidade relativa dos picos de difração obtidos, presentes na Tabela 4.13, com os encontrados na literatura^[119].

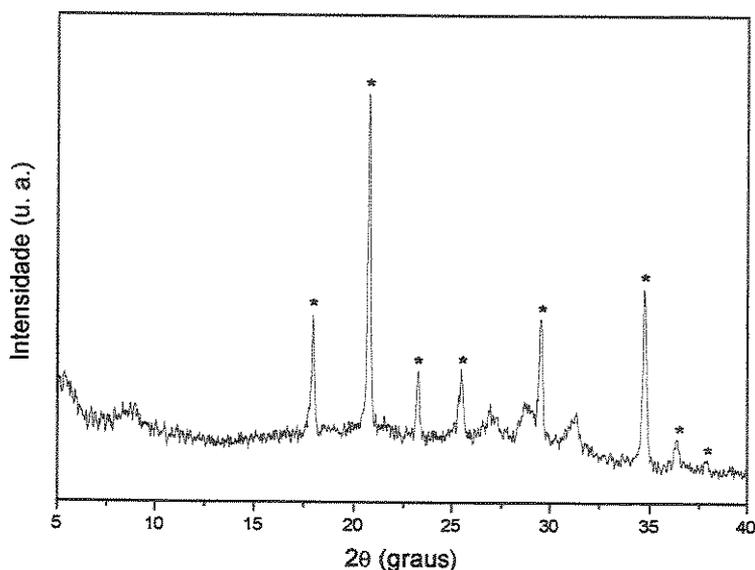


Figura 4.49: Difratograma de raios X referente ao sólido obtido após aquecimento do composto de intercalação CeP/capro a 250 °C por 4 horas em atmosfera inerte.

Tabela 4.13: Dados de difratometria de raios X para o composto CeP/capro após aquecimento a 250 °C por 4 horas em atmosfera inerte e o obtido na literatura para o CeP_2O_7 ^[119].

CeP/capro (250 °C/1 hora)		CeP_2O_7 ^[119]	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀ (%)
4,94	45	4,95	60
4,28	100	4,26	100
3,82	32	3,83	50
3,50	33	3,50	50
3,02	45	3,03	60
2,58	53	2,585	80
2,47	16	2,481	30
2,38	11	2,378	10

d = distância interplanar; I/I₀ = intensidade relativa

Uma vez que a origem da fase pirofosfato envolve a liberação das moléculas de água estrutural e a formação de ligações (P-O-P) entre dois grupos (P-O-H), a matriz perde seus sítios ácidos, através dos quais mantinha interações com o convidado. Frente à esta situação, a ϵ -caprolactama intercalada perde suas interações com a matriz e sublima, antes do início da polimerização.

Assim, podemos concluir que a formação do nanocompósito entre o Nylon-6 e o CeP foi prejudicada pela instabilidade do hospedeiro frente ao aquecimento, etapa esta

necessária para a polimerização do monômero intercalado. Tal comportamento mostra que a matriz CeP não apresenta grande potencial para a preparação de nanocompósitos envolvendo polímeros de condensação, obtidos via tratamento térmico.

4.6.2 Intercalação de Nylon-6 no α -GeP

No primeiro procedimento utilizado para obtenção do nanocompósito organo-inorgânico bidimensional envolvendo o hospedeiro α -GeP e o polímero Nylon-6, descrito no item 3.3.4.1, objetivou-se a realização da polimerização intercalativa *in situ* do ácido ϵ -aminocapróico no hospedeiro α -GeP-100. Para tal, os compostos de intercalação discutidos no item 4.5.2, preparados pela reação entre estas espécies, foram submetidos a um procedimento similar ao utilizado por Ding e col.^[33] na obtenção do nanocompósito bidimensional α -ZrP/Nylon-6. Tais compostos de intercalação foram submetidos a tratamentos térmicos a 260 °C em atmosfera inerte. A esta temperatura, era esperado a condensação das unidades do aminoácido intercalado, originando cadeias de Nylon-6 entre as lamelas do α -GeP.

Após este processo, o sólido obtido foi agitado com uma solução aquosa de ácido fórmico. Nesta solução, o hospedeiro α -GeP foi hidrolisado ao GeO_2 , liberando a fase orgânica que, por sua vez, foi dissolvida. A fase inorgânica isolada apresentou-se como um pó branco isento de compostos orgânicos caracterizada como sendo GeO_2 . Todavia, após a evaporação do solvente da fase orgânica, o espectro infravermelho do sólido resultante revelou que o Nylon-6 não foi formado. Deste experimento foi possível concluir que a polimerização intercalativa *in situ* não levou à formação de um nanocompósito bidimensional com o Nylon-6, à semelhança do que ocorre no α -ZrP^[33].

Por outro lado, no procedimento 2, descrito no item 3.3.4.2, visou-se a preparação do híbrido α -GeP/Nylon-6 numa reação de única etapa (*one pot*), ocorrendo a intercalação do monômero (ácido ϵ -aminocapróico) e a sua polimerização no interior do espaço interlamelar durante o mesmo processo.

Para tal, a mistura formada por hospedeiro e convidado, selada em uma ampola com argônio, foi aquecida primeiramente a 230 °C [temperatura superior ao ponto de fusão do

ácido ϵ -aminocapróico (p. f. = 210 °C)], e em seguida, a um segundo patamar, 300 °C, visando-se a polimerização.

O sólido obtido apresentou-se com forma floculada e coloração marrom, muito diferente da situação inicial da matriz, que tratava-se de um pó branco. Tais características sugerem que o produto consiste de uma matriz polimérica envolvendo o material lamelar inorgânico, tal como é observado para os híbridos Nylon-6/silicatos lamelares^[76-84]. Este resultado era esperado, uma vez que a mistura-física submetida ao tratamento hidrotérmico continha excesso do monômero. Logo, tal característica caracteriza a presença do polímero no exterior das regiões interlamelares (superfície) do α -GeP, entretanto, não permite, ainda, classificar o híbrido obtido quanto às dimensões das interações entre as fases orgânica e inorgânica. Para esta situação não podemos afirmar se o polímero encontra-se somente recobrando as partículas do sólido lamelar, ou se também ocorreu a sua intercalação. Dentro desta última possibilidade, o sólido inorgânico pode apresentar-se simplesmente intercalado, exfoliado ordenadamente, ou ainda exfoliado desordenadamente, como ocorre com sistemas envolvendo silicatos lamelares (Figura 1.9)^[75].

A técnica de difratometria de raios X trouxe importantes informações que nos permitiram propor pela formação de um nanocompósito, no qual o polímero, além de envolver externamente o material inorgânico lamelar, também encontra-se intercalado nas suas regiões interlamelares, como na situação esquematizada na Figura 1.9-b.

O difratograma de raios X do híbrido α -GeP/Nylon-6, e também o referente ao α -GeP-100 puro, encontram-se na Figura 4.50. O deslocamento do pico de difração referente à organização lamelar no sólido para valores de 2θ inferiores, indica um aumento de cerca de 3,0 Å, na distância interlamelar do α -GeP. Em polímeros altamente cristalinos, as cadeias do Nylon-6 são separadas entre si, numa mesma camada, por uma distância de 4,0 Å, e em camadas adjacentes, por aproximadamente 4,8 Å^[33]. Desta maneira, a variação observada na distância interlamelar do α -GeP pode estar associada à intercalação de uma única cadeia do Nylon-6 entre suas lamelas.

Sugerimos pela intercalação de cadeias do polímero e não pela simples intercalação do monômero, em razão das moléculas do aminoácido tenderem a assumir uma orientação perpendicular com relação ao plano lamelar, como observado nos processos de intercalação já discutidos no item 4.5.2 (Figura 4.45).

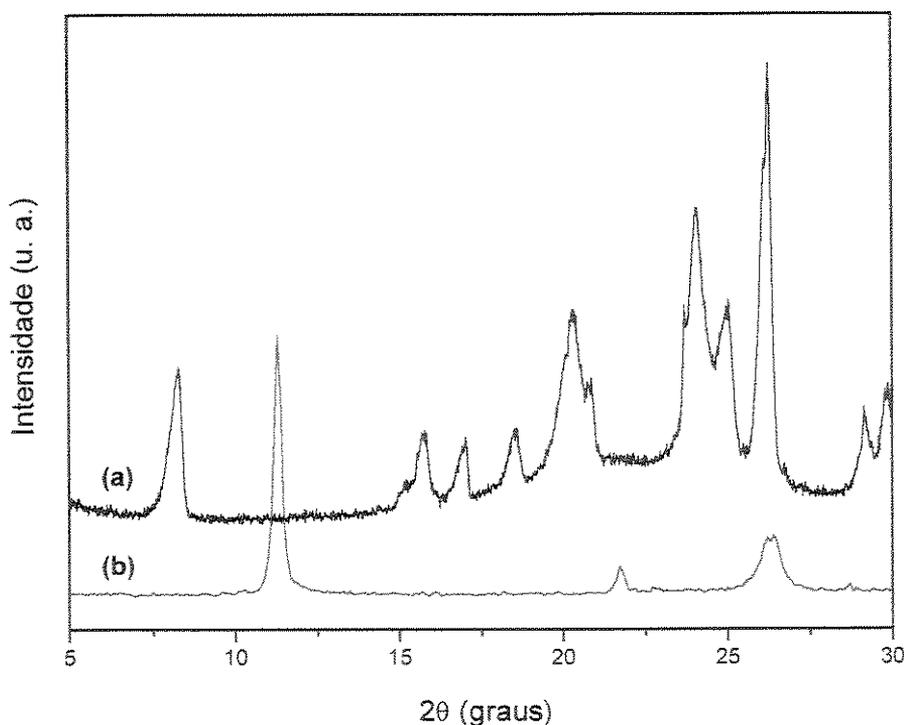


Figura 4.50: Difratomogramas de raios X das amostras: (a) α -GeP-100/Nylon-6; (b) α -GeP-100.

Visando-se à eliminação da fase orgânica não intercalada, o sólido foi agitado em uma mistura de ácido fórmico e etanol. A solução assumiu a coloração marrom da fase orgânica dissolvida. Após a evaporação do solvente o sólido extraído foi caracterizado como Nylon-6, uma vez que seu espectro infravermelho (Figura 4.51) apresentou bandas características deste polímero. As bandas em 1639 e 1545 cm^{-1} são referentes aos seus modos amida I [$\nu(\text{C}=\text{O})$] e amida II [$\delta(\text{N-H}), \nu(\text{C-N})$]^[33,146], respectivamente, enquanto que as bandas em 3300 e 3050 cm^{-1} constituem-se num dos exemplos mais iminentes da ocorrência de ressonância de Fermi^[147], uma característica marcante nos espectros de poliamidas. Tais bandas consistem no resultado da combinação entre o modo fundamental de estiramento (N-H) do grupo amida, e o *overtone* do seu modo de deformação angular (N-H).

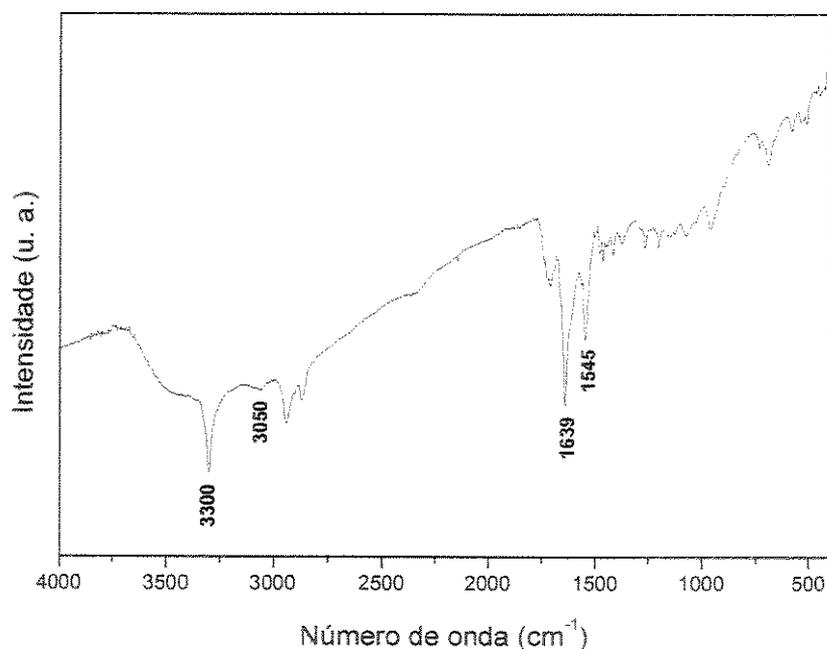


Figura 4.51: Espectro infravermelho obtido para pastilha do Nylon-6 não-intercalado extraído do nanocompósito α -GeP-100/Nylon-6 através de dissolução do polímero em ácido fórmico/etanol.

Após a extração do polímero, o sólido apresentou-se novamente como um pó branco com aparência macroscópica similar à demonstrada pela matriz original α -GeP-100. O difratograma de raios X obtido para este pó (Figura 4.52), revelou, entretanto, tratar-se de um composto de intercalação, indicando que apenas o polímero não-intercalado fora extraído na etapa anterior, e caracterizando a formação de um nanocompósito organo-inorgânico bidimensional (Figura 4.53), apresentando alternância de camadas orgânicas (cadeia polimérica) e inorgânicas (lamelas do fosfato).

Com referência ao difratograma obtido para o sólido antes da extração do polímero não-intercalado (Figura 4.50-a), nota-se que o pico referente à organização lamelar assume uma melhor definição, indicando um maior ordenamento das lamelas no sólido após esta etapa. Observa-se ainda um pequeno aumento na distância interlamelar do sólido, de 10,8 para 11,2 Å, porém, ambas permitem a acomodação de uma única cadeia de Nylon-6.

Conclui-se também a partir do difratograma da Figura 4.52-a, que uma porção do hospedeiro lamelar α -GeP-100 empregado, na preparação deste nanocompósito, sofreu hidrólise durante o processo. Os picos indexados neste difratograma, referentes ao GeO_2 cristalino, caracterizam a natureza bifásica do sólido obtido.

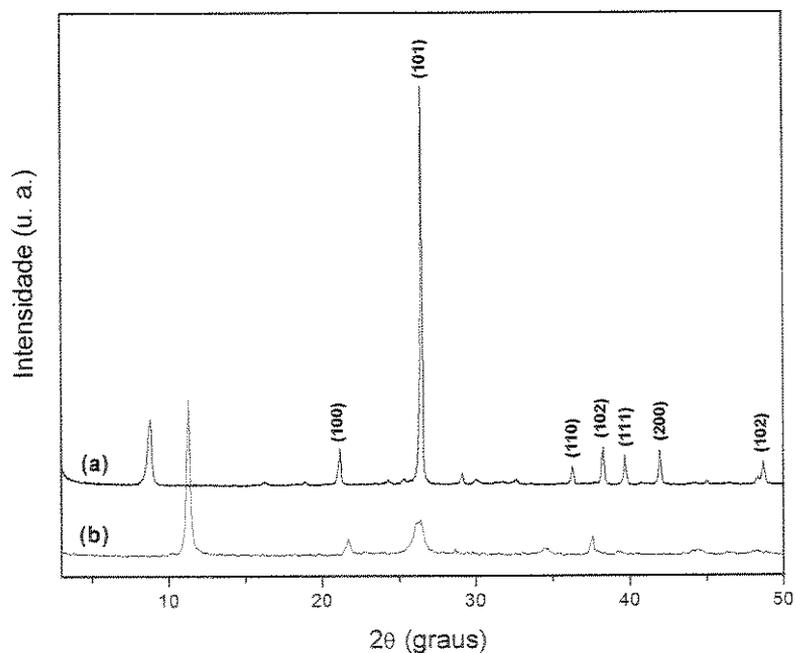


Figura 4.52: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras: (a) nanocompósito bidimensional obtido após extração do polímero não-intercalado; (b) α -GeP-100.

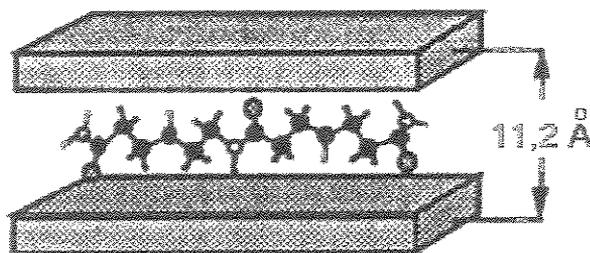


Figura 4.53: Esquema ilustrando o nanocompósito organo-inorgânico bidimensional alternando cadeias de Nylon-6 e lamelas inorgânicas.

A presença do Nylon-6 intercalado foi confirmada por meio do espectro infravermelho da amostra na região de 4000 a 1350 cm^{-1} . Na Figura 4.54 são encontrados os espectros obtidos para o nanocompósito bidimensional obtido após a extração do Nylon-6 não-intercalado, e também, para comparação, o espectro obtido para uma amostra de Nylon-6 preparada com aquecimento a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas de ácido ϵ -aminocapróico em atmosfera inerte. As bandas amida I e amida II manifestam-se em ambos os espectros na mesma região, em 1637 e 1545 cm^{-1} , respectivamente, caracterizando a presença do Nylon-6 intercalado. Observa-se, entretanto, alterações na posição e intensidade de algumas bandas do polímero intercalado com relação às demonstradas no espectro do polímero

sintetizado *in bulk*. Primeiramente, observa-se um alargamento e deslocamento para números de onda inferiores do modo de estiramento (N-H) (ressonância de Fermi), inicialmente em 3300 cm^{-1} , para aproximadamente 3279 cm^{-1} . Nota-se também a formação de uma banda em 3448 cm^{-1} , e uma grande intensificação da banda atribuída a modos de deformação dos grupos CH_2 em 1447 cm^{-1} . Tais modificações espectrais podem estar associadas ao efeito de confinamento do polímero, bem como às suas interações com os sítios ativos interlamelares.

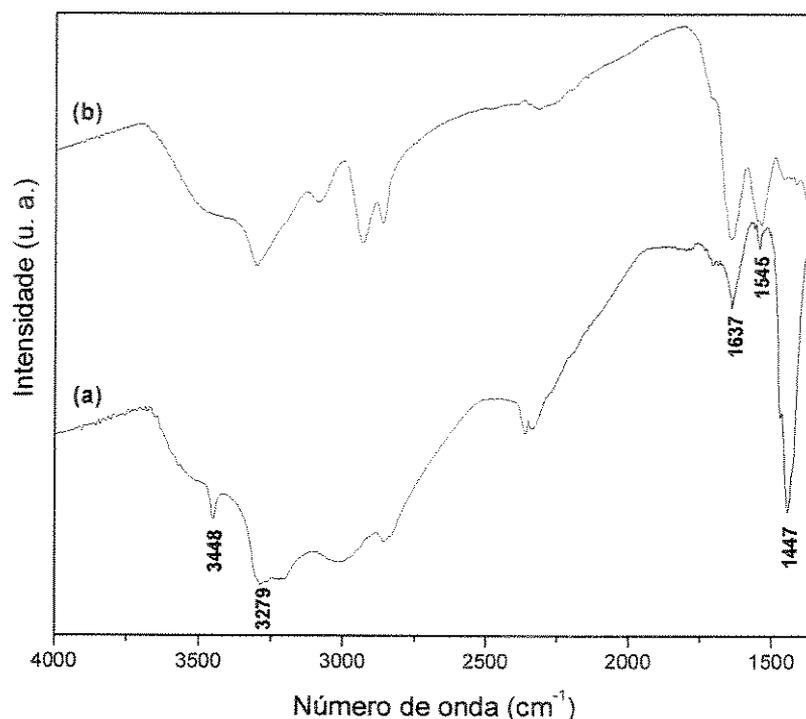


Figura 4.54: Espectros infravermelhos ($4000 - 1350\text{ cm}^{-1}$) das amostras em dispersão com Fluorolube: (a) nanocompósito bidimensional α -GeP-100/Nylon-6; (b) Nylon-6 puro.

O espectro infravermelho do nanocompósito bidimensional na região de 1350 a 400 cm^{-1} (Figura 4.55), corresponde a uma superposição dos espectros do hospedeiro lamelar, do GeO_2 formado a partir da sua hidrólise parcial, e do polímero intercalado. As bandas em 869 , 584 e 513 cm^{-1} , atribuídas aos modos do GeO_2 ativos no infravermelho, comentados no item 4.2.4.1, mais uma vez caracterizam a sua presença no sólido. No tocante aos modos de deformação angular (O-P-O) e estiramento (P-O) dos grupos fosfato formadores das lamelas, notam-se alterações no perfil das bandas do nanocompósito com relação à matriz não-intercalada. Tal comportamento evidencia, mais uma vez, a interação entre o polímero

intercalado e os sítios ativos interlamelares. A permanência da banda em 1257 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação ((P)O-H) da matriz, indica que não ocorreu a desprotonação total dos sítios ácidos interlamelares. Este resultado era esperado, uma vez que os grupos amida repetem-se na cadeia polimérica em distâncias referentes a $-(\text{CH}_2)_5-$, superiores à distância entre dois sítios ácidos na lamela.

A existência de fortes interações entre o polímero e o hospedeiro no nanocompósito bidimensional é corroborada pela permanência do Nylon-6 intercalado, mesmo após a realização de sucessivas lavagens com solução de ácido fórmico e etanol, para a eliminação total do polímero não-intercalado. Este comportamento configura a intercalação como irreversível, pelo menos nestas condições.

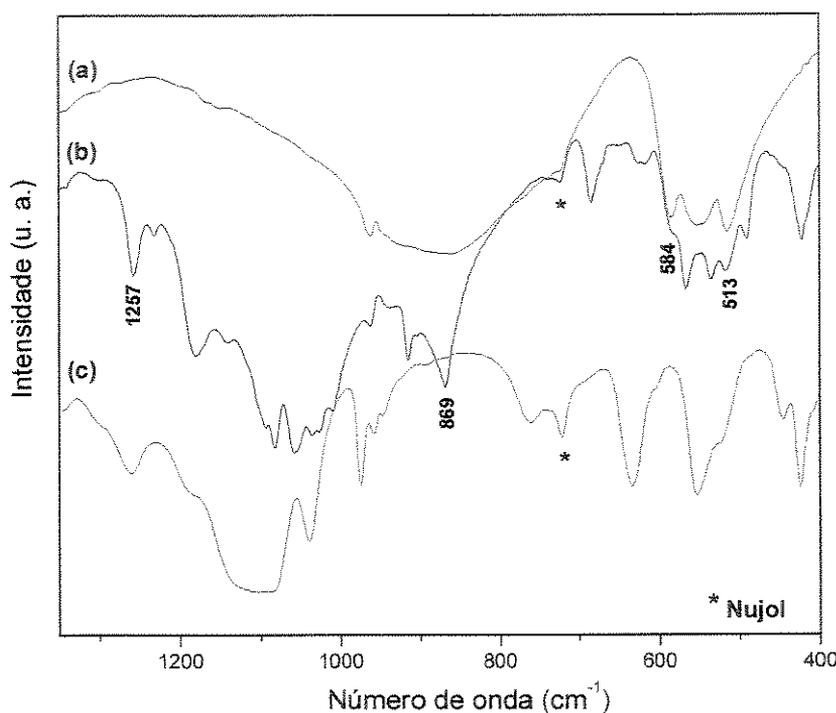


Figura 4.55: Espectros infravermelho ($1350 - 400\text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Nujol para as amostras: (a) GeO_2 ; (b) nanocompósito bidimensional $\alpha\text{-GeP-100/Nylon-6}$; (c) $\alpha\text{-GeP-100}$.

4.7 Intercalação de Polianilina

4.7.1 Intercalação de Polianilina no CeP

Como mencionado no item 1.7, foi avaliada neste trabalho a capacidade da matriz de CeP em promover numa única etapa tanto a intercalação da anilina na sua região interlamelar, quanto a sua polimerização *in situ* mediante um processo redox com os íons Ce (IV). Mantendo-se as amostras de folhas auto-suportadas de CeP em contato com atmosfera saturada com anilina, segundo o procedimento descrito no item 3.2.5, observou-se após algumas horas o início de uma lenta alteração na coloração superficial, que inicialmente amarelada, tornou-se gradativamente verde-escura.

A polianilina na forma do sal esmeraldina apresenta esta coloração, portanto a cor verde do produto final é evidência primeira da presença do polímero na sua forma condutora no sólido, bem como da formação do compósito.

Observou-se, ainda, uma progressiva deterioração das folhas, que se tornaram inicialmente quebradiças, e converteram-se em pó ao término do processo. Na Figura 4.56 abaixo, são apresentadas fotografias do produto CeP-90/4/anilina obtido, e de amostras de folhas auto-suportadas de CeP-90/4, para comparação.

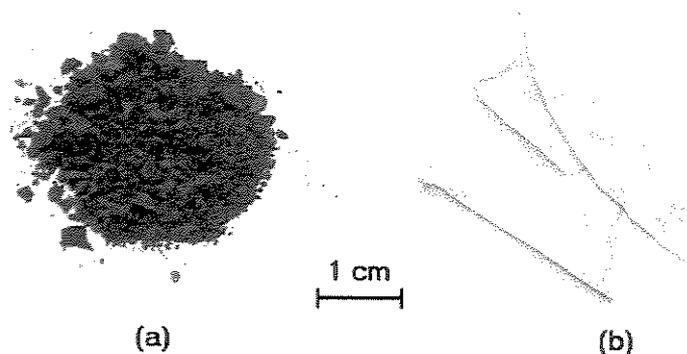


Figura 4.56: Fotografias das amostras: (a) CeP-90/4/anilina; e (b) CeP-90/4.

O difratograma de raios X obtido para o produto CeP-90/4/anilina, mostrado na Figura 4.57, apresenta um padrão de difração completamente diferente do obtido para a matriz pura. Primeiramente, observa-se um deslocamento do pico de difração referente à organização lamelar no sólido para valores de 2θ inferiores, indicando a ocorrência de um processo de intercalação com um aumento da ordem de 4 Å distância interlamelar. Na região acima de 10° em 2θ , os picos indexados no difratograma são característicos do

CePO₄, cujos dados de difratometria de raios X encontrados na literatura foram sumariados na Tabela 4.9.

A partir destas informações podemos concluir que, além de um processo de intercalação, a matriz foi submetida também a um processo redox, no qual íons Ce (IV) foram reduzidos a Ce (III), formando-se o CePO₄, tal como foi observado nos processos envolvendo as matrizes de CeP e o ácido ϵ -aminocapróico, discutidos no item 4.5.1. Uma vez que o CePO₄ não é um sólido bidimensional, podemos concluir ainda que o processo redox não foi total, de maneira que o sólido obtido é constituído de uma mistura de fases entre o CeP intercalado e o CePO₄, apresentando, portanto, natureza multifásica, ou seja CePO₄/CeP/anilina.

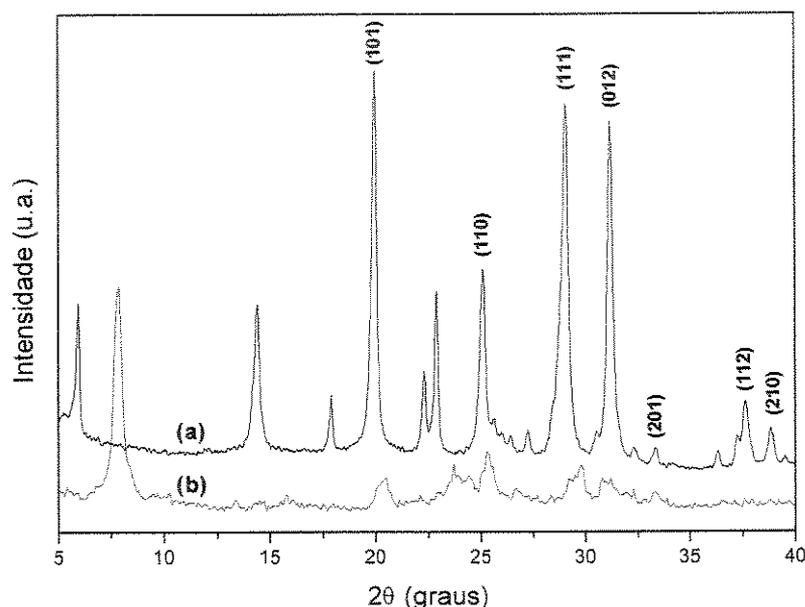


Figura 4.57: Difratoograma de raios X das amostras: (a) CeP-90/4/anilina; (b) CeP-90/4.

Por conseguinte, podemos concluir que a formação da polianilina, que dá coloração esverdeada ao sólido, é resultado de um processo de polimerização envolvendo um processo redox entre o monômero anilina e íons Ce (IV) da matriz. A oxidação de moléculas do monômero consiste na primeira etapa da polimerização, e leva à formação do cátion radical^[149], o qual é um híbrido estabilizado pelas estruturas de ressonância mostradas na Figura 4.58.

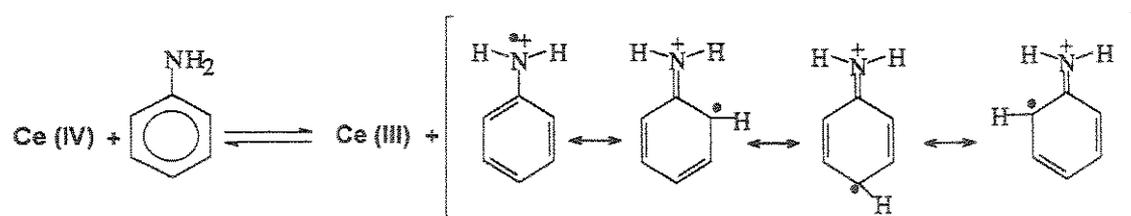


Figura 4.58: Formação do cátion radical em processo redox entre íons Ce (IV) e a anilina.

De acordo com mecanismo de polimerização da anilina proposto por Geniès e col.^[149], a formação e o crescimento das cadeias do polímero se dá, inicialmente, através da reação entre dois cátions radicais, com a eliminação de dois prótons. O acoplamento *para* (1-4) de dois cátions está esquematizado na Figura 4.59.

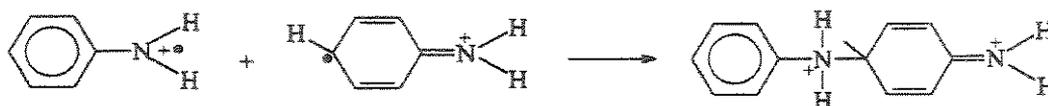


Figura 4.59: Acoplamento *para* (1-4) de dois cátions radicais originando o dímero.

Uma vez que o potencial necessário de oxidação do dímero é inferior ao referente ao monômero, e assim por diante, o crescimento da cadeia é favorecido no processo redox. A oxidação do dímero, com eliminação de dois prótons e dois elétrons, origina um dicátion radical (Figura 4.60), que promove a continuidade do processo acoplado-se a um novo cátion radical^[149].

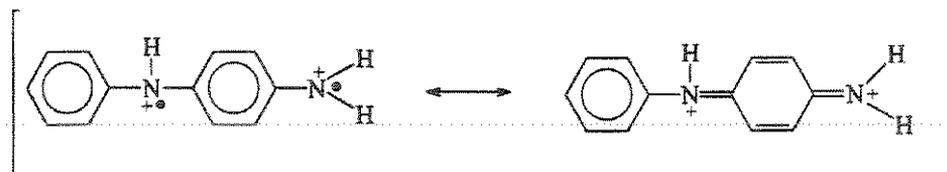
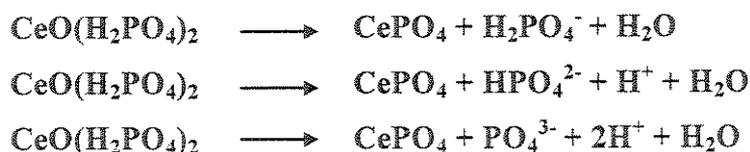


Figura 4.60: Dicátion radical produto da oxidação do dímero.

Na formação do CePO_4 , para cada íon Ce (IV) reduzido a Ce (III) é liberado um grupo fosfato, podendo este apresentar-se sob a forma de H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , ou PO_4^{3-} , de acordo com as equações a seguir^[49]:



A formação da polianilina na forma oxidada, sal esmeraldina, exige a presença de contra-ânions no meio reacional para que ocorra a neutralização das cargas positivas apresentadas pelos pólaron e bipólaron presentes ao longo da cadeia polimérica. Assim, a liberação de ânions fosfato na redução dos íons Ce (IV) forneceria, ainda, os contra-ânions necessários para a estabilização das cargas positivas do polímero.

Apesar da coloração esverdeada do produto CeP-90/4/anilina demonstrar a presença da polianilina no sólido, e da técnica de difratometria de raios X indicar a ocorrência de um processo de intercalação, os espectros infravermelho obtidos indicam que não foi formado um nanocompósito bidimensional no qual a polianilina encontra-se intercalada nas regiões interlamelares do CeP.

Na Figura 4.61 encontra-se o espectro obtido para a amostra CeP-90/4/anilina na região de 4000 a 1800 cm^{-1} , e também o referente à anilina pura, para comparação. São observadas bandas que caracterizam tanto a presença de anilina neutra, quanto do cátion anilínio no sólido.

As bandas em aproximadamente 3040 e 3223 cm^{-1} presentes em ambos os espectros são atribuídas a modos de estiramento (N-H), e ao *overtone* do modo de deformação angular (H-N-H) da anilina neutra, respectivamente. Por outro lado, a presença do cátion anilínio é evidenciada pelas bandas largas em 2812 e 2567 cm^{-1} . A primeira delas é atribuída a uma sobreposição dos modos de estiramento (N-H) simétricos e assimétricos do cátion anilínio, e a última, a uma combinação de modos fundamentais de deformação angular dos grupos NH_3^{+} ^[144,145].

Na região entre 1800 e 1600 cm^{-1} , também são encontradas bandas características do cátion anilínio e da anilina neutra. Os espectros obtidos, nesta região para a anilina líquida e para a amostra CeP-90/4/anilina, estão presentes na Figura 4.62. Ambos apresentam as bandas referentes aos modos de estiramento do anel fenílico em aproximadamente 1607, 1589, 1499 e 1467 cm^{-1} , além da banda em cerca de 1551 cm^{-1} , atribuída a um modo de combinação^[143]. Estes espectros diferem, todavia, pela presença

das bandas relativamente intensas em 1566 cm^{-1} e 1634 cm^{-1} no espectro da amostra CeP-90/4/anilina.

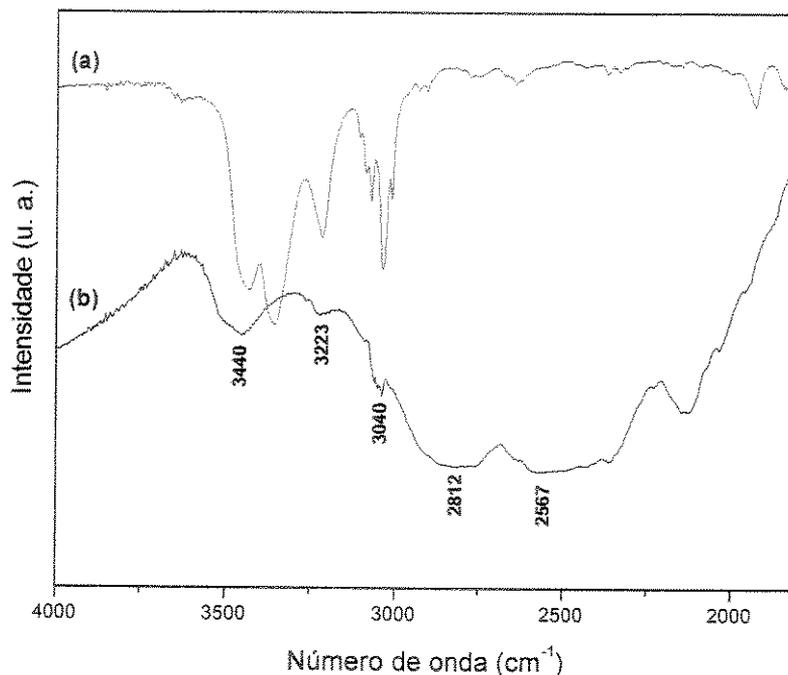


Figura 4.61: Espectros infravermelhos ($4000 - 1800\text{ cm}^{-1}$) das amostras: (a) CeP-90/4/anilina em dispersão com Fluorolube; (b) anilina líquida.

A anilina neutra apresenta um único modo de deformação angular para seu grupo NH_2 , de maneira análoga às monoaminas alifáticas, discutidas no item 4.3. Porém, sua protonação leva à formação de dois novos modos vibracionais, de maneira que o cátion anilínio apresenta os modos de deformação (H-N-H) simétrica e assimétrica. A banda presente em 1620 cm^{-1} no espectro da amostra CeP-90/4/anilina pode ser atribuída ao modo de deformação angular do grupo NH_2 da anilina neutra, uma vez que manifesta-se na mesma região no espectro da anilina pura. A banda em 1634 cm^{-1} , não é conclusiva a respeito da presença do cátion anilínio no sólido, uma vez que ocorre na mesma região espectral na qual manifesta-se o modo de deformação angular das moléculas de água da matriz. Contudo, a partir do surgimento da banda em 1566 cm^{-1} , fica mais uma vez evidenciada a presença do cátion anilínio na amostra CeP-90/4/anilina, sendo tal banda atribuída ao seu modo de deformação angular (H-N-H) simétrica.

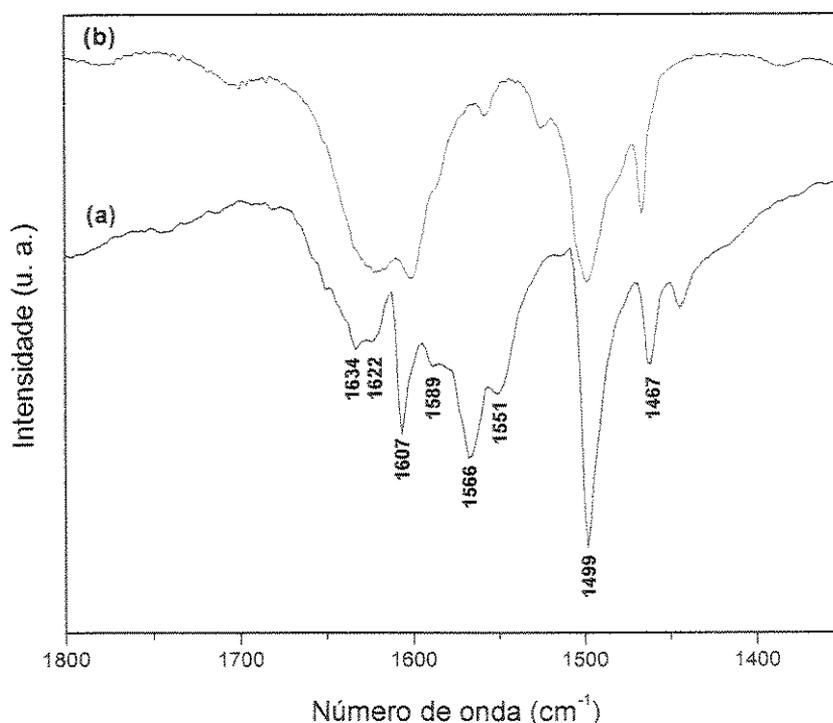


Figura 4.62: Espectro infravermelho ($1800 - 1350 \text{ cm}^{-1}$) das amostras: (a) CeP-90/4/anilina em dispersão com Fluorolube; (b) anilina líquida.

A partir dos resultados descritos até o momento, podemos concluir que o aumento na distância interlamelar da fase CeP contida no sólido CeP-90/4/anilina, caracterizada pela difratometria de raios X, deve-se à intercalação de monômeros anilina. A caracterização da presença de cátions anilínio no material implica a ocorrência de uma reação ácido-base, com transferência de próton entre os sítios ácidos interlamelares do CeP e a anilina intercalada. Por outro lado, as bandas referentes à anilina neutra podem estar associadas tanto à presença de moléculas da anilina neutra intercaladas ou à formação de oligômeros da polianilina.

O espectro infravermelho da amostra CeP-90/4/anilina na região de 1350 a 400 cm^{-1} (Figura 4.63), também mostra evidências da presença do cátion anilínio intercalado, bem como da formação de oligômeros de cadeia curta. Bandas referentes à polianilina não são observadas, pois podem estar sendo sobrepostas por bandas associadas aos cátions anilínio e aos modos vibracionais dos grupos fosfato da matriz, que são esperadas nas mesmas regiões do espectro.

As bandas intensas em 741 e 690 cm^{-1} são atribuídas aos modos de deformação fora do plano (*wagging*) de cinco hidrogênios fenílicos adjacentes^[98,148]. Logo, tais bandas

podem ser atribuídas a modos do cátion anilínio ou a anéis fenílicos terminais de oligômeros.

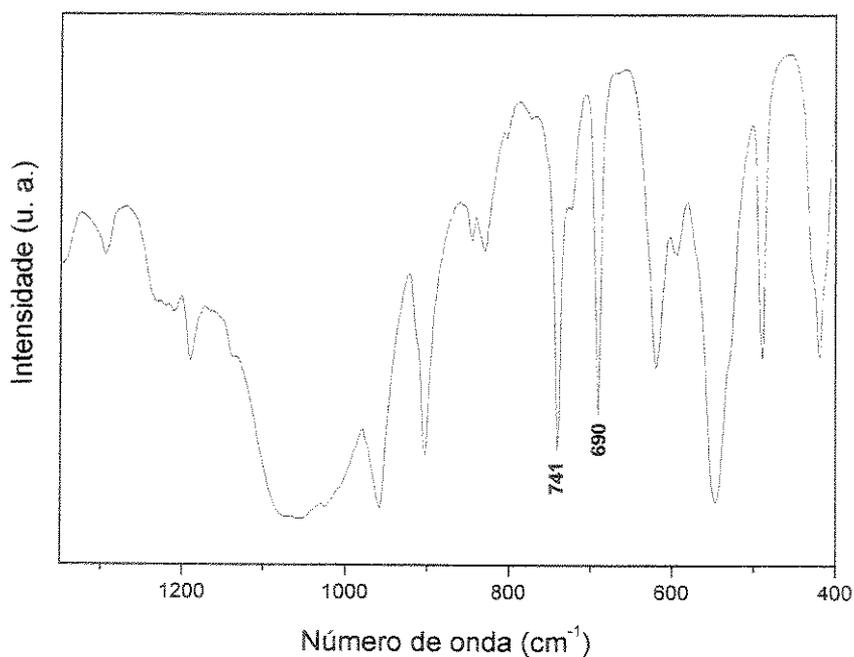


Figura 4.63: Espectro infravermelho ($1350 - 400 \text{ cm}^{-1}$) da amostra CeP-90/4/anilina em dispersão com Nujol.

Foram realizadas algumas tentativas no intuito de se promover a polimerização da anilina intercalada na fase de CeP. Dentre estas podemos citar: utilização de agentes oxidantes externos em meio aquoso, tais como soluções de Fe (III) e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o aquecimento de amostras do sólido CeP-90/4/anilina visando um processo redox com o oxigênio atmosférico. Tais procedimentos redundaram na perda da estrutura lamelar.

4.7.2 Intercalação de Polianilina no α -GeP

Como mencionado anteriormente (item 1.6), a matriz α -GeP não possui potencial redox suficiente para polimerizar a anilina. Desta maneira, a preparação do nanocompósito envolveu uma primeira etapa de intercalação do monômero, e posteriormente utilizou-se um agente externo para a sua polimerização oxidativa.

4.7.2.1 Intercalação da Anilina

A anilina é uma base de Lewis com $pK_a = 4,63$ (25 °C – água)¹²⁶ e, portanto, sua susceptibilidade à protonação possibilita a sua intercalação na região interlamelar de trocadores catiônicos, como o α -GeP.

O difratograma de raios X do pó obtido após a reação entre α -GeP e anilina, apresentado na Figura 4.64 revelou um deslocamento do pico de difração correspondente à organização lamelar no sólido. A nova distância interlamelar, 14,8 Å, supera em 7 Å a referente à matriz não-intercalada. Por outro lado, a expansão interlamelar provocada pela intercalação da anilina nos hospedeiros α -ZrP e α -TiP, reportadas por Liu e Kanatzidis^[101], são respectivamente: 11,4 e 11,3 Å. Tais variações foram atribuídas à intercalação de uma bicamada não-interpenetrada da anilina, com suas unidades assumindo certa inclinação com relação ao plano lamelar.

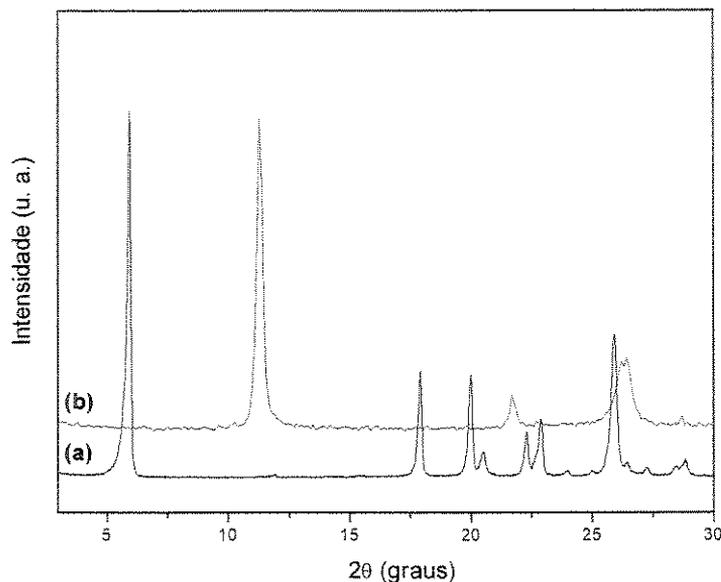


Figura 4.64: Difratogramas de raios X das amostras: (a) α -GeP-100/anilina; (b) α -GeP-100.

Tendo em vista que o valor obtido para a variação interlamelar provocada na matriz α -GeP pela intercalação da anilina é bastante inferior ao observado para seus isomorfos, e somando-se a este fato a estequiometria deste composto de intercalação, provida pela análise química (C, H, N) ($\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1,75\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$), é possível concluir que, assim como foi observado na intercalação de n-butilamina, ocorreu a incorporação de uma bicamada de

moléculas de anilina, como no α -ZrP e α -TiP, porém neste caso, apresentando um certo grau de interpenetração.

O espectro infravermelho obtido para este composto de intercalação na região entre 4000 e 1800 cm^{-1} (Figura 4.65-a) não apresenta as bandas de estiramento (N-H) da anilina neutra, presentes no seu espectro (Figura 4.65-b) em 3430 e 3354 cm^{-1} [143]. Por outro lado, são observadas bandas largas, características do cátion anilínio, centradas em aproximadamente 2837 e 2538 cm^{-1} . A primeira é atribuída à sobreposição dos seus modos de estiramento (N-H) simétricos e assimétricos e a segunda à combinação de modos fundamentais de deformação angular dos grupos NH_3^+ [144,145]. Tais bandas caracterizam, portanto, a natureza protonada da anilina intercalada, bem como a ocorrência da reação ácido-base entre hospedeiro e convidado. Nota-se ainda neste espectro a presença de bandas referentes aos modos de estiramento (C-H) da espécie intercalada[143].

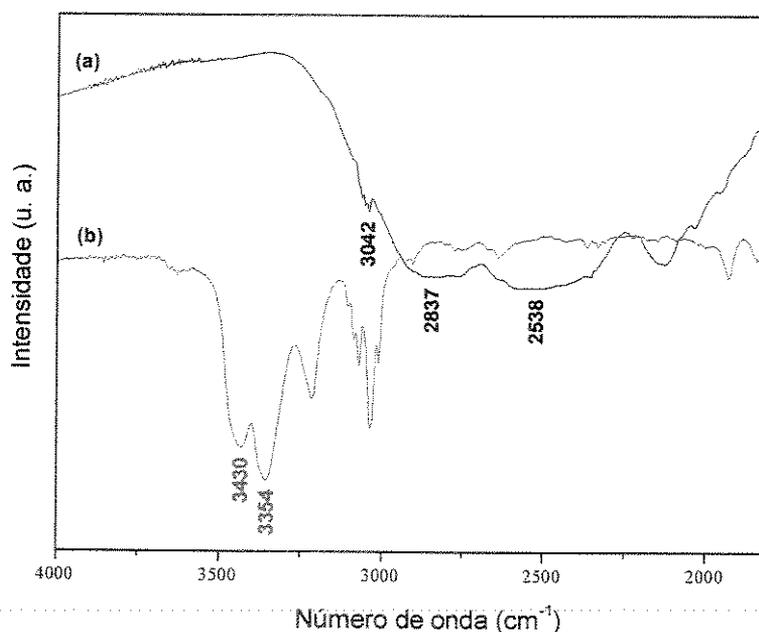


Figura 4.65: Espectros infravermelhos (4000 – 1800 cm^{-1}) das amostras: (a) α -GeP-100/anilina em dispersão com Fluorolube; (b) anilina líquida.

Na região entre 1800 e 1600 cm^{-1} (Figura 4.66), além das bandas referentes aos modos de estiramento do anel fenílico em aproximadamente 1600, 1588, 1498 e 1464 cm^{-1} , e da banda em aproximadamente 1558 cm^{-1} , atribuída a um modo de combinação[143], também são observadas bandas características do cátion anilínio intercalado.

É possível observar que o espectro obtido para o composto de intercalação difere do referente à anilina pura pela presença de uma banda relativamente intensa em 1568 cm^{-1} .

Como discutido no item anterior, a formação do cátion anilínio é acompanhada pelo surgimento das bandas de deformação angular (H-N-H) simétrica e assimétrica do grupo NH_3^+ . As bandas presentes entre 1620 e 1650 cm^{-1} , no espectro do composto de intercalação, não permite concluir sobre a sua protonação, uma vez que além do modo de deformação assimétrica do cátion anilínio, podem ser observadas também nesta região, as bandas referentes aos modo de deformação angular do grupo NH_2 da anilina neutra, e da água. Entretanto, é bastante evidente o surgimento de uma nova banda em 1568 cm^{-1} , região esta na qual é esperada a banda associada ao modo de deformação simétrica do grupo NH_3^+ . Assim, fica mais uma vez caracterizada a presença do cátion anilínio intercalado, bem como a ocorrência de uma reação ácido-base entre o hospedeiro e o convidado.

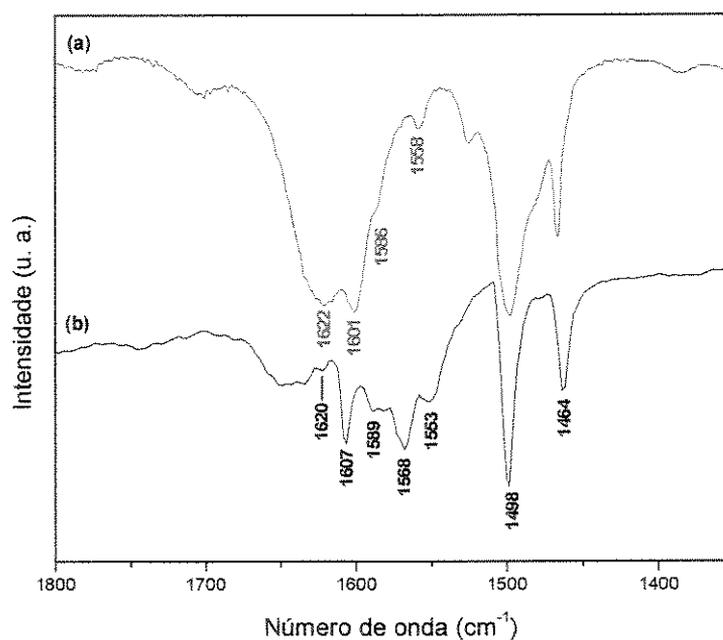


Figura 4.66: Espectros infravermelhos ($1800 - 1350\text{ cm}^{-1}$) das amostras: (a) anilina líquida; (b) $\alpha\text{-GeP-100}$ /anilina em dispersão com Fluorolube.

4.7.2.2 Polimerização da Anilina

Uma vez que o hospedeiro não possui potencial redox adequado para executar, por si só, a polimerização da anilina, fez-se necessário a utilização de agente oxidante externo. Visando-se contornar problemas relacionados à instabilidade do α -GeP em meio aquoso, a polimerização da anilina intercalada foi realizada de maneira análoga à utilizada por Liu e Kanatzidis^[101] na preparação dos híbridos α -ZrP/polianilina e α -TiP/polianilina. Neste procedimento, a formação do cátion radical (Figura 4.58), produto da oxidação do monômero anilina e precursor para a formação das cadeias de polianilina, foi promovida por meio de um processo redox com o oxigênio atmosférico. Observou-se uma gradual alteração na coloração do sólido após o início do tratamento térmico, que inicialmente branco, assumiu diferentes tons de verde, do mais claro ao mais escuro, tornando-se praticamente negro após completar 3 semanas.

A coloração esverdeada indica a formação do sal esmeraldina, a única forma condutora da polianilina, e o escurecimento da amostra durante o tratamento térmico está relacionado com o lento aumento na concentração do polímero no sólido.

O difratograma de raios X obtido para esta amostra revelou grandes alterações no padrão de difração com relação ao observado para o composto de intercalação α -GeP-100/anilina. É possível reconhecer, no mínimo, quatro fases distintas no sólido obtido a partir do seu difratograma (Figura 4.67).

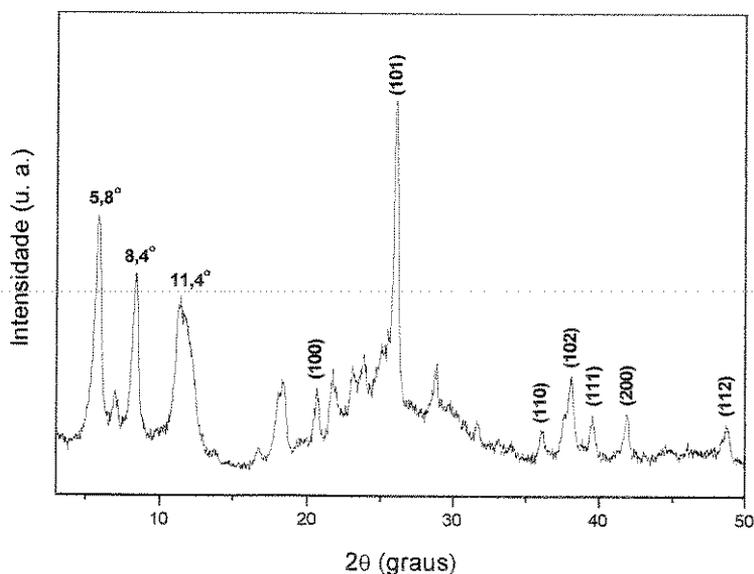


Figura 4.67: Difratograma de raios X obtido para a amostra α -GeP-100/anilina após tratamento térmico de 3 semanas a 130 °C. Picos de difração indexados referem-se ao GeO_2 .

A baixos valores de 2θ , observamos a presença de três picos de difração intensos, todos eles referentes à organização lamelar no sólido, todavia, cada um deles representa uma família de planos diferentes, pertencentes a fases lamelares individuais. Primeiramente, o surgimento do pico em aproximadamente $11,4^\circ$ em 2θ , atribuído à família de planos (001) do α -GeP não intercalado, com distância interlamelar de $7,8 \text{ \AA}$, indica que o tratamento térmico pode ter causado a remoção de parte da anilina intercalada no α -GeP, ou simplesmente a sua difusão pelo sólido, originando regiões não-intercaladas.

O pico localizado em $8,4^\circ$ em 2θ , não é atribuído ao hospedeiro não-intercalado, e muito menos ao composto de intercalação α -GeP-100/anilina, cujo pico de difração principal é encontrado em $5,9^\circ$ em 2θ . Chao e Col.^[34], obtiveram um nanocompósito bidimensional com o α -ZrP contendo uma única cadeia de polianilina intercalada, sob a forma do sal esmeraldina. A variação na distância interlamelar observada para este material com relação à matriz original não-intercalada foi de $2,8 \text{ \AA}$, mesmo valor obtido para a variação entre as distâncias interlamelares associadas aos picos de difração em $8,4^\circ$ ($10,6 \text{ \AA}$) e $11,4^\circ$ em 2θ ($7,8 \text{ \AA}$) no difratograma da Figura 4.67. Portanto, sugerimos, similarmente, que a fase com distância interlamelar de $10,6 \text{ \AA}$ é constituída pelo hospedeiro α -GeP intercalado com uma cadeia de polianilina, como ilustrado na Figura 4.68.

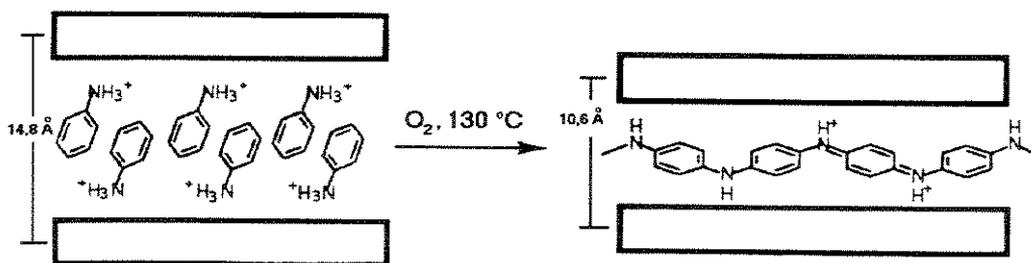


Figura 4.68: Ilustração da polimerização intercalativa *in situ* da anilina.

Por sua vez, o pico de difração em $5,8^\circ$ em 2θ , corresponde a uma família de planos com distância interlamelar de $15,2 \text{ \AA}$, que muito se aproxima à distância apresentada pela amostra α -GeP-100/anilina. Tal pico poderia ser associado à presença de cátions anilínio intercalados remanescentes ao processo de polimerização mediante tratamento térmico por 3 semanas. Visando-se verificar esta hipótese, procedemos novos tratamentos térmicos por períodos de 1 e 2 semanas com o material previamente tratado. Porém, uma vez que os

novos difratogramas de raios X obtidos não apresentaram variação na intensidade relativa entre os picos situados em $5,8^\circ$ e $8,4^\circ$ em 2θ , consideramos tal hipótese inválida. Sugerimos, assim, que este pico pode estar associado à presença de duas cadeias de polianilina intercaladas entre as lamelas do α -GeP. Tal situação também foi observada por Liu e Kanatzidis^[101], que obtiveram o α -ZrP intercalado com duas cadeias de polianilina com tratamento térmico do composto de intercalação a 130°C .

A quarta fase identificada no sólido obtido após o tratamento térmico é o GeO_2 . Os picos de difração indexados no difratograma da Figura 4.67 estão relacionados a planos atômicos característicos deste óxido, e portanto, caracterizam sua formação durante o processo. Uma vez que a sua formação envolve eliminação de ânions fosfato, tais grupos poderiam estar contribuindo para a estabilização da eventual polianilina presente sob a forma do sal esmeraldina, que dá a coloração esverdeada ao sólido, atuando como contra-ânion frente as cargas positivas presentes ao longo das cadeias do polímero na sua forma oxidada. Tal balanceamento de cargas poderia estar sendo realizado também pelos sítios ativos interlamelares.

A formação da polianilina na forma oxidada foi evidenciada através da espectroscopia infravermelho. Na Figura 4.69 estão apresentados, para comparação, os espectros das amostras α -GeP-100/anilina, na região de 4000 a 1800 cm^{-1} , antes e após a execução do tratamento térmico. Pode-se notar que este processo desencadeou grandes alterações no espectro. Primeiramente, é possível observar que as bandas características do cátion anilínio presentes em 2837 , 2538 cm^{-1} não são mais observadas, indicando mais uma vez que o pico de difração presente em $5,8^\circ$ em 2θ no difratograma de raios X da Figura 4.66, realmente não está associado à permanência de cátions anilínio intercalados após o processo de polimerização.

Nesta mesma região ($4000 - 1800\text{ cm}^{-1}$) surge um novo padrão de absorção, muito semelhante ao encontrado por Wang e col.^[150] para o produto da dopagem e oxidação da leucoesmeraldina com HCl na presença de oxigênio. Os autores atribuíram uma banda em aproximadamente 3240 cm^{-1} a modos de grupos $(=\text{NH}-)^+$, e a banda na região entre 2900 e 2400 cm^{-1} , a grupos amina protonados $(-\text{NH}_2-)^+$ presentes nas formas salinas da polianilina. Tais resultados indicaram a obtenção de um polímero na forma de sal parcialmente oxidado, portanto na forma condutora. O espectro da Figura 4.69-a apresenta

bandas em 3230 cm^{-1} , bem como na região compreendida entre 2900 e 2400 cm^{-1} . Portanto, dada a similaridade com o espectro descrito por Wang e col., podemos sugerir que a polianilina intercalada no α -GeP encontra-se sob a forma de sal parcialmente oxidado, tal como o sal esmeraldina.

Também é observada neste espectro, uma intensa inclinação na linha base na região entre 4000 e 1800 cm^{-1} . A polianilina apresenta uma forte transição eletrônica que se inicia em aproximadamente 1800 cm^{-1} e se estende até a região do visível, e geralmente enfraquece ou mascara absorções nesta região^[101,150]. Portanto, tal inclinação é mais um indicativo da presença de polianilina no sólido.

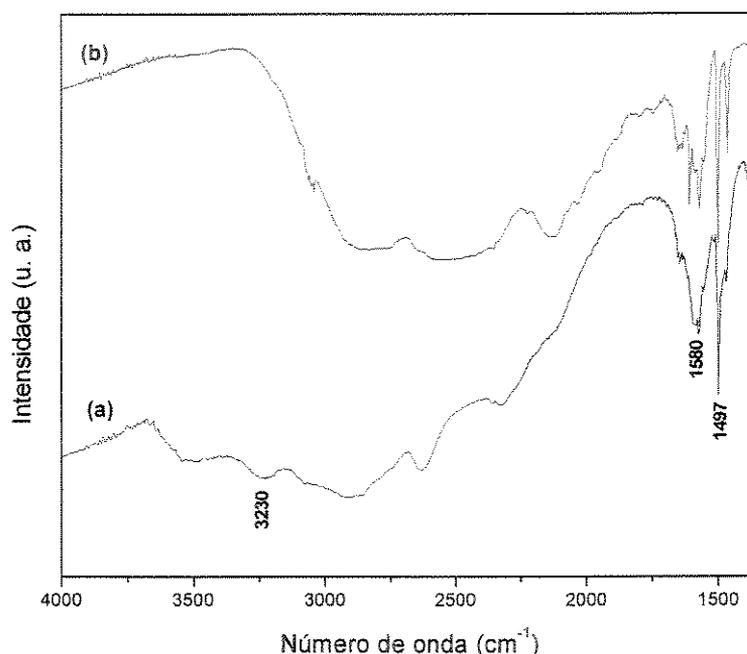


Figura 4.69: Espectros infravermelho ($4000 - 1350\text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Fluorolube das amostras: (a) α -GeP-100/polianilina; (b) α -GeP-100/anilina.

Na região onde eram encontradas, no espectro da amostra α -GeP-100/anilina as bandas associadas aos modos de deformação angular do cátion anilínio, observamos após o tratamento térmico a formação de uma nova banda em 1580 cm^{-1} . A polianilina na forma completamente reduzida (leucoesmeraldina) apresenta nesta região uma banda intensa em aproximadamente 1500 cm^{-1} , e uma de intensidade bastante reduzida próximo a 1600 cm^{-1} , associadas a modos de respiração do anel aromático. A desprotonação leva ao surgimento de unidades quinoisdais $[-N=(C_6H_4)=N-]$, traduzidas no espectro pela intensificação da

banda em 1600 cm^{-1} , atribuída a modos de respiração do anel quinônico^[98]. Desta maneira, a banda em 1580 cm^{-1} caracteriza a natureza parcialmente oxidada do polímero intercalado, sendo atribuído às unidades quinoidais.

A partir da razão entre as intensidades das bandas referentes as unidades quinoidais e benzênicas, é possível diagnosticar o grau de oxidação do polímero^[98]. Uma vez que a banda em 1497 cm^{-1} , associada aos anéis aromáticos apresenta intensidade pouco superior à encontrada em 1580 cm^{-1} , podemos concluir por uma predominância de unidades aromáticas no polímero intercalado, indicando, em princípio, um grau de oxidação ligeiramente inferior ao que se assume teoricamente como sendo o sal esmeraldina.

Na região entre 1350 e 400 cm^{-1} também são encontradas bandas que caracterizam a presença de espécies carregadas no polímero, e portanto sua forma de sal. Na Figura 4.70 estão apresentados, para comparação, os espectros das amostras α -GeP-100/anilina antes e após a execução do tratamento térmico.

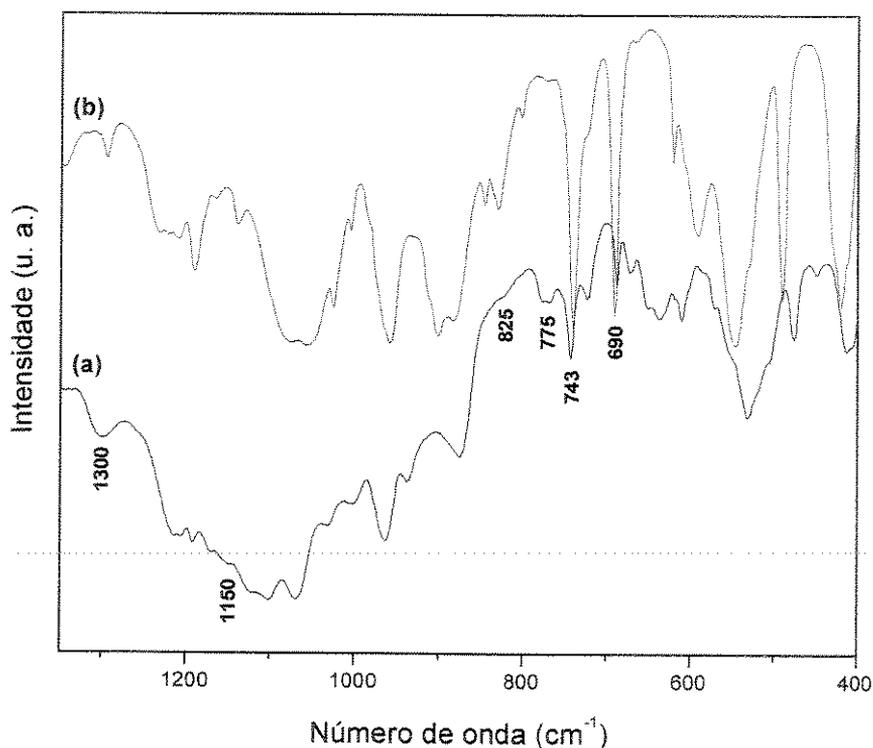


Figura 4.70: Espectros infravermelho ($1350 - 400\text{ cm}^{-1}$) obtidos em dispersão com Nujol das amostras: (a) α -GeP-100/polianilina; (b) α -GeP-100/anilina.

A presença de regiões oxidadas no polímero é acompanhada pelo surgimento de uma banda larga em aproximadamente 1150 cm^{-1} , característica de modos vibracionais de defeitos carregados, pôlarons e bipôlarons^[98,148]. Apesar de prejudicada pela presença de modos vibracionais dos grupos fosfato do hospedeiro, a percepção desta banda ainda é possível, pela formação de um ombro proeminente. A banda em 1300 cm^{-1} também é característica do polímero, sendo atribuída a modos de estiramento (C-N) fenil-nitrogênio^[98]. O ombro formado na região de 825 cm^{-1} , é atribuído a modos de deformação angular (C-H) fora do plano de dois átomos de hidrogênio fenílicos adjacentes, indicando que a polimerização ocorreu predominantemente por acoplamentos *para* (Figura 4.59), originando cadeias lineares no interior da região interlamelar. O surgimento da banda em 775 cm^{-1} , por sua vez, evidencia a presença do grupo quinona-diimina no polímero^[151], mais uma vez indicando tratar-se do polímero sob a forma de parcialmente oxidada.

Nota-se ainda no espectro obtido após o tratamento térmico, que as bandas atribuídas a modos de deformação angular fora do plano para cinco átomos de hidrogênio fenílicos adjacentes são ainda observadas no espectro após a polimerização, em 745 e 690 cm^{-1} . Como evidenciado anteriormente, a amostra não contém mais cátions anilínio intercalados, assim, tal banda implica considerável quantidade de anéis fenílicos terminais no sólido, indicando a presença de oligômeros^[98].

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Fosfato Ácido de Cério (IV)

Os resultados obtidos permitiram concluir que as amostras preparadas apresentaram fórmula mínima $CeO(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$, sendo esta independente de variações na temperatura e no tempo de reação empregados. No entanto, tais parâmetros exerceram influência direta sobre a ordem à média e à longa distância, como também, sobre a morfologia das amostras, de maneira que amostras com maiores cristalinidades e fibras mais espessas foram obtidas com a implementação de tempos de reação mais prolongados e temperaturas mais elevadas.

Por outro lado, a ordem à curta distância não foi alterada nas diferentes amostras, bem como a natureza dos grupos fosfato presentes, caracterizados como dihidrogenofosfatos. Adicionalmente, foi possível sugerir que o mecanismo de cristalização do CeP é baseado na dissolução e reprecipitação contínua das partículas no meio reacional, processo este conhecido como *ripening de Ostwald*.

Os procedimentos de intercalação de etilamina demonstraram a susceptibilidade do material à incorporação de bases fortes de Lewis. Ficou evidenciado que a formação de fortes ligações de natureza Coulômbica entre hospedeiro e convidado, criam condições energéticas favoráveis não só ao espaçamento da região interlamelar, mas também à estabilização termodinâmica do composto de intercalação, lembrando que a formação deste sistema envolve considerável perda de entropia com a disposição das moléculas de amina, originalmente no estado gasoso, num arranjo ordenado no interior do espaço interlamelar.

Na intercalação da ϵ -caprolactama, observou-se claramente que as interações entre a base fraca de Lewis e o hospedeiro criaram condições favoráveis somente à intercalação no hospedeiro de menor cristalinidade, demonstrando a dependência do processo com relação a este parâmetro.

Não foi possível a intercalação do ácido ϵ -aminocapróico nas matrizes de CeP, uma vez que o contato entre ambos desencadeou um processo redox no qual os átomos de Ce

(IV) foram reduzidos ao Ce (III), sendo a oxidação do aminoácido experimentalmente confirmada pela liberação de CO₂ no processo.

Quanto as suas potencialidades na preparação de nanocompósitos organo-inorgânicos, a instabilidade do CeP frente a tratamentos térmicos impossibilitou a obtenção de um híbrido CeP/Nylon-6. Com relação à polianilina, obteve-se um compósito no qual a anilina foi polimerizada na superfície do material mediante um processo redox com os íons Ce (IV) da matriz. Entretanto, a polimerização não estendeu-se aos monômeros intercalados nas suas regiões interlamelares, impossibilitando a obtenção do nanocompósito bidimensional.

5.2 α -hidrogenofosfato de Germânio

Comparando-se os dados obtidos com os fornecidos pela literatura, foi possível concluir que o material sintetizado corresponde ao α -hidrogenofosfato de germânio, com fórmula mínima Ge(HPO₄)₂.H₂O. Ao contrário do CeP, este material não assumiu a forma de folhas auto-suportadas, mas de um pó branco policristalino.

A implementação de tempos de reação mais prolongados culminou na obtenção de materiais apresentando maior ordenamento tanto à curta como à média e à longa distância. Além disso, foi observado que o mecanismo de síntese envolve uma lenta conversão do precursor GeO₂ ao α -GeP, uma vez que a presença do óxido, na sua forma cristalina, ainda é detectável no meio reacional mesmo após 25 horas de síntese. Tal comportamento, aliado à evolução na morfologia das amostras, caracterizada pelo crescimento e maior ordenamento dos cristalitos mediante aumentos no tempo de reação, caracteriza o mecanismo de cristalização do α -GeP como sendo baseado no *ripening de Ostwald*, porém, neste caso a velocidade de cristalização do produto é retardada pelo lento consumo do precursor no meio reacional.

A intercalação de n-butilamina caracterizou a elevada acidez dos sítios ácidos de Brønsted presentes no interior das regiões interlamelares do α -GeP, uma vez que o produto formado demonstrou elevada organização tanto à curta, quanto à média e à longa distância. Tal experimento trouxe informações ainda que permitiram diferenciar o α -GeP de outros fosfatos α -lamelares com relação ao arranjo da amina intercalada. Observou-se que tal

arranjo ocorre no α -GeP sob a forma de uma bicamada interpenetrada, enquanto para os demais, não é observada a interpenetração. Esta característica pode ser resultante da presença de maiores distâncias entre os sítios ácidos na estrutura do α -GeP, cuja estrutura ainda não foi determinada.

A intercalação de ϵ -caprolactama mostrou-se inviável evidenciando a dependência do processo quanto à basicidade do convidado. No que se refere ao ácido ϵ -aminocaprílico, a instabilidade do α -GeP frente ao meio aquoso e às condições de refluxo, bem como a insolubilidade deste amino-ácido em solventes orgânicos, fizeram com que fossem desenvolvidos métodos de intercalação baseados no aquecimento de misturas-físicas pré-trituradas e na utilização de uma solução formada por ácido fórmico e etanol como solvente. O primeiro procedimento trouxe informações quanto à natureza da matriz, caracterizando-a como um material lamelar contendo lamelas flexíveis, e quanto ao mecanismo de intercalação, baseado na progressiva difusão da espécie convidada no interior do espaço interlamelar. Observou-se ainda que o processo difusivo é acelerado por aumentos na quantidade da espécie convidada na mistura-física e da temperatura. Quanto ao último procedimento, observou-se que a utilização de um ácido com baixa constante de ionização, além de permitir a dissolução do aminoácido no meio reacional, não impediu a ocorrência da intercalação.

Foram obtidos com sucesso híbridos envolvendo o α -GeP e os polímeros Nylon-6 e polianilina. O Nylon-6 não pode ser sintetizado mediante um processo de polimerização intercalativa *in situ*, uma vez que tratamentos térmicos dos compostos de intercalação envolvendo o monômero não levaram à formação do polímero. Todavia, este objetivo foi alcançado por meio de uma reação *one pot*, onde o monômero foi intercalado e polimerizado numa única etapa. Após a eliminação do polímero sobre as superfícies do α -GeP, obteve-se um nanocompósito bidimensional apresentando camadas alternadas do fosfato lamelar e do polímero Nylon-6. Com relação ao híbrido α -GeP/polianilina, a incapacidade da matriz em oxidar o monômero intercalado, tornou necessária a utilização de agentes oxidantes externos. A implementação de tratamento térmico do composto de intercalação sob atmosfera ambiente proporcionou um processo redox entre a anilina intercalada e o oxigênio atmosférico, demonstrando a difusão do oxigênio no interior das

regiões interlamelares do hospedeiro, e a ocorrência de um processo de polimerização topotática oxidativa dos monômeros ocluídos nas galerias do hospedeiro.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

Podemos propor as seguintes etapas para a continuidade do trabalho:

- i) Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos organo-inorgânicos bidimensionais obtidos a partir do α -GeP e dos polímeros Nylon-6 e polianilina.
- ii) Extração e caracterização dos polímeros nos nanocompósitos bidimensionais supracitados, e também da polianilina formada sobre a superfície da matriz de CeP.
- iii) Medidas de condutividade para os híbridos envolvendo a polianilina, com ambos os fosfatos e para a polianilina extraída.
- iv) Avaliar o efeito de intercalação sobre os deslocamentos químicos isotrópicos, relacionados aos grupos hidrogenofosfato em sítios cristalográficos distintos, nos espectros de RMN ^{31}P -MAS dos compostos de intercalação envolvendo o α -GeP.

- 18- G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Domassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 113.
- 19- P. Galli, A. La Ginestra, M. L. Berardelli, M. A. Massucci, P. Patrono, *Therm. Acta*, 1985, **92**, 615.
- 20- A. Clearfield, T. N. Frianeza, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 1925.
- 21- A. La Ginestra, P. Patrono, A. Frezza, C. Mancini, M. A. Massucci, S. Vecchio, *J. Thermal Anal.*, 1993, **40**, 1223.
- 22- G. Alberti, M. A. Massucci, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 1719.
- 23- G. Alberti, U. Constantino, M. Pelliccioni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 1327.
- 24- U. Costantino, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1979, 402.
- 25- S. Yamanaka, Y. Horibe, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, **38**, 323.
- 26- A. Clearfield, R. M. Tindwa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**, 871.
- 27- M. H. Herzog-Cance, D. J. Jones, R. El-Mejjad, J. Rozière, J. Tomkinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 2275.
- 28- J. E. Pillon, M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 777.
- 29- J. Rozière, D. J. Jones, T. Cassagneau, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 1081.
- 30- T. Cassagneau, D. J. Jones, J. Rozière, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 8678.
- 31- P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopes, A. A. G. Tomlinson, *J. Solid State Chem.*, 1991, **94**, 368.
- 32- A. Clearfield, B. D. Roberts, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3237.
- 33- Y. Ding, D. J. Jones, P. Maireles-Torres, J. Rozière, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 562.
- 34- K. J. Chao, T. C. Chang, S. Y. Ho, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 427.
- 35- C. Guang, T. E. Mallouk, *J. Solid State Chem.*, 1991, **94**, 59.
- 36- A. B. Gonçalves, A. S. Mangrich, A. J. G. Zarbin, *Synth. Metals*, 2000, **114**, 119.
- 37- D. J. Maia, O. L. Alves, M. -A. de Paoli, *Synth. Metals*, 1997, **90**, 37.
- 38- A. J. G. Zarbin, D. J. Maia, M. -A. de Paoli, O. L. Alves, *Synth. Metals*, 1999, **102**, 1277.
- 39- D. Vissers, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1959.
- 40- W. A. Alley, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1963.
- 41- G. G. Rocco, J. R. Weiner, J. P. Cali, *Phys. Sci. Res.*, 1964, **12**, 73.
- 42- K. H. König, E. Meyn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, **29**, 1153.

- 43- R. G. Herman, A. Clearfield, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, **37**, 1697, 1975.
- 44- M. Tsubako, M. Danjo, Y. Baba, M. Murakami, H. Nariai, L. Motooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 143.
- 45- V. Krasnikov, M. Vaivada, Z. Konstants, *J. Solid State Chem.*, 1988, **74**, 1.
- 46- G. Alberti, U. Costantino, L. Zsinka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 3549.
- 47- G. Alberti, M. A. Massucci, E. Torracca, *J. Cromatog.*, 1967, **30**, 579.
- 48- G. Alberti, U. Constantino, F. Di Gregorio, P. Galli, E. Torraca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 295.
- 49- C. Veríssimo, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 1998.
- 50- H. Hayashi, T. Ebina, K. Torii, *Chem. Lett.*, 1995, 951.
- 51- H. Hayashi, K. Torii, S. Nakata, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 557.
- 52- H. Hayashi, T. Ebina, Y. Onodera, T. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 1701.
- 53- G. Alberti, U. Costantino, *J. Cromatog.*, 1974, **102**, 5.
- 54- G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, L. Luciani., *J. Cromatog.*, 1976, **128**, 289.
- 55- L. V. So, L. Szirtes, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1981, **47**, 383.
- 56- L. V. So, L. Szirtes, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1981, **46**, 95.
- 57- L. V. So, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1981, **46**, 115.
- 58- D. Nyamah, *Chem. Lett.*, 1985, 163.
- 59- G. Alberti, U. Costantino, *Italian Applic.*, 36708 A/67; U.S. Patent, 5, 728, 744, 1968.
- 60- G. Alberti, U. Costantino, *J. Cromatog.*, 1970, **50**, 482.
- 61- D. A. Everest, *J. Chem. Soc.*, 1953, 4117.
- 62- B. Lelong, *Ann. Chim.*, 1964, **9**, 229.
- 63- A. Winkler, E. Thilo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1966, **92**, 346.
- 64- K. A. Avduevskaya, I. V. Tananaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1963, 527.
- 65- K. A. Avduevskaya, I. V. Tananaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1965, 197.
- 66- H. Gleiter, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 474.
- 67- B. M. Novak, *Adv. Mater.*, 1993, **422**, 5.
- 68- R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Huffman, *Science*, 1992, **257**, 219.
- 69- E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 29.
- 70- F. Yang, Y. Ou, Z. Yu, *J. Appl. Polym. Sc.*, 1998, **69**, 355.

- 71- L. Wang, J. Schindler, J. A. Thomas, C. R. Kannewurf, M. G. Kanadzidis, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1753.
- 72- A. J. G. Zarbin; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Unicamp, 1997.
- 73- *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Willey & Sons, 3rd ed., New York - Chichester - Brisbane - Toronto, 1980, **10**, 148-154.
- 74- *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (eds.), 5th ed., Weinheim - Basel - Cambridge - New York, VCH, 1992, **A-21**, 179-205.
- 75- P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay. Sci.*, 1999, **15**, 11.
- 76- A. Okada, M. Kawasumi, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 1990, **45**, 171.
- 77- A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, R. Deguchi, *Polym. Prepr. Jpn.*, 1990, **39**, 2427.
- 78- Y. Kojima, A. Okada, A. Usuki, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, R. Deguchi, *Polym. Prepr. Jpn.*, 1990, **39**, 2430.
- 79- Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sc., Part A.*, 1993, **31**, 983.
- 80- K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, , O. Kamigaito, *J. Polym. Sc., Part A.*, 1993, **31**, 2493.
- 81- Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sc., Part A.*, 1993, **31**, 1755.
- 82- Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji, *J. Polym. Sc., Part B.*, 1994, **32**, 625.
- 83- Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji, *J. Polym. Sc., Part B.*, 1995, **33**, 1039.
- 84- T. Watari, T. Yamane, S. Moriyama, T. Torikai, Y. Imaoka, K. Suehiro, *Mater. Res. Bull.*, 1997, **32**, 719.
- 85- L. Huang, E. Allen, A. E. Tonelli, *Polymer*, 1999, **40**, 3211.
- 86- H. Letheby, *J. Am. Chem.*, 1862, **15**, 161.
- 87- H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.*, 1977, 578.
- 88- D. J. Maia, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Unicamp, 1998.

- 89- A. G. Macdiarmid, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 1979, **1**, 101.
- 90- L. C. H. Mattoso, *Quím. Nova*, 1996, **19**, 388.
- 91- W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, **82**, 2385.
- 92- W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1784.
- 93- M. G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News*, 1990, 3 dez., 36.
- 94- F. H. Dickey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1949, **35**, 227.
- 95- M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3797.
- 96- M. G. Kanatzidis, C. G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 364.
- 97- M. G. Kanatzidis, C. G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4139.
- 98- T. Challier, R. C. T. Slade, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 367.
- 99- T. A. Kerr, H. Wu, L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2005.
- 100- R. Biessessur, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 687.
- 101- Y. J. Liu, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1525.
- 102- D. J. Maia, O. L. Alves, M. -A. de Paoli, *Synth. Metals*, 1997, **90**, 37.
- 103- D. J. Maia, A. J. G. Zarbin, O. L. Alves, M. -A. de Paoli, *Adv. Mater.*, 1995, **9**, 792.
- 104- A. J. G. Zarbin, M. -A. de Paoli, O. L. Alves, *Synth. Metals*, 1997, **84**, 107.
- 105- I. F. Gimenez, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 1997.
- 106- A. Galembeck, O. L. Alves, *Synth. Metals*, 1997, **84**, 151.
- 107- A. Galembeck, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Unicamp, 1998.
- 108- A. Clearfield, J. R. Thomas, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1969, **5**, 775
- 109- A. Chapman, L.E. Thirlwell, *Speckthrochim. Acta*, 1964, **20**, 937.
- 110- D. E. C. Corbridge, *Topics in Phosphorous Chemistry*, M. Grayson, E. J. Griffith (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1964, 241.
- 111- K. Nakamoto, *Infrared Spectra od Inorganic and Coordenation Compounds*, Wiley-Interscience, 2nd ed., New York, 1970.
- 112- S. E. Horsley, D. V. Nowell, D. T. Stewart, *Spectrochim. Acta*, 1974, **30**, 535.

- 113- L. Mudrakovskii, V. P. Shmachkova, N. S. Kostsarenko, V. M. Mastikhin, *J. Phys. Chem. Solids*, 1986, **47**, 335.
- 114- S. Prabhakar, K. J. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **139**,96.
- 115- C. Jager, S. Barth, A. Feltz, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **150**, 503.
- 116- J. L. Miquel, L. Faccchini, A. P. Legrand, C. Rey, J. Lemaitre, *Colloid Surface*, 1990, **45**, 427.
- 117- N. J. Clayden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987,1877.
- 118- P. Patrono, A. La Ginestra, C. Ferragina, M. A. Massucci, A. Frezza, S. Vecchio, *J. Thermal Anal.*, 1992, **38**, 2603.
- 119- *Powder Diffraction File Search Manual - Inorganc.* Published by the Joint Committee on Powder Diffractions Standards, Pensylvania, 1973.
- 120- U. Costantino, A. La Ginestra, *Termochim. Acta*, 1982, **52**, 179.
- 121- J. Albertsson, A. Oskarsson, R. Tellgren, J. O. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1574.
- 122- D. J. Maclachlan, K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 7656.
- 123- H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, S. Yamaguchi, M. Daniyo, M. Tsuako, *J. Mater. Chem.*, 1977, **7**, 1063.
- 124- R. B. Dushin, V. N. Krylov, K. P. Larina, B. P. Nikolskii, *Bull. Acad. Sci .URSS*, 1977, **3**, 469.
- 125- A. Espina, E. Jaiméz, S. A. Khaianakov, C. Trobajo, J. R. García, J. Rodríguez, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2940.
- 126- *Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide (ed.), CRC Press, 76th ed., Boca Raton - New York - London - Tokyo, 1995-1996.
- 127- G. Alberti, F. Marmottini, S. Cavalaglio, D. Severi, *Langmuir*, 2000, **16**, 4165.
- 128- T. Morimoto, J. Imai, M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 704.
- 129- A. D. Cross, *An Introduction to Infra-Red Spectroscopy*, Butterworths Publications Limited, London, 1960, 65.
- 130- A. La Ginestra, P. Galli, M. L. Berardelli, M. Massucci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, **4**, 527.
- 131- E. Rodriguez-Castellon, S. Bruque, A. Rodriguez-Garcia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, **1**, 213.

- 132- M. E. Medeiros; *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 1991.
- 133- A. Menendez, M. Barcena, E. Jaimez, J. R. García, J. Rodríguez, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1078.
- 134- G. Ramis, G. Busca, *J. Mol. Struct.*, 1989, **193**, 93.
- 135- E. P. Giannelis, *Appl. Organometal. Chem.*, 1998, **12**, 675.
- 136- A. Weiss, E. SEXTL, *Clay Mineral as Ion Exchangers*, K. Dorfner (ed.), *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter & Co., 3rd ed., 1990, 495-510.
- 137- P. R. Hornsby, J. F. Tung, *J. Raman Spectrosc.*, 1995, **26**, 867.
- 138- N. E. Triggs, J. J. Valentini, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 6922.
- 139- R. T. Sanderson, *Simple Inorganic Substances*, Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., Malabar - Florida, 1989.
- 140- M. Ungureanu, D. Kraiter, *Rev. Roum. Chim.*, 1996, **41**, 265.
- 141- G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner, W. J. Gregor, *J. Raman Spectrosc.*, 1981, **11**, 273.
- 142- G. Alberti, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 163.
- 143- J. C. Evans, *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 428.
- 144- C. Brissete, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, 34.
- 145- A. Cabana, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 622.
- 146- P. R. Hornsby, J. F. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **54**, 899.
- 147- J. B. Lambert, *Organic Structural Analysis*, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1976, 228.
- 148- L. W. Shalecklette, J. F. Wolf, S. Gould, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 3955.
- 149- E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth Met.*, 1990, **36**, 139.
- 150- L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Synth. Metals*, 1991, **41**, 685.
- 151- H. Nakajima, G. Matsubayashi, *Chem. Lett.*, 1993, 423.

