



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Intercalação de Íons Lantanídeos e de Poli(óxido de etileno) Assistida por Tensoativo na Matriz Hospedeira
 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”

JOÃO PAULO LIGABÓ FERREIRA

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

Orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira

RIBEIRÃO PRETO – SP

2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferreira, João Paulo Ligabó

Intercalação de Íons Lantanídeos e de Poli(óxido de etileno)
Assistida por Tensoativo na Matriz Hospedeira $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ribeirão Preto, 2008.

157 p.: il. ; 30cm

Tese de Mestrado apresentado à Faculdade de Filosofia Ciência e

Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Herenilton Paulino Oliveira

1. Fosfato de vanadila. 2. Intercalação. 3. Tensoativo. 4. Polímero.

5. Lantanídeos.

Este trabalho pôde ser realizado

graça ao apoio financeiro



*Agradeço, primeiramente, a DEUS por me abençoar,
com saúde e essa família maravilhosa.*

*À meu pai Ângelo e minha mãe Luzia
pelo amor, dedicação, incentivo, carinho,
em toda minha vida.*

*A minha irmã Carol pela amizade e
companheirismo em todos os momentos.*

*A meus avôs Osvaldo e Ivone
pelo exemplo de conduta.*

A minha namorada Tatiana (Tati) que mesmo sem entender quase nada de química sempre me escutou pacientemente todas minhas dúvidas e descobertas. Nas horas difíceis com apenas um sorriso resolvia tudo. Muito obrigado por me escolher como seu namorado.

*Ao professor e amigo Herenilton, meu orientador
pela paciência, dedicação e apoio na realização de nossos projetos
em todos estes anos.*

*Aos amigos do laboratório:
Aline, Celso, Elaine, Elidia, Glauciane, Pilão, Priscila e Thiago
pela ajuda inestimável nas horas difíceis.*

Agradecimentos:

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Departamento de Química de FFCLRP-RP, por ter permitido a realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química de FFCLRP-RP, pela contribuição a minha formação acadêmica.

Aos professores que fizeram parte da banca examinadora em meu exame de qualificação, Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves e Prof. Dr. João Barros Valim, pelas discussões e sugestões na redação desta dissertação.

À Profa. Dra. Márcia Andréia Mesquita da Silva Veiga, pela realização das análises de Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS)

Ao Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra, pelos testes de luminescência realizados.

Aos técnicos especialistas do Departamento: Lourivaldo (DRX e TGA-DTA), Mércia (Análise Elementar), Rodrigo e Luciano (MEV e EDX).

Aos funcionários da seção de pós-graduação.

Aos funcionários do Departamento: Dias, Vera, Losane, Lâmia, Emerson, Bel, Cláudio e Dora.

Aos meus amigos de longa data Gustavo, Matheus, Zô, Joe, Chardão, Lula, Palmifer, Carlos, Grilão. Apesar da distância sempre seremos grandes amigos.

Aos amigos da moradia da pós-graduação e agregados: Ademar, Bob, Jack, Vovô, Pancinha, Lú, Camilo, Glaucinha, Juzinha, Flávio, Álvaro, Cunhado, Alex, Pozinho, João, Liana, Mirko, Ailton, Rotta, Rhainer, pelas palavras de amizade e pelos momentos de descontração.

E a todas as pessoas que estiveram sempre ao meu lado, e que de alguma maneira participaram deste trabalho durante estes dois anos.

*“A maior herança que um pai pode deixar
para seu filho é a educação.”*

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT.....	xiv
I- INTRODUÇÃO.....	14
I.1. Fosfato de Vanadila	15
I.2. Reação de intercalação.	19
I.2.a. Fosfato de vanadila dihidratada: uma matriz hospedeira.	20
I.2.a.1. Intercalação de bases de Lewis	21
I.2.a.1.a. Intercalação de moléculas de água em VOPO ₄ anidro.....	21
I.2.a.1.b. Intercalação de Alcoóis.	24
I.2.a.1.c. Intercalação com Aminas	25
I.2.a.1.c.1. Intercalação de aminas alifáticas	25
I.2.a.1.c.2. Intercalação de aminas aromáticas.....	26
I.2.a.1.d. Intercalação de Heterociclos	27
I.2.a.1.e. Intercalação de ácidos carboxílicos e seus derivados	28
I.2.a.1.e.1. Intercalação de ácidos carboxílicos	28
I.2.a.1.e.2. Intercalação de amidas	29
I.2.a.1.e.3. Intercalação de Glicina.....	29
I.2.a.1.e.4. Intercalação de Aldeído.....	30
I.2.a.1.f. Intercalação de éteres cíclicos.	31
I.2.a.1.g. Intercalação de compostos complexos.....	32
I.2.a.1.g.1. Intercalação de ferroceno e seus derivados substituídos	32
I.2.a.1.g.2. Intercalação de ródio carbonila	33
I.2.a.1.h. Intercalação de poli(óxido de etileno).....	33
I.2.a.1.i. Intercalação de ésteres	34
I.2.a.2. Intercalações redox	35
I.2.a.2.a. Intercalação redox de íons amônio.....	35

I.2.a.2.b. Intercalação redox de mono e divalente cátions metálicos em VOPO ₄ .2H ₂ O	36
I.2.a.2.c. Intercalação de íons hidroxônio	38
II- OBJETIVOS.....	39
III- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
III.1. Reagentes	42
III.2. Síntese.....	43
III.2.a. Síntese da matriz fosfato de vanadila (VOPO ₄ .nH ₂ O)	43
III.2.b. Intercalação de íons lantanídeos na matriz fosfato de vanadila.....	44
III.2.c. Intercalação de tensoativos catiônicos na matriz fosfato de vanadila. ...	46
III.2.d. Intercalação do poli(óxido de etileno) na matriz fosfato de vanadila.....	47
III.2.e. Intercalação de poli(óxido de etileno) na matriz fosfato de vanadila assistida com brometo de cetiltrimetilamônio.....	48
III.3. Equipamentos	48
III.3.a. Difração de Raios-X (DRX)	48
III.3.b. Espectrofotometria na Região Infravermelho (IV-TF).....	49
III.3.c. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
III.3.d. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA).	50
III.3.e. Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX).	50
III.3.f. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS)	50
III.3.g. Analise Elementar	51
IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
IV.1. Síntese da matriz VOPO ₄ .2H ₂ O em diferentes condições.....	52
IV.1.a. Difração de raios-X (DRX).	53
IV.1.b. Espectrometria na região do infravermelho (IV-TF).....	57
IV.1.c. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG)	59
IV.1.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
IV.1.e. Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX).....	66
IV.2. Intercalação de poli(óxido de etileno) na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O assistida com tensoativo.	68

IV.2.a. Intercalação de poli(óxido de etileno) na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.	76
IV.2.a.1. Difração de Raios – X (DRX).....	76
IV.2.a.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF).....	78
IV.2.a.3. Análise Termogravimétrica (ATG).....	81
IV.2.a.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
IV.2.b. Intercalação de tensoativos catiônicos na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.	84
IV.2.b.1. Intercalação de cloreto de 1-hexadecilpiridínio monohidratado (CPC) na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.....	85
IV.2.b.1.a. Difração de Raios – X (DRX).....	85
IV.2.b.1.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF).....	86
IV.2.b.1.c. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG).....	87
IV.2.b.1.d. Análise Elementar	89
IV.2.b.1.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
IV.2.b.2. Intercalação de Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.	92
IV.2.b.2.a. Difração de Raios – X (DRX).....	93
IV.2.b.2.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IR-TF).....	94
IV.2.b.2.c. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada à análise térmica diferencial (ATG).....	97
IV.2.b.2.d. Análise Elementar	98
IV.2.b.2.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	99
IV.2.c. Intercalação assistida de poli(óxido de etileno) na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O com brometo de cetiltrimetilamônio.....	101
IV.2.c.1. Difração de Raios – X (DRX).....	101
IV.2.c.2. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF)	103
IV.2.c.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	107
IV.2.c.4. Análise Elementar	108
IV.2.c.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109
IV.3. Intercalação de íons Lantanídeos na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.....	111
IV.3.a. Intercalação de íons La ³⁺ na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.....	112
IV.3.a.1. Difração de raios – X.....	112
IV.3.a.2. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG)	113

IV.3.a.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).....	115
IV.3.a.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	116
IV.3.a.5. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	118
IV.3.b. Intercalação de Nd ³⁺ na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.....	119
IV.3.b.1. Difração de raios – X.....	119
IV.3.b.2. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA).....	121
IV.3.b.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).....	122
IV.3.b.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	124
IV.3.b.5. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	126
IV.3.c. Intercalação de Eu ³⁺ na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.....	127
IV.3.c.1. Difração de raios – X.....	127
IV.3.c.2. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA).....	129
IV.3.c.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).....	130
IV.3.c.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	132
IV.3.c.5. Espectroscopia por dispersão de energia de raios – X (EDX)	133
IV.3.c.6. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	135
IV.3.d. Intercalação de Tb ³⁺ na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.....	136
IV.3.d.1. Difração de raios – X.....	136
IV.3.d.2. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA).....	137
IV.3.d.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).....	139
IV.3.d.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	140
IV.3.d.5. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	142
V- CONCLUSÃO.....	145
VI- PERSPECTIVAS	147
VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Quantidade de artigos publicados por ano tendo como tema a matriz VOPO ₄	15
Figura 2. Representação esquemática da separação lamelar do fosfato de vanadila hidratado	16
Figura 3. Estruturas do VOPO ₄	17
Figura 4. Representação das interações lamelar do fosfato de vanadila hidratado	18
Figura 5. Representação esquemática da intercalação.....	20
Figura 6. As alterações no difratograma durante a intercalação de água em α-VOPO ₄ (A e H sobrescritos é devido a picos de fosfato de vanadila anidro e VOPO ₄ .2H ₂ O, respectivamente).....	22
Figura 7. Interação entre camadas de VOPO ₄ e THP	31
Figura 8. Conformação proposta da molécula de biferroceno no espaço interlamelar da matriz hospedeira fosfato de vanadila.....	33
Figura 9. Demonstração do mecanismo da intercalação em estágios.	37
Figura 10. Reator.....	46
Figura 11. Difratograma de raios-X de (a)VOPO ₄ /80°C, (b)VOPO ₄ /160°C, (c)VOPO ₄ .2H ₂ O°C, (d)VOPO ₄ /8h e (e)VOPO ₄ /24h.....	55
Figura 12. Espectrometria na região do infravermelho de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)VOPO ₄ /8h, (C)VOPO ₄ /24h, (D)VOPO ₄ /80°C e (E)VOPO ₄ /160°C.....	57
Figura 13. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial de (a)VOPO ₄ /80°C, (b)VOPO ₄ /160°C, (c)VOPO ₄ .2H ₂ O, (d) VOPO ₄ /8h e (e) VOPO ₄ /24h	60
Figura 14. Representação da desidratação da matriz α-VOPO ₄ .2H ₂ O.	61
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura de VOPO ₄ /80°C em de ampliação (a)5kX e (b)10kX.	62
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura de VOPO ₄ /160°C em de ampliação (a)2kX e (b) 5kX.	63
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de VOPO ₄ /130°C em de ampliação (a)5kX e (b)10kX.	64
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura de VOPO ₄ /8h em de ampliação (a)5kX e (b)20,28kX.	65

Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura de VOPO ₄ /24h em de ampliação (a)5kX e (b)20kX.	66
Figura 20. Esquema representando as interações de um composto híbrido de fases separadas.....	74
Figura 21. Esquema representando as interações de um composto híbrido intercalado.....	75
Figura 22. Esquema representando as interações de um composto híbrido esfoliado.	75
Figura 23. Difratoograma de raios-X de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O, (b)VOPO ₄ /PEO ₆₀₀ e (c)VOPO ₄ /PEO ₃₀₀	77
Figura 24. Espectro na região infravermelho de (A)poli(óxido de etileno), (B)VOPO ₄ .2H ₂ O (C)VOPO ₄ /PEO ₃₀₀ e (D)VOPO ₄ /PEO ₆₀₀	79
Figura 25. Análise termogravimétrica de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)VOPO ₄ /PEO ₃₀₀ e (C)VOPO ₄ /PEO ₆₀₀	81
Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O e (b)VOPO ₄ /PEO ₆₀₀	83
Figura 27. Difratoograma de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O, (b)VOPO ₄ /CPC0,1M, (c) VOPO ₄ /CPC0,3M e (d)VOPO ₄ /CPC0,5M.....	86
Figura 28. Espectro na região infravermelho de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)VOPO ₄ /CP ⁺ 0,1M, (C)VOPO ₄ /CP ⁺ 0,3M, (D)VOPO ₄ /CP ⁺ 0,5M e (E)CPC.	87
Figura 29. Análise termogravimétrica de (a)VOPO ₄ /CPC0,1M, (a)VOPO ₄ /CPC0,3M e (a)VOPO ₄ /CPC0,5M.....	88
Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O (5Kx), (b)VOPO ₄ .2H ₂ O(20Kx), (c)VOPO ₄ /CP ⁺ 0,1M(5Kx), (d)VOPO ₄ /CP ⁺ 0,1M(15Kx), (e)VOPO ₄ /CP ⁺ 0,3M (5Kx) e (f)VOPO ₄ /CP ⁺ 0,3M (20Kx).....	91
Figura 31. Difratoograma de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O, (b)VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,1M, (c) VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,3M e (d)VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,5M.....	93
Figura 32. Esquema proposto de intercalação para os produtos (a) VOPO ₄ /CTA0,1M; (b) VOPO ₄ /CTA0,3M e VOPO ₄ /CTA0,5M.....	94
Figura 33. Espectro na região infravermelho de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,1M, (C)VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,3M, (D)VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,5M e (E)CTAB	95
Figura 34. Análise termogravimétrica de (a)VOPO ₄ /CTA0,1M, (a)VOPO ₄ /CTA0,3M e (a)VOPO ₄ /CTA0,5M.	98

Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura de (a)VOPO ₄ /CTA0,1M(5Kx), (d)VOPO ₄ /CTA0,1M(20Kx), (e)VOPO ₄ /CTA0,3M (5Kx), (f)VOPO ₄ /CTA0,3M (10Kx), (f)VOPO ₄ /CTA0,5M (2Kx) e (f)VOPO ₄ /CTA0,5M (15Kx)	100
Figura 36. Difratoograma de raios-X de (a)VOPO ₄ /CTA0,3M e (b)VOPO ₄ /CTA/PEO.....	103
Figura 37. Esquema proposto de (A)VOPO ₄ /PEO ₃₀₀ e (B)VOPO ₄ /CTA/PEO ₃₀₀ . ..	103
Figura 38. Espectro na região do infravermelho de (A) VOPO ₄ /CTA/PEO ₃₀₀ (B)CTAB e (c)PEO.....	105
Figura 39. Análise Termogravimétrica de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)VOPO ₄ /PEO ₃₀₀ ; (C)VOPO ₄ /CTA0,3M e (D)VOPO ₄ /CTA/PEO ₃₀₀	107
Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura de VOPO ₄ /CTA/PEO ₃₀₀	110
Figura 41. Difratoograma de raios-X de (a)15VOPO ₄ /1La ³⁺ , (b)10VOPO ₄ /1La ³⁺ e (c)2VOPO ₄ /1La ³⁺	112
Figura 42. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)15VOPO ₄ /1La ³⁺ , (C)10VOPO ₄ /1La ³⁺ e (D)2VOPO ₄ /1La ³⁺	114
Figura 43. Espectro na região do infravermelho de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O, (b)15VOPO ₄ /1La ³⁺ , (c)10VOPO ₄ /1La ³⁺ e (d)2VOPO ₄ /1La ³⁺	116
Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando lantânio como espécie convidada.	117
Figura 45. Mapeamento por EDX da amostra 10VOPO ₄ /La ³⁺	118
Figura 46. Difratoograma de raios-X de (a)2VOPO ₄ /1Nd ³⁺ , (b)10VOPO ₄ /1Nd ³⁺ e (c)15VOPO ₄ /1Nd ³⁺	120
Figura 47. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)15VOPO ₄ /1Nd ³⁺ , (C)10VOPO ₄ /1Nd ³⁺ e (D)2VOPO ₄ /1Nd ³⁺ ...	122
Figura 48. Espectro na região do infravermelho de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O, (b)15VOPO ₄ /1Nd ³⁺ , (c)10VOPO ₄ /1Nd ³⁺ e (d)2VOPO ₄ /1Nd ³⁺	123
Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando neodímio como espécie convidada.	125
Figura 50. Mapeamento por EDX da amostra 10VOPO ₄ /Nd ³⁺	126
Figura 51. Difratoograma de raios-X de (a)15VOPO ₄ /1Eu ³⁺ , (b)10VOPO ₄ /1Eu ³⁺ e (c)2VOPO ₄ /1Eu ³⁺	128
Figura 52. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)15VOPO ₄ /1Eu ³⁺ , (C)10VOPO ₄ /1Eu ³⁺ e (D)2VOPO ₄ /1Eu ³⁺ . ..	130

Figura 53. Espectro na região do infravermelho de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O, (b)15VOPO ₄ /1Eu ³⁺ , (c)10VOPO ₄ /1Eu ³⁺ e (d)2VOPO ₄ /1Eu ³⁺	131
Figura 54. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando európio como espécie convidada	132
Figura 55. Mapeamento por EDX da amostra 10VOPO ₄ /Eu ³⁺	134
Figura 56. Difratoograma de raios-X de (a)15VOPO ₄ /1Tb ³⁺ , (b)10VOPO ₄ /1Tb ³⁺ e (c)2VOPO ₄ /1Tb ³⁺	136
Figura 57. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A)VOPO ₄ .2H ₂ O, (B)15VOPO ₄ /1Eu ³⁺ , (C)10VOPO ₄ /1Eu ³⁺ e (D)2VOPO ₄ /1Eu ³⁺ ..	138
Figura 58. Espectro na região do infravermelho de (a)VOPO ₄ .2H ₂ O, (b)15VOPO ₄ /1Tb ³⁺ , (c)10VOPO ₄ /1Tb ³⁺ e (d)2VOPO ₄ /1Tb ³⁺	140
Figura 59. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando térbio como espécie convidada	141
Figura 60. Mapeamento por EDX da amostra 10VOPO ₄ /Tb ³⁺	142

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais reagentes utilizados.....	42
Tabela 2. Condições de síntese da matriz VOPO ₄ .nH ₂ O.....	44
Tabela 3. Variação das condições de síntese da intercalação dos íons lantanídeos na matriz fosfato de vanadila.....	45
Tabela 4. Variação das condições de síntese na intercalação dos tensoativos na matriz fosfato de vanadila.....	47
Tabela 5. Dados do difratograma da matriz VOPO ₄ .nH ₂ O.....	56
Tabela 6. Modos vibracionais da matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.	58
Tabela 7. Análise termogravimétrica da matriz fosfato de vanadila.....	61
Tabela 8. Porcentagem aproximada de Vanádio e Fósforo.....	66
Tabela 9. Alguns exemplos de tensoativos.....	70
Tabela 10. Atribuição dos modos vibracionais do poli(óxido de etileno) e dos compósitos formados.	80
Tabela 11. Resultados obtidos da análise elementar dos compostos de intercalação.....	89
Tabela 12. Atribuição das bandas vibracionais mostradas no espectro de FTIR.....	96
Tabela 13. Resultados obtidos da análise elementar dos compostos de intercalação.....	98
Tabela 14. Atribuição dos modos vibracionais do poli(óxido de etileno) e dos compósitos formados	106
Tabela 15. Resultados obtidos da análise elementar dos compostos de intercalação.....	109
Tabela 16. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com La ³⁺	113
Tabela 17. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com lantânio.	115
Tabela 18. Cálculo da razão molar experimental entre lantânio e vanádio.....	119
Tabela 19. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com Nd ³⁺	120

Tabela 20. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com neodímio.	122
Tabela 21. Cálculo da razão molar experimental entre neodímio e vanádio.	127
Tabela 22. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com Eu ³⁺	128
Tabela 23. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com európio.	130
Tabela 24. Porcentagem aproximada de Vanádio, Fósforo e Európio.	133
Tabela 25. Cálculo da razão molar experimental entre európio e vanádio.	135
Tabela 26. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com Tb ³⁺	137
Tabela 27. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com térbio.	139
Tabela 28. Cálculo da razão molar experimental entre térbio e vanádio.	143
Tabela 29. Resumo da intercalação de íons Lantanídeos na matriz VOPO ₄ .2H ₂ O.	144

ABREVIATURAS

CTAB = Brometo de cetiltrimetilamônio

CPC = Cloreto de hexadecilpiridínio monohidratado

DRX = Difração de raios – X

IV-TF=Espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

MEV= Microscopia eletrônica de varredura

PEO₃₀₀ = poli(óxido de etileno) (PM=300.000g mol^{-1})

PEO₆₀₀ = poli(óxido de etileno) (PM=600.000g mol^{-1})

ATG= análise termogravimétrica

ADT= análise térmica diferencial

EDX= Espectrometria por dispersão de energia de raios – X

RESUMO

Compostos de vanádio são extensivamente estudados, devido suas propriedades redox, eletroquímicas, catalíticas, magnéticas e biológicas. Nesta dissertação tivemos como foco de nosso trabalho o composto $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na qual apresenta uma forma lamelar com suas lamelas unidas por interações de Van der Waals. Essas fracas interações interlamelares fazem do fosfato de vanadila e de seus componentes análogos excelentes matrizes para a síntese de compostos de intercalação.

A morfologia do $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostrou-se sensível a alterações de temperatura e tempo durante síntese. Através da alteração destes parâmetros obtivemos um sólido lamelar com um grau de organização inferior a matriz sintetizada à 130°C e 16 horas, devido a existência da fase $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$ na qual foi constatada por difração de raios-X. A quantidade de dois mols de água por mol de VOPO_4 manteve-se constante segundo as análises termogravimétricas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmaram a estrutura lamelar dos produtos, no entanto uma forma rosácea fora constatada em $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$, sugerindo a presença da fase $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, precursora da fase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ que atua como catalisador seletivo na reação de oxidação do n-butano à anidrido malêico.

A intercalação de íons lantanídeos na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ produziu sólidos lamelares com cristalinidade inferior a matriz hospedeira, devido a distorção dos octaedros ocasionado pela redução dos íons vanádio (V) à (IV) apresentando uma diminuição na distância interlamelar com concomitante inserção de íons lantanídeos visando o balanceamento de carga na matriz.

A reação de intercalação da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizando os tensoativos CTAB e CPC apresentaram resultados satisfatórios confirmados por difração de raios-X e espectrofotometria na região infravermelho. A intercalação de poli(óxido de etileno) assistida com brometo de cetiltrimetilamônio mostrou-se mais susceptível apresentando sólidos organizados devido as moléculas de CTAB atuarem como agente diretivo.

ABSTRACT

Vanadium compounds are intensively studied due to their electrochemical, catalytic, magnetic and biological properties. In this work, our goal was to investigate the $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vanadyl phosphate), which has a lamellar structure formed by VOPO_4 sheets interconnected by weak interactions. Taking advantage of this structure, it is possible to synthesize several different intercalation compounds in which the guest species can vary from simple ions to polymeric species.

The morphology of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is very sensitive to temperature and time of reaction changes. By varying both parameters, several lamellar matrices have been synthesized. X-ray diffraction, thermal analysis and scanning electronic microscopy showed that depending on the synthetic conditions the arrangements $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ can change the shape. For instance, in one of the experiments, a rose-like structure was produced, suggesting the presence of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ phase, precursor of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ phase, which acts as oxidation catalyst of the n-butane to maleic anhydride.

Intercalation of lanthanide ions leads to lamellar solids with low crystallinity in relation to the matrix due to octahedric distortion provoked by reduction of vanadium ions (V^{V} to V^{IV}). Besides, it was observed a decrease of the interlamellar distance in function of the electroneutrality balance between the lamellar sheets.

Intercalation compounds were produced by reacting surfactants molecules directly with the matrix under hydrothermal conditions. Surfactant-assisted intercalation of poly(ethylene oxide) into $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was conducted under soft conditions with the surfactant/matrix compound as a suspension in an aqueous polymer solution.

I- INTRODUÇÃO

I.1. Fosfato de Vanadila

Quando consultado (junho de 2008) o *site* de busca “Web of Science” e digitada palavra “VOPO₄” fora encontrado quase 400 artigos científicos, sendo esses publicados desde 1973. Um aumento considerável nas publicações teve início no ano de 1993, quando desde então a média de publicação anual manteve-se constante em 18 artigos por ano. No gráfico abaixo é possível visualizar as publicações relacionada à matriz VOPO₄ no período de 1972 a 2008.

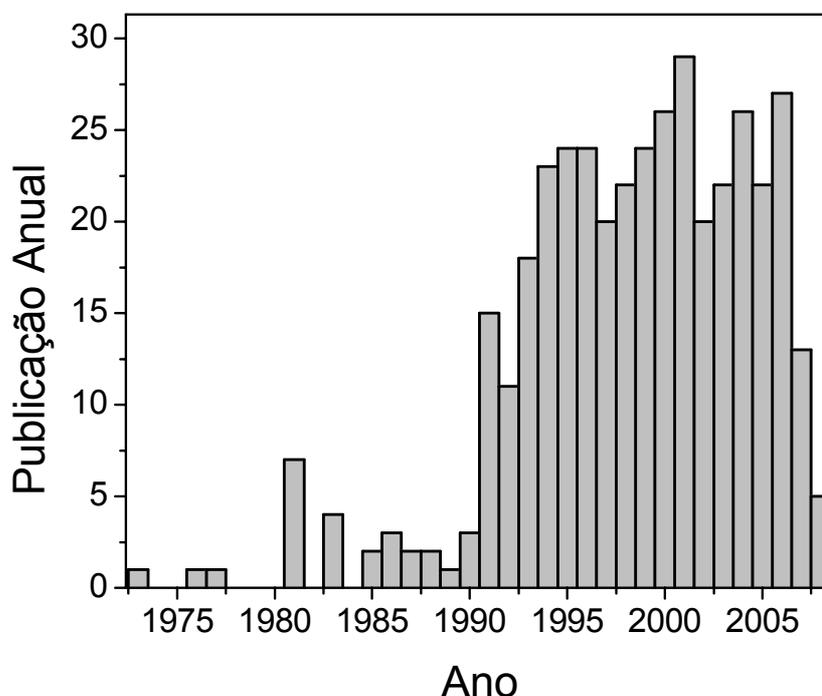


Figura 1. Quantidade de artigos publicados por ano tendo como tema a matriz VOPO₄[1]

O vanádio é encontrado em diferentes estados de oxidação nos compostos de fosfatos, como por exemplo, vanádio(V) pode ser encontrado em várias estruturas como α_1 e α_{II} VOPO₄ com estruturas lamelares, tridimensional β -VOPO₄ e δ - e γ -VOPO₄ com estruturas relacionadas para (VO₂)P₂O₇ e ϵ -VOPO₄. Outras fases

apresentam vanádio (IV) como: $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, α - e β - $\text{VOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. O V(IV) pirofosfato é particularmente importante, pois atua seletivamente na catálise da reação de formação de anidrido malêico partindo do n-butano [2]. No entanto todos os fosfatos de vanádio incluindo seus hidratos têm sido estudados devido a sua potencial utilização como catalisadores ou precursores catalíticos em oxidações seletivas [3, 4] ou ciclo adição Diels-Alder [5].

O foco de nosso estudo é o alfa- fosfato de vanadila (α - $\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) que pode ser facilmente preparado quando colocado em suspensão óxido de vanádio em uma solução de ácido fosfórico concentrado, essa mistura é levada ao refluxo por várias horas [6]. Outro método de síntese é através da reação de ácido fosfórico com propóxido de vanádio $\text{VO}(\text{OPr}^n)_3$ e (ou) $\text{VO}(\text{OPr}^i)_3$ [7].

O fosfato de vanadila é um composto lamelar e membro da série de óxidos complexos de fórmula geral MOXO_4 ($\text{M}=\text{V}$, Nb, Ta, Mo; $\text{X}=\text{P}$, As, S), que pode apresentar de 0 -2 moléculas de água por unidade de VOPO_4 [8] Na figura 2 é mostrada influência da quantidade de moléculas de água no espaçamento interlamelar da matriz fosfato de vanadila.

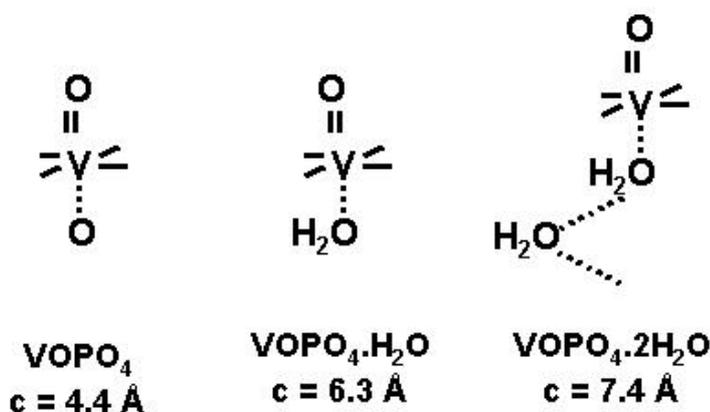


Figura 2. Representação esquemática da separação lamelar do fosfato de vanadila hidratado. [9]

Sua estrutura é composta por octaedro VO_6 e por tetraédrico PO_4 , em que o vanádio encontra-se ligado a seis átomos de oxigênio formando um octaedro irregular. Cada octaedro é ligado por quatro tetraedros (figura 3). As lamelas são ligadas por fracas coordenações do oxigênio axial de uma delas com a face quadrada da pirâmide da camada adjacente como mostra a figura 3 b [8, 9].

Uma das moléculas de água apresenta-se coordenada diretamente ao vanádio pelo oxigênio (água intralamelar) e a segunda molécula interage por ligações de hidrogênio entre as camadas (água interlamelar). Tais interações determinam as forças que regem o espaçamento interlamelar, fazendo do fosfato de vanadila um material lamelar com alto potencial de intercalação. A figura 4 mostra em detalhe as interações citadas.

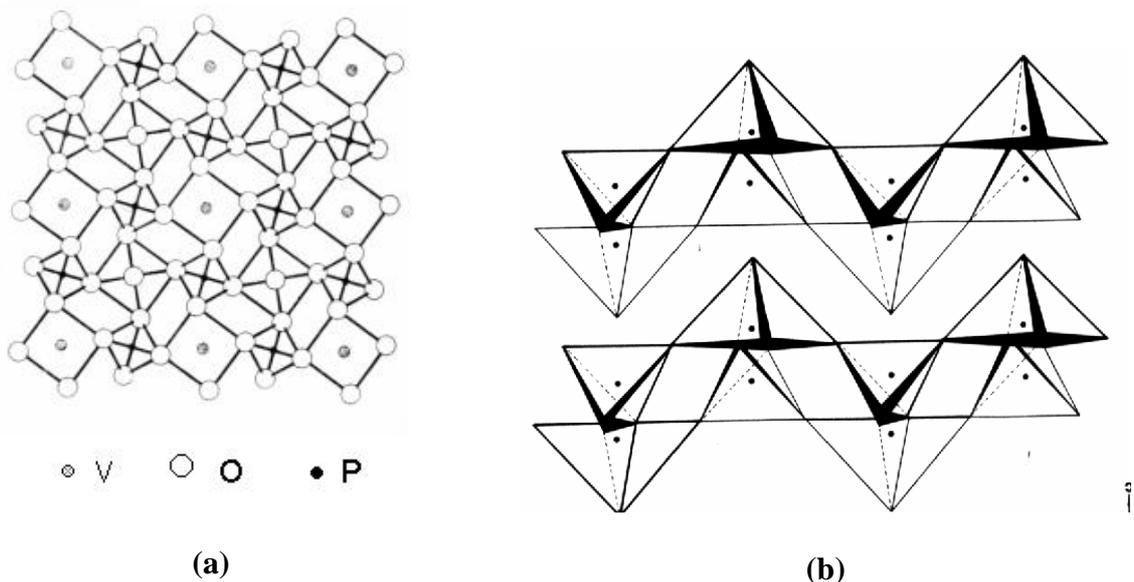


Figura 3. Estruturas do $VOPO_4$ [8, 9]

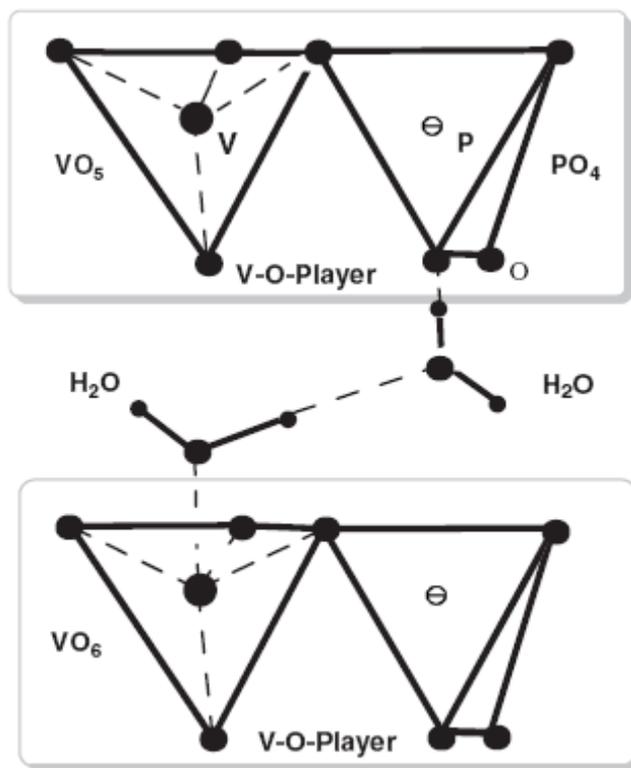


Figura 4. Representação das interações lamelar do fosfato de vanadila hidratado [10].

O fosfato de vanadila dihidratado apresenta uma condutividade dc (σ_{RT}) na ordem de $2,0 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$. O coeficiente “seebeck” [11] e medidas de impedância [12] indicam que em temperatura ambiente os prótons são dominantes no transporte de carga em $VOPO_4 \cdot 2H_2O$. O forte caráter ácido da lamela de V-P-O promove a formação de H_3O^+ no espaçamento interlamelar. Tais íons hidroxônio são associados a moléculas de água localizadas em sítios $V=O$ das camadas.

A configuração eletrônica dos átomos de V^{5+} é (d^0) no fosfato de vanadila. Algumas transferências eletrônicas ocorrem de H_2O para os orbitais vazios do vanádio devido à forte potencial de polarização do V^{5+} e propriedades de ácido de Lewis da molécula de água. As moléculas de água coordenada aos átomos V^{5+} apresentam-se mais ácidos, $V-OH + H_2O \leftrightarrow V-O^- + H_3O^+$ [10].

O interesse pelo composto fosfato de vanadila é devido a algumas de suas características, por exemplo, a possibilidade de adotar várias estruturas cristalinas contendo átomos V^V e alguns centros V^{IV} [13]. Estas características juntamente com as fracas interações interlamelares permitem a intercalação de muitas moléculas e íons através de diferentes interações químicas e rotas sintéticas produzindo materiais multifuncionais.

1.2. Reação de intercalação.

A reação de intercalação esteve em foco principalmente após a década de 60, em que o número de publicações nessa área aumentou consideravelmente, refletindo assim um grande interesse da sociedade científica nessa área [14]. Tal fato pode ser comprovado analisando a distribuição temporal das publicações nessa na área; dentre um total de 32.527 artigos publicados correlacionados a intercalação aproximadamente 19.900 foram publicados nos últimos dez anos [15]. O pioneiro nos estudos com intercalação acreditava-se ser Schaufautl, por reportar em 1841 a intercalação de íons sulfato no espaçamento interlamelar da grafite. [14], porém descobriu-se recentemente um equívoco na atribuição quanto ao pioneirismo de C. Schafhaeutl; ele teria descoberto a esfoliação da grafite; e não a intercalação da mesma por uma espécie convidada [16].

Dependendo da estrutura da matriz hospedeira e de suas propriedades, o tamanho e forma da espécie convidada podem variar desde íons pequenos até moléculas de peso moleculares muito maiores. Essa interação pode aumentar a distância interlamelar da matriz dependendo da posição em que se encontra a espécie convidada. Uma interação de modo perpendicular pode fazer com que esse

espaçamento interlamelar aumente consideravelmente, ao mesmo tempo uma interação paralela entre os componentes dessa reação trará uma pequena alteração nesse parâmetro analisado. Veja a ilustração na figura 5.

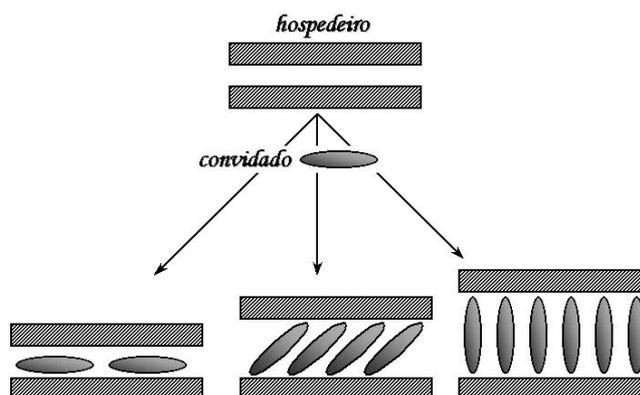


Figura 5. Representação esquemática da intercalação. [17]

Uma característica fundamental da intercalação, é que podemos ter mudanças moduladas no produto final da reação tendo como variáveis: a escolha da matriz, hospedeiro e condições da reação de intercalação entre outras. Um exemplo de alterações moduladas é a intercalação e simultânea polimerização *in situ* de polímeros condutores na matriz inorgânica lamelar VOPO_4 , transformando um material com uma condução muito baixa em um material com uma condutividade eletrônica alta [10].

I.2.a. Fosfato de vanadila dihidratada: uma matriz hospedeira.

O $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é um composto lamelar cristalino, em que o domínio interlamelar é regido por interações de Van der Waals, devido a existência de moléculas de água, tal conjunção de características viabilizam a utilização do

mesmo como matriz hospedeira. Alguns autores tratam a utilização de fosfato de vanadila, como matriz hospedeira, um caso de reintercalação devido à existência de moléculas de águas entre as lamelas. Em geral as reações de reintercalação nos fosfatos de vanádio hidratados ocorrem mais facilmente que a intercalação em fosfatos de vanádio anidro em relação à mesma espécie convidada. Essa facilidade pode ser comprovada pela intercalação no estado sólido de etilenouréia na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pelo simples trituração da em um almofariz. [18]

As intercalações de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podem ser divididos em dois grupos: (a) o primeiro inclui reações em que não ocorre alteração no estado de oxidação e conduz para a formação de complexos lamelares. Esses compostos de coordenação são preparados reagindo bases de Lewis com fosfatos de vanadila dihidratados ou mesmo anidros e são caracterizados pela formação da ligação covalente entre o ligante e o átomo de vanádio no hospedeiro lamelar. (b) o fosfato de vanadila dihidratado pode também ser submetido a um segundo tipo de reação de intercalação; essa intercalação envolve a redução de uma parcela dos átomos de $\text{V}^{(\text{V})}$ a $\text{V}^{(\text{IV})}$ com concomitante intercalação de cátions produzida através do balanceamento de carga, induzidos pela carga negativa produzida na matriz

I.2.a.1. Intercalação de bases de Lewis

I.2.a.1.a. Intercalação de moléculas de água em VOPO_4 anidro.

Anteriormente a intercalação de espécies convidadas em $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram realizados estudos que visavam a elucidação da intercalação de moléculas de água em VOPO_4 anidro. Esse estudo fora realizado através da difração de raios-X e

análises térmicas [19]. As alterações no retículo cristalino durante a intercalação de água no espaçamento interlamelar, foi evidenciado no difratograma na figura 6. Os picos do fosfato de vanadila monohidratado não foram observados durante a hidratação, mas o alargamento e a substituição do pico (001) foram constatados. Esse fenômeno pode ser explicado pelo empilhamento aleatório das lamelas intercaladas e não intercaladas na amostra. Tal fenômeno é também constatado através de análises termomegravimétricas que comprovam o passo inicial do processo de hidratação do fosfato de vanadila anidro conduz a fosfato de vanadila dihidratado, não constatando a presença da mesma espécie monohidratada.

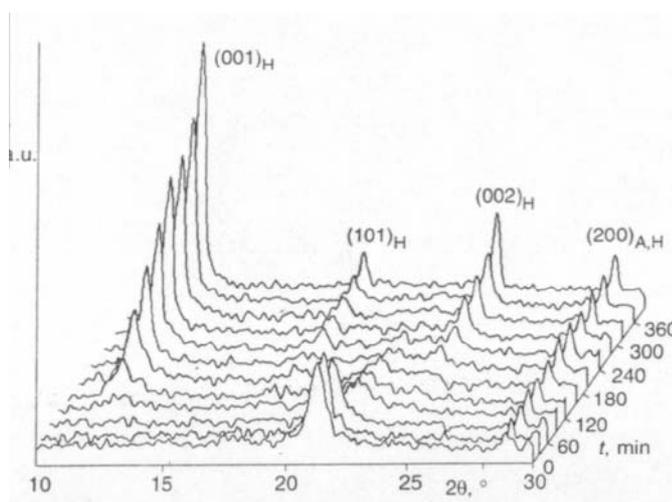


Figura 6. As alterações no difratograma durante a intercalação de água em α -VOPO₄ (A e H sobrescritos é devido a picos de fosfato de vanadila anidro e VOPO₄.2H₂O, respectivamente). [19]

Na lamela de V-O-P em VOPO₄.2H₂O, o vanádio apresenta-se hexahidratado devido à coordenação do átomo de oxigênio da molécula de água ao vanádio presente na lamela. A estrutura consiste em octaedros distorcidos de vanádio(V)-oxigênio no qual são ligados a quatro tetraédros de fósforo em seu plano equatorial. Um dos grupos axiais em cada octaedro é uma ligação curta de V=O, enquanto o

outro é substituído pela molécula de água. A estrutura de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi determinada analogamente com resultados de difração de nêutrons de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ [20] e uma base de dados da difração de raios-X [21].

O espectro de EPR de fosfato de vanádio dihidratado confirmou a concentração de vanádio (IV) presente no hospedeiro lamelar em torno de 1-2% do total de vanádio presente.

O curso da desidratação de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ até VOPO_4 foi analisado através de várias técnicas. As medidas termogravimétricas mostraram duas etapas de desidratação. O difratograma de raios-X indica que a transformação de dihidrato (espaçamento basal de 0,74nm) para monohidrato ocorre principalmente em 63°C e 83°C em que espécie monohidratada está praticamente pura (espaçamento basal de 0,63nm). Em concordância com resultados anteriormente reportados para $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22, 23], esses assumem que a molécula envolvida inicialmente esta inserida em vacâncias na rede cristalina, a água restante permanece coordenada diretamente aos grupos vanadila. A segunda etapa de desidratação segue em aproximadamente 120°C, e o monohidrato é quase ausente por volta de 130°C.

A quantidade de água e o espaçamento basal esta relacionada umidade relativa do ambiente para VOPO_4 [23]. Fosfato de vanadila anidro e monohidratado são estáveis se a umidade relativa é igual a zero, contudo o dihidratado é estável em uma faixa de umidade relativa de 15% a 50%, e a fase altamente hidratada é conhecido como $\text{VOPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,05nm) e encontrado em umidade relativa acima de 72%.

I.2.a.1.b. Intercalação de Alcoóis.

Interações de alcoóis com a estrutura VOPO_4 foram estudadas por Ladwig [24, 25], atualmente, esses sistemas estão sendo estudados mais detalhadamente. Produtos de intercalação de composição $\text{VOPO}_4 \cdot x\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ é preparado pela reação do hospedeiro VOPO_4 anidro em solução alcoólica. O valor de n varia de 2-4. É sugerida uma conformação em bicamada e forças de Van der Waals no domínio interlamelar da matriz.

Estudos mostram que durante essa intercalação apenas uma fase completamente intercalada é gerada em contraste com a intercalação de moléculas de água, onde a uma rede lamelar distorcida é composta por fases intercaladas e não intercaladas [26].

A reação direta do sólido $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ finamente triturado com líquido (ou sólido fundido) alcan-1-ols ou alquenos-1, ω -diols em um campo de microondas produzindo complexos lamelares com composição $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n=1-18$) ou $\text{VOPO}_4 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ ($n=2-10$) [27]. A estrutura de todos os complexos lamelares formados, retém a conformação original das camadas de $(\text{VOPO}_4)_\infty$. A absorção de microondas pelas moléculas de água presente na estrutura dihidratada resulta em uma rápida remoção destas do espaço entre as lamelas $(\text{VOPO}_4)_\infty$, desidratando a matriz, e conseqüente conduz esfoliação do hospedeiro. Após encerrar a exposição e um resfriamento parcial da mistura, as camadas $(\text{VOPO}_4)_\infty$ são reorganizadas capturando as moléculas da espécie convidada e a formação de uma estrutura cristalina sem a presença de água é formada. As moléculas de álcool são inseridas em um arranjo de bicamada, ancoradas através do oxigênio do grupamento funcional OH e o átomo de vanádio e também ligações de hidrogênio. As moléculas

de diols, por outro lado, utilizam ligações similares, formando um arranjo monomolecular unido duas lamelas adjacentes do hospedeiro.

O fosfato de vanadila também é conhecido como precursor catalítico, em que é reduzido através do refluxo em um excesso de álcool por 20 horas, para o material lamelar $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e depois pirolizado para $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, caracterizando um catalisador industrial para seletiva oxidação do n-butano para anidrido malêico [28]. Vários estudos estão sendo realizado nessa área como o simples uso de um moinho de bolas para o aumento na atividade catalítica através do aumento na área superficial do mesmo [29] e o uso de diferentes estratégias de síntese para a fabricação de materiais porosos.

1.2.a.1.c. Intercalação com Aminas

1.2.a.1.c.1. Intercalação de aminas alifáticas

Aminas alifáticas com C_4 a C_{16} foram intercaladas em $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23]. A dependência do aumento do espaçamento basal para o número de carbono contido na amina é aproximadamente linear e a distância entre as lamelas indicam um ângulo entre a cadeia carbônica e o plano da lamela está por volta de 60° até C_{11} . Aminas com cadeias de carbono acima de C_{11} encontram-se dispostas em paralelo com as camadas de VOPO_4 . A composição de $\text{VOPO}_4 \cdot 1,5\text{RNH}_2$ fora observada nos produtos de intercalação.

1.2.a.1.c.2. Intercalação de aminas aromáticas.

Aminas aromáticas estão parcialmente protonadas na intercalação com fosfato de vanadila dihidratada; posteriormente o átomo de vanádio(V) pode atuar como agente oxidante e ocorrendo a polimerização *in situ*.

Três tipos de compostos de intercalação foram preparados pela reação de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com anilina [30]. Moléculas de água, anilina neutra (esmeraldina), íons protonados de anilina (leucoesmeraldina e protoesmeraldina) e polianilina foi encontrado no espaçamento interlamelar. Sob condições de alta umidade, o produto de intercalação engloba moléculas de água. No início da reação uma pequena quantidade de anilina é verificada, e uma intercalação subsequente desta resulta na polimerização da mesma. Através da reação com anilina pura, produtos com relação de 1,8-2,1 entre anilina/vanádio com distancia basal de 1,48nm foi constatado. Esses produtos apresentam uma pequena quantidade de polianilina. A relação $\text{H}_2\text{O}/\text{V}$ e anilina/ V fora de 1,7 para 2,4 e 1,0 para 1,4 são alcançados, respectivamente, tais resultados foram obtidos através da intercalação de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com anilina dissolvida em tetrahidrofurano. De acordo com esse fato, o espaçamento basal varia entre 1,33nm e 1,65nm, dependendo da quantidade de água e anilina presente no espaço entre as lamelas do hospedeiro.

Mostrou-se [30], que moléculas de anilina inseridas entre as camadas de VOPO_4 causada pela redução de vanádio(V) para vanádio(IV) motiva a transformação de parte das moléculas de anilina à cátions PhNH_3^+ . Analogamente, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fora suspenso em excesso de anilina pura gerando composto de intercalação $\text{VOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ($0,6 < x < 1,1$; $0,5 < y < 1,0$) com o átomo de vanádio reduzido [31]. Duas fases foram observadas ($d=1,5\text{nm}$; $d=0,9\text{nm}$) durante a

intercalação. Os compostos com $y > 0,7$ levam a polimerização do cátion através da adição de íons Cu^{2+} gerando polianilina.

Fosfato de vanadila dihidratado quando suspenso numa solução etanólica de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ produzem compostos intercalados com ambas as espécies: cátions anilínio e polianilina. O átomo de vanádio(V) das camadas de VOPO_4 causa a polimerização oxidativa do íon PhNH_3^+ formando polianilina entre as lamelas.

1.2.a.1.d. Intercalação de Heterociclos

O composto lamelar fosfato de vanadila dihidratado reage com piridina (py), 4-fenilpiridina (4-Phpy) e 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) gerando $\text{VOPO}_4 \cdot (\text{py})$, $\text{VOPO}_4 \cdot (4\text{-Phpy})$ e $\text{VOPO}_4 \cdot (4,4'\text{-bpy})_{0,5}$ [9]. A piridina substitui a molécula de água coordenada em $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os compostos de intercalação obtidos na reação de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 2,2'-ditiopiridina (2,2'-pySSpy) em etanol por 10 dias apresenta moléculas de água, 2,2'-pySSpy e etanol no espaçamento interlamelar [32].

O $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reage com Imidazol (Im) em etanol anidro [33] produzindo um composto lamelar (espaço basal de 1,03nm), enquanto que em 95% de etanol gera uma fase com distância lamelar de 0,88nm. Ambos os compostos têm fórmula $\text{VOPO}_4 \cdot (\text{Im})_{1,0} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (onde n é 0,6 e 0,2 respectivamente).

Sob condições brandas (EtOH anidro, 25°C), pirazol (Prz), pirazina (Pyzn) e fenazina (Phzn) são intercalados em $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na forma protonada. A distância interlamelar do produto $\text{VOPO}_4 \cdot (\text{Pyzn})_{0,46} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,78}$ sugere que uma bicamada é formada e que a Pyzn está disposta horizontalmente em aglomerados localizados no

vértice das unidades de VOPO₄. Pirazol em VOPO₄.(Prz)_{0,28}.(H₂O)_{1,44} adota uma similar orientação. A intercalação de fenazina em VOPO₄.2H₂O produz uma pequena variação de 0,023nm do espaçamento interlamelar no produto de intercalação VOPO₄.(Phzn)_{0,07}.(H₂O)_{1,75}.

1.2.a.1.e. Intercalação de ácidos carboxílicos e seus derivados

1.2.a.1.e.1. Intercalação de ácidos carboxílicos

Complexos lamelares VOXO₄.RCOOH (X=P,As,S e RCOOH; R=1 a 4) foram preparados ou pela reação de intercalação do hospedeiro anidro com um ácido carboxílico [34] ou pela reação de troca em hidratos VOXO₄.nH₂O ou utilizando o composto VOPO₄.2C₂H₅OH com ácidos na presença de um agente desidratante. A variação da distância interlamelar foi de aproximadamente 0,18nm quando comparado as espécies convidadas: ácido fórmico e ácido acético; a mesma variação foi verificada quando comparado ácido propanóico e ácido butanóico. Porém a partir do ácido propanóico, os ácidos carboxílicos apresentam-se dispostos em uma forma angular às lamelas da matriz hospedeira, tal conformação fora proposta devido a constatação de uma variação da distância basal de 0,02 a 0,04 quando realizada uma comparação entre ácido acético e ácido propanóico.

Segundo o espectro de IV-TF, as moléculas de ácido carboxílico estão ancoradas através de seu grupamento funcional e estão claramente presentes também as ligações de hidrogênio. Nenhuma banda que comprova a presença de íons carboxilatos é observada, portanto não ocorre transferência de próton do ácido carboxílico para matriz hospedeira.

1.2.a.1.e.2. Intercalação de amidas

O composto lamelar fosfato de vanadila dihidratado interage com amidas primárias e terciárias causando: desidratação ou reações de intercalação ou algumas vezes ambos [35] gerando $\text{VOPO}_4(\text{HCONH}_2)_{1,6}$, $\text{VOPO}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_{0,1}(\text{H}_2\text{O})_{1,8}$, $\text{VOPO}_4(\text{DMF})_{0,82}$ (DMF=dimetilformamida) e $\text{VOPO}_4[\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]_{0,34}(\text{H}_2\text{O})_{0,25}$. As moléculas com alto volume molecular na são intercaladas, contudo, um aumento na temperatura ou mesmo um acréscimo no tempo de contato deve ser feito. A preservação da estrutura do hospedeiro é preservada e nenhuma redução significativa do hospedeiro é visualizada.

A interação entre amida terciária e $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é realizada através dos grupos C=O e V=O, diretamente ou indiretamente através da coordenação da água. Várias amidas podem também ser intercaladas em um composto lamelar misto de fosfatos de vanádio e nióbio [36].

1.2.a.1.e.3. Intercalação de Glicina

Glicina é intercalada em ambos oxofosfato de vanádio ($\text{VOPO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) e oxofosfato de nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_{0,85}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$) através da agitação da mistura em temperatura ambiente e através do refluxo dos reagentes, respectivamente. Os compostos intercalados matem a estrutura lamelar da matriz hospedeira utilizada com espaçamento basal correspondente ao arranjo perpendicular da cadeia de glicina no espaço entre as camadas do hospedeiro. Os espectros de IV-TF comprova a presença da molécula de glicina intercalada na forma zwitteriônica.

1.2.a.1.e.4. Intercalação de Aldeído

Compostos de intercalação utilizando fosfato de vandila dihidratada com vários aldeídos alifáticos, benzaldeído e 4-metilbezaldeído foram preparados e caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios-X, espectrofotometria de infravermelho e UV-visível.

Aldeídos não são intercalados em fosfato de vanadila anidro e substituição das moléculas de H₂O em VOPO₄.2H₂O não ocorre. Porém composto de intercalação podem ser sintetizados através da substituição e 1-propanol e 2-propanol no espaçamento interlamelar de VOPO₄. Contudo são instáveis é ambiente com relativa umidade devido à preferência na intercalação de moléculas de água que aldeído. Todos os aldeídos intercalados em VOPO₄ são amarelos; essa cor sugere a presença de átomos de vanádio(V) na qual é confirmada por espectrofotometria de UV-visível.

Os aldeídos interagem com a matriz através do oxigênio no grupamento funcional. Estes compostos: alcoóis, éteres, aldeídos e cetona podem ser divididos em dois grupos. A ligação em alcoóis e éteres são análogas em VOPO₄.2H₂O, apresentando R₂O...V (R = alquil ou H) através da ligação de coordenação. Nos compostos de intercalação com acetonas e aldeídos a ligação de coordenação se forma entre C=O...V entre o átomo de vanádio e oxigênio analogamente as ligações em VOPO₄ anidro, onde as camadas são unidas por ligações V=O...V. Comparado com compostos de intercalação de acetona, os intercalados com aldeído são mais estáveis devido à propriedade redox da espécie convidada.

I.2.a.1.f. Intercalação de éteres cíclicos.

Dois éteres cíclicos [tetrahidrofurano (THF) e tetrahidropirano (THP)] foram intercalados no fosfato de vanadila e caracterizados por DRX, análise termogravimétrica, espectrofotometria no infravermelho e Raman. Assim como aldeído, os ésteres cíclicos não são intercalados diretamente em VOPO_4 ou substituem as moléculas de água no espaço interlamelar de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Uma intercalação previa foi realizada com moléculas de 1-propanol e 2-propanol, posteriormente as moléculas de ésteres cíclicos foram intercaladas. Ambos os composto de intercalação possuem um mol da espécie convidada por mol da matriz hospedeira, e mostram uma grande estabilidade térmica quando comparada com outros compostos de intercalação utilizando outras espécies orgânicas como convidadas.

Os compostos de intercalação com ésteres cíclicos apresentam-se ancoradas as camadas de VOPO_4 através do oxigênio, no qual estão coordenados ao átomo de vanádio do hospedeiro. Como apresentado na figura 7.

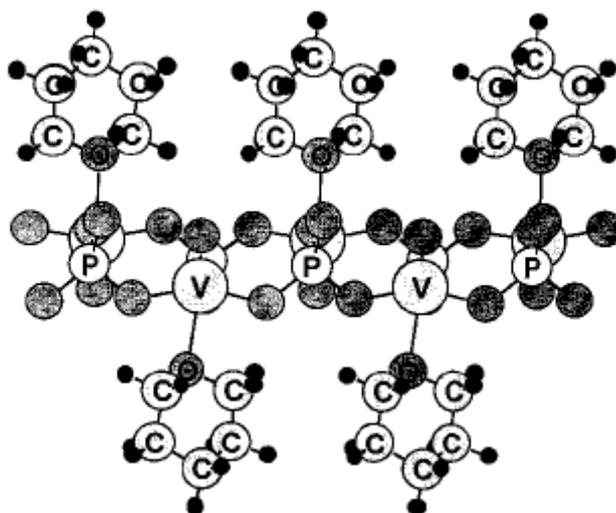


Figura 7. Interação entre camadas de VOPO_4 e THP [37]

I.2.a.1.g. Intercalação de compostos complexos

I.2.a.1.g.1. Intercalação de ferroceno e seus derivados substituídos

A intercalação de ferroceno mediado pela acetona em $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ocorre mediante a uma reação redox. O espaçamento interlamelar alcançado sugere uma conformação molecular em monocamadas para ferroceno no domínio interlamelar. Baseado em argumento estérico, devido ao tamanho da molécula, é sugerido uma distorção na simetria do hospedeiro. O IV-TF desta amostra aponta a presença do íon ferrocíneo; a concentração deste íon é relativamente baixa (0,11 mol a 0,12 mol do convidado por mol do hospedeiro) e a quantidade de água diminui com o decorrer da reação, com concomitantemente redução parcial dos átomos de vanádio.

O composto de intercalação misto $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ é suspenso numa solução etanólica de ferroceno (Fc) e agitado por uma semana em temperatura ambiente gerando $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{Fc}^+)_{0,35}$ [38]. O aumento no espaçamento basal corresponde a disposição paralela dos anéis de ciclopentadieno em relação as camadas do hospedeiro. Uma disposição perpendicular dos anéis de 1,1'-dimetilferroceno (Me_2Fc^+) é alcançada através do mesmo procedimento aumentando o tempo de reação para 30 dias.

Outro composto que pode ser intercalado nas lamelas de VOPO_4 é o biferroceno através da reação redox entre os centros metálicos do ferroceno e o átomo de vanádio (V). Essa espécie convidada assume uma posição paralela de seus anéis de pentadieno em relação às camadas de VOPO_4 . Como apresentado na figura 8.

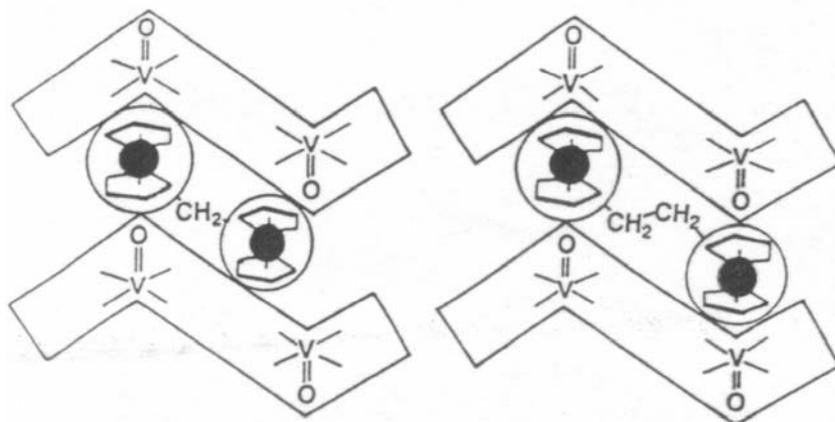


Figura 8. Conformação proposta da molécula de biferroceno no espaço interlamelar da matriz hospedeira fosfato de vanadila.

1.2.a.1.g.2. Intercalação de ródio carbonila

O fosfato de vanadila dihidratado é intercalado com uma solução de $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ em tetrahidrofurano sob gás argônio em condições ambiente por 12 dias [39]. A distância entre as lamelas do sólido verde escuro preparado é de 0,92nm. O espectro IV-TF apresenta um pico largo centrado em 2098cm^{-1} e 2107cm^{-1} . O número de onda desse pico indica uma preferência da espécie $\text{Rh}^{\text{(I)}}$ do que $\text{Rh}^{\text{(III)}}$ carbonila no composto de intercalação. A atividade catalítica e seletividade apresentada pelo ródio carbonila intercalada no hospedeiro devido à oxidação dos centros é uma atrativa possibilidade para estudos de catalise para esse novo material.

1.2.a.1.h. Intercalação de poli(óxido de etileno)

Dietileno glicol (DEG), trietileno glicol (TEG), polietileno glicóis (PEG200, PEG400, PEG1000) e tripropileno glicol (TPG) foram intercalados na matriz

hospedeira fosfato de vanadila. A combinação de materiais orgânicos e inorgânicos pode gerar novas propriedades elétrica, óptica e mecânica; diferente da encontrada nos reagentes separadamente.

A conformação proposta para a molécula de PEO no espaçamento interlamelar é variável dependendo da matriz hospedeira. Em algumas argilas, como a esmectita, o PEO assume uma conformação em hélice, essas comportam cátions em seu interior [40]. Nesse caso o aumento do espaço interlamelar está próximo a 8Å. Dois tipos diferentes de arranjos das cadeias de PEO em V_2O_5 foram publicados [41] No primeiro, as cadeias de PEO estão em uma conformação em *zig-zag* formando monocamadas com um aumento na distância lamelar de 4,5Å. A presença de uma camada dupla do polímero, segundo arranjo, foi proposta com um aumento do espaço basal de 8Å a 9Å

1.2.a.1.i. Intercalação de ésteres

A molécula de ésteres não pode ser intercalada diretamente em $VOPO_4$ anidro e a substituição de moléculas de água não acontece no espaço interlamelar de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$. Assim como quando utilizado aldeído, os compostos de intercalação tendo como convidada a molécula de éster apresentam uma instabilidade, degradando-se na presença de água. Os produtos apresentam uma cor amarela ou verde-amarelada, indicando uma pequena presença de átomos de vanádio (IV). [42]

A preservação da estrutura inicial da matriz no produto de intercalação é constatada através da espectrofotometria no infravermelho.

I.2.a.2. Intercalações redox

I.2.a.2.a. Intercalação redox de íons amônio

Devido a possibilidade de redução do átomo de vanádio, os produtos de intercalação contendo íons aquilamônio em $VOXO_4 \cdot nH_2O$ (X= P, As) foram preparados pela reação de iodetos de alquilamônio com o hospedeiro em solução de acetona [43] O curso desta reação pode ser representada pela equação, em que



R=PhCH₂ ou C_nH_{2n+1} (n=3 a 8), e x = 0,4 a 0,6. Desta forma, uma fração de vanádio (V) é reduzida pelo iodeto para vanádio (IV) na qual produz uma deficiência de carga que é suprida, através de inserções de cátions orgânicos. A estrutura inicial da matriz é mantida com uma distorção no tetraedro de PO₄ devido às transformações $V^{(V)} \rightarrow V^{(IV)}$ e com um aumento no espaço basal. O arranjo perpendicular das cadeias alquila é assumido.

O mecanismo da reação redox de intercalação entre iodetos de alquilamônio e a matriz lamelar VOPO₄·2H₂O foi estudada através da sínteses de íons mistos e simples, e estudos por EPR de reações *in situ* [44]. Com cadeias alquila de butila ou maiores, a intercalação de íons apresentou por todas as galerias interlamelares resultando em um arranjo em bicamada, com as cadeias formando um ângulo de 39° para hospedeiro lamelar.

I.2.a.2.b. Intercalação redox de mono e divalente cátions metálicos em VOPO₄.2H₂O

A reação de VOPO₄.2H₂O em solução etanólica contendo iodeto de Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Mn, Co, Ni, ou Zn, na qual fora rápida e espontânea em temperatura ambiente, é um processo redox [45] análogo a reação com iodeto de amônio. O vanádio (V) é reduzido a vanádio (IV) pelo iodeto, e os cátions são inseridos no espaço interlamelar simultaneamente. A estrutura do hospedeiro é preservada, porém o espaçamento basal é diminuído, essa diminuição é devido a fortes interações entre as cargas positivas no espaço lamelar com as cargas negativas das camadas de VOPO₄ com vanádio reduzido. Análises térmicas e IV-TF demonstraram que não é possível, como em VOPO₄.2H₂O, visualizamos duas interações diferenciadas da molécula de água nos composto intercalado $M_x^I V_x^{IV} V_{1-x}^V OPO_4 \cdot yH_2O$ [46]. Ambas as análises de EXAFS e XANES sugeriram um complexo hidratado para os cátions intercalados entre as camadas de VOPO₄.

Intercalações redox de VOPO₄.2H₂O com Lil, Nal e KI em solução de acetona foram estudada em mais detalhes [47-50]. O tempo de dependência da quantidade cátion intercalada é exponencial e a velocidade da reação aumenta com a temperatura.

As reações de intercalação envolvem a difusão da espécie convidada entre as lamelas do hospedeiro, geralmente com conseqüente aumento da distância interlamelar perpendicular às lamelas. Esta expansão envolve um gasto de energia, que pode ser minimizado pelo fenômeno de intercalação por estágios [51]. Este termo refere-se à situação em que os compostos lamelares apresentam de maneira

regular, regiões que estão com os sítios ocupados, enquanto outros estão totalmente vazios; como mostrado na figura 9.

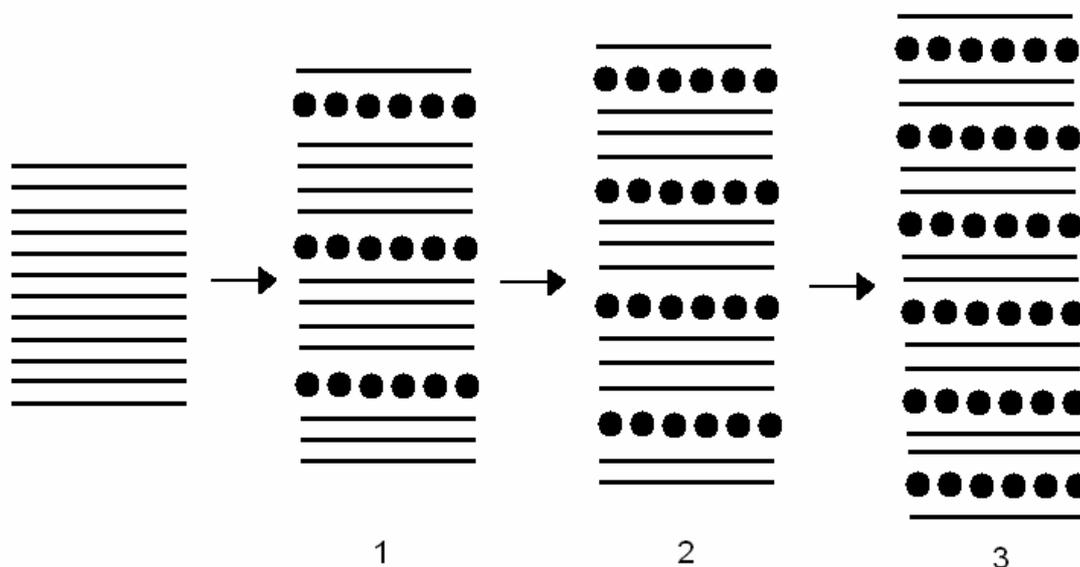


Figura 9. Demonstração do mecanismo da intercalação em estágios.

O valor da condutividade diminui com o aumento da quantidade de cátions no espaço interlamelar até $x=0,5$. Acima desse valor, a condutividade se mantém constante. As cargas carregadas nos fosfatos de vanádio hidratado são positivas, prótons formados através da dissociação da água no espaço interlamelar. A diminuição na condutividade é explicada através do fato de a maior densidade de carga negativa depois da intercalação do cátion estar localizada no átomo de vanádio (IV) e as cargas positivas nos cátions intercalados, assim a mobilidade dos prótons no espaço interlamelar vai diminuir devido à dificuldade imposta pelos cátions nesse mesmo local.

I.2.a.2.c. Intercalação de íons hidroxônio

Íons hidroxônio não podem ser intercalados em VOPO_4 pelo procedimento análogo com iodeto que é usado para cátions como anteriormente mencionado devido à solubilidade da matriz lamelar em ácidos. A reação pode ser conduzida utilizando um solvente não aquoso que transfira prótons tais como hidroquinona gerando $\text{H}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) [47]. A água contém (y é ao redor de 2,3) variando apenas um pouco dependendo do valor do x . Os produtos com $x < 0,26$ são formados por duas fases enquanto que com $x > 0,26$ possui apenas uma fase. Através do refluxo de butan-2-ol, o produto de intercalação gera uma fase cristalina lamelar com cor azul de fórmula $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [52]. A quantidade de água em compostos intercalados com hidroxônio é aumentada durante a reação; isso é explicado pelo fato que os íons hidroxônio, entre as lamelas do hospedeiro, estejam solvatadas pela água.

II- OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo a obtenção de estruturas organizadas baseadas no sistema de intercalação “host-guest” (hospedeiro-convidado) no qual possibilita o desenvolvimento de novos materiais. O processo de intercalação é utilizado para obter materiais bifásicos híbridos orgânicos-inorgânicos nos quais suas características resultam do efeito sinérgico, originado da combinação das propriedades individuais dos seus componentes.

Através de alterações nas condições de síntese da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estabelecida anteriormente por Jacobson *et al.*(1982), por meio do refluxo de V_2O_5 em H_3PO_4 85% concentrado e água à 130°C por 16 horas; temos como objetivo estudarmos a influência das condições de síntese na estrutura e morfologia do produto obtido, uma vez que a literatura apresenta uma discordância na morfologia da matriz hospedeira.

Propormos o uso de tensoativos catiônicos como: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de hexadecilpiridínio (CPC) objetivando o estudo da influência de ambos na estrutura da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podendo ser manipulada a distância interlamelar. Em seguida realizarmos a intercalação do polímero poli(óxido de etileno) na matriz hospedeira assistida pelo tensoativo.

A intercalação de íons lantanídeos (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) na matriz hospedeira $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, visa obtermos compostos de intercalação para estudarmos a influência do raio iônico, do lantanídeo, na distância interlamelar da matriz.

III-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



III.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses estão representados na tabela 1, a qual traz também a procedência e pureza dos mesmos.

Tabela 1. Principais reagentes utilizados.

Reagentes	Procedência	Pureza (%)
Pentóxido de vanádio	<i>Merck</i>	99,5
Ácido fosfórico 85%	<i>Mallinckrodt</i>	85,5
<i>Acetona</i>	<i>Mallinckrodt</i>	99,5
<i>Brometo de Cetil Trimetil Amônio</i>	<i>Acros</i>	99+
<i>Cloreto de 1-hexadecilpiridínio monohidratado</i>	<i>Acros</i>	96-101
<i>Poli(óxido de etileno) (PM = 300.000)</i>	<i>Acros</i>	<i>Grau analítico</i>
<i>Poli(óxido de etileno) (PM = 600.000)</i>	<i>Acros</i>	<i>Grau analítico</i>
Óxido de Lantânio	<i>Aldrich</i>	99,999
Óxido de Neodímio	<i>Aldrich</i>	99,99
Óxido de Európio	<i>Aldrich</i>	99,99
Óxido de Térbio	<i>Aldrich</i>	99,999

Todos os reagentes utilizados possuem grau de pureza analítico e foram utilizados sem tratamento prévio. Quando as soluções empregadas necessitavam de meio aquoso, a água utilizada fora deionizada através de um equipamento da permutation.

III.2. Síntese

III.2.a. Síntese da matriz fosfato de vanadila (VOPO₄.nH₂O)

A matriz foi sintetizada conforme descrito na literatura [9], porém reduzimos em oito vezes a quantidade de reagente utilizada devido à demanda ser inferior ao proposto na literatura. Em um balão 250 mL fez-se reagir 3g de pentóxido de vanádio [V₂O₅ (16,5mmol)], 17mL de ácido fosfórico 85% [H₃PO₄ (248,5mmol)] e 72,5 mL de água deionizada, essa mistura de cor alaranjada foi levada ao refluxo por um período de 16 horas em um banho de silicone numa temperatura de 130°C. O sólido obtido de coloração amarela foi isolado por filtração utilizando um filtro de placa sinterizada de 50 mL, auxiliado por uma bomba de vácuo, posteriormente lavado por três vezes com acetona e, finalmente, seco à temperatura ambiente em um dessecador sob vácuo contendo sílica onde fora armazenado.

Também foram realizadas quatro diferentes condições de síntese alterando-se a temperatura ou tempo de reação, fixando os demais parâmetros do parágrafo anterior. As quantidades de reagentes também foram reduzidas em oito vezes devido à demanda inferior à encontrada na literatura, porém a proporção entre os mesmo manteve-se constante. As condições de síntese encontram-se dispostas na tabela 2 para uma melhor visualização.

Tabela 2. Condições de síntese da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

V_2O_5 (g)	H_3PO_4 85% (ml)	H_2O (deionizada)	T ($^\circ\text{C}$)	t (horas)	AMOSTRA
3	17	72,5	80	16	$\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$
3	17	72,5	130	16	$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	17	72,5	160	16	$\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$
3	17	72,5	130	8	$\text{VOPO}_4/8\text{h}$
3	17	72,5	130	24	$\text{VOPO}_4/24\text{h}$

Saliento que quando necessário à utilização da matriz fosfato de vanadila em reações de intercalação posteriores, utilizamos a sintetizada nas condições reacionais da referência [9], ou seja, através do refluxo da mistura pentóxido de vanádio [V_2O_5 (3g)], ácido fosfórico 85% [H_3PO_4 (17ml)] e água destilada [H_2O (72,5ml)] em um período de 16 horas em um banho de silicone numa temperatura de 130°C .

III.2.b. Intercalação de íons lantanídeos na matriz fosfato de vanadila.

A intercalação dos íons lantanídeos na matriz fosfato de vanadila foi realizada através do refluxo de 3g de pentóxido de vanádio [V_2O_5 (16,5mmol)], 17 mL de ácido fosfórico 85% [H_3PO_4 (248,5mmol)], 72,5 mL de água destilada e uma proporção molar entre o íon lantanídeo em relação ao vanádio; em um período de 16 horas em

um banho de silicone numa temperatura de 130°C de acordo com a tabela seguinte. O sólido obtido foi isolado através da centrifugação do produto com subsequente retirada do sobrenadante. Repetiu-se por três vezes o procedimento de lavagem em que acetona foi colocada no tubo de ensaio e a solução centrifugada com posterior retirada do sobrenadante resultante, finalmente foi seco à temperatura ambiente em um dessecador contendo sílica onde fora armazenado.

Na tabela 3 se encontram as condições de síntese para a intercalação dos íons lantanídeos na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Essa condição de síntese foi realizada para os seguintes lantanídeos de interesse: lantânio, neodímio, európio e térbio; para um posterior estudo de comparação.

Tabela 3. *Variação das condições de síntese da intercalação dos íons lantanídeos na matriz fosfato de vanadila.*

Razão molar		
$\frac{\text{Lan tan ídeo}}{\text{Vanádio}}$	Temperatura (°C)	Tempo da reação (horas)
$\frac{1}{2}$	80	16
$\frac{1}{10}$	80	16
$\frac{1}{15}$	80	16

III.2.c. Intercalação de tensoativos catiônicos na matriz fosfato de vanadila.

Foram preparados compostos intercalados de diferentes concentrações do tensoativo catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTA^+B^-) e também, foi utilizado o tensoativo catiônico cloreto de hexadecilpiridínio (CP^+C^-). Tais tensoativos foram escolhidos devido a sua semelhança na cadeia hidrofóbica, diferenciando-se apenas na região hidrofílica.

As sínteses dos VOPO_4 /tensoativos foram realizadas no copo de teflon em um reator com controle da pressão; pois a intercalação do tensoativo na matriz não ocorreu em condições brandas. Tal reação foi realizada através da adição de uma solução etanólica do tensoativo em 0,5g da matriz fosfato de vanadila e mantida sob aquecimento em uma temperatura de 70°C e pressão de 4 atm; essa pressão foi atingida através da adição de $\text{N}_{2(g)}$ no reator. A ilustração do reator esta representada na figura 10.



Figura 10. Reator.

O produto insolúvel de cor azulada foi isolado através da retirada do sobrenadante após a centrifugação; posteriormente foi lavado com acetona e recolocado novamente na centrifuga com subsequente retirada do sobrenadante; esse procedimento fora realizado três vezes. Na tabela 4 encontram-se mais detalhadamente as condições das sínteses dos compostos intercalados.

Tabela 4. Variação das condições de síntese na intercalação dos tensoativos na matriz fosfato de vanadila.

Tensoativo utilizado	Concentração do tensoativo (molL ⁻¹)	T (°C)	t (dias)	Pressão (atm)	AMOSTRA
CTAB	0,1	70	7	4	VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,1M
CTAB	0,3	70	7	4	VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,3M
CTAB	0,5	70	7	4	VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,5M
CPC	0,1	70	7	4	VOPO ₄ /CP ⁺ 0,1M
CPC	0,3	70	7	4	VOPO ₄ /CP ⁺ 0,3M
CPC	0,5	70	7	4	VOPO ₄ /CP ⁺ 0,5M

III.2.d. Intercalação do poli(óxido de etileno) na matriz fosfato de vanadila.

A intercalação do poli(óxido de etileno) na matriz VOPO₄.2H₂O foi realizada em um copo de teflon do reator ilustrado na figura 10. Nesse recipiente fez-se reagir 25 mL de solução aquosa de poli(óxido de etileno) com concentração de 13,3µmolL⁻¹ em 0,07g de fosfato de vanadila dihidrata [VOPO₄.2H₂O(384,5µmol)]. O meio reacional foi condicionado por dois dias a uma temperatura de 353K e uma pressão

de quatro atmosferas, pressão essa obtida através da inserção de gás nitrogênio ao reator. Esse procedimento foi realizado utilizando poli(óxido de etileno) de massas molares de 300.000g mol^{-1} e 600.000g mol^{-1} para posterior comparação.

III.2.e. Intercalação de poli(óxido de etileno) na matriz fosfato de vanadila assistida com brometo de cetiltrimetilamônio.

O mesmo procedimento experimental do item V.2.d. foi empregado nessa reação; a única modificação realizada foi a substituição da matriz fosfato de vanadila dihidrata pelo produto de intercalação $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^{+0,3\text{M}}$, descrito no item V.2.c., na reação com poli(óxido de etileno). Dentre os produtos obtidos disponíveis, foi escolhida o $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^{+0,3\text{M}}$. O motivo da escolha será discutido mais adiante. Esse procedimento também foi realizado utilizando poli(óxido de etileno) de massas molares de 300.000g mol^{-1} e 600.000g mol^{-1} para posterior comparação.

III.3. Equipamentos

III.3.a. Difração de Raios-X (DRX)

Para a realização de medidas de raios-X pelo método do pó foi utilizado um aparelho SIEMENS D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $K\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa compreendida entre 2° e 50° (2θ) e em um passo de $0,2^\circ$ a cada segundo.

A partir dos picos de difração utilizou-se a equação de Bragg para determinar os espaçamentos interplanares. A lamelaridade do material pode ser obtida pela comparação dos valores das distâncias interplanares d_{hkl} obtidas para cada um dos picos basais. Esta distância pode ser calculada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Em que n é a ordem de reflexão do pico, d_{hkl} o espaçamento interlamelar para o pico hkl e θ o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. A repetição do valor d , para $n = 1, 2, 3 \dots n$, demonstra a lamelaridade do material.

III.3.b. Espectrofotometria na Região Infravermelho (IV-TF)

Para as análises de FTIR será utilizado um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, fabricado pela ABB Bomem série MB 100. Os espectros serão analisados com as amostras dispersas em pastilhas de KBr contendo 2% da amostra a ser analisada sendo realizados numa faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e com 20 varreduras cumulativas.

III.3.c. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia de algumas amostras foi analisada por um microscópio ZEISS DSM – 960 (Departamento de Química – FFCLRP - USP). As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura foram depositadas sobre um porta-amostra com o auxílio de uma fita dupla de carbono ou depositadas em uma placa de vidro através da utilização de acetona com o objetivo de obter uma melhor dispersão do pó em questão. Uma cobertura fina de ouro ($\approx 20\text{Å}$) foi aplicada sobre as amostras

utilizando um Sputter Coater – Balzers SCD 050. Esta camada é responsável por conferir condutividade elétrica suficiente para a geração de boas imagens.

III.3.d. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA).

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA acoplada a um microcomputador, (Departamento de Química – FFCLRP - USP), utilizando um cadinho de alumina, nitrogênio como gás de purga a uma vazão de 100ml/min e velocidade de aquecimento de 10º/min a partir da temperatura ambiente até 800°C, utilizando-se aproximadamente 10mg do material a ser analisado.

III.3.e. Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX).

As análises de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X foram realizadas em um aparelho da marca IXRF Systems, do modelo SphinX 130 (Departamento de Química – FFCLRP-USP).

III.3.f. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS)

As análises de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplada foram realizadas em um aparelho DRC-ICP-MS da Perkin Elmer. Essas amostras foram aspiradas pelo equipamento em uma taxa de 1ml/min, com vazão do

gás nebulizado (Ar) de 0,8L/min. Uma voltagem de 6,5Volts das lentes e uma potência de 1100watts foram utilizadas nas amostras.

III.3.g. Analise Elementar

As análises elementares foram realizadas em um equipamento de modelo EA1110 da marca CEInstruments do fabricante ThermoQuest Itália S.P.A. As amostra foram levadas a uma temperatura de combustão de 1000°C e analisadas por um detector de condutividade térmica.

IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Síntese da matriz VOPO₄.2H₂O em diferentes condições.

A fim de facilitar à compreensão do leitor adotamos no restante desta dissertação as siglas VOPO₄/80°C e VOPO₄/160°C que indicam a temperatura do banho de silicone de 80°C e 160°C respectivamente; utilizada na síntese da matriz VOPO₄.2H₂O. Outro parâmetro alterado foi o tempo da reação, na qual foram realizadas em 8 horas e 24 horas, para os produtos dessas reações adotamos as respectivas siglas VOPO₄/8h e VOPO₄/24h. Saliento que sempre quando não especificar as condições de sínteses estarei referenciando à matriz VOPO₄.2H₂O no qual as condições experimentais estão dispostas na literatura [9]. Um resumo das condições de síntese com as respectivas siglas é apresentada na tabela 2.

IV.1.a. Difração de raios-X (DRX).

O VOPO₄.2H₂O é um composto lamelar cristalino, ou seja, sua estrutura esta apresentada em camadas sobrepostas na qual possuem um grau de organização, essa característica pode ser verificada através dos picos de difração de alta intensidade devido a presença dos planos de reflexão 001 e seus harmônicos no perfil do difratograma deste composto. Sua estrutura é composta por octaedro VO₅ e por tetraédrico PO₄, onde o vanádio encontra-se ligado a seis átomos de oxigênio formando um octaedro irregular. Cada octaedro é ligado por quatro tetraedros. As lamelas são ligadas por fracas coordenações do oxigênio apical de uma delas com a face quadrada da pirâmide da camada adjacente.

Por meio do perfil do difratograma é possível determinar estrutura cristalina e o grau de organização, e utilizando a equação Bragg pode-se calcular o tamanho do cristalito e o espaçamento interlamelar, respectivamente.

Os difratogramas estão dos compostos (a)VOPO₄/80°C, (b)VOPO₄/160°C, (c)VOPO₄.2H₂O, (d)VOPO₄/8h e (e)VOPO₄/24h; estão representados na figura 11. Na figura 11 podemos observar picos finos e de alta intensidade em (c), tais particularidades nos arremete a um sólido cristalino, ou seja, esse sólido possui uma alta organização estrutural. As demais amostras apresentam um grau de organização, porém menor que em (c). Portanto, a síntese na qual foi alterada a temperatura ou tempo da reação forneceu um sólido com um grau de organização inferior ao sólido sintetizado em uma temperatura de 130°C e tempo de reação de 16 horas , mencionada na literatura. [9]

O perfil de difratograma na figura 11 apresenta em todas as amostras a presença do plano de difração 001 e seu harmônico 002, características essas de sólidos lamelares. Deste modo, a variação tanto na temperatura de síntese quanto no tempo de reação nos fornecem sólidos lamelares.

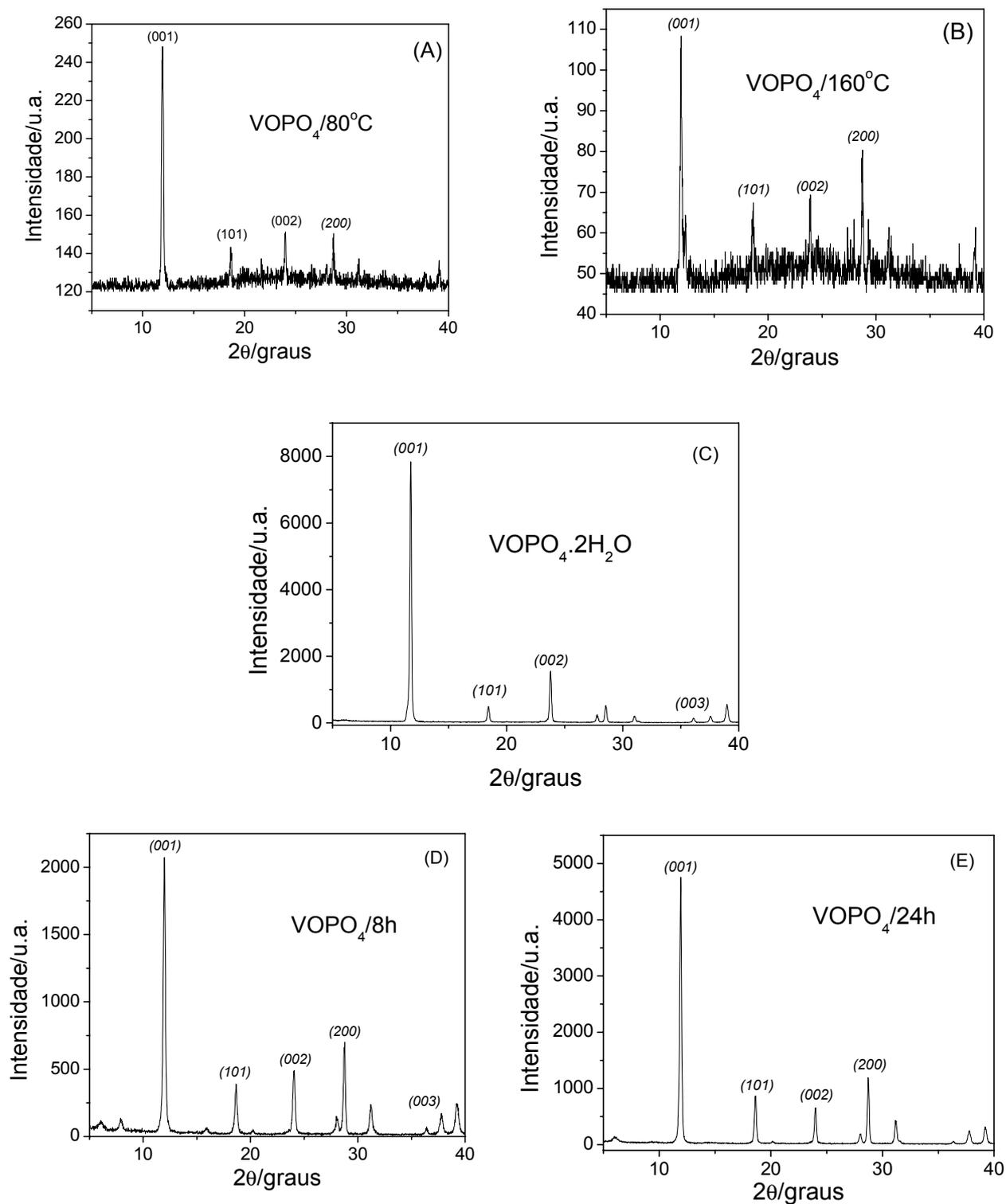


Figura 11. Difratograma de raios-X de (a) VOPO₄/80°C, (b) VOPO₄/160°C, (c) VOPO₄.2H₂O°C, (d) VOPO₄/8h e (e) VOPO₄/24h.

Os compostos $\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$, $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$, $\text{VOPO}_4/8\text{h}$ e $\text{VOPO}_4/24\text{h}$ apresentam um aumento na intensidade do pico de difração referente ao plano de reflexão 200, tal pico de reflexão é apresentado tanto na molécula α - $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quanto em α_{II} - VOPO_4 [19], porém a maior intensidade deste pico em relação ao do plano de reflexão 002, sugere a existência destas duas fases nestes compostos.

Por meio da equação de Bragg calculamos a distância interplanar para todas as amostras, os resultados estão representados na tabela 5, e o modo em que foi realizada está reportado no item III.3.a.

De posse dos dados da tabela 5, observamos uma pequena variação no espaçamento interplanar da matriz com a alteração nas condições de síntese realizada. Essa variação também foi verificada quando nos valemos da literatura; nesta encontramos publicações em que a matriz fosfato de vanadila dihidratada é reportada em um faixa de espaçamento interplanar de 7,4Å a 7,5Å [9, 53].

Tabela 5. Dados do difratograma da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

	001			002		
	2 θ /graus	I/u.a.	d/Å	2 θ /graus	I/u.a.	d/Å
$\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$	12,02	249	7,35	24,07	152	3,69
$\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$	11,99	108	7,37	23,94	69	3,71
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,78	7920	7,50	23,72	1572	3,75
$\text{VOPO}_4/8\text{h}$	12,04	2100	7,34	24,07	488	3,69
$\text{VOPO}_4/24\text{h}$	11,95	4752	7,40	23,98	656	3,70

IV.1.b. Espectrometria na região do infravermelho (IV-TF).

Os espectros das amostras $\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$, $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOPO}_4/8\text{h}$ e $\text{VOPO}_4/24\text{h}$ estão representados na figura 12. Todas as amostras apresentam bandas atribuídas aos modos vibracionais da molécula de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em 1085 e 948 cm^{-1} correspondendo à vibração do tetraedro de PO_4 e o estiramento V-O do grupo vanadila ($\text{V}=\text{O}$), respectivamente. As bandas 670 e 572 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações do retículo V-O-P e O-P-O, respectivamente. [9, 54, 55]

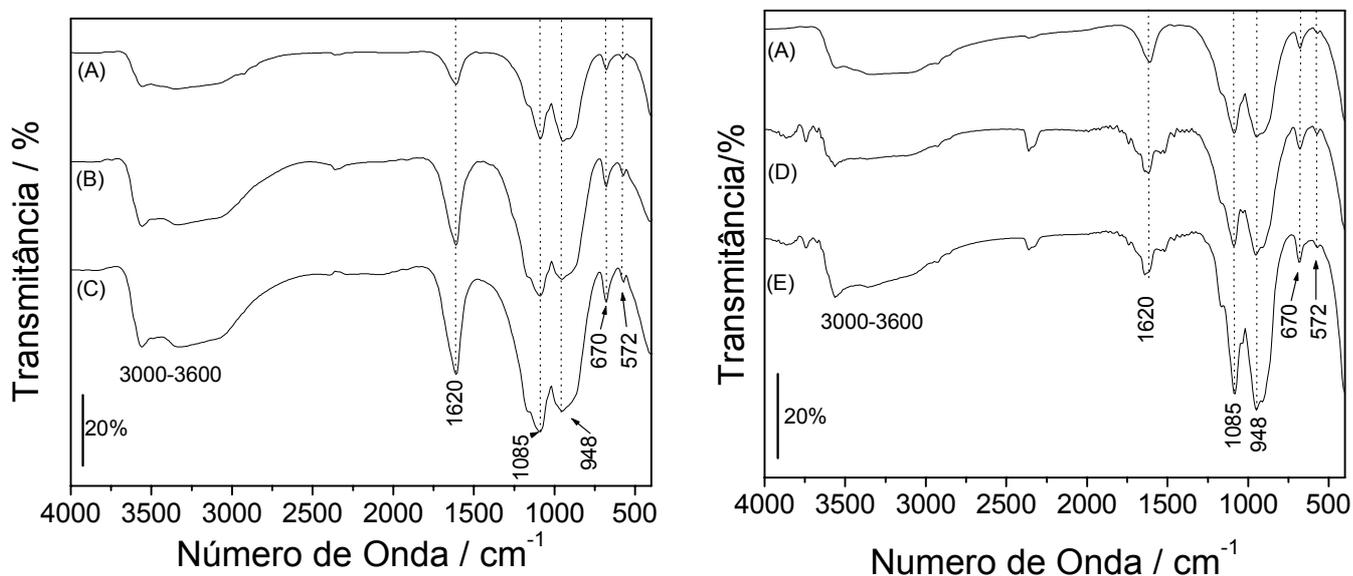


Figura 12. Espectrometria na região do infravermelho de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{VOPO}_4/8\text{h}$, (C) $\text{VOPO}_4/24\text{h}$, (D) $\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$ e (E) $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$.

Os espectros na região do infravermelho exibem bandas de absorção da molécula de água. O modo vibracional $\delta(\text{H-OH})$ responsável pela banda é verificado em 1620 cm^{-1} e uma banda larga entre 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} devida a presença do modo vibracional $\nu(\text{H-OH})$, provavelmente associadas às fracas ligações das moléculas de água no espaço interlamelar. Os espectros dos compostos

VOPO₄/80°C e VOPO₄/160°C apresenta uma banda de absorção próximo de 3750cm⁻¹ não encontrada anteriormente em nenhuma das sínteses, essa banda esta relacionada a presença do modo vibracional $\nu(\text{O-H})_{\text{livre}}$ nas amostras. Na tabela 6 estão representados os modos vibracionais da molécula de VOPO₄.2H₂O encontrados na análise. [56]

Tabela 6. Modos vibracionais da matriz VOPO₄.2H₂O.

Modo vibracional	Número de onda / cm ⁻¹				
	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{O-H})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{V-OH})$	$\delta(\text{V-OH})$ ou $\delta(\text{P-OH})$
VOPO ₄ .2H ₂ O	*F	1620	1085	948	670
VOPO ₄ /80°C	*F	1618	1088	950	675
VOPO ₄ /160°C	*F	1625	1085	949	678
VOPO ₄ /8h	*F	1611	1089	950	680
VOPO ₄ /24h	*F	1611	1095	952	678

*F = Banda larga de 3600cm⁻¹ a 3000cm⁻¹.

O espectro na região do infravermelho na figura 12 apresenta uma banda em 2345cm⁻¹ para (d) e (e) atribuída à moléculas de CO₂ presentes no ambiente no momento da análise. De posse da tabela 6 constatamos uma mudança ínfima no número de onda das bandas de absorção atribuídas aos modos vibracionais da molécula de VOPO₄.2H₂O sugerindo a manutenção da estrutura da mesma.

IV.1.c. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG)

A análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial (TGA/TDA), foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do material e sua composição, no que se refere à quantidade de água existente em cada composto. As curvas de decomposição térmica e suas respectivas derivadas estão representadas na figura 13.

Segundo a literatura [19], a curva de decomposição térmica da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta dois picos endotérmicos na faixa de 60 – 130°C responsáveis pela saída de duas moléculas de água, que indicam interação diferentes entre estas moléculas e a matriz hospedeira. Esse mesmo perfil foi observado em todas as amostras representadas na figura 13.

A primeira etapa de perda de massa é devida a perda das moléculas de água ligadas fracamente através de pontes de hidrogênio, águas interlamelares; enquanto que a segunda etapa associa-se à saída da molécula de água coordenada diretamente ao vanádio através do oxigênio [56]. Após a retirada das moléculas de água as amostras apresentam uma estabilidade térmica entre 150°C a 700°C. A ilustração da estrutura após a desidratação da matriz $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ está representada na figura 14.

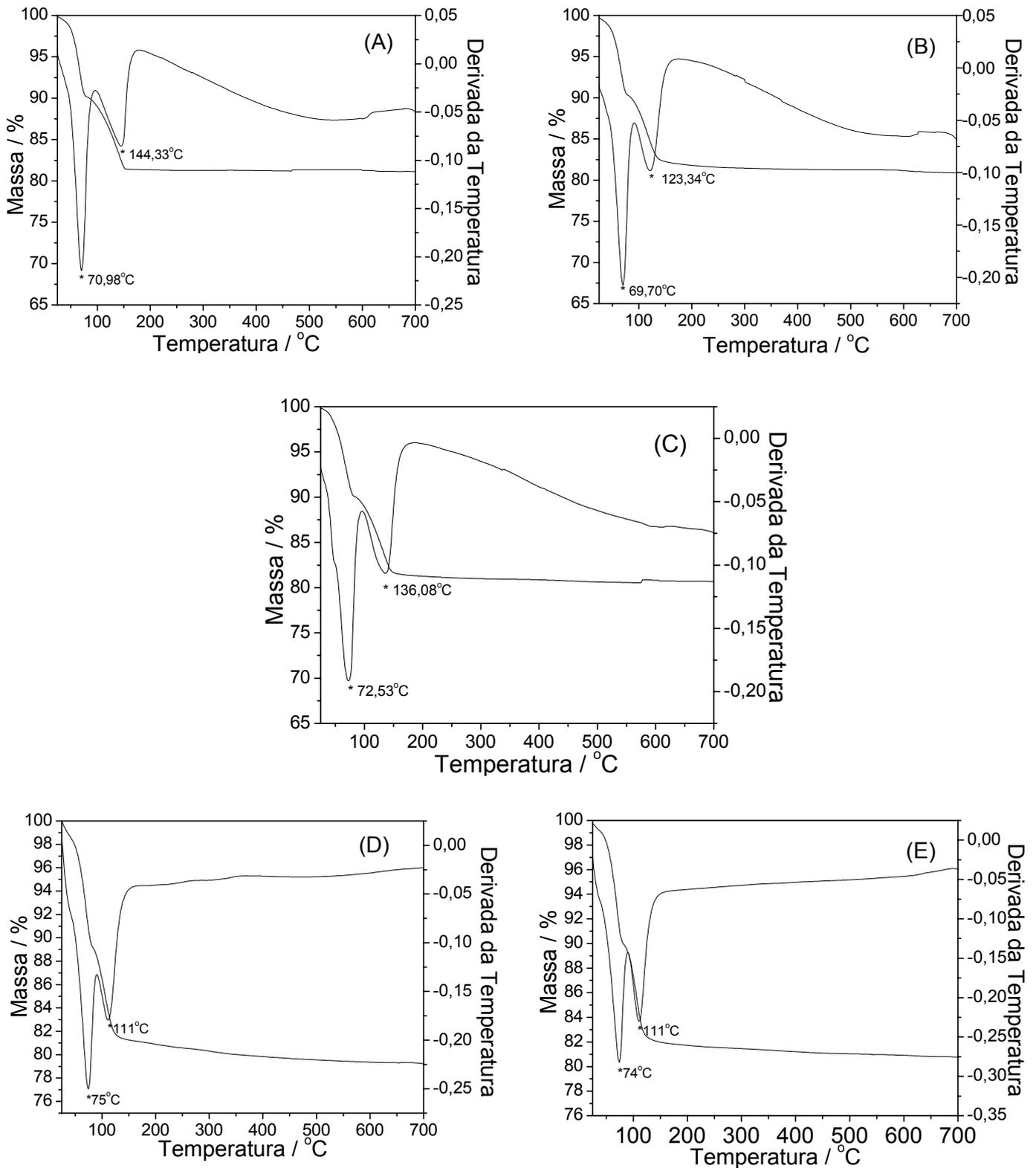


Figura 13. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial de (a) VOPO₄/80°C, (b) VOPO₄/160°C, (c) VOPO₄.2H₂O, (d) VOPO₄/8h e (e) VOPO₄/24h.

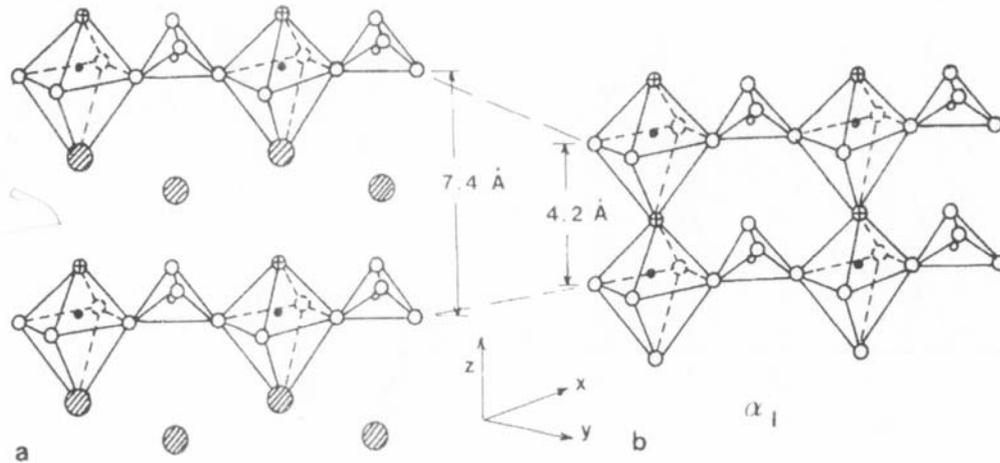


Figura 14. Representação da desidratação da matriz α -VOPO₄·2H₂O.

Os dados na tabela 7 apresentam uma pequena alteração no padrão de perda de massa total das amostras, conseqüentemente a quantidade molar de água na matriz apresenta-se por volta de 2mols. Porém ocorre uma diminuição da temperatura na etapa 2 relacionada à perda de água coordenada diretamente ao átomo de vanádio (ligação forte). Tal fato esta relacionado à mudança da morfologia da matriz.

Tabela 7. Análise termogravimétrica da matriz fosfato de vanadila.

Substância	Etapa 1		Etapa 2		Perda de massa (%)	Mols de H ₂ O
	T(°C)	Massa (%)	T(°C)	Massa (%)		
VOPO ₄ /80°C	70,6	9,86	145,0	8,74	18,6	2,05
VOPO ₄ /160°C	72,5	9,75	121,1	8,46	18,2	2,00
VOPO ₄ /130°C	69,4	10,00	132,1	8,65	18,6	2,06
VOPO ₄ /8h	75,1	11,03	111,1	7,85	18,9	2,10
VOPO ₄ /24h	74,2	10,14	111,2	7,87	18,0	1,98

IV.1.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como já discutido anteriormente, a literatura apresenta uma discordância quanto à morfologia da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Um grupo de artigos apresenta uma morfologia quadrada de tamanho médio dos cristais entorno de $10\mu\text{m}$ [28, 57, 58], enquanto um segundo grupo reporta cristais arredondados com circunferência média de $10\mu\text{m}$ [18, 59].

Na tentativa de revelar o motivo desta discordância realizamos a síntese da matriz fosfato de vanadila alterando sua temperatura de síntese e mantendo os demais parâmetros constantes. Para isso escolhemos uma temperatura inferior e outra superior a temperatura de síntese reportada na literatura [9], 80°C e 160°C , respectivamente.

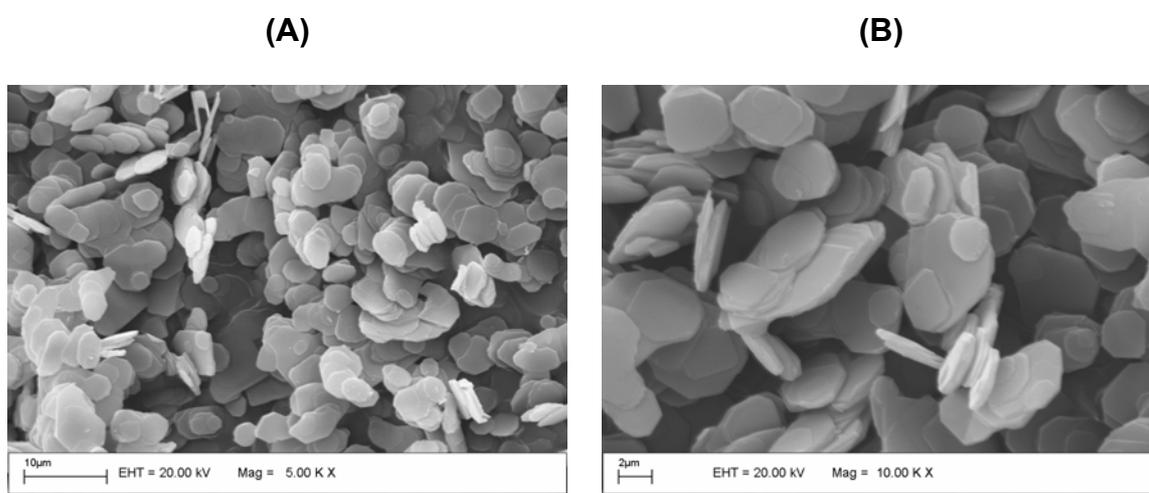


Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura de $\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$ em de ampliação

(a) 5kX e (b) 10kX .

Quando utilizamos uma temperatura de síntese igual a 80°C ($\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$), inferior a reportada na literatura, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentou uma predominância da morfologia circular e tamanho de cristais entre

3 μm e 7 μm e espessura de 0,8 μm aproximadamente; ou seja; ocorreu uma diminuição do tamanho desses cristais quando comparada com a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizada de acordo com a literatura [9].

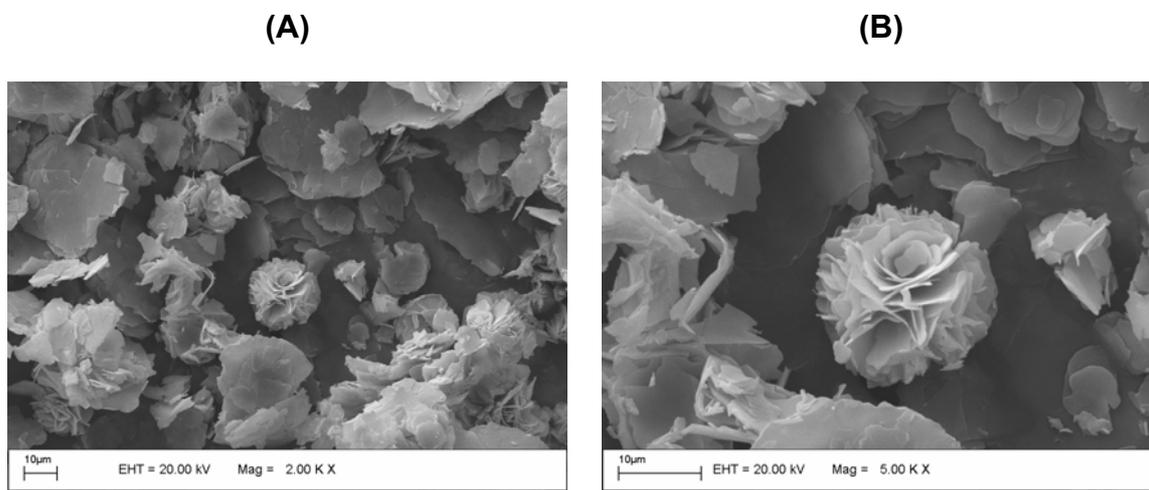


Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura de $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$ em de ampliação (a) 2kX e (b) 5kX.

Em seguida utilizamos uma temperatura de 160 $^\circ\text{C}$, superior a reportada na literatura [9], a microscopia eletrônica de varredura apresentou uma morfologia diferenciada contendo formas irregulares e em destaque um aglomerado de cristais em forma de rosa; estes cristais adquirem essa forma crescendo em cima de lamelas fragmentadas. Este formato de rosa, adquirido pelo aglomerado de cristais tem sido relacionado à presença da fase $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [60] de grande importância por ser precursora da fase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ que atua com um catalisador seletivo na reação de oxidação do n-butano à anidrido maléico.

Outra peculiaridade observada, que pode ser explicada através da presença da forma rosácea, é a diminuição da segunda etapa de perda de massa encontrada através da análise termogravimétrica desse material, tal fato pode ser explicado por

meio da maior exposição das moléculas de água diminuindo assim a temperatura de remoção dessas moléculas.

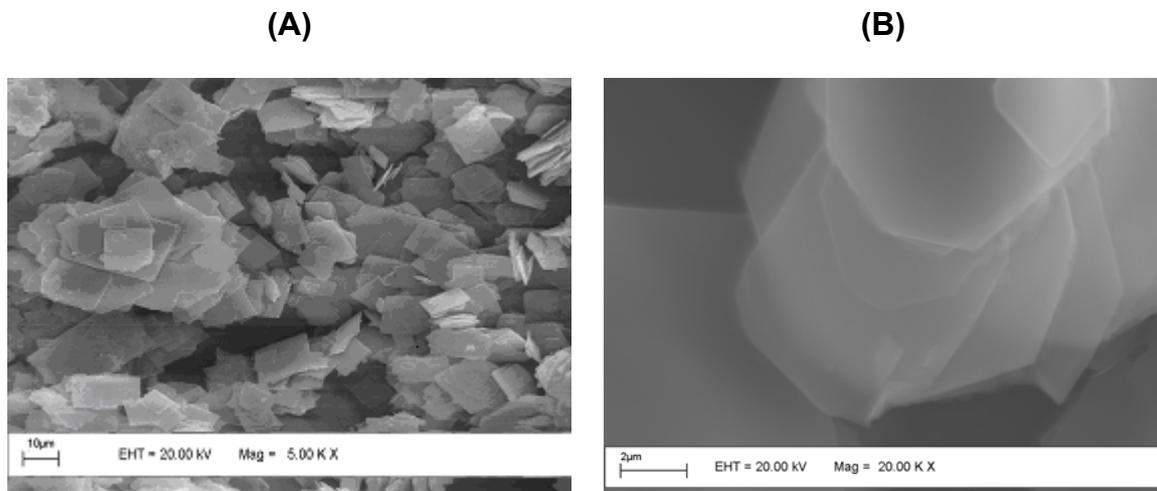


Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de $\text{VOPO}_4/130^\circ\text{C}$ em de ampliação (a) 5kX e (b) 10kX.

Posteriormente realizamos a síntese de acordo com a reportada na literatura [9], as imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentaram uma estrutura quadrada e com um tamanho uniforme de $10\mu\text{m}$ com uma espessura muito fina, tal fato pode ser observado uma vez que a microscopia eletrônica de varredura é utilizada apenas para uma verificação superficial da estrutura do material por possuir um feixe de elétrons de baixa penetração, porém visualizamos as estruturas subseqüentes às superficiais. Essas imagens são apresentadas na figura 17.

Logo em seguida realizamos duas sínteses da matriz fosfato de vanadila alterando o tempo de reação, a escolha foi um tempo superior (24h) e outro inferior (8h) que o reportado na literatura [9].

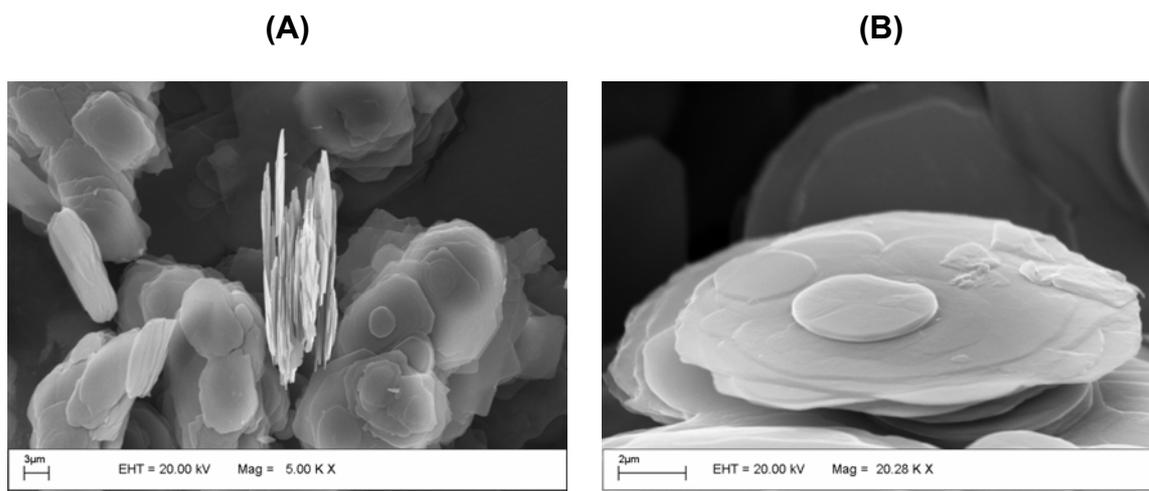


Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura de $\text{VOPO}_4/8\text{h}$ em de ampliação (a)5kX e (b)20,28kX.

Na síntese realizada em um tempo de oito horas, as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram cristais em uma forma intermediária entre circular e quadrada com tamanhos variados entre $2\mu\text{m}$ e $8\mu\text{m}$. Em (a) na figura 18 os cristais estão claramente organizados em lamelas com espessura muito finas. Em (b) está em destaque o crescimento dos cristais que apresentam primeiramente uma forma circular de aproximadamente $2,5\mu\text{m}$ de diâmetro e a partir desta seguem seu crescimento podendo chegar a forma de $10\mu\text{m}$ aproximadamente.

Na síntese realizada em 24 horas, as imagens de microscopia eletrônica de varredura na figura 19 exibem uma morfologia mista tendo formas circulares e quadradas com tamanhos médio entre $6\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$. Em (b) apresenta em destaque a lamelaridade do material e sua morfologia mista coexistindo tanto forma circular quanto quadrada no mesmo aglomerado de cristais.

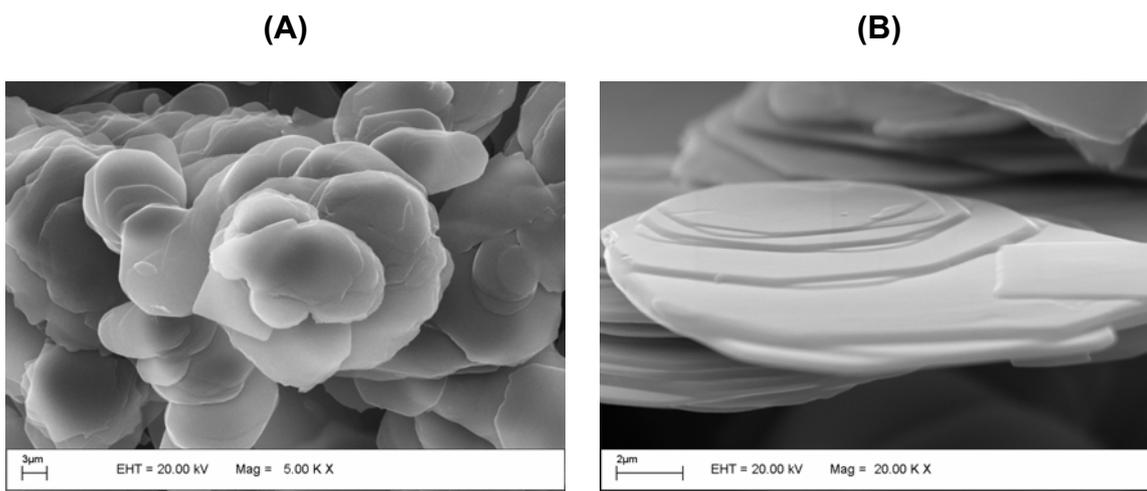


Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura de $\text{VOPO}_4/24\text{h}$ em de ampliação (a)5kX e (b)20kX.

IV.1.e. Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX)

Para um estudo mais detalhado da composição das amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizou-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX). Os valores das porcentagens em massa de vanádio e fósforo estão representados na tabela 8.

Tabela 8. Porcentagem aproximada de Vanádio e Fósforo.

Amostra	Vanádio (%)	Fósforo (%)	$\frac{\text{Vanádio}(\%)}{\text{Fósforo}(\%)}$
$\text{VOPO}_4/80^\circ\text{C}$	56,68	43,32	1,31
$\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$	58,44	41,56	1,41
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	61,91	38,09	1,63
$\text{VOPO}_4/8\text{h}$	38,83	37,84	1,03
$\text{VOPO}_4/24\text{h}$	44,07	42,54	1,04

O composto fosfato de vanadila apresenta uma composição estequiométrica de (1/1) entre os átomos de vanádio e fósforo respectivamente. Os dados apresentados na tabela 8 são porcentagens em massa desses átomos existentes no composto. A razão teórica calculada entre as porcentagens em massa de vanádio e fósforo é de 1,65.

$$\frac{\mu_{\text{Vanádio}}}{\mu_{\text{fósforo}}} = 1,65$$

O composto que mais se aproximou dessa razão foi $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

IV.2. Intercalação de poli(óxido de etileno) na matriz

VOPO₄.2H₂O assistida com tensoativo.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma classe especial de materiais multifuncionais que estão recebendo muita atenção nos últimos anos [61-65]. A arquitetura específica destes materiais proporciona um efeito sinérgico entre as contrapartes: orgânica e inorgânica, que originam compostos com propriedades físicas ou químicas distintas de seus componentes isolados [61-65]. Estes compostos representam não só uma alternativa criativa para se pesquisar novos materiais, como também permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras. As aplicações potenciais para os híbridos orgânico-inorgânicos incluem: membranas inteligentes e dispositivos de separação, dispositivos fotovoltaicos, células combustíveis, fotocatalise, novos catalisadores, (bio)sensores, dispositivos microeletrônicos inteligentes, microóptica, novos cosméticos, liberação controlada de moléculas ativas, etc. [66-68]

Portanto, uma escolha da combinação adequada do par hospedeiro-convidado é de suma importância para determinarmos as propriedades dos compostos híbridos gerados assim como sua aplicação. Desta forma o maior desafio encontrado é obter controle da síntese para que possamos acentuar certas características do composto final e minimizar características indesejáveis [68].

A “força motriz” necessária para que ocorra a reação depende de vários fatores associados como: espécie convidada, temperatura, pressão, agitação, pH, tempo da reação, e ainda podem envolver a troca de íons, reações redox e ácido-base. Portanto, as microestruturas e propriedades de compostos híbridos podem se

controladas através da escolha das condições do sistema, e não apenas da escolha da espécie convidada e de sua matriz.

Matriz inorgânica / tensoativo.

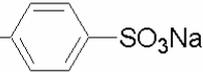
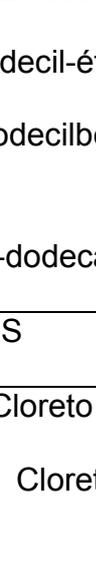
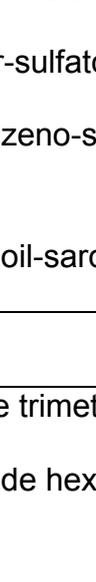
Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, que possuem duas regiões de polaridades diferentes: uma polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica). Isso lhes confere uma grande capacidade de adsorção em interfaces, diminuindo as energias interfaciais, daí seu nome “*surfactante*” = “*surface active agent*”. [69]

A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares e é denominada de cabeça ou grupo polar do tensoativo. A região hidrofóbica constitui-se normalmente de uma ou mais cadeias carbônicas, fluorocarbônicas ou siloxânicas, contendo de oito a dezesseis átomos de carbono, sendo denominado grupo hidrofóbico ou cauda do tensoativo.

A classificação mais comum dos tensoativos é feita através da carga do grupo hidrofóbico. Eles podem ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos. Alguns exemplos estão na tabela 9.

Essas substâncias, devido às suas propriedades peculiares, têm aplicação como detergentes, emulsificantes, dispersantes, solubilizantes ou umectante, sendo utilizadas em praticamente todas as classes de atividade e em uma ampla gama de produtos. Os sabões; sais de ácidos graxos obtidos pela saponificação de óleos e gorduras, foram os primeiros tensoativos a terem aplicação prática, por volta de 600 a.C. Tensoativos sintéticos, derivados do petróleo, só começaram a ser produzidos comercialmente durante a 2^a Guerra Mundial, para substituir os sabões, devido à escassez de óleos e gorduras. [70]

Tabela 9. Alguns exemplos de tensoativos.

ANIÔNICOS	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{Na}$	Dodecanoato de sódio (sabão)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$	Dodecil-sulfato de sódio (SDS)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Na}$	Dodecil-éter-sulfato de sódio (LESS)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ 	Dodecilbenzeno-sulfonato de sódio
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$	N-dodecanoil-sarcosinato de sódio
CATIÔNICOS	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	Cloreto de trimetildodecilamônio
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}$ 	Cloreto de hexadecilpiridínio
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Brometo de cetiltrimetilamônio
NÃO-IÔNICOS	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{OH}$	Éter dodecil-(4)-polioxetilênico (Brij 30)
	Dodecanolilato de sorbitano (Span20)
	Dodecil β -D-glucopiranosídeo (um APG)
ZWITTERIÔNICOS	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	N-dodecil-N,N-dimetil-betaína
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)- propano-1-sulfonato

Os tensoativos sintéticos são hoje os mais utilizados. Eles são obtidos do petróleo ou de óleos e gorduras animais e vegetais, e substituíram os sabões na maioria das aplicações, devido ao seu menor custo, à sua maior tolerância à dureza da água e à variação do pH do meio, e à sua maior versatilidade. [70]

Tais moléculas são freqüentemente empregadas para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela [70-72]

Uma proposta na utilização de tensoativos é como agente de expansão (“swelling agent”) [73] em sistemas com matrizes inorgânicas lamelares. Tais moléculas agem aumentando o espaçamento interlamelar das matrizes inorgânicas, podendo posteriormente atuar como agente diretivo em reações de intercalações subseqüentes.

Matriz inorgânica / polímero.

Uma grande variedade de materiais híbridos orgânico-inorgânico pode ser preparada a partir da combinação entre sólidos inorgânicos lamelares e polímeros. Em relação aos polímeros, os materiais híbridos formados podem exibir melhorias em suas propriedades, como, por exemplo, rigidez, resistência química e mecânica, densidade, impermeabilidade aos gases, estabilidade térmica, condutividade elétrica, além de um alto grau de transparência óptica. [61]

A primeira aplicação, bem sucedida para materiais híbridos envolvendo sólidos inorgânicos lamelares e polímeros, foi realizada pelos pesquisadores da Toyota para aplicações estruturais em veículos. Estes prepararam nanocompósitos a partir da combinação entre nylon-6 e montmorilonita (argila) pelo método de polimerização *in situ* [66, 74, 75] Pesquisas realizadas recentemente demonstraram que nanocompósitos deste tipo, contendo apenas uma pequena quantidade de silicato inorgânico (2% em volume), duplicaram o módulo elástico e a força sem sacrificar sua resistência ao impacto. Companhias como a Ford, General Motors Corporation, Volvo e etc. passaram a utilizar este tipo de material em seus veículos e têm intensificado sua pesquisa nesta área.

A incorporação de nanopartículas de silicatos lamelares em matrizes poliméricas cria uma forma de labirinto dentro da estrutura, que retarda fisicamente a passagem de moléculas de gás [76]. As excelentes propriedades de barreira contra gás e transmissão de vapor destes nanocompósitos resultam em aplicações principalmente nas indústrias alimentícias, no empacotamento de comida e bebida [77] Esses materiais também podem ser utilizados no revestimento de tanques de estocagem em navios e linhas de combustíveis criogênicos em sistemas aeroespaciais. Em relação ao polímero não modificado, os nanocompósitos formados, além de retardarem a propagação do fogo também apresentam uma maior estabilidade térmica [76, 77]. Os híbridos formados apresentam uma vantagem crucial em relação aos chamados polímeros à prova de fogo: a baixa porcentagem de sólido lamelar inorgânico (tipicamente 2- 5%) em contraste com até 60% de aditivos utilizados nos clássicos polímeros a prova de fogo. Isto pode ser explicado pela formação de uma camada isolante superficial que não só retarda a degradação do polímero, mas também diminui seu poder calorífico [77]. A

temperatura de decomposição destes nanocompósitos pode ser aumentada em até 100 °C, estendendo o uso destes materiais à ambientes em temperaturas mais altas, como nos motores de automóveis.

Recentemente com relação às aplicações ambientais sólidos inorgânicos lamelares combinados com polímeros biodegradáveis têm sido utilizados como agentes reforçadores. Estes materiais denominados nanocompósitos “verdes”, são uma alternativa atrativa para substituir derivados de petróleo na produção de plásticos [78].

Várias estratégias têm sido utilizadas para preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos com sólidos inorgânicos lamelares e polímeros, dentre elas, as principais são:

1-) Intercalação do polímero fundido: pela mistura do composto lamelar com a matriz polimérica fundida. Nessas condições, se as superfícies lamelares inorgânicas forem suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, o polímero pode penetrar no espaço interlamelar e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Nessa técnica, não se requer nenhum solvente. [79]

2-) Síntese de modelo: esse método somente é utilizado para polímeros solúveis em água. Neste caso, o composto lamelar é formado *in situ* em uma solução aquosa que contem o polímero de interesse. Nesta técnica, baseada em forças de automontagem, o polímero ajuda na nucleação e no crescimento das lamelas inorgânicas. À medida que as lamelas crescem, os polímeros são retidos entre elas. [75]

3-) Polimerização "in situ": pelo aumento dos espaçamento das lamelas no compostos lamelar dentro de uma solução contendo o monômero. A formação do polímero ocorre na região interlamelar. A reação de polimerização pode ocorrer por ação de calor ou de radiação, por meio de um iniciador orgânico, ou ainda, por um catalisador fixo [80].

4-) Esfoliação-adsorção: pela esfoliação do composto lamelar, usando um solvente em que o polímero é solúvel. Alguns compostos lamelares apresentam forças de interação fracas entre as lamelas e podem ser facilmente esfoliados em solventes adequados. O polímero pode então ser adsorvido sobre as lamelas esfoliadas e, quando o solvente é evaporado, as lamelas se organizam novamente, intercalando o polímero para formar uma estrutura multilamelar ordenada. [81]

Através da escolha dos reagentes para a concepção do composto híbrido (matriz lamelar inorgânica/polímero) e seleção da estratégia de síntese entre as citadas anteriormente, podem vir a gerar composto com interações diferenciadas:

I- Quando o polímero está apenas adsorvido na superfície da lamela, duas fases são obtidas.

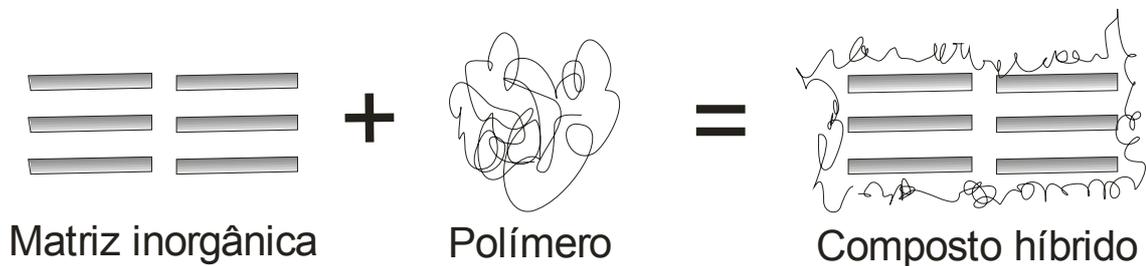


Figura20. Esquema representando as interações de um composto híbrido de fases separadas.

II- Quando o polímero é intercalado entre as lamelas inorgânicas, um composto com lamelas inorgânicas e cadeias poliméricas alternadas é formado. Nesse caso, a intercalação do polímero acarreta um aumento do espaçamento interlamelar, ou seja, o aumento da distância entre duas lamelas adjacente.

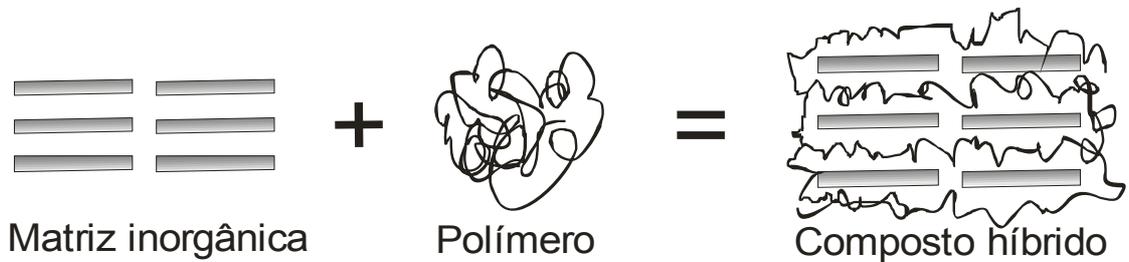


Figura 21. Esquema representando as interações de um composto híbrido intercalado.

III- Quando o material não apresenta mais ordenação ao longo do eixo de empilhamento das lamelas, ou ainda, quando espaçamento entre as camadas inorgânicas é maior que 80Å.

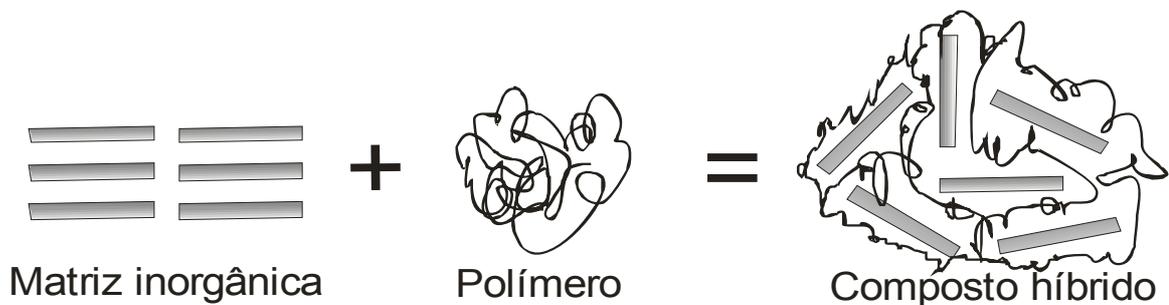


Figura 22. Esquema representando as interações de um composto híbrido esfoliado.

Eventualmente, além dessas estruturas bem definidas acima, uma quarta forma estrutural intermediária pode ocorrer, na qual o material apresenta, ao mesmo tempo, características de intercalação e esfoliação. [82]

Esse estudo tem como objetivo a inserção do polímero no espaçamento interlamelar da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auxiliada pela pré-intercalação de um tensoativo. Nessa proposta o tensoativo atuaria como um agente de expansão (“*swelling agent*”) [73], aumentando o espaço basal e conseqüentemente diminuindo a influência da força da ligação de hidrogênio responsável pela coesão entre as lamelas na matriz. Foram utilizados poli(óxido de etileno) com massa molecular de 300.000g/mol^{-1} e 600.000g/mol^{-1} na intercalação com a matriz fosfato de vanadila.

IV.2.a. Intercalação de poli(óxido de etileno) na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Em uma primeira oportunidade, foi estudada a intercalação do poli(óxido de etileno) na matriz hospedeira fosfato de vanadila sem a presença do tensoativo.

IV.2.a.1. Difração de Raios – X (DRX)

O fosfato de vanadila é um composto lamelar de alta cristalinidade, ou seja, sua estrutura esta disposta em camadas sobrepostas na qual possuem um alto grau de organização. Seu domínio interlamelar é regido por interações de Van der Waals, devido a moléculas de água existentes. A distância interlamelar do $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ encontrada na literatura é de $7,4\text{Å}$ e $7,5\text{Å}$. [9, 53]

Realizando uma comparação entre os difratogramas da matriz com $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{300}$ e $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{600}$, verificamos uma diminuição na intensidade dos picos de difração, evidência de uma diminuição da cristalinidade do material. Porém ocorre a conservação da estrutura lamelar através da manutenção dos picos harmônicos referentes aos planos 001 , 002 e 003 do composto com a inserção de

moléculas de poli(óxido de etileno) no interior das lamelas da matriz de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A intercalação é constatada através do deslocamento do pico (001) e harmônicos para menores valores de 2θ , apresentando um aumento do espaçamento interlamelar em ambas as reações; contudo foi verificada uma maior inserção de molécula de PEO_{300} , mostrado através de um espaçamento interlamelar de 17,07Å e 12,04Å para PEO_{300} e PEO_{600} . Como apresentado na figura 23.

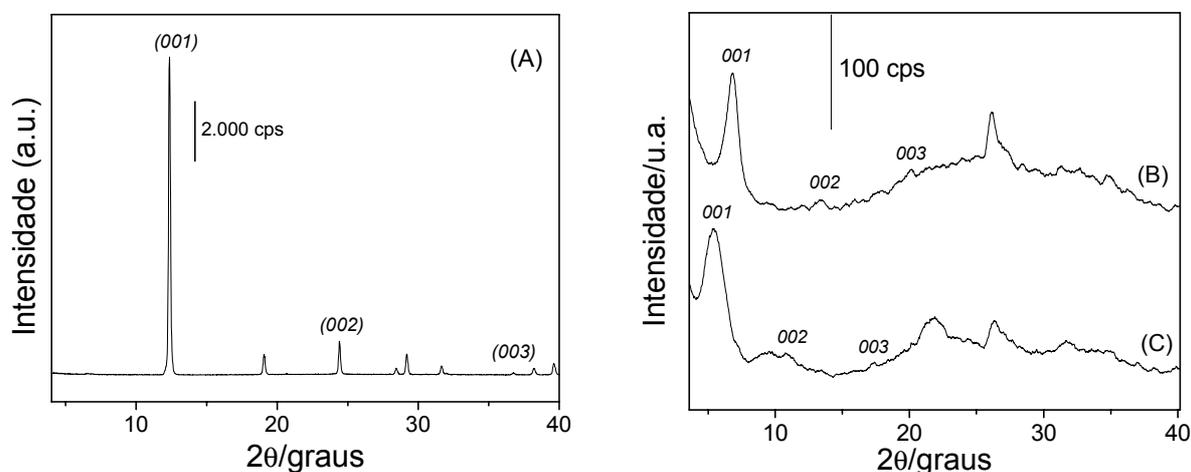


Figura 23. Difratograma de raios-X de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{600}$ e (c) $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{300}$.

Dois tipos de conformação adotada pela molécula de PEO entre as lamelas de V_2O_5 são descrita [41]. Na primeira, as cadeias de PEO assumem uma conformação em *zig-zag* formando monocamadas com uma variação no espaço basal de 4,5Å. A presença de uma camada dupla de PEO é prevista no segundo tipo com um aumento no espaço basal de 8Å-9Å. Fazendo analogia a esse sistema podemos prever uma disposição em monocamada e dupla camada para PEO_{600} ($\Delta d_{001}=5,64\text{Å}$) e PEO_{300} ($\Delta d_{001}=8,67\text{Å}$), respectivamente. A divergência quanto

à variação no espaço interlamelar deve estar relacionada à presença simultânea de moléculas de água e do polímero no composto de intercalação [83].

IV.2.a.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF)

Para caracterizarmos o composto híbrido formado, analisamos os espectros na região infravermelho (IV-TF) dos compostos de intercalação e de seus precursores. Em (c) e (d) encontramos bandas de absorção relacionadas à presença dos modos vibracionais tanto da matriz fosfato de vanadila quanto do polímero, tais bandas encontram-se deslocadas para maiores números de onda devido à interação matriz-polímero existente.

Em (b) na figura 24 estão representados os espectros na região infravermelho para a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o composto exibe bandas em 1090 e 942 cm^{-1} correspondendo à vibração do tetraedro de PO_4 e o estiramento V-O do grupo vanadila (V=O), respectivamente. As bandas 670 e 576 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações V-O-P e O-P-O, respectivamente. [9, 54, 84]. Em (c) e (d) observamos um deslocamento nas bandas referentes aos modos vibracionais do tetraedro de PO_4 e do estiramento V-O da matriz.

A banda do poli(óxido de etileno) de $\nu(\text{C-O-C})$, coincide com a banda da matriz do fosfato de vanadila, ao modo de vibração $\nu(\text{P-O})$ em 1085 cm^{-1} causando um pequeno alargamento da mesma em (c) e (d). Os compostos de intercalação apresentaram em 530 cm^{-1} uma banda de absorção referente ao modo vibracional $\delta(\text{C-C})$ da molécula de PEO, observamos um deslocamento de 20 cm^{-1} sugerindo uma interação entre a matriz hospedeira e o polímero.

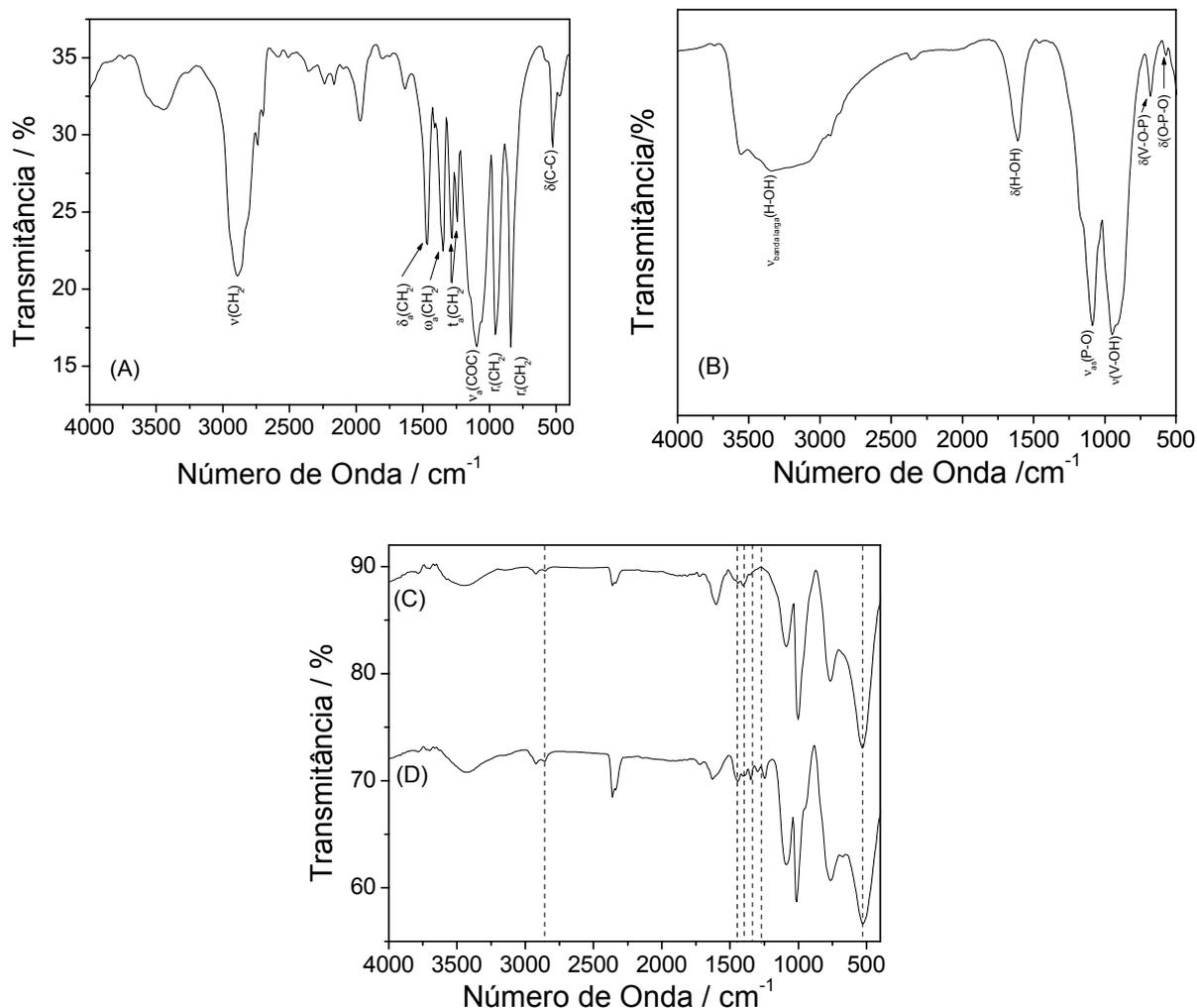


Figura 24. Espectro na região infravermelho de (A) poli(óxido de etileno), (B) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C) $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{300}$ e (D) $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{600}$.

As bandas identificadas na figura 24 por linhas tracejadas também possuem um deslocamento para maiores números de onda, essas bandas estão relacionadas à presença dos modos vibracionais do polímero: $\delta(\text{CH}_2)$, $w(\text{CH}_2)$ e $t(\text{CH}_2)$, porém essas bandas possuem uma baixa intensidade e somente é observada na reação em que foi utilizado o polímero com massa molecular de $600.000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na tabela 10 abaixo se encontram discriminadas os modos vibracionais do polímero e do composto formado após a intercalação.

Tabela 10. Atribuição dos modos vibracionais do poli(óxido de etileno) e dos compósitos formados.

Compostos	Número de Onda / cm^{-1}	Modos vibracionais
VOPO₄·2H₂O	3000-3600	$\nu(\text{O-H})$ banda larga
	1610	$\delta(\text{H-O-H})$
	1085	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$
	1000	$\nu(\text{V=O})$
	948	$\nu(\text{V-OH})$
	670	$\delta(\text{V-OH})$ ou (P-OH)
PEO	1085	$\nu(\text{C-O-C})$
	2875	$\nu(\text{CH}_2)$ banda larga
	1455	$\delta(\text{CH}_2)$
	1353	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{wagging}}$ e $\delta(\text{C-C})$
	1250	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twisting}}$
	510	$\delta(\text{C-C})$
VOPO₄/PEO	3000-3600	$\nu(\text{O-H})$ banda larga
	1610	$\delta(\text{H-O-H})$
	1092	$\nu(\text{P-O})$ ou $\nu(\text{C-O-C})$
	1011	$\nu(\text{V=O})$
	1445	$\delta(\text{CH}_2)$
	1348	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{wagging}}$ e $\delta(\text{C-C})$
	1245	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{twisting}}$
	534	$\delta(\text{C-C})$

Outro fato a ser observado é a diminuição na intensidade da banda larga entre 3000cm^{-1} e 3600cm^{-1} relacionada a presença de moléculas de água na amostra. Essa diminuição pode ser explicada pela possível substituição de água pelo polímero no espaçamento interlamelar. Essa suposição só poderá ser confirmada através da análise do TG-DTA dessas amostras.

IV.2.a.3. Análise Termogravimétrica (ATG).

A análise termogravimétrica (ATG) foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica e a composição, no que se refere à quantidade de água e polímero existente no material. As curvas de decomposição térmica e de sua derivada estão presentes na figura 25.

A curva ATG obtida para a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta dois picos endotérmicos na faixa de $60^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$ responsáveis pela saída de duas moléculas de água e indicam dois tipos diferentes de interação com a matriz. A primeira etapa de perda de massa é devida às moléculas de água ligadas fracamente, águas interlamelares; enquanto que a segunda etapa associa-se à saída da molécula de água coordenada diretamente ao vanádio através do oxigênio. A perda de massa da matriz de 18,5% é referente às moléculas de águas, estão em concordância com a literatura uma vez que essa porcentagem é referente a 2,05mols de água na matriz.

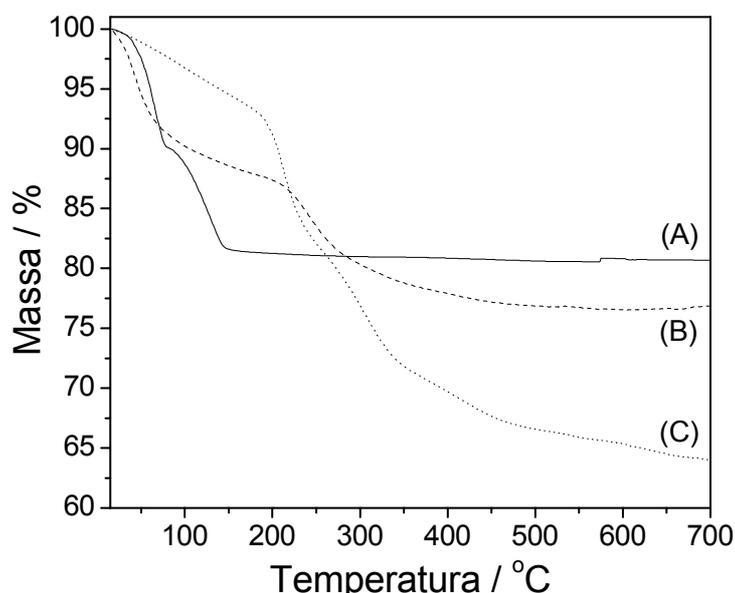


Figura 25. Análise termogravimétrica de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{300}$ e (C) $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{600}$.

O mesmo não acontece nas análises termogravimétricas dos compostos de intercalação VOPO₄/PEO₃₀₀ e VOPO₄/PEO₆₀₀, pois as curvas de decomposição térmicas dos mesmos não apresentam um perfil acentuado e bem definido quando comparados com a matriz fosfato de vanadila. Os compostos de intercalação apresentam uma maior perda de massa total em ambos em relação à matriz.

Verifica-se uma maior perda de massa total (36,1%) para o composto VOPO₄/PEO₆₀₀ em relação ao VOPO₄/PEO₃₀₀ (23,2%), com simultânea apresentação de uma etapa de perda de massa não definida na faixa 200°C a 700°C. Esse perfil da curva de decomposição dos compostos de intercalação está relacionado à dinâmica do processo: logo após a saída das primeiras moléculas de poli(óxido de etileno) do interior da matriz, o total de moléculas intercaladas é evidentemente alterado, conseqüentemente as forças que regem o espaçamento interlamelar será alterada; além da temperatura que será maior que a inicial, ou do que a existente no momento da saída das primeiras moléculas. Assim as moléculas restantes no interior da matriz adotarão uma configuração diferenciada, a fim de se produzir um composto termodinamicamente mais estável. Tal fato nos arremete a uma curva de perda de massa não tão acentuada, para os compostos VOPO₄/PEO₃₀₀ e VOPO₄/PEO₆₀₀ quando comparado com a matriz VOPO₄.2H₂O.

Esse resultado nos leva a concluir que existe uma maior quantidade de matéria orgânica no composto VOPO₄/PEO₆₀₀ sendo que esse perde aproximadamente 36,1% de sua massa, enquanto o composto VOPO₄/PEO₃₀₀ não chega a perder 24%. Porém no difratograma de raios-X de VOPO₄/PEO₆₀₀ apresenta um menor espaçamento interlamelar que em VOPO₄/PEO₃₀₀, tal fato pode ser devido a uma dispersão superficial do poli(óxido de etileno) na matriz hospedeira.

Outra opção plausível para a perda de massa é a existência de moléculas de água nesses compostos, que como já discutido anteriormente, sua etapa de perda de massa esta compreendida entre 60°C e 130°C; contudo de acordo com apresentado na figura 25 após essa faixa de temperatura a perda de massa fora de 11,0% e 5,8% em VOPO₄/PEO₃₀₀ e VOPO₄/PEO₆₀₀, respectivamente. Portando conclui-se que os compostos de intercalação apresentam uma menor quantidade de moléculas de água que a matriz fosfato de vanadila.

IV.2.a.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura na figura 26 foi verificada em (a) uma estrutura quadrada organizada em lamelas que está de acordo com a literatura [28, 57, 58], e em (b) encontramos um recobrimento superficial do poli(óxido de etileno) em que impede a visualização da morfologia da matriz. Em destaque está uma região em que podemos verificar a estrutura da matriz recoberta com o polímero.

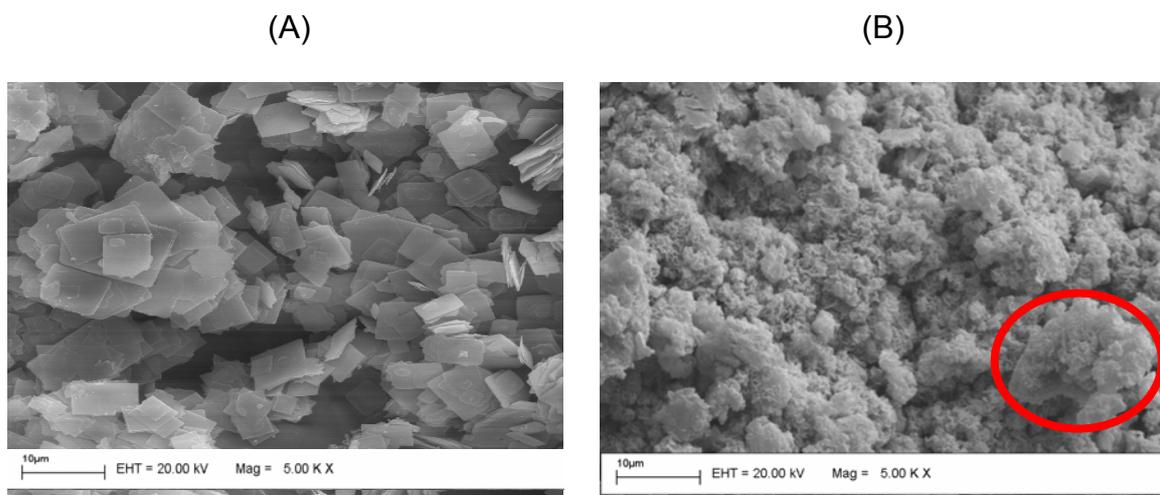


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura de (a)VOPO₄.2H₂O e (b)VOPO₄/PEO₆₀₀.

A síntese do material híbrido contendo a matriz hospedeira fosfato de vanadila e PEO como espécie convidada apresentou um relativo sucesso. Contudo os compostos de intercalação obtidos possuem uma baixa cristalinidade com uma distorção estrutural da matriz, devido sua massa molar elevada.

Objetivando compostos híbridos lamelares de alta cristalinidade escolhemos para testes de intercalação assistida com tensoativo o poli(óxido de etileno) de massa molecular 300.000g mol^{-1} devido a maior facilidade na intercalação do mesmo na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em comparação ao mesmo polímero de massa 600.000g mol^{-1} .

IV.2.b. Intercalação de tensoativos catiônicos na matriz

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A escolha de tensoativos catiônicos foi feita devida a elevada densidade carga negativa dispersa na superfície das lamelas, devido às ligações do grupamento vanadila. Testes foram feitos com dois diferentes tensoativos: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de hexadecilpiridínio (CPC). Utilizando esses tensoativos variando as concentrações das soluções na síntese.

Os tensoativos foram utilizados como agentes de expansão (“swelling agent” [73]) para uma posterior intercalação com poli(óxido de etileno).

IV.2.b.1. Intercalação de cloreto de 1-hexadecilpiridínio monohidratado (CPC)
na matriz VOPO₄.2H₂O.

IV.2.b.1.a. Difração de Raios – X (DRX)

A figura 27 apresenta o difratograma de VOPO₄/CP⁺0,1M, VOPO₄/CP⁺0,3M e VOPO₄/CP⁺0,5M em (a), (b) e (c) respectivamente. Um deslocamento, do pico de difração devido ao plano de reflexão 001, diretamente proporcional ao aumento da concentração de Cloreto de 1-hexadecilpiridinium monohidratado utilizado foi constatado. Esse deslocamento é de 5,35, 8,89 e 9,70 (2θ graus) nos respectivos compostos citados anteriormente, reflexo de um aumento no espaçamento interlamelar nos produtos de intercalação quando comparado com a matriz.

A cristalinidade dos compostos de intercalação diminuiu significativamente, essa afirmação é possível devido à diminuição da intensidade dos picos de difração nesses compostos. O difratograma (c) não apresenta os picos harmônicos 002 e 003 sugerindo um composto amorfo. Já em (b) e (d) apesar da baixa cristalinidade a disposição dos picos de difração sugerem a manutenção da estrutura lamelar da matriz, essa informação pode ser comprovada na figura 27.

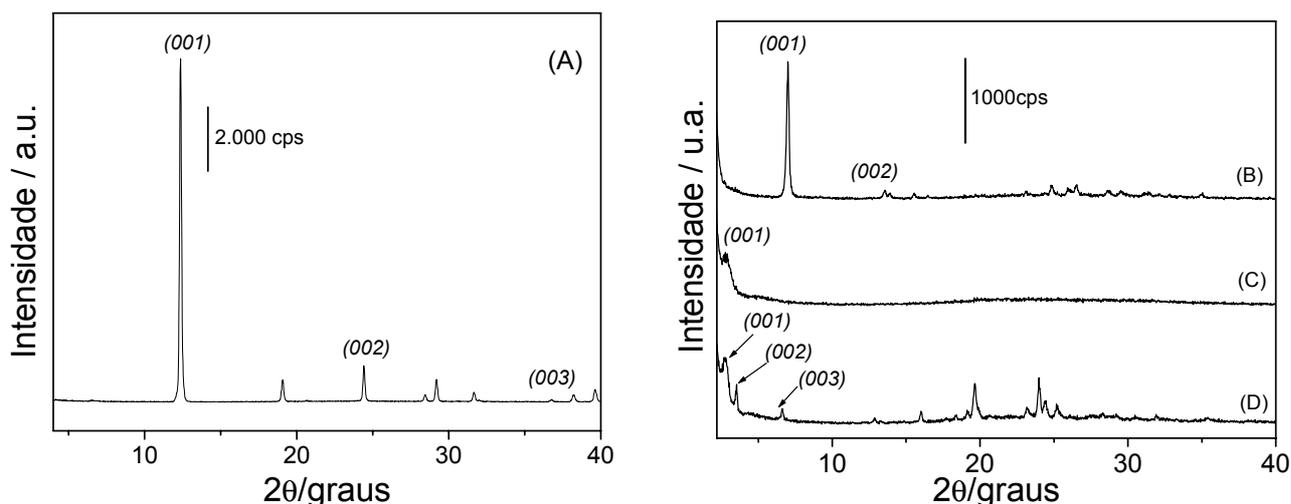


Figura 27. Difratoograma de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{VOPO}_4/\text{CPC0,1M}$, (c) $\text{VOPO}_4/\text{CPC0,3M}$ e (d) $\text{VOPO}_4/\text{CPC0,5M}$.

IV.2.b.1.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IV-TF)

O espectro na região do infravermelho do produto de intercalação entre a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e cloreto de 1-hexadecilpirídínio monohidratado representado na figura 28. Em (a), (b) e (c) apresentam várias bandas de absorção relacionadas aos modos vibracionais do tensoativo, evidenciadas através de uma faixa tracejada: $\nu(\text{NH}) - 3400 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}) - 2920 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}) - 2845 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{CN}) - 1635 \text{ cm}^{-1}$ e 1470 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}) - 760 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{C}=\text{C}) - 685 \text{ cm}^{-1}$ do anel aromático. A presença dos modos vibracionais dispostos anteriormente sugere a presença da molécula de cloreto de 1-hexacetilpiridínio nos produtos de intercalação.

Em (c) na figura 28 verificamos uma possível alteração estrutural da matriz, pois o espectro de infravermelho apresenta um alargamento na banda relacionada ao modo vibracional $\nu(\text{P-O})$ e simultâneo desaparecimento do estiramento $\nu(\text{V-O})$, ligações essas que compõe a matriz. Esses dados corroboram com o difratograma desta mesma amostra na figura 27, na qual não foi observada a estrutura lamelar

original da matriz. Essas bandas em (b) e (d) apresentam-se deslocadas para menores numero de onda, tal deslocamento está relacionado interação entre convidado-hospedeiro, através do grupamento piridíneo e centro vanadila respectivamente.

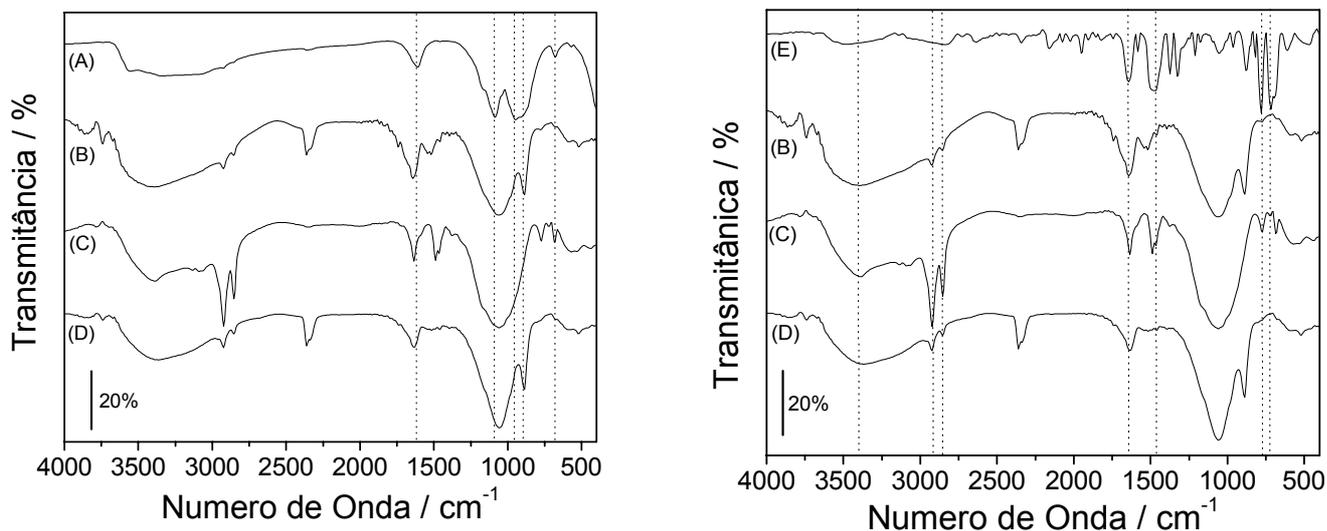


Figura 28. Espectro na região infravermelho de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{VOPO}_4/\text{CP}^+ 0,1\text{M}$, (C) $\text{VOPO}_4/\text{CP}^+ 0,3\text{M}$, (D) $\text{VOPO}_4/\text{CP}^+ 0,5\text{M}$ e (E) CPC.

IV.2.b.1.c. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG).

As análises termogravimétricas dos compostos de intercalação são dispostas na figura 29. A degradação térmica apresenta um perfil de perda de massa dos compostos de intercalação diferente do perfil da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como já apresentado anteriormente, essa matriz possui duas interações diferenciadas com moléculas de água e sua faixa de perda de massa está situada entre 60 e 130°C tendo sido contabilizada uma perda de massa total de 18,20%. Primeiramente, como

já esperado, com o aumento na quantidade de tensoativo utilizado observamos um aumento na quantidade de perda total de massa.

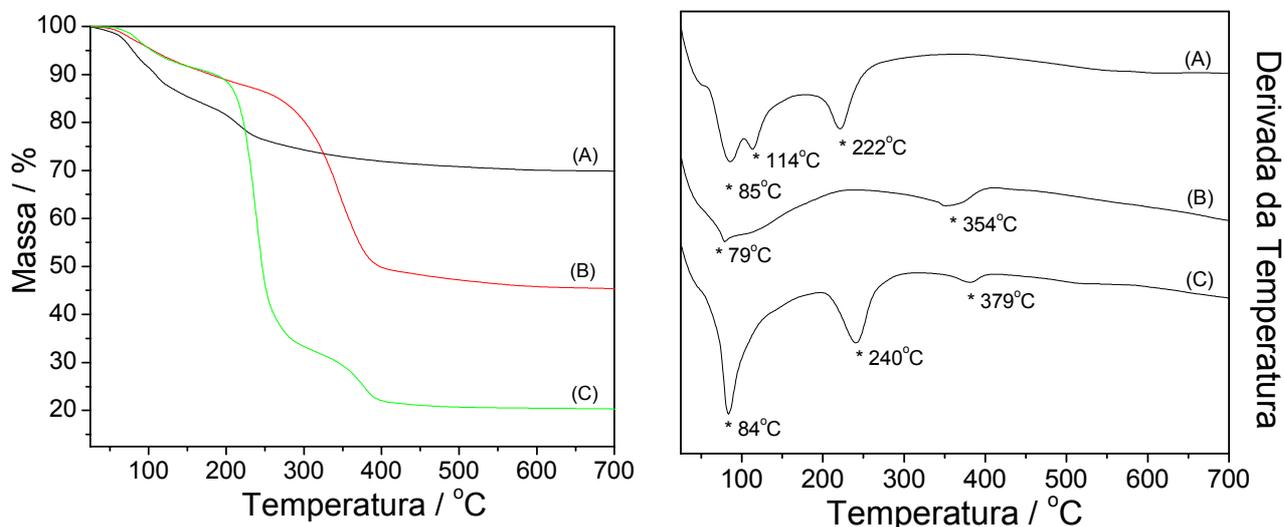


Figura 29. Análise termogravimétrica de (a) VOPO₄/CPC0,1M, (a) VOPO₄/CPC0,3M e (a) VOPO₄/CPC0,5M.

Em (a) na figura 29 nos deparamos com três etapas endotérmicas de perda de massa em 85°C, 114°C e 222°C, sendo as duas primeiras relacionadas com moléculas de águas existentes ainda no composto de intercalação e a terceira referente a moléculas de CPC presente na amostra. Já em (b) a segunda etapa de perda de massa não é observada devido à remoção das moléculas de água sugerindo que os sítios antes ocupados por ela não mais existem, tais resultados estão em concordância com a difração de raios-X na figura 27. Ainda em (b) encontramos uma segunda etapa de perda em 354°C responsável pela retirada das moléculas de cloreto de 1-hexadecilpiridínio do espaçamento interlamelar da matriz.

Em (c) visualizamos três etapas endotérmicas de perda de massa bem definidas em 84°C, 240°C e 379°C, sendo a primeira etapa de perda de massa responsável pela remoção de moléculas de água interagindo com a matriz através

de forças de Van der Waals. A segunda etapa envolve a retirada do CPC disperso na superfície da matriz, enquanto a terceira etapa representa a remoção do CPC no espaçamento interlamelar do fosfato de vanadila.

IV.2.b.1.d. Análise Elementar

Outra técnica utilizada para caracterizar os compostos de intercalação foi à análise elementar, por meio desta análise encontramos a porcentagem em massa dos elementos (nitrogênio, oxigênio e hidrogênio) no composto. Esses resultados estão representados na tabela 11.

Tabela 11. Resultados obtidos da análise elementar dos compostos de intercalação

Amostra	Nitrogênio(%)	Carbono(%)	Hidrogênio(%)	CPC(mol)
VOPO ₄ /CP ⁺ 0,1M	0,082	4,401	2,480	0,021
VOPO ₄ /CP ⁺ 0,3M	1,783	36,027	6,354	0,456
VOPO ₄ /CP ⁺ 0,5M	2,786	53,618	8,674	0,712

Através da porcentagem de nitrogênio existente em cada amostra foi possível calcular a quantidade molar de cloreto de 1-hexadecipiridínio no composto de intercalação, os resultados dos cálculos estão apresentados na tabela 11.

IV.2.b.1.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 30 encontramos as imagens de microscopia eletrônica de varredura da matriz VOPO₄.2H₂O e dos compostos de intercalação tendo como convidado o cloreto de 1-hexadecilpiridínio. Primeiramente como já mencionado no item VI.1.d.

dessa dissertação a matriz em (a) é composta de uma estrutura quadrada de tamanho uniforme de 10 μ m com uma espessura muito fina; uma vez que a microscopia eletrônica de varredura é utilizada apenas para uma verificação superficial da morfologia do material por possuir um feixe de elétrons de baixa penetração, porém visualizamos em (b) as estruturas subseqüentes às superficiais.

Com o aumento na concentração do tensoativo utilizado verificamos uma alteração na disposição do composto final através apresentação de placas irregulares em (c) e (e). Em (d) com uma ampliação de 15kX podemos verificar uma pequena desorganização do material indicando o início de esfoliação das lamelas pela ação do tensoativo utilizado. Em (f) verificamos uma diminuição significativa nos cristais do composto de intercalação, apresentando em sua maioria tamanhos de 3 μ m e formas variando de circulares e quadradas. Tais afirmações podem ser comprovadas na figura 30.

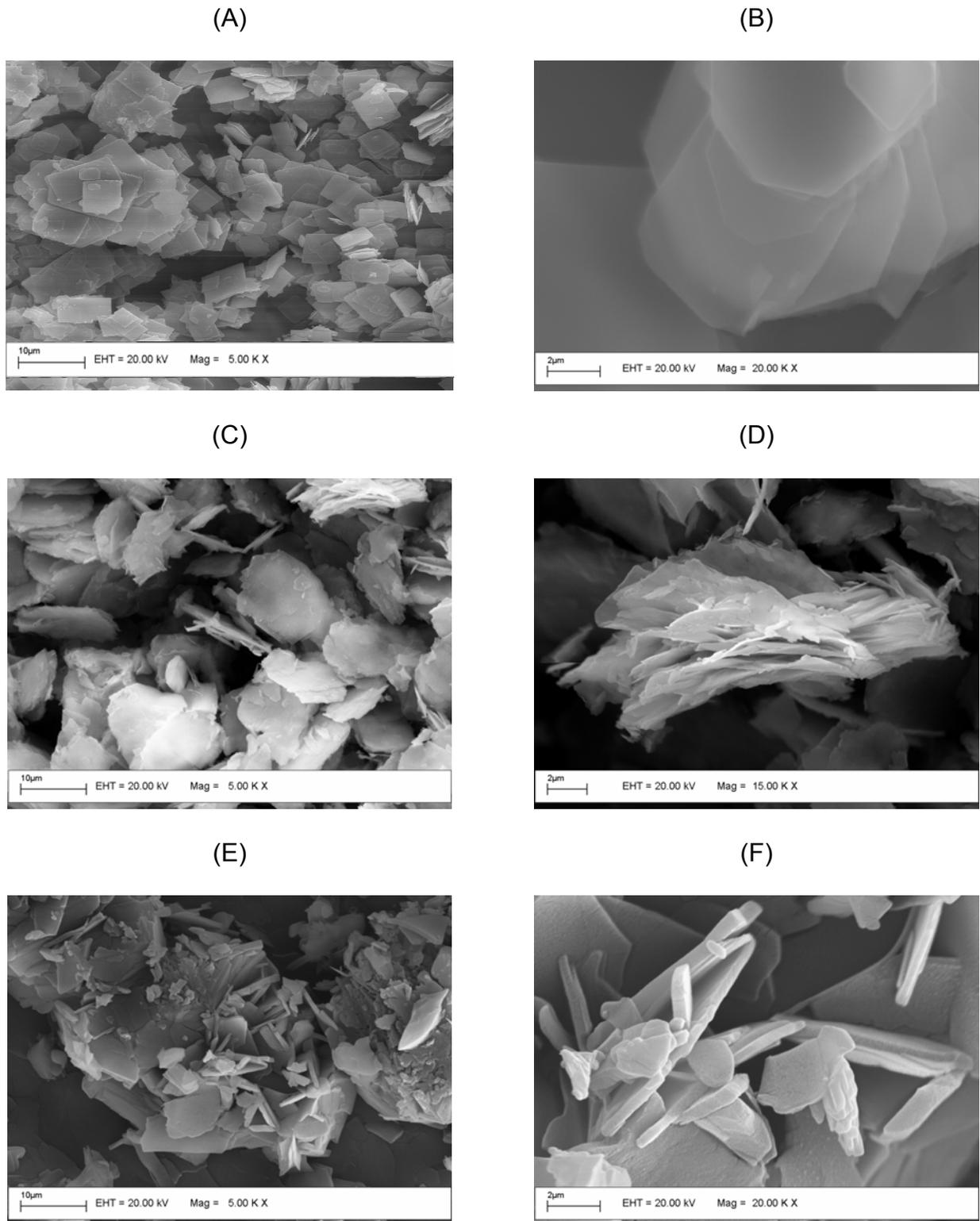


Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5Kx), (b) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20Kx), (c) $\text{VOPO}_4/\text{CP}^+0,1\text{M}$ (5Kx), (d) $\text{VOPO}_4/\text{CP}^+0,1\text{M}$ (15Kx), (e) $\text{VOPO}_4/\text{CP}^+0,3\text{M}$ (5Kx) e (f) $\text{VOPO}_4/\text{CP}^+0,3\text{M}$ (20Kx).

A utilização do cloreto de 1-hexadecilpiridínio monohidratado como espécie convidada na intercalação na matriz fosfato de vanadila apresentou resultados satisfatórios para concentração 0,5M do tensoativo mantendo a estrutura original da matriz com concomitante aumento interlamelar de 24,8Å. A constatação deste espaço basal torna a utilização desse composto inviável em uma posterior intercalação com poli(óxido de etileno), sendo que os espaçamento interlamelar de VOPO₄/PEO₃₀₀ fora de 9,5Å.

Através do difratograma do composto VOPO₄/CP⁺0,1M fora estimado um espaçamento interlamelar de 12,45Å; porém os picos harmônicos do plano 00/ apresentam uma baixa intensidade. Em seqüencia o composto VOPO₄/CP⁺0,3M apresenta um perfil no difratograma de um solido amorfo e o desaparecimento das bandas de absorção relacionada à existência dos modos vibracionais $\nu(V=O)$ e $\nu(V-OH)$ corroboram para uma alteração estrutural da matriz VOPO₄.2H₂O.

Logo após a constatação destes resultados fora realizado a intercalação com o tensoativo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na busca de um material lamelar cristalino com um espaço basal maior que a matriz hospedeira.

IV.2.b.2. Intercalação de Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na matriz VOPO₄.2H₂O.

Após o estudo da intercalação de poli(óxido de etileno) e cloreto de 1-hexadecilpiridínio na matriz VOPO₄.2H₂O, utilizamos como molécula convidada brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) com a proposta de posterior comparação com CPC no emprego como agente de expansão; visando uma maior intercalação das moléculas de PEO no espaçamento interlamelar da matriz.

IV.2.b.2.a. Difração de Raios – X (DRX)

A difração de raios-X dos compostos de intercalação $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,1\text{M}$, $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$ e $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,5\text{M}$ estão apresentadas em (b), (c) e (d) na figura 31, respectivamente. Essas análises foram realizadas para constatar a intercalação das moléculas do brometo de cetiltrimetilamônio.

O difratograma na figura 31 em (b), (c) e (d), apresentam uma diminuição da intensidade dos picos em relação ao difratograma da matriz com concomitante deslocamento do pico 001 para menores valores de 2θ , nos três compostos de intercalação, caracterizando um aumento no espaçamento interlamelar.

Os picos harmônicos ao plano de reflexão $00l$ estão presentes em (b) e (c), referentes à manutenção do empilhamento lamelar original da matriz hospedeira. O aumento do espaçamento interlamelar foi 1,95 Å, 7,25Å e 23,70 Å para as respectivas amostras: $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,1\text{M}$, $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$ e $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,5\text{M}$.

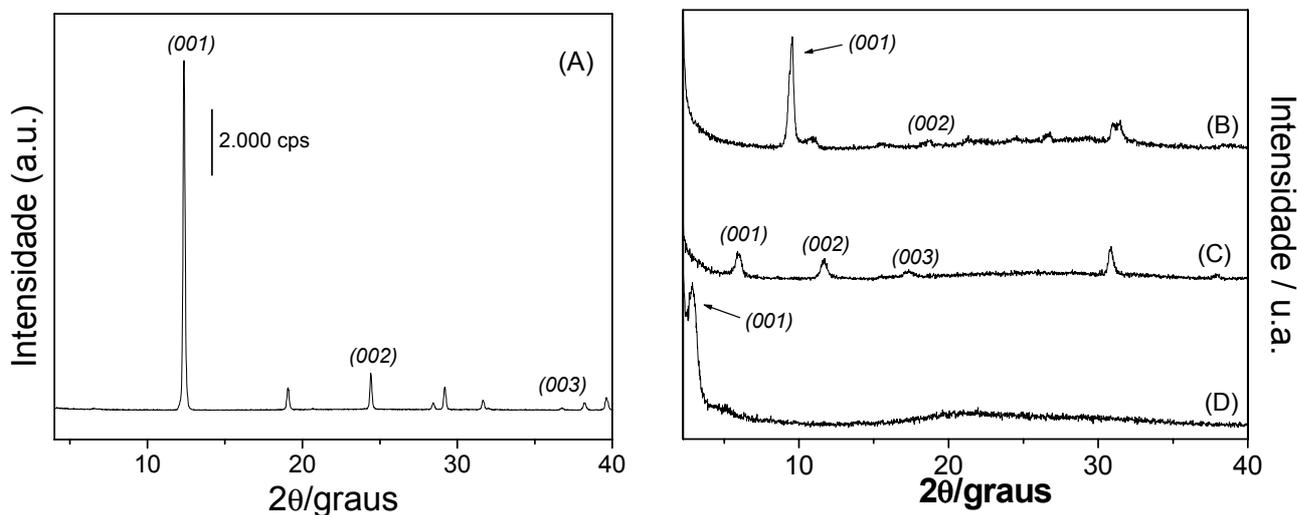


Figura 31. Difratograma de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,1\text{M}$, (c) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$ e (d) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,5\text{M}$.

Portanto, se levarmos em consideração o comprimento da molécula de CTA^+ (aproximadamente 27Å) e a variação da distância interlamelar, sugerimos que para o composto $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,1\text{M}$ a espécie convidada está disposta próxima a posição paralela às camadas do hospedeiro fosfato de vanadila, enquanto o composto $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$ a molécula orgânica intercalada está disposta em um arranjo inclinado ($\approx 31^\circ$) em relação aos planos da lamela. E, por conseguinte o produto de intercalação $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,5\text{M}$ apresenta uma distância interplanar do produto ligeiramente maior que o tamanho aproximado da molécula, sugerindo assim uma interação dos grupamentos hidrofóbicos do tensoativos e esses em uma disposição angular com a matriz. Representação proposta para o composto intercalação entre CTAB e $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ esta apresentada na figura 32.

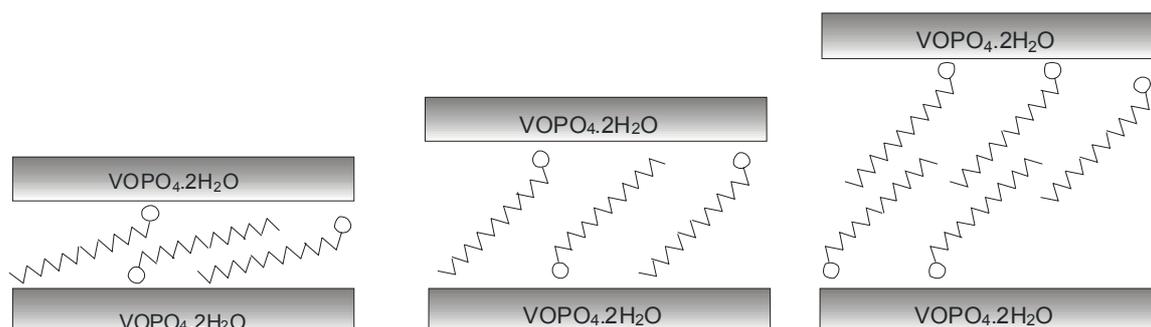


Figura 32. Esquema proposto de intercalação para os produtos (a) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}0,1\text{M}$; (b) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}0,3\text{M}$ e $\text{VOPO}_4/\text{CTA}0,5\text{M}$.

IV.2.b.2.b. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (IR-TF)

Os espectros na região do infravermelho da matriz e dos compostos intercalados com CTAB estão apresentados na figura 33. A presença das bandas relacionadas aos modos vibracionais da matriz fosfato de vanadila são verificadas em (b), (c), (d).

Na figura 33 em (b) e (d) verificamos o desdobramento da banda de absorção referente ao modo vibracional $\nu(\text{P-O})$ destacando os modos simétrico e assimétrico do estiramento do tetraedro de PO_4 . Por conseguinte em (c) encontramos as bandas relacionadas à matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sem grandes alterações, mantendo assim o padrão verificado em (a), porém com um pequeno deslocamento para menores número de onda; tal fato evidencia uma interação eletrostática cátion-anion entre o grupamento NH_4^+ do tensoativo e a carga negativa dispersa na superfície do fosfato de vanadila. Esta observação induz a uma manutenção da estrutura da matriz antes da intercalação.

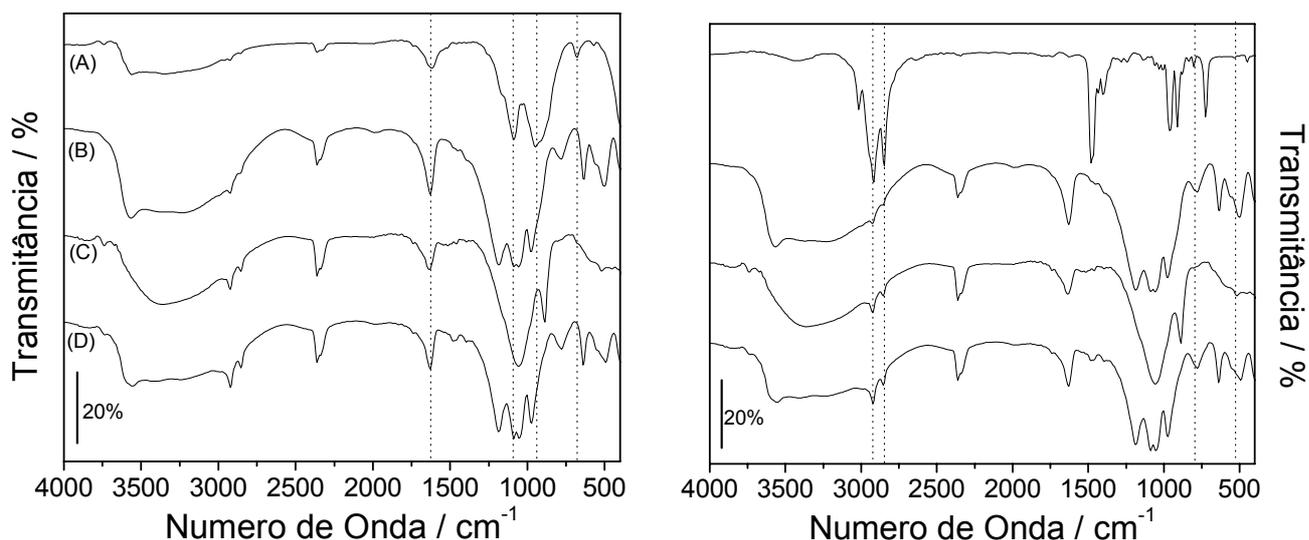


Figura 33. Espectro na região infravermelho de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,1\text{M}$, (C) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$, (D) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,5\text{M}$ e (E) CTAB

Também fora observado a presença de moléculas de água através dos modos vibracionais $\nu(\text{O-H})$ banda larga e $\delta(\text{H-O-H})$ responsáveis pelos picos em 3000 a 3600cm^{-1} e 1610cm^{-1} no composto de intercalação.

O espectro de infravermelho dos compostos de intercalação apresentam bandas de absorção em 2932cm^{-1} , 2830cm^{-1} , 1476cm^{-1} e 498cm^{-1} essas bandas são

devido aos respectivos modos vibracionais: $\nu_{as}(\text{C-H})$, $\nu_s(\text{C-H})$, $\nu(\text{CH}_2)$ e $\delta(\text{C-C})$, da molécula de brometo de cetiltrimetilamônio. A constatação dessas bandas de absorção nos compostos de intercalação comprova a presença da molécula de tensoativo no composto de intercalação.

Na tabela 12, encontra-se detalhadamente a atribuição das bandas notáveis do FTIR da figura 33. [85]

Tabela 12. Atribuição das bandas vibracionais mostradas no espectro de FTIR.

Substância	Número de Onda / cm^{-1}	Modos vibracionais
VOPO ₄ .nH ₂ O	1085	$\nu_{as}(\text{P-O})$
	1000	$\nu(\text{V=O})$
	948	$\nu(\text{V-OH})$
	690	$\delta(\text{V-OH})$ ou (P-OH)
CTA ⁺	2915	$\nu_{as}(\text{C-H})$
	2838	$\nu_s(\text{C-H})$
	1470	$\nu(\text{CH}_2)$
	510	$\delta(\text{C-C})$
VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,1M e VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,5M	1460	$\nu(\text{CH}_2)$
	1092	$\nu_{as}(\text{P-O})$
	1049	$\nu_s(\text{P-O})$
	973	$\nu(\text{V-OH})$
VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,3M	778	$\delta(\text{V-OH})$ ou (P-OH)
	498	$\delta(\text{C-C})$
	1460	$\nu(\text{CH}_2)$
	1057	$\nu(\text{P-O})$
	1028	$\nu(\text{V=O})$
	973	$\nu(\text{V-OH})$
	778	$\delta(\text{V-OH})$ ou (P-OH)
	498	$\delta(\text{C-C})$

IV.2.b.2.c. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada à análise térmica diferencial (ATG).

Logo após verificarmos a intercalação das moléculas de brometo de cetiltrimetilamônio na matriz hospedeira através do difratograma e constatarmos a sua presença por meio do IR-TF, realizamos as análises termogravimétricas desses compostos como demonstrada na figura 34.

As curvas de degradação térmicas dos compostos de intercalação apresentam um aumento na quantidade total de perda de massa com o aumento na concentração de tensoativo na solução utilizada. As duas etapas de perda de massa relacionadas às moléculas de água mantiveram-se após a intercalação em $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^{+0,1\text{M}}$ e $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^{+0,3\text{M}}$; contudo uma quantidade de moléculas de água inversamente proporcional a concentração do tensoativo utilizada foi constatada.

Na curva termogravimétrica do composto $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^{+0,5\text{M}}$ demonstra apenas uma etapa de perda de massa devido à retirada de moléculas de água do composto de intercalação; estes dados sugerem a inexistência de moléculas de água interlamelares ligadas as lamelas por interações de Van der Waals.

A análise térmica diferencial dos compostos de intercalação ($\text{VOPO}_4/\text{CTA}^{+}$) apresentaram uma etapa de perda de massa por volta de 350°C , etapa essa relacionada a remoção de molécula de brometo de cetiltrimetilamônio do espaçamento interlamelar da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Quando comparado com CPC, os compostos de intercalação de VOPO_4/CTA apresentam uma menor porcentagem de perda de massa total, levando em consideração a semelhança dos espaçamentos interlamelar alcançados e a concentração da solução do tensoativo utilizado em ambos os casos, obtivemos

compostos com uma menor quantidade de tensoativo absorvido quando utilizamos CTAB.

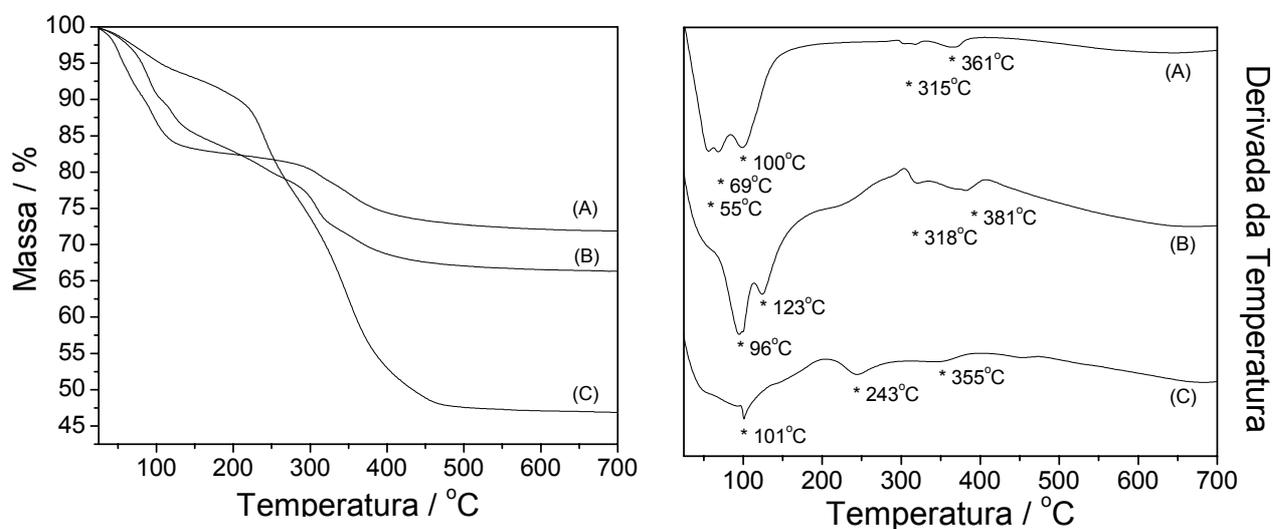


Figura 34. Análise termogravimétrica de (a) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}0,1\text{M}$, (a) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}0,3\text{M}$ e (a) $\text{VOPO}_4/\text{CTA}0,5\text{M}$.

IV.2.b.2.d. Análise Elementar

Outra técnica utilizada para caracterizar os compostos de intercalação foi à análise elementar, por meio desta análise encontramos a porcentagem em massa dos elementos (nitrogênio, oxigênio e hidrogênio) no composto. Esses resultados estão dispostos na tabela 13.

Tabela 13. Resultados obtidos da análise elementar dos compostos de intercalação

Amostra	Nitrogênio(%)	Carbono(%)	Hidrogênio(%)	CTAB(mol)
$\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,1\text{M}$	0,106	4,148	3,306	0,028
$\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$	0,414	11,352	3,633	0,108
$\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,5\text{M}$	2,109	32,098	6,530	0,549

Através da porcentagem de nitrogênio existente em cada amostra foi possível calcular a quantidade molar de brometo de cetiltrimetilamônio no composto de intercalação, os resultados dos cálculos estão dispostos na tabela 13.

IV.2.b.2.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação em que fora utilizada a molécula brometo de cetiltrimeilamônio como espécie convidada estão representadas na figura 35. As imagens mostram uma gradativa esfoliação da matriz com o aumento da concentração do CTAB. Em (c) encontramos folhas finas com formas variadas e um tamanho médio de aproximadamente $5\mu\text{m}$, também é possível verificar uma maior desorganização do material. Em (e) temos um grande aglomerado recoberto com cristais em forma de bastão, forma essa diferente da encontrada na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Não fora constatado em (e) e (f) a lamelriedade desse composto, tal fato está de acordo com as análises de DRX e IR-TF realizados dessa amostra.

Em (c) observamos um tamanho médio de $10\mu\text{m}$ do cristal e uma forma com bordas quebradiças, a morfologia lamelar do composto $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$ pode ser visualizada através de uma maior ampliação em (d) apresentando várias folhas sobrepostas.

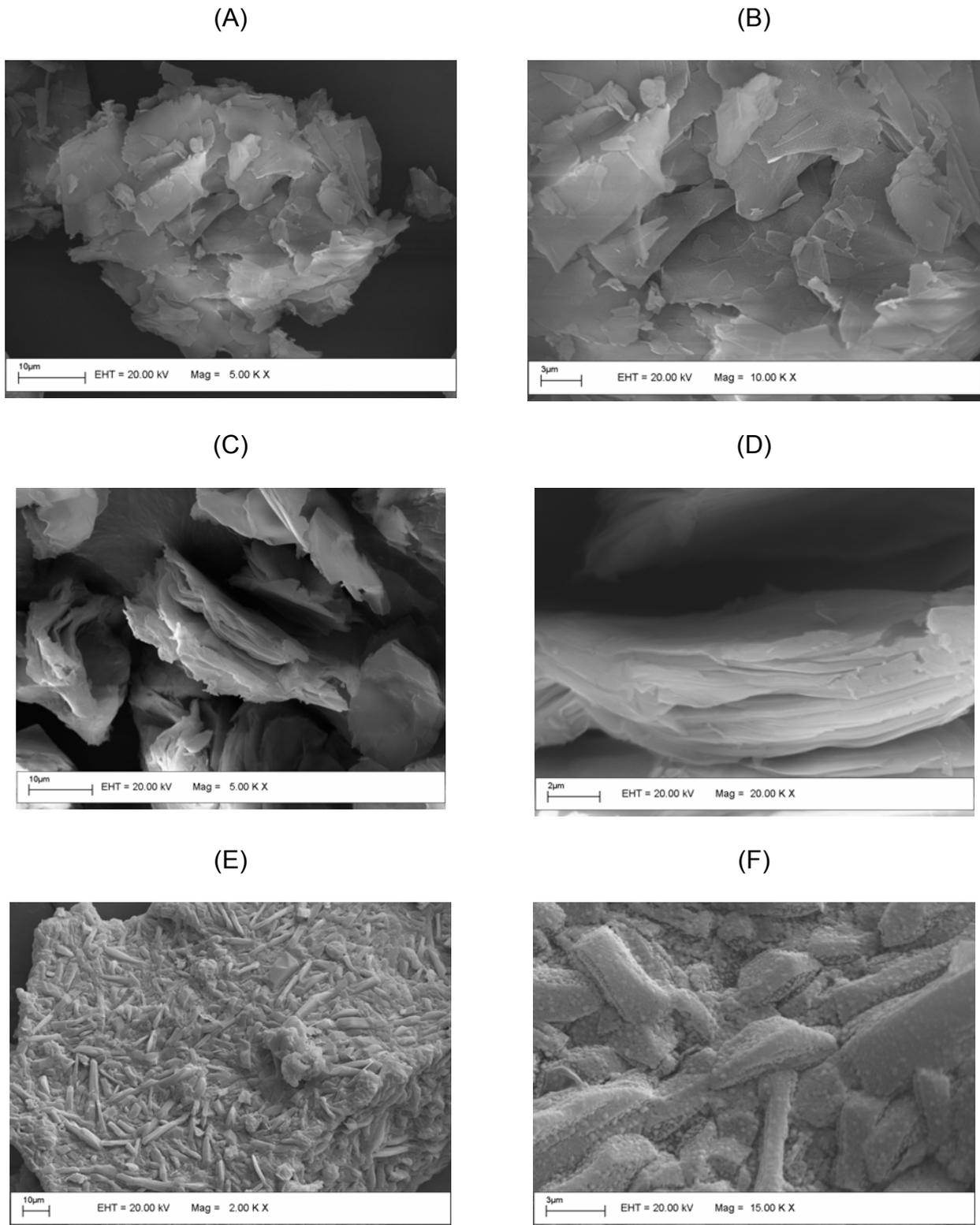


Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura de (a) $\text{VOPO}_4/\text{CTA0,1M}$ (5Kx), (d) $\text{VOPO}_4/\text{CTA0,1M}$ (20Kx), (e) $\text{VOPO}_4/\text{CTA0,3M}$ (5Kx), (f) $\text{VOPO}_4/\text{CTA0,3M}$ (10Kx), (f) $\text{VOPO}_4/\text{CTA0,5M}$ (2Kx) e (f) $\text{VOPO}_4/\text{CTA0,5M}$ (15Kx)

Por meio da caracterização dos compostos de intercalação entre VOPO₄/CTA⁺(0,1M, 0,3M e 0,5M) e VOPO₄/CP⁺(0,1M, 0,3M e 0,5M) aquele que mais se enquadrava em nosso propósito fora o composto VOPO₄/CTA⁺0,3M devido ao espaçamento interlamelar ser superior a matriz VOPO₄.2H₂O e inferior ao produto de intercalação VOPO₄/PEO e devido a manutenção da cristalinidade do produto de intercalação, indicando a preservação da estrutura lamelar original da matriz hospedeira. Além das características apresentadas o composto de intercalação utilizando CTAB apresentou uma lavagem mais eficiente, sendo que através da análise das curvas termogravimétricas observamos uma menor porcentagem de perda de massa quando utilizado CTAB do que quando fora utilizado CPC.

IV.2.c. Intercalação assistida de poli(óxido de etileno) na matriz VOPO₄.2H₂O com brometo de cetiltrimetilamônio.

Posteriormente à caracterização do produto de intercalação em que utilizamos poli(óxido de etileno) como convidado na matriz hospedeira de fosfato de vanadila, fora realizado a intercalação da molécula de poli(óxido de etileno) assistida com brometo de cetiltrimetilamônio. Nesta reação foi utilizado poli(óxido de etileno) de massa molecular de 300.000g mol⁻¹.

IV.2.c.1. Difração de Raios – X (DRX)

O composto VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀ foi obtido através da intercalação de poli(óxido de etileno) de massa molar 300.000g mol⁻¹ tendo como matriz hospedeira o composto de intercalação VOPO₄/CTA⁺0,3M. O difratograma dessa amostra está

representado na figura 36, apresentando a manutenção da estrutura lamelar original da matriz, essa afirmação pode ser feita devida a observação dos picos harmônicos ao plano de reflexão 001 em (a). Nesse mesmo perfil de difração foi observado o deslocamento pico de difração referente ao plano de reflexão 001 e seus harmônicos 002 e 003 para menores valores de 2θ , apresentando um aumento no espaçamento interlamelar de $\Delta d = 14,61\text{\AA}$ em comparação com $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$.

O pico de difração referente aos planos de reflexão 001 nos compostos de intercalação $\text{VOPO}_4/\text{PEO}_{300}$ (figura 23) e $\text{VOPO}_4/\text{CTA}/\text{PEO}_{300}$ (figura 36) sugere que a intercalação assistida de poli(óxido de etileno) com brometo de cetiltrimetilamônio facilitou a inserção das moléculas do polímero no espaçamento interlamelar, sendo que a diferença da distância interplanar entre a utilização da matriz $\text{VOPO}_4/\text{CTA}^+0,3\text{M}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi de $\Delta d = 12,35\text{\AA}$. O produto de intercalação final obtido possui uma maior organização estrutural devido à observação de picos de alta intensidade em seu perfil de difração. Esse aumento na cristalinidade deve-se à orientação estabelecida das moléculas de CTAB, já existentes no espaçamento interplanar da matriz, atuarem como agente diretivo. A estrutura proposta esta representada na figura 37.

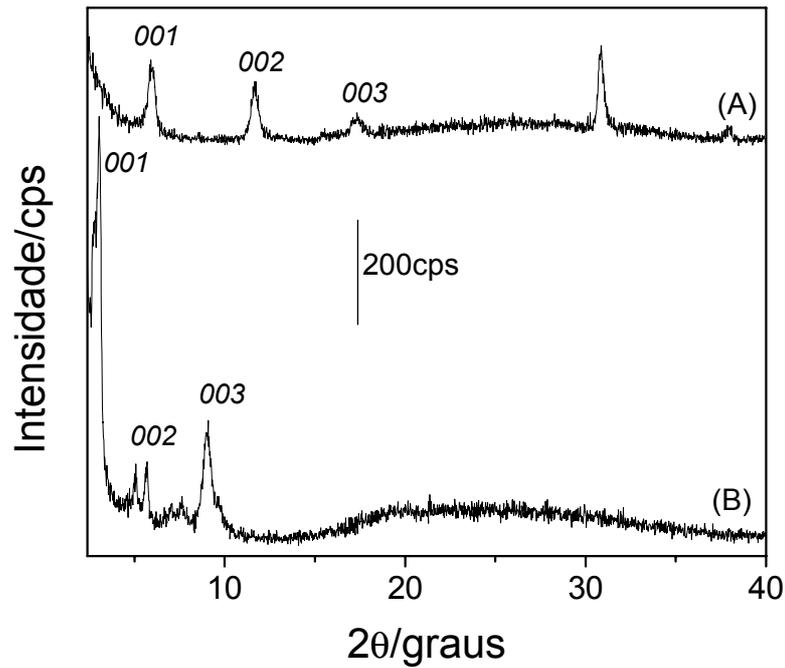


Figura 36. Difratoograma de raios-X de (a)VOPO₄/CTA0,3M e (b)VOPO₄/CTA/PEO.

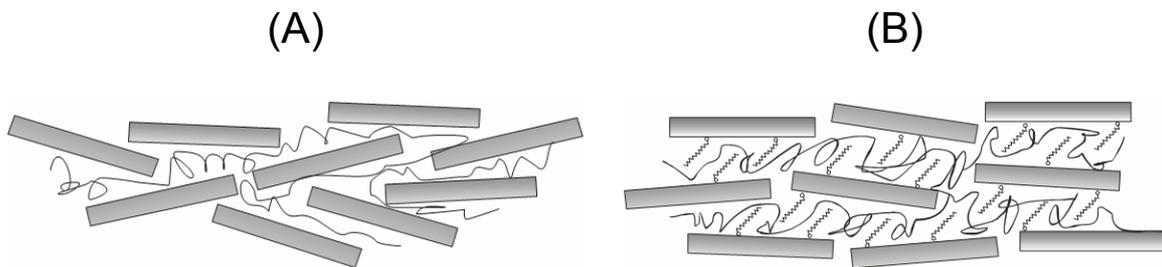


Figura 37. Esquema proposto de (A)VOPO₄/PEO₃₀₀ e (B)VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀.

IV.2.c.2. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF)

Com intuito de constatar a presença das moléculas de PEO e CTA no composto de intercalação final realizamos a análise de IR-FT. O espectro obtido do composto VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀ na região infravermelho está representado na figura 38. Neste espectro observa-se a presença de bandas típicas das moléculas de

poli(óxido de etileno), brometo de cetiltrimetilamônio e da matriz hospedeira $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

No espectro de infravermelho do composto $\text{VOPO}_4/\text{CTA}/\text{PEO}_{300}$, verificasse a presença das bandas características da matriz fosfato de vanadila como: $\nu(\text{P-O})$, $\nu(\text{V=O})$, $\nu(\text{V-O})$, $\nu(\text{V-O-P})$ e $\nu(\text{O-P-O})$ [9, 54, 55], nos levando a concluir que a estrutura original da matriz não sofreu grande alteração. Contudo essas bandas apresentam-se deslocada para menores numero de onda sugerindo uma interação o grupamento funcional das espécies convidadas. O espectro na figura 38 do composto de intercalação apresenta bandas de absorção da molécula de água, o modo vibracional $\delta(\text{H-OH})$ responsável pela banda em 1610cm^{-1} e uma banda larga entre 3100cm^{-1} a 3600cm^{-1} devida a presença do modo vibracional $\nu(\text{H-OH})$, provavelmente associadas às fracas ligações das moléculas de água no espaço interlamelar.

Na tabela 14 podemos verificar a coincidência nas bandas relacionadas aos modos vibracionais $\nu(\text{P-O})$ (matriz) e $\nu(\text{C-O-C})$ (PEO) em 1085cm^{-1} , e como os compostos CTAB e PEO são caracterizados principalmente pelas mesmas bandas, torna-se difícil a caracterização desse composto através de IR-TF. A existência da tensoativo pode ser comprovada através da presença da banda em 3033cm^{-1} relacionada ao modo vibracional $\nu(\text{N-H})$ do íon NH_4^+ .

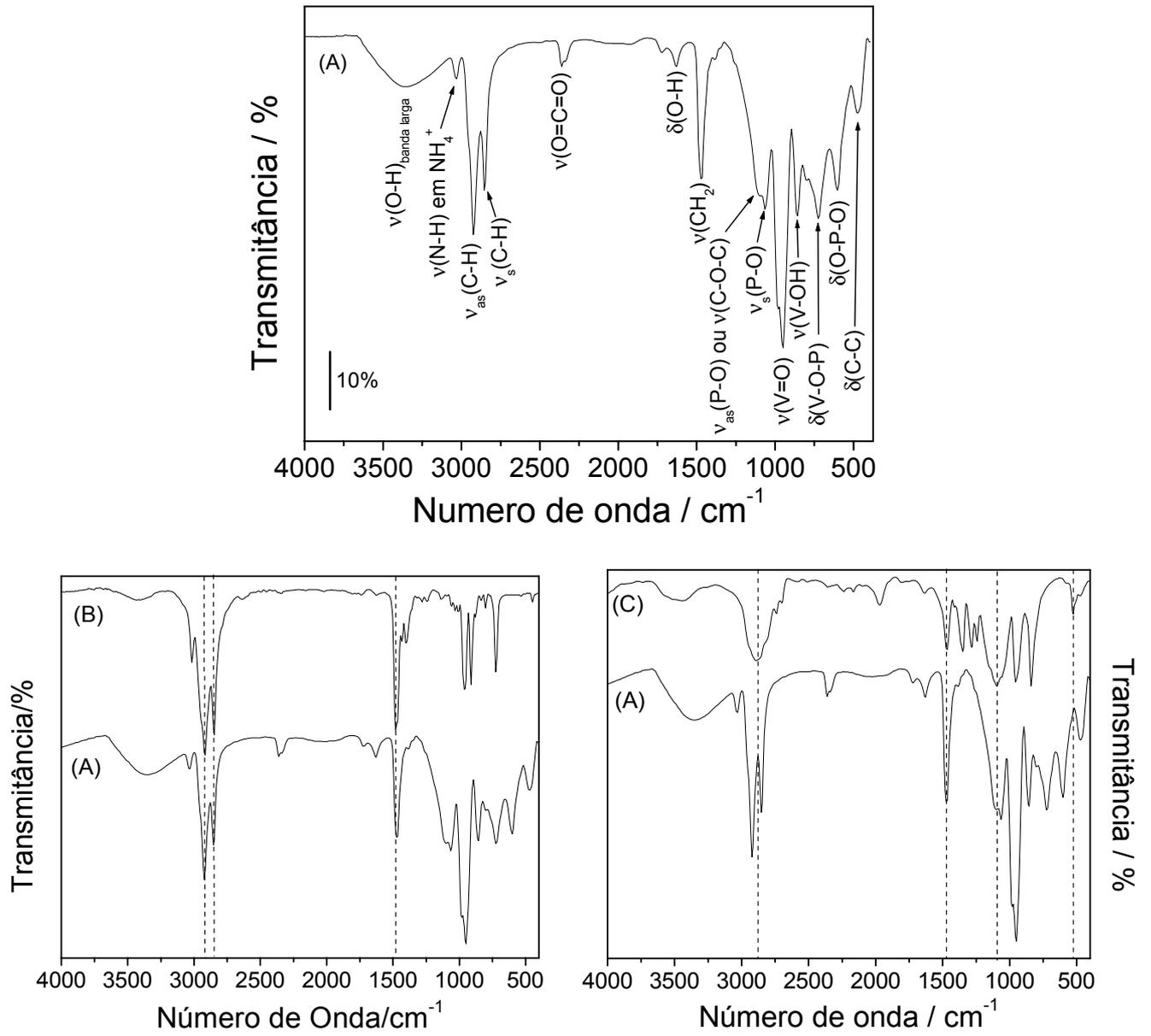


Figura 38. Espectro na região do infravermelho de (A) VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀ (B)CTAB e (c)PEO.

Tabela 14. Atribuição dos modos vibracionais do poli(óxido de etileno) e dos compósitos formados [84, 85].

Compostos	Número de Onda / cm^{-1}	Modos vibracionais
PEO	1085	$\nu(\text{C-O-C})$
	2875	$\nu(\text{CH}_2)$ banda larga
	1463	$\delta(\text{CH}_2)$
	510	$\delta(\text{C-C})$
CTA ⁺	2915	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
	2838	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
	1470	$\nu(\text{CH}_2)$
	510	$\delta(\text{C-C})$
VOPO ₄ /PEO	1092	$\nu(\text{P-O})$ ou $\nu(\text{C-O-C})$
	1011	$\nu(\text{V=O})$
	751	$\nu(\text{P-O})$
	3440	$\nu(\text{O-H})$ banda larga
	1610	$\delta(\text{H-O-H})$
	534	$\delta(\text{C-C})$
VOPO ₄ /CTA/PEO	1073	$\nu(\text{P-O})$ ou $\nu(\text{C-O-C})$
	987	$\nu(\text{V=O})$
	1469	$\delta(\text{CH}_2)$
	2923	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
	2848	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	726	$\nu(\text{P-O})$
	3389	$\nu(\text{O-H})$ banda larga
	1630	$\delta(\text{H-O-H})$
	603	$\delta(\text{C-C})$

IV.2.c.3. Análise Termogravimétrica (TGA).

As curvas termogravimétricas estão representadas na figura 39. A curva de degradação térmica do composto VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀ apresenta uma alteração em seu perfil em comparação com as dos compostos VOPO₄/PEO₃₀₀ e VOPO₄/CTA^{0,3M}.

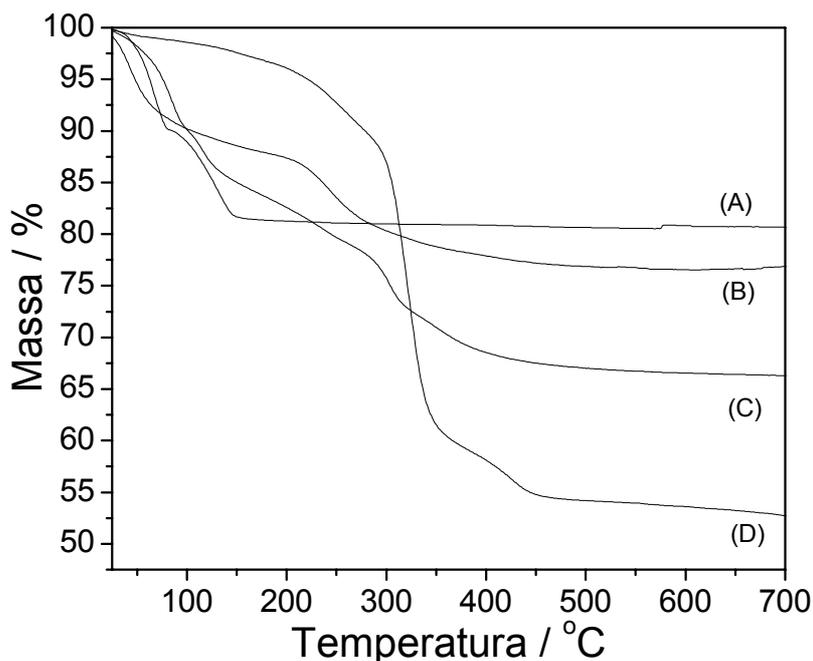


Figura 39. Análise Termogravimétrica de (A) VOPO₄.2H₂O, (B) VOPO₄/PEO₃₀₀; (C) VOPO₄/CTA^{0,3M} e (D) VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀.

A curva termogravimétrica em (a), (b) e (c) apresentam duas etapas definidas de perda de massa, a primeira relacionada à retirada de moléculas de água unidas a matriz através de ligações de hidrogênio, a segunda etapa é responsável pela perda de águas ligadas diretamente ao átomo de vanádio. Em (b) e (c) essa segunda etapa também pode ser associada ao início da retirada das moléculas convidadas PEO e CTAB, respectivamente. A curva de degradação (c) e (d) apresentam uma terceira etapa de perda de massa devido à degradação do tensoativo.

O produto final de intercalação utilizando CTAB como agente de expansão apresenta uma curva termogravimétrica contendo duas faixas de perda de massa em 326,2°C e 431,6°C, essas faixas são responsáveis pela degradação do tensoativo e do polímero utilizado e somam um percentual de 45,8%. Verifica-se que a primeira faixa possui um perfil não acentuado até próximo de 250°C e após esta temperatura ocorre uma grande perda de massa por volta de 30% perda essa responsável pela saída de CTAB e PEO localizados nas lamelas da matriz. Nessa mesma curva termogravimétrica é observada a ausência das moléculas de água existente na matriz, pois não é constatado nenhuma perda de massa antes de 250°C, tal fato nos leva acreditar que houve a substituição das moléculas de água pelas moléculas do CTAB e PEO.

IV.2.c.4. Análise Elementar

A análise elementar do composto VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀ esta representada na tabela 15. Por meio desta análise encontramos a porcentagem em massa dos elementos (nitrogênio, oxigênio e hidrogênio) no composto. Essa análise foi realizada com o intuito constatarmos a intercalação da molécula de poli(óxido de etileno) fora realizada com a concomitante retirada de CTAB. Esta observação torna-se possível devida à presença de átomos de nitrogênio apenas na molécula de brometo de cetiltrimetilamônio.

Tabela 15. Resultados obtidos da análise elementar dos compostos de intercalação

Amostra	Nitrogênio(%)	Carbono(%)	Hidrogênio(%)	CTAB(mol)
VOPO ₄ /PEO	-----	8,713	2,016	-----
VOPO ₄ /CTA ⁺ 0,3M	0,414	11,352	3,633	0,108
VOPO ₄ /CTA/PEO ₃₀₀	0,125	34,141	6,499	0,033

Os dados representados na tabela 15 mostram uma diminuição de 3,3 vezes na quantidade molar de CTAB no composto VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀, por conseguinte sugere-se a presença de moléculas do tensoativo no espaçamento interlamelar da matriz. Esses dados corroboram com a curva de degradação térmica apresentada na figura 39 e o esquema proposto na figura 37.

IV.2.c.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀ estão representadas na figura 40. Analisando as imagens pode-se constatar o recobrimento superficial parcial da matriz pelo poli(óxido de etileno) em menor escalada quando comparado com o composto VOPO₄/PEO₃₀₀. A imagem do composto VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀ apresenta cristais de aproximadamente 10µm com uma morfologia não dispare da morfologia inicial da matriz fosfato de vanadila.

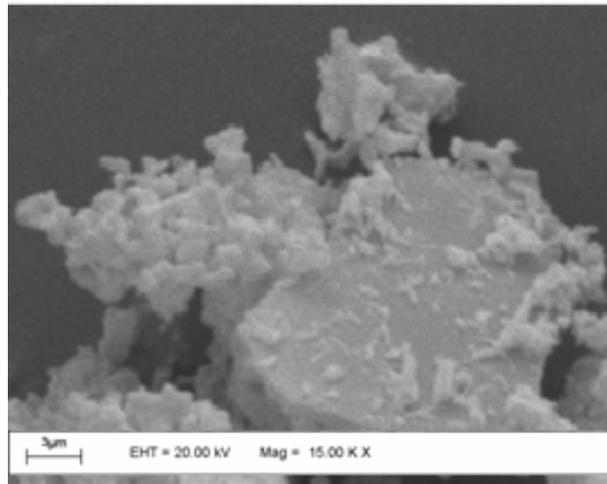


Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura de VOPO₄/CTA/PEO₃₀₀.

IV.3. Intercalação de íons Lantanídeos na matriz VOPO₄.2H₂O.

Uma das nossas propostas é a inserção de íons lantanídeos na matriz VOPO₄.2H₂O para a obtenção de materiais luminescentes (Európio e Térbio) dentre um possível estudo da influência da inserção desses íons na matriz hospedeira. A literatura apresenta trabalhos relacionados à inserção de metais alcalinos e alcalinos terrosos através de um mecanismo redox na presença de agentes redutores como os iodetos [45, 86]. Desta forma, uma fração de vanádio (V) é reduzido pelo iodeto para vanádio (IV) na qual produz uma deficiência de carga que é suprida através da inserção de cátions. A estrutura inicial da matriz é mantida com uma distorção no tetraedro de PO₄ devido às transformações V(V)→V(IV) e com um aumento no espaço basal.

Tendo em vista esse mecanismo, a escolha dos íons lantanídeos não foi feita ao acaso. A escolha dos íons teve como objetivo a obtenção de um parâmetro de observação da influência da variação da relação carga/raio no espaçamento interlamelar no decorrer da série dos Lantanídeos. O íon neodímio foi escolhido na pretensão de observarmos o efeito *nefelauético*, através do deslocamento de bandas que esta relacionada com a expansão da nuvem eletrônica dos íons influenciada pelo ligante. Por fim, a escolha dos íons európio e térbio foi realizada devido à possibilidade de obtenção de materiais luminescentes.

A intercalação de íons lantanídeos na matriz fosfato de vanadila foi realizada através do refluxo de pentóxido de vanádio [V₂O₅ (24g)], ácido fosfórico 85% [H₃PO₄ (136ml)], água destilada [H₂O (580ml)] e uma proporção molar entre lantanídeo e vanádio; em um período de 16 horas em um banho de silicone numa temperatura de 130°C. O sólido obtido foi isolado através da centrifugação após a retirada do sobrenadante. Depois de lavado por três vezes com acetona e centrifugado,

finalmente foi seco à temperatura ambiente em um dessecador onde fora armazenado.

IV.3.a. Intercalação de íons La^{3+} na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

IV.3.a.1. Difração de raios – X.

Os difratogramas dos compostos de intercalação $15\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$ utilizando lantânio como espécie convidada, estão representados na figura 41. O perfil do difratograma de apresenta picos com alta intensidade quando comparado com a matriz mostrando a cristalinidade do produto. Os compostos (a), (b) e (c) apresentam uma estrutura lamelar devido à existência dos picos harmônicos responsáveis pelos planos de reflexão 001 , 002 e 003 .

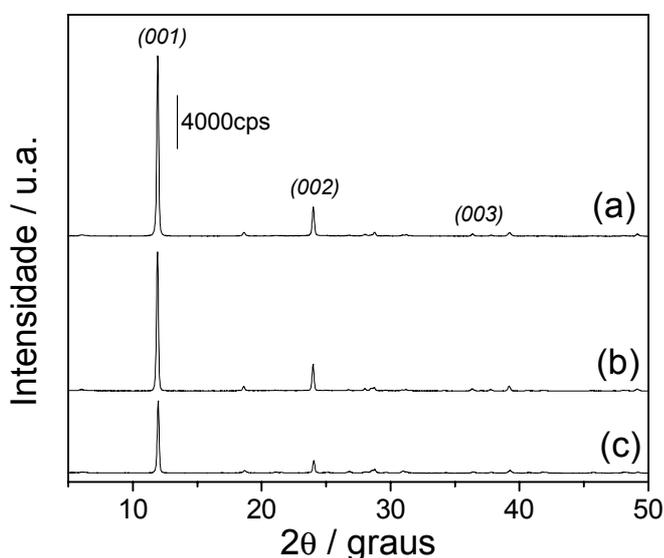


Figura 41. Difratograma de raios-X de (a) $15\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$, (b) $10\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$ e (c) $2\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$.

O composto $15\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$ apresenta um comportamento diferenciado, pois com a utilização do lantânio em (a) acarreta um aumento na intensidade do pico relacionado ao plano de reflexão 001 quando comparado com a matriz, sugerindo um aumento na cristalinidade do composto. Contudo com o aumento na quantidade de lantânio em (b) e (c) temos uma diminuição gradativa da cristalinidade.

À distância interlamelar foi estimada através da equação de Bragg. Os resultados estão demonstrados na tabela 16.

Tabela 16. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com La^{3+} .

Amostras	2θ / graus	d / Å
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,78	7,50
$15\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$	11,92	7,41
$10\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$	11,94	7,40
$2\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$	11,98	7,38

Os dados apresentados na tabela 16 evidenciam uma diminuição na distância interlamelar dos compostos de intercalação em comparação a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podendo ser explicada através da inserção íons lantânio no domínio interlamelar ocasionado pela carga positiva deste e carga negativa da matriz hospedeira.

IV.3.a.2. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada a análise térmica diferencial (ATG)

A análise termogravimétrica (TGA) acoplada à análise térmica diferencial (ATG) dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$ estão

representados na figura 42. As curvas DTA obtida apresentaram três etapas de perda de massa, nas quais duas estão presentes na faixa de 74°C a 120°C e estão relacionadas a retirada de moléculas de água ligadas a matriz hospedeira através de pontes de hidrogênio e coordenadas diretamente ao átomo de vanádio respectivamente. Observa-se na segunda etapa de perda de massa apresentada nas três amostras uma diminuição na temperatura e porcentagem de perda de massa com o aumento de lantânio no composto final, sugerindo uma alteração na força de interação entre a molécula de água e o átomo de vanádio e concomitante diminuição das moléculas de água nesses sítios.

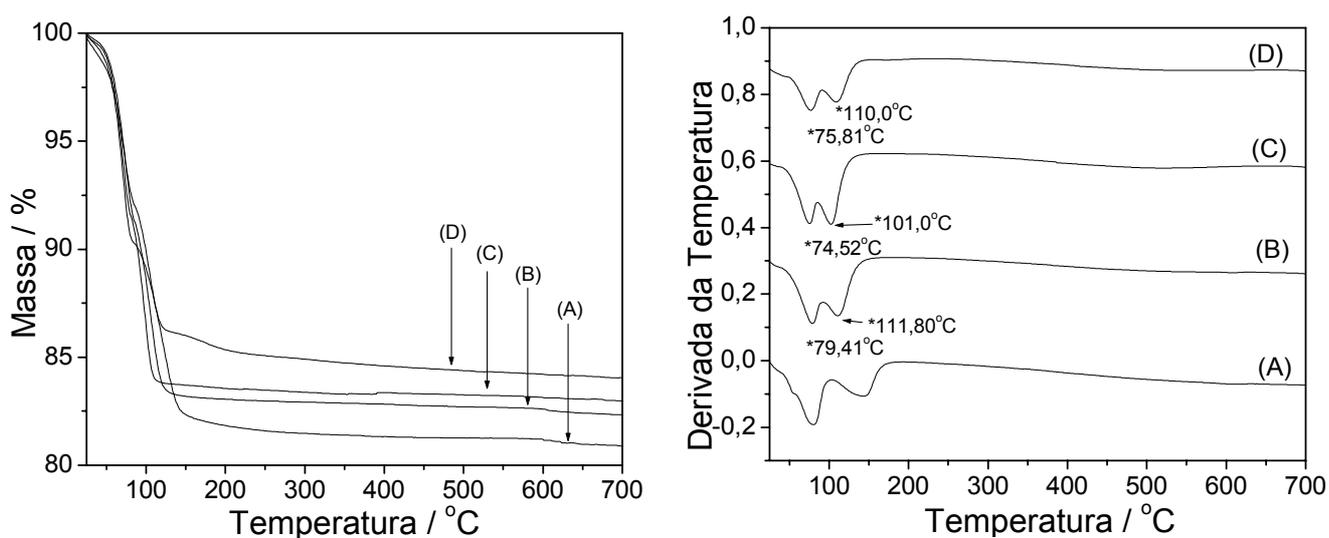


Figura 42. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $15\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$, (C) $10\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$ e (D) $2\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$.

Tabela 17. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com lantânio.

Amostras	Perda 1		Perda 2		Perda 3		Perda total
	M / %	T / °C	m / %	T / °C	m / %	T / °C	m / %
VOPO₄.2H₂O	10,0	69,4	8,65	132,1	-----	-----	18,65
15VOPO₄/1La³⁺	8,83	79,4	8,01	111,8	0,82	F	17,66
10VOPO₄/1La³⁺	8,58	74,5	7,66	101,0	0,79	F	17,07
2VOPO₄/1La³⁺	8,06	75,8	5,80	110,0	2,11	F	15,97

* F = faixa de temperatura correspondente a 150 – 700°C.

O aumento na razão molar entre lantânio/vanádio acarretou uma diminuição na perda total de massa quando comparada com a curva termogravimétrica da matriz fosfato de vanadila.

IV.3.a.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).

O espectro na região do infravermelho na dos compostos 2VOPO₄/La³⁺, 10VOPO₄/La³⁺ e 15VOPO₄/La³⁺ estão representados figura 43. Nas três amostras observa-se a manutenção das bandas de absorção em 1085, 948 e 680 cm⁻¹ referente aos modos vibracionais $\nu_{as}(P-O)$, $\nu(V-OH)$ e $\delta(V-OH)$ ou $\delta(P-OH)$ da matriz VOPO₄.2H₂O evidenciando à conservação da estrutura da matriz no composto de intercalação [9, 54, 55]. Esses também exibem bandas de absorção da molécula de água. O modo vibracional $\delta(H-OH)$ responsável pela banda é verificado em 1620cm⁻¹ e uma banda larga entre 3000cm⁻¹ a 3600cm⁻¹ devida a presença do modo vibracional $\nu(H-OH)$.

Com o aumento na quantidade de lantânio utilizado torna-se mais evidente a banda de absorção em 1000cm^{-1} referente a presença do modo vibracional $\nu(\text{V}=\text{O})$.

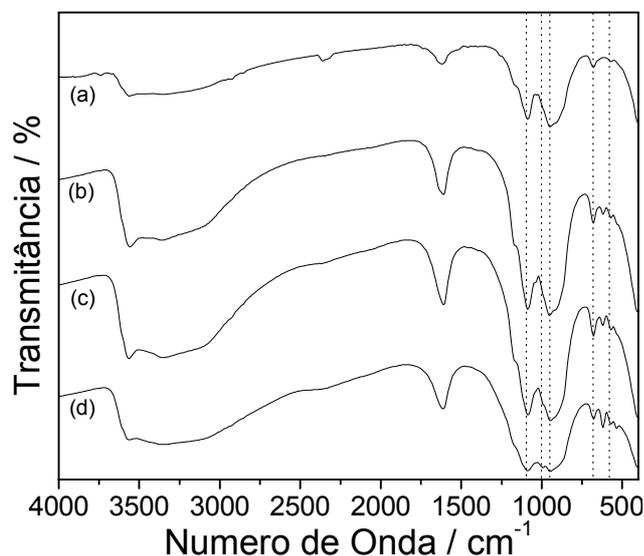


Figura 43. Espectro na região do infravermelho de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $15\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$, (c) $10\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$ e (d) $2\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$.

IV.3.a.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos $2\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$ e $15\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$ estão representados na figura 44. As imagens apresentam, nas três proporções molares utilizadas, um aumento no tamanho dos cristais e aumento da espessura dos mesmos em comparação com a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Outra peculiaridade observada é o favorecimento da morfologia circular da matriz fosfato de vanadila. Na amostra $2\text{VOPO}_4/\text{La}^{3+}$ em uma ampliação de $5,00\text{kX}$ mostra claramente o aumento na espessura das lamelas.

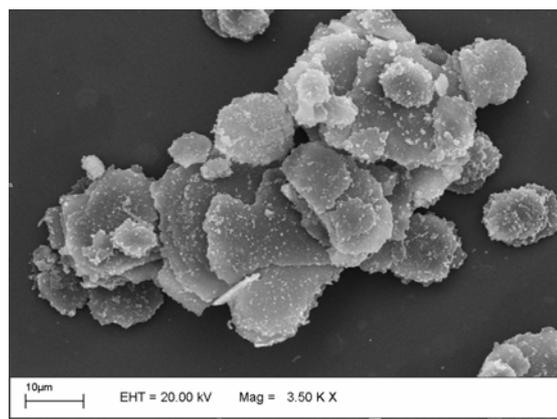
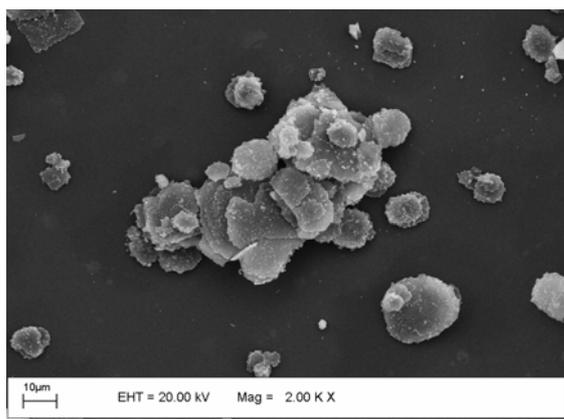
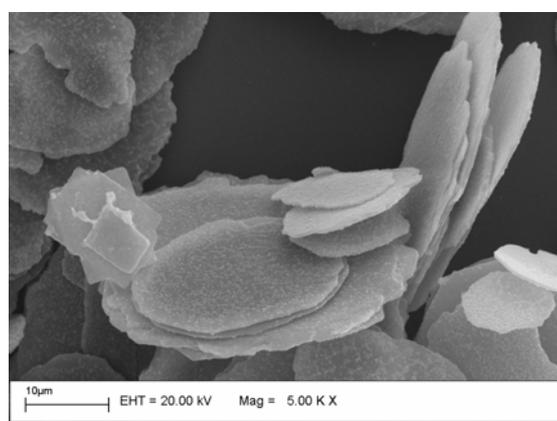
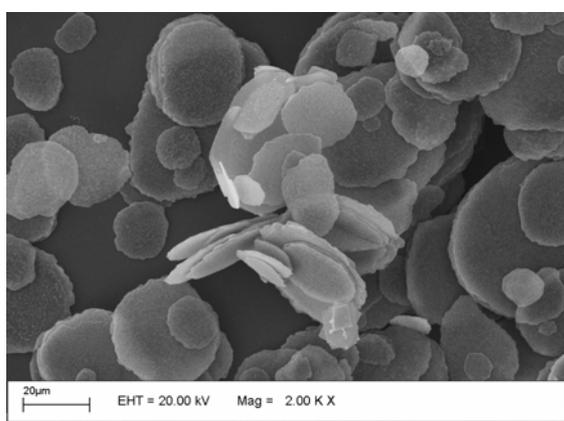
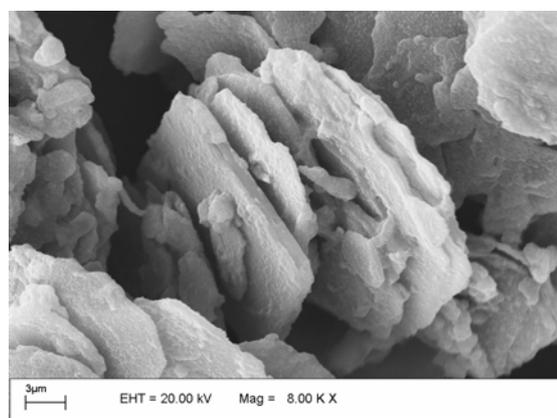
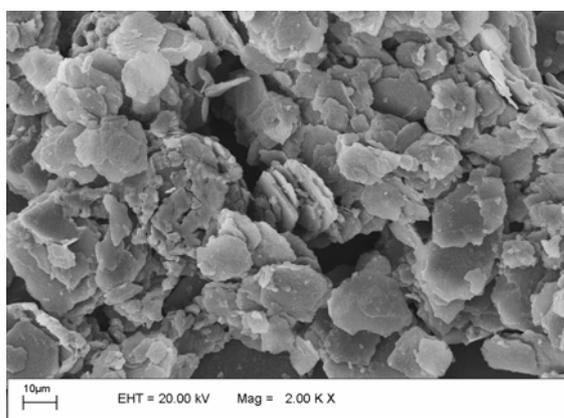
15VOPO₄/La³⁺**10VOPO₄/La³⁺****2VOPO₄/La³⁺**

Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando lantânio como espécie convidada.

Juntamente com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizou-se um mapeamento dos elementos presentes na amostra 10VOPO₄/La³⁺ com o intuito de observar a distribuição, através da atribuição de cores diferentes

para cada elemento. Este mapa está apresentado na figura 45, na qual os átomos de oxigênio, fósforo, vanádio, e lantânio estão representados pelas cores: vermelho, verde, azul e amarelo; respectivamente.

É possível observar pela análise destes mapas que o vanádio, fósforo e lantânio apresentam-se distribuídos por todo o material, sem separação visível de fases, resultado este está em concordância com as observações realizadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

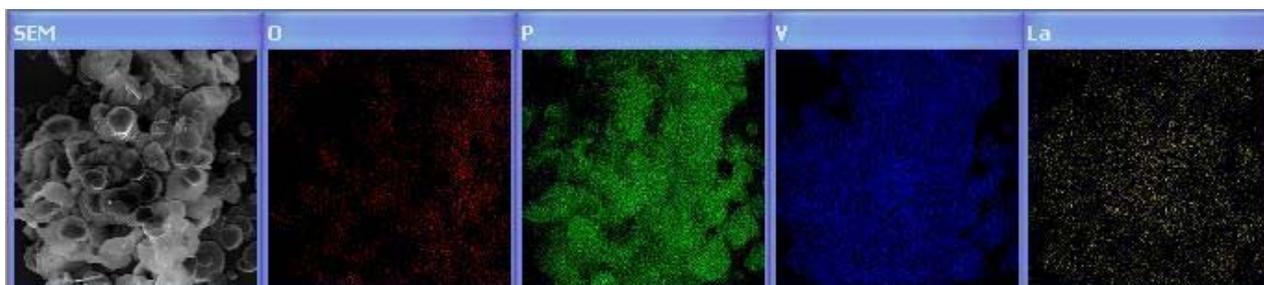


Figura 45. Mapeamento por EDX da amostra $10VOPO_4/La^{3+}$.

IV.3.a.5. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O próximo passo após verificarmos a distribuição homogênea dos íons de lantânio e a conservação morfologia da matriz hospedeira através das imagens do mapeamento e MEV, respectivamente; foi quantificarmos esse íon no composto de intercalação. O ICP-MS apresentou seus resultados em parte por bilhão, contudo como utilizamos uma razão molar entre o átomo de terra rara e o vanádio, convertermos esses resultados em mol e subseqüentemente calculamos essa razão molar dos compostos formados. Esses dados estão representados na tabela 18.

Tabela 18. Cálculo da razão molar experimental entre lantânio e vanádio.

AMOSTRA	Lantânio (mol)		Razão molar <i>lantânio/vanádio</i>
	TEÓRICO	EXPERIMENTAL	
15VOPO ₄ /La ³⁺	0,0238	0,0210	0,06
10VOPO ₄ /La ³⁺	0,0357	0,0356	0,10
2VOPO ₄ /La ³⁺	0,1780	0,1380	0,39

Os dados apresentados na tabela 18 evidenciam uma concordância entre o valor teórico e o experimental na quantidade de íons de lantânio, ou seja, a razão molar utilizada na síntese encontra-se no produto de intercalação.

IV.3.b. Intercalação de Nd³⁺ na matriz VOPO₄.2H₂O.

IV.3.b.1. Difração de raios – X.

A difração de raios-X das amostras 15VOPO₄/1Nd³⁺, 10VOPO₄/1Nd³⁺ e 2VOPO₄/1Nd³⁺ estão representadas na figura 46. O perfil do difratograma apresenta a manutenção dos picos relacionados aos harmônicos 001, 002 e 003 nas três amostras, evidenciando uma estrutura lamelar com uma distância interplanar entre 7,330Å e 7,403Å. A diminuição na intensidade dos picos de difração sugere uma diminuição na cristalinidade, quando comparada com a matriz VOPO₄.2H₂O.

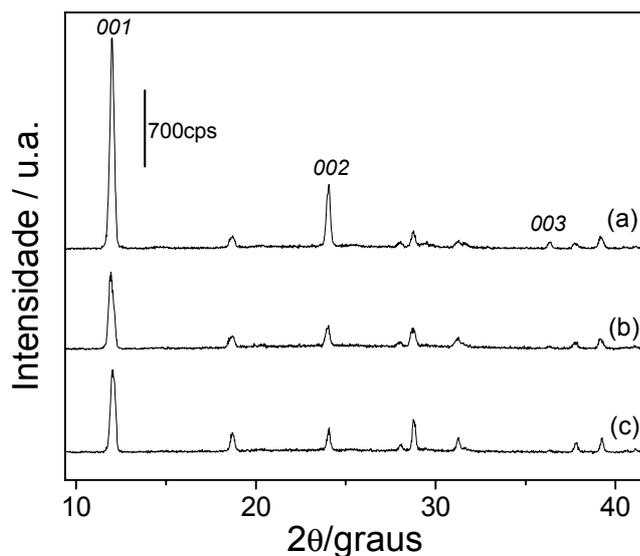


Figura 46. Difratoograma de raios-X de (a) $2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$, (b) $10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ e (c) $15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$.

De posse da lei de Bragg foi possível calcular o espaçamento interplanar para os produtos de intercalação utilizando o neodímio como convidado. Quando comparado com a matriz na seção IV.1. Os dados estão apresentados na tabela 19 evidenciam uma diminuição na distância interlamelar dos compostos de intercalação em comparação a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podendo ser explicada através da inserção íons neodímio no domínio interlamelar ocasionado pela carga positiva deste e carga negativa da matriz hospedeira.

Tabela 19. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com Nd^{3+} .

Amostra	2θ / graus	d / Å
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,78	7,50
$15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	12,06	7,33
$10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	11,94	7,40
$2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	11,99	7,37

IV.3.b.2.. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA).

As análises termogravimétricas (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA) dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ utilizando neodímio como espécie convidada na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão representadas na figura 47. Nas curvas de DTA (a), (b) e (c) apresentam duas etapas de perda de massa entre 65°C e 116°C , ambas relacionadas a retirada de moléculas de água, a primeira ligada através de pontes de hidrogênio e a segunda coordenada diretamente ao átomo de vanádio. A inserção de íons neodímio na matriz fosfato de vanadila acarreta uma diminuição na temperatura da segunda etapa de perda de massa, sugerindo uma diminuição na intensidade da interação entre as moléculas de água e o átomo de vanádio.

Uma terceira etapa de perda de massa foi apresentada em $168,1^\circ\text{C}$ e $185,2^\circ\text{C}$ nas curvas de DTA em (b) e (c) respectivamente. Essa terceira etapa esta relacionada diretamente a quantidade de íons neodímio inseridos ao meio reacional, uma vez que observamos seu surgimento com o aumento da proporção de neodímio/vanádio.

O aumento na proporção de neodímio utilizado no meio reacional acarretou uma diminuição da perda de massa total do composto de intercalação quando comparado com $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nos produtos de intercalação o aumento na quantidade de neodímio acarretou um aumento na quantidade de perda de massa entre 150°C a 200°C , tal fato é devido provavelmente a retirada de águas de hidratação do íon neodímio. No intervalo de 200°C a 700°C os composto $15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ apresentam-se termoestáveis. Os dados estão apresentados na tabela 20.

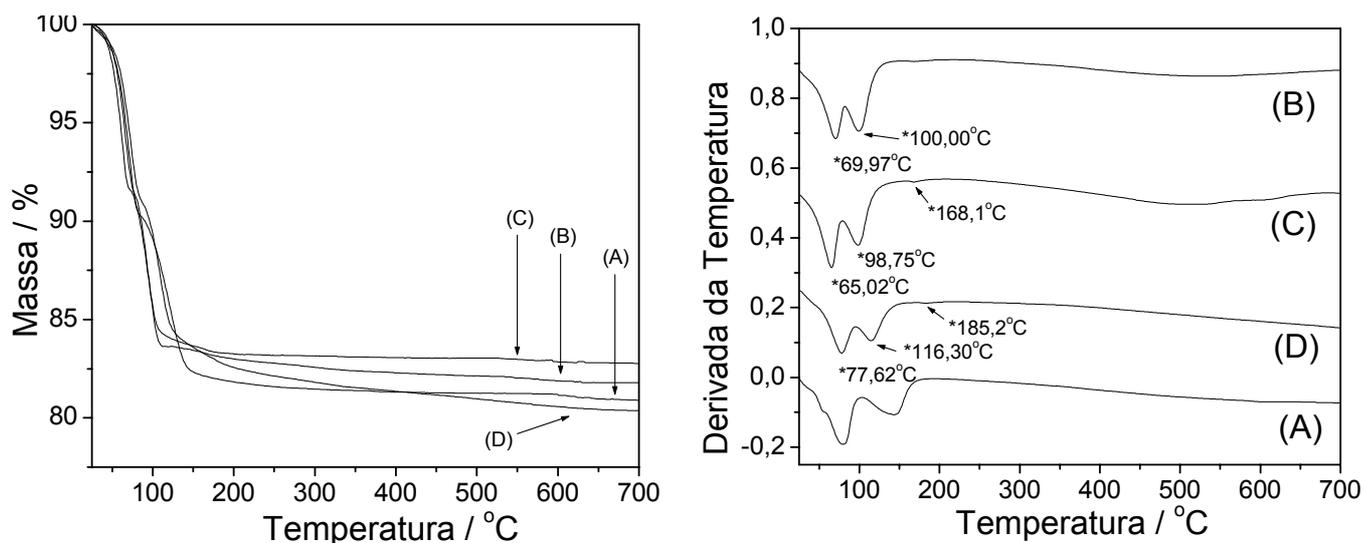


Figura 47. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$, (C) $10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ e (D) $2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$.

Tabela 20. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com neodímio.

Amostras	Perda 1		Perda 2		Perda 3		Perda total
	M / %	T / °C	m / %	T / °C	M / %	T / °C	m / %
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,0	69,4	8,65	132,1	-----	-----	18,65
$15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	8,72	70,0	7,65	100,0	-----	-----	16,47
$10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	8,43	65,2	7,96	98,7	0,42	168,1	16,81
$2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	9,09	77,6	7,82	116,3	1,04	185,2	17,95

IV.3.b.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).

O espectro na região do infravermelho dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ estão representados na figura 48. Todos os três compostos apresentam uma manutenção das bandas de absorção em 1085, 948 e

680 cm^{-1} referente aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$, $\nu(\text{V-OH})$ e $\delta(\text{V-OH})$ ou $\delta(\text{P-OH})$ da matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ evidenciando a conservação da estrutura da matriz no composto de intercalação [9, 54, 55]. Esses também exibem bandas de absorção da molécula de água. O modo vibracional $\delta(\text{H-OH})$ responsável pela banda é verificado em 1620cm^{-1} e uma banda larga entre 3000cm^{-1} a 3600cm^{-1} devida a presença do modo vibracional $\nu(\text{H-OH})$. O aumento na proporção de neodímio acarreta uma diminuição da intensidade nas bandas de absorção da molécula de água, resultado esse de acordo com as análises termogravimétricas dessas amostras.

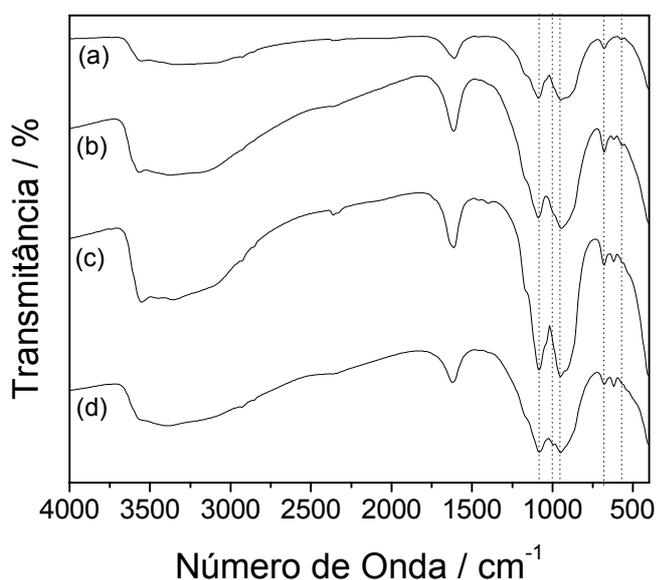


Figura 48. Espectro na região do infravermelho de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$, (c) $10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ e (d) $2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$.

O espectro na região do infravermelho na figura 48 apresenta uma alteração nas intensidades relativas entre as bandas em 1085 e 948 e o aumento na intensidade da banda em 1000cm^{-1} responsável pelo modo vibracional $\nu(\text{V=O})$.

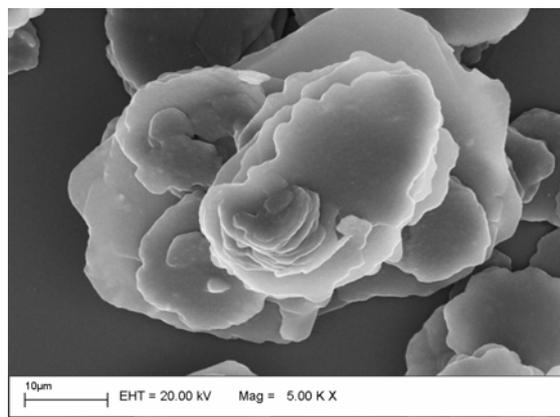
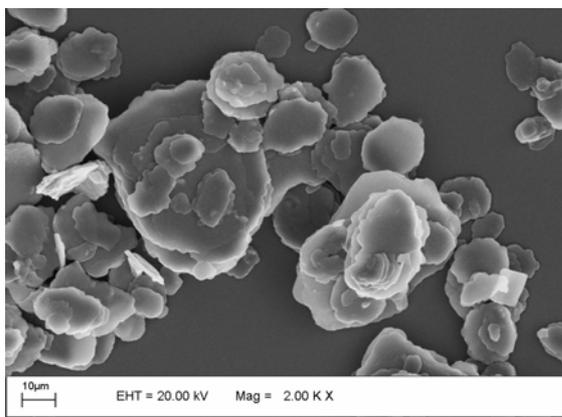
IV.3.b.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$ estão representadas na figura 49. Essas imagens apresentam uma tendência gradual da matriz fosfato de vanadila em assumir a morfologia quadrada com o aumento da quantidade de neodímio acrescentado neodímio no meio reacional. O $15\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$ mostra-se em uma morfologia predominantemente circular com um aumento no tamanho dos cristais. Contudo $10\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$ apresentam morfologia quadrada com cristais de tamanhos variando entre $10\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$. Essas imagens estão apresentadas na figura 49.

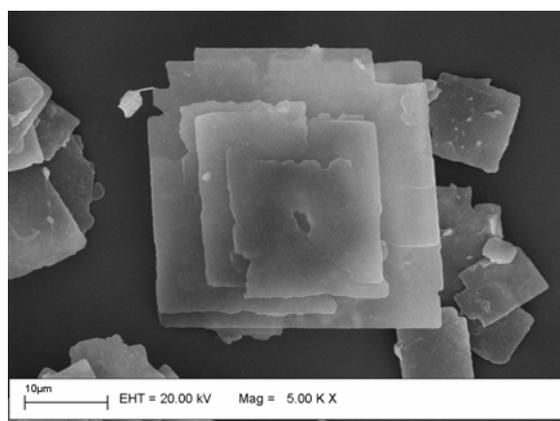
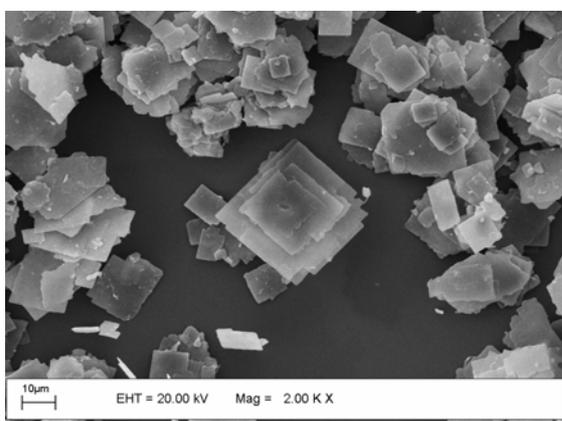
Juntamente com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizou-se um mapeamento dos elementos presentes na amostra $10\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$ com o intuito de observar a distribuição, através da atribuição de cores diferentes para cada elemento. Este mapa está apresentado na figura 50, na qual os átomos de oxigênio, fósforo, vanádio, e neodímio estão representados pelas cores: vermelho, verde, azul e amarelo; respectivamente.

É possível observar pela análise destes mapas que o vanádio, fósforo e neodímio apresentam-se distribuídos por todo o material, sem separação visível de fases, resultado este está em concordância com as observações realizadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

15VOPO₄/Nd³⁺



10VOPO₄/Nd³⁺



2VOPO₄/Nd³⁺

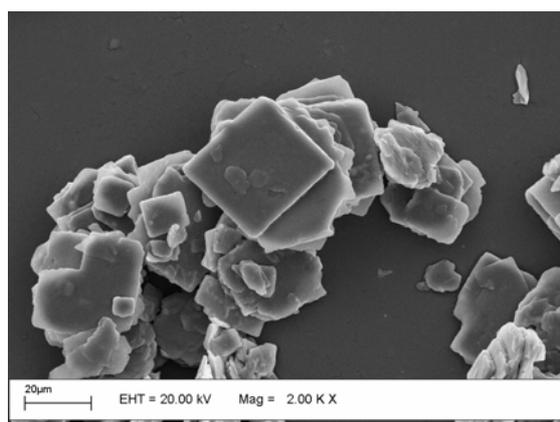
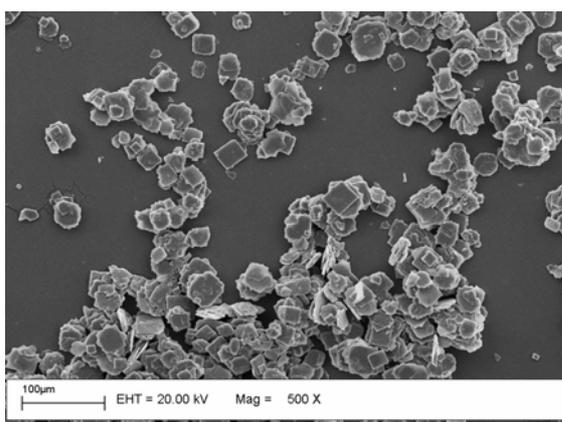


Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando neodímio como espécie convidada.

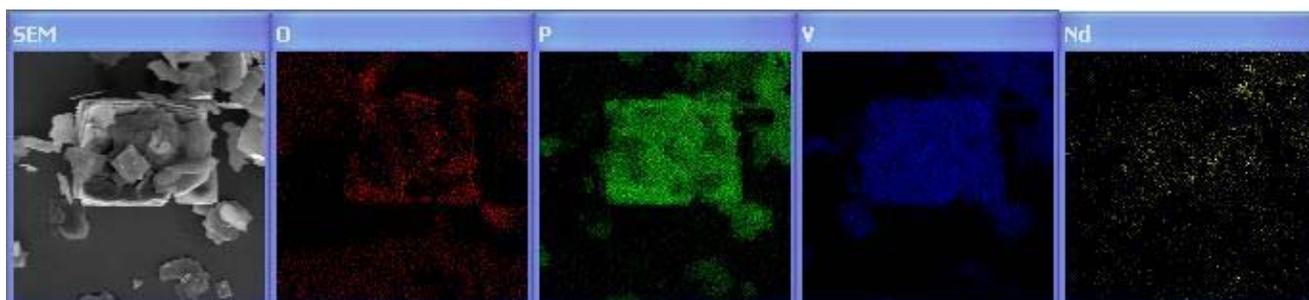


Figura 50. Mapeamento por EDX da amostra $10\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$.

IV.3.b.5. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Após verificarmos a distribuição dos íons de neodímio e a conservação da morfologia quadrada da matriz hospedeira através das imagens do mapeamento e MEV, respectivamente; foi quantificarmos esse íon no composto de intercalação. O ICP-MS apresentou seus resultados em parte por bilhão, contudo como utilizamos uma razão molar entre o átomo de neodímio e o vanádio, convertermos esses resultados em mol e subseqüentemente calculamos essa razão molar dos compostos formados. Esses dados estão representados na tabela 21.

Os dados apresentados na tabela 21 evidenciam uma concordância entre o valor teórico e o experimental na quantidade de íons neodímio nas amostras $15\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$ e $10\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$, porém em $2\text{VOPO}_4/\text{Nd}^{3+}$ verificamos uma diminuição na razão molar ($\text{neodímio}/\text{vanádio}$) indicando a perda de parte desses íons na preparação desse composto.

Tabela 21. Cálculo da razão molar experimental entre neodímio e vanádio.

AMOSTRA	Neodímio (mol)		Razão molar <i>neodímio/vanádio</i>
	TEÓRICO	EXPERIMENTAL	
15VOPO ₄ /Nd ³⁺	0,0238	0,0206	0,06
10VOPO ₄ /Nd ³⁺	0,0357	0,0345	0,10
2VOPO ₄ /Nd ³⁺	0,1780	0,0780	0,22

IV.3.c. Intercalação de Eu³⁺ na matriz VOPO₄.2H₂O.

IV.3.c.1. Difração de raios – X.

Os difratogramas de raios-X dos compostos 15VOPO₄/1Eu³⁺, 10VOPO₄/1Eu³⁺ e 2VOPO₄/1Eu³⁺ estão representados na figura 51. O perfil do difratograma é semelhante ao da matriz fosfato de vanadila sugerindo a manutenção da estrutura da matriz VOPO₄.2H₂O. Os difratogramas (a), (b) e (c) apresentados na figura 51 apresentam picos de difração relacionados ao plano de reflexão 001 e seu harmônico 002, porém o plano 003 não pode ser observado em (b) e (c), sugerindo uma diminuição da organização lamelar do composto, esse efeito pode ser observado com o aumento da proporção de európio utilizado.

A diminuição na intensidade dos picos de difração apresentados para os compostos 15VOPO₄/1Eu³⁺, 10VOPO₄/1Eu³⁺ e 2VOPO₄/1Eu³⁺ em comparação com os picos de difração da matriz fosfato de vanadila, é mais uma evidência da diminuição da cristalinidade desses compostos.

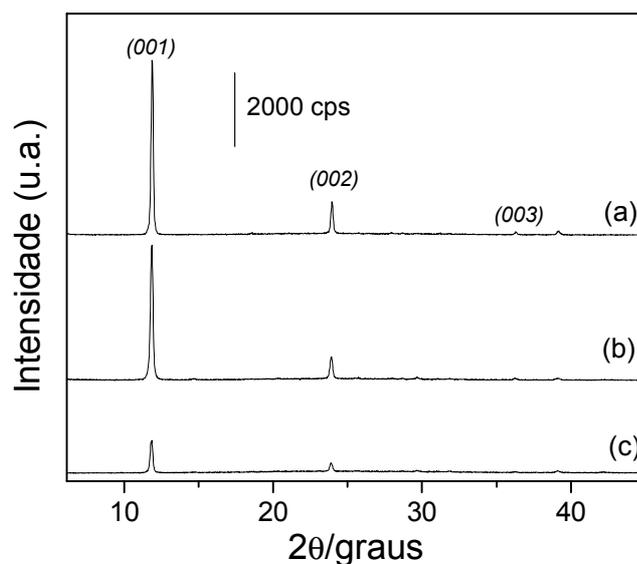


Figura 51. Difratoograma de raios-X de (a) $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, (b) $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e (c) $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$.

Através o difratograma na figura 51 e utilizando a equação de Bragg foi possível calcular a distância interplanar dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$. Os dados estão apresentados na tabela 22 evidenciam uma diminuição na distância interlamelar dos compostos de intercalação em comparação a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podendo ser explicada através da inserção íons európio no domínio interlamelar ocasionado pela carga positiva deste e carga negativa da matriz hospedeira.

Tabela 22. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com Eu^{3+} .

Amostra	2θ / graus	d / Å
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,78	7,50
$15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	11,89	7,43
$10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	11,86	7,46
$2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	11,82	7,48

IV.3.c.2. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA) $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ dos compostos estão representadas na figura 52. A curva DTA apresenta três etapas de perda de massa para os produtos de intercalação em (a), (b) e (c), enquanto a matriz possui apenas duas faixas de perda de massa referentes às moléculas de água interlamelar (ligação fraca) e intralamelar ligadas diretamente ao vanádio (ligação forte) respectivamente. A curva TGA em (b) e (d) apresentam uma menor porcentagem de perda de massa total quando comparada com a matriz fosfato de vanadila. Como consta na tabela 23 os produtos de intercalação possuem uma etapa a mais que quando comparada com a matriz, tal fato deve ser relacionado às águas de hidratação dos íons európio.

O composto $10\text{VOPO}_4/\text{Eu}^{3+}$ além das etapas de perda de massa ela apresenta-se não ser termicamente estável na faixa de 200°C a 700°C , constatando uma perda de massa gradual de 4,77%.

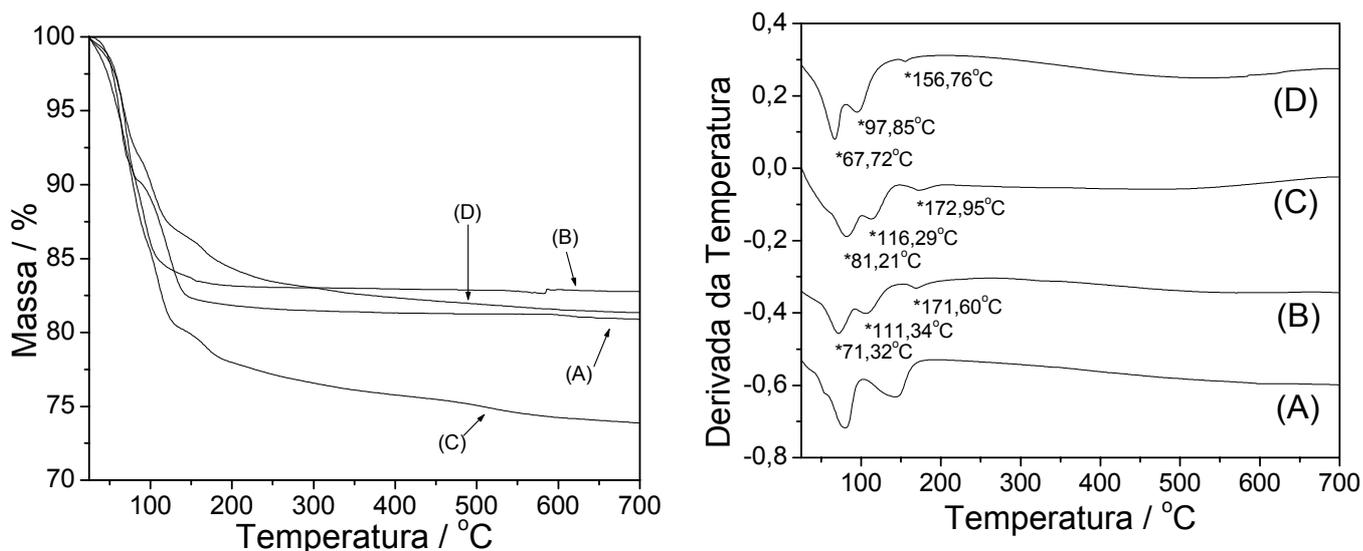


Figura 52. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, (C) $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e (D) $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$.

Tabela 23. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com európio.

Amostras	Perda 1		Perda 2		Perda 3		Perda total
	M / %	T / °C	m / %	T / °C	m / %	T / °C	
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,0	69,4	8,65	132,1			18,65
$15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	8,53	62,4	7,59	91,9	0,77	152,0	16,89
$10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	13,9	81,2	5,92	116,3	2,26	173,0	22,04
$2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	8,13	70,3	5,27	105,4	3,31	167,6	16,71

IV.3.c.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).

O espectro na região do infravermelho dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ estão representados na figura 53. Estes apresentam bandas de absorção em 1085, 1003, 940, 670 e 572 cm^{-1} , relacionados

aos respectivos modos vibracionais correspondentes a molécula de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$, $\nu(\text{V=O})$, $\nu(\text{V-OH})$, $\delta(\text{V-O-P})$ e $\delta(\text{O-P-O})$ [9, 54, 55]. Observa-se o aparecimento de um pico de absorção em 625cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\delta(\text{P-O})$ do íon PO_4^{3-} , com concomitante diminuição na intensidade do pico relacionado ao modo vibracional $\delta(\text{V-O-P})$ em 680cm^{-1} nas amostras VOPO_4/Eu .

Outro fato a ser observado é a alteração entre as intensidades relativas às bandas identificadas aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ e $\nu(\text{V-OH})$ ocorre uma diminuição na intensidade da banda em 940cm^{-1} com o aumento na quantidade európio utilizado. Essa mesma tendência é observada quando visualizamos a banda em 1003cm^{-1} responsável pelo modo vibracional $\nu(\text{V=O})$ a diminuição na razão molar vanádio/európio induz um aumento na intensidade dessa banda.

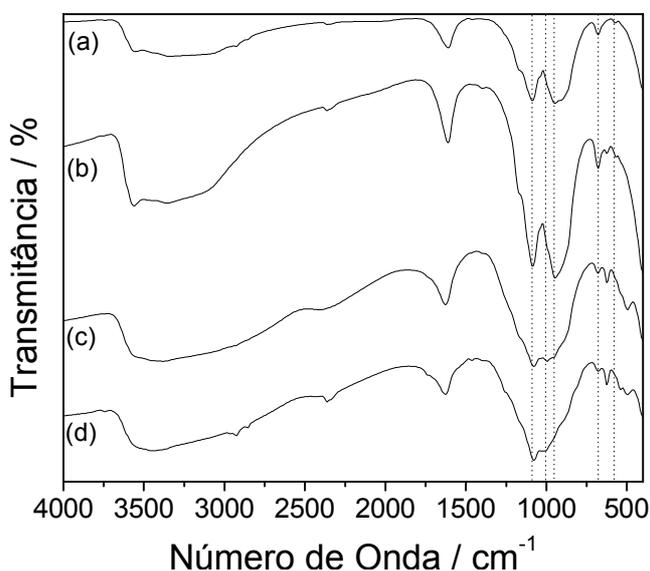
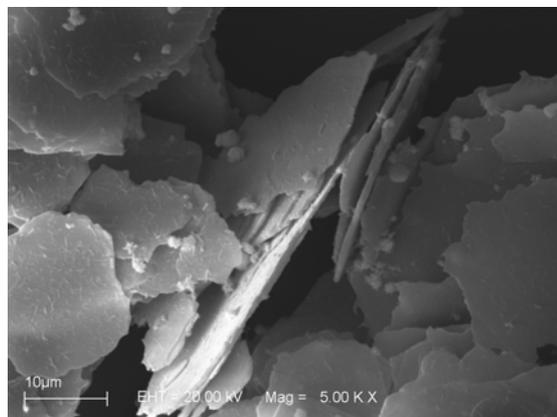
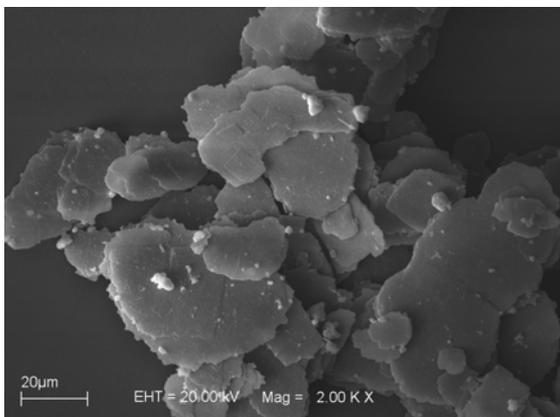


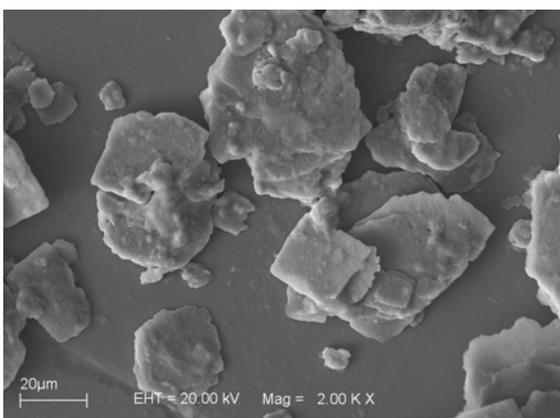
Figura 53. Espectro na região do infravermelho de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, (c) $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e (d) $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$.

IV.3.c.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

15VOPO₄/Eu³⁺



10VOPO₄/Eu³⁺



2VOPO₄/Eu³⁺

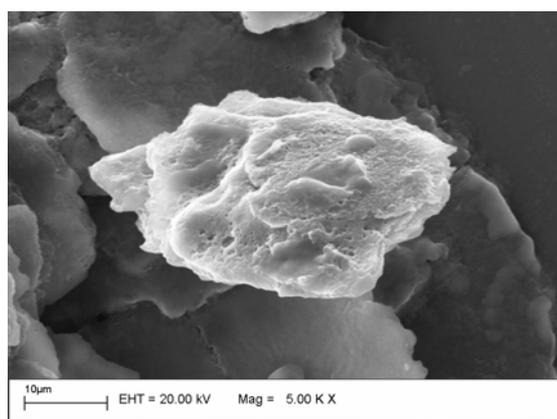
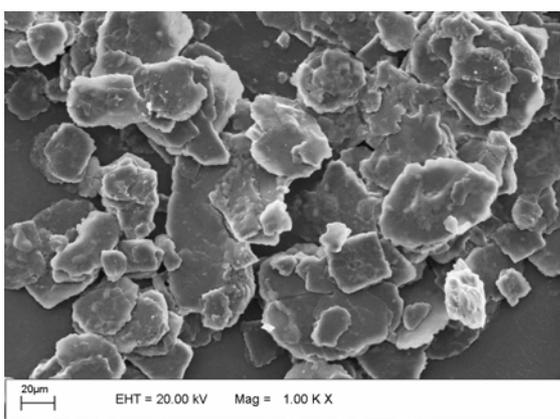


Figura 54. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando európio como espécie convidada.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ estão representados na figura 54. Através das imagens é observado um material lamelar de morfologia mista quadrada e circular, semelhante apresentada pela matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Um aumento no tamanho dos cristais é observado em nos três compostos quando comparado com a matriz hospedeira, apresentando cristais de 10μ e 50μ . Nas imagens de $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ observa-se um aparência rugosa da superfície dos cristais e nas imagens do composto $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ verificasse a presença de aglomerados de tonalidade clara, tonalidade essa indicada por átomos de alto peso molecular.

IV.3.c.5. Espectroscopia por dispersão de energia de raios – X (EDX)

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura na figura 54 constatamos a presença de aglomerados de tonalidade clara, atribuído a átomos mais pesados. A análise de espectroscopia por dispersão de raios – X foi realizada selecionando duas partes da imagem do composto $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, a primeira fora uma lamela e a segunda um aglomerado de tonalidade mais clara na qual nomeamos como $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ aglomerado.

Tabela 24. Porcentagem aproximada de Vanádio, Fósforo e Európio.

Amostra	Vanádio (%)	Fósforo (%)	Európio (%)
$15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	49.56	41.51	8.93
$15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ aglomerado	33.48	46.50	20.07

Os dados na tabela 24 apresentam uma elevada porcentagem de átomos de európio e fósforo no aglomerado de tonalidade mais clara, sugerindo a formação de um fosfato de európio.

Juntamente com as análises de dispersão de energia de raios-X (EDX), realizou-se um mapeamento dos elementos presentes na amostra $10\text{VOPO}_4/\text{Eu}^{3+}$ com o intuito de observar a distribuição, através da atribuição de cores diferentes para cada elemento. Este mapa está apresentado na figura 55, na qual os átomos de oxigênio, fósforo, vanádio, e neodímio estão representados pelas cores: vermelho, verde, azul e amarelo; respectivamente.

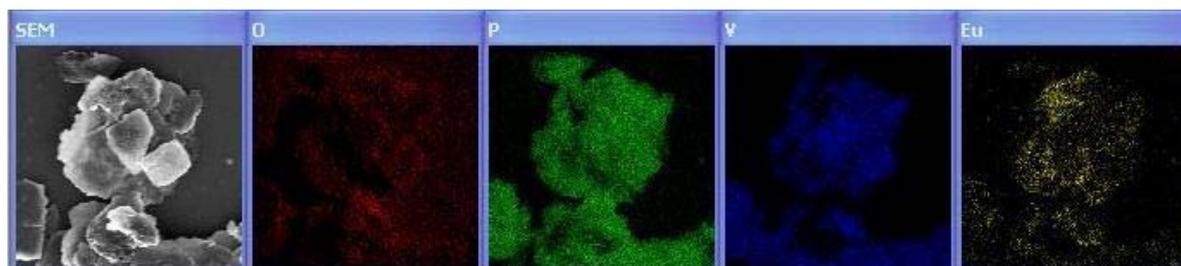


Figura 55. Mapeamento por EDX da amostra $10\text{VOPO}_4/\text{Eu}^{3+}$.

É possível observar pela análise destes mapas que o vanádio e európio apresentam-se distribuídos por todo o material de forma complementar, ou seja, a região de maior concentração de átomos de európio é exatamente a região onde não apresenta átomos de vanádio. Podemos observar também uma distribuição homogênea dos átomos de fósforo por todo o material. Tais resultados estão de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas.

IV.3.c.6. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Em seguida a verificação de aglomerados de európio sugerindo a formação de fosfato de európio junto ao composto de intercalação e a conservação da morfologia em placas empilhadas da matriz hospedeira através das imagens do mapeamento e MEV, respectivamente; foi quantificarmos esse íon no composto de intercalação. O ICP-MS apresentou seus resultados em parte por bilhão, contudo como utilizamos uma razão molar entre o átomo de európio e o vanádio, convertermos esses resultados em mol e subseqüentemente calculamos essa razão molar dos compostos formados. Esses dados estão representados na tabela 25.

Tabela 25. Cálculo da razão molar experimental entre európio e vanádio.

AMOSTRA	Európio (mol)		Razão molar <i>európio</i> / <i>vanádio</i>
	TEÓRICO	EXPERIMENTAL	
15VOPO ₄ /Eu ³⁺	0,0238	0,0207	0,06
10VOPO ₄ /Eu ³⁺	0,0357	0,0344	0,10
2VOPO ₄ /Eu ³⁺	0,1780	0,1700	0,48

Os dados apresentados na tabela 25 evidenciam uma concordância entre o valor teórico e o experimental na quantidade de íons európio utilizado, ou seja, a razão molar utilizada na síntese encontra-se no produto de intercalação.

IV.3.d. Intercalação de Tb^{3+} na matriz $VOPO_4 \cdot 2H_2O$.

IV.3.d.1. Difração de raios – X.

O difratograma de raios-X dos compostos $15VOPO_4/1Tb^{3+}$, $10VOPO_4/1Tb^{3+}$ e $2VOPO_4/1Tb^{3+}$ estão representados na figura 56. Estes apresentam um comportamento diferenciado aos outros íons; o aumento da quantidade de térbio proporciona o acréscimo na intensidade do pico de difração relacionado ao plano de reflexão 001 .

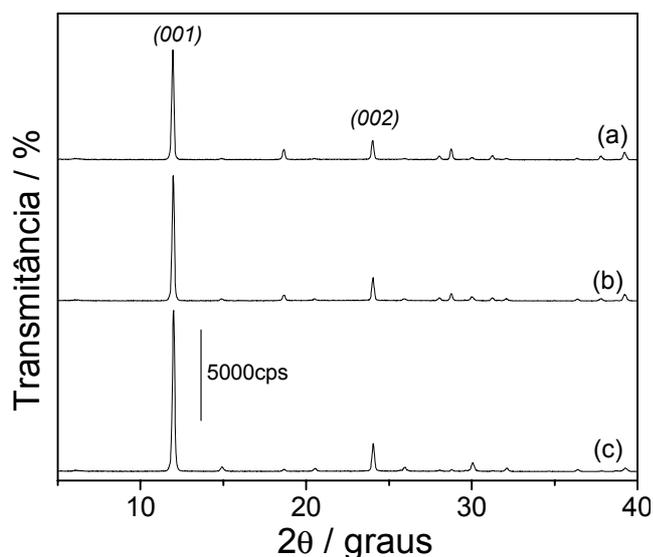


Figura 56. Difratograma de raios-X de (a) $15VOPO_4/1Tb^{3+}$, (b) $10VOPO_4/1Tb^{3+}$ e (c) $2VOPO_4/1Tb^{3+}$.

Os picos de difração relacionados aos planos de reflexão 001 e 002 são observados nos três compostos sugerindo uma estrutura lamelar para estes. Fazendo uso da lei de Bragg estimamos a distância interplanar. Os dados estão apresentados na tabela 26.

Tabela 26. Análise do difratograma de raios-X da intercalação da matriz com Tb^{3+} .

Amostra	2θ / graus	D / Å
$VOPO_4 \cdot 2H_2O$	11,78	7,50
$15VOPO_4/1Tb^{3+}$	12,00	7,37
$10VOPO_4/1Tb^{3+}$	11,97	7,38
$2VOPO_4/1Tb^{3+}$	11,93	7,41

Os dados apresentados na tabela 26 evidenciam uma diminuição na distância interlamelar dos compostos de intercalação em comparação a matriz $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, podendo ser explicada através da inserção íons térbio no domínio interlamelar ocasionado pela carga positiva deste e carga negativa da matriz hospedeira.

IV.3.d.2. Análise Termogravimétrica (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA).

As curvas termogravimétricas (TGA) acoplada com análise térmica diferencial (DTA) dos compostos $15VOPO_4/1Tb^{3+}$, $10VOPO_4/1Tb^{3+}$ e $2VOPO_4/1Tb^{3+}$ estão representados na figura 57. As curvas de TGA apresentam uma variação quanto à quantidade de perda de massa total das amostras em (b), (c) e (d) perdas de 17,35%, 16,55% e 19,83% respectivamente. Em (c) o composto de intercalação não se apresentou termoestável proporcionando uma perda de massa de 4,12% entre $200^\circ C$ e $700^\circ C$.

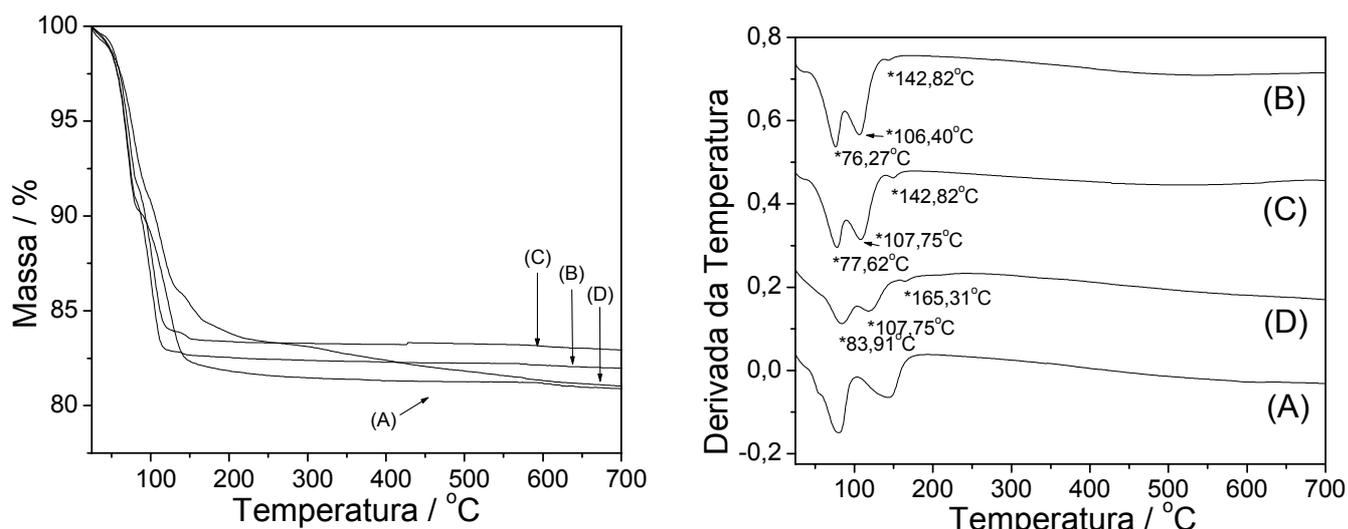


Figura 57. Análise termogravimétrica acoplada a análise térmica diferencial de (A) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (B) $15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$, (C) $10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$ e (D) $2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$.

As curvas DTA obtida em (b), (c) e (d) apresentaram três etapas de perda de massa, nas quais duas estão presentes na faixa de 76°C a 110°C e estão relacionadas a retirada de moléculas de água ligadas a matriz hospedeira através de pontes de hidrogênio e coordenadas diretamente ao átomo de vanádio respectivamente. A terceira etapa de perda de massa pode estar relacionado a retirada de águas de hidratação dos íons de térbio. Os resultados foram apresentados na tabela 27.

A diminuição da temperatura na segunda etapa de perda de massa sugere uma diminuição da força de ligação das moléculas de água intralamelar ligadas diretamente ao vanádio.

Tabela 27. Análise termogravimétrica dos compostos de intercalação com térbio.

Amostras	Perda 1		Perda 2		Perda 3		Perda total
	M / %	T / °C	m / %	T / °C	m / %	T / °C	m / %
VOPO₄.2H₂O	10,0	69,4	8,65	132,1	-----	-----	18,65
15VOPO₄/1Tb³⁺	9,26	70,0	7,88	101,4	0,21	140,4	17,35
10VOPO₄/1Tb³⁺	8,41	71,6	7,67	102,4	0,47	145,5	16,55
2VOPO₄/1Tb³⁺	9,09	77,2	5,03	114,9	1,67	149,9	19,83*

* contabilizando a perda de massa entre 200°C e 700°C.

IV.3.d.3. Espectrofotometria na região infravermelho (IR-TF).

Os espectros na região do infravermelho dos compostos 15VOPO₄/1Tb³⁺, 10VOPO₄/1Tb³⁺ e 2VOPO₄/1Tb³⁺ estão representados na figura 58. Estes apresentam bandas em 1081cm⁻¹, 937cm⁻¹ e 662cm⁻¹ relacionado aos respectivos modos vibracionais $\nu_{as}(P-O)$, $\nu(V-OH)$ e $\delta(V-OH)$ ou $\delta(P-OH)$ da matriz VOPO₄.2H₂O, bandas essas com um pequeno deslocamento para menores número de onda.

Estes também exibem bandas de absorção da molécula de água. O modo vibracional $\delta(H-OH)$ responsável pela banda é verificado em 1618cm⁻¹ e uma banda larga entre 3000cm⁻¹ a 3600cm⁻¹ devida a presença do modo vibracional $\nu(H-OH)$.

Nos três composto observa-se o surgimento de uma banda de absorção em 625cm⁻¹ tendo sua intensidade aumentada com a adição de térbio no meio reacional. Um comportamento inverso é apresentado pela banda responsável pelo modo

vibracional $\delta(\text{V-OH})$ ou $\delta(\text{P-OH})$, ou seja, com o aumento da razão molar térbio/vanádio tem a diminuição na intensidade dessa banda.

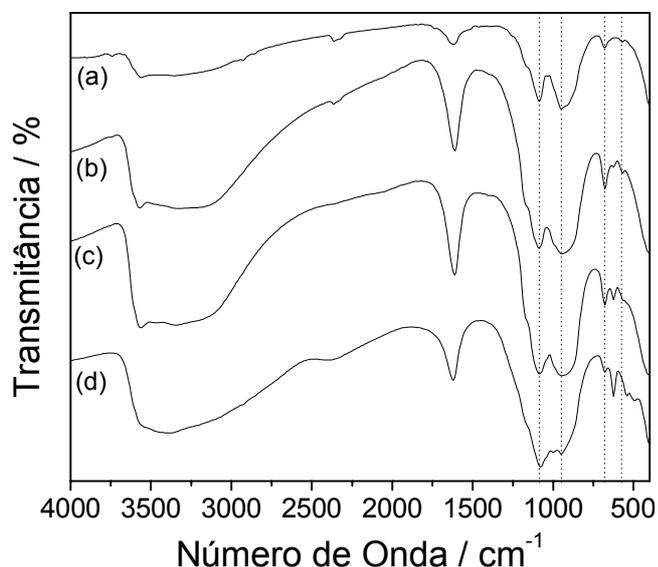
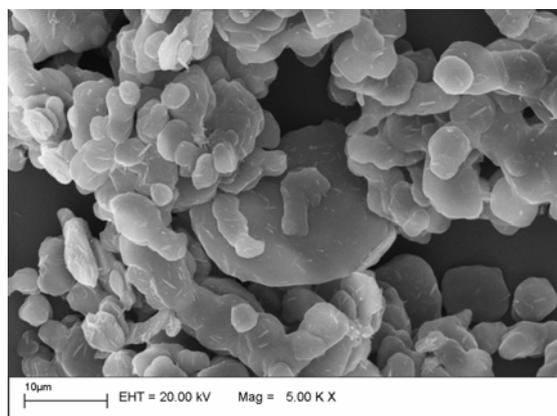
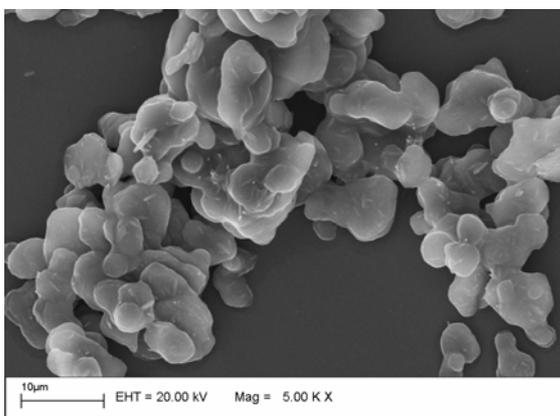


Figura 58. Espectro na região do infravermelho de (a) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $15\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$, (c) $10\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$ e (d) $2\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$.

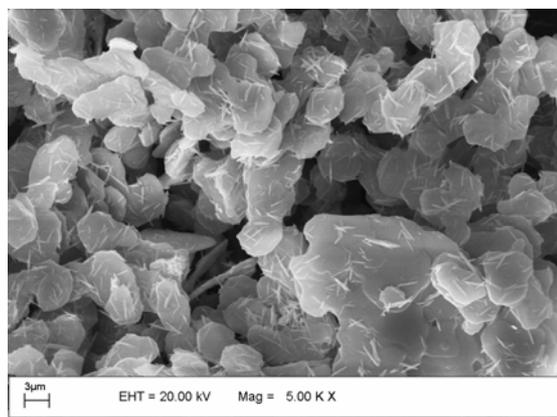
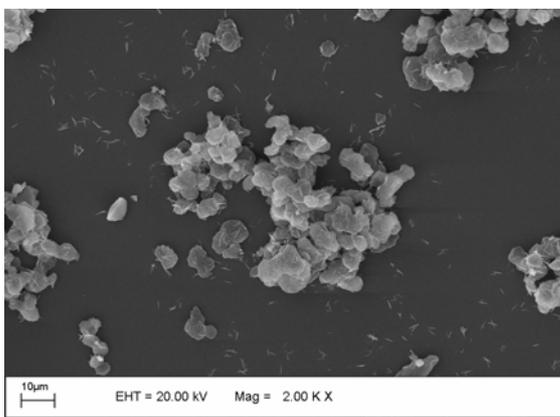
IV.3.d.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos $15\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$, $10\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$ e $2\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$ estão representados na figura 38. Essas imagens apresentam em $15\text{VOPO}_4/\text{Tb}^{3+}$ e $10\text{VOPO}_4/\text{Tb}^{3+}$ um aumento no tamanho dos cristais e uma morfologia mista circular e quadrada. Outra peculiaridade verificada fora a formação de cristais em formas de agulhas por todas as três amostras em que foi utilizado térbio. Contudo os cristais em $2\text{VOPO}_4/\text{Tb}^{3+}$ mostram-se com um formato irregular com bordas quebradiça e uma maior incidência de cristais em forma de agulha recobrimdo a superfície da amostra.

15VOPO₄/Tb³⁺



10VOPO₄/Tb³⁺



2VOPO₄/Tb³⁺

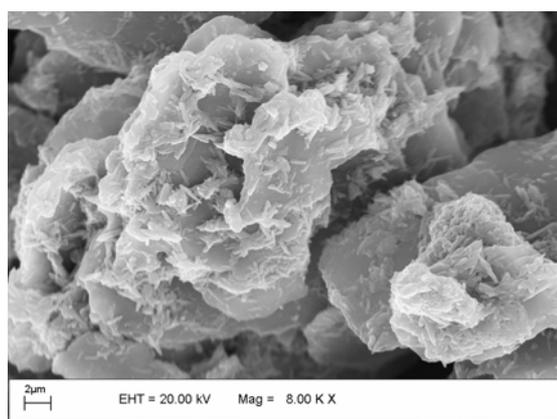
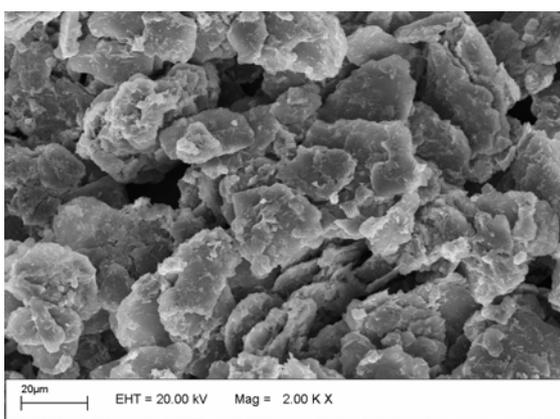


Figura 59. Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de intercalação utilizando térbio como espécie convidada.

Juntamente com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizou-se um mapeamento dos elementos presentes na amostra $10\text{VOPO}_4/\text{Tb}^{3+}$ com o intuito de observar a distribuição, através da atribuição de cores diferentes para cada elemento. Este mapa está apresentado na figura 60, na qual os átomos de oxigênio, fósforo, vanádio, e térbio estão representados pelas cores: vermelho, verde, azul e amarelo; respectivamente.

É possível observar pela análise destes mapas que o vanádio, fósforo e térbio apresentam-se distribuídos por todo o material, sem separação visível de fases, resultado este está em concordância com as observações realizadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

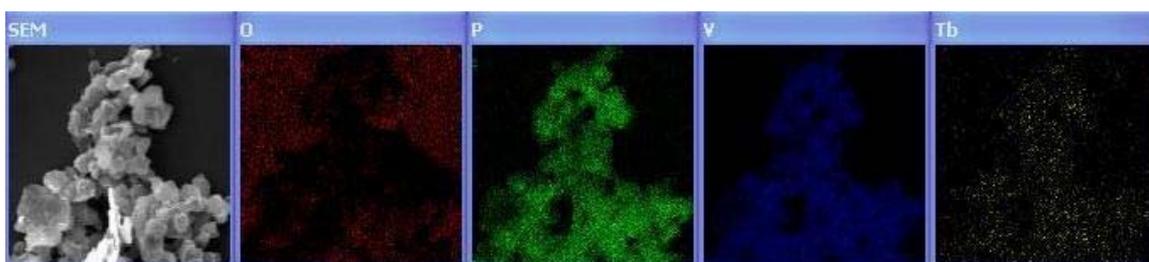


Figura 60. Mapeamento por EDX da amostra $10\text{VOPO}_4/\text{Tb}^{3+}$.

IV.3.d.5. Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O próximo passo após verificarmos a distribuição homogênea dos íons de térbio e a conservação da forma lamelar da matriz hospedeira através das imagens do mapeamento e MEV, respectivamente; foi quantificarmos esse íon no composto de intercalação. O ICP-MS apresentou seus resultados em parte por bilhão, contudo como utilizamos uma razão molar entre o átomo de terra rara e o vanádio,

convertermos esses resultados em mol e subseqüentemente calculamos essa razão molar dos compostos formados. Esses dados estão representados na tabela 28.

Tabela 28. Cálculo da razão molar experimental entre térbio e vanádio.

AMOSTRA	Térbio (mol)		Razão molar <i>térbio</i> / <i>vanádio</i>
	TEÓRICO	EXPERIMENTAL	
15VOPO ₄ /Tb ³⁺	0,0238	0,0230	0,07
10VOPO ₄ /Tb ³⁺	0,0357	0,0310	0,09
2VOPO ₄ /Tb ³⁺	0,1780	0,1690	0,47

Os dados apresentados na tabela 28 evidenciam uma concordância entre o valor teórico e o experimental na quantidade de íons térbio, ou seja, a razão molar utilizada na síntese encontra-se no produto de intercalação.

Analisando os dados da intercalação dos quatros íons lantanídeos utilizados na reação de intercalação, não foi possível observar a diminuição sistemática no espaço interplanar dos produtos de intercalação no decorrer da série dos lantanídeos não constatando, portanto a contração lantanídea, tal fato pode ser devida às águas de hidratação dos íons utilizados. Na tabela 29 está representado um resumo das distâncias interplanares

Tabela 29. Resumo da intercalação de íons Lantanídeos na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Amostra		d / Å
Teórico	Experimental	
$2\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$	$\text{La}_{0,39} \cdot \text{VOPO}_4$	7,38
$10\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$	$\text{La}_{0,10} \cdot \text{VOPO}_4$	7,41
$15\text{VOPO}_4/1\text{La}^{3+}$	$\text{La}_{0,06} \cdot \text{VOPO}_4$	7,40
$2\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	$\text{Nd}_{0,22} \cdot \text{VOPO}_4$	7,37
$10\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	$\text{Nd}_{0,10} \cdot \text{VOPO}_4$	7,40
$15\text{VOPO}_4/1\text{Nd}^{3+}$	$\text{Nd}_{0,06} \cdot \text{VOPO}_4$	7,33
$2\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}_{0,48} \cdot \text{VOPO}_4$	7,48
$10\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}_{0,10} \cdot \text{VOPO}_4$	7,46
$15\text{VOPO}_4/1\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}_{0,06} \cdot \text{VOPO}_4$	7,43
$2\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$	$\text{Tb}_{0,47} \cdot \text{VOPO}_4$	7,41
$10\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$	$\text{Tb}_{0,09} \cdot \text{VOPO}_4$	7,38
$15\text{VOPO}_4/1\text{Tb}^{3+}$	$\text{Tb}_{0,07} \cdot \text{VOPO}_4$	7,37

V- CONCLUSÃO

A matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentou-se sensível a alteração na temperatura e tempo de síntese acarretando em sólidos lamelares de baixa cristalinidade, devido a presença da fase $\alpha_{\text{II}}\text{-VOPO}_4$. Comprovou-se também a influência das condições de síntese na morfologia do sólido formado, em destaque para amostra $\text{VOPO}_4/160^\circ\text{C}$ na qual apresentou uma morfologia semelhante a $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ de grande importância por ser precursora da fase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ que atua com um catalisador seletivo na reação de oxidação do n-butano à anidrido malêico.

A utilização de tensoativos como agente de expansão apresentou resultados positivos sendo que houve o aumento no espaçamento interplanar da matriz com concomitante preservação da estrutura lamelar do composto híbrido. O emprego da matriz pré-intercalada com CTAB mostrou-se mais suscetível à intercalação de moléculas do polímero poli(óxido de etileno), observando uma elevada cristalinidade e maior distância interplanar do compósito final quando comparado com a intercalação desse mesmo polímero na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A intercalação de íons lantanídeos na matriz hospedeira $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi bem sucedida sendo constatado uma aproximação das lamelas através da inserção cátions no domínio interlamelar devido a carga negativa existente nas camadas da matriz. Essa intercalação tornou-se possível através da compensação de carga necessária após a redução dos átomos vanádio (V) à (IV) existente na matriz, também foi constatada uma diminuição da cristalinidade com o aumento na quantidade de íons lantanídeo nos produtos de intercalação.

VI- PERSPECTIVAS

Durante esses anos estudando o composto fosfato de vanadila como matriz hospedeira creio que esforços são válidos em outra rota de intercalação de íons lantanídeos na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como por exemplo a utilização de iodetos como agentes redutores. Além da investigação mais detalhada das propriedades espectroscópicas e eletrônicas dos compostos contendo európio e térbio, tendo em vista propriedades luminescente.

Uma alternativa seria a intercalação de metaloporfirinas ($\text{Fe}(\text{TDCPP})\text{Cl}$ e $\text{Mn}(\text{TDCPP})\text{Cl}$) na matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ assistida por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), visando estudos catalíticos deste composto na reação de oxidação do ciclohexano e cicloctano. Esta proposta tem como mote a inserção perpendicular destas metaloporfirinas em relação às lamelas da matriz hospedeira, aumentando a exposição dos sítios ativos e conseqüentemente melhorando a atividade catalítica.

Outra linha de investigação apresenta-se na obtenção de fosfatos mistos (vanádio e molibdênio) com o intuito de verificarmos atividade catalítica na reação de hidroxilação direta do benzeno para fenol.

VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Web of Science (ISI)*. [citado 2008 14 de junho]; Disponível em: http://apps.isiknowledge.com/UA_GeneralSearch.do
2. Lim, S.C., J.T. Vaughey, W.T.A. Harrison, L.L. Dussack, A.J. Jacobson, and J.W. Johnson, *Redox transformations of simple vanadium phosphates: The synthesis of epsilon-VOPO₄*. *Solid State Ionics*, 1996. 84(3-4): p. 219-226.
3. Gai, P.L. and K. Kourtakis, *Solid-State Defect Mechanism in Vanadyl Pyrophosphate Catalysts - Implications for Selective Oxidation*. *Science*, 1995. 267(5198): p. 661-663.
4. Bordes, E. and P. Courtine, *Some Selectivity Criteria in Mild Oxidation Catalysis V-P-O Phases in Butene Oxidation to Maleic-Anhydride*. *Journal of Catalysis*, 1979. 57(2): p. 236-252.
5. Morris, M., A. Dyer, and R.W. McCabe, *Mas Nmr-Study of the Layered Host Alpha-Vanadyl Phosphate Dihydrate - Potential as a Shape-Selective Catalyst*. *Journal of Materials Chemistry*, 1995. 5(9): p. 1427-1431.
6. Ladwig, G., K.H. Jost, and K. Schlesinger, *Vanadium(III)-Monophosphate VPO₄*. *Zeitschrift Fur Chemie*, 1979. 19(10): p. 386-386.
7. Ennaciri, S.A., C. Rkha, P. Bardoux, and J. Livage, *Synthesis of Vanadium Phosphates from Molecular Precursors*. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1993. 30(1-2): p. 227-236.
8. Cheetham A. K. , D.P., *Solid State Chemistry Compounds*, 1993.
9. Johnson, J.W., A.J. Jacobson, J.F. Brody, and S.M. Rich, *Coordination Intercalation Reactions of the Layered Compounds VOPO₄ and VOAsO₄ with Pyridine*. *Inorganic Chemistry*, 1982. 21(10): p. 3820-3825.
10. De, S., A. Dey, and S.K. De, *Electrical transport and optical properties of vanadyl phosphate - polyaniline nanocomposites*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007. 68(1): p. 66-72.
11. Zima, V., L. Benes, J. Malek, and M. Vlcek, *Thermomechanical and Thermoelectrical Properties of Vanadyl Phosphate Dihydrate*. *Materials Research Bulletin*, 1994. 29(6): p. 687-692.
12. Zima, V., M. Vlcek, L. Benes, M. Casciola, L. Massinelli, and R. Palombari, *Electrical-transport properties of hydrated and anhydrous vanadyl phosphate in the temperature range 20-200 degrees C*. *Chemistry of Materials*, 1996. 8(10): p. 2505-2509.

13. Boudin, S., A. Guesdon, A. Leclaire, and M.M. Borel, *Review on vanadium phosphates with mono and divalent metallic cations: syntheses, structural relationships and classification, properties*. International Journal of Inorganic Materials, 2000. 2(6): p. 561-579.
14. Whittingham M. S., J.A.J., *Intercalation Chemistry*, A. Press, Editor. 1982.
15. *Web of Science (ISI)*. [citado em 2008 21 de junho]; Disponível em: http://apps.isiknowledge.com/UA_GeneralSearch.do.
16. Boehm, H.P. and E. Stumpp, *Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite*. Carbon, 2007. 45(7): p. 1381-1383.
17. Harper, J.H., *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*. 3rd ed. 1983.
18. de Farias, R.F. and C. Airoidi, *The first VOPO₄ center dot 2H(2)O intercalation compound synthesized through a solid-state reaction at room temperature*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. 166(2): p. 277-278.
19. Benes, L. and V. Zima, *Formation of a Disordered Layer Lattice during the Intercalation of Water into Anhydrous Vanadyl Phosphate*. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1994. 20(4): p. 381-391.
20. Tachez, M., F. Theobald, J. Bernard, and A.W. Hewat, *Intercalation of Water-Molecules in a Layer Structure VOPO₄ - Crystal-Structure of VOPO₄·2D₂O*. Revue De Chimie Minerale, 1982. 19(4-5): p. 291-300.
21. Tietze, H.R., *The Crystal and Molecular-Structure of Oxovanadium(V) Ortho-Phosphate Dihydrate, VOPO₄·2H₂O*. Australian Journal of Chemistry, 1981. 34(10): p. 2035-2038.
22. Rkha, C., M.T. Vandenborre, J. Livage, R. Prost, and E. Huard, *Spectroscopic Study of Colloidal VOPO₄·2H₂O*. Journal of Solid State Chemistry, 1986. 63(2): p. 202-215.
23. Beneke, K. and G. Lagaly, *Intercalation into NbOPO₄·3H₂O and Comparison with VOPO₄·2H₂O*. Inorganic Chemistry, 1983. 22(10): p. 1503-1507.
24. Ladwig, G., *Über Die Konstitution Des VPO₅(nH₂O)*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1965. 338(5-6): p. 266-&.
25. Ladwig, G., *Intercalation of Bimolecular Normal-Alkanol Films in a Layer Sulfate - Alpha-VOPO₄·2roh*. Zeitschrift Fur Chemie, 1980. 20(2): p. 70-71.

26. Benes, L., V. Zima, I. Baudysova, and J. Votinsky, *A kinetic study of the intercalation of ethanol into vanadyl phosphate*. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1996. 26(4): p. 311-319.
27. Benes, L., K. Melanova, V. Zima, J. Kalousova, and J. Votinsky, *Preparation and probable structure of layered complexes of vanadyl phosphate with 1-alkanols and 1,omega-alkanediols*. Inorganic Chemistry, 1997. 36(13): p. 2850-2854.
28. Hiyoshi, N., N. Yamamoto, N. Ryumon, Y. Kamiya, and T. Okuhara, *Selective oxidation of n-butane in the presence of vanadyl pyrophosphates synthesized by intercalation-exfoliation-reduction of layered VOPO₄ center dot 2H(2)O in 2-butanol*. Journal of Catalysis, 2004. 221(1): p. 225-233.
29. Taufiq-Yap, Y.H., C.K. Goh, G.J. Hutchings, N. Dummer, and J.K. Bartley, *Effects of mechanochemical treatment to the vanadium phosphate catalysts derived from VOPO₄ center dot 2H₂O*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2006. 260(1-2): p. 24-31.
30. Kinomura, N., T. Toyama, and N. Kumada, *Intercalative Polymerization of Aniline in VOPO₄-Center-Dot-2h(2)O*. Solid State Ionics, 1995. 78(3-4): p. 281-286.
31. Nakajima, H. and G. Matsubayashi, *Intercalation Polymerization of the Anilinium Cation in the VOPO₄ Interlayer Space*. Chemistry Letters, 1993(3): p. 423-426.
32. Yatabe, T. and G.E. Matsubayashi, *Intercalation of 2-, 4-sulfanylpiperidine, 2,2'- and 4,4'-dithiobispyridine into VOPO₄, and gel-V₂O₅ interlayer spaces*. Journal of Materials Chemistry, 1996. 6(11): p. 1849-1852.
33. Melanova, K., L. Benes, V. Zima, and J. Votinsky, *Intercalation of aldehydes into vanadyl phosphate*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. 157(1): p. 50-55.
34. Benes, L., J. Votinsky, J. Kalousova, and K. Handlir, *Intercalation of Aliphatic Carboxylic-Acids into Layered Structures of Vanadyl Sulfate, Phosphate and Arsenate*. Inorganica Chimica Acta, 1990. 176(2): p. 255-259.
35. Lara, M.M., L.M. Real, A.J. Lopez, S.B. Gamez, and A.R. Garcia, *Interaction of Amides with VOPO₄.nH₂O, VOAsO₄.nH₂O*. Materials Research Bulletin, 1986. 21(1): p. 13-22.

36. Garciaponce, A.L., L. Morenoreal, and A. Jimenezlopez, *Sorption of Amides by Mixed Niobyl-Vanadyl Phosphate*. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1990. 9(4): p. 355-366.
37. Zima, V., K. Melanova, L. Benes, P. Capkova, M. Trchova, and P. Matejka, *Intercalation of cyclic ethers into vanadyl phosphate*. Chemistry-a European Journal, 2002. 8(7): p. 1703-1709.
38. Matsubayashi, G. and S. Ohta, *Intercalation of Ferrocene and Related-Compounds into Interlayer Spaces of Vanadyl Phosphate*. Chemistry Letters, 1990(5): p. 787-790.
39. Datta, A., S. Bhaduri, R.Y. Kelkar, and H.I. Khwaja, *Intercalation of a Rhodium Carbonyl into the Layered Vanadyl Phosphate VOPO₄-Center-Dot-2H₂O and Its Catalytic Activity*. Journal of Physical Chemistry, 1994. 98(46): p. 11811-11813.
40. Aranda, P. and E. Ruizhitzky, *Poly(Ethylene Oxide)-Silicate Intercalation Materials*. Chemistry of Materials, 1992. 4(6): p. 1395-1403.
41. Liu, Y.J., J.L. Schindler, D.C. DeGroot, C.R. Kannewurf, W. Hirpo, and M.G. Kanatzidis, *Synthesis, structure, and reactions of poly(ethylene oxide) V₂O₅ intercalative nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1996. 8(2): p. 525-534.
42. Melanova, K., L. Benes, J. Svoboda, and V. Zima, *Intercalation of esters into vanadyl phosphate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. 68(5-6): p. 765-769.
43. Lara, M.M., A.J. Lopez, L.M. Real, S. Bruque, B. Casal, and E. Ruizhitzky, *Redox Intercalation of Alkylammonium Ions into VOPO₄.nH₂O, VOAsO₄.nH₂O*. Materials Research Bulletin, 1985. 20(5): p. 549-555.
44. Morris, M., J.M. Adams, and A. Dyer, *Mechanism of N-Alkylammonium Ion Intercalation into the Layered Host Alpha-VOPO₄.2H₂O*. Journal of Materials Chemistry, 1991. 1(1): p. 43-49.
45. Jacobson, A.J., J.W. Johnson, J.F. Brody, J.C. Scanlon, and J.T. Lewandowski, *Redox Intercalation Reactions of VOPO₄.2H₂O with Mono-Valent and Divalent-Cations*. Inorganic Chemistry, 1985. 24(12): p. 1782-1787.
46. Chauvel, A., M.E. Deroy, J.P. Besse, A. Benarbia, A. Legrouri, and A. Barroug, *Redox Intercalation of Alkali-Metals into Vanadyl Phosphate Dihydrate*. Materials Chemistry and Physics, 1995. 40(3): p. 207-211.

47. Zima, V., L. Benes, J. Votinsky, and J. Kalousova, *Intercalation of VOPO₄-Center-Dot-2H(2)O with Hydronium and Potassium-Ions*. Solid State Ionics, 1995. 82(1-2): p. 33-38.
48. Siskova, R., L. Benes, V. Zima, M. Vlcek, J. Votinsky, and J. Kalousova, *Redox Intercalation Reaction of Crystalline VOPO₄.2H₂O with NaI Solution in Acetone*. Polyhedron, 1993. 12(2): p. 181-185.
49. Zima, V., L. Benes, R. Siskova, P. Fatena, and J. Votinsky, *Intercalation of VOPO₄-Center-Dot-2H₂O with Lithium Ions*. Solid State Ionics, 1994. 67(3-4): p. 277-280.
50. Zima, V., L. Benes, J. Votinsky, and J. Kalousova, *Intercalation of Alkali-Metal Ions into Layered VOPO₄.2H₂O*. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994. 244: p. 121-126.
51. Schottner, G., *Hybrid sol-gel-derived polymers: Applications of multifunctional materials*. Chemistry of Materials, 2001. 13(10): p. 3422-3435.
52. Johnson, J.W., D.C. Johnston, A.J. Jacobson, and J.F. Brody, *Preparation and Characterization of VO(HPO₄).0.5H₂O and Its Topotactic Transformation to (VO)₂P₂O₇*. Journal of the American Chemical Society, 1984. 106(26): p. 8123-8128.
53. Machado, M.O., R.F. de Farias, and C. Airoidi, *Two different synthetic routes involving the reaction of dodecylamine or nicotinamide with crystalline lamellar vanadylphosphate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. 65(10): p. 1697-1703.
54. Matsubayashi, G. and H. Nakajima, *Intercalative Polymerization of 3-Methylpyrrole and 3,4-Dimethylpyrrole in the VOPO₄ Interlayer Space*. Chemistry Letters, 1993(1): p. 31-34.
55. Espina, A., C. Trobajo, S.A. Khainakov, J.R. Garcia, and A.I. Bortun, *Intercalation of n-alkylamines into layered materials: a method for the recognition of isomorphism in semicrystalline compounds*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 2001(5): p. 753-757.
56. de Farias, R.F., *Synthesis and characterization of a VOPO₄-DMA compound*. Quimica Nova, 2003. 26(4): p. 493-496.
57. Kamiya, Y., S. Ueki, N. Hiyoshi, N. Yamamoto, and T. Okuhara, *Preparation of catalyst precursors for selective oxidation of n-butane by exfoliation-reduction*

- of VOPO_4 center dot $2\text{H}_2\text{O}$ in primary alcohol. *Catalysis Today*, 2003. 78(1-4): p. 281-290.
58. Nakato, T., Y. Furumi, and T. Okuhara, *Exfoliation of layered oxovanadium phosphate $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in tetrahydrofuran through intercalation of 4-butylaniline*. *Chemistry Letters*, 1998(7): p. 611-612.
59. de Farias, R.F. and C. Airoidi, *Synthesis and characterization of an VOPO_4 -polyaniline lamellar hybrid compound*. *Solid State Sciences*, 2003. 5(4): p. 611-613.
60. O'Mahony, L., T. Curtin, D. Zemlyanov, M. Mihov, and B.K. Hodnett, *Surface species during the crystallization of VOHPO_4 center dot $0.5\text{H}_2\text{O}$* . *Journal of Catalysis*, 2004. 227(2): p. 270-281.
61. Sanchez, C., B. Julian, P. Belleville, and M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. 15(35-36): p. 3559-3592.
62. Sanchez, C., H. Arribart, and M.M.G. Guille, *Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems*. *Nature Materials*, 2005. 4(4): p. 277-288.
63. Gomez-Romero, P., *Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity*. *Advanced Materials*, 2001. 13(3): p. 163-174.
64. Mammeri, F., E. Le Bourhis, L. Rozes, and C. Sanchez, *Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. 15(35-36): p. 3787-3811.
65. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2000. 28(1-2): p. 1-63.
66. Kojima, Y., A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid*. *Journal of Materials Research*, 1993. 8(5): p. 1185-1189.
67. MacEwan, D.M.C., *Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays*. *Nature*, 1944. 154: p. 577-578.
68. Aragon, F., J.C. Ruiz, and D.M.C. Macewan, *Beta-Type Interlamellar Sorption Complexes*. *Nature*, 1959. 183(4663): p. 740-741.
69. M.J. R., *Surfactants and interfacial phenomena*. 2ed. ed, ed. Wiley. 1989, New York.

70. Smith G.D, M.K.L., *Solution Chemistry of Surfactants*. 1ed. ed. 1979, New York: Plenum Press.
71. Porter, M.R., *Recent developments in the analysis of surfactants. Critical reports on applied chemistry*. Vol. 32ed. 1978, New York: Elsevier Science Ltde.
72. Pelizzetti, E. and E. Pramauro, *Analytical Applications of Organized Molecular Assemblies*. *Analytica Chimica Acta*, 1985. 169(Mar): p. 1-29.
73. Nhlapo, N., T. Motumi, E. Landman, S.M.C. Verryyn, and W.W. Focke, *Surfactant-assisted fatty acid intercalation of layered double hydroxides*. *Journal of Materials Science*, 2008. 43(3): p. 1033-1043.
74. Fukushima, Y. and S. Inagaki, *Synthesis of an Intercalated Compound of Montmorillonite and 6-Polyamide*. *Journal of Inclusion Phenomena*, 1987. 5(4): p. 473-482.
75. Usuki, A., Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid*. *Journal of Materials Research*, 1993. 8(5): p. 1179-1184.
76. Fischer, H., *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2003. 23(6-8): p. 763-772.
77. Yano, K., A. Usuki, and A. Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1997. 35(11): p. 2289-2294.
78. Ray, S.S. and M. Bousmina, *Biodegradable polymers and their layered silicate nano composites: In greening the 21st century materials world*. *Progress in Materials Science*, 2005. 50(8): p. 962-1079.
79. Lagaly, G., *Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites*. *Applied Clay Science*, 1999. 15(1-2): p. 1-9.
80. Vaia, R.A. and E.P. Giannelis, *Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates*. *Macromolecules*, 1997. 30(25): p. 7990-7999.
81. Carrado, K.A. and L.Q. Xu, *In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels*. *Chemistry of Materials*, 1998. 10(5): p. 1440-1445.

82. Tronto, J., "Síntese, caracterização e estudos das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores." in *Departamento de Química* 2006, Universidade de São Paulo Ribeirão Preto. p. 242.
83. Melanova, K., L. Benes, V. Zima, R. Vahalova, and M. Kilian, *Intercalation of poly(oxyethylene) compounds into the MOXO₄ (M = V, Nb; X = P, As) host lattice*. *Chemistry of Materials*, 1999. 11(8): p. 2173-2178.
84. Guerra, E.M., K.J. Ciuffi, and H.P. Oliveira, *V₂O₅ xerogel-poly(ethylene oxide) hybrid material: Synthesis, characterization, and electrochemical properties*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006. 179(12): p. 3814-3823.
85. El Haskouri, J., M. Roca, S. Cabrera, J. Alamo, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, M.D. Marcos, and P. Amoros, *Interface charge density matching as driving force for new mesostructured oxovanadium phosphates with hexagonal structure, [CTA]_(x)VOPO₄ center dot 2H(2)O*. *Chemistry of Materials*, 1999. 11(6): p. 1446-1454.
86. Antonio, M.R., R.L. Barbour, and P.R. Blum, *Interlayer Coordination Environments of Iron, Cobalt, and Nickel in Vanadyl Phosphate Dihydrate, VOPO₄.2H₂O, Intercalation Compounds*. *Inorganic Chemistry*, 1987. 26(8): p. 1235-1243.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)