

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-graduação em Química

Mestrado em Química

Douglas Faza Franco

Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente

JUIZ DE FORA

2011

Douglas Faza Franco

Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química com área de concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antônio Pereira da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Juiz de Fora

2011

A DEUS POR TUDO.....

Dedico este trabalho aos meus queridos pais,
minha irmã e minhas avós, meus fiéis e sinceros companheiros por toda a vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva pela orientação e paciência na resolução de questões relacionadas ao trabalho desenvolvido, tanto no período da Iniciação Científica quanto no Mestrado. Sua contribuição vem sendo muito importante no meu processo de formação e desenvolvimento acadêmico. Nossas conversas, seus conselhos e intervenções apresentam caráter construtivo, garantindo o bom andamento das atividades desenvolvidas durante o período desta dissertação. **Obrigado!**

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa no período entre (2006-2009) como aluno de iniciação científica. Este período foi muito importante, pois a chance de trabalhar no NEEM (Núcleo de Estrutura e Espectroscopia Molecular) permitiu que eu tivesse contato com diferentes técnicas e equipamentos, além da chance de participar de congressos regionais e nacionais de química, podendo desta forma expor meus trabalhos. Agradeço também aos professores Luiz Fernando e Maurício Antonio, a oportunidade de conhecer grandes laboratórios de pesquisa como, o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) e o Laboratório de Materiais Fotônicos na Universidade Estadual Júlio de Mesquita (UNESP). **Obrigado!**

A prof.(a) Dr. Flávia Cavalieri por me tratar com extrema simpatia e atenção, e por ter aceitado o convite para analisar o andamento desta dissertação.

Ao prof. Dr. Antônio Carlos por demonstrar grande interesse e atenção nas discussões dos mais variados assuntos, inclusive na análise de meu trabalho e em matérias que cursei durante o mestrado, como a Termodinâmica Estatística.

A prof.(a) Dr. Rosana Colombara por quem sempre tive muito apreço.

A prof.(a) Dr. Renata Diniz pela simpatia e atenção durante o período em que cursei suas matérias durante a graduação e pós-graduação.

Aos técnicos de laboratório: Serginho, Hilda, Mariângela, Gedair e Fernando por auxiliar eu e meus colegas durante todo o percurso da graduação.

Aos alunos de iniciação científica: Felipe, Patrícia, Júnior, Amanda e Tamires.

Agradeço as sinceras amigas Vanessa e Elgte pela confiança e companheirismo.

Ao trio: Humberto, Harlem e Lippy pela extrema descontração e alegria em shows de “stand-up” durante nossos almoços no restaurante universitário (RU), que envolvem os mais variados temas e assuntos de nosso cotidiano.

Agradeço às seguintes Escolas: Escola Municipal Dr. Pedro Marques (EMPM); Escola Estadual Henrique Burnier (EEHB); Instituto Estadual de Educação (IEE).

À coordenação do programa de pós-graduação (PPGQ) pelo apoio.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a CAPES e a UFJF pela bolsa de mestrado.

Agradeço aos meus queridos pais: Eli Ribeiro Franco e Édina Maria Faza Franco pelo incentivo e confiança depositados em mim durante toda minha carreira estudantil e principalmente por acreditar em meu potencial e me encorajar nos momentos em que mais precisei. **Muito Obrigado!**

A minha irmã Meirielei Faza Franco pelo apoio e confiança. **Muito Obrigado!**

As minhas avós: Maria José Faza e Maria da Conceição Franco pelas palavras de força e confiança. **Muito Obrigado!**

*A todos os nomes citados acima, deixo registrado meus sinceros e humildes
agradecimentos.*

MUITO OBRIGADO!

Resumo

O processo de coacervação se dá através da interação entre soluções aquosas de polifosfato de sódio (sal de Graham), $(\text{NaPO}_3)_n$, e sais de diferentes metais como: Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} entre outros. Para que o processo de coacervação ocorra, em alguns casos é necessário à adição de solventes orgânicos, como metanol ou etanol, visto que estes solventes reduzem a constante dielétrica da solução levando à formação de partículas coloidais em meio aquoso. A utilização de coacervatos para a produção de vidros seja pela secagem do coacervato (produção de vidros em temperatura ambiente) quanto pela fusão seguida de resfriamento foi explorada. Estudos estruturais e espectroscópicos dos coacervatos de Cobalto (II) e Níquel (II) foram realizados pelas técnicas espectroscópicas de absorção de Raios-X na região do EXAFS e Raman, fornecendo informações importantes sobre as primeiras e segundas esferas de coordenação dos íons metálicos, além do destaque dado ao papel desempenhado pelos mesmos no processo de coacervação. No processo de produção dos coacervatos destaca-se a rota de preparação através da adição direta de metanol à solução concentrada de $(\text{NaPO}_3)_n$. Os materiais obtidos pelas diferentes rotas de coacervação permitiram a obtenção de materiais com características vítreas interessantes, de acordo com os resultados das medidas de análises térmicas realizadas nestes diferentes materiais. O processo de fusão-resfriamento dos coacervatos de cálcio e sódio também conduziu à formação de vidros com características térmicas interessantes. Os coacervatos de cálcio e de sódio apresentam características vítreas, segundo medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA). Mas, uma vez fundidos e resfriados dão origem a vidros que apresentam características térmicas interessantes, como por exemplo, baixas temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_f). Por outro lado, atenção especial foi dada à questão da biocompatibilidade dos coacervatos de cálcio, e na possível utilização como matrizes hospedeiras de fármacos, no processo de liberação controlada de medicamentos no organismo humano. Para isso, a vitamina C foi incorporada ao coacervato de cálcio com objetivo de verificar tal aptidão farmacológica, visto que estes sistemas são preparados à temperatura ambiente em condições favoráveis para a incorporação de diferentes substâncias orgânico-inorgânicas na estrutura do material.

Palavras-chave: coacervatos de polifosfatos, vidros, EXAFS, espectroscopia Raman, análise térmica.

Abstract

The process of coacervation is through interaction between solutions of sodium polyphosphate (Graham's salt), $(\text{NaPO}_3)_n$ and salts of different metals as: Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} among others. For the process of coacervation occurs in sometimes it is necessary the addition of organic solvents as methanol or ethanol, because these solvents reduce the dielectric constant of the solution leading to the formation of vesicles in aqueous solution. Use of coacervates for the production of glass by drying the coacervate (production of glass at room temperature) and then cooling the merger was explored. Structural and spectroscopic studies of the coacervates of cobalt (II) and nickel (II) were carried out by spectroscopic techniques of X-ray absorption in the region of the EXAFS and Raman spectroscopy providing important information on the first and second coordination spheres of metal ions, and the eminence given to the role played by them in the process of coacervation. In the production process of coacervates highlight the route of preparation by direct addition of methanol to the concentrated solution of $(\text{NaPO}_3)_n$. The materials obtained by different routes coacervation allowed us to obtain glassy materials with interesting features, according to the results of measurements of thermal analysis performed in these different materials. The melting process-cooling coacervates of calcium and sodium have also led to the formation of glasses with interesting thermal features. In addition special attention was given to the question of the coacervates compatibility of calcium and possible use as host matrices of drugs in the process of controlled release of drugs in humans. For this reason, vitamin C was incorporated into the coacervate of calcium in order to verify such aptitude pharmacology since these systems are prepared at room temperature under conditions favorable for the incorporation of different organic and inorganic substances in the structure of the material.

Keywords: Coacervates of polyphosphates, glasses, Raman Spectroscopy, Thermal Analyse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 (a) Representação estrutural de um cristal hipotético; (b) estrutura não-cristalina de um vidro.....	25
Figura 1.2 Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura	27
Figura 1.3 Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato	32
Figura 1.4 (a) Estrutura do Ciclotrifosfato (Trimetafosfato); (b) Representação esquemática da coordenação de íons alcalinos R^+ em vidros ultrafosfatos	34
Figura 1.5 Reação de condensação do polifosfato de sódio	35
Figura 1.6 Cadeia polimérica do polifosfato de sódio $(NaPO_3)_n$	35
Figura 1.7 (a) Cadeia polifosfática; (b) Tetraedro de sílica	36
Figura 2.1 Esquema ilustrativo da reação de coacervação simples	39
Figura 2.2 Processo de preparação do polifosfato de sódio $(NaPO_3)_n$ a partir do dihidrogenofosfato de sódio dihidratado $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. As fases intermediárias são: ortofosfato de sódio - NaH_2PO_4 , pirofosfato de sódio - $Na_2H_2P_2O_7$ e metafosfato de sódio - $(NaPO_3)_3$	40
Figura 3.1 Esquema de preparação do coacervato cálcio.....	44
Figura 3.2 Foto do coacervato de cálcio após 10 dias em dessecador	45
Figura 3.3 Esquema de preparação dos coacervatos de cobalto (II) e Níquel (II)	46
Figura 3.4 Coacervatos de cobalto (II) (púrpura) e coacervato de níquel (verde) (b) após 15 dias em dessecador	47
Figura 3.5 Esquema de incorporação e preparação do coacervato de cálcio com Ácido Ascórbico	48
Figura 3.6 Foto ilustrativa do agitador mecânico utilizado no experimento de liberação controlada de vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio ($PCa = 2$).....	49

Figura 3.7 Esquema de preparação do coacervato de sódio com metanol	50
Figura 3.8 Separação de fases dos coacervatos de sódio após a adição de Metanol a 10 mL de polifosfato de sódio (NaPO_3) _n (4.0M); Tubos: (1) 5 mL; (2) 4 mL; (3) 3 mL e (4) 2 mL (5) 1 mL de (H_3COH)	51
Figura 3.9 Esquema de preparação dos vidros a partir da rota de coacervação	52
Figura 4.1 Espectro de absorção de raios X, $\mu(\text{E})$ para o coacervato de níquel de razão $\text{P}/\text{Ni}^{2+} = 4$. Inset: Sinal EXAFS $k^2\chi(k)$, extraído do espectro de absorção	59
Figura 4.2 Módulo e parte real da Transformada de Fourier de sinal EXAFS, comparada com o ajuste teórico: (a) exemplo do melhor ajuste obtido usando somente dois átomos de fósforo como vizinhos do íon metálico Ni^{2+} para o coacervato de razão ($\text{P}/\text{Ni}^{2+} = 4$); (b) Contribuição dos pares Ni-O (linha tracejada em azul) e Ni-P (linha tracejada em vermelho) para a primeira e segunda esfera de coordenação do íon metálico Ni^{2+} ; (c) ajuste realizado através da utilização de todos os pares Ni-P encontrados pelo programa FEFF para a estrutura cristalina do composto $\text{HNi}(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. A região considerada como inadequada ao ajuste é observada entre 2,3 – 3,0 Å.	60
Figura 4.3 Fatores Debye-Waller para os coacervatos de Cobalto (PCo) e Níquel (PNi)	62
Figura 4.4 Ilustração do aprisionamento do íon metálico M^{2+} pelas gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas, região (I).....	63
Figura 4.5 Íons metálicos (M^{2+}) coordenados no interior e exterior das gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas, regiões (I), (II) e (III).....	64
Figura 4.6 (a) Espectros Raman do coacervatos de cobalto e (NaPO_3) _n obtidos com laser de excitação em 1064 nm. (b) Dependência do número de onda para ambos os modos vibracionais das relações P/Co: estiramento simétrico $\nu_s(\text{P-O}_t)$ (terminal) denotado pelos triângulos em vermelho; e estiramento simétrico $\nu_s(\text{P-O}_b)$ (ponte) representado por círculos em negrito.....	65
Figura 4.7 Representação da coordenação dos íons metálicos (M^{2+}) aos oxigênios terminais das cadeias polifosfáticas (P-O_t) unindo cadeias polifosfáticas adjacentes. Na figura, linhas mais espessas em negrito representam a força das ligações químicas nos coacervatos de cobalto e níquel (II).....	67

Figura 5.1 Estrutura do Ácido Ascórbico.....	69
Figura 5.2 Espectros Raman do coacervato de cálcio com vitamina C (a), Coacervato de cálcio puro (PCa = 2) (b) e Vitamina C (c)	72
Figura 5.3 Espectros Raman: 6.3(a) (NaPO ₃) _n puro; 6.3(b) Vitamina C pura; 6.3(c) mistura sólida entre [(NaPO ₃) _n + Vitamina C (C ₆ H ₈ O ₆ (s))]	74
Figura 5.4 Espectro eletrônico Uv - visível do Ácido Ascórbico em solução aquosa	76
Figura 5.5 Espectros Eletrônicos do ácido ascórbico incorporado ao coacervato de cálcio (PCa = 2) em solução aquosa.....	77
Figura 5.6 Curva de calibração do ácido ascórbico.....	77
Figura 5.7 Curva de liberação de vitamina C em solução aquosa incorporada ao coacervato de cálcio (PCa = 2)	79
Figura 5.8 Espectros eletrônicos Uv-visível da liberação de ácido ascórbico puro em solução aquosa.....	79
Figura 5.9 Gráfico da concentração (mol/L) de ácido ascórbico livre em função do tempo (segundos).....	80
Figura 5.10 Comparação dos gráficos de Concentração(mol/L) X Tempo (s) para as amostras de ácido ascórbico puro e coacervato de cálcio + ácido ascórbico em solução aquosa	81
Figura 5.11 Reação de oxidação do ácido ascórbico a ácido deidroascórbico e da hidrólise deste último ao ácido 2,3 – diceto – L – gulônico.....	81
Figura 5.12 Gráfico de liberação controlada de vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio em solução aquosa pH 2,0 e 6.3.....	82
Figura 6.1 Curva TG (preto) e Curva DTA (vermelho) do coacervato de cálcio (PCa = 2)..	85
Figura 6.2 Curvas TG para a secagem do coacervato de cálcio (PCa = 2) durante os dias da realização da 1ª medida, 72 e 120 horas após a preparação do material.	87
Figura 6.3 Espectros Raman do coacervato de cálcio (PCa = 2) no decorrer do processo de acompanhamento da secagem do material durante a 1º medida, 24, 48, 96, 120 e 144 horas após a preparação do coacervato de cálcio	88

Figura 7.1 Gráfico de Viscosidade (cP) X Volume de metanol (mL) para os coacervatos de polifosfato.....	92
Figura 7.2 Espectros Raman do coacervato de cálcio (PCa = 2) e do coacervato de sódio...	93
Figura 7.3 Curvas TG dos coacervatos de cálcio (PCa = 2) e de sódio	95
Figura 7.4 Curvas DTA para os coacervatos de polifosfato de sódio e de cálcio (PCa = 2) .	96
Figura 8.1 Curva DTA do vidro obtido através da fusão do coacervato de cálcio (PCa = 2)	99
Figura 8.2 Curvas DTA do monitoramento do processo de secagem do coacervato de cálcio (PCa = 2) durante duas semanas.....	100
Figura 8.3 Curvas DTA do coacervato de cálcio (PCa = 2) e do coacervato de sódio	102
Figura 8.4 Curvas DTA para os coacervatos de sódio obtidos pela adição de diferentes volumes de álcool metílico.....	103

Apêndice I:

Figura 1 A luz emitida pela deflexão do feixe nos dipolos é emitida na direção tangencial à trajetória descrita pelas partículas, formando um leque. Dessa luz emitida, uma parte é retirada para ser aproveitada como instrumento de prova em uma série de experimentos dentro de um laboratório síncrotron.....	114
Figura 2 Esquema ilustrativo da linha XAFS- 2 para medidas (EXAFS).....	115
Figura 3 As denominações I_0 e I correspondem respectivamente à intensidade do feixe incidente e transmitido e x à espessura da amostra	116
Figura 4 Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios-X, exemplo de um espectro da borda- K do níquel para um coacervato de polifosfato	117

Apêndice II:

Figura 1 Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria.....	123
Figura 2 Curva TG do coacervato de cálcio (PCa = 2)	124
Figura 3 Diagrama esquemático do compartimento da amostra da análise DTA	125

Figura 4 Curva DTA do coacervato de cálcio	126
Figura 5 Curva DTA típica de um vidro com as respectivas temperaturas características ..	128
Figura 6 Diagrama esquemático do compartimento do DSC	129
Figura 7 Curva típica da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	130

Apêndice III:

Figura 1 Ilustração da transição vibracional do efeito Raman	133
Figura 2 Modos de espalhamentos inelásticos (Stokes e anti-Stokes) e espalhamento elástico (Rayleigh) presentes no efeito Raman. Onde ν_o , ν_s e ν_v são frequências (ou energias) da radiação incidente, radiação espalhada e da radiação vibracional respectivamente.....	135
Figura 3 Esquema do processo de absorção de uma solução de concentração (c) e coeficiente de absorção (a), contida numa cubeta com espessura (b), sendo irradiado com feixe de radiação incidente (I_o).....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Razões P/M^{2+} expressa em número de mols.....	57
Tabela 2 Parâmetros Estruturais obtidos pela análise EXAFS (M^{2+} borda-K) das amostras de coacervatos de Ni^{2+} e Co^{2+} . A representação PCo expressa à relação Fósforo-Metal, por exemplo, PCo 0.5 é equivalente $P/Co = 0.5$	61
Tabela 3 Tabela de atribuições para os diferentes coacervatos de cobalto expressos pelas relações PCo equivalentes à razão P/Co	66
Tabela 4: Atribuições dos modos vibracionais do coacervato de cálcio puro ($PCa = 2$), vitamina C e do compósito Coacervato de cálcio + Vitamina C.....	73
Tabela 5: Comparação dos principais modos vibracionais do $(NaPO_3)_n$ puro , Vitamina C pura e da mistura sólida $[(NaPO_3)_n(s) + Vitamina C (C_6H_8O_6(s))]$	75
Tabela 6: Dados de concentração (mol/L), Absorbância (u.a) e Comprimento de onda (nm) extraídos dos espectros eletrônicos da vitamina C na construção da curva de calibração.....	78
Tabela 7: Parâmetros estatísticos: Coeficiente de Correlação (R), Desvio-padrão (SD), Número de pontos (N).....	78
Tabela 8: Percentual em perda de massa durante o período de secagem do coacervato de cálcio ($PCa = 2$) durante a 1ª medida, 72 e 120 horas após a preparação do material.....	87
Tabela 9: Atribuições dos modos vibracionais $\nu_s(P-O_b)$ e $\nu_s(P-O_t)$ do coacevato de cálcio ($PCa = 2$) durante o processo de secagem.....	89
Tabela 10: Valores de viscosidade para os coacervatos de sódio obtidos pela adição de diferentes volumes de metanol em 1000 mL de solução de Polifosfato de Sódio 4M.....	92
Tabela 11: Modos vibracionais dos coacervatos de sódio e de cálcio ($PCa = 2$).....	94
Tabela 12: Percentual de perda de massa dos coacervatos de sódio e de cálcio ($PCa = 2$)....	95
Tabela 13: Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), temperatura máxima de cristalização (T_p), fusão (T_f) e temperatura do líquido (T_m) para o coacervato de cálcio ($PCa = 2$).....	99

Tabela 14: Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), temperatura máxima de cristalização (T_p), fusão (T_f) e temperatura do líquido (T_m).....102

Tabela 15: Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), temperatura máxima de cristalização (T_p), fusão (T_f) e temperatura do líquido (T_m) para os coacervatos de sódio preparados com Metanol (CH_3OH).....103

Tabela 16: Classificação das principais técnicas de análise térmica segundo o parâmetro medido.....122

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

P/M^{2+} - Razão do número de mols entre o Polifosfato de sódio (P) e o íon metálico M^{2+} ;

$P/Ca = 2$ - Razão do número de mols entre o Polifosfato de sódio (P) e o íon metálico Ca^{2+} (Ca) igual a 2;

P/Co - Razão do número de mols entre o Polifosfato de sódio (P) e o íon metálico Co^{2+} ;

P/Ni - Razão do número de mols entre o Polifosfato de sódio (P) e o íon metálico Ni^{2+} ;

M^{2+} - Íon metálico;

$(2 < P/M^{2+} < 6)$ - Relação molar compreendida entre às razões 2 e 6;

$(P/M^{2+} > 6)$ - Relação molar superior a razão 6;

$(P/M^{2+} < 2)$ - Relação molar inferior à razão 2;

$\nu_s(P-O_b)$ - Estiramento simétrico fósforo-oxigênio (ligante), onde “b” significa ligante;

$\nu_s(P-O_t)$ - Estiramento simétrico fósforo-oxigênio (terminal), onde “t” significa terminal;

δ - Deformação angular;

Q_i - Conectividade dos oxigênios dos tetraedros de fosfato, onde i representa o número de oxigênios em ponte por tetraedro;

UV-vis - Ultravioleta-visível;

v_e - Velocidade relativística;

c - Velocidade da luz ($c = 3 \times 10^8$ m/s);

ΔT - Diferença de temperatura;

(V-T) - Volume-Temperatura;

DTA - Análise Térmica Diferencial;

TG - Termogravimetria (curva TG);

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial;

T_g - Temperatura de transição vítrea;

T_x - Temperatura de cristalização;

T_f - Temperatura de fusão;

T_m - Temperatura do líquido fundido;

$(\Delta T = T_x - T_g)$ – Parâmetro de estabilidade térmica (ΔT);

IDR – Ingestão Diária Recomendada;

cP – $10^{-15}P$;

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;

EXAFS - Extended X-Ray Absorption Fine Structure;

XANES - X-ray Absorption Near-Edge Structure;

SUMÁRIO

1 VIDROS – ASPECTOS GERAIS	24
1.1 VIDROS	24
1.2 TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g).....	26
1.3 CRITÉRIOS PARA FORMAÇÃO DE VIDROS	28
1.4 CRISTALIZAÇÃO DE VIDROS	29
1.5 VIDROS FOSFATOS	30
1.6 CLASSIFICAÇÃO DOS FOSFATOS	32
1.7 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DO POLIFOSFATO DE SÓDIO (NaPO_3) _n E DERIVADOS	33
2 COACERVATOS DE POLIFOSFATO	37
2.1 INTRODUÇÃO.....	37
2.2 COACERVATOS DE POLIFOSFATO.....	38
2.3 OBJETIVOS	42
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	44
3.1 OBTENÇÃO DO COACERVATO DE CÁLCIO	44
3.2 SECAGEM DO COACERVATO DE CÁLCIO.....	45
3.3 OBTENÇÃO DOS COACERVATOS DE COBALTO (II) E NÍQUEL (II).....	46
3.4 INCORPORAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO AO COACERVATO DE CÁLCIO	47
3.4.1 Procedimento experimental para o estudo da cinética de liberação de Vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio	48
3.5 Preparação dos coacervatos de sódio com metanol.....	50
3.5.1 Preparação dos coacervatos de sódio com metanol para realização das medidas de viscosidade	51
3.6 PREPARAÇÃO DE VIDROS A PARTIR DA ROTA DOS COACERVATOS	52
3.7 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS	53
3.7.1 Medidas Espectroscópicas	53
3.7.1.1 Espectroscopia Uv-visível.....	53
3.7.1.2 Espectroscopia Raman.....	53

3.7.1.3	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	54
3.7.1.4	Absorção de Raios-X	54
3.7.1.5	Viscosidade	55
4	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS COACERVATOS DE Co (II) E Ni (II)	56
4.1.	INTRODUÇÃO	56
4.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	56
4.3.	DADOS DA ANÁLISE EXAFS	57
4.3.1	Resultados	58
4.4.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	63
4.5.	CONCLUSÃO	68
5	INCORPORAÇÃO DA VITAMINA C AO COACERVATO DE CÁLCIO	69
5.1	Coacervato de cálcio e Vitamina C	69
5.1.1	Vitamina C	69
5.1.2	Encapsulação de fármacos	70
5.2	RESULTADOS	71
5.2.1	Espectroscopia Raman	71
5.2.2	Espectroscopia Eletrônica Uv-visível	76
6	ESTUDO DO PROCESSO DE SECAGEM DO COACERVATO DE CÁLCIO	84
6.1	COACERVATO DE CÁLCIO	84
6.2	ANÁLISE TÉRMICA	84
6.2.1	Análise térmica do coacervato de cálcio	84
6.2.2	Estudo do processo de secagem do coacervato de cálcio	86
6.2.2.1	Resultados de Análise Térmica para o processo de secagem do coacervato de cálcio (PCa = 2)	86
6.2.2.2	Espectroscopia Raman	88

7 ESTUDO DA PRODUÇÃO DE COACERVATOS DE SÓDIO PELA ADIÇÃO DE METANOL AO POLIFOSFATO DE SÓDIO	91
7.1 COACERVATO DE SÓDIO	91
7.2 VISCOSIDADE DOS COACERVATOS DE SÓDIO OBTIDOS PELA ADIÇÃO DE METANOL.....	91
7.3 RESULTADOS	91
7.3.1 Processo de coacervação pela adição de metanol (H ₃ COH).....	93
7.3.2 Análise térmica dos coacervatos de sódio com metanol.....	94
8 ESTUDO DA PRODUÇÃO DE VIDROS PELA ROTA DOS COACERVATOS	98
8.1 OBTENÇÃO DE VIDROS PELA ROTA DE COACERVAÇÃO.....	98
8.2 RESULTADOS	98
8.2.1 Vidros obtidos a partir do estudo da secagem do coacervato de cálcio.....	98
8.2.2 Análise térmica dos vidros preparados a partir dos coacervatos de cálcio e sódio	101
8.2.3 Vidros obtidos a partir do coacervato de sódio	103
9 CONCLUSÕES.....	105
10 REFERÊNCIAS	107
APÊNDICE I: ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (EXAFS)	113
A.1 Espectroscopia de absorção de raios-X.....	113
A.2 A técnica EXAFS	115
A.2.1 Princípios	116
A.2.2 A região XANES	117
A.2.3 A região EXAFS.....	118
A.2.4 A equação EXAFS.....	118
APÊNDICE II: INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS TÉRMICOS.....	121
B.1 Introdução aos Métodos Térmicos	121
B.1.1 Métodos Termogravimétricos (TG)	123

B.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)	124
B.1.3 Análise Térmica Diferencial no estudo de vidros.....	127
B.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	129
APÊNDICE III: ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	131
C.1 Espectroscopia Molecular	131
C.1.1 O Efeito Raman	132
C.2 Espectroscopia Eletrônica.....	136
C.2.1 Princípios básicos – Aspectos gerais	136
APÊNDICE IV: ANEXOS.....	139

Apresentação

A presente dissertação encontra-se dividida em oito capítulos:

O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução sobre a definição de vidros, além do fenômeno de transição vítrea e cristalização de vidros. Em seguida destacam-se as principais características dos vidros de fosfato, visto que os materiais vítreos obtidos nesta dissertação compreendem os derivados dos fosfatos, mais precisamente o polifosfato de sódio, $(\text{NaPO}_3)_n$, conhecido comercialmente como Sal de Graham.

No Capítulo 2 destaca-se uma breve introdução sobre os coacervatos de polifosfatos bem como os objetivos e metas alcançados nesta dissertação.

No Capítulo 3 estão detalhados todos os procedimentos experimentais utilizados para a preparação dos coacervatos de $(\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ e $\text{Na}^+)$, bem como a preparação dos vidros obtidos pela rota dos coacervatos. Para o coacervato de sódio em especial, mostramos sua preparação a partir da utilização de diferentes volumes de metanol. O procedimento experimental utilizado para a realização do estudo da cinética de liberação controlada de vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio em solução aquosa, em diferentes valores de PH: 2.0 e 6.3, também são descritos, além do procedimento empregado para a secagem do coacervato de cálcio destaca-se a produção de vidros a partir da rota de coacervação, por meio dos coacervatos de cálcio e de sódio.

Os capítulos seguintes estão organizados segundo os diferentes estudos efetuados nesta dissertação, conforme resumido abaixo.

Capítulo 4: Estudo das propriedades estruturais e espectroscópica dos coacervatos de cobalto (II) e Níquel (II).

Neste estudo, novas composições de coacervatos foram obtidas com íons Ni^{2+} e Co^{2+} . As amostras dos sistemas vítreos foram preparadas em proporções P/M^{2+} variando entre 0,5 e 10. A descrição qualitativa e quantitativa da primeira esfera de coordenação dos metais de transição foi obtida através da espectroscopia de absorção de Raios-X (EXAFS) nas bordas-K do Ni^{2+} e Co^{2+} . Uma análise dos modos vibracionais dos estiramentos simétricos $\nu_s(\text{P-O}_b)$ e $\nu_s(\text{P-O}_t)$ realizada através da espectroscopia Raman revelaram as diferentes fases do processo de coacervação. Os resultados EXAFS e Raman corroboram entre si permitindo desta forma a descrição detalhada da estrutura destes materiais, bem como o papel desempenhado pelos íons metálicos no processo de coacervação.

Capítulo 5: Incorporação da Vitamina C ao coacervato de cálcio.

Na terceira etapa do trabalho, o objetivo foi verificar a capacidade do coacervato de cálcio como possível matriz hospedeira de substâncias orgânico-inorgânicas.

O polímero precursor, polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, apresenta a propriedade de biocompatibilidade. A preparação do coacervato de cálcio é realizada à temperatura ambiente por meio do processo de coacervação, o que mais uma vez, destaca a possibilidade da incorporação e não degradação de diversas substâncias, principalmente fármacos.

Sendo assim, incorporou-se vitamina C ao coacervato de cálcio para posteriores testes de liberação controlada desta substância em solução aquosa em diferentes valores de pH. Os resultados obtidos destacam o bom desempenho do coacervato de cálcio como futuro meio para encapsulação de fármacos.

Capítulo 6: Estudo do processo de secagem do coacervato de cálcio.

Neste procedimento, o objetivo foi verificar se a estrutura vítrea do coacervato de cálcio sofre mudanças ao longo do processo de secagem do material, sendo o mesmo devidamente acondicionado em dessecador em sílica-gel sob vácuo durante o período de análise.

As Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) empregadas no estudo das amostras indicam importantes mudanças estruturais ao longo do processo de secagem e armazenamento do material vítreo.

Capítulo 7: Estudo da produção de coacervatos de sódio pela adição de metanol ao polifosfato de sódio.

Nesta etapa do trabalho foi estudada a rota de preparação de coacervatos de sódio pela adição direta de solventes orgânicos, como por exemplo, metanol ou etanol. Neste estudo foram adicionados diferentes volumes metanol diretamente à solução concentrada de $(\text{NaPO}_3)_n$ levando à formação de partículas coloidais em solução, permitindo a obtenção de matérias com características vítreas. As medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA)

revelaram que os coacervatos de sódio apresentam características térmicas interessantes quando comparadas aos coacervatos de cálcio.

Capítulo 8: Estudo da produção de vidros pela rota dos coacervatos.

Na última etapa do trabalho foram produzidos vidros pela rota de preparação dos coacervatos, sendo devidamente caracterizados pela Análise Térmica Diferencial (DTA).

Os coacervatos de cálcio e de sódio apresentam características vítreas, segundo medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA). Mas, uma vez fundidos e resfriados dão origem a vidros que apresentam características térmicas interessantes, como por exemplo, baixas temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_f).

Apêndices

Ao final desta dissertação encontram-se alguns detalhes técnicos e teóricos das técnicas utilizadas na caracterização das amostras neste trabalho, são elas: Espectroscopia de absorção de Raios-X (EXAFS), Métodos de Análise Térmica (TG e DTA) e Espectroscopia (Raman e Ultravioleta / Visível).

O objetivo destes apêndices foi apresentar ao leitor de forma bem sucinta às principais características das técnicas citadas acima, visto que são assuntos que demandariam uma exposição mais longa e rica em detalhes. Para isso, em nossas referências, sugerimos ao leitor trabalhos que trazem maiores detalhes sobre as técnicas empregadas no decorrer do trabalho.

1 Vidros – aspectos gerais

1.1 Vidros

Os vidros são hoje utilizados em quase todos os aspectos das atividades humanas; em casa, na ciência, na indústria e mesmo em arte, pois eles podem ser ajustados às suas finalidades (AKERMAN, 2000). Para um leigo, a definição de vidro se baseia num material transparente de coloração variada facilmente quebradiço.

A definição rigorosa do estado vítreo possui várias controvérsias e não há uma definição que seja unânime entre os cientistas.

Existem na literatura diversos trabalhos que trazem diferentes significados para a definição de vidros. Uma destas definições pode ser encontrada nos trabalhos de ALVES e colaboradores (ALVES et al. 2001) e BUENO (BUENO, 1999), que se referem aos vidros como líquidos “super-resfriados”, “sólidos não cristalinos ou amorfos” ou “como produtos completamente vitrificados” entre outras definições.

Indícios históricos revelam que os primeiros estudos sobre vidros foram realizados pelo físico e químico inglês Michael Faraday no ano de 1830, que definiu os vidros como sendo materiais que se assemelhavam mais a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si.

Os estudos iniciais sobre vidros basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, pois os vidros eram preparados exclusivamente pelo processo que empregava a fusão seguida do resfriamento do material fundido. O conceito de viscosidade para sólidos ressalta que estes se apresentam como materiais rígidos que não escoam quando submetidos à aplicação de forças moderadas.

De maneira quantitativa, um sólido pode ser classificado como um material com valor de viscosidade superior a 10^{12} P. Através deste conceito os vidros foram definidos como materiais formados pelo resfriamento do líquido fundido tornando-se mais ou menos rígido através de um aumento acentuado da viscosidade, acompanhado pela redução brusca da temperatura do líquido fundido. Desta forma, a definição de vidros citada acima pode ser resumida como um produto inorgânico fundido, que atinge por processo de resfriamento uma condição rígida, sem a ocorrência de cristalização (ALVES et al. 2001).

A definição acima foi aceita e sustentada pela ASTM (The American Society for Testing Materials), mas tornou-se infundada pelo surgimento dos vidros a base de compostos

orgânicos, além da descoberta de que o processo de fusão/resfriamento não é o único método de preparação destes materiais vítreos.

Em 1932 Zachariasen sugeriu pela primeira vez algumas regras gerais para a formação de vidros óxidos. Alguns materiais previstos por Zachariasen como formadores de vidros só foram observados experimentalmente anos mais tarde. O trabalho de Zachariasen propôs que a estrutura dos vidros é caracterizada por uma rede tridimensional amorfa a longo e médio alcance, mas contendo alguma ordem local. Outra observação importante no referido trabalho é que as forças interatômicas existentes nos vidros são similares às encontradas nos cristais correspondentes (Zachariasen, 1932). Assim, a ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional vítrea é o fator de diferenciação estrutural entre um cristal e um vidro, Figura 1.1.

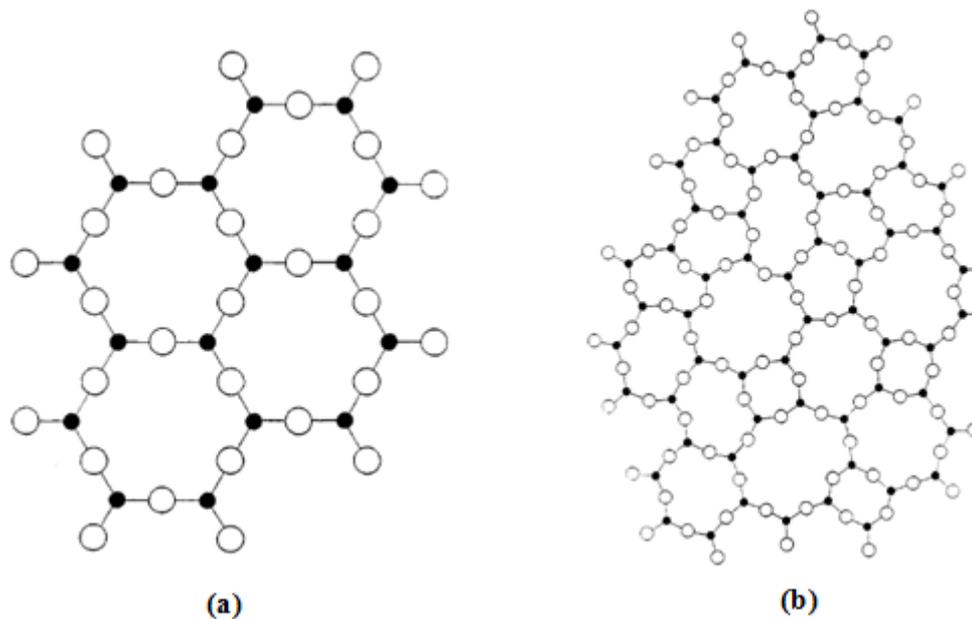


Figura 1.1: (a) Representação estrutural de um cristal hipotético; (b) estrutura não-cristalina de um vidro (ZACHARIASEN, 1932).

A Figura 1.1(a) ilustra a representação bidimensional do arranjo simétrico e periódico de um cristal hipotético, enquanto a Figura 1.1(b) mostra a rede de um vidro caracterizada pela ausência de simetria e periodicidade. Segundo a hipótese da rede aleatória de Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932) poderíamos chegar à conclusão de que um vidro é um produto inorgânico fundido, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização,

formando uma rede tridimensional estendida aleatória, ou seja, com ausência de simetria e periodicidade.

Seguindo na discussão das várias definições de vidros encontradas na literatura destaca-se o trabalho de GUPTA (GUPTA, 1995) que destaca que um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos.

Inicialmente os sólidos não-cristalinos podem ser definidos como materiais que apresentam rede tridimensional estendida e aleatória, ou seja, com ausência de simetria e periodicidade. Por outro lado, considerando o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro se apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Em contrapartida, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não apresentam temperatura de transição vítrea.

Com base nas discussões e considerações apresentadas acima se pode definir vidros como sólidos não cristalinos, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exibem o fenômeno de transição vítrea, obtidos a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico por diferentes processos de produção, incluindo, por exemplo, métodos sol-gel, deposição de vapores sobre um substrato e pelo processo convencional que emprega o resfriamento rápido de um material fundido.

1.2 Transição vítrea (T_g)

Como visto anteriormente na discussão sobre a definição de vidros, os mesmos são diferenciados de outros materiais amorfos por apresentar o fenômeno de transição vítrea.

Tal fenômeno pode ser entendido quando se observa o comportamento de um líquido em alta temperatura sendo resfriado. O diagrama *Volume-Temperatura* ($V-T$) Figura 1.2 ilustra tal comportamento.

No resfriamento, um líquido de estado inicial **A** tem seu volume diminuído ao longo de **AB**. Se a razão de resfriamento é baixa e os núcleos de formação dos cristais estão presentes ocorrerá cristalização na temperatura de congelamento T_f . O volume diminuirá drasticamente em **BC** e depois disso o sólido se contrairá com queda de temperatura em **CD** levando à formação dos cristais. Por outro lado, se a razão de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorrerá. O volume do líquido diminuirá em **BE** formando um líquido super-resfriado.

De acordo com o gráfico de volume-temperatura, em certa temperatura, T_g , ocorre uma mudança na inclinação que continua quase paralela a curva **CD** da forma cristalina, no entanto, temos nesse caso, a formação do estado vítreo.

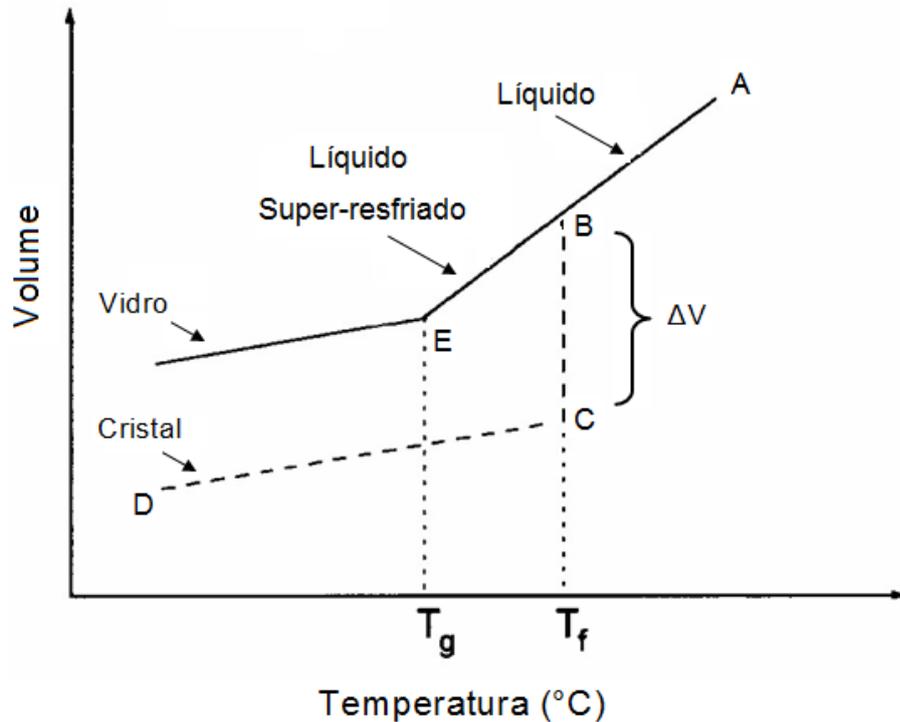


Figura 1.2: Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura.

A temperatura de transição vítrea é justamente o ponto **E**. Abaixo dele o comportamento do material é de um sólido, o vidro que conhecemos, ou seja, o material se comporta como um vidro deixando a forma plástico-viscosa do estado líquido e adquirindo a rigidez do estado sólido (SOUZA et al. 2004). Porém, na passagem por este ponto não houve uma transformação como a cristalização que ocorre na temperatura de fusão.

Como a T_g varia com a taxa de resfriamento é mais apropriado se falar em uma faixa de temperatura que engloba a transição vítrea do que em um ponto fixo. Quanto mais lento for o resfriamento, maior é o tempo para que ocorram as reorganizações estruturais, e menor será a temperatura (T_g).

Pode-se perceber que o processo de formação de vidros pode ser classificado como cinético, pois está relacionado à tendência do líquido super-resfriado em se cristalizar ou vitrificar com o decaimento da temperatura e aumento da viscosidade do sistema em análise.

1.3 Critérios para formação de vidros

Em se tratando de produção de vidros, cabe aos pesquisadores entender quais são os critérios responsáveis que levam a formação dos mesmos. De maneira geral, sabe-se que para uma substância se transformar em vidro deve haver um resfriamento brusco para se evitar a cristalização.

Sendo assim, analisando este ponto citado acima se pode concluir que o fenômeno de formação vítrea apresenta um caráter essencialmente cinético. No entanto, alguns critérios estruturais foram desenvolvidos com o objetivo de classificar as possíveis substâncias como formadoras de vidro (Zachariasen, 1932).

Um dos critérios foi proposto por Zachariasen, que estabeleceu algumas regras empíricas para explicar as estruturas dos vidros óxidos. Segundo estas regras, para que se forme um vidro, é necessário que:

- a) O número de átomos de oxigênio que circundam o cátion seja pequeno;
- b) Cada átomo de oxigênio esteja ligado a dois cátions;
- c) As estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar somente os vértices e jamais arestas ou faces;
- d) Cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros vizinhos.

As três primeiras condições permitem que sejam formadas redes livres de orientações e a quarta condição assegura que essa rede possa se estender tridimensionalmente.

De acordo com essas considerações pode-se classificar como óxidos formadores de vidros B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 e Al_2O_3 .

Os elementos que constituem os vidros óxidos podem ser classificados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários (ZACHARIASEN, 1932).

Os formadores são elementos integrantes da estrutura fundamental do vidro. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, Te-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que estes óxidos formem vidros.

Os modificadores apresentam ligações iônicas com ânions da rede vítrea. Os cátions K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} , são modificadores, entre outros. Estes íons se ligam a átomos de oxigênio que estão ligados apenas a um cátion formador ou a estruturas tetraédricas que possuem excesso de cargas negativas.

Os elementos intermediários podem atuar como formadores ou modificadores, pois embora não formem estruturas vítreas quando estão presentes isoladamente, podem entrar nestas estruturas completando a composição, como por exemplo, Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , entre outros.

1.4 Cristalização de vidros

O processo de formação de um vidro pode ser considerado como um fenômeno cinético, pois está relacionado à tendência do líquido super-resfriado em cristalizar ou vitrificar, dependendo da taxa de diminuição da temperatura do sistema.

A formação de cristais durante o resfriamento de um material fundido é denominada de cristalização. A cristalização do material líquido fundido ocorre quando a taxa de resfriamento é consideravelmente baixa, de modo a permitir o processo de reorganização estrutural dos átomos levando à formação de núcleos que vão dar origem aos cristais.

Sob condições favoráveis surgem pequenos aglomerados que constituem o ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Esses aglomerados apresentam flutuações constantes no tamanho e são criados ou destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica.

Existe, portanto um tamanho crítico do aglomerado a partir do qual será desenvolvida uma nova fase cristalina denominada núcleo. O processo que leva à formação de núcleos chama-se nucleação.

A nucleação pode ser classificada como: superficial ou volumétrica (interna).

Na nucleação superficial os aglomerados formam-se na superfície do material em direção ao volume, enquanto que na volumétrica eles se formam no volume. A nucleação superficial, sempre heterogênea, ocorre devido à presença de defeitos ou trincas na superfície dos materiais.

A nucleação volumétrica pode ser dividida em dois tipos diferentes: homogênea e heterogênea.

A nucleação homogênea pode ser definida quando os núcleos formados possuem a mesma natureza constitucional dos cristais. Logo, não há nenhum local preferencial para que ocorra tal nucleação. No entanto, a nucleação homogênea necessita que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea.

A nucleação heterogênea diferentemente da homogênea ocorre com maior frequência, pois a formação de núcleos inicia-se em sítios preferenciais como partículas de impureza ou defeitos existentes no vidro. Estas diferenças entre os dois processos de nucleação são as responsáveis em se obter uma a outra, já que de maneira em geral todos os materiais apresentam algum tipo de defeitos ou impurezas.

Sendo assim, logo após a formação dos núcleos, o material pode ser submetido a um tratamento térmico marcado por um resfriamento lento que conduz à formação dos cristais.

O que se pode concluir é que não é tão simples decidir qual dos dois processos envolvidos na cristalização de vidros é o mais significativo. O fato é que um processo de cristalização pode ser mais importante para um tipo de vidro, enquanto o outro pode ser marcante em outros casos específicos.

A seguir serão destacadas algumas características dos vidros de fosfato, uma classe de vidros que apresenta propriedades interessantes.

1.5 Vidros Fosfatos

Os vidros de fosfato ocupam o terceiro lugar em ordem de importância tecnológica em relação aos vidros óxidos (ALMEIDA, 2006). A utilização de vidros de fosfato só é superada pelos vidros silicatos e boratos. Sendo assim, constituem uma classe especial de vidros com características muito interessantes, por isso, têm sido alvo de intensos estudos devido às suas propriedades e aplicações.

Estes vidros possuem vantagens sobre os vidros silicatos e boratos em determinadas aplicações, em virtude de possuir propriedades físicas particulares, como: alto coeficiente de expansão térmica, baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea, maior transmissão com relação à luz ultravioleta. Outra propriedade interessante é a capacidade destes materiais em incorporar substâncias orgânicas, como o croconato de potássio diidratado conforme visto no trabalho de OLIVEIRA e colaboradores (OLIVEIRA et al. 2005) e na incorporação de compostos inorgânicos aos coacervatos, como por exemplo, grande quantidade de metais alcalinos e íons terras raras (DIAS FILHO et al. 2005).

Entretanto, a baixa resistência química, alta higroscopicidade e volatilidade limitam a substituição de vidros convencionais por vidros de fosfato em um grande número de aplicações tecnológicas. Por esse motivo, até a década de 80, os vidros de fosfato não apresentavam grande interesse tecnológico e eram utilizados em aplicações que requeressem ambientes com baixa umidade relativa.

Mesmo assim, vários trabalhos na literatura descrevem às aplicabilidades destes vidros. Por exemplo, os trabalhos de vidros de fosfato contendo ferro e chumbo foram inicialmente produzidos no Oak Ridge National Lab, E.U.A, com o objetivo de imobilizar rejeitos radioativos (SALES, 1984). Estes vidros apresentam elevada durabilidade química. Esta característica pode ser atribuída à presença de íons Fe^{3+} (KARABULUT et al. 2003). Estes vidros podem, por exemplo, ser utilizados na imobilização dos U_3O_8 .

O trabalho de FLOWER e colaboradores (FLOWER et al. 2007) apresenta a incorporação do metal pesado Ga^{2+} em forma de Ga_2O_3 à matriz polifosfática. Com isso, são esperadas alterações nas propriedades físicas dos vidros como: índice de refração, coeficiente de expansão térmica, resistência química, temperatura de transição, transmitância no infravermelho entre outras, o que os torna materiais adequados para: janelas de infravermelho, interruptores ópticos ultrarrápidos, isolantes ópticos e dispositivos fotônicos para comunicação e aplicações de informática (POIRIER et al. 2006).

O trabalho de KLEIN (KLEIN, 2009) destaca vidros de fosfato contendo trióxido de tungstênio (WO_3), ou seja, vidros compostos pelo sistema $[(\text{NaPO}_3)_n - \text{WO}_3]$. Estes vidros apresentam propriedades ópticas específicas, pois geralmente possuem cor azul devido a uma intensa banda de absorção no visível e infravermelho próximo.

Ainda no campo da óptica, destacam-se os trabalhos de ABD EL-ATI (ABD EL-ATI et al. 2000) e SILVA (SILVA et al. 2010) e colaboradores. No primeiro destaca-se o emprego do método de derretimento contínuo na preparação de lasers a base de vidros de fosfato dopados com Nd^{5+} para o preparo de amplificadores ópticos. O segundo trabalho enfatiza a aplicabilidade de vidros de fosfato de Ni^{2+} e Co^{2+} obtidos por meio do processo de coacervação. Estes materiais são transparentes, fato este que sugere a utilização dos mesmos como filtros de absorção na região do visível, mais precisamente entre 500 e 600 nm para o coacervato de níquel (II) e acima desta faixa para o coacervato de cobalto (II).

A seguir serão destacas algumas classificações e características estruturais dos vidros de fosfato.

1.6 Classificação dos fosfatos

Os fosfatos são caracterizados por ligações P-O, ou seja, entre átomos de fósforo (P) e oxigênio (O), na qual o átomo de fósforo é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de oxigênio, o que quer dizer que as unidades básicas formadoras dos fosfatos são os tetraedros $[\text{PO}_4]$. Estes são resultantes da formação dos orbitais híbridos sp^3 através de quatro dos cinco elétrons externos do átomo de fósforo ($3s^2 3p^3$), e o quinto elétron externo é promovido a um orbital 3d onde é formada uma ligação $\pi(\text{P}=\text{O})$ com elétrons 2p de um oxigênio terminal (O_t).

Ligações covalentes entre oxigênio e fósforo, conectam entre si os tetraedros PO_4 , formando ânions fosfatos. Um tetraedro PO_4 é conectado ao restante da estrutura por compartilhamento de no máximo três vértices. Em termos de conectividade os tetraedros são classificados usando a terminologia Q_i , onde i representa o número de oxigênios em ponte por tetraedro. Na Figura 1.3 verificam-se os diferentes tipos de tetraedro de fosfatos (CASAS et al. 2009).

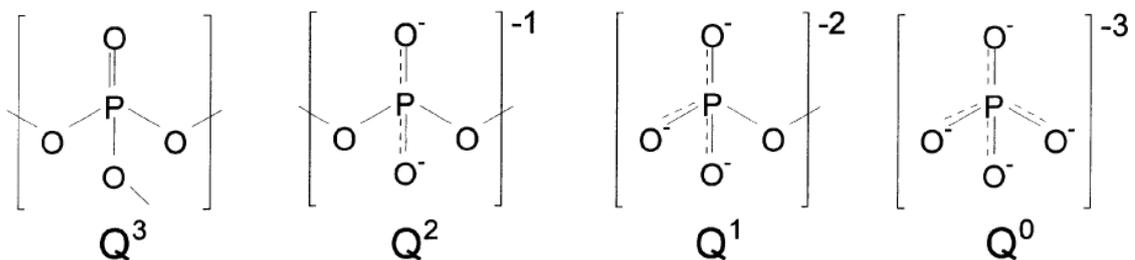


Figura 1.3: Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato (BROW, 2000).

Os oxigênios de um grupo PO_4 são definidos como oxigênios terminais (O_t) e oxigênios ligantes em ponte (O_b) quando faz a ligação P-O-P conectando os tetraedros PO_4 . Entre os vidros de fosfato se destaca o polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, cujas características estruturais serão destacadas abaixo.

1.7 Classificação e características estruturais do polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ e derivados.

O polifosfato de sódio se destaca por sua capacidade coordenante a íons metálicos, por isso, encontra aplicabilidade em diversos setores, como: ambiental, alimentício e tecnológico.

No meio-ambiente o polifosfato de sódio faz parte da composição de detergentes líquidos, com o objetivo de melhorar às suas propriedades sequestrantes e dispersantes (OSORIO et al. 2001). Neste caso, o alto poder sequestrante do polifosfato possibilita a remoção, por exemplo, de metais pesados como o chumbo, contribuindo desta forma para o controle ambiental.

Na indústria alimentícia, o Sal de Graham é empregado como agente estabilizante de produtos como leite, carnes, queijos entre outros.

No leite esterilizado e concentrado, o polifosfato de sódio é adicionado com a finalidade de manter a estabilidade do produto. Em carnes, sua adição garante maciez, cor, sabor e previne o processo de desidratação durante a etapa de cozimento.

O trabalho de SÁDLÍKOVÁ e colaboradores (SÁDLÍKOVÁ et al. 2010) destaca o emprego $(\text{NaPO}_3)_n$ na composição de queijos, em que se estudam as propriedades resultantes do produto na presença de sais de fosfato, como: $(\text{Na}_3\text{PO}_4, \text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, polifosfato de sódio) e outras misturas binárias (polifosfato de sódio + Na_2HPO_4 ; polifosfato de sódio + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Entre as características analisadas destacam-se as propriedades viscoelásticas apresentadas pelos queijos na etapa de processamento na presença de sais de fosfato.

Outra aplicabilidade interessante vem do fato de muitos trabalhos descritos na literatura destacarem a capacidade de se obter materiais vítreos a partir da matriz dos derivados de fosfatos, basicamente pelo fato de serem solúveis em água, com o grau de solubilidade dependendo do tamanho da cadeia fosfática.

Os fosfatos são classificados em dois grandes grupos: ortofosfatos e fosfatos condensados. Em termos estruturais os ortofosfatos apresentam apenas íons PO_4^{3-} , já os fosfatos condensados são subdivididos em três categorias de acordo com o tipo de cadeia, são eles: metafosfatos, ultrafosfatos e polifosfatos lineares (DIAS FILHO, 2003).

Os metafosfatos apresentam estruturas cíclicas, enquanto os ultrafosfatos se apresentam em forma de gaiolas, placas ou estruturas tridimensionais Figura 1.4.

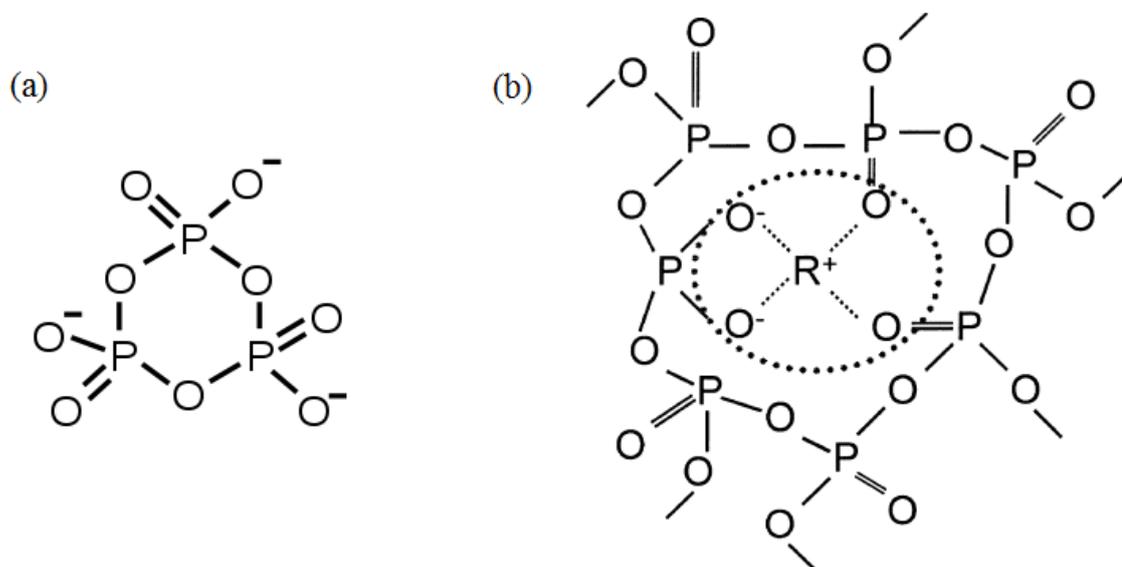


Figura 1.4: (a) Estrutura do Ciclotrifosfato (Trimetafosfato); (b) Representação esquemática da coordenação de íons alcalinos R^+ em vidros ultrafosfatos (BROW, 2000).

Os polifosfatos lineares são classificados de acordo com o tamanho das cadeias polifosfáticas da seguinte forma: cadeia curta ($n < 10$), intermediária ($n = 10 - 50$) e altamente polimérica ($n > 50$), onde “n” se refere ao número de unidades de fósforo que compõem as respectivas cadeias.

O polifosfato de sódio é classificado de acordo com a classificação dos fosfatos, com base no número de unidades poliméricas $[PO_3]_n$ constituintes das cadeias polifosfáticas, ou seja, pode ser considerado como um polifosfato de cadeia linear de tamanho intermediário, classificados como oligofosfatos, cujo tamanho da cadeia é estimado entre ($n = 10 - 50$) unidades de fósforo. O trabalho de DIAS FILHO e colaboradores (DIAS FILHO et al. 2005) revela que o número médio de unidades poliméricas esta compreendida entre ($n = 3 - 30$).

O polifosfato de sódio geralmente é classificado como um polímero inorgânico e também como fosfato condensado. A preparação do mesmo pode ser considerada como uma reação de polimerização, pois ocorre liberação de água após formação das ligações entre $P - O - P$, conforme representado na Figura 1.5 (DE JAGER et al. 2001).

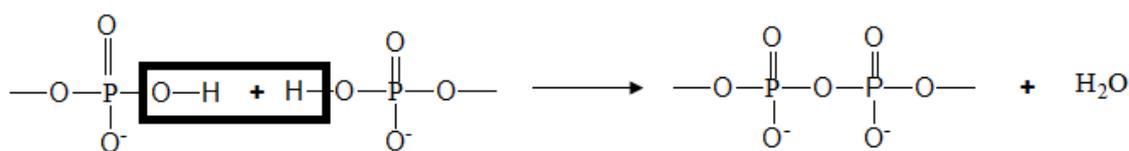


Figura 1.5: Reação de condensação do polifosfato de sódio (DE JAGER et al. 2001).

Por se tratar de um fosfato condensado linear, o Sal de Graham apresenta em sua estrutura tetraedros unidos por no máximo duas ligações, ou seja, utiliza apenas dois oxigênios dos vértices do tetraedro, Figura 1.6.

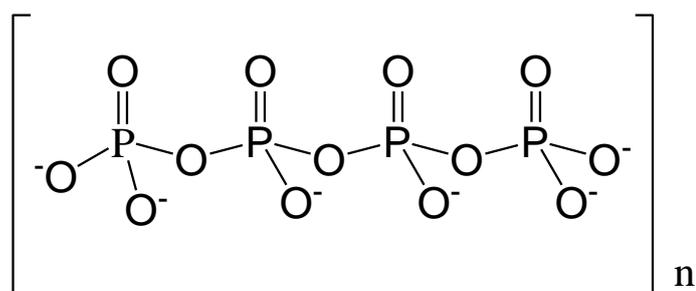
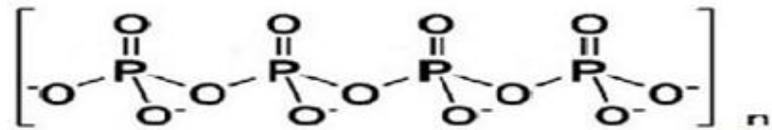


Figura 1.6: Cadeia polimérica do polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$.

Um ponto importante a ser destacado, vem do fato de que os fosfatos, diferentemente dos silicatos, Figura 1.7(b), não utilizam seus quatro átomos de oxigênio para realização de ligações químicas, em virtude da existência de uma dupla ligação (P=O) que impede a realização de tais ligações, Figura 1.7(a). Portanto, devido tal impossibilidade, os tetraedros $[\text{PO}_4]$ utilizam no máximo três dos quatro oxigênios para interagir quimicamente entre si, ocasionando a formação de estruturas preferencialmente lineares quanto à disposição das unidades poliméricas.

(a)



(b)

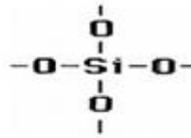


Figura 1.7: (a) Cadeia polifosfática; (b) Tetraedro de sílica (DIAS FILHO, 2003).

Os vidros preparados neste trabalho foram obtidos através do processo de fusão e resfriamento de coacervatos de cálcio e de sódio, tendo como matriz vítrea o $(\text{NaPO}_3)_n$.

A partir dos resultados obtidos e destacados nos Capítulos 6, 7 e 8, pode-se dizer que são materiais que apresentam características bem peculiares quando comparados aos vidros convencionais.

2 Coacervatos de Polifosfato

2.1 Introdução

O Capítulo 1 destacou que um vidro pode ser descrito como um material com viscosidade de um sólido (aprox. 10^{12} Poise), estrutura molecular amorfa em médio e longo alcance, e que possua temperatura de transição vítrea. Diversos processos de fabricação de vidros são utilizados na indústria. Entre os mais tradicionais encontram-se os métodos de resfriamento do material fundido, deposição de vapores sobre um substrato e métodos sol-gel.

A fabricação industrial de vidros, em geral, emprega o método de fusão de materiais inorgânicos, baseados em SiO_2 , Na_2O e CaO , podendo conter quantidades variadas de PbO , BaO , GeO_2 , B_2O_3 ou P_2O_5 , e, eventualmente, dopados com íons cromofóricos orgânicos ou inorgânicos (ALVES et al. 2001). Os materiais são fundidos em fornos elétricos ou a gás natural durante várias horas, em temperaturas em torno de 1400°C , para completa homogeneização do líquido. Em seguida, o material fundido é depositado em moldes e, após o resfriamento, é cortado e polido. Na indústria tecnológica, a homogeneidade óptica dos vidros utilizados é de fundamental importância.

Devido à alta viscosidade e altas temperaturas de fusão dos vidros de silicatos, uma homogeneidade ideal é obtida apenas após o processo de fusão ser estendido por várias horas. Devido à necessidade de se utilizar altas temperaturas nos fornos, o processo de fabricação tradicional de vidros requer grande quantidade de energia elétrica e/ou de combustíveis fósseis, como gás natural. Além disso, a utilização de altas temperaturas não permite a incorporação de materiais passíveis de decomposição térmica e dificultam sua aplicação em substratos, como filmes finos.

O objetivo desta dissertação foi realizar o estudo de materiais vítreos obtidos através de reações de coacervação de polifosfatos, em soluções aquosas à temperatura ambiente.

As principais vantagens desta técnica são: (a) a redução do tempo e dos custos de produção de vidros; (b) a possibilidade de incorporação de íons cromofóricos na composição dos vidros; (c) a possibilidade de incorporação de materiais passíveis de decomposição térmica (substâncias orgânicas); (d) a possibilidade de aplicação em substratos, como filmes finos; (e) a possibilidade de utilização de materiais derivados dos polifosfatos bio-compatíveis como sistemas de liberação controlada de medicamentos.

2.2 Coacervatos de polifosfato

Historicamente, os compostos orgânicos produzidos na terra primitiva devem ter sido arrastados pelas águas das chuvas até os mares primitivos. Dessa maneira, lenta e gradual, os oceanos foram acumulando compostos orgânicos ao longo dos séculos, consistindo numa verdadeira mistura de aminoácidos, proteínas, carboidratos, etc.

O cientista Alexandre Oparin (1894-1980) observou que, em água, as proteínas se aglomeravam em pequenos grupos que foram denominados de coacervados ou coacervatos (coacervar = reunir).

Ao processo de formação de coacervatos dá-se o nome de “coacervação” termo derivado do latim onde “co” significa “união” e “acervus” tem sinônimo de “agregação”. Portanto, a coacervação se refere à união de partículas coloidais, termo introduzido pelo trabalho DE JONG e colaboradores (DE JONG et al. 1929). Neste caso, entende-se por partículas coloidais, as gotículas de fase polimérica formadas durante a separação de fases líquido-líquido, também chamada de coacervatos. Esses coacervatos depois coalescem formando duas fases: uma insolúvel e rica em partículas coloidais “coacervatos”, e outra pobre em colóides chamada de sobrenadante.

A reação de coacervação pode ser dividida em duas classes distintas: coacervação complexa e simples. Ambas se diferenciam de acordo com o tipo de espécies envolvidas no processo de formação dos coacervatos.

Inicialmente destaca-se a “coacervação complexa” que consiste na combinação de duas soluções de polieletrólitos diferentes de cargas opostas, causando a interação e precipitação de polímeros complexos levando a separação de fases (LOURENÇO, 2006). Como exemplo, podemos citar o sistema constituído de goma arábica/gelatina estudado por Bungenberg de Jong (1949), um dos primeiros sistemas utilizados no processo de entendimento da coacervação complexa. Neste caso, a gelatina, positivamente carregada em (pH < 8,0), forma um coacervato complexo com a goma arábica, carregada negativamente.

Por outro lado, entende-se por coacervação simples a separação de fases oriunda da interação entre soluções de polieletrólito com sais multivalentes ou solventes orgânicos, como metanol ou etanol. Como exemplo de coacervação simples, destacam-se os coacervatos obtidos nesta dissertação através da interação entre soluções concentradas de polifosfato de sódio (NaPO₃)_n, com soluções de sais metálicos (M²⁺) ou através da mudança da constante

dielétrica do sistema pela adição de solventes orgânicos como, metanol ou etanol, fornecendo assim um sistema bifásico, cuja fase mais densa é formada por longas cadeias polifosfáticas e metais hidratados coordenados aos oxigênios terminais (P-O_t) destas cadeias, a qual recebe o nome de coacervato segundo os trabalhos de DE JONG (DE JONG et al. 1929) e GOMEZ (GOMEZ et al. 1995). Na Figura 2.1 temos o esquema ilustrativo da reação de coacervação simples.

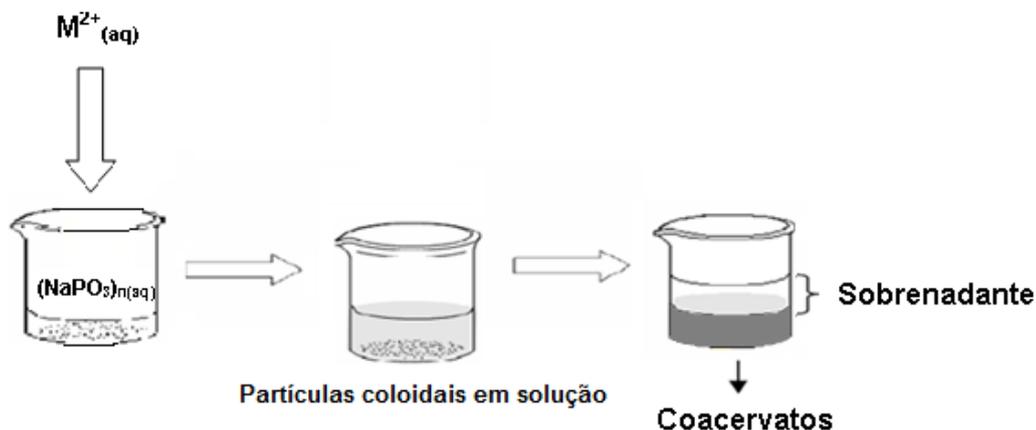


Figura 2.1: Esquema ilustrativo da reação de coacervação simples.

Quando separados da fase sobrenadante e secos em dessecadores contendo sílica-gel, os coacervatos apresentam características de sólido amorfo e, dependendo da composição, transparência característica dos vidros.

Segundo o trabalho de DE JAGER e colaboradores (DE JAGER et al. 2001), a fusão do diidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) em altas temperaturas, seguida por um rápido resfriamento, Figura 2.2, dá origem a um vidro de polifosfato de sódio $(NaPO_3)_n$, conhecido comercialmente como Sal de Graham.

Assim, uma vez que o sal de Graham é um vidro, nos parece razoável considerarmos os coacervatos de polifosfatos como sendo também materiais vítreos. Esta proposição é de fato suportada por medidas de análise térmica diferencial (DTA), conforme indicado adiante no Capítulo 6.

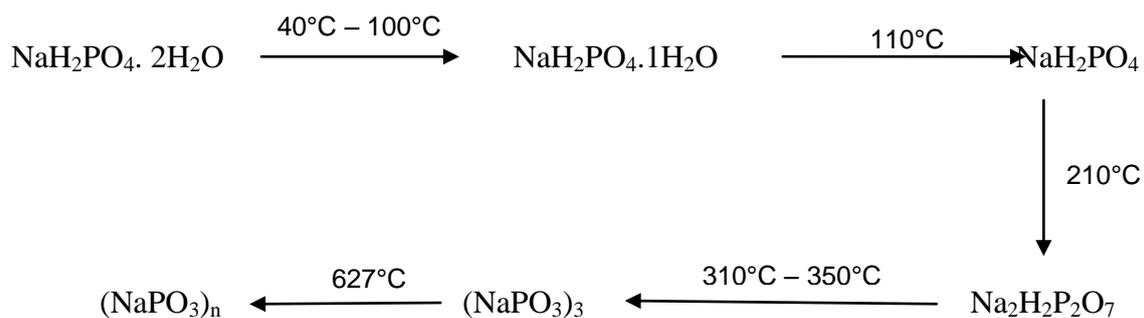


Figura 2.2: Processo de preparação do polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ a partir do dihidrogenofosfato de sódio dihidratado $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As fases intermediárias são: ortofosfato de sódio - NaH_2PO_4 , pirofosfato de sódio - $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e metafosfato de sódio - $(\text{NaPO}_3)_3$ (DE JAGER et al. 2001).

O trabalho de WILLOT e colaboradores (WILLOT et al. 2002) mostra que se pode obter coacervatos utilizando diferentes sais, como: cloretos, iodetos, fluoretos, nitratos e sulfatos. Dependendo dos íons utilizados a formação de coacervatos é obtida pelo método proposto por UMEGAKI (UMEGAKI et al. 1976) no qual a adição de metanol ou etanol promove a diminuição da constante dielétrica da mistura, levando à coacervação.

A coacervação desempenha um papel importante nas mais variadas áreas. Entre elas destacam-se os trabalhos no diferentes setores como: indústria alimentícia (ÜNAL et al. 2006); cosmética (MIYAZAWA et al. 2000) e farmacêutica (SCHMIDT et al. 1993).

Alguns trabalhos relatados na literatura indicam que os coacervatos obtidos a partir do polifosfato de sódio são dependentes de características do meio, como por exemplo, constante dielétrica da solução, tipo de solvente e temperatura. Após o estudo da influência destas variáveis no processo de coacervação, DIAS FILHO (DIAS FILHO, 2003) realizou um estudo voltado para a utilização destes materiais vítreos, obtidos a partir de coacervatos, como revestimentos em metais, com a finalidade de proteção contra corrosão.

Destaca-se também, como visto no trabalho de MONTANARI e colaboradores (MONTANARI et al. 2002), que o pH do meio é um importante fator que deve ser levado em consideração no processo de formação do coacervato. Neste caso, conclui-se que os coacervatos obtidos em valores de $\text{pH} < 6$, apresentam uma maior estabilidade em meio ácido quando comparados aos obtidos em meio básico.

Os trabalhos encontrados na literatura revelam que os coacervatos são sistemas versáteis com características extremamente interessantes, tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico. Sendo assim, vários grupos científicos vêm estudando estes materiais ao longo dos anos, no que diz respeito às suas características estruturais e aplicabilidades.

O Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) do Departamento de Química da UFJF desenvolve estudos envolvendo coacervatos visando principalmente suas características vítreas e bio-compatibilidade. Nos últimos anos, especial atenção foi dedicada ao estudo estrutural e óptico de coacervatos contendo os íons metálicos Co^{2+} e Ni^{2+} (SILVA et al. 2008) e (SILVA et al. 2010). Além da importância da determinação das ainda pouco compreendidas características estruturais desse tipo de material, um interesse tecnológico reside no fato destes materiais serem transparentes, o que sugere sua utilização, por exemplo, como filtros de absorção na região do visível.

A seguir destacamos os objetivos e metas propostos nesta dissertação.

2.3 Objetivos

Para alcançarmos os objetivos propostos, as seguintes metas foram desenvolvidas:

OBJETIVO I:

Estudo das propriedades estruturais e espectroscópica dos coacervatos de cobalto (II) e Níquel (II).

Meta: Preparo de amostras: Coacervatos de Ni^{2+} e Co^{2+} , contendo diferentes proporções P/M^{+2} , para posterior estudo do papel desempenhado pelos íons metálicos no processo de coacervação.

OBJETIVO II:

Estudo do processo de secagem do coacervato de cálcio.

Meta: Acompanhar o processo de secagem do coacervato de cálcio via análise térmica para constatar se ocorrem mudanças estruturais dos vidros obtidos pelo processo de fusão.

OBJETIVO III:

Estudo do Coacervato de Cálcio como matriz hospedeira para liberação controlada de medicamentos.

Meta: Verificar a capacidade do coacervato de cálcio como matriz hospedeira de fármacos, bem como no processo de liberação controlada de substâncias orgânicas em solução aquosa como, por exemplo, a vitamina C, em diferentes valores de $\text{pH} = 6.3$ e $\text{pH} = 2$.

OBJETIVO IV:

Estudo da produção de coacervatos pela adição de metanol ao polifosfato de sódio.

Meta: Preparar coacervatos de sódio pela adição de diferentes volumes de metanol e estudar as propriedades térmicas e espectroscópicas dos materiais obtidos.

OBJETIVO V:

Estudo da produção de vidros pela rota dos coacervatos.

Meta: Preparar vidros a partir dos coacervatos de cálcio e sódio para posterior estudo de suas propriedades físico-químicas.

3 Procedimentos Experimentais

3.1 Obtenção do coacervato de cálcio

O coacervato de cálcio foi obtido a partir da interação entre a solução de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ (4,0M) com a solução de cloreto de cálcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,0M).

A mistura se dá através da adição lenta da solução do sal de cálcio na solução de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, sob constante agitação, Figura 3.1. Durante a adição da solução do cloreto de cálcio ao polifosfato de sódio, observa-se a formação de partículas coloidais em solução, evidenciando a formação da fase rica em colóides, devidamente chamada de coacervato.

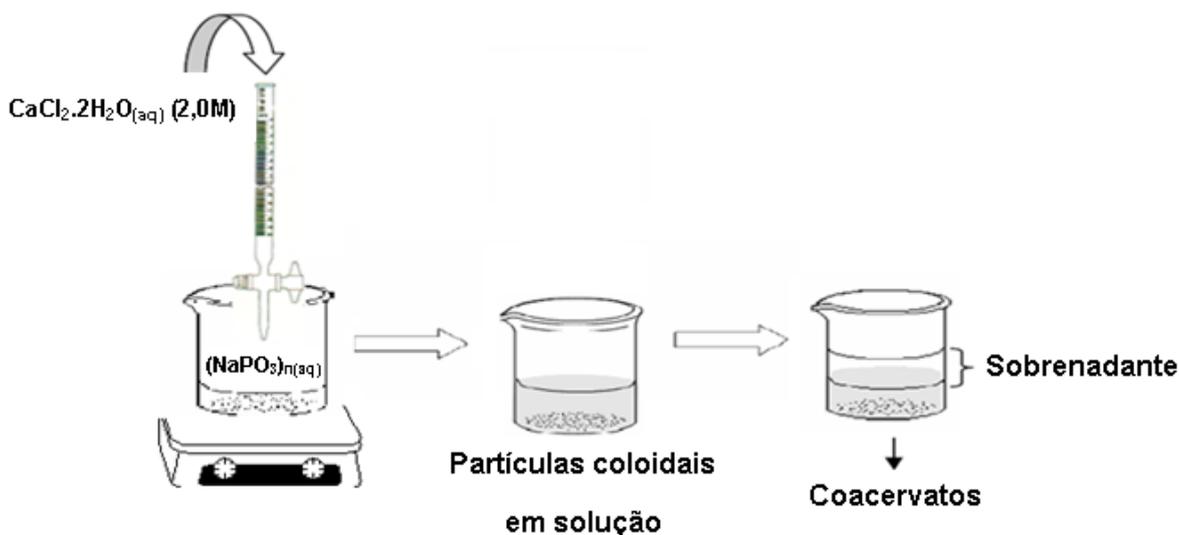


Figura 3.1: Esquema de preparação do coacervato cálcio.

A separação de fases pode ser mais bem observada quando a mistura é colocada em repouso para que as partículas coloidais dispersas em solução possam coalescer, e desta maneira originar o coacervato pretendido; o sobrenadante (fase aquosa com cadeias polifosfáticas menores, que não coalescem) é descartado, pois se apresenta de forma límpida comprovando a inexistência de colóides.

Após o descarte do sobrenadante, a massa de coacervato obtida é devidamente acondicionada em dessecador com sílica-gel sob vácuo, para que ocorra o processo de secagem do material, já que estes materiais são higroscópicos, Figura 3.2.



Figura 3.2: Foto do coacervato de cálcio após 10 dias em dessecador.

3.2 Secagem do coacervato de cálcio

O procedimento para o estudo do processo de secagem do coacervato de cálcio foi realizado de forma bem simples após a preparação do mesmo conforme o procedimento citado acima.

Após a separação de fases, o coacervato de cálcio foi devidamente acondicionado em dessecador com sílica-gel sob vácuo em placas de petri. A sílica-gel presente no dessecador foi substituída todos os dias durante o período da secagem do material para uma melhor execução das análises.

Este acompanhamento do processo de secagem do coacervato de cálcio se deu através das técnicas de microscopia Raman e Análise Térmica (ver item 3.7). Com o microscópio Raman foi possível focalizar o laser e um determinado ponto de referência da amostra durante todas as medidas, reduzindo dessa forma problemas referentes à inhomogeneidade da amostra e possíveis discrepâncias dos espectros Raman obtidos.

De forma em geral, os coacervatos de cálcio são produzidos com maior simplicidade em relação a outros coacervatos preparados por nosso grupo, entre eles, destacaremos a seguir, a rota de preparação dos coacervatos de cobalto (II) e níquel (II).

3.3 Obtenção dos coacervatos de Cobalto (II) e Níquel (II)

Os coacervatos de cobalto (II) e níquel (II) foram obtidos a partir da interação entre a solução de polifosfato de sódio ($\text{NaPO}_3)_n$ (4,0M) com as soluções de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na concentração de (2,0M) respectivamente, seguida da adição de solventes orgânicos como, metanol ou etanol, para posterior formação de partículas coloidais em solução, Figura 3.3.

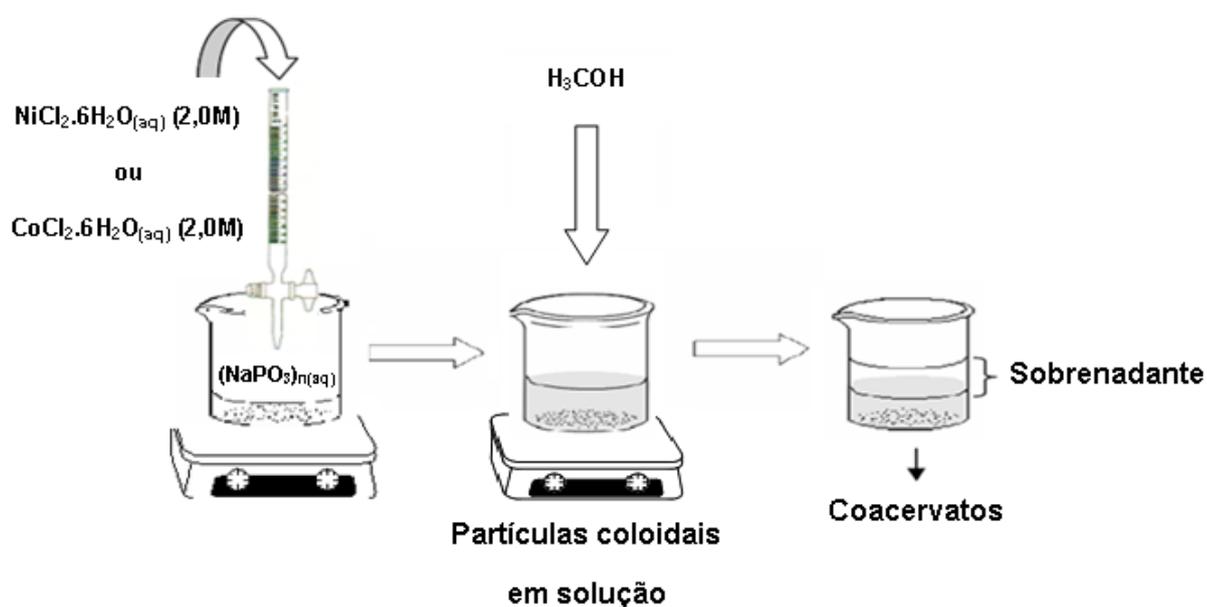


Figura 3.3: Esquema de preparação dos coacervatos de cobalto (II) e Níquel (II).

No caso dos coacervatos de Cobalto (II) e Níquel (II), o processo de coacervação se dá através da adição de metanol ou etanol. Isso acontece porque a capacidade de interação com as partículas de soluto é diferente para cada solvente. A grandeza que mede a capacidade de interação do solvente com o soluto é denominada constante dielétrica. A água apresenta constante dielétrica bastante elevada (aproximadamente 80). Numa solução contendo, exclusivamente, água e polifosfato de sódio temos: interação *água-polifosfato de sódio* e interação *polifosfato-polifosfato*. Nesse caso, podemos afirmar que o primeiro tipo de interação prevalecerá sobre o segundo, pelo fato da água possuir grande capacidade de separação das partículas do soluto (constante dielétrica elevada).

Para os solventes orgânicos a situação é um pouco diferente. Com a adição desses solventes há uma redução da constante dielétrica da solução, tornando-a bem inferior,

permitindo que a interação *polifosfato-polifosfato* se torne superior ao poder de solvatação da interação *água-polifosfato*, levando à formação das vesículas coloidais que dão origem ao coacervatos de Co^{2+} , Ni^{2+} e Na^+ .

Sendo assim, quando o álcool é adicionado à solução de polifosfato de sódio contendo os íons Co^{2+} e Ni^{2+} ocorre à diminuição da constante dielétrica do meio, favorecendo o processo de coacervação, onde os íons de metais de transição são incorporados à estrutura amorfa das cadeias polifosfáticas (ver adiante). A Figura 3.4 mostra os coacervatos de cobalto (II) (a) e níquel (II) (b) após a secagem em dessecador com sílica-gel sob vácuo.

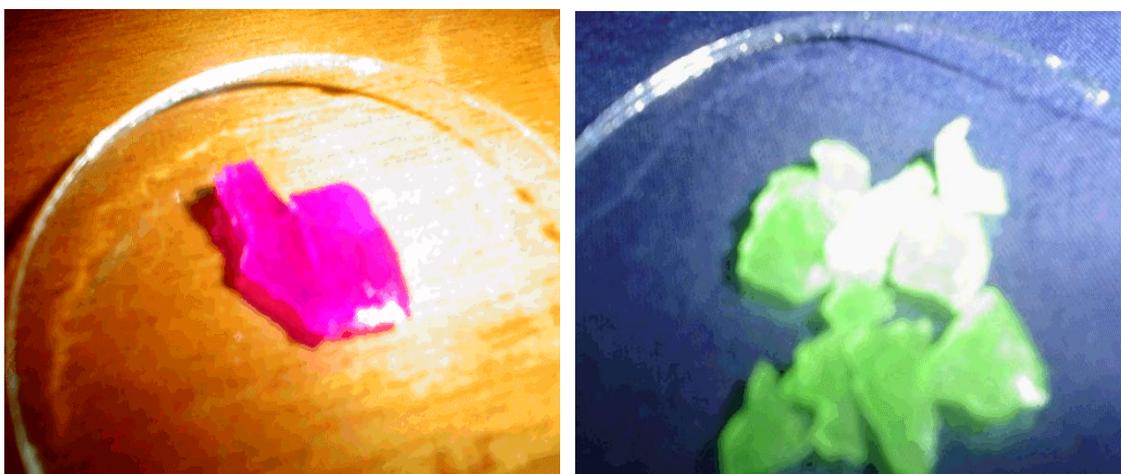


Figura 3.4: Coacervatos de cobalto (II) (púrpura) e coacervato de níquel (verde) após 15 dias em dessecador.

Os coacervatos apresentam grande versatilidade quanto à incorporação de substâncias orgânico-inorgânicas, pelo fato de serem preparados à temperatura ambiente e não possibilitar a degradação das mesmas. A seguir, destaca-se a preparação do material híbrido orgânico-inorgânico da mistura realizada entre o coacervato de cálcio e a Vitamina C, conforme descrito no item abaixo.

3.4 Incorporação de ácido ascórbico ao coacervato de cálcio

A associação do ácido ascórbico ao coacervato de cálcio foi efetuada por simples mistura mecânica. O procedimento de preparação do coacervato de cálcio foi o mesmo descrito acima, e após o descarte do sobrenadante incorporamos 35 mg de ácido ascórbico ao coacervato de cálcio puro sob constante agitação mecânica, por aproximadamente 2 horas

garantindo assim a homogeneização da amostra, Figura 3.5.

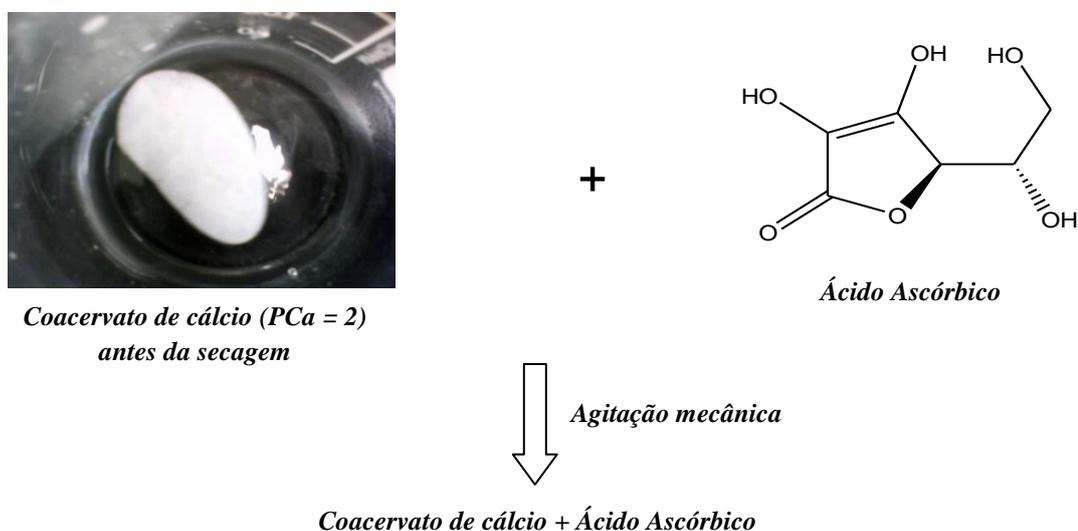


Figura 3.5: Esquema de incorporação e preparação do coacervato de cálcio (PCa = 2) com Ácido Ascórbico.

Em seguida o material foi devidamente armazenado em moldes circulares de teflon para formação de pastilhas, sendo acondicionado em dessecador protegido com papel alumínio sob vácuo por aproximadamente 10 dias, tempo suficiente para a secagem do material híbrido inorgânico – orgânico.

O fato de se proteger o dessecador com papel alumínio se deve a sensibilidade do ácido ascórbico à exposição à luz (ver resultados e discussão do Capítulo 5).

Após o período de secagem a amostra foi caracterizada através da Espectroscopia Raman, sendo a liberação de ácido ascórbico em solução acompanhada pela Espectroscopia UV-visível.

3.4.1 Procedimento experimental para o estudo da cinética de liberação de Vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio (PCa = 2).

Num béquer de 3,0 litros totalmente envolvido em papel alumínio foram adicionados 1200 mL de água destilada com PH= 6,3. Neste recipiente foram adicionados 4,48 g de

coacervato de cálcio contendo ácido ascórbico, sob constante agitação realizada por um agitador mecânico, Figura 3.6.



Figura 3.6: Foto ilustrativa do agitador mecânico utilizado no experimento de liberação controlada de vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio ($PCa = 2$).

O mesmo procedimento foi adotado para o estudo da cinética de liberação de vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio em solução aquosa em $pH = 2,0$. O ajuste do pH da água foi realizado através da adição de ácido clorídrico ($1,0 \text{ mol/L}$) sob constante agitação com auxílio de um pHmetro Digimed DM20.

Após a adição da amostra em solução foram retiradas sucessivas alíquotas, com um controle rigoroso do tempo. Um segundo operador ficou responsável em acionar o cronômetro simultaneamente após a adição da amostra ao respectivo volume de água. Sendo assim, em pequenos intervalos de tempo foram retiradas alíquotas para a obtenção dos espectros eletrônicos, traçando assim um perfil de liberação de ácido ascórbico em função do tempo. Como comparação, efetuamos o acompanhamento da dissolução do ácido ascórbico puro em solução utilizando a mesma quantidade de ácido ascórbico presente na amostra de coacervato, ou seja, 35 mg .

3.5 Preparação dos coacervatos de sódio com metanol

Os coacervatos de sódio foram obtidos através da adição lenta sob agitação de diferentes volumes de metanol (H_3COH) a 10 mL de solução de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ (4,0M). Como teste inicial, produziu-se coacervatos com variados volumes de Metanol (1 a 10 mL). A Figura 3.7 mostra alguns dos coacervatos de sódio assim obtidos. Observa-se que, apesar do volume total da solução variar, o volume final de coacervato não depende do volume de metanol adicionado, sendo sempre aproximadamente o mesmo, Figura 3.8.

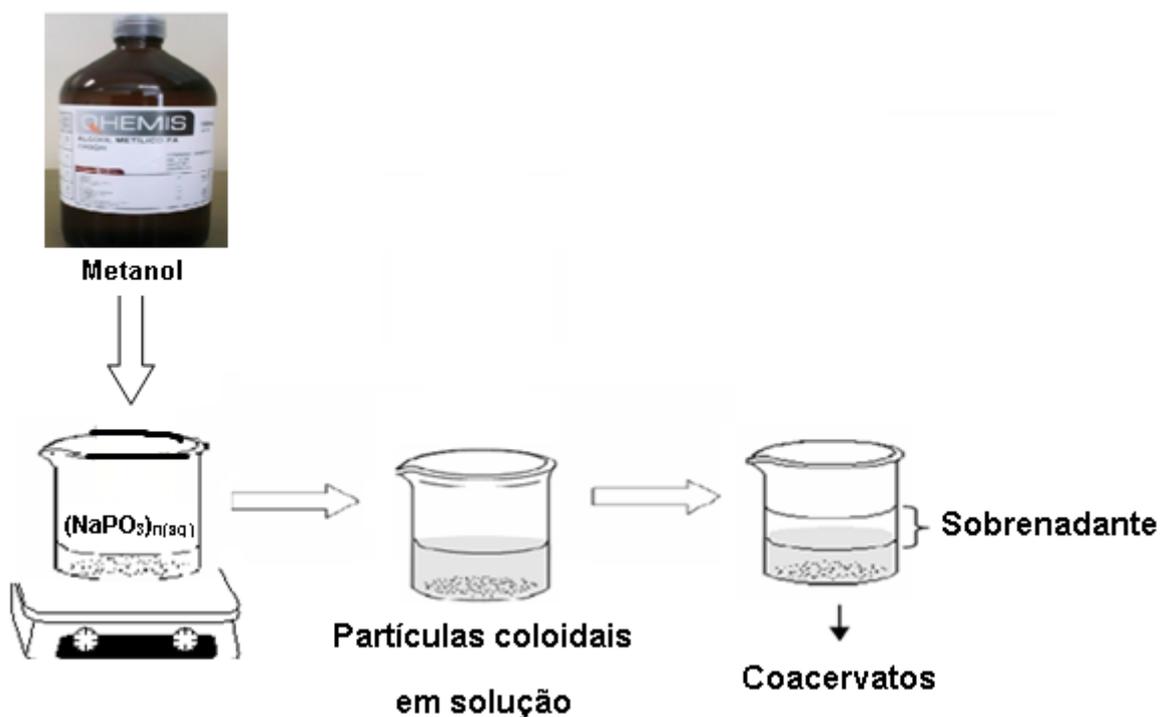


Figura 3.7: Esquema de preparação do coacervato de sódio com metanol.

A Figura 3.8 mostra os coacervatos de sódio obtidos pela adição de diferentes volumes de metanol adicionados diretamente à solução de $(\text{NaPO}_3)_n$.

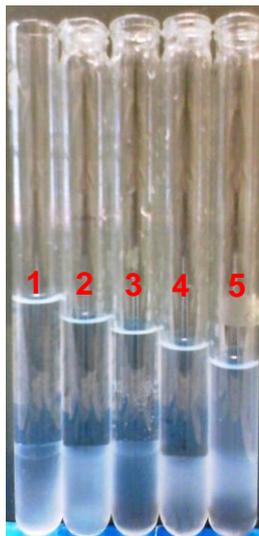


Figura 3.8: Separação de fases dos coacervatos de sódio após a adição de diferentes volumes de Metanol a 10 mL de polifosfato de sódio (NaPO_3)_n (4,0M);
Tubos de ensaio: (1) 5 mL; (2) 4 mL; (3) 3 mL e (4) 2 mL (5) 1 mL de (CH_3OH).

O objetivo deste experimento foi avaliar a dependência do volume de metanol (H_3COH) adicionado à solução de polifosfato de sódio pelas propriedades dos coacervatos resultantes. Para as análises térmicas e espectroscópicas utilizamos as amostras preparadas com 10 e 5 mL de Metanol. Após o descarte do sobrenadante, os coacervatos foram armazenados em pequenos moldes para posterior secagem em dessecador sob vácuo por aproximadamente 15 dias, para posteriores realizações de medidas térmicas e espectroscópicas.

3.5.1 Preparação dos coacervatos de sódio com metanol para realização das medidas de viscosidade

Os coacervatos de sódio foram preparados pela adição de diferentes volumes de metanol a um volume de 1000 mL de solução de polifosfato de sódio (4,0 M). Foram analisadas as proporções volumétricas (NaPO_3)_n 4,0 M : Metanol de 1:1, 1:0,7, 1:0,5, 1:0,3, 1:0,2 e 1:0,1.

Após a adição dos respectivos volumes de metanol ao polifosfato de sódio o processo de coacervação ocorre conforme já mostrado anteriormente na Figura 3.7. A mistura foi

mantida sob agitação por 30 minutos e em seguida colocada em repouso para posterior separação de fases. Após esta etapa, aproximadamente 300 mL de coacervato foram obtidos em cada processo e utilizados na realização das medidas de viscosidade.

3.6 Preparação de vidros a partir da rota dos coacervatos

Os vidros obtidos a partir dos coacervatos de cálcio e sódio foram preparados a partir do processo de fusão/resfriamento dos materiais num calorímetro DSC – 60 sob atmosfera de nitrogênio (N₂), conforme o esquema ilustrado na Figura 3.9.

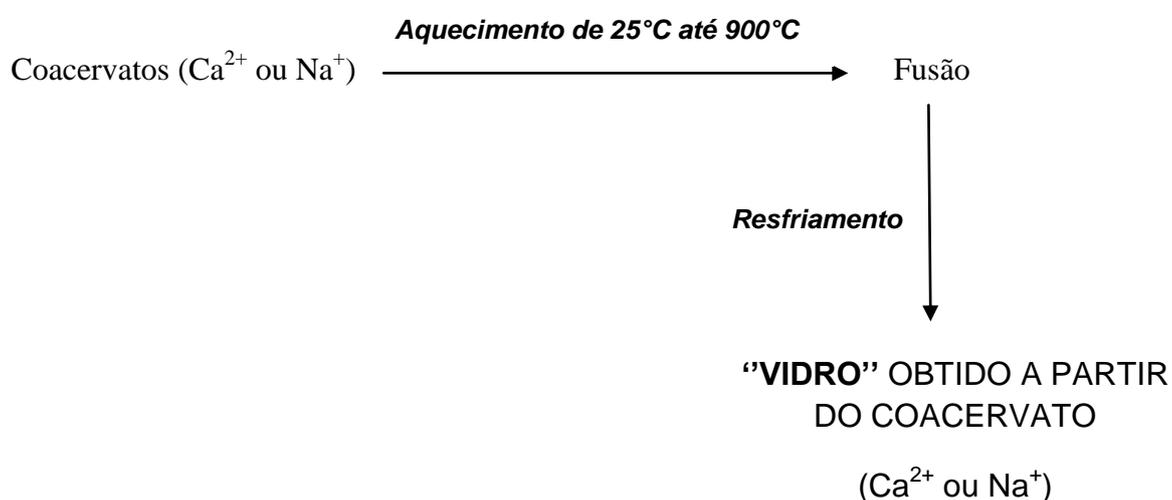


Figura 3.9: Esquema de preparação dos vidros a partir da rota de coacervação.

Os vidros obtidos a partir dos coacervatos de cálcio e de sódio foram produzidos a partir do processo de fusão-resfriamento do líquido fundido em temperaturas entre 600 e 750°C. Sendo assim, destaca-se que além de apresentarem características vítreas, os coacervatos quando submetidos a um tratamento térmico controlado dão origem a uma nova classe de vidros de características vítreas muito interessantes por meio da rota de coacervação.

O método convencional de produção de vidros emprega a utilização de fornos elétricos específicos que atingem altas temperaturas, além de cadinhos constituídos de materiais que suportam as altas temperaturas empregadas nos processos de fusão dos materiais que dão origem aos vidros. Devido à falta destes equipamentos em nossos laboratórios durante a execução da preparação dos vidros a partir da rota dos coacervatos, optamos em prepará-los

utilizando o calorímetro DSC – 60. Logicamente que no futuro realizaremos novas medidas utilizando fornos específicos para tais procedimentos de preparação de vidros.

Com isso, os vidros obtidos foram caracterizados a partir dos métodos de análise térmica (TG/DTA).

3.7 Técnicas e Equipamentos

Todas as análises, exceto quando indicado, foram realizadas nos laboratórios de pesquisa do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

3.7.1 Medidas Espectroscópicas

A seguir serão destacadas às técnicas espectroscópicas utilizadas na caracterização dos materiais analisados nesta dissertação.

3.7.1.1 Espectroscopia Uv-visível

As medidas de Espectroscopia Eletrônica na região UV-visível foram realizadas num espectrômetro Uv-visível Shimadzu, na região de 190 nm a 700 nm das amostras de vitamina C em solução aquosa. Para os fundamentos da técnica, remetemos o leitor para o Apêndice III, no final dessa dissertação.

3.7.1.2 Espectroscopia Raman

Todas as medidas de espectroscopia Raman apresentadas nesta dissertação foram realizadas num espectrômetro Bruker RFS 100, laser de excitação em 1064 nm no infravermelho próximo e detector CCD resfriado com N₂.

Para as medidas de espectroscopia Raman de todas as amostras de coacervatos de Co²⁺ e Ni²⁺ em diferentes proporções P/M²⁺ foram empregadas 512 scans, potência de 20 mW e resolução espectral de 1 cm⁻¹.

Para o acompanhamento do processo de secagem do coacervato de cálcio foi utilizado à microscopia Raman. O espectrômetro Bruker RFS 100 tem acoplado um microscópio Nikon, com lente objetiva de 40x, que permite resolução óptica de ca. 80 microns. Os espectros Raman foram obtidos utilizando 2000 acumulações, 150 mW de potência e resolução de 2 cm^{-1} .

Para obtenção dos espectros Raman das amostras de Sal de Graham, Vitamina C e do material híbrido inorgânico-orgânico (coacervato de cálcio + vitamina C) foram empregadas 1000 acumulações, potência de 100 mW e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

Para as amostras de coacervatos de cálcio e de sódio foram empregadas 2000 acumulações, potência de 100 mW e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Para os fundamentos teóricos da técnica, remetemos o leitor para o Apêndice III, no final dessa dissertação.

3.7.1.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises térmicas diferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) foram utilizadas para a determinação das temperaturas de Transição vítrea (T_g), Temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de fusão dos respectivos materiais vítreos, além dos registros de sucessivas perdas de massa pelos sistemas com o aumento gradativo da temperatura.

As medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre $25 - 900^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio (N_2).

O equipamento empregado consistiu num calorímetro DSC-60 termogravimetria DTG-60, utilizando o software modelo TA- 60 WS da marca Shimadzu.

Para os fundamentos teóricos da técnica, remetemos o leitor para o Apêndice II, no final dessa dissertação.

3.7.1.4 Absorção de Raios-X

As medidas de absorção de Raios-X foram realizadas na linha XAFS-2 no Laboratório

Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP nas bordas K do Ni (8333 eV) e Co (7709 eV) em temperatura ambiente.

Os coacervatos de níquel (II) e cobalto (II) foram acondicionados previamente em dessecador com sílica-gel por aproximadamente 15 dias para melhor secagem das amostras, já que estes materiais são altamente higroscópicos. Devido a este fato, as amostras analisadas no experimento foram manuseadas durante a preparação numa câmara seca (glovebox) em atmosfera de nitrogênio (N₂). As amostras foram cuidadosamente trituradas e dispersas em nitreto de boro em quantidades suficientes para se preparar pastilhas de aproximadamente 1 mm de espessura para a realização das medidas de EXAFS. Após a preparação das pastilhas, as mesmas foram acondicionadas em uma câmara de vácuo para evitar absorção de água da atmosfera.

Para os fundamentos teóricos da técnica, remetemos o leitor para o Apêndice I, no final dessa dissertação.

3.7.1.5 Viscosidade

As medidas de viscosidade dos coacervatos de sódio preparados pela adição de diferentes volumes de metanol foram realizadas num viscosímetro Rotativo Microprocessado (QUIMIS), modelo Q860M21 de 15 W de potência com velocidade variando de 0,1 a 60 rotações por minuto, com temperatura ambiente de 19°C no Laboratório de Ciências do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

4 Estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas dos coacervatos de Co (II) e Ni (II).

4.1 Introdução

O trabalho recente de DIAS FILHO e colaboradores (DIAS FILHO et al. 2005) propõe que os íons metálicos ocupam dois sítios de coordenação diferentes nas cadeias polifosfáticas: Para uma elevada razão P/M^{2+} (baixa concentração de íons metálicos bivalentes), os íons ocupam às gaiolas formadas pelas longas cadeias polifosfáticas que protegem os mesmos da interação com moléculas de água. Quando a concentração de íons é alta, as cadeias são saturadas e os íons ocupam uma segunda família de sítios de ocupação que se situam externamente às gaiolas polifosfáticas. A ocupação da segunda família de sítios promove interações supramoleculares, ligações cruzadas entre cadeias polifosfáticas adjacentes, conduzindo a desestabilização do sistema coloidal. Com isso, a separação de fases líquido-líquido ocorre levando à formação da fase rica em colóides que dá origem ao coacervato.

Neste capítulo serão apresentados resultados do estudo estrutural e espectroscópico dos coacervatos de Co (II) e Ni (II). Os materiais foram preparados em várias proporções P/M^{2+} [$M^{2+} = Co^{2+}$ ou Ni^{2+}] e estudados por Absorção de Raios-X e espectroscopia Raman.

4.2 Procedimento experimental

Os coacervatos de Cobalto (II) e Níquel (II) foram preparados pela mistura das soluções de MCl_2 (2,0M) ($M^{2+} = Ni^{2+}$ e Co^{2+}) e $(NaPO_3)_n$ (4,0M) sob constante agitação, (conforme descrito no Capítulo 3).

A razão fósforo-metal, P/M^{2+} assumiu diferentes valores que variaram de 0,5 a 10 Tabela 1.

Tabela 1: Razões P/M^{2+} expressa em número de mols.

P/M^{2+}	n° mols de $(NaPO_3)_n$	n° mols de M^{2+}
0,5	0,040	0,080
1,0	0,040	0,040
2,0	0,040	0,020
4,0	0,040	0,010
6,0	0,040	0,0070
8,0	0,040	0,0050
10,0	0,040	0,0040

A separação de fases líquido-líquido foi observada para todas às amostras, sendo a viscosidade da fase rica em colóides dependente da concentração do metal, ou seja, quanto maior a concentração de metal, maior a viscosidade do coacervato.

Os tempos de secagem dos coacervatos de cobalto (II) e níquel (II) dependem da razão P/M^{2+} e do metal de transição utilizado na síntese. Composições contendo altas razões P/Co^{2+} apresentam alta tendência higroscópica, enquanto àqueles que contêm Ni^{2+} apresentam-se como sólidos transparentes sem sinal de absorção de água visível, mas quando acondicionado em ambientes úmidos revelam grande tendência higroscópica.

4.3 Dados da análise EXAFS

Os dados obtidos foram processados através do programa ATHENA. A parte oscilatória dos espectros, $\chi(k)$ foram extraídas pelo ajuste da função, $\mu_o(E)$, utilizando o algoritmo AUTOBK. A equação EXAFS foi originalmente derivada usando a aproximação de espalhamento simples, mas tem sido proposto que a mesma fórmula pode ser generalizada para espalhamentos múltiplos, considerando N_R como vários caminhos de dispersão de comprimento $2R$.

As funções teóricas de amplitude e deslocamento de fase foram computadas usando códigos ATOMS e FEFF6. As posições cristalográficas dos átomos dos compostos Ni(OH₂), Co(OH₂), HNi(PO₄).H₂O e (NH₄)CoPO₄.H₂O foram usados como dados nas análises realizadas pelo programa ARTEMIS.

A estrutura cristalográfica do HNi(PO₄).H₂O (monoclínico, grupo espacial P2₁, $a = 8.069$, $b = 4.726$, $c = 5.597$ Å, $\beta = 109.62^\circ$) e (NH₄)CoPO₄.H₂O (ortorrômbico, grupo espacial P_{mn}2₁, $a = 5.621$, $b = 8.766$, $c = 4.797$ Å) são compostas por um arranjo octaédrico [MO₆] (M = Ni²⁺ e Co²⁺) e ligações cruzadas por grupos [HPO₄]. Eles apresentam seis distâncias diferentes para as ligações M-O na primeira esfera de coordenação do M²⁺ e quatro vizinhos M-P a 2.8422, 3.0890, 3.1066 e 3.2112 Å para o composto HNi(PO₄).H₂O e 2.7970, 3.2092 (dois átomos P) e 3.3053 Å para o composto (NH₄)CoPO₄.H₂O, classificados como P₁, P₂, P₃ e P₄ para a segunda esfera de coordenação do íon M²⁺, respectivamente.

A estrutura cristalográfica da M(OH₂), brucita, grupo espacial $Pm\bar{3}1$, $a = 3.117$ Å, $c = 4.5950$ Å para Ni(OH₂), e $a = 3.186$ Å, $c = 4.653$ Å para Co(OH₂) indicam a presença da primeira esfera de coordenação com seis ligações M-O equivalentes (Ni-O = 2.135 Å e Co-O = 2.116 Å). Para o par M-O as posições cristalográficas para a primeira esfera de coordenação do íon metálico (ligações M-O) foram obtidas através do composto M(OH₂) pelo programa FEFF, e para a segunda esfera de coordenação (M-P), as estruturas dos compostos HNi(PO₄).H₂O e (NH₄)CoPO₄.H₂O foram utilizadas nos ajustes das contribuições metal-fósforo.

4.3.1 Resultados

Um exemplo de espectro de absorção normalizado obtido na borda-K do níquel é mostrado abaixo na Figura 4.1, para o coacervato de razão P/Ni²⁺ = 4.

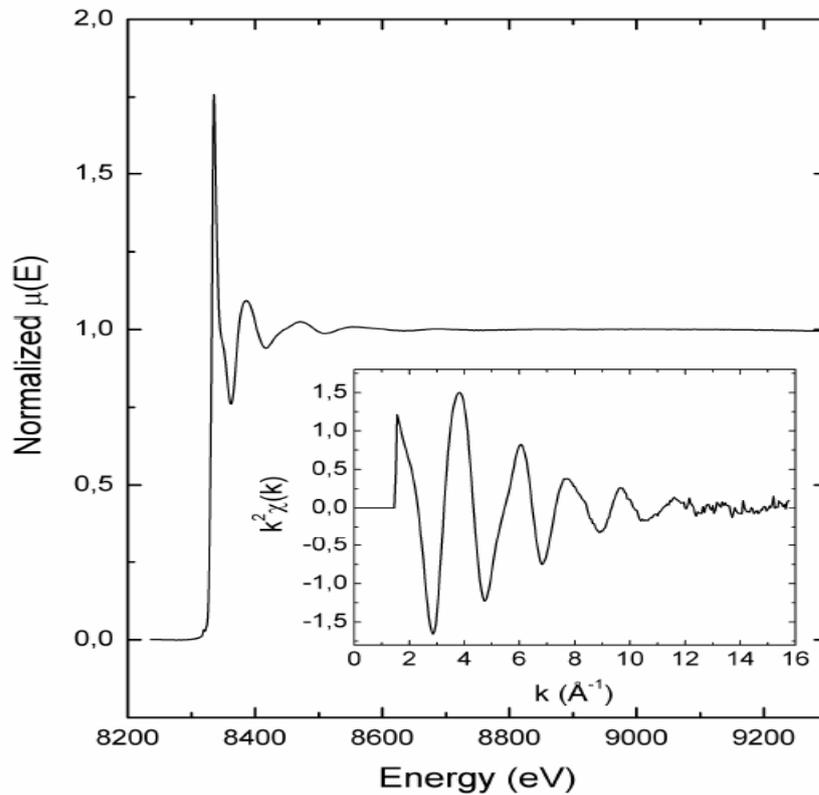


Figura 4.1: Espectro de absorção de raios X, $\mu(E)$ para o coacervato de níquel de razão $P/Ni^{2+} = 4$. Inset: Sinal EXAFS $k^2\chi(k)$, extraído do espectro de absorção.

Na Figura 4.2 temos os gráficos da transformada de Fourier do sinal EXAFS que ilustra a distribuição radial dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. Com isso, temos resultados comparativos entre os resultados teóricos e experimentais para o coacervato de níquel, $P/Ni^{2+} = 4$.

Um exemplo do melhor ajuste obtido é mostrado na Figura 4.2(a) e na Tabela 2 que mostra os parâmetros estruturais para todas as amostras estudadas.

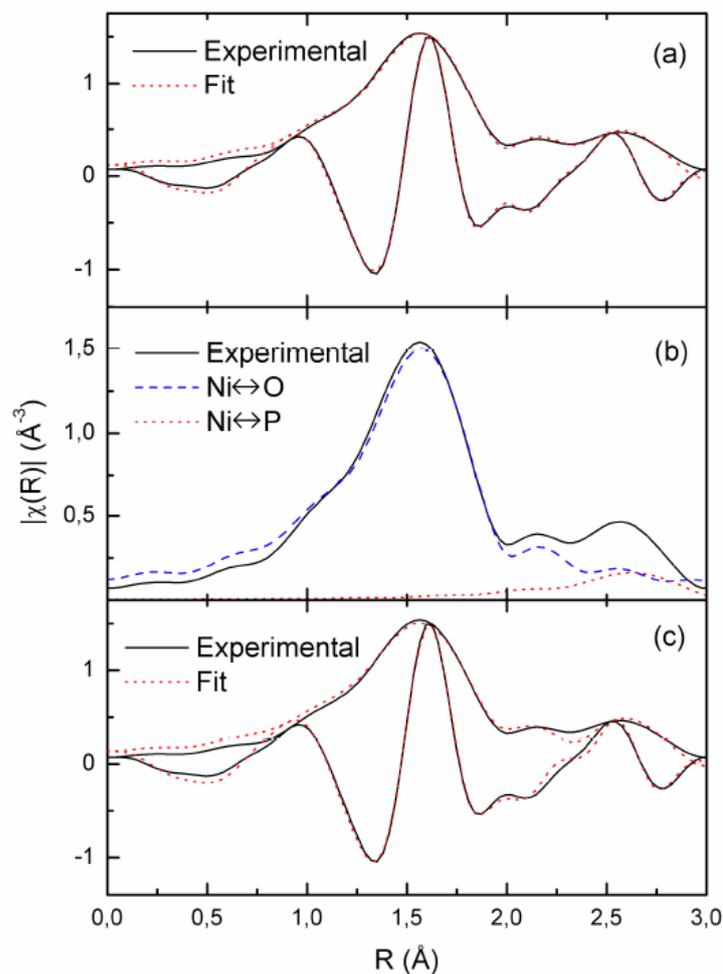


Figura 4.2: M3dulo e parte real da Transformada de Fourier de sinal EXAFS, comparada com o ajuste te3drico: (a) exemplo do melhor ajuste obtido usando somente dois 3dtomos de f3d3sforo como vizinhos do 3dion met3dlico Ni^{2+} para o coacervato de raz3d3o ($\text{P/Ni}^{2+} = 4$); (b) Contribui3d3o dos pares Ni-O (linha tracejada em azul) e Ni-P (linha tracejada em vermelho) para a primeira e segunda esfera de coordena3d3o do 3dion met3dlico Ni^{2+} ; (c) ajuste realizado atrav3d3s da utiliza3d3o de todos os pares Ni-P encontrados pelo programa FEFF para a estrutura cristalina do composto $\text{HNi(PO}_4\text{).H}_2\text{O}$. A regi3d3o considerada como inadequada ao ajuste 3d3 observada entre 2,3 – 3,0 \AA .

Tabela 2: Parâmetros Estruturais obtidos pela análise EXAFS (M^{2+} borda-K) das amostras de coacervatos de Ni^{2+} e Co^{2+} . A representação PCo expressa a relação Fósforo-Metal, por exemplo, PCo 0.5 é equivalente $P/Co = 0.5$.

Amostra	R_{M-O} (Å) (degen)	R_{M-P} (Å) (degen)	S_o^2	σ_{M-O}^2 (10^{-3})	σ_{M-P}^2 (10^{-3})	R-factor (10^{-4})
PCo 0.5	2,08 (6)	3,20	0,842	9,04	7,54	3,76
PCo 1	2,07 (6)	3,20	0,852	8,92	7,46	6,72
PCo 2	2,07 (6)	3,19	0,833	8,95	7,38	5,04
PCo 4	2,07 (6)	3,20	0,848	8,27	5,21	7,42
PCo 6	2,07 (6)	3,20	0,866	7,93	3,63	12,1
PCo 8	2,07 (6)	3,19	0,838	8,00	3,59	12,4
PCo 10	2,07 (6)	3,19	0,852	7,91	3,32	13,1
PNi 4	2,06 (6)	3,18 (1); 3,19 (1)	0,848	6,55	5,16	10,1
PNi 6	2,06 (6)	3,18 (1); 3,19 (1)	0,857	6,30	3,76	11,2
PNi 8	2,06 (6)	3,18 (1); 3,19 (1)	0,861	6,38	3,52	11,3

A Figura 4.2(b) mostra a contribuição de cada par para o ajuste dos dados experimentais. A partir desta figura verifica-se que a primeira esfera de coordenação do íon metálico é composta por seis átomos de oxigênio, indicando que as distâncias M-O são ligeiramente mais curtas para os coacervatos, em comparação com os compostos $M(OH_2)$. Esses átomos de oxigênio coordenados ao átomo metálico são provenientes de moléculas de água e da cadeia fosfática. Por outro lado, o pico em aproximadamente 2,5 Å, como mostrado na Figura 4.2(b), está relacionado a dois átomos de fósforo na segunda esfera de coordenação do metal de transição. Como dito acima, quatro distâncias M-P foram encontrados pelo programa FEFF para as estruturas dos compostos $HNi(PO_4).H_2O$ e $(NH_4)CoPO_4.H_2O$. No entanto, os ajustes utilizados para as contribuições M-P foram inadequados, principalmente na região entre 2,3 - 3,0 Å. Este ajuste é mostrado na Figura 4.2(c). Todas as combinações

possíveis para as contribuições M-P foram empregadas nos ajustes, mas os melhores resultados foram obtidos com os pares M-P₂ e M-P₃. Assim, concluímos que o íon metálico está coordenado a quatro moléculas de água e a dois átomos de oxigênios terminais da cadeia fosfática, conforme as figuras 4.4 e 4.5 propostas adiante, totalizando os seis átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação e os dois átomos de fósforo da segunda esfera de coordenação do íon metálico. Ressalta-se que os resultados obtidos para o coacervato de níquel (P/Ni²⁺ = 4) são análogos para os coacervatos de cobalto.

A Figura 4.3 mostra o gráfico dos fatores Debye-Waller em função da relação P/M²⁺, obtidos na análise EXAFS, para os pares M-P e M-O. Para as contribuições M-P, três regiões são claramente visíveis. Inicialmente verificam-se baixos valores dos fatores Debye-Waller para concentrações baixas de íons metálicos (P/M²⁺ > 6) e valores superiores quando a relação (P/M²⁺ < 2). Entre essas concentrações (2 < P/M²⁺ < 6), observa-se um aumento do fator Debye-Waller, ocasionado pelo processo de ocupação local, como discutido abaixo. Por outro lado, para os pares M-O, os fatores revelam uma questão importante sobre esses sistemas. Para os materiais contendo íons Ni²⁺, os fatores Debye-Waller são considerados pequenos quando comparados aos coacervatos preparados com íons Co²⁺.

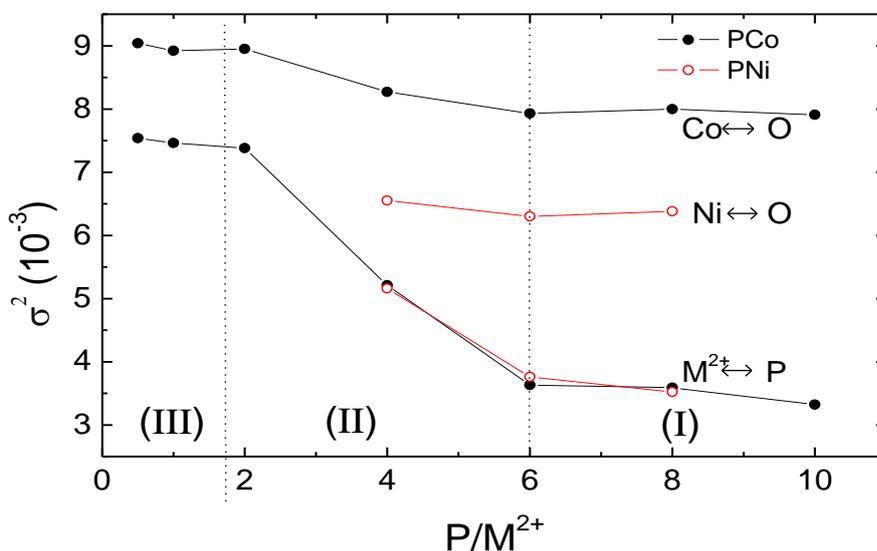


Figura 4.3: Fatores Debye-Waller para os coacervatos de Cobalto (PCo) e Níquel (PNi).

Esta característica pode ser atribuída à alta tendência à hidratação dos coacervatos de cobalto (II), conforme será discutido abaixo.

4.4 Discussão dos resultados

É importante notar que na estrutura cristalina do composto $M(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ a segunda esfera de coordenação dos íons M^{2+} é composta por quatro átomos de fósforo (situados a $P_1= 2.8422$, $P_2= 3.0890$, $P_3= 3.1066$ e $P_4= 3.2112$ Å) do átomo central. Mas, de todas as combinações possíveis P_1 , P_2 , P_3 e P_4 , apenas a utilização de P_2 e P_3 , rendeu um ajuste razoável para o experimento. O uso destas posições intermediárias reproduziu muito bem o sinal EXAFS dos coacervatos, com dois átomos de fósforo a uma distância de cerca de 3,2 Å do átomo absorvedor. Vale à pena destacar que os resultados obtidos para os coacervatos de níquel (II) se estendem aos coacervatos com íons Co^{2+} .

A presença de dois átomos de fósforo encontrados na análise de EXAFS ao redor do átomo central (M^{2+}) está em total acordo com a proposição de que nos coacervatos os íons metálicos promovem uma interligação entre duas cadeias polifosfáticas adjacentes.

A Figura 4.3 mostra a variação do valor do fator de Debye–Waller em função da relação P/M^{2+} obtida através da análise EXAFS. A amplitude do valor desse fator está relacionada à desordem estrutural e térmica do sistema. Segundo os resultados obtidos, podemos destacar a presença de três regiões distintas. A região I, caracterizada por razões que equivalem a $P/M^{2+} > 6$, pode ser explicada pela presença de íons metálicos localizados no interior das gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas, Figura 4.4. Nesta situação, os íons encontram-se fortemente coordenados aos oxigênios terminais das cadeias do polímero, levando a um baixo fator de Debye-Waller, caracterizando uma baixa desordem estrutural.

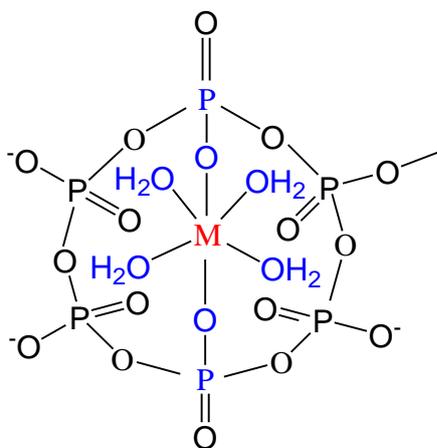


Figura 4.4: Ilustração do aprisionamento do íon metálico M^{2+} pelas gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas, região (I).

Na região II, cujo intervalo das razões compreende $2 < P/M^{2+} > 6$, observa-se um aumento considerável dos fatores Debye – Waller. Neste intervalo de concentração, propomos que, estando os sítios de ocupação de íons metálicos dentro das “gaiolas” de polifosfato totalmente saturados, sítios externos às gaiolas começam a ser ocupados possibilitando desta forma à ocorrência de ligações entre cadeias adjacentes caracterizando o processo de coacervação. Nesta situação os íons metálicos estão mais susceptíveis à interação com moléculas de água. Além disso, movimentos supramoleculares de cadeias adjacentes, como rotação, estiramento e vibração, contribuem de maneira direta à desordem estrutural do sistema refletida nas medidas EXAFS através do aumento dos fatores Debye–Waller.

A região III, que compreende razões de $P/M^{2+} < 2$, verifica-se uma estabilização dos valores dos fatores de Debye-Waller, em valores elevados. Podemos propor que após a saturação de todos os sítios externos, o excesso de íons metálicos apresenta-se apenas como complexos hidratados, não participando da estrutura do coacervato, Figura 4.5.

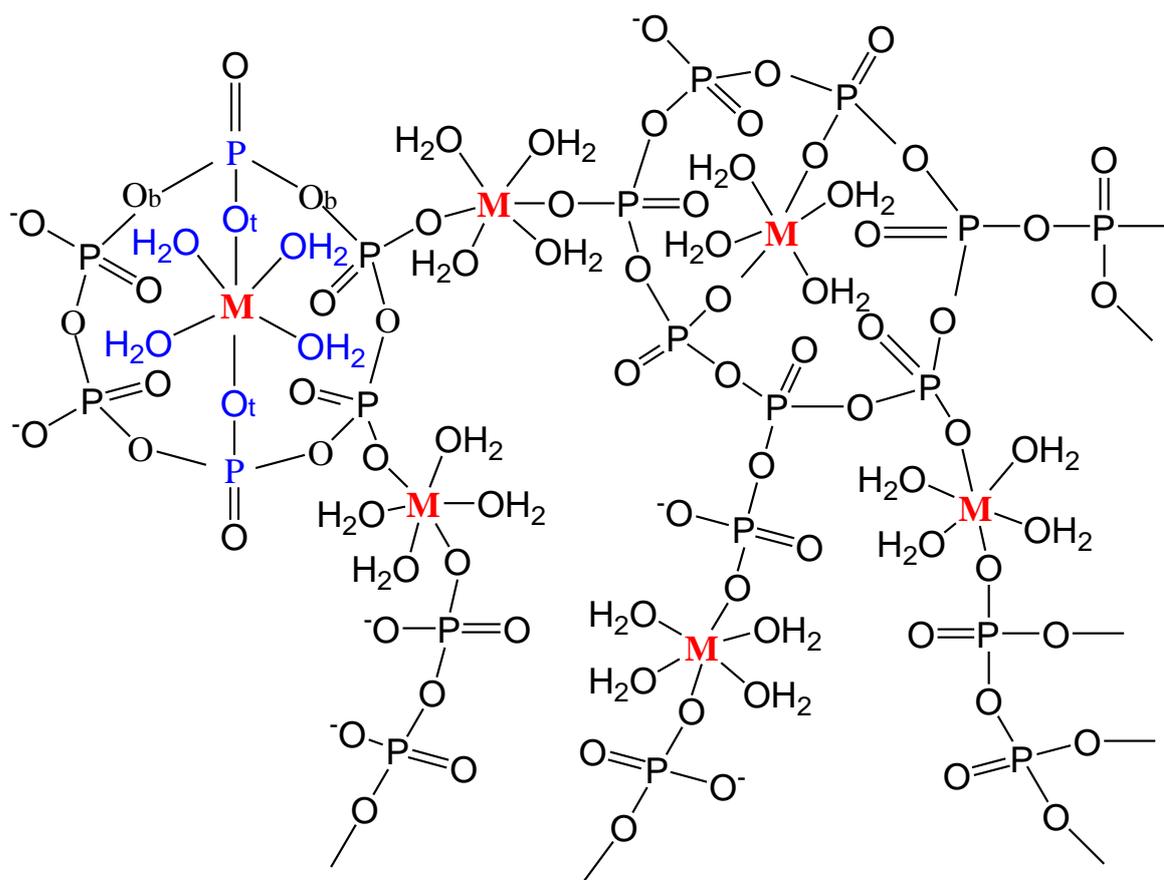


Figura 4.5: Íons metálicos (M^{2+}) coordenados no interior e exterior das gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas, regiões (I), (II) e (III).

A Figura 4.6(a) mostra os espectros Raman de todas as amostras de coacervatos de cobalto (II), obtidos com um laser de excitação em 1064 nm. As bandas mais intensas, em 690 e 1160 cm^{-1} são atribuídas aos modos de $\nu_s(\text{P-O}_b)$ (ponte) e $\nu_s(\text{P-O}_t)$ (terminal), respectivamente, são características dos espectros vibracionais dos materiais preparados a partir do $(\text{NaPO}_3)_n$ (OLIVEIRA et al. 2005).

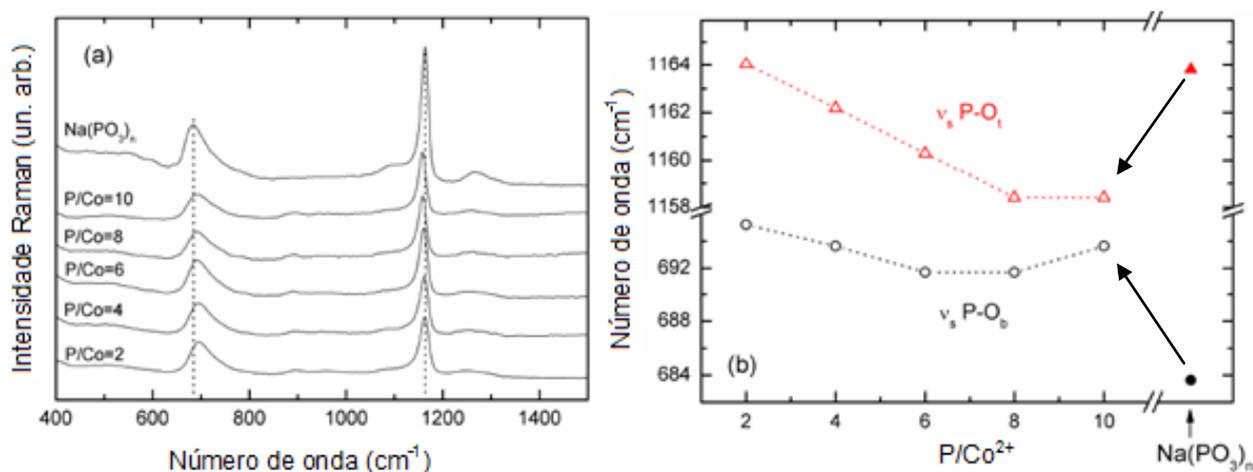


Figura 4.6: (a) Espectros Raman do coacervatos de cobalto e $(\text{NaPO}_3)_n$ obtidos com laser de excitação em 1064 nm. (b) Dependência do número de onda para ambos os modos vibracionais das relações P/Co: estiramento simétrico $\nu_s(\text{P-O}_t)$ (terminal) denotado pelos triângulos em vermelho; e estiramento simétrico $\nu_s(\text{P-O}_b)$ (ponte) representado por círculos em negro.

A Figura 4.6(b) mostra a dependência do número de onda para ambos os modos vibracionais em relação às razões P/M^{2+} , conforme será discutido abaixo.

Os espectros Raman das amostras revelam características interessantes sobre as vibrações internas dos grupos PO_4 , e complementaram os resultados obtidos por EXAFS.

As comparações realizadas entre os espectros Raman de resolução de 1 cm^{-1} do coacervato de cobalto com o Sal de Graham Figura 4.6(a) mostram que os dois principais modos vibracionais de estiramento simétrico em ponte (P-O_b) e estiramento simétrico terminal (P-O_t), sofrem deslocamentos para diferentes regiões do espectro com a presença dos íons metálicos.

A tabela 3 mostra os valores dos principais modos vibracionais das diferentes composições do coacervato de cobalto, além dos modos vibracionais do polímero precursor Sal de Graham $(\text{NaPO}_3)_n$.

Tabela 3: Tabela de atribuições para os diferentes coacervatos de cobalto expressos pelas relações P/Co equivalentes à razão P/Co.

Sistemas	$\nu_s(\text{P-O}_b)$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{P-O}_t)$ (cm^{-1})
$(\text{NaPO}_3)_n$	684	1164
PCo10	694	1158
PCo8	692	1158
PCo6	692	1160
PCo4	694	1162
PCo2	697	1164

No Sal de Graham $(\text{NaPO}_3)_n$, o modo vibracional $\nu_s(\text{P-O}_b)$ aparece em 684 cm^{-1} , enquanto nos coacervatos PCo2 e PCo10 o mesmo se desloca para 697 e 694 cm^{-1} na presença dos íons metálicos Co^{2+} . Por outro lado, o modo $\nu_s(\text{P-O}_t)$ sofre um deslocamento oposto àquele observado pelo modo $\nu_s(\text{P-O}_b)$, sendo encontrado em 1164 cm^{-1} no $(\text{NaPO}_3)_n$ e em 1158 cm^{-1} no coacervato de cobalto (PCo10). No caso do modo $\nu_s(\text{P-O}_b)$ o deslocamento para regiões de maiores números de onda pode ser explicado pelo aumento da constante de força da ligação P-O-P em virtude da presença dos íons Co^{2+} dentro das “gaiolas” formadas pelas cadeias polifosfáticas, (Figura 4.5).

Como consequência do comportamento observado pelo modo $\nu_s(\text{P-O}_b)$, um deslocamento para regiões de menores números de onda para o modo vibracional $\nu_s(\text{P-O}_t)$ é observado. Isso ocorre devido ao fato de que os íons Co^{2+} se ligam aos oxigênios terminais das cadeias polifosfáticas (P-O_t) levando a uma diminuição da densidade eletrônica da ligação (P-O_t), resultando num aumento da constante de força da ligação (P-O_b) do $(\text{NaPO}_3)_n$, conforme ilustrado na Figura 4.7.

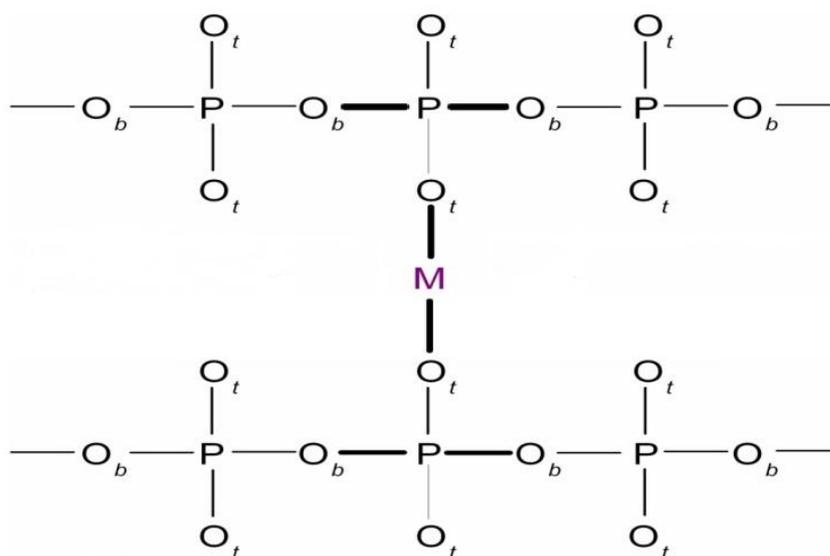


Figura 4.7: Representação da coordenação dos íons metálicos (M^{2+}) aos oxigênios terminais das cadeias polifosfáticas ($P-O_t$) unindo cadeias polifosfáticas adjacentes. Na figura, linhas mais espessas em negrito representam a força das ligações químicas nos coacervatos de cobalto e níquel (II).

Através dos dados das frequências vibracionais para os modos $\nu_s(P-O_b)$ e $\nu_s(P-O_t)$, mostrados na Tabela 3 e Figura 4.4, verifica-se um comportamento similar quanto ao deslocamento de ambos os modos para regiões de maiores números de onda, com o aumento da concentração de íons Co^{2+} em solução, entre as razões PCo8 e PCo2. Isto se deve ao fato de que em concentrações maiores os íons Co^{2+} ocupam sítios externos às cadeias polifosfáticas, em virtude da saturação dos sítios internos de coordenação. Desta forma, os mesmos ficam expostos e aptos a interagir com moléculas de água, diminuindo assim a densidade eletrônica da ligação $M-O_t$ acarretando o aumento da força de ligação de $(P-O_b)$ e $(P-O_t)$.

Essas evidências experimentais, além de mostrarem consistências entre as conclusões obtidas pelas análises EXAFS e Raman, corroboram com a interpretação prévia de DIAS FILHO e colaboradores (DIAS FILHO et al. 2005) sobre a tendência estrutural dos coacervatos e reforça a descrição do papel desempenhado pelos íons metálicos no processo de coacervação.

4.5 Conclusão

Neste estudo foram preparados coacervatos de metais de transição a partir dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} . O ordenamento estrutural a curto alcance foi estudado por medidas EXAFS nas bordas - K dos íons metálicos. Os resultados revelam a presença de seis átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água e das cadeias polifosfáticas na primeira esfera de coordenação do átomo central, e dois átomos de fósforo na segunda esfera de coordenação dos metais de transição, com desordem estrutural dependente da concentração de íons metálicos revelando diferentes fases do processo de coacervação.

A interação entre íons metálicos com moléculas de água na fase coacervato foi muito importante na descrição dos resultados EXAFS, bem como na interpretação dos principais modos vibracionais obtidos por espectroscopia Raman.

A adição inicial de íons metálicos a solução de polifosfato de sódio ($\text{P}/\text{M}^{2+} > 6$) indica o aumento da densidade eletrônica da ligação $\text{M}-\text{O}_t$ (refletindo na diminuição da $\text{P}-\text{O}_t$, e conseqüentemente, o aumento da força da ligação $\text{P}-\text{O}_b$). A interação com moléculas de água na região de coacervação ($2 < \text{P}/\text{M}^{2+} < 6$) para a ligação $\text{M}-\text{O}$ leva a diminuição gradual dos comprimentos de onda dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P}-\text{O}_b)$ e $\nu_s(\text{P}-\text{O}_t)$.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman corroboram completamente a interpretação dada ao comportamento observado pelos fatores Debye-Waller em função da concentração de íons metálicos obtidos pela análise EXAFS, estando em total acordo com o mecanismo de coacervação proposto previamente no trabalho de DIAS FILHO e colaboradores (DIAS FILHO et al. 2005).

A seguir no Capítulo 5 destacaremos a possibilidade da utilização do coacervato de cálcio como matriz hospedeira de compostos orgânicos, pois a reação de coacervação ocorre em temperatura ambiente permitindo dessa forma a não degradação destas substâncias. Ressaltaremos também a possibilidade de se utilizar os coacervatos como sistemas de liberação controlada de medicamentos, visto que o mesmo apresenta boa biocompatibilidade como o organismo humano.

5 Incorporação da Vitamina C ao coacervato de cálcio

5.1 Coacervato de cálcio e Vitamina C

O objetivo deste capítulo é mostrar a versatilidade dos coacervatos de cálcio quanto à incorporação de substâncias orgânico-inorgânicas no processo de produção de compósitos. O fato é que o processo de preparação dos coacervatos ocorre em temperatura ambiente. Este fato permite que substâncias sejam incorporadas à estrutura do material sem que haja o risco de degradação térmica. Sendo assim, neste capítulo testamos a capacidade do coacervato de cálcio como matriz hospedeira de fármacos. A seguir destacamos algumas características importantes da vitamina C, substância utilizada no processo de incorporação ao coacervato de cálcio, além das características e vantagens do processo de encapsulação de fármacos.

5.1.1 Vitamina C

Hoje se sabe que as vitaminas são grupos de substâncias heterogêneas constituintes dos alimentos, eficientes em quantidades mínimas e essenciais à vida. A atividade de uma vitamina é medida em termos da remissão de uma lesão que foi provocada pela sua ausência no metabolismo quando uma quantidade da vitamina em questão é ingerida (ROSA et al. 2007).

A atividade vitamínica do ácido ascórbico é a ação antiescorbútica, Figura 5.1. O escorbuto é uma doença que pode levar à morte causada pela deficiência nutricional de vitamina C. Seus principais sintomas são: o aparecimento de lesões na mucosa intestinal, hemorragias digestivas, vermelhidão nas gengivas, enfraquecimento dos dentes (redução na ossificação), dores agudas e inchaço nos membros superiores e inferiores além de deficiência no processo de cicatrização e hemorragia capilar. O nome ácido ascórbico designa a atividade antiescorbútica da vitamina C e deriva da antiga forma inglesa da palavra escorbuto (*scorby*).

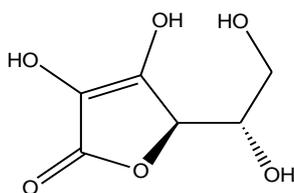


Figura 5.1: Estrutura do Ácido Ascórbico.

Os seres humanos fazem parte do grupo de seres vivos que não são capazes de sintetizar vitamina C. Especula-se que estes seres vivos não possuem tal capacidade de produção do ácido ascórbico, desta forma, a necessidade de ingestão desta vitamina é vital para a saúde e até mesmo para a sobrevivência do homem, já que participa de inúmeras atividades fisiológicas.

A dose diária média de vitamina C necessária para prevenir o escorbuto é de 46 mg (ROSA et al. 2007). No Brasil, a Ingestão Diária Recomendada (IDR) é de 60 mg. Estes níveis são facilmente atingidos com o consumo de frutas e vegetais frescos ou por bebidas que contém tal vitamina.

Entre as várias funções fisiológicas da vitamina C, destaca-se a atividade antioxidante, ou seja, atua na prevenção da formação dos radicais livres, os quais são os principais responsáveis pelos efeitos prejudiciais das radiações solares, no envelhecimento cutâneo, conseqüentemente exercendo uma atividade *antienvelhecimento*.

5.1.2 Encapsulação de fármacos

O termo encapsulação é derivado do latim *cápsula*, o que significa *pequena caixa*. Basicamente, a encapsulação consiste em isolar do meio externo, por uma barreira material, ou uma molécula química ou biológica, ou uma partícula sólida, líquida ou gasosa, por um tempo determinado.

Os inconvenientes associados à administração parenteral têm impulsionado o recurso a vias de administração alternativas. A encapsulação é uma alternativa válida, pelo fato de as partículas constituírem sistemas nas quais diferentes estratégias podem ser adaptadas de forma a proteger os fármacos da degradação enzimática e aumentar biodisponibilidade e permeabilidade através do epitélio intestinal.

A tecnologia da encapsulação tem sido utilizada em diversas indústrias, como: agrícola, alimentar, de produtos domésticos, médica, gráfica e cosmética. Na indústria farmacêutica, as aplicações são muito variadas: mascaramento de sabores ou odores, conversão de líquidos em sólidos, proteção em relação aos agentes atmosféricos (umidade, luz, calor e/ou oxidação), redução ou eliminação da irritação gástrica ou efeitos secundários provocados por alguns fármacos, redução da volatilidade, administração de fármacos incompatíveis, melhoramento das características de escoamento de pós, facilitação do manuseio de substâncias tóxicas, auxílio a dispersão de substâncias insolúveis em água em

meios aquosos e produção de formas farmacêuticas de liberação controlada, sustentada e vetorizada. As vantagens mais específicas dos sistemas de liberação, frequentemente descritos como “drug delivery systems”, oferecem inúmeras vantagens quando comparados a outros de dosagem convencional, como destacam os trabalhos de (SVIRSKIS et al. 2010) e (ESPOSITO et al. 2002):

- i) Maior eficiência terapêutica, com liberação progressiva e controlada do fármaco, a partir da degradação da matriz hospedeira;
- ii) Diminuição significativa da toxicidade e maior tempo de permanência na circulação;
- iii) Administração segura (sem reações inflamatórias locais) e conveniente (menor número de doses);
- iv) Direcionamento a alvos específicos, sem imobilização significativa das espécies bioativas, garantindo maior eficácia no tratamento;

A administração oral de fármacos é limitada, principalmente, pela intensa degradação enzimática no trato gastrointestinal e fraca permeabilidade através da mucosa intestinal. Aproveitando a bio-compatibilidade dos coacervatos de polifosfatos, dedicamos parte de nosso estudo à incorporação de ácido ascórbico (vitamina C) nestes materiais, visando à capacidade do coacervatos de polifosfatos em agirem futuramente como materiais específicos para a encapsulação de medicamentos para posterior liberação controlada no organismo.

5.2 Resultados

5.2.1 Espectroscopia Raman

O espectro Raman do coacervato de cálcio com vitamina C, Figura 5.2(a), revela a presença de bandas referentes ao ácido ascórbico, indicadas por um asterisco (*), além daquelas atribuídas aos modos vibracionais do coacervato de cálcio ($\nu_{Ca} = 2$).

No espectro Raman do coacervato de cálcio puro Figura 5.2(b), verifica-se a presença das bandas referentes ao modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{P-O}_b)$ em 699 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{P-O}_t)$ em

1170 cm^{-1} e uma banda em 1251 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento assímétrico $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$. Na Figura 5.2(c), observa-se o espectro Raman da vitamina C pura. Em termos de atribuições e com base no trabalho de PANICKER e colaboradores (PANICKER et al. 2006), temos a banda em 1257 cm^{-1} referente ao modo de deformação (C-O-H); 1320 cm^{-1} deformação do modo (C-H) e em 1668 e 2917 cm^{-1} , temos as bandas referentes aos modos de estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{C})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})$, respectivamente.

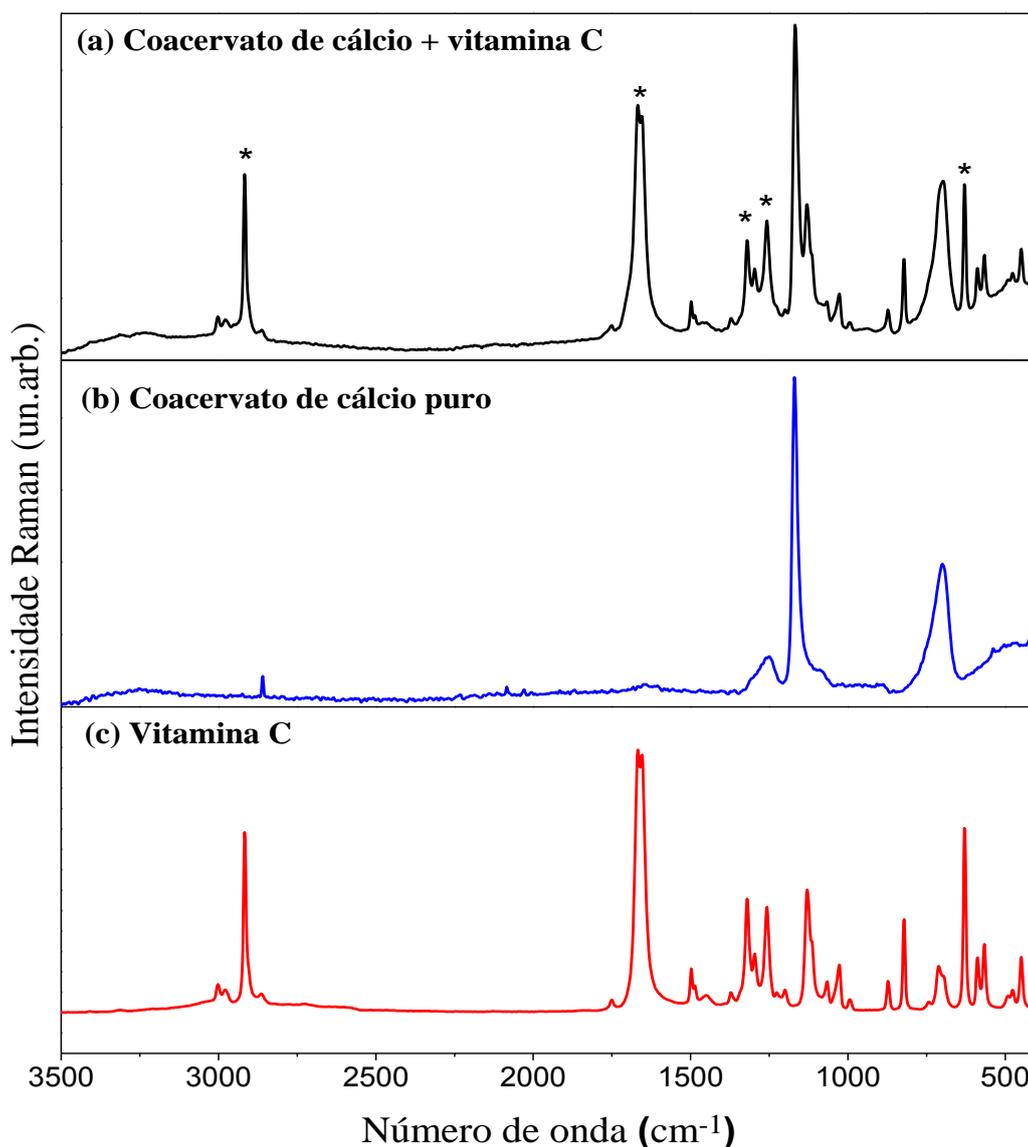


Figura 5.2: Espectros Raman do coacervato de cálcio com vitamina C (a), Coacervato de cálcio puro (PCa = 2) (b) e Vitamina C (c). Obs: O asterisco (*) representa os principais modos vibracionais da vitamina C presentes na mistura com o coacervato de cálcio (PCa = 2).

A tabela 4 mostra os principais modos vibracionais do coacervato de cálcio puro do ácido ascórbico e do compósito (coacervato de cálcio / vitamina C).

Tabela 4: Atribuições dos modos vibracionais do coacervato de cálcio puro (PCa = 2), vitamina C e do compósito Coacervato de cálcio + Vitamina C.

Modos vibracionais	Coacevato de Cálcio (cm ⁻¹)	Vitamina C (cm ⁻¹)	Coacervato de cálcio + Vitamina C (cm ⁻¹)
$\nu_s(\text{P-O-P})$	699		697
$\nu_s(\text{P-O}_t)$	1170		1168
$\nu_{as}(\text{PO}_2)$	1251		-
$\delta(\text{C-O-H})$		1257	1257
$\delta(\text{C-H})$		1320	1320
$\nu_s(\text{C=C})$		1668	1668
$\nu_s(\text{C-H})$		2917	2917
$\bar{\delta}(\text{O-H})$ (média)		697	Encoberta pela banda do modo $\nu_s(\text{P-O-P})$
$\bar{\delta}(\text{O-H})$ (forte)		630	630

Através da comparação dos modos vibracionais do coacervato de cálcio puro em relação ao coacervato de cálcio com vitamina C, observa-se um pequeno deslocamento das bandas dos modos $\nu_s(\text{P-O-P})$ e $\nu_s(\text{P-O}_t)$ para números de onda menores, quando a vitamina C é incorporada ao coacervato. Entretanto, devido a resolução espectral empregada no experimento ter sido de 4 cm⁻¹, não podemos afirmar conclusivamente que o ácido ascórbico interaja quimicamente com a matriz hospedeira.

Para isso foram realizadas medidas de espectroscopia Raman da mistura sólida entre (NaPO₃)_n com Vitamina C com resolução espectral de 2 cm⁻¹, (Figura 5.3). Para este procedimento a vitamina C (C₆H₈O₆ (s)) foi misturada ao (NaPO₃)_n (s), qualitativamente, em um almofariz e triturada com um pistilo até a formação de um pó de granulação fina para posterior medidas de espectroscopia Raman.

A Figura 5.3 mostra a comparação dos espectros Raman do (NaPO₃)_n puro (a), Vitamina C pura (b) e da mistura sólida entre [(NaPO₃)_n + Vitamina C (C₆H₈O₆ (s))] (c).

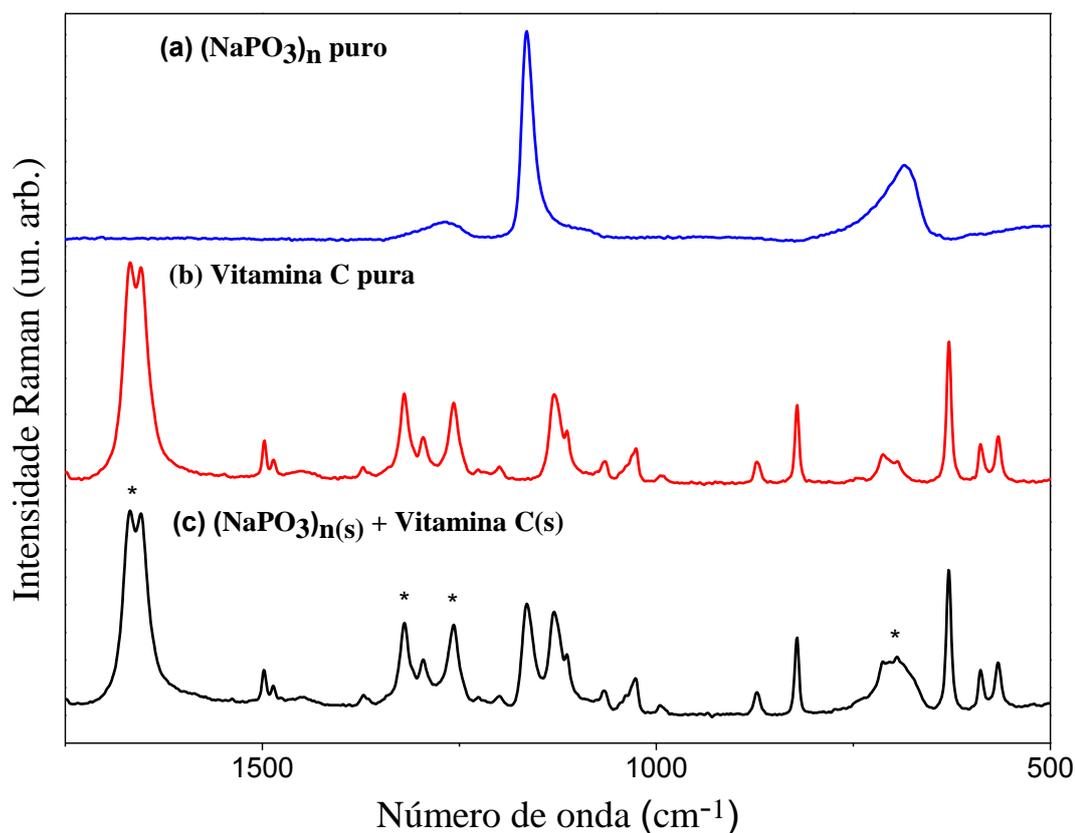


Figura 5.3: Espectros Raman: (a) (NaPO₃)_n puro; (b) Vitamina C pura; (c) mistura sólida entre [(NaPO₃)_n + Vitamina C (C₆H₈O₆ (s))]. Obs: O asterisco (*) destaca a presença dos modos vibracionais da vitamina C na mistura sólida com o (NaPO₃)_n.

A tabela 5 compara os principais modos vibraconais do (NaPO₃)_n, Vitamina C e da mistura sólida [(NaPO₃)_n + Vitamina C (C₆H₈O₆ (s))].

Tabela 5: Comparação dos principais modos vibracionais do $(\text{NaPO}_3)_n$ puro, Vitamina C pura e da mistura sólida $[(\text{NaPO}_3)_n(s) + \text{Vitamina C } (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(s))]$.

Modos vibracionais	Sal de Graham (cm^{-1})	Vitamina C (cm^{-1})	Sal de Graham + Vitamina C (cm^{-1})
$\nu_s(\text{P-O-P})$	685		-
$\nu_s(\text{P-O}_t)$	1164		1164
$\nu_{as}(\text{PO}_2)$	1266		-
$\delta(\text{C-O-H})$		1257	1257
$\delta(\text{C-H})$		1320	1320
$\nu_s(\text{C=C})$		1668	1668
$\delta(\text{O-H})$		693	Encoberta pela banda do modo $\nu_s(\text{P-O-P})$

Com base na Tabela 7 pode-se observar que as bandas referentes aos modos vibraconais $\nu_s(\text{P-O-P})$ e $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ não puderam ser atribuídas no espectro Raman da mistura sólida $[(\text{NaPO}_3)_n + \text{Vitamina C}]$ pelo fato de estarem sobrepostas às bandas da vitamina C referentes aos modos vibracionais de deformação angular $\delta(\text{O-H})$ e $\delta(\text{C-O-H})$ em 693 e 1257 cm^{-1} .

A partir dos resultados obtidos verifica-se que não ocorre deslocamento dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O-P})$ e $\nu_s(\text{P-O}_t)$ do $(\text{NaPO}_3)_n$ na mistura sólida entre a vitamina C $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(s))$ e o $(\text{NaPO}_3)_n(s)$, indicando a inexistência da interação química entre ambos no estado sólido.

Este resultado pode ser relacionado ao obtido no processo de incorporação da vitamina C $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(s))$ ao coacervato de cálcio, onde verifica-se que através da comparação dos espectros Raman das Figuras 5.2(a) e 5.3(c) ocorrem deslocamentos dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O-P})$ e $\nu_s(\text{P-O}_t)$, indicando que há interação química entre ambos, em outras palavras, a vitamina C quando incorporada ao coacervato de cálcio na fase “gel” rica em partículas coloidais interage quimicamente com as cadeias polifosfáticas constituintes do coacervato de cálcio ($\text{PCa} = 2$).

5.2.2 Espectroscopia Eletrônica Uv-visível

Tendo sido observado que o coacervato de cálcio pode ser usado como matriz hospedeira para o ácido ascórbico, efetuou-se análises de liberação controlada da vitamina C em solução aquosa, via espectroscopia Uv-visível.

Na Figura 5.4 temos o espectro eletrônico Uv-visível do ácido ascórbico onde se verifica a presença de uma banda intensa, ou seja, uma forte absorção num comprimento de 260 nm referente à transição eletrônica do tipo $\pi-\pi^*$.

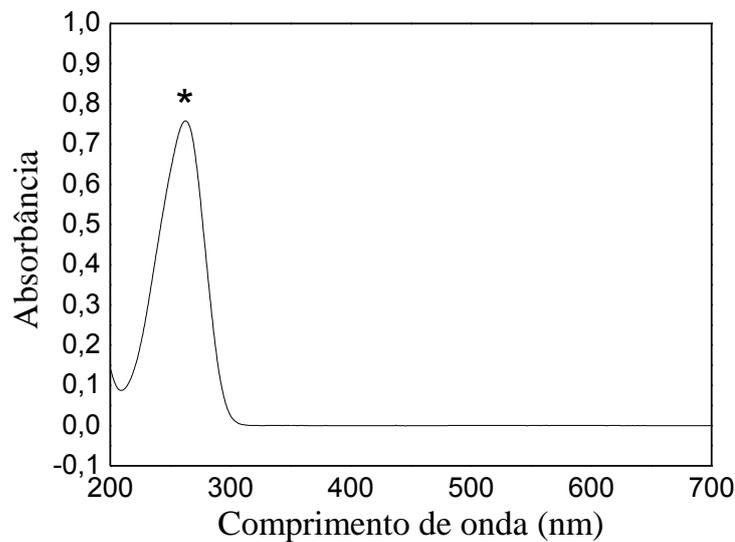


Figura 5.4: Espectro eletrônico Uv - visível do Ácido Ascórbico em solução aquosa.

Os espectros eletrônicos apresentados na Figura 5.5 são referentes a liberação gradativa de ácido ascórbico incorporado ao coacervato de cálcio em função do tempo. O método de obtenção desses dados foi descrito no ítem (3.4). Percebe-se que com o decorrer do tempo, verifica-se o aumento da concentração de ácido em solução de tal forma a obedecer a Lei de Lambert – Beer.

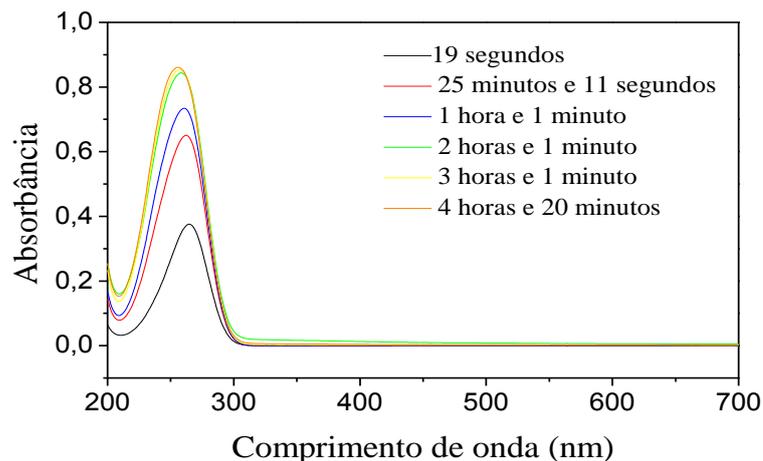


Figura 5.5: Espectros Eletrônicos do ácido ascórbico incorporado ao coacervato de cálcio (PCa = 2) em solução aquosa.

As medidas de absorbância obtidas no experimento foram convertidas em concentração através da construção de uma curva de calibração de uma solução de ácido ascórbico puro, como podemos verificar na Figura 5.6.

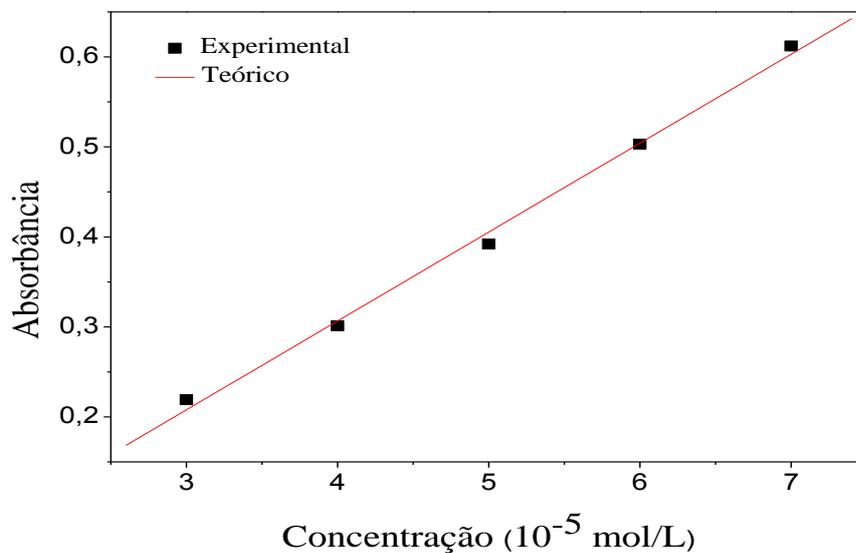


Figura 5.6: Curva de calibração do ácido ascórbico.

A curva de calibração acima foi construída através dos valores de concentração expressos na tabela 6. Além dos valores de concentração apresenta-se os valores de absorbâncias, juntamente com os respectivos comprimentos de onda máximos.

Tabela 6: Dados de concentração (mol/L), Absorbância (u.a) e Comprimento de onda (nm) extraídos dos espectros eletrônicos da vitamina C na construção da curva de calibração.

Concentração (mol/L)	Absorbância	Comprimento de onda (nm)
$3,0 \times 10^{-5}$	0,219	265,0
$4,0 \times 10^{-5}$	0,301	264,0
$5,0 \times 10^{-5}$	0,392	264,0
$6,0 \times 10^{-5}$	0,503	263,0
$7,0 \times 10^{-5}$	0,612	263,0

A partir do tratamento dos dados obtidos foi possível obter os parâmetros estatísticos da análise, além da equação da reta utilizada na conversão dos valores de absorbâncias para concentrações, equação 1 e Tabela 7.

$$y = (9880 \pm 373,63083) x - (0.0886 \pm 0.01941) \quad (1)$$

Tabela 7: Parâmetros estatísticos: Coeficiente de Correlação (R), Desvio-padrão (SD), Número de pontos (N).

R	SD	N
0.99786	0,01182	5

Dessa forma, determinou-se a concentração de ácido ascórbico liberado pelo coacervato de cálcio em solução em função do tempo. A Figura 5.7 mostra o gráfico que expressa o aumento da concentração de vitamina C em solução, em função do tempo.

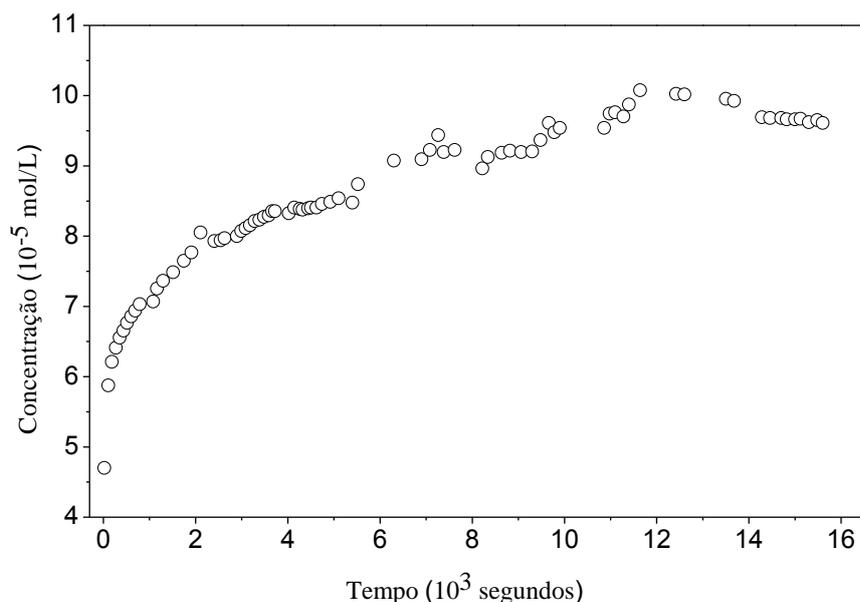


Figura 5.7: Curva de liberação de vitamina C em solução aquosa incorporada ao coacervato de cálcio (PCa = 2).

Através do perfil do gráfico acima, observamos que a liberação de ácido ascórbico não ocorre de forma linear com o tempo, ocorrendo uma rápida liberação inicial, seguida por um período de liberação mais lenta. Entretanto, o mesmo experimento efetuado com ácido ascórbico puro revela como o coacervato de cálcio pode ser empregado para o controle da liberação de medicamentos em solução aquosa. Na Figura 5.8 temos os espectros eletrônicos da liberação do ácido ascórbico puro em solução.

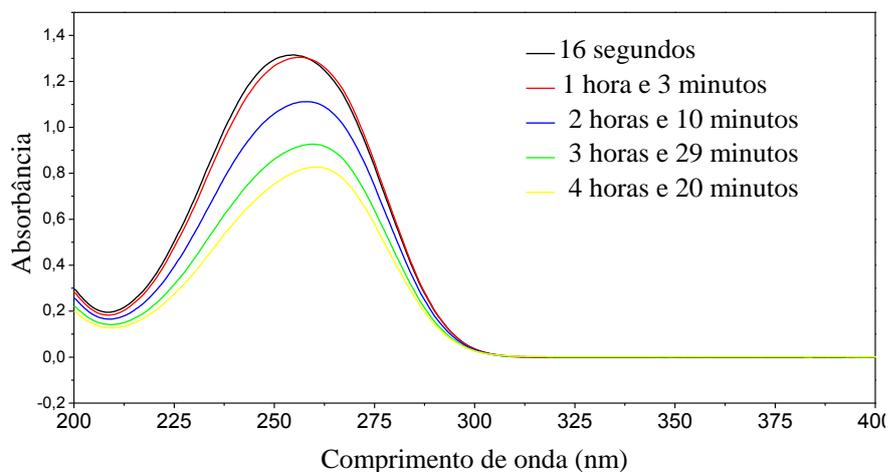


Figura 5.8: Espectros eletrônicos Uv-visível da dissolução de ácido ascórbico puro em solução aquosa.

A curva de dissolução do ácido ascórbico puro nos mostra um aumento brusco da concentração imediatamente a sua adição em água. Em seguida ocorre um decréscimo dos valores de absorbância, em virtude da degradação da vitamina C em solução Figura 5.9.

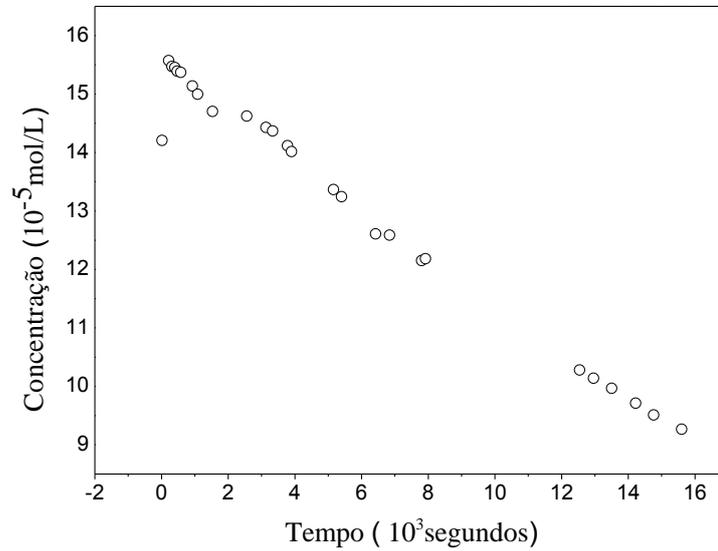


Figura 5.9: Gráfico da concentração (mol/L) de ácido ascórbico livre em função do tempo (segundos).

A Figura 5.10 compara os dois gráficos de concentração de vitamina C em função do tempo para as amostras de ácido ascórbico puro e ácido ascórbico associado ao coacervato de cálcio, em solução aquosa.

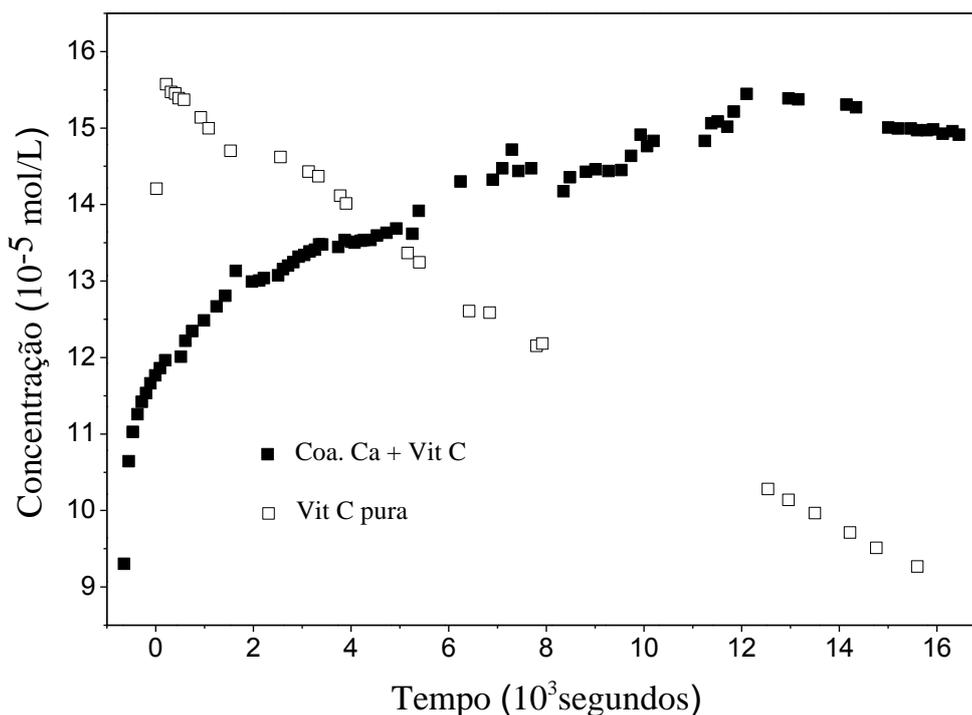


Figura 5.10: Comparação dos gráficos de Concentração (mol/L) X Tempo (s) para as amostras de vitamina C pura e coacervato de cálcio + Vitamina C em solução aquosa.

Segundo o trabalho de LEE e colaboradores (LEE et al. 2004) o ácido ascórbico é facilmente oxidado em solução dando origem ao ácido deidroascórbico e consequentemente ao ácido 2,3 – diceto - L – gulônico, Figura 5.11.

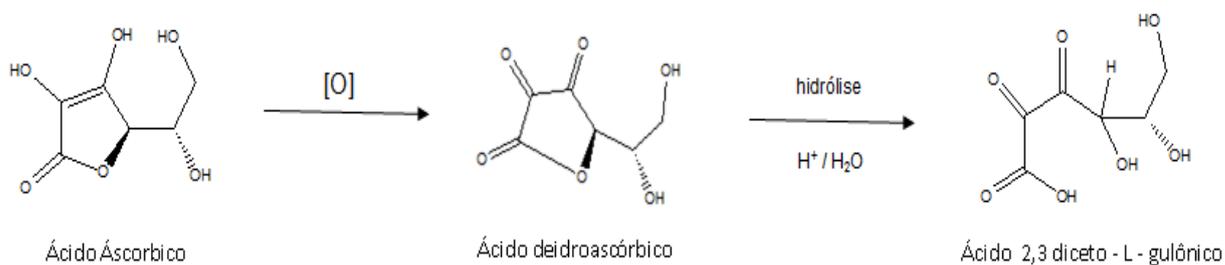


Figura 5.11: Reação de oxidação do ácido ascórbico a ácido deidroascórbico e da hidrólise deste último ao ácido 2,3 – diceto – L – gulônico.

Vários métodos estão sendo propostos na literatura com o objetivo de suprimir os fatores responsáveis pela degradação do ácido ascórbico em solução aquosa (LEE et al. 2004). Entre estes se destaca a microencapsulação e complexação com outras moléculas. O resultado mostrado na Figura 5.10 sugere que quando a vitamina C está associada ao

coacervato de cálcio, sua degradação é mais lenta, não sendo observada no período de tempo utilizado no experimento. Dessa forma, a encapsulação do ácido ascórbico pode ser usada efetivamente tanto no processo de liberação controlada da droga quanto na sua estabilização em solução aquosa.

Outro ponto a ser destacado foi o experimento que compara a liberação controlada de vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio em solução aquosa, em diferentes valores de pH.

A Figura 5.12 mostra o gráfico de liberação controlada de vitamina C em solução aquosa em pH 2,0 e 6,3. Verifica-se que a curva referente ao pH = 2,0 apresenta valores de absorvância mais baixos, além de uma maior linearidade no início do experimento, fato que pode ser observado até aproximadamente 2563 segundos (42,7 minutos), quando comparada a curva de pH = 6,3.

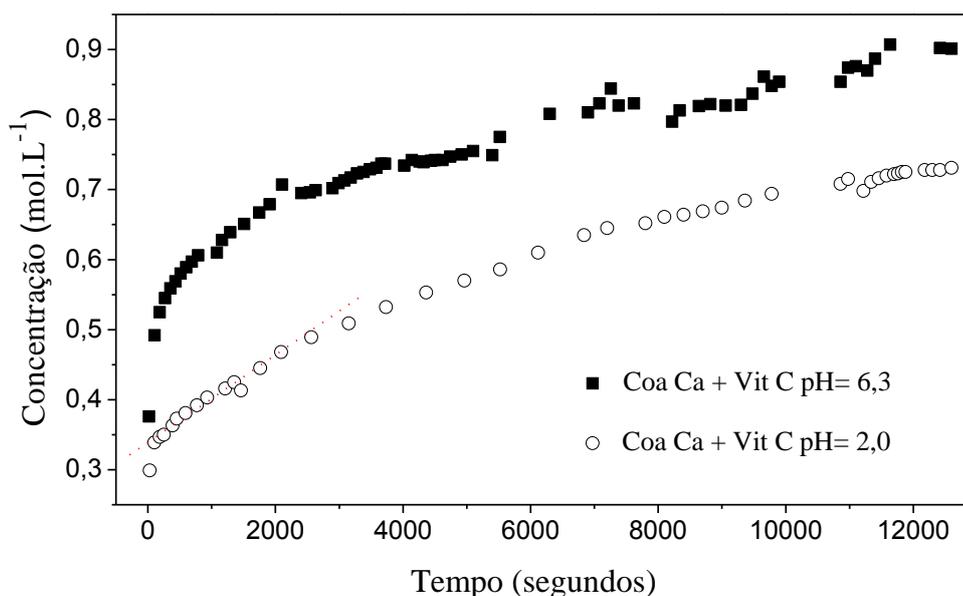


Figura 5.12: Gráfico de liberação controlada de vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio em solução aquosa pH 2,0 e 6,3.

Este comportamento indica que em valores de pH inferiores, a vitamina C incorporada ao coacervato de cálcio é liberada em solução aquosa de maneira lenta e gradual, sendo assim pode-se concluir que o coacervato de cálcio ($PCa = 2$) pode ser empregado como matriz hospedeira de substâncias orgânico-inorgânicas, principalmente em meios que apresentam baixos valores de pH, como por exemplo, o meio estomacal que apresenta valores de pH entre (0,9 e 2,0), já que os mesmos demonstraram boa estabilidade e resistência nesta faixa de pH.

Através dos resultados pode-se concluir que o coacervato de cálcio apresentou resultados satisfatórios quanto à incorporação de substâncias orgânico-inorgânicas em sua estrutura, sugerindo uma possível utilização como matriz hospedeira na encapsulação de fármacos.

6 Estudo do processo de secagem do coacervato de cálcio

6.1 Coacervatos de cálcio

Os coacervatos de cálcio são prontamente preparados a partir da mistura simples das soluções de polifosfato de sódio e cloreto de cálcio, sem a necessidade de adição de metanol, por exemplo. Estudamos algumas propriedades térmicas, espectroscópicas e de produção de vidros desses materiais, devido a sua simplicidade e facilidade de produção.

6.2 Análise térmica

Os métodos térmicos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisas de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, argilas, minerais e metais e ligas. No caso do estudo de vidros, os métodos térmicos se destacam como ferramenta importante no processo de caracterização destes tipos de materiais, como citado por (SANTAGNELI, 2006).

Restringimos nossa discussão a dois métodos que fornecem informações químicas e físicas sobre os coacervatos de cálcio em estudo. Estes métodos incluem termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

6.2.1 Análise térmica do coacervato de cálcio

Através da análise da curva TG do coacervato de cálcio, mostrado na Figura 6.1, verificam-se perdas de massa atribuídas a moléculas de água presentes na estrutura do material. Segundo o trabalho de (GOMEZ et al. 1997), existem diferentes tipos de moléculas de água que compõem a estrutura do material vítreo proveniente do sistema $(\text{NaPO}_3)_n - \text{CaCl}_2$. Este trabalho sugere que inicialmente, a maioria das moléculas de água liberadas são atribuídas à água livre “residual” presentes na amostra. A Figura 6.1 apresenta a curva TG do coacervato de cálcio de composição (PCa = 2), verifica-se que antes de 100°C já se percebe uma perda de 6,67% em massa de coacervato.

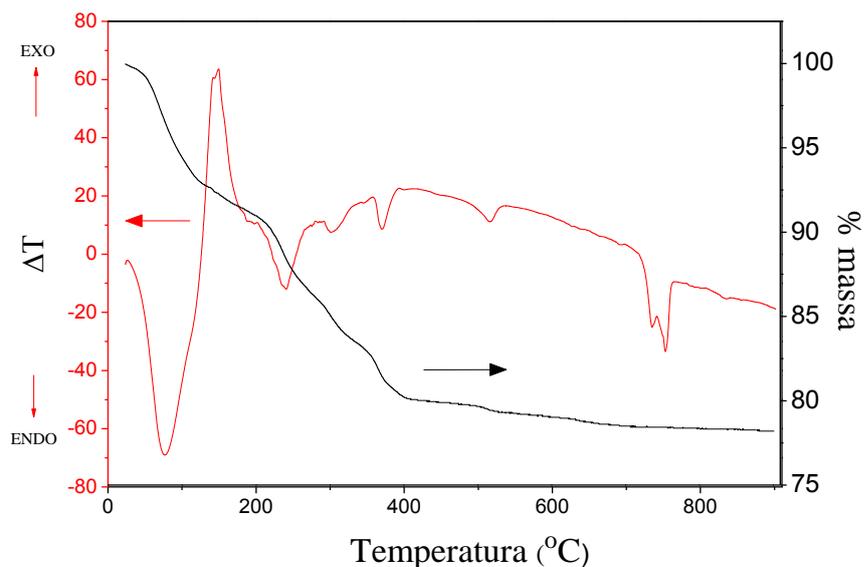


Figura 6.1: Curva TG (preto) e Curva DTA (vermelho) do coacervato de cálcio (PCa = 2).

Este fato pode ser analisado pela curva DTA que mostra um pico endotérmico em aproximadamente 77°C referente à absorção de calor no processo de vaporização da água livre presente no sistema. Acima desta temperatura se observa vários processos exotérmicos e endotérmicos, associados ou não a perda de massa, os quais são tradicionalmente atribuídos a vários fatores. No trabalho de GOMEZ e colaboradores (GOMEZ et al. 1997) é proposto que acima de 100°C são formados ortofosfatos e pirofosfatos. Daí surge à possibilidade de perda de água proveniente dos ortofosfatos, por exemplo, o surgimento de ortofosfato de cálcio hidratado $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do pirofosfato de cálcio $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Outra fonte de liberação de água do sistema esta relacionada à reação de decomposição da ligação (P-OH) que ocorre por volta de 200°C, como pode ser visualizado na curva TG. Na curva DTA, verifica-se a presença de um pico endotérmico na mesma faixa de temperatura comprovando a absorção de energia relativa à decomposição. Esse processo de decomposição requer uma análise mais detalhada, a qual se pretende fazer utilizando medidas de espectroscopia Raman nos materiais após tratamento térmico nas respectivas temperaturas observadas nas curvas TG.

O pico exotérmico em torno de 140°C pode ser atribuído à cristalização do material. Apesar de não ser possível identificar o processo de transição vítrea na curva DTA, o processo de cristalização pode ser usado como uma indicação de que o coacervato de cálcio é de fato um vidro, preparado à temperatura ambiente.

Vidros de fosfatos são bastante conhecidos. Após a fusão do material durante a análise térmica, observada pelo pico endotérmico em torno de 750°C, o resfriamento do sistema levou à formação de um vidro, pelo fato do mesmo apresentar considerável transparência no cadinho no final do procedimento. Assim, uma nova medida de análise térmica foi efetuada, com o objetivo de se obter informações para a caracterização do material vítreo. Detalhes desse estudo serão apresentados no capítulo 8.

6.2.2 Estudo do processo de secagem do coacervato de cálcio

O estudo do processo de secagem do coacervato de cálcio ($PCa = 2$) pela técnica de análise térmica tem como objetivo mostrar às sucessivas perdas de moléculas de água durante o andamento do processo de secagem do material vítreo em dessecador com sílica-gel durante um curto período de tempo. A seguir, destacamos as curvas TG para os diferentes dias de análise para a secagem do coacervato de cálcio.

6.2.2.1 Resultados de Análise térmica para o processo de secagem do coacervato de cálcio $PCa = 2$.

A Figura 6.2 mostra às curvas TG para a secagem do coacervato de cálcio ($PCa = 2$) monitorada durante o período de tempo que engloba três medidas: a 1ª medida foi obtida no dia de produção do coacervato, a segunda medida após 48 horas do material estocado em dessecador e a terceira medida após 120 horas. Durante o período de estocagem e secagem do coacervato de cálcio ($PCa = 2$) em dessecador foi utilizado sílica-gel azul em temperatura ambiente como agente dessecante, sendo substituída a cada 24 horas durante o andamento da secagem do material.

Conforme indicado pelas curvas TG apresentadas na Figura 6.2, a análise feita no dia da produção do coacervato mostra perdas de moléculas de água de forma mais intensa que nos dias sucessivos que envolvem a segunda e terceira medidas.

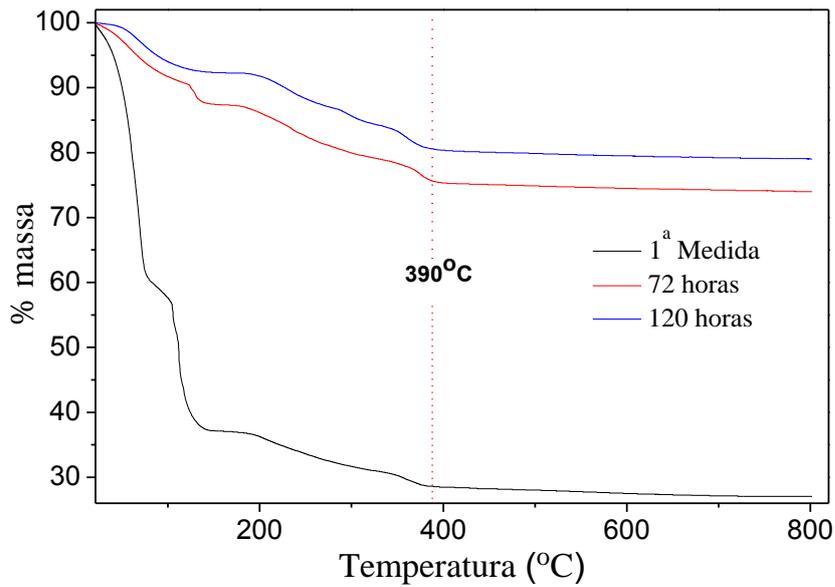


Figura 6.2: Curvas TG para a secagem do coacervato de cálcio (PCa = 2) durante os dias da realização da 1ª medida, 72 e 120 horas após a preparação do material.

A tabela 8 mostra de forma clara que de acordo com a secagem do coacervato de cálcio ocorre diminuição no percentual de água liberada de acordo com o processo de secagem do material.

Tabela 8: Percentual em perda de massa durante o período de secagem do coacervato de cálcio (PCa = 2) durante a 1ª medida, 72 e 120 horas após a preparação do material.

Coacervato de Cálcio	1ª Medida	72 horas	120 horas
Perda massa (%)	71,5	24,6	19,4

6.2.2.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 6.3 temos os espectros Raman referentes ao monitoramento do processo de secagem do coacervato de cálcio ($PCa = 2$) durante o período de 144 horas após a preparação do material.

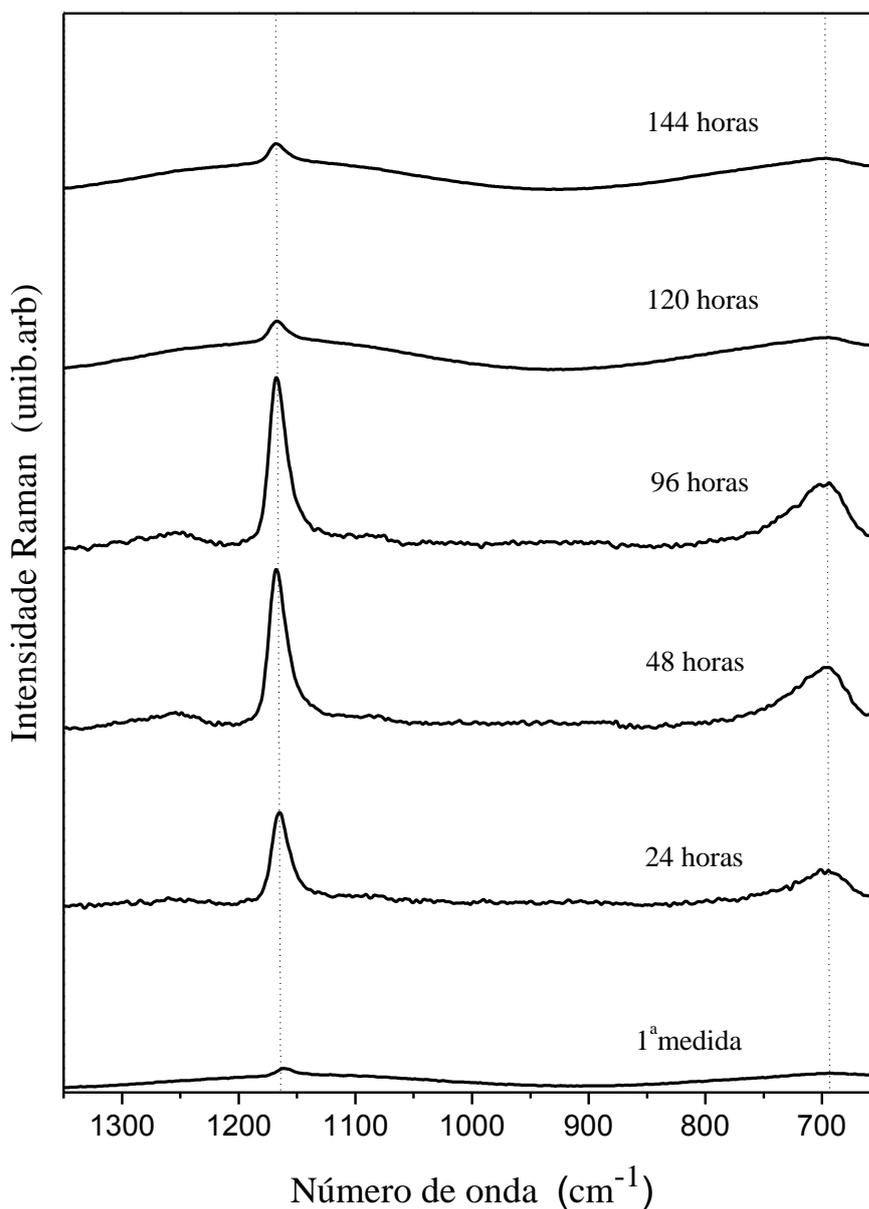


Figura 6.3: Espectros Raman do coacervato de cálcio ($PCa = 2$) no decorrer do processo de acompanhamento da secagem do material durante a 1^o medida, 24, 48, 96, 120 e 144 horas após a preparação do material.

A tabela 9 mostra os valores de números de onda dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O}_b)$ e $\nu_s(\text{P-O}_t)$ do coacervato de cálcio, durante o período de secagem do material.

Tabela 9: Atribuições dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O}_b)$ e $\nu_s(\text{P-O}_t)$ do coacervato de cálcio ($\text{PCa} = 2$) durante o processo de secagem.

Medidas	$\nu_s(\text{P-O}_t)$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{P-O}_b)$ (cm^{-1})
1ª Medida	1161	695
24 horas	1165	701
72 horas	1168	697
96 horas	1167	702
120 horas	1167	695
144 horas	1168	697

Os espectros Raman são caracterizados por um aumento da intensidade das bandas dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O}_b)$ e $\nu_s(\text{P-O}_t)$ durante a 1ª medida, 24, 48 e 96 horas após a preparação do material, Figura 6.3.

Este aumento das intensidades Raman para os modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O}_t)$ e $\nu_s(\text{P-O}_b)$ para o coacervato de cálcio pode estar associado, de forma qualitativa, à perda de moléculas de água pelo sistema, de tal forma a deixá-lo estruturalmente mais ordenado em comparação ao sistema completamente hidratado.

Outro ponto importante a ser destacado se resume no fato de as intensidades Raman para as medidas de 120 e 140 horas após a preparação do coacervato de cálcio sofrerem redução durante o andamento de processo de secagem do material, Figura 6.3. Este comportamento pode estar associado à degradação das cadeias polifosfáticas, o que refletiria numa diminuição das intensidades dos modos $\nu_s(\text{P-O}_t)$ e $\nu_s(\text{P-O}_b)$; além de ocorrer à diminuição das intensidades Raman observa-se também o alargamento das respectivas bandas, o que pode indicar de maneira qualitativa, dentro das várias possibilidades, o surgimento de um número maior de osciladores P-O_t em virtude da quebra das cadeias polifosfáticas.

Em termos de propriedades mecânicas dos coacervatos de cálcio, verifica-se que em tempos de secagem superiores há 96 horas o mesmo se apresenta como um material quebradiço e opalescente durante estocagem em dessecador sob vácuo.

A partir dos resultados dos espectros Raman e com base nos resultados de análise térmica pode-se dizer que a perda de moléculas de água durante o período de secagem do coacervato acarreta numa mudança estrutural do material, refletida nos diferentes valores de intensidade e deslocamentos dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O}_t)$ e $\nu_s(\text{P-O}_b)$.

A seguir no capítulo 7 destacaremos uma segunda rota de preparação de coacervatos de sódio que envolve a adição direta de metanol à solução de polifosfato de sódio.

7 Estudo da produção de coacervatos de sódio pela adição de metanol ao polifosfato de sódio.

7.1 Coacervatos de sódio

Os coacervatos de sódio foram produzidos por meio de uma nova rota de preparação de coacervatos. Neste caso, à adição direta de solventes orgânicos, como por exemplo, metanol ou etanol, à solução de polifosfato de sódio, conduz à formação de partículas coloidais.

O fato de ser uma nova rota de preparação de coacervatos não influencia nas características vítreas dos materiais obtidos, pois assim como os coacervatos de cálcio os de sódio podem ser classificados como vidros, pois medidas de análise térmica, a seguir, indicam tais características.

Neste capítulo serão discutidos resultados de medidas de viscosidade, análise térmica e espectroscopia Raman para os coacervatos de sódio.

7.2 Viscosidade dos coacervatos de sódio obtidos pela adição de metanol.

A viscosidade de um líquido (inverso da fluidez) mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido, ou seja, quanto maior a viscosidade, maior será a resistência de um líquido em fluir (escoar).

O objetivo deste experimento foi obter valores de viscosidade para os coacervatos de sódio preparados com diferentes proporções de volume de álcool metílico. Os métodos utilizados nesses experimentos foram descritos no capítulo 3.

7.3 Resultados

Os valores de viscosidade apresentados na Tabela 10 e no gráfico da Figura 7.1 mostram que o aumento do volume de Metanol (H_3COH) adicionado aos 1000 mL de polifosfato de sódio (NaPO_3)_n acarreta num aumento da viscosidade dos coacervatos de sódio.

Tabela 10: Valores de viscosidade para os coacervatos de sódio obtidos pela adição de diferentes volumes de metanol em 1000 mL de solução de Polifosfato de Sódio 4M.

Amostra	H ₃ COH (mL)	Viscosidade (cP)
1	100	194,2
2	200	657,1
3	300	1288,2
4	500	2872,3
5	700	6040,2
6	1000	12656,0

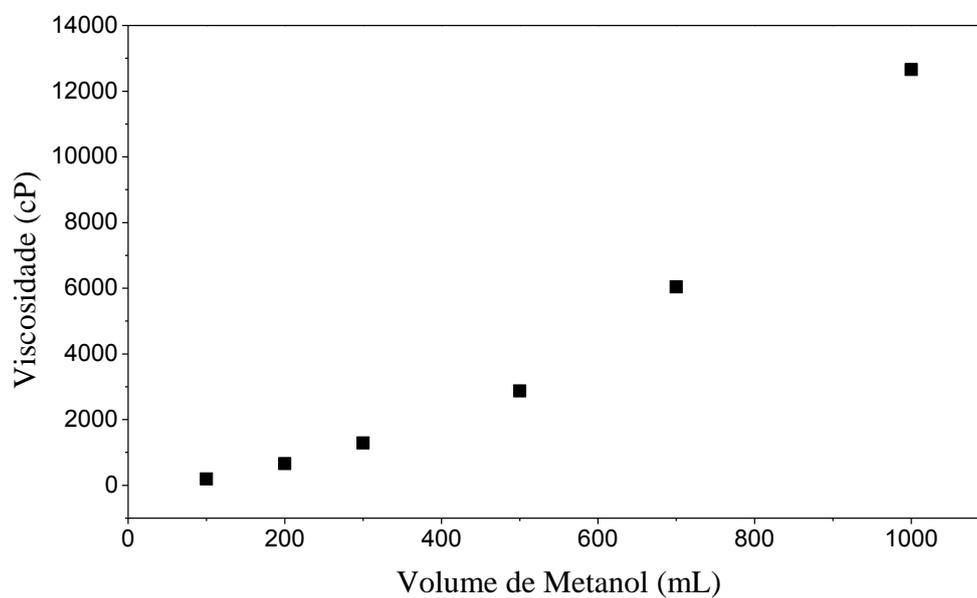


Figura 7.1: Gráfico de Viscosidade (cP) X Volume de metanol (mL) para os coacervatos de sódio.

Este resultado indica que a mudança na constante dielétrica do sistema causada pela presença do metanol na solução de polifosfato de sódio, atua diretamente na condensação das cadeias polifosfáticas, produzindo coacervatos de sódio mais viscosos com a adição de maiores quantidades de metanol.

7.3.1 Processo de coacervação pela adição de metanol (H_3COH).

O processo de coacervação também pode ser obtido pela mistura simples de polifosfato de sódio (NaPO_3)_n e metanol (H_3COH). A partir desta interação se consegue obter materiais de características vítreas, também classificados como coacervatos de sódio, como visto acima (item 7.3). A grande diferença entre estes e os coacervatos de cálcio se dá logicamente pela ausência dos íons metálicos Ca^{2+} , uma vez que os mesmos agem de forma a estabilizar tais sistemas, tornando-os mais estáveis.

Para comprovar tal afirmação, medidas de análise térmica e de espectroscopia Raman trazem informações valiosas para elucidação da estrutura e destacam a importância dos íons metálicos para estabilidade destes materiais.

A comparação entre os espectros Raman do coacervato de cálcio e do coacervato de sódio com metanol, Figura 7.2, indica que há deslocamentos dos principais modos de vibração do polifosfato de sódio, em virtude de presença do íon metálico Ca^{2+} coordenado às cadeias polifosfáticas.

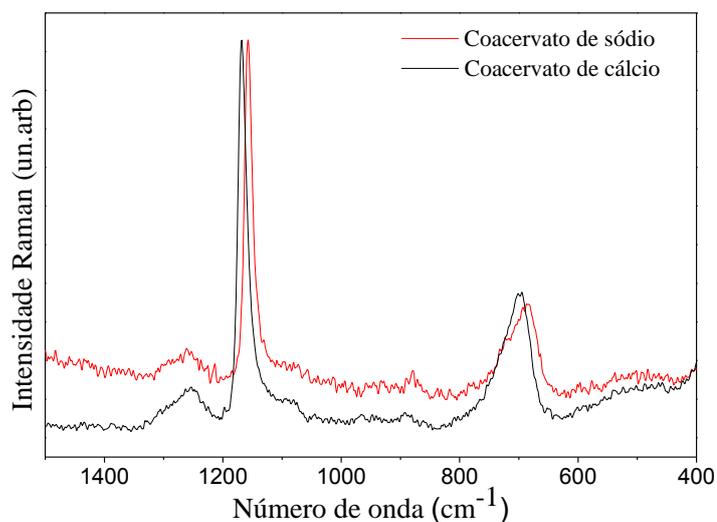


Figura 7.2: Espectros Raman do coacervato de cálcio ($\text{PCa} = 2$) e do coacervato de sódio.

A Tabela 11 mostra a comparação dos modos vibracionais do coacervato de sódio e de cálcio.

Tabela 11: Modos vibracionais dos coacervatos de sódio e de cálcio (PCa = 2).

Coacervatos	$\nu_s(\text{P-O}_b)$ (cm^{-1})	$\nu_s(\text{P-O}_t)$ (cm^{-1})	$\nu_{as}(\text{PO}_2)$ (cm^{-1})
Coacervato de sódio	687	1157	1262
Coacervatos de cálcio	695	1168	1252

Por exemplo, o modo vibracional atribuído ao $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ encontra-se em 1262 cm^{-1} no coacervato de sódio. Em contrapartida, o mesmo pode ser visualizado em 1252 cm^{-1} no coacervato de cálcio. Este deslocamento para menor número de onda está atribuído ao fato de haver uma deslocalização eletrônica da ligação (P-O_t) em virtude da coordenação dos íons metálicos Ca^{2+} a estes oxigênios terminais das cadeias polifosfáticas.

Pode-se destacar que os íons Ca^{2+} desempenham um papel importante no processo de coacervação, bem como na produção de materiais vítreos.

A seguir serão destacadas às medidas de análise térmica dos coacervatos de sódio preparados pela adição de metanol.

7.3.2 Análise Térmica dos coacervatos de sódio com metanol

Um estudo comparativo entre os resultados de análise térmica entre os coacervatos de sódio e de cálcio foi desenvolvido com o objetivo de verificar possíveis diferenças entre os materiais vítreos obtidos por meio destas diferentes rotas de preparação.

Na Figura 7.3 temos as curvas TG dos coacervatos de sódio e de cálcio.

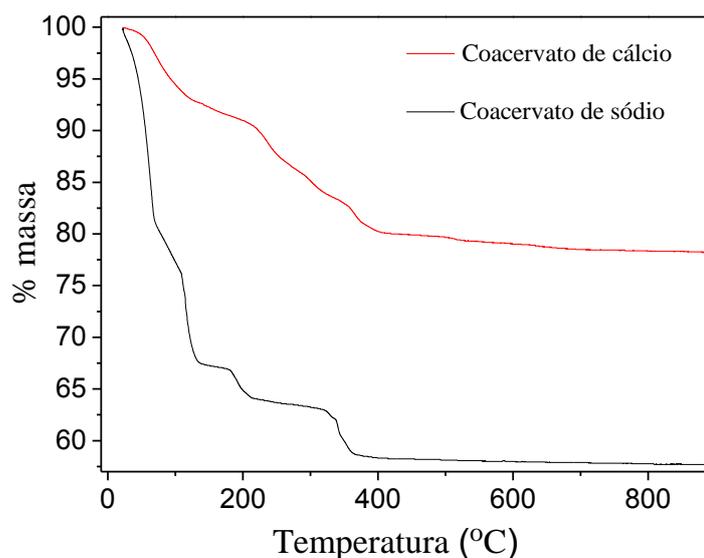


Figura 7.3: Curvas TG dos coacervatos de cálcio (PCa = 2) e de sódio.

Verifica-se que ambas as curvas TG apresentam o mesmo perfil referente às sucessivas perdas de massa ocasionadas pelo aumento controlado da temperatura. Entretanto, a perda de massa sofrida pelo coacervato de sódio é muito maior que aquela sofrida pelo coacervato de cálcio, indicando uma concentração maior de moléculas de água no primeiro, conforme se observa na Tabela 12.

Tabela 12: Percentual de perda de massa dos coacervatos de sódio e de cálcio (PCa = 2).

	Coacervato de sódio	Coacervato de cálcio
Perda de massa (%)	41,3	19,3

A Figura 7.4 mostra a comparação das curvas DTA dos coacervatos de cálcio e de sódio. A curva DTA do coacervato de sódio expressa os eventos que envolvem perda de massa pela liberação de moléculas de água e pela decomposição da rede fosfática, ocorridos durante o processo de aquecimento do material.

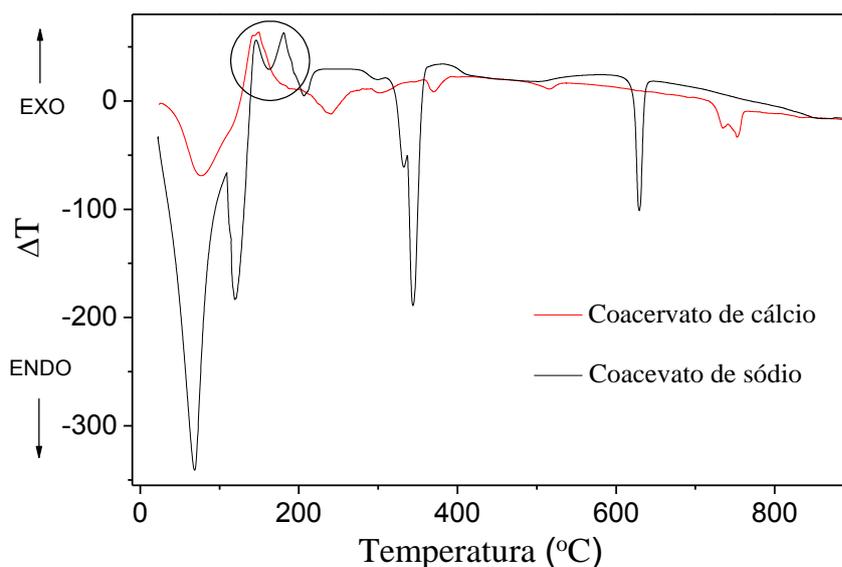


Figura 7.4: Curvas DTA para os coacervatos de cálcio e de sódio (PCa = 2).

Picos endotérmicos referentes às sucessivas perdas de massa em 67, 109, 206 e 313°C e fusão do material em 596°C são observados. Os picos exotérmicos registrados em 146 e 181°C são atribuídos aos processos de cristalização do material. Este fato nos sugere duas hipóteses: a primeira pode estar associada à formação de duas fases cristalinas que se fundem em 596°C e a segunda à possibilidade de uma primeira fase cristalina se formar em 146,0°C e em seguida converter-se em outra fase cristalina mais estável em 181°C.

A diferença notável entre as curvas DTA dos coacervatos de cálcio e de sódio, aparece justamente nos picos de cristalização, pois enquanto na DTA do coacervato de cálcio observa-se um único pico de cristalização em aproximadamente 150°C o coacervato de sódio apresenta dois picos de cristalização.

De forma em geral, os comportamentos observados tanto em termos de perda de massa, quanto aos eventos térmicos observados nas curvas DTA de ambos os materiais são análogos para os coacervatos de sódio e de cálcio.

Neste capítulo foi possível caracterizar os coacervatos de sódio obtidos pela adição direta de metanol à solução concentrada de $(\text{NaPO}_3)_n$ por métodos de análise térmica e por espectroscopia Raman.

As curvas TG obtidas para os coacervatos de sódio são muito similares as do coacervato de cálcio. Outro ponto importante foi à constatação que esta nova rota de preparação de coacervatos de sódio também dá origem a materiais vítreos, segundo as medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA). Por fim, destacamos a influência da variação do volume de metanol empregado na preparação dos coacervatos de sódio com os valores de viscosidade dos materiais obtidos, pois quanto maior o volume de metanol empregado na reação de coacervação maior será a viscosidade dos coacervatos de sódio.

No Capítulo 8, destacaremos o processo de produção de vidros a partir da rota dos coacervatos. Após a preparação dos coacervatos por meio da reação de coacervação em temperatura ambiente, os mesmos são fundidos em altas temperaturas e resfriados rapidamente, de tal forma a formarem vidros derivados dos coacervatos.

8 Estudo da produção de vidros pela rota dos coacervatos

8.1 Obtenção de vidros pela rota de coacervação

Os coacervatos apresentam características vítreas, conforme visto nos resultados das medidas de análise térmica (Capítulo 6). A possibilidade de se obter materiais vítreos por meio da reação de coacervação simples em temperatura ambiente torna muito interessante o estudo destes sistemas vítreos. Entretanto, o uso da rota dos coacervatos para a preparação de vidros é uma técnica ainda pouco explorada.

A seguir serão apresentados resultados das medidas de análise térmica para os diferentes vidros obtidos por meio da rota de coacervação.

8.2 Resultados

8.2.1 Vidros obtidos a partir do estudo da secagem do coacervato de cálcio

No Capítulo 5 vimos os resultados de medidas de análise térmica (TG/DTA) do acompanhamento do processo de secagem do coacervato de cálcio. As curvas TG indicam perdas sucessivas de moléculas de água no decorrer da secagem do material em dessecador em sílica-gel sob constante vácuo.

Quando o coacervato de cálcio é fundido e resfriado (ver item 3.5) dá origem a vidros derivados da rota de coacervação. A seguir serão apresentados resultados de Análise Térmica Diferencial (DTA) dos vidros obtidos através do processo de secagem do coacervato de cálcio.

As temperaturas características destes vidros derivados do coacervato de cálcio serão importantes no estudo do comportamento da estrutura do coacervato durante o andamento da secagem do material.

Entre estas informações destacam-se a temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x), temperatura do máximo do pico de cristalização (T_p), temperatura de fusão (T_f) e temperatura do líquido (T_m), pois juntas possuem papel importantíssimo no processo de caracterização de vidros.

Na curva DTA do vidro obtido a partir da fusão do coacervato de cálcio ilustrado na Figura 8.1, nota-se a mudança da linha base da curva por volta de 400°C, devido ao fato de haver uma mudança na capacidade calorífica do sistema, indicando o processo denominado de transição vítrea. Nesse processo ocorre uma relaxação estrutural na estrutura amorfa sólida do vidro para um estado de líquido super-resfriado, onde as cadeias polifosfáticas possuem uma maior movimentação uma em relação às outras (SOUZA et al. 2004).

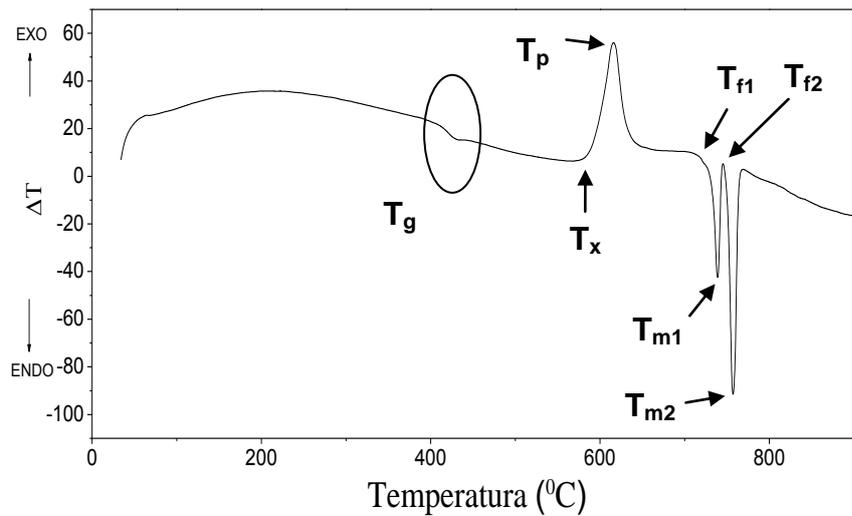


Figura 8.1: Curva DTA do vidro obtido através da fusão do coacervato de cálcio (PCa = 2).

A Tabela 13 mostra às temperaturas características do vidro obtido a partir do processo de fusão/resfriamento do coacervato de cálcio.

Tabela 13: Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), temperatura máxima de cristalização (T_p), fusão (T_f) e temperatura do líquido (T_m) para o coacervato de cálcio (PCa = 2).

Temperatura (°C)	T_g	T_x	T_p	T_{f1}	T_{f2}	T_{m1}	T_{m2}
Coacervato de cálcio	400,0	594,0	616,0	729,0	746,0	738,0	757,0

Como o sistema encontra-se fora do equilíbrio termodinâmico (líquido super-resfriado), e os átomos constituintes do sistema apresentam uma maior mobilidade, com o aumento da temperatura do sistema após a transição vítrea ocorre uma reorganização atômica, levando a um sistema de menor energia (atingindo o equilíbrio termodinâmico), processo este denominado de cristalização. Acima da temperatura de cristalização o material sólido é fundido, dando origem ao líquido.

O processo de secagem do coacervato de cálcio foi acompanhado durante 15 dias. A cada 72 horas foram efetuadas medidas de análise térmica do coacervato e do vidro resultante. As curvas TG (Capítulo 6) e DTA de todas as amostras de coacervatos são todas muito similares àquelas apresentadas nas (Figuras 6.1 e 8.1). Entretanto, a análise térmica efetuada nos vidros resultantes do resfriamento dos coacervatos após a fusão revela importantes modificações termodinâmicas nos sistemas, dependendo do grau de secagem do coacervato precursor. Através da Figura 8.2 observa-se que os valores da temperatura de transição vítrea dos vidros obtidos de coacervatos de cálcio ($PCa = 2$) com diferentes graus de secagem não mudam consideravelmente.

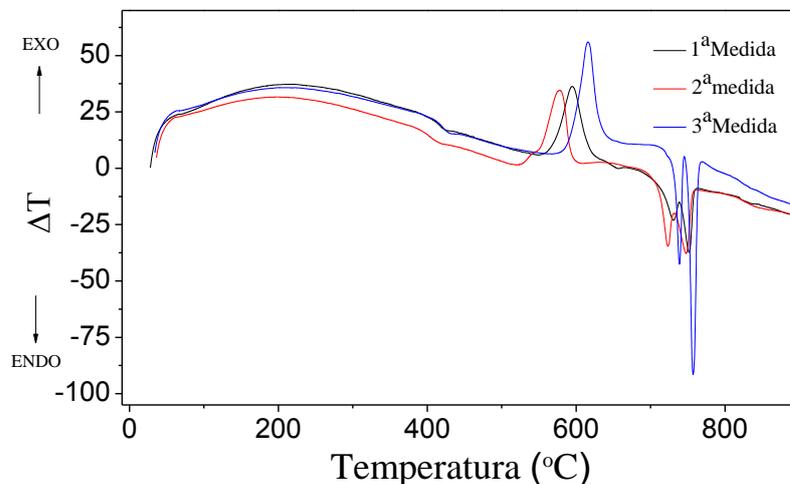


Figura 8.2: Curvas DTA dos vidros preparados a partir do coacervato de cálcio ($PCa = 2$) durante o monitoramento do processo de secagem do mesmo durante duas semanas.

Entretanto, a temperatura de cristalização dos vidros varia, mas não de uma forma regular segundo o tempo de secagem das amostras. Esse resultado preliminar pode sugerir que durante a secagem dos coacervatos a estrutura das cadeias polifosfáticas é modificada e que, mesmo após a fusão, essa estrutura mantém certas características que irão influenciar as propriedades termodinâmicas dos vidros resultantes. Entretanto, essa variação nas

temperaturas de cristalização pode estar associada a outros fatores, como a não homogeneidade das amostras escolhidas para as análises.

Devido a problemas técnicos que envolvem o bom funcionamento do calorímetro DSC, não foi possível realizar tais medidas a tempo de incluí-las nesta dissertação. Dessa forma, torna-se necessária a execução de testes mais rigorosos, utilizando métodos tradicionais de produção de vidros, em fornos e cadinhos de platina. Estes experimentos estão previstos no projeto de Doutorado a ser executado em seguida à defesa desta dissertação.

8.2.2 Análise térmica dos vidros preparados a partir dos coacervatos de cálcio e sódio.

Os resultados das medidas de análise térmica apresentados abaixo comparam e indicam diferentes valores das temperaturas características dos vidros produzidos a partir dos coacervatos de cálcio e de sódio.

Além da espectroscopia Raman, como visto no Capítulo 7, os resultados das Análises térmicas dos respectivos materiais indicam que o vidro obtido através da fusão do coacervato de cálcio apresenta uma maior estabilidade térmica quando comparado com o vidro de coacervato de sódio preparado pela adição de metanol. A Figura 8.3 apresenta as curvas (DTA) de ambos os materiais e revela diferenças nas temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de fusão (T_f) Tabela 14.

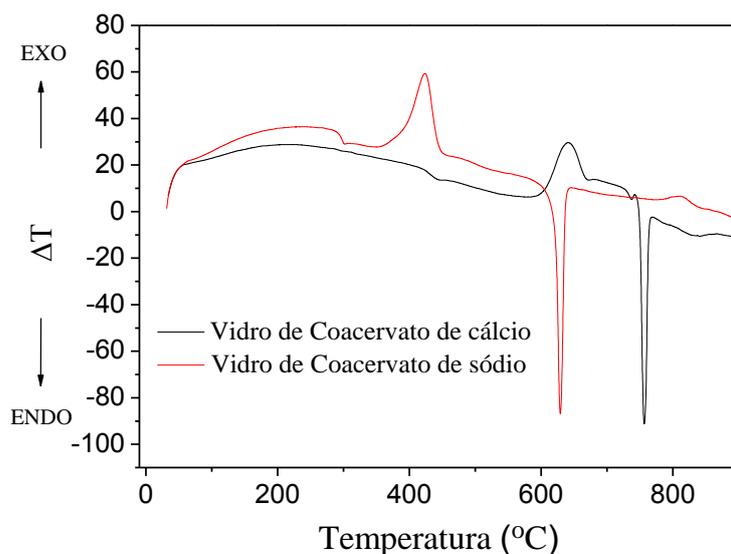


Figura 8.3: Curvas DTA dos vidros obtidos a partir dos coacervatos de cálcio ($PCa = 2$) e de sódio.

Tabela 14: Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), temperatura máxima de cristalização (T_p), fusão (T_f) e temperatura do líquido (T_m) dos vidros obtidos a partir dos coacervatos de cálcio e de sódio.

Material precursor	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	T_m (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
Coacervato de cálcio	418	592	641	740	757	174
Coacervato de sódio	287	363	424	596	629	76

A estabilidade térmica dos materiais vítreos pode ser expressa qualitativamente através das diferenças entre as temperaturas de cristalização (T_x) e de transição vítrea (T_g), ($\Delta T = T_x - T_g$). Quanto maior ΔT , maior será a estabilidade térmica do material vítreo em relação ao processo de cristalização. Na tabela acima, verifica-se que o valor de ΔT do vidro de coacervato de cálcio é superior ao do vidro de coacervato de sódio. Diante deste resultado podemos dizer que os íons Ca^{2+} , atuam na rede vítrea de forma a favorecer a estrutura amorfa.

Por outro lado, verifica-se que o valor da temperatura de transição vítrea para o vidro de coacervato de sódio é igual a 287°C e no vidro de coacervato de cálcio se encontra em 418°C. A partir dos resultados, podemos afirmar que com a presença dos íons Ca^{2+} a estrutura vítrea torna-se mais rígida, e o líquido mais viscoso no coacervato de cálcio do que no coacervato de sódio.

8.2.3 Vidros obtidos a partir do coacervato de sódio

Um estudo da dependência das propriedades térmicas dos coacervatos em função do volume de metanol adicionado à solução de polifosfato de sódio foi desenvolvido. O objetivo foi verificar qual é a influência do aumento do volume de metanol na estabilidade térmica dos coacervatos de sódio.

A Figura 8.4 mostra as curvas DTA dos vidros obtidos a partir da fusão dos coacervatos de sódio preparados com diferentes volumes de metanol. As temperaturas características dos vidros estão expressas na Tabela 15.

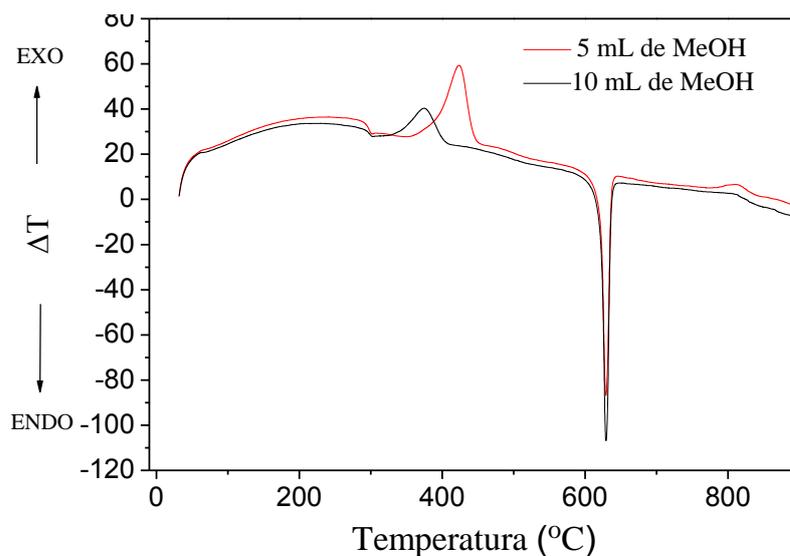


Figura 8.4: Curvas DTA dos vidros obtidos a partir do coacervato de sódio pela adição de diferentes volumes de álcool metílico.

Tabela 15: Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), temperatura máxima de cristalização (T_p), fusão (T_f) e temperatura do líquido (T_m) para os vidros de coacervato de sódio preparados com Metanol (CH_3OH).

Metanol (mL)	T_g	T_x	T_p	T_f	T_m	$\Delta T = T_x - T_g$
10	288	337	375	597	629	49
5	287	363	424	596	629	76

Observa-se que apesar de possuírem temperaturas de transição vítrea e de fusão semelhantes, os vidros apresentam temperaturas de cristalização bem diferentes.

O valor de ($\Delta T = T_x - T_g$) é maior para o vidro obtido a partir do coacervato produzido com menor volume de metanol, indicando que as propriedades termodinâmicas dos vidros obtidos a partir de coacervatos de sódio podem ser controladas pelo volume de metanol adicionado à solução de polifosfato de sódio.

Como visto, os vidros de coacervato de sódio apresentam temperaturas características inferiores aos vidros de coacervato de cálcio. Isto lhes garante uma menor estabilidade térmica, como já discutido. O fato de apresentar valores de temperaturas inferiores garante aos

coacervatos de sódio características interessantes, pelo fato de permitir a incorporação, por exemplo, de polímeros que apresentam temperaturas de fusão inferiores a 300°C.

9 Conclusões

Nesta dissertação destacamos duas diferentes rotas de preparação de coacervatos de polifosfatos. A primeira rota destaca a interação de diferentes íons metálicos (Ca^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) nas suas respectivas formas de cloretos com a solução de polifosfato de sódio. Os resultados apresentados neste trabalho se referem aos coacervatos dos íons Ca^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , mas destaca-se a possibilidade de obtenção de coacervatos de magnésio e manganês (II) pela adição direta à solução concentrada de polifosfato de sódio.

A segunda rota de preparação de coacervatos emprega a adição direta de solventes orgânicos (etanol ou metanol) à solução concentrada de polifosfato de sódio. A adição de solventes orgânicos causa a redução da constante dielétrica da solução de polifosfato de sódio possibilitando a formação dos coacervatos de sódio. Os materiais obtidos neste trabalho por meio desta rota foram preparados pela adição direta de diferentes volumes de metanol à solução de polifosfato de sódio. Em todas as composições foi possível verificar a formação de duas fases distintas; uma rica em partículas coloidais (coacervato de sódio); e outra pobre em partículas coloidais (sobrenadante).

O presente trabalho revelou detalhes sobre os processos químicos envolvendo o fenômeno de coacervação, corroborando hipóteses anteriores, quando os resultados das análises EXAFS e Raman para os coacervatos de cobalto (II) e Níquel (II) detalharam os sítios de coordenação dos metais na rede polifosfática. Os resultados revelam a presença de seis átomos de oxigênio provenientes de moléculas de água e das cadeias polifosfáticas na primeira esfera de coordenação do átomo central, e dois átomos de fósforo na segunda esfera de coordenação dos metais de transição, com desordem estrutural dependente da concentração de íons metálicos revelando diferentes fases do processo de coacervação.

Por outro lado, os resultados obtidos através das medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) comprovam que os coacervatos de cálcio e de sódio apresentam características vítreas. Mas, uma vez fundidos e resfriados dão origem a vidros que apresentam características térmicas interessantes, como por exemplo, baixas temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_f). Deve-se destacar que as curvas DTA dos vidros preparados a partir dos coacervatos de cálcio e de sódio indicam que mesmo depois de fundidos e resfriados estes materiais apresentam curvas DTA semelhantes aos coacervatos precursores.

Além disso, verificamos que as medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) empregadas no estudo do acompanhamento da secagem do coacervato de cálcio em dessecador com sílica-gel indicaram importantes mudanças estruturais ao longo do processo de secagem e armazenamento do material vítreo.

A comparação das curvas DTA dos vidros obtidos a partir dos coacervatos de cálcio e de sódio indicaram que os vidros derivados dos coacervatos de sódio apresentam temperaturas características inferiores ao coacervato de cálcio. Isto garante aos coacervatos de sódio uma menor estabilidade térmica, porém seus valores de temperaturas inferiores revelam características interessantes, pelo fato de permitir a incorporação, por exemplo, de polímeros que apresentam temperaturas de fusão inferiores a 300°C. Este fato os torna alvo de futuras investigações estruturais quanto às suas características peculiares, bem como às suas propriedades físicas, além de futuros experimentos relacionadas às novas composições vítreas tendo como base a utilização da matriz polifosfática como precursora.

O estudo da cinética de liberação da vitamina C em solução incorporada ao coacervato de cálcio destaca a importância e a versatilidade desses sistemas a base de fosfatos. Deve-se observar aqui que além da vitamina C outras substâncias podem ser incorporadas a matriz polifosfática. Recentemente, temos resultados ainda não concluídos, mas satisfatórios, no processo de incorporação do maleato de enalapril, um princípio ativo empregado em medicamentos utilizados no controle da pressão arterial. Além disso, demonstra-se aqui que a coacervação é um importante processo para produção de materiais vítreos à temperatura ambiente, bem como no processo de incorporação de substâncias orgânicas nos vidros sem que haja degradação térmica, por exemplo. A boa biocompatibilidade apresentada pela $(\text{NaPO}_3)_n$ nos permite futuramente a utilização destes materiais como possíveis matrizes hospedeiras de fármacos e outras substâncias no processo de liberação gradativa destes, como por exemplo, no organismo humano.

10 Referências

ABD EL - ATI, M.I.; HIGAZY, A.A.; Electrical conductivity and optical properties of gamma-irradiated niobium phosphate glasses; Journal of Materials Science; Vol. 36, p. 6175 – 6180, **2000**.

AKERMAN, M.; Natureza, Estrutura e Propriedades dos Vidros; Cetev – Centro Técnico de Elaboração do Vidro; pg 1 – 37, **2000**.

ALMEIDA, F.J.M; Dissertação de Mestrado; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), **2006**.

ALVES, O.L.; GIMNENEZ, I.; MAZALI, I.O.; Vidros; Cadernos temáticos de Química Nova na Escola; Edição especial; pg. 13 -24, **2001**.

ANDO, R.A.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), **2005**.

ATKINS, P.; DE PAULA, J; Físico-química; 8° Ed. editora LTC, **2006**.

BROW, R.K.; Review: the structure of simple phosphate glasses; Journal of Non-Crystalline Solids, p. 1- 28, 2000.

BUENO, L.A.; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), **1999**.

CASAS, J.M.; GARCÍA, M.P.; SANZ, M.; CACHO, F.; PÉREZ, J.; ³¹P spectroscopic studies of the influence of the environment in the degradation process of the Graham's salt; Ceramics International. Vol. 36, p. 39-46, **2009**.

CEZAR, J.C.; VINCENTIN, F.C.; TOLENTINO, H.C. N; Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios-X no Estudo de Materiais Magnéticos; Revista Brasileira de Ensino de Física; Vol.22, p 363-377, **2000**.

DE JAGER, H.; PRINSLOO, L.C.; The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy; *Thermochimica Acta*. Vol. 376, p. 187 – 196, **2001**.

DE JONG, H. G. B.; KRUYT, H. R. Coazervation (separation of colloidal systems into two liquid phases). *Kolloid Z.*, v. 50, p. 39-48, **1929**.

DIAS FILHO, F. A.; Tese de Doutorado; Universidade Estadual Paulista (UNESP), **2003**.

DIAS FILHO, F. A.; Tese de Doutorado; Universidade Estadual Paulista (UNESP), **2003**.

DIAS FILHO, F.A.; CARLOS, L.D.; MESSADEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; Spectroscopic Study and Local Coordination of Polyphosphate Colloidal Systems; *Langmuir*; Vol. 21, p. 1776-1783, **2005**.

ESPOSITO, E.; CERVELLATI, F.; MENEGATTI, E.; NASTRUZZI, C.; CORTESI, R.; Spray dried Eudragit microparticles as encapsulation devices for vitamin C; *International Journal of Pharmaceutics*; Vol. 242, p. 329–334, **2002**.

FLOWER, G.L.; REDDY, M.S.; BASKARAN, G.S.; VEERAI AH, N.; The structural influence of chromium ions in lead gallium phosphate glasses by means of spectroscopic studies; *Optical Materials*; Vol. 30, p. 357 – 363, **2007**.

GOMEZ, F. ; VAST, P. ; BARBIEUX, F. ; *Phosphorus Res. Bull*; Vol. 5, **1995**.

GOMEZ, F.; VAST, P.; LLEWELLYN, PH.; ROUQUEROL, F.; Characterization of polyphosphate glasses preparation using CRTA; *Journal of Thermal Analysis*; Vol. 49, p. 1171 – 1178, **1997**.

GUPTA, P. K.; Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids; *J. of Non – Crystalline Solids*; Vol. 195, pg 158-164, **1995**.

IONASHIRO, M.; Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial; GIZ editorial, Araraquara – SP, **2004**.

KARABULUT, M.; METWALLI, E.; DAY, D.E; BROW R.K; Mössbauer and IR investigations of iron ultraphosphates glasses; Journal of Non-Crystalline Solids; Vol. 328, p. 199–206, **2003**.

KINCAID, B.M.; EISENBERGER, P.; EXAFS: New Horizons in Structure Determinations; Science; Vol. 200, p.1441-1447, **1978**.

KLEIN, I.S.; Dissertação de Mestrado em Química; Universidade Estadual Paulista (UNESP). **2009**.

KONINGSBERGER, D.C.; PRINS, R.; X-RAY Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES; Chemical Analysis; Vol. 92; **1988**.

LEE, J.; KIM, J.; HAN, S.; CHANG, I.; KANG, H.; LEE, O.; OH, S.; SUH, K.; The stabilization of L-ascorbic acid in aqueous solution and water-in-oil-in-water double emulsion by controlling pH and electrolyte concentration; J.Cosmet Sci.; Vol. 55, p. 1-12, **2004**.

LOURENÇO, V.A; Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas; Universidade de São Paulo (USP), **2006**.

MAZALI, I.O.; Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos teóricos e aplicações; Monografia - Instituto de Química (UNICAMP), **1998**.

MIYAZAWA, K.; YAJIMA, I.; KANEDA, I.; YANAKI, T. Preparation of a new soft capsule for cosmetics. J. Cosmetics Sci., Vol. 54, n. 1, p. 239-252, **2000**.

MONTANARI, B.; VAST,P.; MARTINES, M.A.U.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y. Influence of the pH in the stability of the silver coacervate by vitreous precursors. Eclet. Quim. Vol. 27, p. 305-315, **2002**.

NEVVILLE, M.; Fundamentals of XAFS; Consortium for Advanced Radiation Sources; University of Chicago, Chicago, **2004**.

OLIVEIRA, C.I.R.; DE OLIVEIRA, L.F.C.; DIAS FILHO, F.A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J.L.; Spectroscopic investigation of a new hybrid glass formed by the interaction between croconate ion and calcium polyphosphate; *Spectrochimica Acta*; Vol. 61, p. 2023–2028, **2005**.

OSORIO, V.K.L.; OLIVEIRA, W.; Polifosfatos em detergentes em pó comerciais; *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 5, 700-708, **2001**.

PANICKER, C. Y.; VARGHESE, H. T.; PHILIP, D.; FT-IR, FT-Raman and SERS spectra of Vitamin C; *Spectrochimica Acta*; Part A, Vol.65, p. 802 – 804, **2006**.

POIRIER, G.; NALIN, M.; CESCATO, L.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material; *The Journal of chemical physics*; Vol.125, p. 161-101, **2006**.

REHR, J.J; ALBERS, R.C.; Modern Theory of XAFS; *Mod. Phys*; Vol. 72, **2000**.

RODRIGUES, G. V.; Marchetto, O.; Apostila de Análise térmica; Universidade Federal de Santa Catarina, **2002**.

ROSA, J.S.; GODOY, R.L.O.; NETO, J.O.; CAMPOS, R.S.; MATTA, V.M.; FREIRE, C.A.; SILVA, A.S.; SOUZA, R.S.; Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica; *Ciênc. Tecnol. Aliment.*; Campinas, Vol. 27, p. 837-846, **2007**.

SÁDLÍKOVÁ,I; BUNKA,F.; BUDINSKY,P.; BARBORA, V.; PAVLÍNEK, V.; HOZA, I.; The effect of selected phosphate emulsifying salts on viscoelastic properties of processed cheese; *Food Science and Technology*, Vol. 43, p. 1220 - 1225, **2010**.

SALA, O.;Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho; 2ºed.; editora UNESP, **2008**.

SALES, B.C.; Lead-iron Phosphates Glass: A stable storage medium for high-level nuclear waste; Science. Vol. 226, p. 45-48, **1984**.

SANTAGNELI, S.H.; Tese de Doutorado; Universidade Estadual Paulista (UNESP), **2006**.

SCHMIDT, P. C.; HERZOG, R.; Calcium phosphates in pharmaceutical tableting; Pharmacy World & Science; Vol. 15, N° 3, **1993**.

SILVA, M.A.P.; FRANCO, D.F. BRANDÃO, A.R.; BARUD, H.; DIAS FILHO, F. A.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y.; DE OLIVEIRA, L. F.C.; Spectroscopic studies on glassy Ni (II) and Co (II) polyphosphate coacervates; Materials Chemistry and Physics; 547 - 551, **2010**.

SILVA, M.A.P.; Tese de Doutorado; Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), **2000**.

SILVA, M.A.P; Franco, D.F; Oliveira, L.F.C; New Insight on the Structural Trends of Polyphosphate Coacervation Processes; J. Phys. Chem.; A 112, 5385, **2008**.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. JAMES; NIEMAN, T. A.; Princípios de Análise Instrumental; 5° edição; Editora oficial da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), **2002**.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. JAMES; WEST; CROUCH; Fundamentos de Química Analítica; 8° edição; Editora Thomson, **2002**.

SOUZA, P.P.; SILVA, G.G.; AMARAL, L.O.F.; Transição Vítreia; Química Nova na Escola; Vol. 20, p. 21 – 25, **2004**.

SVIRSKIS, D.; TRAVAS-SEJDIC, J.; RODGERS, A.; GARG, S.; Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers; Journal of Controlled Release; Vol. 146, p. 6–15, **2010**.

UMEGAKI, T.; NAKAYAMA, Y.; KANAZAWA, T. Thermal change of magnesium high polyphosphate coacervates. Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 49, n. 8, p. 105-2107, **1976**.

ÜNAL, S. B.; ERDOĞDU, F.; EKİZ, H. I.; Effect of temperature on phosphates diffusion in meats; *Journal of Food Engineering*; Vol. 76, p. 119 – 127, **2006**.

VLAIC. G.; OLIVI, L.; EXAFS Spectroscopy: a Brief Introduction; **Chemical Acta**; Vol.4, p.427-433, **2004**.

WILLOT, G.; GOMEZ, F.; VAST, P.; ANDRIES, V.; MARTINES, M.; MESSADDEQ, Y.; POULAIN, M.; Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coacervates precursors. Characterization of the obtained glasses, and their applications; *C. R. Chimie* Vol. 5, n.12, p. 899–906, **2002**.

ZACHARIASEN. W.H.; The Atomic Arrangement in Glass; *J. Am. Chem. Soc.*, vol.54 (10), p. 3841–3851, **1932**.

Apêndice I - Espectroscopia de Absorção de Raios-X (EXAFS)

O objetivo deste Apêndice não é a apresentação de toda teoria da absorção de raios X, mas fornecer ao leitor as chaves necessárias para a compreensão dos princípios fundamentais da técnica EXAFS.

A1. Espectroscopia de absorção de raios - X

A descoberta dos Raios-X por Röntgen em novembro de 1895 proporcionou o advento de experiências envolvendo tal radiação na época. Para se ter uma idéia em 1896 foram mais de mil artigos publicados.

Em 1920 Fricke e Hertz foram os primeiros a observar as oscilações EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) no espectro de absorção de Raios-X. Em 1970 foi proposta a primeira formulação matemática e um método de análise das oscilações por transformada de Fourier. O desenvolvimento desta técnica ganhou importância notável nos últimos vinte anos, graças ao surgimento da luz síncrotron.

A radiação síncrotron leva este nome pelo fato de ter sido observada inicialmente em um síncrotron do Laboratório Industrial da General Electric Company nos Estados Unidos em 1974 (MAZALI, 1998).

A origem da radiação síncrotron se deve a mudança de trajetória (desvios) de partículas carregadas, como elétrons ou pósitrons, que se movem relativisticamente com velocidades praticamente iguais a da luz.

Uma das características deste tipo de radiação é que elas são altamente colimadas, onde os elétrons gerados por um acelerador linear (LINAC), ou num microton, sendo a energia inicial dependente da fonte de luz utilizada. A injeção dos elétrons se dá num acelerador circular intermediário “booster”, onde inicialmente ganham energia adicional, para posteriormente passarem para o anel de armazenamento (BUENO, 1999).

Os elétrons no anel se movem a uma velocidade relativística ($v_e \approx c$). A seguir serão destacadas algumas características especiais da radiação síncrotron:

- O espectro de emissão é contínuo;
- A radiação síncrotron apresenta alta intensidade quando comparada com outras fontes, como: ultravioleta e raios-X.
- A radiação não possui divergência vertical;
- Rapidez nos tempos de aquisição das medidas;
- O feixe incidente é monocromático e podendo ser ajustado mediante o uso de monocromadores com redes de difração.

Uma vez no anel, os elétrons são desviados por ímãs defletores implicando no desvio da trajetória do elétron (tangente à circunferência do anel) para as respectivas estações experimentais de interesse (CEZAR et al. 2000). Estas estações apresentam monocromadores que são utilizados para selecionar o comprimento de onda desejado para a realização das medidas experimentais, Figura 1.

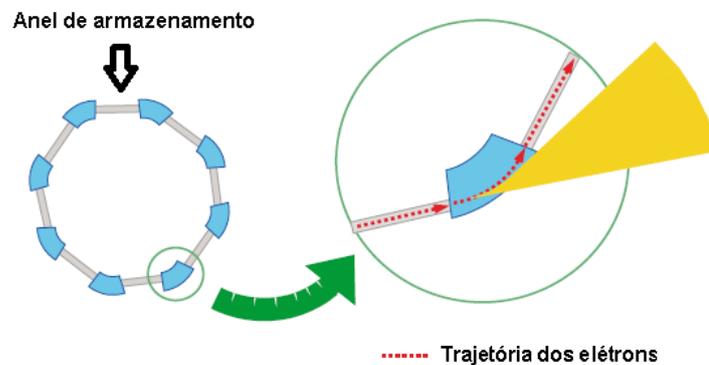


Figura 1: A luz emitida pela deflexão do feixe nos dipolos é emitida na direção tangencial à trajetória circular descrita pelas partículas, formando uma figura que se assemelha a um “leque”. Dessa luz emitida, uma parte é retirada para ser aproveitada como instrumento em uma série de experimentos dentro de um laboratório síncrotron (CEZAR et al. 2000).

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron localizado em Campinas – SP, Brasil, apresenta um anel de armazenamento com 93 metros de circunferência e 27 metros diâmetro. A energia final dos elétrons no anel é de 1,37 GeV. A Figura 2 ilustra a linha XAFS-2.

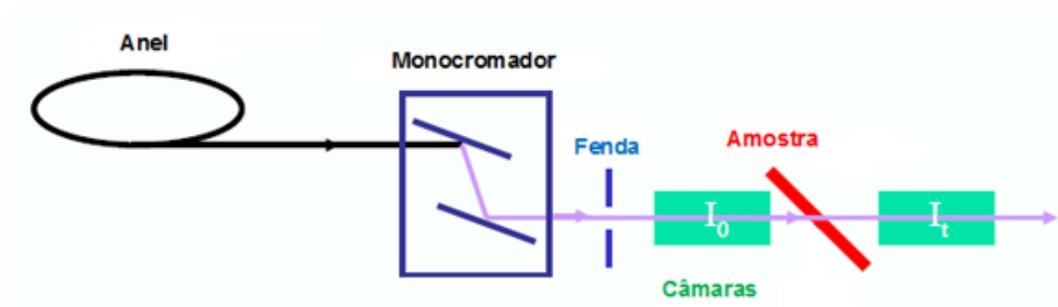


Figura 2: Esquema ilustrativo da linha XAFS- 2 para medidas (EXAFS).

As medidas de absorção de raios X desta dissertação foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LMLS), no ano de 2008. O LMLS foi criado em 1986 e está sediado na cidade de Campinas, Estado de São Paulo.

Desde 1997 o laboratório está disponível à comunidade científica. Atualmente o LMLS conta com 14 linhas de luz para estudo, a estação de absorção de raios-X (EXAFS) permite as medidas de XANES e EXAFS, sendo as linhas XAFS-1 e XAFS-2 com energias em aproximadamente (4 – 24 keV) e (4 – 17 keV) respectivamente.

A.2 A técnica EXAFS

A oscilação EXAFS é a estrutura fina no coeficiente de absorção que se inicia após uma borda de absorção se estendendo a 1000 eV.

A técnica EXAFS vem apresentando grande aplicabilidade nos últimos anos pelo fato de ser empregada em várias classes de materiais cujas estruturas são complicadas de se determinar por técnicas comumente usadas, como por exemplo, a difração de Raios X.

Como principal característica, a técnica EXAFS permite à obtenção de informações a ordem de curtas distâncias, sendo assim materiais não-cristalinos e cristalinos podem ser tratados sob as mesmas condições.

Outra característica interessante está no fato do arranjo atômico local ser determinado ao redor de cada tipo de átomo separadamente, garantindo a técnica EXAFS uma boa seletividade atômica.

Em termos de medidas experimentais os espectros EXAFS são obtidos de maneira fácil e rápida, onde a amostra pode apresentar qualquer estado da matéria: líquido, sólido ou gasoso.

Atualmente, a espectroscopia de absorção de raios-X tem sido vastamente utilizada em diversas áreas químicas, principalmente na química do estado sólido, na ciência dos materiais, catálise, na química bio-inorgânica, além de outras que atuam em sistemas desordenados, principalmente em vidros e líquidos.

Remetemos o leitor, por exemplo, as referências (KINCAID et al. 1978), (SILVA, 2000) e (VLAIC et al. 2004) para informações maiores informações sobre esta técnica.

A.2.1 Princípios

A obtenção dos espectros de absorção de raios X consiste na incidência de radiação sobre a amostra, conforme ilustrado na Figura 3. A fração absorvida pela amostra é detectada como uma função da energia dos raios - X e depende do coeficiente de absorção $\mu(E)$ e da espessura x da amostra de acordo com a equação eq. (1):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde I_0 e I correspondem respectivamente à intensidade do feixe incidente e transmitido.

A Figura 3 ilustra a passagem do feixe de Raios-X incidentes (I_0) pelo caminho óptico de espessura (x), sendo (I) o feixe transmitido após o processo de absorção de radiação (NEWVILLE, 2004) e (SILVA, 2000).

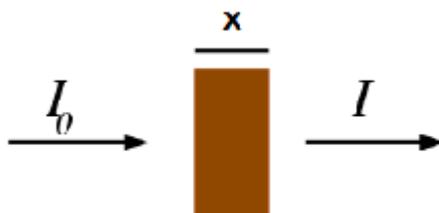


Figura 3: As denominações I_0 e I correspondem respectivamente à intensidade do feixe incidente e transmitido e x à espessura da amostra (NEWVILLE, 2004).

A Figura 4 mostra o espectro de absorção de Raios-X da borda-K do níquel. Verifica-se a presença de três regiões características: (a) pré-borda de absorção; (b) XANES; (c) EXAFS.

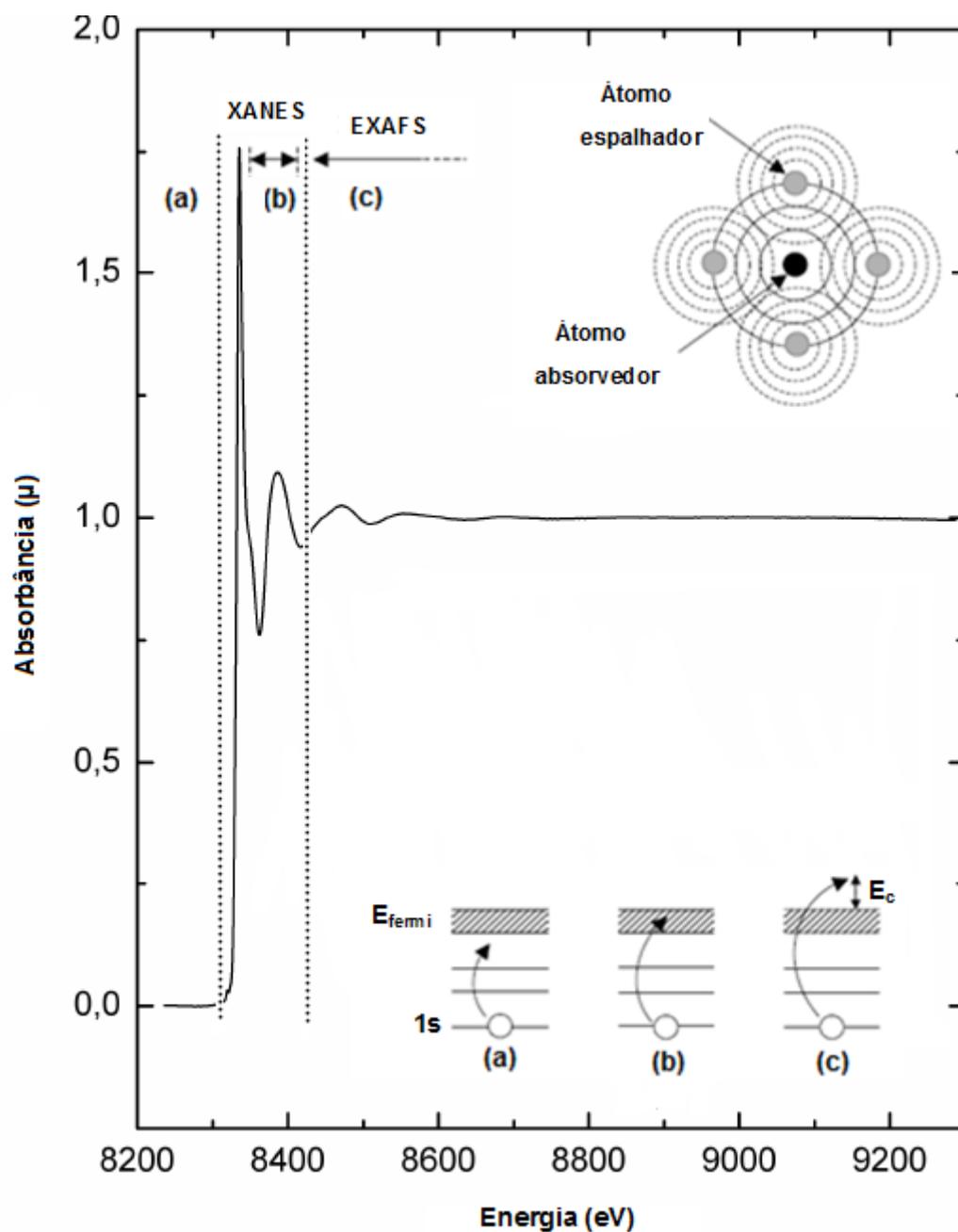


Figura 4: Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios-X, exemplo de um espectro da borda- K do níquel para um coacervato de polifosfato.

A seguir descreveremos as principais características das regiões: (a), (b) e (c) da figura 4 apresentada acima.

A.2.2 A região XANES

Para $E < E_0$, o elétron sofre uma transição de seu estado fundamental para um Estado eletrônico excitado abaixo do nível de Fermi, Figura 4(a). A obtenção de informações a partir

desta região fornece informações sobre a estrutura eletrônica do átomo em estudo. No intervalo que compreende $E_0 < E < E_0 + 20 - 50$ eV, o elétron é ejetado para o contínuo, sendo sua energia cinética ainda suficientemente baixa, Figura 4(b).

A.2.3 A região EXAFS

Para o intervalo de energia $E_0 + 50 \text{ eV} < E < E_0 + 1000 \text{ eV}$, a energia cinética do fotoelétron é alta o suficiente para que ele seja considerado como livre Figura 4(c). A onda eletromagnética associada ao fotoelétron é espalhada por estes átomos e interfere com a onda emergente, o que dá origem às oscilações EXAFS, Figura 4. O estudo destas oscilações fornece informações estruturais como: a vizinhança do átomo estudado, distância entre o átomo absorvedor e seus vizinhos, a natureza e o número de vizinhos, além do grau de desordem nas camadas de átomos que cercam o átomo absorvedor.

A.2.4 A equação EXAFS

A seguir serão feitas algumas considerações sobre a equação EXAFS (SILVA, 2000).

A equação EXAFS, no formalismo de onda plana com a aproximação de espalhamento simples pode ser escrito como a soma de uma série de senóides amortecidos eq. (2):

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2\sigma_i^2}{\lambda(k)}} \Phi_i(\pi_i, k) \sin[2kR_i + \phi_i(k) + 2\delta_c(k)] \quad \text{Eq. (2)}$$

com

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (h\nu - E_0)}$$

Onde:

- m_e é a massa do elétron;

- $h\nu$ energia do fóton incidente;
- E_0 a energia de ionização do elemento absorvedor;
- S_0^2 é um termo de redução de amplitude devido a efeitos multi - eletrônicos;
- N_i é o número de vizinhos do tipo i situados à distância R_i do átomo absorvedor, $|\Phi_i(\pi, k)|$ é a amplitude de espalhamento da onda por um átomo do tipo i .
- σ_i é o fator de Debye-Waller.

O termo $\exp(-2\sigma_i^2 k^2)$ se refere a um termo de amortecimento em virtude de duas causas: vibrações térmicas e desordem estatística do material.

O fator de Debye-Waller para um sólido é escrito da seguinte forma:

$$\sigma^2 = \sigma_{stat}^2 + \sigma_{vib}^2.$$

O fator de Debye-Waller σ fornece informações sobre a distribuição de distâncias em torno do átomo considerado, sendo associado ao grau de desordem estrutural do sistema em estudo. Dessa forma, se um átomo espalhador está a uma distância radial R do absorvedor, a probabilidade de encontrá-lo em torno desta posição é dada pelo valor de σ . Logo, quanto maior for o valor deste fator, mais larga será a distribuição $\lambda(k)$ é o percurso livre médio do elétron.

O termo $\exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right)$ pode ser interpretado a um termo de amortecimento do sinal devido a perdas por espalhamento inelástico durante a trajetória (**átomo absorvedor - átomo espalhador - átomo absorvedor**) (SILVA, 2000).

A parte que envolve o tratamento de dados após as medidas EXAFS requer atenção especial, pois envolve uma série de simulações numéricas. Nesta dissertação não daremos enfoque a tais procedimentos teóricos, mas destacaremos de forma muito resumida alguns pontos que consideramos importantes para o tratamento dos dados EXAFS.

Para determinar as distâncias interatômicas R , a natureza e o número de vizinhos N e o fator de Debye-Waller σ de cada esfera de coordenação é preciso simular numericamente a função $\chi(k)$ experimental com sua expressão teórica representada pela equação 2 apresentada acima. Para que isso seja possível é necessário ter conhecimento de alguns termos como: o

percurso livre médio $\lambda(k)$ para cada esfera de coordenação, as funções de amplitude de espalhamento $\varphi_i(\pi, k)$ e de defasagem $\phi_i(k)$ de cada átomo i , e a função de defasagem do átomo central $\delta_c(k)$. Estes termos podem ser obtidos a partir de espectros de compostos de referência, que deve possuir estrutura muito semelhante ao composto desconhecido a ser analisado. Um outro método empregado nos trabalhos incluídos nessa dissertação, utiliza programa FEFF que permite calcular as funções de amplitude, de defasagem e de percurso livre médio para uma dada estrutura (REHR et al. 2000). A partir do cálculo das oscilações, através de dois programas executáveis: ATOMS, que escreve uma lista de coordenadas de posição, fornecidas as informações cristalográficas; e o programa FEFF utilizando as posições atômicas geradas e de posse das informações sobre o sistema é possível calcular as oscilações.

Como dito no início, o objetivo deste apêndice foi apresentar algumas características da técnica de absorção de Raios-X na região EXAFS. Para uma exposição do assunto de forma mais detalhada recomenda-se aos leitores a pesquisa das referências (MAZALI, 1998), (BUENO, 1999), (CEZAR et al. 2000), (KINCAID et al. 1978), (SILVA, 2000), (VLAIC et al. 2004), (NEWVILLE, 2004), (REHR et al. 2000) e (KONINGSBERGER et al. 1988).

Apêndice II - Introdução aos Métodos Térmicos

B.1 Introdução aos Métodos Térmicos

A definição usualmente aceita para método de análise térmica foi proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, conseqüentemente adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) (RODRIGUES et al. 2002).

Sendo assim, a Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

A tabela 16 mostra a classificação dos principais métodos de análise térmica de acordo com as propriedades a serem medidas.

Tabela 16: Classificação das principais técnicas de análise térmica segundo o parâmetro medido.

<i>Parâmetro Medido</i>	<i>Técnicas</i>
Massa	Termogravimetria (TG)
Varição de massa (dm/dt)	Termogravimetria Diferencial (DTG)
Temperatura ($T_o - T_f$)	Análise Termo-diferencial (DTA)
Entalpia (dH/dt)	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
Deformação (volume ou comprimento)	Análise Termo-mecânica (dilatometria)
Condutividade Térmica	Deteção de gases envolvidos (EGD)

Esses métodos encontram ampla aplicação em diversos setores, principalmente no controle de qualidade de produtos industriais, como: polímeros, produtos farmacêuticos, argilas e minerais, metais, ligas e materiais vítreos (SKOOG et al. 2002).

Restringimos nossa discussão a três métodos que fornecem principalmente informações químicas e físicas sobre as amostras em estudo. Esses métodos incluem: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Térmica Exploratória Diferencial (DSC).

A seguir destacaremos às principais características sobre a Termogravimetria (TG).

B.1.1 Métodos Termogravimétricos (TG)

A termogravimetria (TG) é a técnica utilizada para medir as variações de massa da amostra durante o aquecimento da mesma com temperatura controlada, em uma atmosfera específica. Os principais parâmetros a serem medidos nesta técnica incluem os processos: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução, adsorção e dessorção de gás (SKOOG et al. 2002).

Os instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de: (1) balança analítica sensível, (2) um forno, (3) um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte ou, em certos casos, reativa, e (4) um microcomputador para controle do instrumento para aquisição e apresentação de dados. A Figura 1 ilustra o esquema detalhado deste instrumento (RODRIGUES et al. 2002).

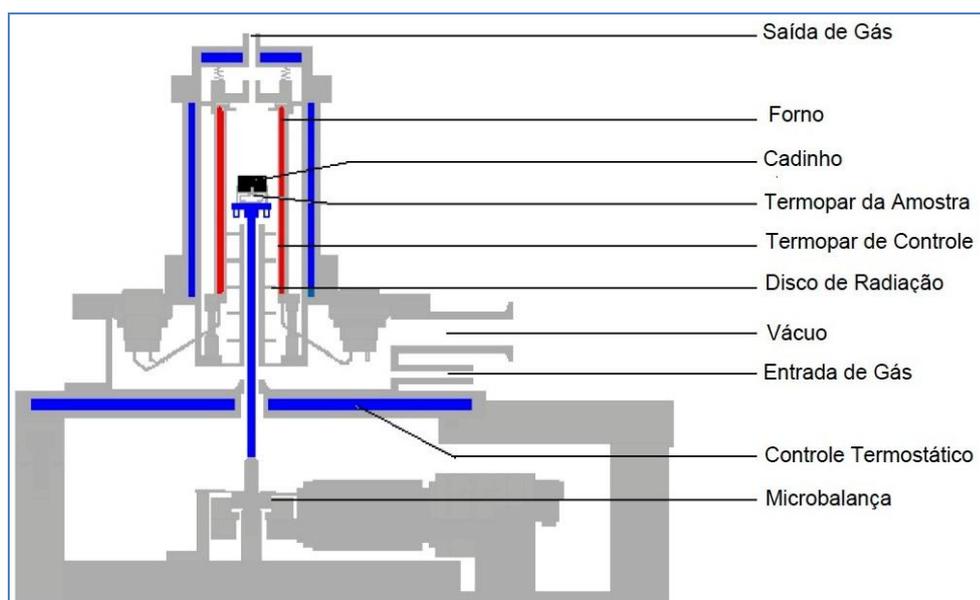


Figura 1 - Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria (RODRIGUES et al. 2002).

Entre às várias aplicações dos métodos termogravimétricos, destaca-se o estudo de materiais vítreos obtidos a partir de uma matriz polimérica, como por exemplo, o polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$. A Figura 2 mostra a curva TG do produto de uma reação de coacervação envolvendo a mistura de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ e Cloreto de Cálcio (CaCl_2) . O termograma indica de forma quantitativa que com o aumento da temperatura ocorrem perdas sucessivas de massa atribuídas a decomposição da matriz polifosfática.

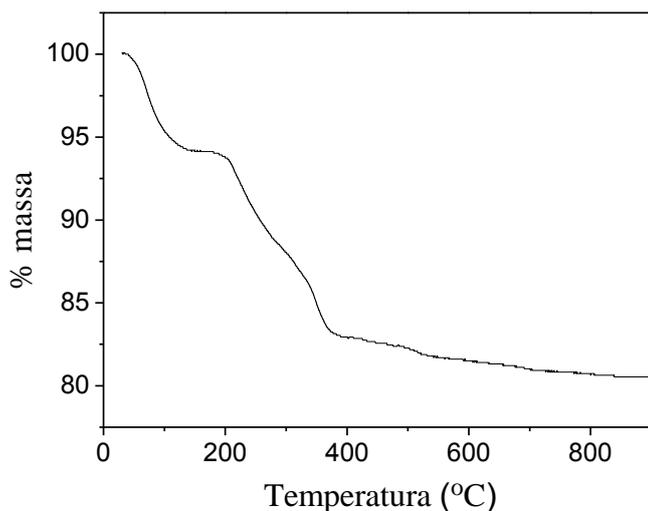


Figura 2: Curva TG do coacervato de cálcio (PCa = 2).

Neste caso, verifica-se que a ordenada da curva TG expressa à porcentagem de massa perdida (% massa) em função do aumento da temperatura dada em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

A seguir destacaremos às principais características da Análise Térmica Diferencial (DTA).

B.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica que mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência, enquanto os mesmos são submetidos a um gradiente de temperatura controlada (SKOOG et al. 2002).

Para a realização das medidas de análise térmica diferencial são necessários poucos miligramas da amostra (S) e um material inerte de referência (R). A amostra e o material de

referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. O material de referência empregado nas análises térmicas é uma substância inerte, como, alumina, carvão de silício, platina ou pérolas de vidro (SKOOG, et al. 2002).

A Figura 3 mostra o esquema do compartimento de um forno para análise de DTA, no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada [S] e do material referência [R]), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor (RODRIGUES et al. 2002).

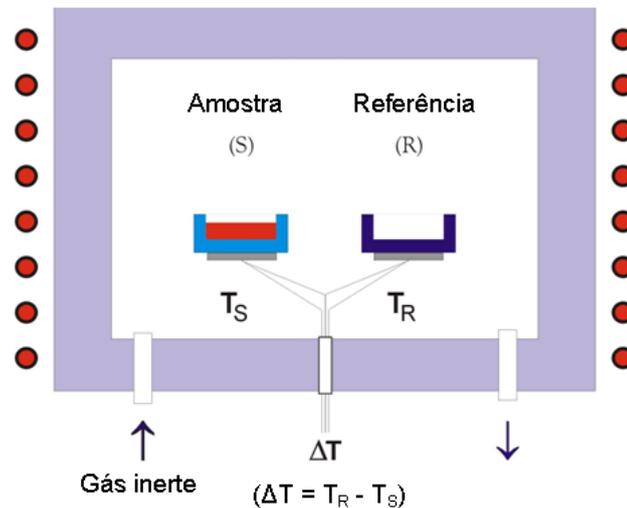


Figura 3: Diagrama esquemático do compartimento da amostra da análise DTA.

Geralmente, o gradiente de temperatura envolve o aquecimento da amostra (S) e do material de referência (R) de tal modo que a temperatura da amostra (T_S) cresça linearmente com o tempo. A diferença de temperatura ($\Delta T = T_R - T_S$) é então monitorada e expressa em um gráfico contra a temperatura proporcionando um termograma diferencial (curva DTA) como mostrado na figura 4.

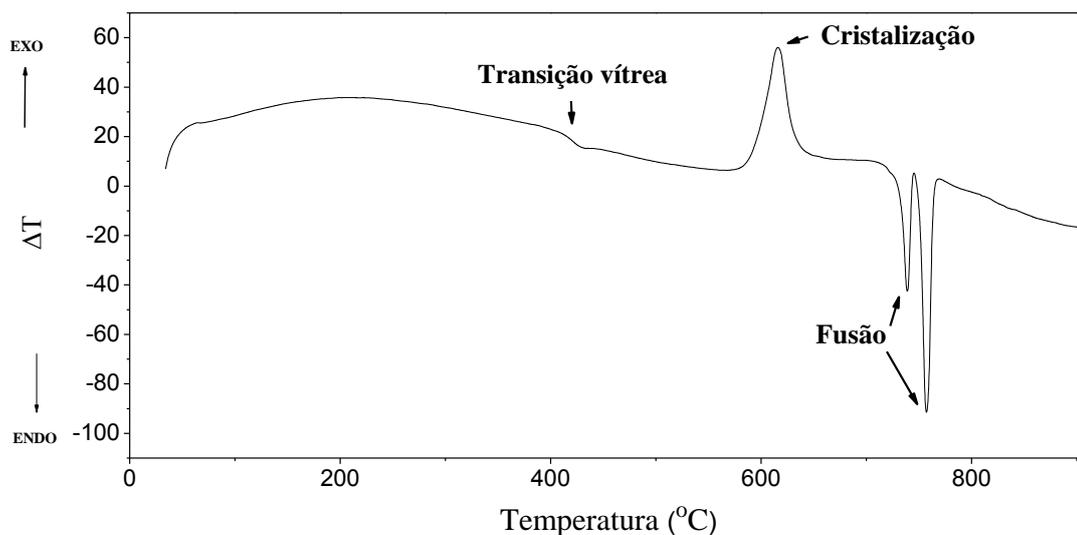


Figura 4: Curva DTA do coacervato de cálcio.

A curva DTA mostra os principais eventos térmicos decorrentes do aquecimento da amostra. Ao longo do programa de aquecimento à temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças tais como, solidificação e cristalização são registradas sob a forma de picos endotérmicos, enquanto a fusão por picos exotérmicos, além da mudança da linha base do termograma diferencial decorrente da diferença de capacidade calorífica registrada no processo de aquecimento de um material vítreo, indicando dessa forma, o fenômeno de transição vítrea, Figura 4.

A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo representados na abscissa e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares na medição.

O uso principal da técnica de análise térmica diferencial (DTA) é detectar a temperatura inicial envolvida nos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como: endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma

atmosfera específica fazem deste método um instrumento valioso, por exemplo, na determinação de diagramas de fase.

O item a seguir destaca algumas características da utilização da análise térmica diferencial na caracterização de vidros.

B.1.3 Análise Térmica Diferencial no estudo de vidros

As técnicas de análise térmica têm sido amplamente requisitadas nos últimos anos. A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma das técnicas mais comuns da análise térmica, sendo utilizada na indústria farmacêutica, de plástico, de explosivos, química e principalmente no processo de caracterização de vidros. Ela fornece informações essenciais sobre as transições relacionadas aos processos físicos e químicos que ocorrem durante o aquecimento do material vítreo.

No estudo e caracterização de materiais vítreos, os parâmetros típicos a serem determinados a partir das curvas DTA são:

- Temperatura de transição vítrea (T_g);
- Temperatura inicial de cristalização (T_x);
- Temperatura máxima de cristalização (T_p);
- Temperatura de fusão (T_f);
- Temperatura do líquido fundido (T_m).

A temperatura de transição vítrea, T_g , a temperatura de cristalização, T_x e a temperatura de fusão, T_f , podem ser chamadas de temperaturas características de materiais vítreos. A obtenção de T_g e T_x é feita geralmente através de extrapolações lineares da linha base e da curva que determina cada processo, como esquematizado na Figura 5.

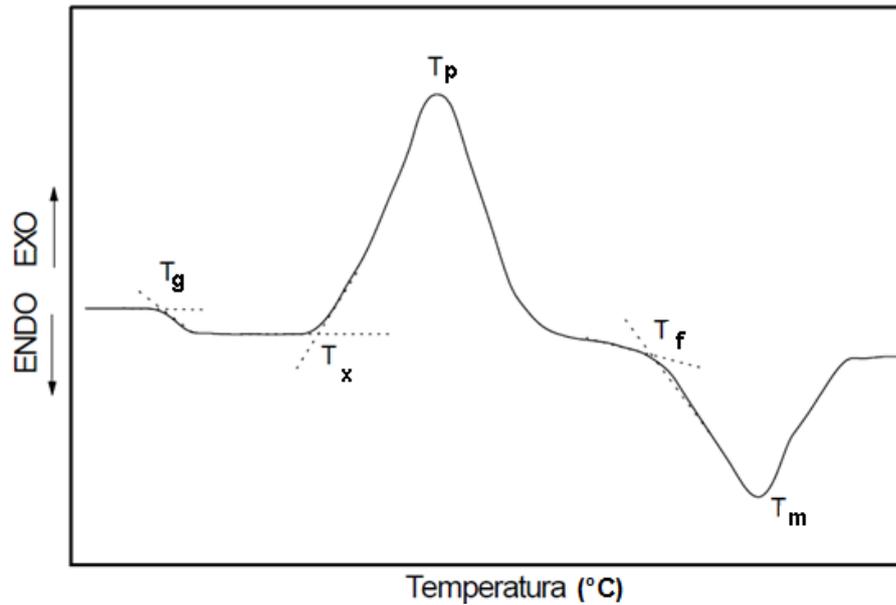


Figura 5: Curva DTA típica de um vidro com as respectivas temperaturas características.

Todos os parâmetros térmicos podem ser relacionados com a habilidade de formação e a estabilidade de um vidro. A habilidade de formação vítrea é definida em termos da resistência à cristalização de um material fundido durante o resfriamento, já que a estabilidade de um vidro é definida em termos da resistência à cristalização durante o aquecimento.

Em geral, os parâmetros de estabilidade térmica são usualmente definidos em termos do intervalo entre às temperaturas de cristalização (T_x) e temperatura de transição vítrea (T_g), ($\Delta T = T_x - T_g$). O parâmetro de estabilidade ΔT , define o intervalo de temperatura no qual o vidro poderá ser formado sem que ocorra o fenômeno de devitrificação. A vantagem no uso deste parâmetro é que ele define simultaneamente a estabilidade térmica do vidro frente à devitrificação e a faixa de temperatura de trabalho do vidro. Sendo assim, deseja-se que ΔT seja tão grande quanto possível.

A seguir destacaremos às características principais de outra técnica de análise térmica conhecida como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

B.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica térmica que se baseia nas medidas das diferenças do fluxo de calor da amostra e do material de referência em função da temperatura da amostra, enquanto ambas são submetidas a um programa de temperatura controlada.

A diferença básica entre a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia e a segunda, como já dito, mede às diferenças no fluxo de calor (IONASHIRO, 2004).

No DSC por compensação de energia a amostra (A) e a referência (R) são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, Figura 6, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores.



Figura 6: Diagrama esquemático do compartimento do DSC (RODRIGUES et al. 2002).

Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação, Figura 7.

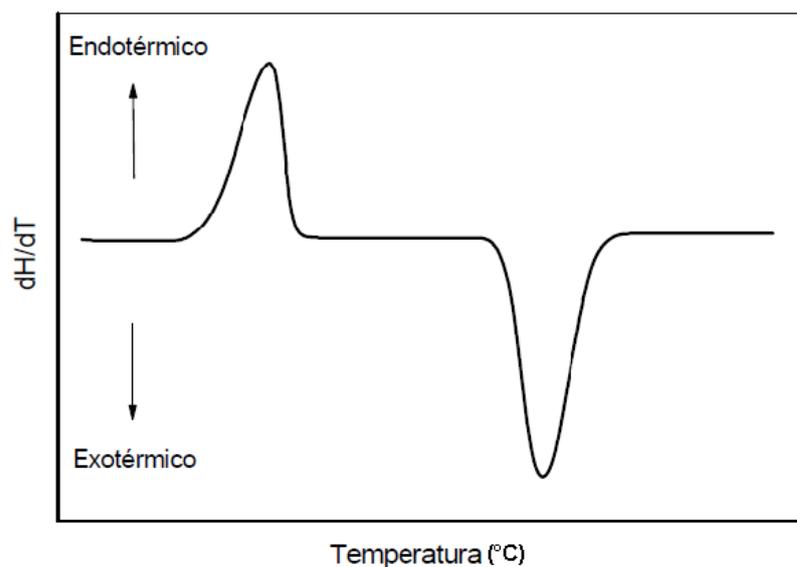


Figura 7: Curva típica da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura.

Neste capítulo foi possível descrever sucintamente às principais características dos métodos de análise térmica empregados na caracterização das amostras vítreas preparadas neste trabalho.

Apêndice III - Espectroscopia Vibracional

O objetivo deste apêndice foi apresentar aspectos gerais sobre a espectroscopia vibracional, principalmente sobre a espectroscopia Raman e eletrônica.

C.1 Espectroscopia Molecular

A espectroscopia molecular estuda a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. A energia molecular consiste de uma soma das energias necessárias para os movimentos: translacional, rotacional, vibracional, além da energia necessária para ocorrência de transições eletrônicas (ATKINS et al. 2006).

Em uma primeira aproximação estas contribuições para energia total ($E_T = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}$) podem ser consideradas separadamente, uma vez que as rotações puras ocorrem na região de microondas ou no infravermelho afastado, as transições vibracionais moleculares ocorrem na região do infravermelho do espectro e as transições eletrônicas na região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético.

A região do espectro eletromagnético que compreende a região do visível e ultravioleta é muito mais energética, portanto pode proporcionar a redistribuição dos elétrons na molécula, de modo que o potencial energético da mesma seja modificado. Assim, a espectroscopia eletrônica nos permite, a partir da teoria do orbital molecular, compreender a distribuição dos elétrons na molécula.

Dentre às técnicas mais utilizadas para investigação das características vibracionais das moléculas destacam-se espectroscopia da absorção no infravermelho e a espectroscopia Raman (espalhamento Raman). Na espectroscopia vibracional obtêm-se informações sobre as ligações químicas através dos valores das frequências das vibrações ou ainda das constantes de força do oscilador responsável pela transição vibracional, além de informações a respeito da geometria molecular através da investigação do número de modos vibracionais ativos no infravermelho e Raman.

A seguir será destacada às características principais da espectroscopia Raman.

C.1.1 O Efeito Raman

Historicamente o efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e verificado experimentalmente pelos físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman e K. S. Krishnan em 1928, o que os conduziu a receber o Prêmio Nobel de Física em 1932 por este feito (SALA, 2008).

A espectroscopia Raman apresenta vantagens em relação às demais técnicas espectroscópicas. Entre estas se destaca como sendo uma técnica não destrutiva preservando as características físicas das amostras estudadas; facilidade quanto ao manuseio e preparação das amostras, pois no caso do Raman pode-se utilizar vidro como material transparente, enquanto que no infravermelho devem ser utilizados certos tipos de cristais (NaCl, KBr, CsI, etc.), ou materiais que sejam transparentes pelo menos em certas regiões.

A espectroscopia Raman está baseada no espalhamento inelástico da radiação monocromática que incidente em uma molécula. Embora como resultado a molécula passe de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e as regras de seleção podem ser diferentes das consideradas, por exemplo, no infravermelho, onde ocorre absorção de radiação.

No efeito Raman, a atividade está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula provocada pelo campo elétrico da radiação incidente. É um princípio diferente do infravermelho, onde se considera o momento dipolar (μ) intrínseco da molécula, em outras palavras, a variação deste momento dipolar se dá com a vibração da molécula após a ocorrência da interação com a radiação incidente (SALA, 2008).

No caso da espectroscopia Raman, além da regra de seleção geral $\Delta v = \pm 1$, deve-se considerar dentro da aproximação harmônica a regra de seleção específica:

$$\left(\frac{\delta \alpha}{\delta q_i} \right)_0 \neq 0$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica molecular. A polarizabilidade é uma propriedade tensorial que determina a atividade de modos vibracionais na espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman envolve o espalhamento de fótons incidentes de forma inelástica enquanto às espectroscopias de absorção no infravermelho e a eletrônica envolvem a absorção de fótons com base na ressonância. Considera-se que o espalhamento Raman envolva dois fótons, sendo um incidente ($h\nu_0$) e um espalhado ($h\nu'$). De acordo com o princípio da conservação de energia tem-se que a diferença energética de ambos os fótons deve ser igual à diferença entre dois estados moleculares envolvidos. Porém, os fótons individualmente possuem energias que não correspondem á diferença de energia de dois quaisquer estados moleculares.

Os fótons envolvidos não podem ser considerados separadamente, como na fluorescência que considera a absorção seguida de emissão. Como o intervalo de tempo envolvido no espalhamento é muito pequeno, da ordem de 10^{-15} s, e que de acordo com o princípio da incerteza e a relação de tempo e ($\Delta E \cdot \Delta t \geq h$), tem-se que a energia do estado virtual não precisa satisfazer o princípio da conservação de energia (ANDO, 2005). O estado virtual recebe este nome justamente pelo fato de que o mesmo não pertence a nenhum dos estados estacionários da molécula, ou seja, seria uma contribuição do sistema formado pela interação entre as moléculas e a radiação, Figura 1.

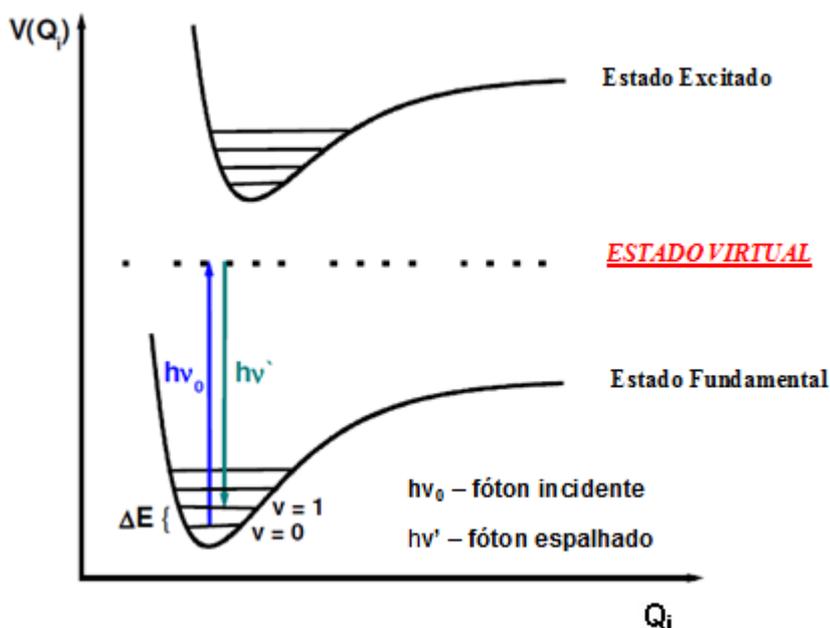


Figura 1: Ilustração da transição vibracional do efeito Raman.

O efeito Raman envolve a interação do campo eletromagnético da radiação incidente com a distribuição da nuvem eletrônica molecular. Assim sendo, os elétrons respondem de

forma a modificar sua organização eletrônica primitiva. A polarizabilidade eletrônica, α , seria esta resposta eletrônica. O campo elétrico oscilante induz um momento de dipolo, P, que pode ser decomposto em diferentes componentes que oscilam com a mesma frequência do campo elétrico alternante, além de outras componentes cujas frequências são moduladas pelas frequências vibracionais da molécula eq. (1):

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad \text{Eq. (1)}$$

A relação entre os diferentes componentes de momento de dipolo induzido e os componentes de campo elétrico é dada pelas equações (2), (3) e (4):

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad \text{Eq. (2)}$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad \text{Eq. (3)}$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad \text{Eq. (4)}$$

A polarizabilidade pode ser pensada como sendo a facilidade com que a molécula consegue modificar ou deformar sua nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico oscilante. Na presença de radiação eletromagnética, a polarizabilidade terá seu valor modulado pela frequência da radiação incidente, e também das frequências das vibrações moleculares. Considerando uma molécula diatômica têm-se três componentes de momento de dipolo induzido com dependência temporal que variam com ν_0 , $\nu_0 + \nu_v$, $\nu_0 - \nu_v$, onde ν_v corresponde a uma das $3N-6$ frequências vibracionais da molécula, eq. (5).

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad \text{Eq. (5)}$$

I

II

III

A equação 5 apresenta três termos onde o (I) contém somente a frequência da radiação incidente correspondendo ao espalhamento Rayleigh ($\nu_0 = \nu_s$), (espalhamento totalmente elástico). No (II) e (III) termos têm-se radiação com frequências diferentes da radiação incidente: $(\nu_0 + \nu_s)$ referente ao espalhamento anti-Stokes e com frequência $(\nu_0 - \nu_s)$ ao espalhamento Stokes.

Para que o segundo e terceiros termos tenham uma contribuição é necessário que obedeam à regra de seleção $\left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right) \neq 0$, ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio (SALA, 2008). A Figura 2 mostra os mecanismos de espalhamentos Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.

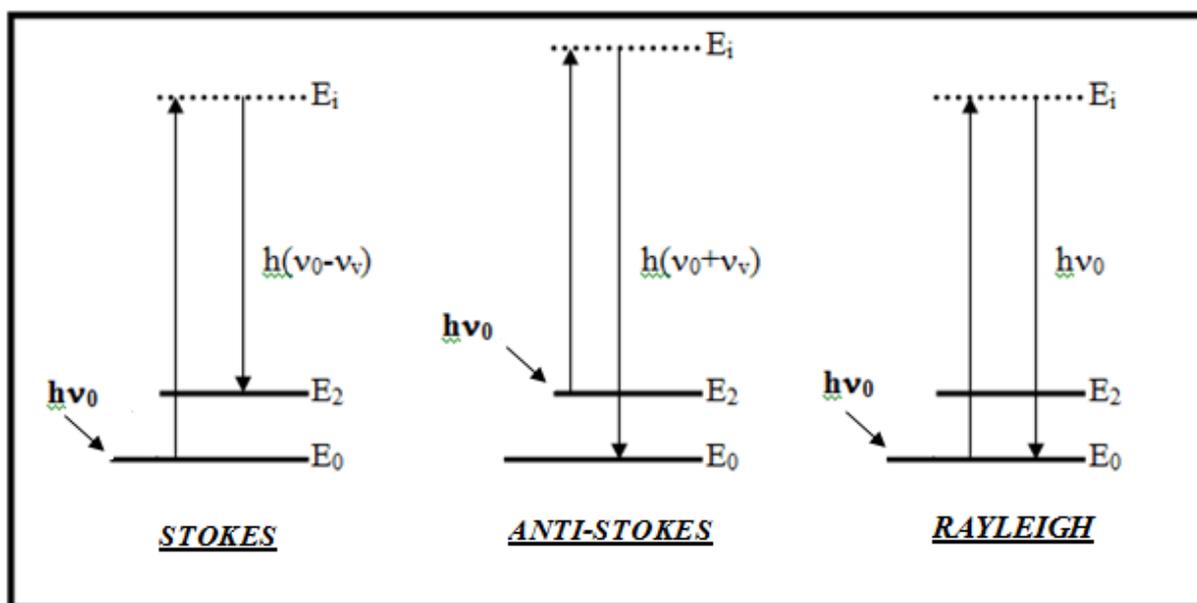


Figura 2: Modos de espalhamentos inelásticos (Stokes e anti-Stokes) e espalhamento elástico (Rayleigh) presentes no efeito Raman. Onde ν_0 , ν_s e ν_v são frequências da radiação incidente, radiação espalhada e da radiação vibracional respectivamente.

No espalhamento Raman Stokes verifica-se que a molécula inicialmente se encontra no estado fundamental e após sofrer colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracional excitado de energia E_2 ; o fóton espalhado, $h(\nu_0 - \nu_s)$, terá energia menor do que o fóton incidente.

No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença de energia é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h(\nu_0 + \nu_V)$. Outra questão interessante vem do fato da população dos estados excitados seguir a distribuição de Boltzmann, deve-se esperar para as bandas anti-Stokes menores valores intensidade do que para as Stokes. Isto se verifica experimentalmente e a relação entre as intensidades anti-Stokes/Stokes é dada pela eq. 6:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_V}{\nu_0 - \nu_V} \right)^4 \exp \left(- \frac{e_V}{KT} \right) \quad \text{Eq. (6)}$$

Para frequências baixas as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para frequências vibracionais muito altas é difícil observar as bandas anti-Stokes, pois apresentam baixa intensidade.

No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência (espalhamento elástico).

C.2 Espectroscopia Eletrônica

C.2.1 Princípios básicos – Aspectos gerais

A espectroscopia visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas, por exemplo, na química e na indústria farmacêutica. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos.

A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais existentes na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção visível/ultravioleta para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes de radiação.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação da quantidade de luz absorvida pela amostra. Isto é descrito pela *lei de Beer - Lambert* (SKOOG et al. 2002), que dá a relação entre a intensidade da luz incidente na solução (I_0) pela intensidade da luz que é transmitida pela solução (I), Figura 3 e eq. (7).

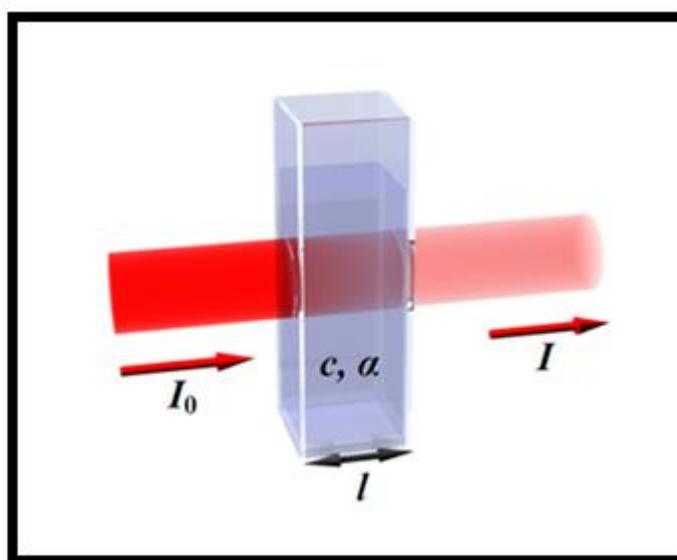


Figura 3: Esquema do processo de absorção de uma solução de concentração (c) e coeficiente de absorção (a), contida numa cubeta com espessura (l), sendo irradiado com feixe de radiação incidente (I_0).

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = abc \quad \text{Eq. (7)}$$

$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \text{absorbância};$

$a = \text{absortividade molecular ou coeficiente de extinção};$

$b = \text{espessura da amostra através da qual a luz passa};$

c = concentração do material absorvedor.

A eq (7) pode ser expressa da seguinte forma:

$$A = \epsilon bc \quad \text{Eq. 8}$$

A equação 8 expressa a essência da espectroscopia aplicada à química analítica, é denominada lei de Lambert-Beer, ou Lei de Beer. A absorvância é uma grandeza adimensional, a concentração da amostra, c , é geralmente expressa em moles por litro (mol/L). O caminho óptico, b , geralmente é expresso em centímetros. A grandeza ϵ (épsilon) é conhecida como absorvância molar, sendo expressa nas unidades $M^{-1}cm^{-1}$, o que torna o produto ϵbc adimensional.

A Lei de Beer estabelece que a absorvância seja proporcional a concentração da amostra absorvente. Ela se aplica à maioria das substâncias quando a radiação incidente seja monocromática e as soluções a serem analisadas sejam suficientemente diluídas (<0,01).

Para maiores informações sobre as técnicas aqui citadas recomendamos ao leitor referências como (SKOOG et al. 2002) e (ATKINS et al. 2006) para maiores informações e detalhes de tais técnicas.

APÊNDICE IV: ANEXOS

Curriculum Vitae

(2004 – 2009) Graduação em Química LICENCIATURA / BACHARELADO;

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Brasil.

(2006 -2009) Iniciação Científica

Título: Estudo Espectroscópico e Estrutural de Coacervatos de Co (II) e Ni (II).

Orientador: Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Formação complementar

2009 III ESCOLA DE QUÍMICA VERDE. (Carga horária: 36 hs).

Universidade de São Paulo.

2009 ESCOLA DE CRISTALOGRAFIA.

Universidade Federal de Minas Gerais.

2008 Química Forense. (Carga horária: 6 hs).

Sociedade Brasileira de Química.

2008 RESÍDUOS SÓLIDOS ELETRÔNICOS. (Carga horária: 4 hs).

Universidade Federal de Minas Gerais.

2007 FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR. (Carga horária: 12 hs).

Universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF, Brasil.

2007 SEMANA DA QUÍMICA. (Carga horária: 10 hs).

Universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF, Brasil.

2007 FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR. (Carga horária: 30 hs).

Universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF, Brasil.

Prêmios e títulos

2008 PRIMEIRO LUGAR XIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, UFJF.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos:

1. Silva, Maurício A.P. ; Franco, Douglas F. ; Brandão, Adilson R. ; Barud, Hernane ; Dias Filho, Francisco A. ; Ribeiro, Sidney J.L. ; Messaddeq, Younès ; de Oliveira, Luiz F.C. Spectroscopic studies on glassy Ni (II) and Co (II) polyphosphate coacervates. Materials Chemistry and Physics, v. 124, p. 547-551, **2010**.

2. Silva, Maurício A. P.; FRANCO, D. F. ; C. de Oliveira, Luiz Fernando . New Insight on the Structural Trends of Polyphosphate Coacervation Processes. Journal of Physical Chemistry. A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory, v. 112, p. 5385-5389, **2008**.

Resumos publicados em anais de congressos

1. FRANCO, D. F.; Silva, Maurício A. P.; C. de Oliveira, Luiz Fernando. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de Coacervatos de Co e Ni (II). In: 31º ENCONTRO ANUAL DA SOCIEDADE DE QUÍMICA, 2008, ÁGUAS DE LÍNDÓIA. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de Coacervatos de Co (II) e Ni (II). SP : SBQ.

2. FRANCO, D. F.; Silva, Maurício A. P.; C. de Oliveira, Luiz Fernando. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de Coacervatos de Co (II) e Ni (II). In: XIV Seminário de Iniciação Científica, 2008, Juiz de Fora. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de Coacervatos de Co e Ni (II). Juiz de Fora: UFJF, 2008.
3. FRANCO, D. F.; Silva, Maurício A. P.; C. de Oliveira, Luiz Fernando. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de Coacervatos de Co (II) e Ni (II). In: XXII Encontro Regional da SBQ/MG, 2008, BELO HORIZONTE. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de Coacervatos de Co (II) e Ni (II), 2008.
4. FRANCO, D. F.; C. de Oliveira, Luiz Fernando. Caracterização Espectroscópica de Coacervatos de Co (II) e Ni (II) Dopados com Croconato de Potássio. In: Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. Caracterização Espectroscópica de Coacervatos de Co (II) e Ni (II) Dopados com Croconato de Potássio. SP: SBQ, 2007.
5. Silva, Maurício A. P.; C. de Oliveira, Luiz Fernando; FRANCO, D. F.. Structural and Spectroscopic Studies of Ni²⁺ and Co²⁺ Polyphosphate Coacervates. In: 8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and the 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids, 2007, ARACAJU. Structural and Spectroscopic Studies of Ni²⁺ and Co²⁺ Polyphosphate Coacervates, 2007.

Participação em eventos

1. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de Coacervatos de Co (II) e Ni (II). 2008. (Congresso).
2. XII Seminário de Iniciação Científica. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de coacervatos de Co (II) e Ni (II). 2008. (Seminário).
3. XIII Seminário de Iniciação Científica. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de

coacervatos de Co (II) e Ni (II), 2008. (Seminário).

4. XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Caracterização Espectroscópica e Estrutural de coacervatos de Co (II) e Ni (II), 2008. (Encontro).
5. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caracterização de Coacervatos de Co (II) e Ni (II) dopados com croconato de potássio. 2007. (Congresso).
6. 8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and the 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids. Structural and Spectroscopic Studies of Ni²⁺ and Co²⁺ Polyphosphate Coacervates. 2007. (Simpósio).

New Insight on the Structural Trends of Polyphosphate Coacervation Processes

Maurício A. P. Silva,* Douglas F. Franco, and Luiz Fernando C. de Oliveira

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário Martelos, 36036-900 Juiz de Fora, MG, Brazil

Received: February 22, 2008; Revised Manuscript Received: April 1, 2008

In this study new compositions of polyphosphate coacervates were obtained with the ions Ni^{2+} and Co^{2+} . Samples of the glassy systems were prepared with proportions P/M^{+2} varying between 0.5 and 10. The qualitative and quantitative description of the first coordination shells of the transition metal were obtained through extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) analysis, performed at the Ni^{2+} and Co^{2+} K-edges. An analysis of the symmetric stretching vibrations of terminal $\text{P}-\text{O}_t$ and bridging $\text{P}-\text{O}_b$ groups performed through Raman spectroscopy revealed the different phases of the coacervation process in terms of bond strengths and corroborates the EXAFS results. The results obtained permitted a detailed structural description of these materials as well as the role played by the metallic ions on the coacervation process.

I. Introduction

Polyphosphate coacervates have been studied for years, and applications have been envisaged, for instance, in asbestos immobilization and destruction and anticorrosion protection.^{1,2} Polyphosphate glasses have been prepared using polyphosphate coacervates as precursors,³ with the advantages of controlling the glasses' properties through coacervate formulation, including the possibility of combining different coacervates. Another advantage of the coacervate route to the glass synthesis is that the coacervate has a good wettability power and leads to a good adhesive and thin coating after curing. In fact, the sodium polyphosphate, $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, commercially known as Graham salt, is a glass, obtained from fast cooling of dihydrogenophosphate, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, melts.⁴ Considering the vitreous nature of $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, it is believed that the coacervation process can be treated as a very important route to the preparation of polyphosphate glasses at ambient temperature.⁵ The coacervation process is a very well-known phenomenon^{6,7} attributed to a compromise between forces like electrostatic and solvation repulsions and van der Waals attractive forces. Coacervates are traditionally prepared by the slow addition of an electrolyte solution into a concentrated $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ solution ($4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), under constant stirring. Several salt solutions can be used, such as chlorides, iodides, fluorides, nitrates, acetates and sulfates,⁷ and a large number of cations present coacervation reactions with polyphosphates. As examples, we cite the pioneering works on calcium and magnesium polyphosphates,^{8–11} transition metals polyphosphates,⁵ and zinc and sodium polyphosphates.¹³

Recently⁷ it was proposed that in colloidal phosphate systems the metallic ions can be localized in two families of sites: for elevated proportions P/M (low metal concentrations) the ions occupy cages formed by the long polyphosphate chains, which promote the shielding of the metallic ions in relation to the interaction with water. When the metal concentration is higher, the cages are saturated and the ions occupy the second family of sites, external to the polyphosphate chains, where they are allowed to strongly interact with the water. The occupation of this second family of sites promotes supramolecular interactions,

i.e., cross-linked bonds between the adjacent polyphosphate chains, leading to a destabilization of the colloidal system. A liquid–liquid phase separation occurs, and the coacervate is the denser phase.

In this paper we describe a structural study of polyphosphate coacervates with Ni^{2+} and Co^{2+} ions. Colloidal systems and coacervates of several P/M^{+2} proportions were prepared and studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies.

II. Experiment

Ni^{2+} – and Co^{2+} –polyphosphate coacervates were prepared by mixing MCl_2 (2 M) and NaPO_3 (4 M) solutions, under constant stirring at room temperature. The phosphorus-to-metal molar ratio, P/M^{+2} , was set to different values, by using adequate metal chloride solution volumes, and ranged from 0.5 to 10. Liquid–liquid phase separation was observed in all samples, and the denser phase was more or less viscous, depending on the metal concentration. The coacervates, obtained after separation of the dense viscous phase from the mother solution, were kept in a vacuum desiccator with silica gel during several days, to obtain a transparent glassy material. The Co^{2+} –polyphosphate coacervates are purple solids and those containing Ni^{2+} are green solids. The time required to completely dry the samples was found to depend on the P/M^{+2} ratios and on the transition metal used. Compositions containing larger P/Co ratios presented a higher hygroscopicity tendency, whereas those containing Ni^{2+} remain a transparent solid, without any visible sign of water absorption, after several months under atmospheric humidity.

Fourier-transform Raman spectroscopy was carried out using a Bruker RFS 100 instrument, an $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ laser operating at 1064 nm in the near-infrared and a CCD detector cooled with liquid N_2 . For the samples a good signal-to-noise ratio was obtained from 512 scans accumulated over a period of about 30 min and 20 mW of laser power, with 1 cm^{-1} as an operating spectral resolution. All spectra were recorded several times to demonstrate reproducibility and no changes in band positions and relative intensities were observed.

X-ray absorption measurements were performed at beamline XAFS-2 at the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS, in Portuguese) in Campinas, Brazil, in the Ni (8333 eV) and Co (7709 eV) K-edges, at room temperature. For these experi-

* To whom correspondence should be addressed. Electronic mail: mauricio.maps@gmail.com.

ments, the coacervates were previously maintained in a silica gel desiccator during several days to avoid the absorption of water by the hygroscopic species. During the sample preparation, the coacervates were handled in an inert (N_2) atmosphere glovebox. The samples were carefully ground down to a fine powder (~ 100 nm) and dispersed in an enough quantity of boron nitride to make a pellet of appropriate thickness for the EXAFS measurements.¹⁴ Quantities of coacervates were calculated to provide an edge step of about 0.9 at the absorption edges. The pellets were mounted in a vacuum chamber, to avoid atmospheric water absorption. The intensities of the incident and transmitted beams were measured using air-filled ionization chambers, and five scans were taken and averaged, to increase the signal-to-noise ratio.

III. EXAFS Data Analysis

The obtained data were processed using the ATHENA program.^{15,16} The oscillatory part of the spectra, $\chi(k)$, was extracted by a fitting of the background function, $\mu_0(E)$, using the AUTOBK algorithm.¹⁷ The data were analyzed using the ARTEMIS program,^{15,16} by fitting the structure of the EXAFS region of the X-ray absorption spectra to the general EXAFS equation.¹⁸ The EXAFS equation was originally derived using the single scattering approximation, but it has been proposed that the same formula can be generalized to multiple scattering contributions, considering N_R multiple scattering paths of length $2R$.¹⁹ Nevertheless, in our case, multiple scattering effects were of negligible contribution to the improvement of the fits.

Theoretical scattering amplitudes and phase shifts were computed using the ATOMS and FEFF6 codes.^{20,21} The crystallographic atomic positions of $Ni(OH_2)$, $Co(OH_2)$, $HNi(PO_4)\cdot H_2O$ and $(NH_4)CoPO_4\cdot H_2O$ were used in the data analysis with the ARTEMIS program.^{15,16} The crystallographic structures of $HNi(PO_4)\cdot H_2O$ (monoclinic, space group $P2_1$, $a = 8.069$ Å, $b = 4.726$ Å, $c = 5.597$ Å, $\beta = 109.62^\circ$)²² and $(NH_4)CoPO_4\cdot H_2O$ (orthorhombic, space group $Pmn2_1$, $a = 5.621$ Å, $b = 8.766$ Å, $c = 4.797$ Å)²³ are composed of $[MO_6]$ corner-sharing octahedra ($M = Ni^{2+}$ and Co^{2+}) cross-linked by $[HPO_4]$ groups. They present six different distances for the M–O bonds in the first M^{2+} coordination shell, and four M–P neighbors at 2.8422, 3.0890, 3.1066 and 3.2112 Å for the $HNi(PO_4)\cdot H_2O$ compound, and 2.7970, 3.2092 (two P) and 3.3053 Å for the $(NH_4)CoPO_4\cdot H_2O$ compound, hereafter called P_1 , P_2 , P_3 and P_4 , respectively. On the other hand, the crystallographic structure of $M(OH_2)$, brucite, space group $P\bar{3}m1$, $a = 3.117$ Å, $c = 4.5950$ Å for $Ni(OH_2)$,²⁴ and $a = 3.186$ Å, $c = 4.653$ Å for $Co(OH_2)$,²⁵ reveals a symmetric first coordination shell, with six M–O equivalent bonds ($Ni-O = 2.135$ Å and $Co-O = 2.116$ Å). In this way, the M \leftrightarrow O paths of the first coordination shell obtained by FEFF from the crystallographic positions of $M(OH_2)$ were used in the fitting process of the first coordination shell of the metallic ions (M–O bonds), and the M \leftrightarrow P paths from the $HNi(PO_4)\cdot H_2O$ and $(NH_4)CoPO_4\cdot H_2O$ structures were used in the fit of the metal–phosphorus contributions. Only single scattering paths were used in the fits, and the coordination numbers were set as the path degeneracies obtained by FEFF. The same E_0 and S_0^2 parameters were used for the M \leftrightarrow O paths as well as for the M \leftrightarrow P paths. It is important to stress that the scans were obtained at room temperature, and due to the limiting factor of the signal-to-noise ratio the fits were performed over the k -range 2.9–11.5 Å⁻¹ and R -range 1–3 Å, with a Kaiser–Bessel window (sill width = 2 Å⁻¹) and a k^2 weighting in the Fourier transforms.

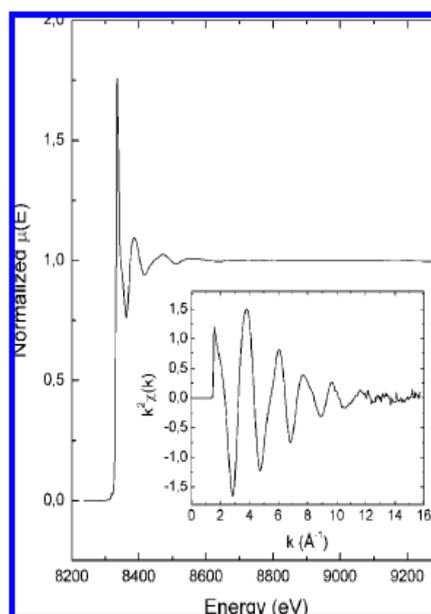


Figure 1. Normalized $\mu(E)$ and extracted EXAFS signal, $k^2\chi(k)$, for the nickel polyphosphate coacervate with $P/Ni = 4$.

IV. Results

An example of the absorption spectra obtained at the Ni K-edge, as a normalized $\mu(E)$ plot, is shown in Figure 1, and the extracted EXAFS signal, $k^2\chi(k)$, is presented in the inset of this figure. The severe damping of the oscillations at high k values, as well as the relatively poor signal-to-noise ratio, justify the reduced k range used in the fits. An example of the best fit obtained is shown in Figure 2a, and Table 1 shows the fitted structural parameters for all samples studied.

Figure 2b shows the contribution from each path for the fitting of the experimental data. It is clear from this figure that the first coordination shell around the metallic ion is composed of oxygen atoms, and Table 1 shows slightly shorter M–O distances in the coacervate samples, in comparison to the $M(OH_2)$ compound. On the other hand, the peak at around 2.5 Å, as shown in Figure 2b, is related to the phosphate ions near the transition metal. As stated above, four M \leftrightarrow P paths were found by FEFF on the structures of $HNi(PO_4)\cdot H_2O$ and $(NH_4)CoPO_4\cdot H_2O$, used in the fit of the metal–phosphorus contributions. Nevertheless, the resulted fit using all M–P paths was poor, with a significant misfit in the region from 2.3 to 3 Å. This fit is shown in Figure 2c. Excluding and exchanging selected paths for the fit of the second coordination shell, all possible combinations were tested and the best fits (Figure 2a and Table 1) were obtained when M \leftrightarrow P_2 and M \leftrightarrow P_3 paths were considered only.

Figure 3 shows a plot of the Debye–Waller factors as a function of the P/M ratio, obtained in the EXAFS analysis, for the M–P and M–O pairs. For the M–P contributions, three regions are clearly visible, where lower Debye–Waller factors are observed for low metal concentrations ($P/M > 6$) and higher values when the P/M ratios are larger ($P/M < 2$). Between these concentrations ($2 < P/M < 6$), an increasing Debye–Waller factor with metal concentration is observed, which reveals the dynamical processes of site occupancies, as discussed below. On the other hand, for the M–O pairs, the Debye–Waller factors reveal another important issue on these systems. For the systems containing Ni^{2+} ions, the Debye–Waller factors are

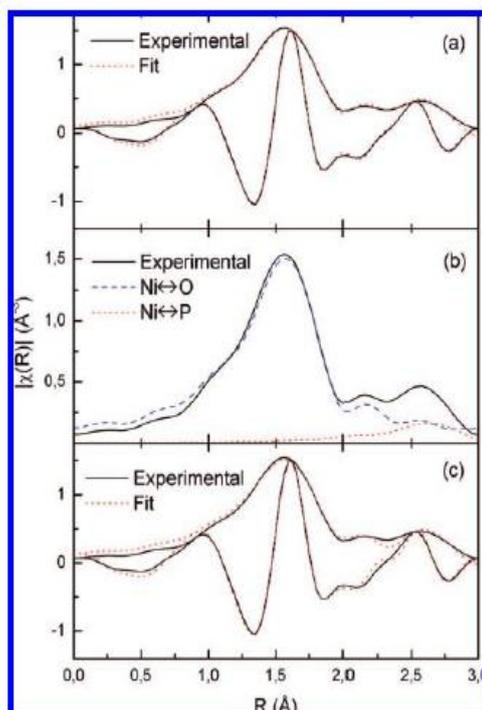


Figure 2. Modulus and real parts of the Fourier transformed EXAFS signals, compared to theoretical fittings: (a) example of a best fit obtained using only the two intermediate phosphorus neighbors to the central metallic ion (coacervate with P/Ni = 4); (b) separate Ni–O (dashed line) and Ni–P (dotted line) paths, indicating the contribution from these different neighbors to the EXAFS signal; (c) a fit using all nickel–phosphorus paths found by FEFF in the $\text{HNi}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystalline structure. A considerable misfit is observed in the region 2.3–3 Å.

TABLE 1: Structural Parameters Obtained by EXAFS Analysis (M^{2+} K-Edges) of the Ni^{2+} and Co^{2+} Coacervate Samples^a

	$R_{\text{M-O}}$ (Å) (degen)	$R_{\text{M-P}}$ (Å) (degen)	S_0^2	$10^{-3}\sigma_{\text{M-O}}^2$	$10^{-3}\sigma_{\text{M-P}}^2$ ($\times 10^{-4}$)	R-factor
PCo0.5	2.08 (6)	3.20 (2)	0.842	9.04	7.54	3.76
PCo1	2.07 (6)	3.20 (2)	0.852	8.92	7.46	6.72
PCo2	2.07 (6)	3.19 (2)	0.833	8.95	7.38	5.04
PCo4	2.07 (6)	3.20 (2)	0.848	8.27	5.21	7.42
PCo6	2.07 (6)	3.20 (2)	0.866	7.93	3.63	12.1
PCo8	2.07 (6)	3.19 (2)	0.838	8.00	3.59	12.4
PCo10	2.07 (6)	3.19 (2)	0.852	7.91	3.32	13.1
PNi4	2.06 (6)	3.18 (1); 3.19 (1)	0.848	6.55	5.16	10.1
PNi6	2.06 (6)	3.18 (1); 3.19 (1)	0.857	6.30	3.76	11.2
PNi8	2.06 (6)	3.18 (1); 3.19 (1)	0.861	6.38	3.52	11.3

^a The sample labels are related to the phosphorus-to-metal ratio; e.g., PCo0.5 is the cobalt coacervate with $\text{P}/\text{Co}^{2+} = 0.5$.

considerably smaller than those for the corresponding Co^{2+} coacervates. This feature can be related to the higher hydration tendency of the Co^{2+} coacervates, already reported above, and discussed below.

Figure 4a shows the Raman spectra for all analyzed samples of cobalt coacervate, obtained with 1064 nm laser excitation. The two most intense bands, in 690 and 1160 cm^{-1} regions, can be assigned to $\nu_s \text{P-O}_b$ (bridged) and $\nu_s \text{P-O}_t$ (terminal) symmetric stretching modes, respectively, very characteristic of the vibrational spectra of polyphosphate materials.^{26,27} Figure

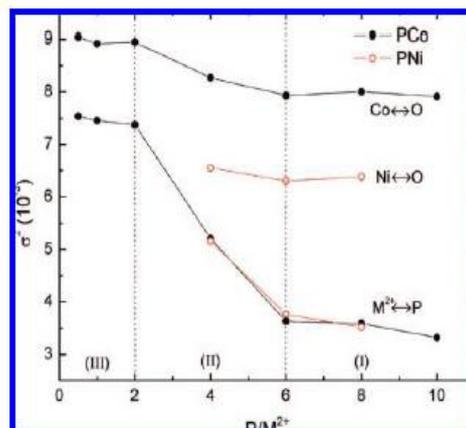


Figure 3. Debye–Waller factors as a function of the P/M ratio, obtained in the EXAFS analysis. Open circles denote the nickel coacervates results; closed circles denote the cobalt coacervates results.

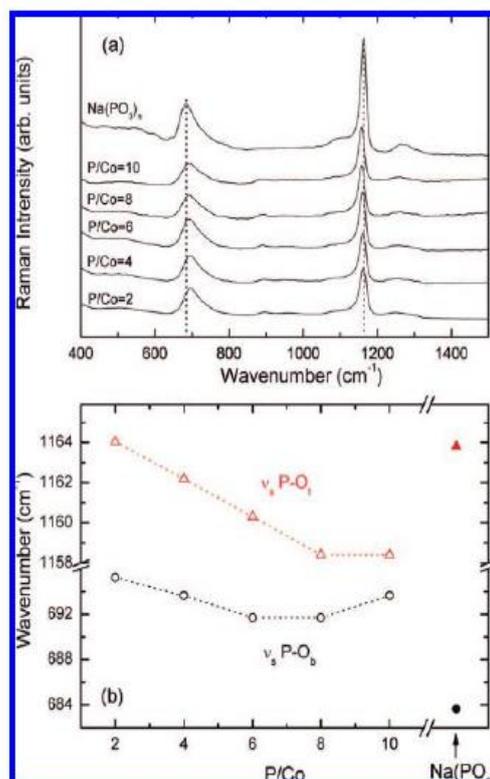


Figure 4. (a) Raman spectra of cobalt coacervates and $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$, obtained with 1064 nm laser excitation. The vertical lines are guides to the eye. (b) The dependence of the wavenumber for both vibrational modes with the P/Co ion ratio: $\nu_s \text{P-O}_t$ and triangles denote the symmetrical stretching of the terminal P–O groups; $\nu_s \text{P-O}_b$ and circles denote the symmetrical stretching of the bridging P–O groups.

4b depicts the dependence of the wavenumber for both vibrational modes with the P/Co ion ratio.

V. Discussion

It is important to note that, although in the $\text{M}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystalline structures the second M^{2+} coordination shell is composed of four phosphate ions (situated for instance at $\text{P}_1 =$

2.8422, $P_2 = 3.0890$, $P_3 = 3.1066$ and $P_4 = 3.2112$ Å from the central Ni^{2+} ion in the $\text{HNi}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, of all possible combinations of P_1 , P_2 , P_3 and/or P_4 ions, only the use of P_2 and P_3 , yielded a reasonable fit to the experiment. The use of these intermediate positions reproduced very well the EXAFS signal, with two phosphorus atoms at a distance of about 3.2 Å from the absorber atom. The coordination of the metallic ion to two phosphorus atoms, found in the EXAFS analysis, is in total accord with the proposition that in the coacervates the metallic ions promote a cross-linking between two adjacent polyphosphate chains.⁷

The role of the metallic ions in the coacervation process can be accessed by the EXAFS measurements, through the plot of the Debye–Waller factors as a function of the metal concentration, as shown in Figure 3. The three regions depicted in this plot can be explained as follows, and on the basis of previous assumptions made by Dias Filho et al., when they used rare-earth ions as a structural probe to investigate the coacervation processes.⁷ In region I the ions are “trapped” inside cages, formed by the polyphosphate chains wound up around these ions. In this situation, the ions are strongly coordinated to oxygen atoms from the polyphosphate polyhedra, and the tight bonding brings high stability to the coordination of the metallic ion, which is reflected in the low Debye–Waller factors for $P/M > 6$. In this region the samples can be treated as simple colloidal systems. Region II, in the concentration range $2 < P/M < 6$, is characterized by a step increase in the Debye–Waller factors. In this concentration range, the cage sites have been saturated, and the metallic ions occupy external sites, linking two adjacent polyphosphate chains, giving rise to the coacervation process. Supramolecular movements of the adjacent chains, such as rotation, stretch and vibration, can give rise to a structural statistical disorder, and a consequent increase on the Debye–Waller factor of these samples. In this region, the metallic ions are highly susceptible to water interaction, another factor of Debye–Waller factor increase. After saturation of these external sites, region III for $P/M < 2$, the additional metallic ions are mainly present as hydrated complexes, and the Debye–Waller factors present a roughly constant value with concentration. Moreover, Figure 3 shows that the highly hygroscopic Co^{2+} coacervates present higher Debye–Waller factors for the first coordination shell than the corresponding less hygroscopic Ni^{2+} coacervates. This increase on the Debye–Waller factors can be related to the water absorption tendency of the more hygroscopic species. The increase of the $\sigma_{\text{Co-O}}$ when P/Co decreases is then related to the tendency of the transition metal interact with water on the coacervates, for $2 < P/M < 6$. On the external sites, between the adjacent polyphosphate chains, as stated above, the metallic ions are more susceptible to the hydration water. When these sites are saturated, for $P/M < 2$, isolated hydrated ions are also expected to be present, and the $\sigma_{\text{Co-O}}$ values are roughly constant.

The obtained Raman spectra for several cobalt coacervates provided very interesting and characteristic features about the internal vibrations of the PO_4 groups. Comparison between the high resolution Raman spectra of cobalt coacervate and Graham salt, the precursor, shows that the two main observed vibrational bands show different behavior. The band at 684 cm^{-1} , observed in the Raman spectrum of Graham salt, shows up at 694 cm^{-1} after cobalt ion addition, whereas the band at 1164 cm^{-1} appears at 1158 cm^{-1} in the cobalt coacervate. Despite the low wavenumber shift, these vibrational modes behave opposite each other after initial metal addition. In the case of the symmetric P-O_b stretching, there is a shift to higher wavenumber, which

can be explained by means of an increase in the force constant of the P-O_b bond caused by the presence of cobalt ions inside the caged structure formed by the polyphosphate chains surrounding the cobalt ions. Consequently, there is a shift to a low wavenumber value of the symmetric P-O terminal stretching mode. These effects can be understood as the cobalt ion bonded to the terminal oxygen atoms, which decreases the electronic density of the P-O_t bonds, and increases the P-O_b bonds. When the metal concentration increases, as can be observed in Figure 4b for both vibrational modes, the trends are similar, showing an increasing of the wavenumber values after a P/M ratio of 8–6. As discussed above, when the metal ion concentration goes up, the sites inside the polyphosphate cages are saturated and the coacervation process begins by the metallic ions linking adjacent chains. Under such conditions the metal ions are more exposed to interactions with water molecules, which decrease the electronic density of the M-O_t bonds and, consequently, increase the P-O_t and P-O_b bond strengths.

These new experimental evidences fully corroborate the previous interpretation of the structural trends of polyphosphate coacervates⁷ and reinforce the descriptions of the main role played by the metallic ions on the coacervation process.

VI. Conclusions

Transition metal polyphosphate coacervates were prepared, containing Ni^{2+} and Co^{2+} ions. Short-range ordering structure was accessed by EXAFS measurements at the metallic ions K-edges. The results revealed the presence of two phosphorus atoms around the transition metals, in which the structural disorder is largely dependent on the metallic ions concentrations, revealing the different phases of the coacervation process. The interaction between the metallic ion and water molecules on the coacervate phase is a very important issue on the description of the EXAFS results, as well as in the interpretation of the characteristic vibrational modes obtained by Raman spectroscopy. The initial addition of metallic ions in the polyphosphate solutions ($P/M > 6$) induces an increase on the electronic density of the M-O_t bonds (reflected by the decrease on the P-O_t and, consequently, an increase on the P-O_b bond strength). The interaction with water molecules on the coacervation region ($2 < P/M < 6$) weakens the M-O_t bonds, leading to a gradual increasing on wavelengths of the $\nu_s(\text{P-O}_b)$ and $\nu_s(\text{P-O}_t)$ vibrational modes. The results obtained from Raman spectroscopy fully corroborates our interpretation of the Debye–Waller evolution with metal concentration obtained by EXAFS analysis, and is in total agreement with the mechanism of the coacervation process proposed previously.⁷

Acknowledgment. The financial support of FAPEMIG, CNPq and CAPES/PROINFRA (Brazilian agencies) is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS) at Campinas, Brazil, for the use of XAFS2 beam line during the XAS experiments. Experimental support by the LNLS staff is gratefully acknowledged.

References and Notes

- (1) Vast, P.; Barbioux, F.; Gomez, F. *Verre* **1996**, *2*, 3.
- (2) Vast P., European Patent WO 98/21155, 1998 22 May.
- (3) Willot, G.; Gómez, F.; Vast, P.; Andriez, V.; Martines, M.; Messaddeq, Y.; Poulain, M. *C. R. Chim.* **2002**, *5*, 899.
- (4) Bhargava, H. N.; Srivastava, D. C.; Varma, B. K. *Colloid Polym. Sci.* **1974**, *252* (1), 20–25.
- (5) Mehrotra, R. C. *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44* (2), 201–220.
- (6) Gomez, F.; Vast, P.; Barbioux, F. *Phosphorus Res. Bull.* **1995**, *5*, 143.

- (7) Dias Filho, F. A.; Carlos, L. D.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 1776.
- (8) Kanazawa, T. *Inorganic Phosphate Materials*; Elsevier: New York, 1989.
- (9) Fanstiel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5510.
- (10) Morin, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, *10*, 1726.
- (11) Wieker, W.; Thilo, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 296.
- (12) Draoui, M. Ph.D. Thesis, Mohammed-V University, Rabat, Morocco, 1992.
- (13) Palavit, G.; Montagne, L.; Delaval, R. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *189*, 277.
- (14) Stern, E. A.; Kim, K. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 3781.
- (15) Ravel, B.; Newville, M. J. *Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537.
- (16) Newville, M. J. *Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 322.
- (17) Newville, M.; Liviš, P.; Yacoby, Y.; Rehr, J. J.; Stern, E. A. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14126.
- (18) Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Lytle, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204.
- (19) Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 8139.
- (20) Ravel, B. *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 314–316.
- (21) Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. J. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 2996.
- (22) Goñi, A.; Rius, J.; Insausti, M.; Lezama, L. M.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1052–1060.
- (23) Yakunovich, O. V.; Karimova, O. V.; Dimitrova, O. V.; and Massa, W. *Acta Crystallogr.* **1999**, *C55*, 151–153.
- (24) McEwen, R. S. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75* (12), 1782–1789.
- (25) Pertlik, F. *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 1083–1088.
- (26) Novita, D. I.; Boolchand, P. *Phys. Rev. B*, *76*, 184205.
- (27) Weil, M.; Puchberger, M.; auf der Günne, J. S.; Weber, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5067–5073.

JP801585V



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Spectroscopic studies on glassy Ni(II) and Co(II) polyphosphate coacervates

Maurício A.P. Silva^{a,*}, Douglas F. Franco^a, Adilson R. Brandão^a, Hernane Barud^b, Francisco A. Dias Filho^c, Sidney J.L. Ribeiro^b, Younès Messaddeq^b, Luiz F.C. de Oliveira^a^a Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário Martelos, 36036-900 Juiz de Fora, MG, Brazil^b Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, C.P. 355, 14801-970 Araraquara, SP, Brazil^c Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, C.P. 12200, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 September 2009

Received in revised form

25 November 2009

Accepted 8 July 2010

Keywords:

Amorphous materials

Glasses

Raman spectroscopy and scattering

Optical properties

ABSTRACT

Transparent amorphous bulk materials have been prepared through the coacervation process of sodium polyphosphate and Ni²⁺ and Co²⁺ chloride solutions. Structural and spectroscopic properties were analyzed by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, UV–vis, infrared and Raman spectroscopic techniques. Different optical properties and water absorption tendencies were observed for the polyphosphate coacervates. The symmetric P–O_b and P–O_t stretching modes on the Raman spectra for the coacervates and the sodium polyphosphate revealed the coordination processes of the polyphosphate chains to the metal ions, including the effects of the water coordination outside the polyphosphate cages, connecting the adjacent chains. Based on data collected from the electronic spectra, these materials can present important technological applicability. Being transparent materials, these glasses can be used as absorption filters with pass-band between 600 and 500 nm for the Ni coacervate, and above 600 nm for the Co coacervate.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polyphosphate coacervates are amorphous substances obtained through the destabilization of polyphosphate colloidal solutions, when a phase separation occurs, forming a water-insoluble denser phase. The coacervate, i.e., denser phase composed mainly by the longer polyphosphate chains and metal ions, becomes a vitreous solid when the water excess is eliminated (e.g. in a silica-gel dessicator). The “coacervate route” is proposed as a very important strategy to the production of polyphosphate glasses at room temperature. In fact, this simple synthesis method consists in the mixture of high concentration solutions of sodium polyphosphate (NaPO₃)_n, commercially known as Graham’s salt) and electrolytes, such as calcium and magnesium chlorides. The phase separation appears instantly, and the separation from the supernatant (consisted of shorter polyphosphate chains and ions such as Cl⁻ and Na⁺) is easily performed. This is a very well known phenomenon and has been investigated in the last three decades. For instance, Umegaki and Kanazawa [1] studied the temperature dependence of the viscoelastic behavior of magnesium coacervates. Kanazawa et al. [2] studied the solubility of coacervates of magnesium, calcium and aluminium in acid solutions. They used electrical conductivity, viscosity and paper chromatography measurements, and

concluded that the coacervates dissolve into acid solvents without cleavage of the phosphate chains. Umegaki and Kanazawa [3] studied the viscosities of magnesium and calcium coacervates at various temperatures and were able to calculate their activation energy of flow to be about 7 kcal mol⁻¹ and 15 kcal mol⁻¹, respectively. Umegaki et al. [4] determined the different crystalline phases that form under the thermal decomposition of magnesium coacervates, by means of DTA, TGA and high temperature X-ray diffraction techniques. Umegaki and Kanazawa [5] studied the degradation of magnesium and calcium coacervates, using viscosity and chromatographic analysis. Palavit et al. [6] reported the preparation of zinc-sodium phosphate glass precursors by coacervation. Gomez et al. [7] used the “coacervate route” to prepare sodium-calcium polyphosphate glasses, by melting the coacervates at 1000 °C for 1 h, to eliminate free water, and studied the dehydroxylation mechanisms of the glasses in relation to temperature and pressure. The same authors [8] used the coacervation process for the preparation of polyphosphate glasses and characterized them using Controlled-transformation Rate Thermal Analysis (CRTA). Willot et al. [9] studied the physical properties of zinc-sodium polyphosphate glasses, using the coacervate route. Dias Filho et al. [10] used Eu³⁺ luminescence properties to probe the coacervation process. They proposed the occurrence of two main families of sites for the metal ions in the aqueous polyphosphate colloidal systems: cage-like sites provided by the polyphosphate chain and a family of sites which arises following saturation of the cage-like sites. In their interpretation, the coacervation process starts by the occupation of this

* Corresponding author. Tel.: +55 32 2102 3310.

E-mail address: mauricio.silva@ufjf.edu.br (M.A.P. Silva).

second family of sites, which leads to supramolecular interactions between polyphosphate chains and the consequent destabilization of the colloidal system.

Recently we have studied the structural properties of a new composition of polyphosphate coacervates, containing the transition metal ions Ni^{2+} and Co^{2+} [11]. The coacervation process, as proposed in Ref. [10], was analyzed by X-ray Absorption Spectroscopy (through EXAFS analysis) and FT-Raman Spectroscopy, and the results corroborate the cited proposition.

In this work we explore some structural and spectroscopic properties of the polyphosphate coacervates containing Ni^{2+} and Co^{2+} ions, by means of X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, UV–vis, infrared and Raman spectroscopies.

2. Experimental

To a 4 mol L^{-1} $(\text{NaPO}_3)_n$ solution kept under constant stirring an equal volume of 1 mol L^{-1} MCl_2 ($\text{M} = \text{Ni}$ or Co) solution was added. Following the method proposed by Umegaki et al. [4] methyl alcohol was added (10% in volume) to the solution, in order to obtain the liquid–liquid phase separation, being the coacervate collected as the denser phase. The viscous green-coloured Ni coacervate and purple-coloured Co coacervate were maintained for two days in a vacuum silica-gel dessicator, and the transparent glassy materials were submitted to structural, thermal and spectroscopic studies.

Powder X-ray diffraction measurements were carried out with a D5000 Siemens diffractometer using Cu K α radiation. The 2θ investigation region was in the range of $4\text{--}70^\circ$ with a step pass of 0.05° and a step time of 1 s.

Thermogravimetric (TG) measurements were carried out in a Thermal Analyst 3100 calorimeter from TA Instruments, under N_2 atmosphere. Powdered samples were set in sealed aluminum pans and heated at a constant rate $q = 10 \text{ K min}^{-1}$.

A Shimadzu UV/vis spectrophotometer PC1601 was used to record the UV/vis aqueous solutions of the metal ions, as well the spectra of the solids. The reflectance spectra of all samples were obtained from an Ocean Optics spectrometer USB2000 fiber optic instrument, in the range 350–1100 nm.

Infrared spectra of the samples in KBr pellets were obtained in a Bomem FT instrument model MB102, from 4000 to 400 cm^{-1} , using 4 cm^{-1} as spectral resolution and a good signal/noise ratio with 128 scans.

FT-Raman spectra were measured using a Bruker RFS 100 instrument equipped with Nd^{3+} /YAG laser operating at 1064 nm in the near infrared, and a CCD detector cooled with liquid N_2 ; the spectral resolution was kept at 4 cm^{-1} , and good signal/noise ratio were achieved by 500 spectra accumulations, with 50 mW of laser power at the sample.

3. Results

X-ray diffraction patterns are shown in Fig. 1, and indicate that the coacervates are essentially amorphous. Two narrow peaks appearing at 31.5° , 45.5° and 56.3° can be assigned to excess NaCl that could be removed by repetitive washing with distilled water.

Fig. 2 shows the thermogravimetric curves for the Ni^{2+} and Co^{2+} coacervates, where important water release processes are observed, but also reflects the hygroscopicity tendency of these samples, as discussed below.

In Fig. 3, UV–vis absorption spectra are shown for the coacervate samples. As a comparison, this analysis was also performed for Ni^{2+} and Co^{2+} aqueous solutions. Fig. 4 shows the UV–vis diffuse reflectance spectra of the glassy samples.

Fig. 5 shows infrared absorption spectra obtained for the Ni^{2+} and Co^{2+} coacervates, and also for the $(\text{NaPO}_3)_n$. Table 1 shows the vibrational frequencies assigned to characteristic vibrational modes of the phosphate groups [12–20].

The Raman spectra obtained for the Ni^{2+} and Co^{2+} coacervates and the $(\text{NaPO}_3)_n$ are depicted in Fig. 6.

4. Discussion

The thermogravimetric curves in Fig. 2 show that for the Co^{2+} coacervate about 10% of mass is lost as water release at 100°C , while for the Ni^{2+} coacervate only 2.5% of mass was lost at that temperature. In fact in previous EXAFS studies [11], some of us have shown the higher disorder in the first coordination shell of the cobalt

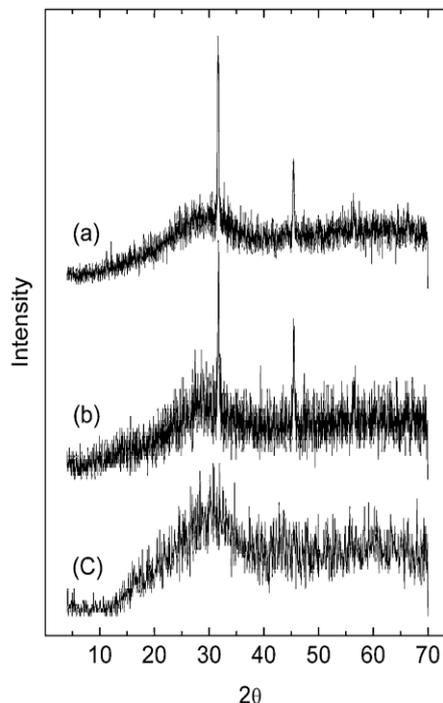


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) for the samples: (a) cobalt coacervate; (b) nickel coacervate; (c) $(\text{NaPO}_3)_n$.

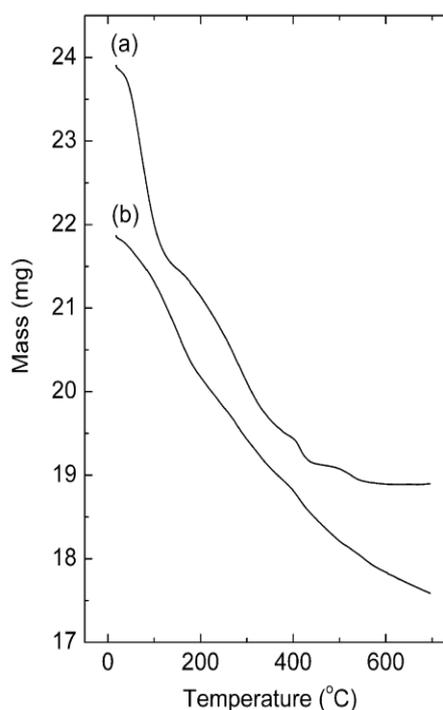


Fig. 2. Thermal gravimetric (TG) curve for: (a) cobalt coacervate and (b) nickel coacervate.

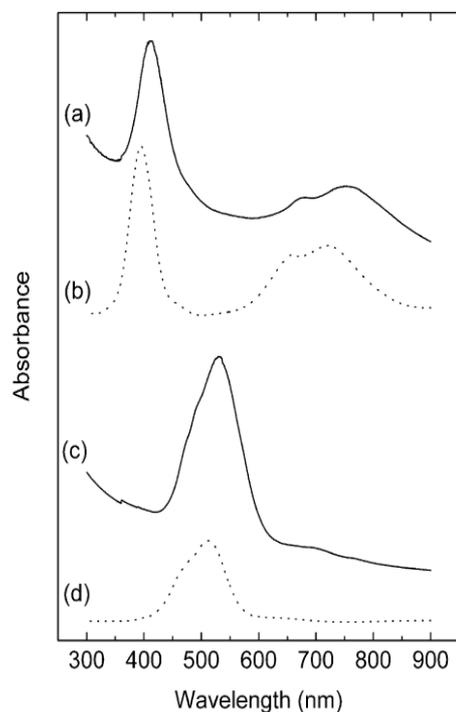


Fig. 3. UV/vis spectra for the samples: (a) nickel coacervate; (b) Ni^{2+} aqueous solution; (c) cobalt coacervate; (d) Co^{2+} aqueous solution.

ions, reflecting the higher hygroscopicity tendency revealed by the Co coacervates. The strongly endothermic water release hidden the glass-transition range in the Differential Scanning Calorimetry analysis (DSC) not shown here. The thermogravimetric analysis

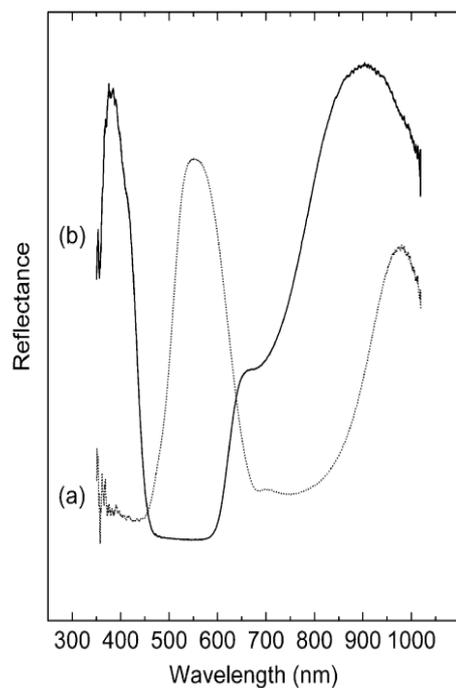


Fig. 4. UV/vis diffuse reflectance for the coacervate samples: (a) nickel coacervate and (b) cobalt coacervate.

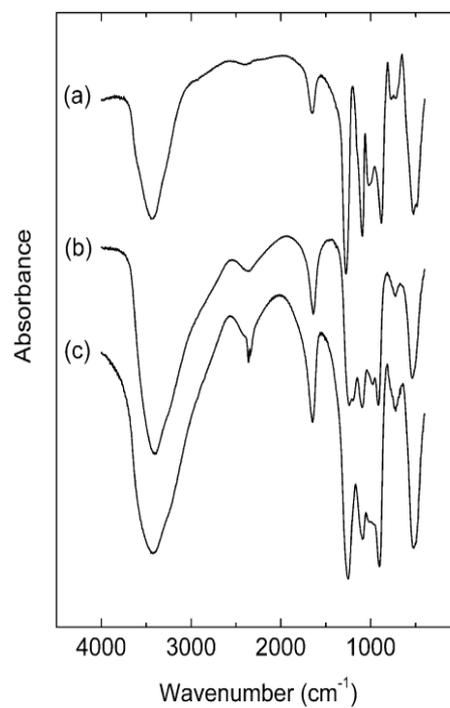


Fig. 5. Infrared vibrational spectra for: (a) $(\text{NaPO}_3)_n$; (b) nickel coacervate; (c) cobalt coacervate.

indicated that a considerable quantity of water remains in the coacervate structure, even after complete drying in a vacuum silica-gel dessicator. This result is consistent with the infrared spectroscopy results, as discussed below.

Clear similarities between the UV–vis absorption spectra of the coacervates and the respective hydrated ions, are observed in Fig. 3. A 20 nm red-shift is observed for the coacervates. Absorption bands centered at 415 and 395 nm are observed for the Ni^{2+} coacervate and aqueous solution, respectively. Absorption bands at 533.5 and 512.5 nm are observed for the Co^{2+} coacervate and aqueous solution, respectively. The red-shift observed for coacervates can be attributed to the additional interaction of the metal ions with the coordinating phosphate units of the polyphosphate chain. In fact from previous studies some of us have concluded for cage-like sites available for metal ions [11].

As expected, wavelength regions of maximum reflectivity are present where the compounds present the minimum electronic absorption and this was observed in the diffuse reflectance spectra shown in Fig. 4. Based on the data collected from the electronic

Table 1
Characteristic vibrational wavenumbers for different phosphate species. IR: infrared active bands; R: Raman active bands.

Structural group	Wavenumber range (cm^{-1})	Reference
$\delta_s (\text{PO}_4^{3-})$	~560 (IR)	[12]
$\nu_s (\text{P}-\text{O}_b)$	690 (R)	[22,23]
$\nu_{as} (\text{P}-\text{O}-\text{P})$ (linear)	700 (IR)	[13]
$\nu_s (\text{P}-\text{O}-\text{P})$	725 and 780 (IR)	[14]
$\nu_{as} (\text{P}-\text{O}-\text{P})$ (linear)	900 (IR)	[13]
(PO_3) (terminal)	~1030 (IR)	[15]
$(\text{P}-\text{O})^-$ (terminal)	~1100–1000 (IR)	[16]
$\nu_s (\text{P}-\text{O}_t)$	1160 (R)	[22,23]
$\nu_s (\text{PO}_2)^-$ (chain species)	~1160 (IR)	[17,18]
$\nu_{as} (\text{PO}_2)^-$ (chain species)	~1270 (IR)	[19]
P–O–H	~2700 (IR)	[20]

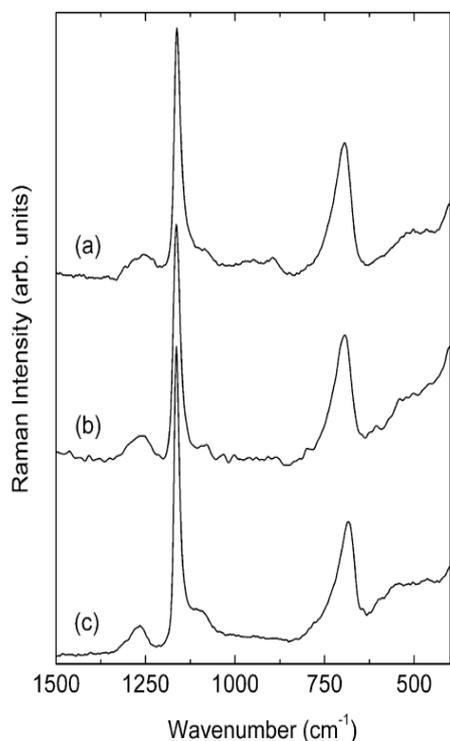


Fig. 6. Raman scattering spectra for: (a) cobalt coacervate; (b) nickel coacervate; (c) $(\text{NaPO}_3)_n$.

spectra of Figs. 3 and 4, these materials can present important technological applicability. Being transparent materials, these glasses can be used as absorption filters with pass-band between 600 and 500 nm for the Ni coacervate, and above 600 nm for the Co coacervate.

Fig. 5 reveals that the Ni^{2+} and Co^{2+} coacervates present similar vibrational behavior to the one obtained for the polyphosphate. The bands at 1272 and 1154 cm^{-1} can be assigned, respectively, to the asymmetric and symmetric stretching of the units (PO_2) containing non-bonding oxygen atoms in the middle of the chain. The band at 1090 cm^{-1} can be assigned to the stretching of the terminal groups $\text{P}-\text{O}^-$ and the one at 1028 to the terminal PO_3 groups. The band appearing at 882 cm^{-1} in the spectra of Fig. 5 is strongly influenced by the condensation of the phosphate units that build the chains. It is attributed to the asymmetric stretching modes of the $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ groups in the middle of the chain. Originally occurring at 900 cm^{-1} , this band is shifted to lower wavenumbers due to the longer chains in the glassy $(\text{NaPO}_3)_n$ and in the coacervates. The symmetric stretching of the $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ groups are reflected by the bands in the 722 and 783 cm^{-1} range, and the band at ca. 520 cm^{-1} is attributed to the $\text{P}-\text{O}$ deformation modes in the PO_4^{-3} groups. Moreover, the vibrational spectra of the coacervates and $(\text{NaPO}_3)_n$ present two bands around 1650 and 3450 cm^{-1} , attributed to the deformation and stretching modes of adsorbed water molecules. The infrared spectra presented in Fig. 5 show that the metal coacervates have the same vibrational behavior as the glassy $(\text{NaPO}_3)_n$ and, considering the bands related to the bridging structures in the chains (1272, 1154, 882, 722 and 783 cm^{-1}), we conclude that the polyphosphate chains in the coacervates do not bear any kind of break of the bonds caused by the presence of the metallic ions [21].

The main bands, in the regions of 690 and 1160 cm^{-1} of the Raman spectra of the Ni^{2+} and Co^{2+} coacervates and the $(\text{NaPO}_3)_n$,

as shown in Fig. 6, can be assigned to $\text{P}-\text{O}_b$ (bridged) and $\text{P}-\text{O}_t$ (terminal) symmetric stretching modes, respectively, very characteristic of the vibrational spectra of polyphosphate materials [22,23]. These bands are centered at 694 and 1164 cm^{-1} for the Ni^{2+} coacervate, at 694 and 1162 cm^{-1} for the Co^{2+} coacervate and at 684 and 1164 cm^{-1} for the $(\text{NaPO}_3)_n$. Despite the small differences in wavenumber, the behavior of these vibrational modes indicates the changes in the vibrational behavior of the PO_4 groups, induced by the presence of the transition metal. The shift to higher wavenumber of the symmetric $\text{P}-\text{O}_b$ stretching mode can be explained by means of the force constant of the $\text{P}-\text{O}_b$ bonds. An increasing in the $\text{P}-\text{O}_b$ bond strength is caused by the presence of the transition metal ions bonded to the terminal oxygen atoms, O_t-M bonds.

In the first stages of the coacervation process, when a small quantity of transition metal is added to the sodium polyphosphate solution, an accentuated wavenumber decrease of the $\text{P}-\text{O}_t$ symmetric stretching mode is observed, compared to $(\text{NaPO}_3)_n$ (1158 cm^{-1} for the coacervate with molar ratio $\text{P}/\text{Co} = 10$, and 1164 cm^{-1} for the initial Graham's salt) [11]. As discussed in Ref. [11], at high P/M^{2+} concentration ratio the transition metal ions are predominantly situated inside cage-like sites, formed by the long polyphosphate chains. When the ion concentration increases, e.g. from $\text{P}/\text{M}^{2+} = 10$ to 4, the sites inside the polyphosphate cages are saturated and the coacervation process begins due to metal ions induced supramolecular interactions. Under such conditions the metal ions are more exposed to interactions with water molecules, leading to a decrease of the electronic density of the O_t-M bonds and, consequently, an increase of the $\text{P}-\text{O}_t$ and $\text{P}-\text{O}_b$ bond strengths. This fact is reflected in the shift to higher wavenumbers of the $\text{P}-\text{O}_t$ symmetric stretching modes of the coacervates with $\text{P}/\text{M}^{2+} = 10-4$ (from 1158 to 1162 cm^{-1} , respectively) [11]. So, in the present case ($\text{P}/\text{M}^{2+} = 4$), similar wavenumber values for the $\text{P}-\text{O}_t$ symmetric stretching modes between the Ni coacervate (1164 cm^{-1}), Co coacervate (1162 cm^{-1}) and the sodium polyphosphate (1164 cm^{-1}) are observed. Moreover, the relatively large wavenumber red-shift for the symmetric $\text{P}-\text{O}_b$ stretching mode of the coacervates (694 cm^{-1}), compared to the $(\text{NaPO}_3)_n$ (684 cm^{-1}), can be related to the increase of the $\text{P}-\text{O}_b$ bond strengths when metal concentration increases. The presence of more O_t-M bonds in the coacervate causes a decrease in the electronic density around the $\text{P}-\text{O}_t$ bonds, leading to an increase of $\text{P}-\text{O}_b$ bond strength.

5. Conclusions

Polyphosphate coacervates were prepared with the transition metal ions Ni^{2+} and Co^{2+} . The glassy samples presented amorphous X-ray diffraction pattern. The higher tendency of water absorption was confirmed for the Co coacervate, as predicted in our previous work [11]. The metallic ions in the coacervates and in solution have similar electronic spectra, indicating that the first coordination shell of the metal is composed of the six water molecules of the aquo ion $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. This is also in agreement with our previous EXAFS studies [11], although the interaction between the metal ions and the oxygen atoms from the polyphosphate species was also proposed. The infrared spectra reveal the similarities on the vibrational behavior between the coacervates and the sodium polyphosphate, indicating that there is no noticeable break of the bonds in the polyphosphate chains. The symmetric $\text{P}-\text{O}_b$ and $\text{P}-\text{O}_t$ stretching modes on the Raman spectra for the coacervates and the sodium polyphosphate revealed the coordination processes of the metallic ion to the polyphosphate chains, including the effects of the water coordination in the metallic ions outside the polyphosphate cages, connecting the adjacent chains.

Acknowledgments

The financial support of FAPEMIG, FAPESP, CNPq and CAPES/PROINFRA (Brazilian agencies) is gratefully acknowledged.

References

- [1] T. Umegaki, T. Kanazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3587.
- [2] T. Kanazawa, T. Umegaki, Y. Kitamija, T. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 1419.
- [3] T. Umegaki, T. Kanazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1452.
- [4] T. Umegaki, Y. Nakayama, T. Kanazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 2105.
- [5] T. Umegaki, T. Kanazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2124.
- [6] G. Palavit, L. Montagne, R. Delaval, *J. Non-Cryst. Solids* 189 (1995) 277.
- [7] F. Gomez, P. Vast, Ph. Llewellyn, F. Rouquerol, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 415.
- [8] F. Gomez, P. Vast, Ph. Llewellyn, F. Rouquerol, *J. Therm. Anal.* 49 (1997) 1171.
- [9] G. Willot, F. Gomez, P. Vast, V. Andries, M. Martinez, Y. Messaddeq, M. Poulain, *C. R. Chim.* 5 (2002) 899.
- [10] F.A. Dias Filho, L.D. Carlos, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Langmuir* 21 (2005) 1776.
- [11] M.A.P. Silva, D.F. Franco, L.F.C. de Oliveira, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 5385.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [13] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, T.V. Jaya, M. Salagram, A.S.R.K. Murthy, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1945.
- [14] S. Honkanen, S.I. Najafi, P. Poyhonen, G. Orcel, W.J. Wang, J. Chrostowski, *Electron. Lett.* 27 (1991) 2167.
- [15] D.E. Corbridge, *J. Appl. Chem.* 6 (1956) 456.
- [16] R. Bartholomew, *J. Non-Cryst. Solids* 7 (1972) 221.
- [17] R.M. Supkowski, W.D. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5616.
- [18] D.L. Veasey, D.S. Funk, P.M. Peters, N.A. Sanford, G.E. Obarski, N. Fontaine, M. Young, A.P. Peskin, W.C. Liu, S.N.H. Walter, J.S. Hayden, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 369.
- [19] L.C. Barbosa, N. Aranha, O.L. Alves, R. Srivastava, *Electron. Lett.* 20 (1996) 1919.
- [20] R.M. Almeida, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 40 (1980) 535.
- [21] F.A. Dias Filho, PhD Thesis, Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Brazil, 2003.
- [22] D.I. Novita, P. Boolchand, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 184205.
- [23] M. Weil, M. Puchberger, J.S. auf der Günne, J. Weber, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5067.

Patente:



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0803210-6 A2**

(22) Data de Depósito: 14/08/2008
(43) Data da Publicação: 08/06/2010
(RPI 2057)



* B R P I 0 8 0 3 2 1 0 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C03C 1/00
C03C 3/16
C01B 25/40

(54) **Título: PRODUTO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE VIDROS PELA REAÇÃO DE COACERVAÇÃO DE POLIFOSFATOS EM SOLUÇÃO AQUOSA À TEMPERATURA AMBIENTE**

(73) **Titular(es):** Universidade Federal de Juiz de Fora

(72) **Inventor(es):** Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Mauricio Antônio Pereira da Silva, Sidney José Lima Ribeiro, Younes Messaddeq

(57) **Resumo:** Para a preparação de vidros em temperatura ambiente, soluções de cloretos, iodetos, fluoretos, nitratos, sulfatos ou acetatos de metais alcalinos, alcalinos-terrosos e metais de transição são adicionadas lentamente a uma solução de Polifosfato de Sódio, sob constante agitação, seguido ou não pela adição de metanol ou etanol, dependendo da composição da mistura. Após um período de agitação constante o material é decantado, o sobrenadante descartado, e o coacervato resultante, mais denso, pode ser lavado com água destilada, O coacervato é então depositado em moldes e seco em dessecador com agentes secantes sob vácuo. O produto resultante possui todas as características de materiais vítreos. A presente invenção permite, em particular, a incorporação no vidro de diferentes produtos químicos, inorgânicos e/ou orgânicos, promovendo diferentes características físico-químicas aos materiais envolvidos, e diferentes aplicações podem ser vislumbradas.