



XIV Seminário de Iniciação Científica
Universidade Federal de Juiz de Fora
15 a 17 de outubro de 2008



Área: Ciências Exatas e da Terra

Projeto: CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COACERVADOS DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS

Orientador: Luiz Fernando Cappa De Oliveira

Bolsistas:

Douglas Faza Franco (XVI PIBIC)

Participantes:

Os coacervatos são sistemas muito utilizados em química de materiais, principalmente na obtenção de materiais híbridos. Um estudo recente demonstrou que estes materiais atuam como precursores de sistemas vítreos e que podem funcionar como filtros de absorção na região do visível **1**. Neste trabalho foi proposta a obtenção e caracterização espectroscópica de materiais vítreos a partir da matriz de polifosfato de sódio.

Foram produzidos coacervatos de cobalto (II) e níquel (II) em diferentes proporções P/M²⁺, e caracterizados por técnicas espectroscópicas (Raman e Absorção de Raios-X), visando obter informações que possam descrever detalhadamente as estruturas dos mesmos, bem como o papel desempenhado pelos íons metálicos no processo de coacervação.

Os coacervatos foram obtidos a partir de soluções de polifosfato de sódio, (4,0M) e sais de cloretos de níquel e cobalto em diferentes proporções P/M²⁺, variando de 0,5 a 10. Após algum tempo da mistura, ocorre a formação de vesículas coloidais que posteriormente se separam em duas fases; uma rica em partículas coloidais (coacervato) e outra compreendendo o sobrenadante.

Os dados de espectroscopia Raman para o coacervato de cobalto mostram uma diminuição do número de onda, principalmente para o modo vibracional de deformação angular O-P-O em proporções P/Co²⁺ > 2. Verifica-se que para P/Co²⁺=2 o mesmo apresenta-se em 317 cm⁻¹ e para P/Co²⁺=10 em 305 cm⁻¹; isso implica que o mesmo modo apresenta sensibilidade considerável à medida que se varia a concentração do cloreto de cobalto. Por outro lado, o estiramento assimétrico PO₂ sofre um aumento do número de onda; 1248 cm⁻¹ em P/Co=2 e 1264 cm⁻¹ em P/Co²⁺=8.

Estes resultados estão coerentes com o quadro de formação do coacervato: à medida que mais íons metálicos estão presentes, os mesmos se "ligam às cadeias polifosfáticas externamente, tornando assim menos permitidos os modos de deformação angular O-P-O.

As medidas EXAFS (efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS), nas bordas-K do Ni e Co, mostram que a primeira esfera de coordenação dos íons metálicos é composta pelos átomos de oxigênio do hexaaquo complexo. Além disso, uma contribuição em torno de 3.2 Å do átomo central é atribuída à presença de átomos de fósforo. Através da análise dos fatores Debye-Waller em função das razões P/M, para os pares M-O e M-P, revelaram importantes características do processo de coacervação. Fatores Debye-Waller mais baixos foram encontrados nos coacervatos com baixas concentrações de metal (P/M²⁺ > 6). Nessa faixa de concentração, os íons metálicos apresentam-se presos em gaiolas formadas pelas cadeias polifosfáticas "enroladas" em torno do íon. Na região de concentração 2 < 6, os aumentos bruscos dos fatores de Debye-Waller podem ser atribuídos à saturação das gaiolas, quando os íons metálicos passam a ocupar sítios externos nas cadeias polifosfáticas, ligando cadeias adjacentes, dando origem ao processo de coacervação. Após a saturação desses sítios, em P/M²⁺ > 2, os íons metálicos adicionais apresentam-se principalmente como complexos hidratados, e os fatores de Debye-Waller apresentam valores constantes com a concentração. Além disso, nas esferas M-O, os coacervatos de Co²⁺ apresentam valores do fator de Debye-Waller maiores que aqueles de Ni²⁺, refletindo a maior tendência higroscópica dos primeiros em relação aos segundos.

Os resultados de espectroscopia Raman e os valores de Debye-Waller apresentam comportamentos coerentes: quanto maior a relação P/M, mais íons metálicos ocupam posições externas nas cadeias polifosfáticas, contribuindo assim para uma perturbação das características físicas e químicas do material **2**.

1 Brandão, A.R.; Stephani, R.; de Oliveira, L.F.C, Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual SBQ, 2006, QM-022.

2 Franco, D.F.; Silva, M.A.P*; de Oliveira, L.F.C; J. Phys Chem. A (2008)