

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Francisco Manoel dos Santos Garrido e Aprovado pela Comissão Julgadora.

Campinas, 19 de outubro de 1989
Oswaldo Luiz Alves

MATERIAIS LAMELARES FORMADOS PELA
REAÇÃO DE H_3PO_3 COM Zr (IV)

Francisco Manoel dos Santos Garrido

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas

1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela orientação e dedicação durante a realização desta Tese.

Ao Prof. Dr. Yoshiyuki Hase e ao colega Prof. Pedro A. M. Vazquez, pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Lisandro P. Cardoso e ao colega José M. Sasaki, pela obtenção dos difratogramas de raios-X.

Ao colega Nelson H. Morgon, pelas subrotinas gráficas.

Aos colegas Prof. Eduardo A. Pinheiro, Profa. Maria C. Gonçalves e Pompeu P. Abreu Filho, pela colaboração na obtenção das áreas superficiais e de algumas fotomicrografias de MEV.

Ao Prof. Dr. Nilso Barelli, pela obtenção de fotomicrografias de MEV.

A senhorita Cássia R. Rigolato, pela obtenção dos termogramas de ATG e das curvas de CDV.

Ao Prof. Dr. Paulo S. Santos, pela colaboração na obtenção dos espectros Raman.

Ao Departamento de Físico Química do Instituto de Química da UNESP - Araraquara, pela obtenção das porosimetrias de mercúrio e das densidades reais do sólido.

Aos amigos da "República" e aos do Instituto de Química, em especial aos do bloco E, pelo apoio e convivência.

A Dona Nair, pelo carinho e dedicação durante estes sete anos de Campinas.

Ao CNPq, UNICAMP e CAPES, pelas bolsas de estudo concedidas.

Ao Programa de Química para Materiais Eletrônicos (PQME-FINEP-IQ-UNICAMP) e Telebrás, pelo apoio financeiro.

"Dedico esta Tese a Manuel e Etelvina, meus pais"

RESUMO

No presente trabalho, sintetizamos os materiais lamelares através da reação do ácido fosforoso com zircônio (IV), sob diferentes condições. Obtivemos, assim, materiais com diferentes características, relativamente à cristalinidade, estequiometria, área de superfície, densidade, estrutura de poros, morfologia e textura.

Para se obter informações quanto à influência das condições de síntese nas propriedades acima referidas, foram estudados os seguintes parâmetros:

- a) concentração dos reagentes (diferentes razões $H_3PO_3:Zr(IV)$);
- b) tempo de tratamento;
- c) temperatura de tratamento;
- d) adição de promotores de cristalização.

A caracterização foi feita de maneira exaustiva, não só através de análises químicas (determinação de zircônio e fósforo), mas também pela utilização das seguintes técnicas: difratometria de raios-X, espectroscopia infravermelho e Raman, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, determinação da área de superfície (método de BET dinâmico), densidade real do sólido (método picnométrico por deslocamento de gás), porosimetria de Hg e microscopia eletrônica de varredura.

Pela análise detalhada dos dados provenientes das técnicas de difração de raios-X e da espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman), obtivemos informações acerca da transição

não-cristalino \longrightarrow semicristalino \longrightarrow cristalino,

que ocorre nestes materiais.

Além de outros, os resultados obtidos revelaram clara dependência da cristalinidade com as variáveis: concentração de reagentes, tempo e temperatura de tratamento, o que nos permite inferir um mecanismo de cristalização via processo de dissolução/reprecipitação.

ABSTRACT

Layered materials with different characteristics like crystallinity, composition, surface area, density, pore structure, morphology and texture, were prepared by the reaction of H_3PO_3 with Zr(IV) under different synthesis conditions, such as:

- a) reagent concentration (different H_3PO_3 :Zr(IV) ratios);
- b) time;
- c) temperature;
- d) use of a crystallization promoter.

The composition of the materials was determined by chemical analysis (zirconium and phosphorus). Several physical methods were used for the characterization of the materials: X-ray diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, surface area determination (dynamical BET method), mercury porosimetry and scanning electronic microscopy.

Information about the:

non-crystalline \longrightarrow semicrystalline \longrightarrow crystalline, transition in these materials, were obtained by a detailed analysis of the results from X-ray diffraction and vibrational (infrared and Raman) techniques.

A clear dependence of the crystallinities on the following parameters was verified: reagent concentration, time and temperature of treatment. The results suggest that the crystallization occurs by a solubilization/precipitation mechanism.

ABREVIATURAS

- ATG - Análise Termogravimétrica
- BET - Brunauer, Emmett e Teller
- CDV - Calorimetria Diferencial de Varredura
- col - Colaboradores
- CTI - Capacidade de Troca Iônica
- DRS - Densidade Real do Sólido
- DRX - Difração de Raios-X
- f - Fraca
- F - Forte
- ff - Muito Fraca
- IV - Infravermelho
- lg - Larga
- m - Média
- meq - Mili-equivalentes
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MF - Muito Forte
- NIR - "Near Infrared" (Infravermelho próximo)
- om - Ombro
- UV - Ultravioleta
- VIS - Visível
- n - Nujol

ÍNDICE

pág.

LISTA DE FIGURAS UTILIZADAS NO TEXTO	iv
LISTA DE TABELAS	ix
I - PRELIMINARES	1
II - INTRODUÇÃO	4
II.1 - SISTEMA $H_3M^V O_4 / M^{4+}$	4
II.2 - SISTEMA H_3PO_3 / M^{4+}	14
II.3 - COMPOSTOS DERIVADOS DE ACIDOS ORGANOFOSFORADOS E MISTOS	16
III - OBJETIVOS	19
IV - PARTE EXPERIMENTAL	21
IV.1 - SÍNTESE DOS MATERIAIS	21
1.1) Reagentes de Partida	22
1.2) Efeito da Concentração	22
1.3) Efeito do Tempo de Tratamento	24
1.4) Efeito da Ordem de Adição dos Reagentes	26
1.5) Efeito da Temperatura de Tratamento .	26
1.6) Efeito da Adição de Agente Promotor de Cristalização	26
IV.2 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	28
2.1) Reagentes e Soluções Utilizados	29
2.2) Ataque da Amostra	29
2.3) Determinação de Fósforo	30
2.4) Determinação de Zr(IV)	30

		11
IV.3	- MEDIDAS FISICAS	31
3.1)	Espectroscopia Infravermelho	31
3.2)	Espectroscopia Raman	31
3.3)	Difratometria de Raios-X	32
3.4)	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
3.5)	Determinação da Área de Superfície	32
3.6)	Determinação da Densidade Real do Sólido	33
3.7)	Medidas de Porosidade	33
IV.4	- ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO	34
4.1)	Análise Termogravimétrica	34
4.2)	Calorimetria Diferencial de Varredura	34
4.3)	Aquecimentos Estáticos	35
V	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
V.1	- ANÁLISE QUÍMICA	36
V.2	- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	37
2.1)	Estrutura Cristalina	37
2.2)	Cristalinidade	44
2.3)	Crescimento dos Microcristais	53
2.4)	Mecanismo de Cristalização	54
V.3	- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	57
3.1)	Análise Vibracional dos Espectros Infravermelho e Raman	57
3.2)	Estudo da Cristalinidade	63
3.2.1)	Efeito da razão $H_3PO_3:Zr(IV)$	63
3.2.2)	Efeito do tempo e da temperatura de tratamento	67
3.2.3)	Efeito do uso de um agente promotor de cristalização	72

V.4	- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	76
V.5	- ÁREA DE SUPERFÍCIE.....	80
V.6	- DENSIDADE REAL DO SÓLIDO	83
V.7	- ESTRUTURA DE POROS	85
V.8	- COMPORTAMENTO TERMICO	89
VI	- CONCLUSÕES	104
VII	- TRABALHOS FUTUROS	107
VIII	- REFERÊNCIAS	108
IX	- APÊNDICES	113

FIGURAS

pag.

Figura I: Estrutura lamelar do grafite intercalado com potássio C_8K	2
Figura II: Modelo estrutural do α -ZrP	6
Figura III: Esquema da cavidade formada por duas lamelas adjacentes no α -ZrP	11
Figura IV: Esquema do possível arranjo de alquil-monoaminas entre as lamelas do α -ZrP	13
Figura V: Esquema da estrutura idealizada do α -bis(benzenofosfonato) de zircônio	17
Figura VI: Esquema geral dos procedimentos de síntese utilizados na preparação dos materiais ZrP-H	25
Figura VII: Esquema do procedimento de síntese utilizado na preparação do material ZrP-H(10:1/240/100/HF)	27
Figura VIII: Difractogramas do α -fosfito de zircônio. A) ZrP-H(10:1/240/100/HF); B) calculado	39
Figura IX: Esquema da estrutura lamelar do α -fosfito de zircônio	41

Figura X: Projeção da estrutura cristalina na direção b , vista do plano (101)	42
Figura XI: Estrutura cristalina do α -fosfito de zircônio vista na direção g , plano (110). Apresentando a cela unitária	43
Figura XII: Difrátogramas dos materiais preparados com diferentes razões $H_3PO_4/Zr(IV)$	46
Figura XIII: Difrátogramas dos estudos de tempo de tratamento e ordem de adição para a razão 5:1	48
Figura XIV: Difrátogramas dos materiais $ZrP-H(2,5:1)$ preparados com diferentes tempos e temperaturas de tratamento	50
Figura XV: Difrátogramas do estudo feito utilizando-se a razão 1:1 e diferentes tempos e temperaturas de tratamento	51
Figura XVI: Difrátogramas dos materiais de razão 10:1, preparados com o agente promotor de cristalização (HF) e com ou sem tratamento térmico	52
Figura XVII: Espectros IV (A) e Raman (B) do $ZrP-H(10:1/240/100/HF)$	58

Figura XVIII: Espectros IV (A) e Raman (B) do ZrP-H(7,5 : 1/25/25)	59
Figura XIX: Espectro IV do ZrP-H(1:1/25/25)	60
Figura XX: Espectros IV, na região de 3800 a 1400 cm^{-1} , do materiais ZrP-H preparados com diferentes razões $\text{H}_3\text{PO}_3:\text{Zr(IV)}$ e mesmo tempo e temperatura de tratamento (25/25)	64
Figura XXI: Espectros IV, na região de 1500 a 250 cm^{-1} , dos ZrP-H(razão/25/25)	65
Figura XXII: Espectros IV, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , dos ZrP-H preparados com razão $\text{H}_3\text{PO}_3:\text{Zr(IV)}$ igual a 2,5:1 e diferentes condições de tratamento (2,5:1/ tempo/temperatura)	68
Figura XXIII: Espectros IV, na região de 2800 a 400 cm^{-1} , dos ZrP-H preparados com razão (5:1) e diferentes tratamentos	69
Figura XXIV: Espectros IV, na região de 2800 a 400 cm^{-1} , dos ZrP-H(10:1/tempo/temperatura)	70
Figura XXV: Espectros IV, na região de 3850 a 400 cm^{-1} , dos materiais ZrP-H(1:1/tempo/temperatura)	71

Figura XXVI: Espectros IV, na região de 800 a 400 cm^{-1} , dos ZrP-H(10:1/240/100/HF) e (7,5:1/25/25)	73
Figura XXVII: Espectros Raman, na região de 2555 a 2400 cm^{-1} dos ZrP-H(10:1/240/100/HF) e (7,5:1/25/25)	74
Figura XXVIII: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(1:1/25/25)	77
Figura XXIX: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(2,5:1/25/25)	77
Figura XXX: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(7,5:1/25/25)	78
Figura XXXI: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(10:1/240/100/HF)	78
Figura XXXII: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(10:1/240/100/HF)	79
Figura XXXIII: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(10:1/240/100/HF)	79
Figura XXXIV: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(10:1/170/100). Incremento máximo de volume = 0.0522 cc/g	87
Figura XXXV: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(2,5:1/25/25). Incremento máximo de volume = 0.0741 cc/g	88

Figura XXXVI: Termograma de materiais ZrP-H não-cristalinos, semicristalinos e cristalino	91
Figura XXXVII: Espectro IV do ZrP-H(1:1/25/25) aquecido a 100°C durante 5 dias	92
Figura XXXVIII: Espectro IV do ZrP-H(2:1/25/25) aquecido a 300°C	93
Figura XXXIX: Gráfico da % de massa perdida na ATG em função da razão $H_3PO_3/Zr(IV)$ utilizada na síntese	94
Figura XL: Espectro IV do ZrP-H(10:1/240/100/HF) aquecido a 960°C. Resíduo da ATG	96
Figura XLI: Gráfico de CDV de materiais ZrP-H não-cristalino, semicristalino e cristalino	97
Figura XLII: Espectros IV, na região de 4000 a 1500 cm^{-1} , do ZrP-H(7,5:1/25/25) aquecido a diversas temperaturas .	99
Figura XLIII: Espectros IV, na região de 1300 a 500 cm^{-1} , do ZrP-H(7,5:1/25/25) aquecido a diversas temperaturas .	100
Figura XLIV: Difrátograma de raios-X do ZrP-H(7,5:1/25/25) aquecido a 300 C	102

TABELAS

pág.

Tabela 1: Materiais lamelares com estrutura do tipo α -ZrP	7
Tabela 2: Materiais lamelares com estrutura do tipo γ -ZrP	8
Tabela 3: Derivados intercalares do α e do γ -ZrP	14
Tabela 4: Condições das sínteses utilizadas na preparação de materiais do tipo ZrP-H	23
Tabela 5: Resultados das Análises Químicas (Zr,P,H ₂ O) ..	37
Tabela 6: Parâmetros de posição e térmicos do α -Zr(HPO ₃) ₂	38
Tabela 7: Indexação dos picos dos difratogramas de raios-X pó para o α -Zr(HPO ₃) ₂	40
Tabela 8: Áreas dos difratogramas de raios-X e cristalinidades relativas dos materiais ZrP-H	44
Tabela 9: Posição do pico referente à reflexão dos planos 001	55

Tabela 10: Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV e Raman	62
Tabela 11: Posição das bandas referentes ao modo vibracional de estiramento do grupo P-H dos ZrP-H(razão/25/25)	66
Tabela 12: Áreas de superfície dos materiais ZrP-H	81
Tabela 13: Densidade real de alguns materiais ZrP-H	83
Tabela 14: Resultados da porosimetria de mercúrio para os ZrP-H	85
Tabela 15: Dados obtidos dos termogramas para os materiais ZrP-H	90
Tabela 16: Números de onda, intensidades relativas e atribuições tentativas das bandas dos espectros IV, para amostras ZrP-H(7,5:1/25/25), submetida a tratamento térmico à várias temperaturas	101

I - PRELIMINARES

Os materiais lamelares têm recebido grande atenção, devido ao fato de apresentarem propriedades químicas e físicas não usuais, decorrentes do seu arranjo estrutural bidimensional. Grande parte destes materiais se comporta como retículos hospedeiros e, entre suas propriedades, podemos destacar:

- i) troca iônica;
- ii) complexação interlamelar de cátions;
- iii) protonação de moléculas, seguida de retenção catiônica;
- iv) outros tipos de reação de intercalação.

Esses fenômenos - base da preparação de derivados intercalares - têm sido intensamente estudados, uma vez que através deles pode-se modificar sensivelmente as propriedades químicas e físicas de tais materiais [1]. Como exemplo, podem ser citados: atividade catalítica [2,3]; fenômenos de transporte [4,5]; supercondutividade [6,7]; transições de fase [8]; propriedades óticas [9] e magnéticas [7].

A denominação "materiais lamelares" vem da estrutura cristalina, uma vez que seus retículos cristalinos são formados por unidades lamelares neutras, ou com cargas empilhadas na direção c do cristal - exemplo: estrutura do grafite na Figura I -, sendo que entre lamelas adjacentes existem espaços vazios, localizados no "gap" de Van der Waals. Uma de suas características importantes é que as forças intralamelares, provenientes das ligações iônicas ou covalentes, são muito maiores do que as interlamelares, advindas das interações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio.

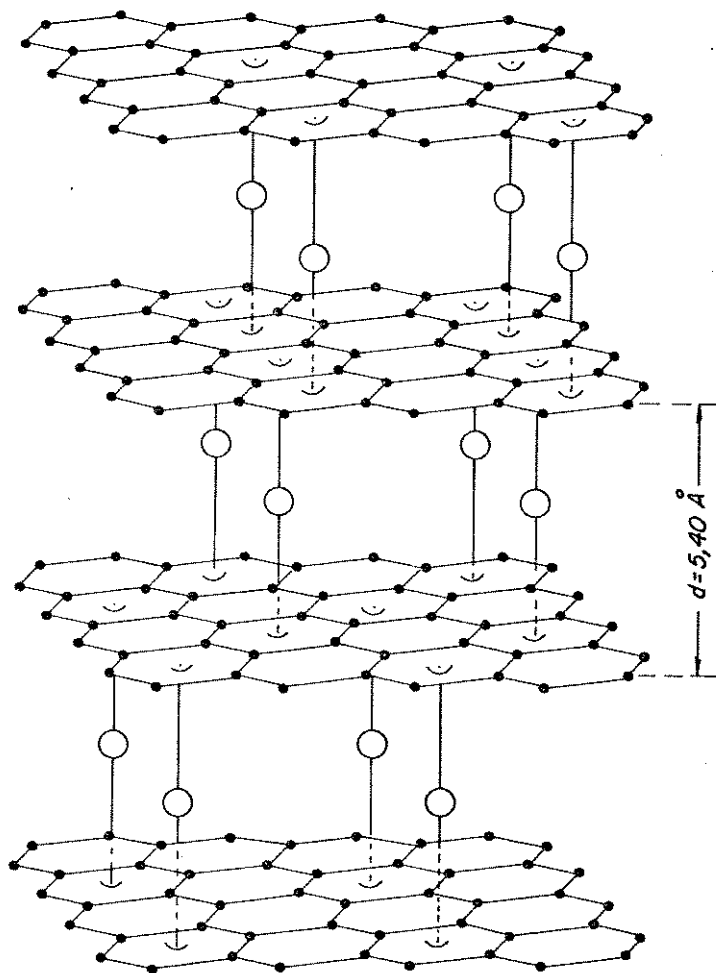


Figura I: Estrutura lamelar do grafite intercalado com potássio C₈K (adaptada de Krebs [10]).

Uma grande variedade de materiais lamelares é descrita na literatura: grafite [11]; dicalcogenetos de metais de transição e materiais similares [12]; sais ácidos de metais tetravalentes e materiais correlatos [13]; minerais aluminossilicatos [14]; hidróxidos de metais bivalentes [15], alguns haletos e oxihaleto de metais de transição [12]. Uma particularidade interessante destes materiais relaciona-se ao fato de possuírem uma superfície intracristalina com baixa concentração de defeitos, se comparada com outras superfícies. Além disso, as restrições impostas pelo ambiente interlamelar podem favorecer certos estados de transição no curso de uma reação molecular, o que pode resultar em processos altamente seletivos.

A par do interesse acadêmico, os estudos destes materiais têm sido fortemente motivados pela possibilidade de aplicação tecnológica, não só dos lamelares, como de seus derivados intercalares [1]. Alguns intercalares de metais alcalinos em grafite têm sido utilizados em catálise, por exemplo o C_8K [3]. Os materiais lamelares do tipo dos dicalcogenetos de metais de transição e do grafite vêm sendo empregados como catodos em baterias de alta densidade de energia. Como exemplo tem-se o monofluoreto de grafite e o TiS_2 em baterias de lítio [4], o fosfato de zircônio que tem sido utilizado na separação de radioisótopos: separação de ^{137}Cs dos produtos de fissão nuclear [13].

A seguir, na Introdução, situaremos o problema de modo a dar uma visão mais abrangente do tema desenvolvido nesta Tese.

II - INTRODUÇÃO

Materiais lamelares do tipo sais ácidos de metais tetravalentes e materiais correlatos - resultantes da reação de metais tetravalentes, tais como Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb e Th com poliácidos de fórmula tipo H_2O_3PR e H_2O_3AsR ($R = OH, H$ ou um grupo orgânico) - têm sido muito estudados, pois podem apresentar tanto a propriedade de troca iônica quanto a de formar compostos de intercalação com espécies químicas neutras [16,17]. Se, por um lado, são encontrados poucos trabalhos envolvendo os fosfitos de metais tetravalentes [18,19,20,21] - produtos resultantes da reação entre H_3PO_3 e um metal tetravalente -, por outro lado, existem extensos estudos sobre os fosfatos. Assim, acreditamos ser interessante fazer uma breve discussão dos fosfatos lamelares de metais tetravalentes e seus derivados lamelares e, posteriormente, procurar situar os fosfitos dentro deste contexto, uma vez que os primeiros podem ser tomados como modelo para estes últimos.

II.1 - SISTEMA $H_3M^V O_4 / M^{4+}$

De maneira geral os fosfatos, e em particular os de zircônio, podem ser divididos em três diferentes tipos, de acordo com suas cristalinidades:

- i) não-cristalinos;
- ii) semicristalinos;
- iii) cristalinos.

Os primeiros trabalhos sobre estes materiais remontam há mais de 30 anos, quando só eram conhecidos na forma de géis amor-

fos [22], preparados na temperatura ambiente pela reação de soluções de Zr(IV) e de ácido ortofosfórico e, dependendo das condições de síntese, poder-se-ia obter materiais com variadas razões P/Zr [23].

Fosfatos de zircônio com baixa cristalinidade e de estequiometria $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, onde n varia de 1 a 5 - dependendo do método de secagem empregado - foram sintetizados em 1964 [24], pelo tratamento térmico do gel amorfo em presença de excesso de ácido ortofosfórico. Materiais com várias cristalinidades e de estequiometria $Zr(HPO_4)_2 \cdot 1H_2O$ (α -ZrP) foram preparados pelo tratamento térmico do gel amorfo em meio a altas concentrações de ácido ortofosfórico [25]. Verificou-se a dependência da cristalinidade do material com o tempo de refluxo e a concentração do ácido [13,26], sendo que, para se preparar, por este método, um material α -ZrP de alta cristalinidade, foram necessários pelo menos 20 dias e uma concentração do ácido entre 12 e 14 Molar [26]. Na Figura II tem-se uma representação esquemática da estrutura do α -ZrP.

Um método alternativo para a preparação do α -ZrP de alta cristalinidade e em menor tempo foi proposto por Alberti e Torraca [27]. Neste método o Zr(IV) foi primeiramente complexado com ácido fluorídrico em presença de ácido ortofosfórico e, posteriormente, o fluoro-complexo formado - que é altamente solúvel - foi vagarosamente decomposto pela evaporação lenta do ácido fluorídrico, até a total cristalização do α -ZrP (método do HF).

Os primeiros monocristais do α -ZrP, com qualidade e tamanho suficientes para a determinação de sua estrutura cristalina, foram preparados por Clearfield e Smith [28], através de crescimento hidrotérmico em tubo de quartzo, numa faixa de temperatura

compreendida entre 170° e 180°C . Posteriormente, Alberti e colaboradores [29] desenvolveram um método mais eficiente de crescimento, tanto em termos de tempo como de tamanho dos monocristais, através de um controle mais rigoroso da decomposição do fluorocomplexo de Zr(IV), descrito no parágrafo anterior.

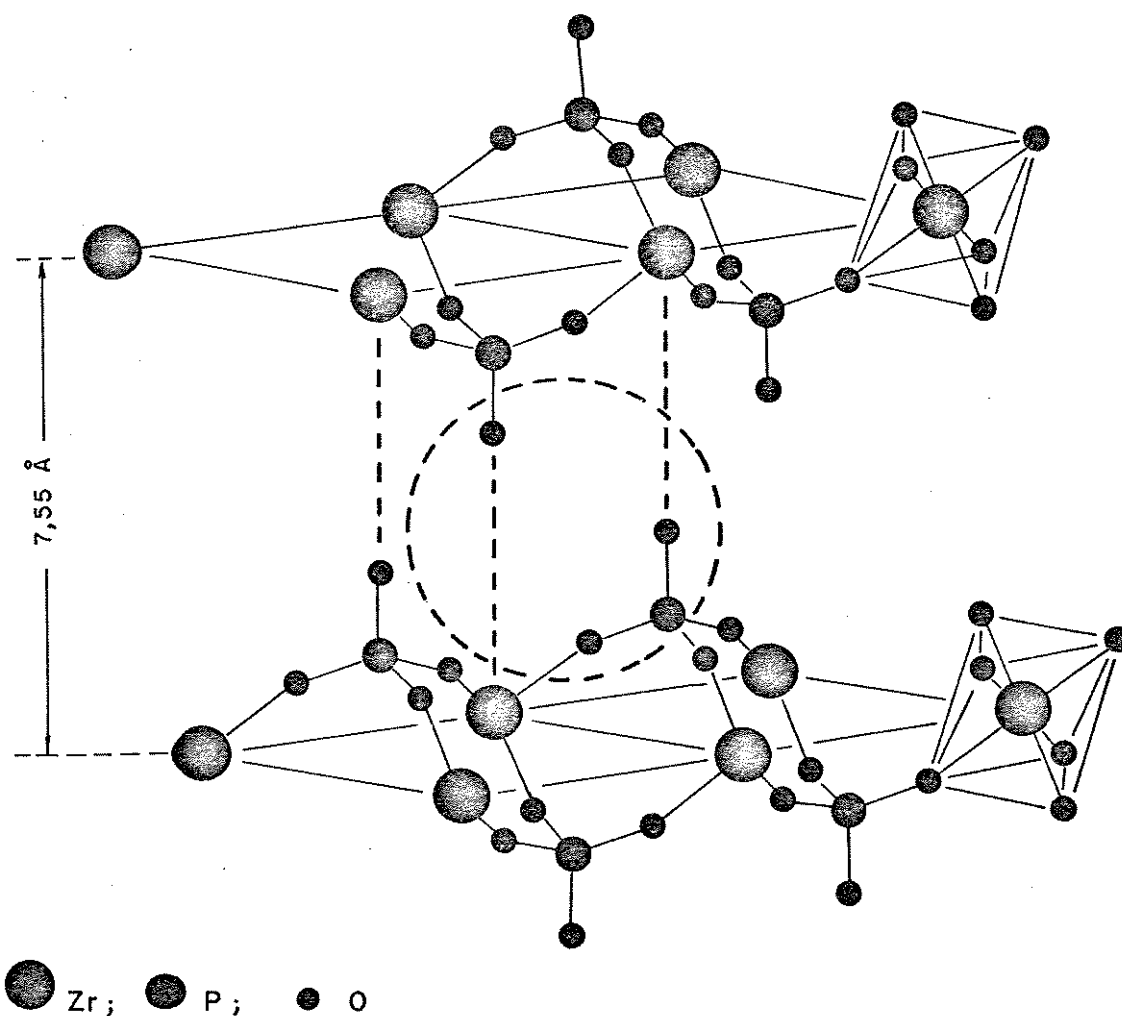


Figura II: Modelo estrutural do α -ZrP (adaptada de Vasely [23]).

Existe ainda uma variedade de outros materiais que apresentam estruturas lamelares do tipo α . Como exemplo podemos citar as famílias $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ onde $M^{IV} = Ti, Hf, Ge, Sn$ e Pb e a $M^{IV}(HASO_4)_2 \cdot nH_2O$, onde $M^{IV} = Ti, Zr$ e Sn [16]. Em ambas, n normalmente é igual a 1. Os métodos utilizados na preparação destes materiais foram basicamente os mesmos do α -ZrP [30], sendo que os materiais mais estudados nas duas famílias citadas estão resumidos na Tabela 1, sendo também sumarizadas algumas de suas características.

Tabela 1: Materiais lamelares com estrutura do tipo α -ZrP.^a

FÓRMULA	DISTÂNCIA INTERLAMELAR	CAPACIDADE DE TROCA	
	(Å)	IÔNICA	(meq/g)
Ti(CHPO ₄) ₂ · H ₂ O	7,56	7,76	
Zr(CHPO ₄) ₂ · H ₂ O	7,56	6,64	
Hf(CHPO ₄) ₂ · H ₂ O	7,56	4,17	
Ge(CHPO ₄) ₂ · H ₂ O	7,60	7,08	
Sn(CHPO ₄) ₂ · H ₂ O	7,76	6,08	
Pb(CHPO ₄) ₂ · H ₂ O	7,80	4,79	
Ti(CHASO ₄) ₂ · H ₂ O	7,77	5,78	
Zr(CHASO ₄) ₂ · H ₂ O	7,78	5,14	
Sn(CHASO ₄) ₂ · H ₂ O	7,80	4,80	

^a Dados compilados da referência [30].

Além de tais famílias são descritos na literatura compostos do tipo $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$, onde $M^{IV} = Zr$ ou Ti , que também apresentam estruturas lamelares. Estes compostos conhecidos como γ -MP ($M = Zr$ ou Ti) não têm, até hoje, suas estruturas cristalinas determinadas. Entretanto, de acordo com Yamanaka e Tanaka [31], pertencem a uma outra fase cristalina, não sendo apenas uma forma mais hidratada do α -ZrP ou do α -TiP. A preparação destes compostos foi feita através de métodos de refluxo ou tratamento hidrotérmico do gel, ou pela precipitação direta em presença de ácido fluorídrico. Todas as preparações foram realizadas num meio com elevadas concentrações da espécie $H_2PO_4^-$ e/ou da HPO_4^{2-} [30]. Na Tabela 2 são apresentadas algumas características dos materiais com estrutura do tipo γ .

Tabela 2 : Materiais lamelares com estrutura do tipo γ -ZrP.^a

FÓRMULA	DISTÂNCIA INTERLAMELAR (Å)	CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA (meq/g)
$Zr(HPO_4)_2$	9,40	6,24
$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	12,2	6,24
$Ti(HPO_4)_2$	9,10	7,25
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	11,6	7,25
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$	9,21	7,25
$Ce(HAsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ^b	10,1	4,30

a) Dados compilados das referências [30,32].

b) De acordo com Alberti e col., acreditar-se que este material também tenha estrutura do tipo γ [30].

Como colocado anteriormente, uma das propriedades mais estudadas dos sais ácidos de metais tetravalentes e seus derivados tem sido a de troca iônica. Isto ocorre dado tais materiais terem demonstrado, quando comparados às resinas trocadoras iônicas, uma maior resistência à temperatura, à radiação e às soluções oxidantes. Comparados aos zeólitos também apresentaram uma maior resistência ao ataque químico, sobretudo em meios altamente ácidos. Assim, há uma boa potencialidade de aplicação dos mesmos como trocadores iônicos em altas temperaturas e em tecnologia nuclear [16].

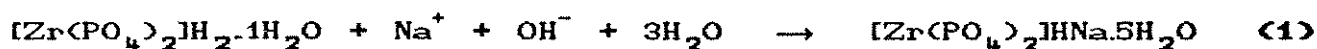
Nas Tabelas 1 e 2 foram apresentadas as capacidades de troca iônica (CTI) de vários destes materiais. Tanto a troca iônica como outras propriedades: intercalação de moléculas neutras, condutividade iônica, etc., dependem mais da estrutura cristalina e da cristalinidade do que do íon metálico ou do poliácido envolvido. Daí ser mais conveniente discutir estes materiais em termos destes dois parâmetros. Como exemplo, temos o caso dos fosfatos de zircônio do tipo α , cuja dependência da propriedade de troca iônica em função da cristalinidade mostra-se bastante evidente, de maneira que, em termos de seletividade a íons, temos diferentes seqüências. Para o sólido amorfo: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; para o semicristalino: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$; para o cristalino: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ [23]. Do ponto de vista termodinâmico da troca iônica, geralmente, a variação de energia livre torna-se mais positiva quando se vai dos materiais amorfos para os cristalinos (para um mesmo sistema de troca), indicando que os últimos são menos favoráveis para a troca iônica [23].

Quanto à estrutura cristalina, o empacotamento das lamelas do α -ZrP cria pequenas cavidades, tipo zeolíticas, uma para cada

átomo de zircônio, como esquematizado na Figura III. Tais cavidades são interconectadas por janelas com tamanho máximo de 2,62 Å, no material de alta cristalinidade [33]. Portanto, contra-íons de diâmetro superior àquele valor só podem, devido ao impedimento estérico, se difundir através da estrutura do α -ZrP se fôr fornecida uma energia adicional, por exemplo, pelo aumento do pH da solução externa. Esta energia provoca um afastamento dos planos lamelares, permitindo que cátions grandes, tais como Rb^+ e Cs^+ , possam ser trocados [16].

Como consequência de vários cátions formarem hidróxidos insolúveis em meio alcalino, o α -ZrP cristalino só pode ser empregado para um número limitado de cátions, a saber: íons de metais alcalinos e alguns alcalinos terrosos. Por esta razão, tal material foi considerado como um trocador iônico pobre e, apesar de apresentar maior estabilidade que o material amorfo, este último foi preferido para o caso de aplicações práticas.

Novas possibilidades de aplicação do α -ZrP cristalino surgiram pela utilização de suas fases semi ou totalmente trocadas, que possuem maior distância interlamelar. Em contraste com os zeólitos, as janelas conectando as cavidades podem ser aumentadas pela substituição dos prótons por outros contra-íons. A troca de um dos prótons pelo íon sódio pode ser representada pela equação (1), onde $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ representa o macro-ânion formador das lamelas e H_2 os prótons suscetíveis de troca.



Concomitantemente ao processo de troca, a distância interlamelar passa de 7,6 Å para 11,8 Å apresentando portanto, uma

variação de 4,2 Å. A utilização das formas trocadas do α -ZrP possibilita a preparação de novos materiais contendo metais de transição divalentes da primeira fila, alguns dos quais têm sido inclusive utilizados como catalisadores [13].

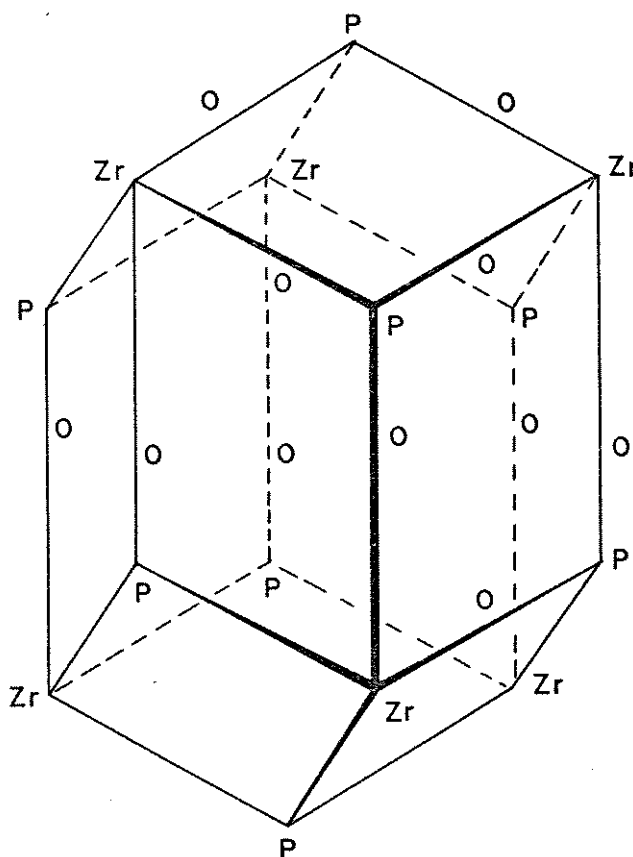


Figura III: Esquema da cavidade formada por duas lamelas adjacentes no α -ZrP (adaptada de Clearfield [28]).

Outro material bastante estudado em termos de suas propriedades de troca iônica tem sido o γ -ZrP, se bem que com menor intensidade que a fase α -ZrP. De maneira geral, o γ -ZrP não sofre as restrições determinadas por uma pequena distância interlamelar, daí poder trocar cátions grandes e, até mesmo, complexos catiônicos [13].

Outro aspecto que vem sendo estudado com grande interesse nos últimos 10 anos é o comportamento de retículo hospedeiro. Tais retículos apresentam estruturas que podem sofrer reações de intercalação, ou seja, a introdução de espécies moleculares no interior do espaço interlamelar, desde que estas tenham sítios capazes de serem protonados [34].

Através destas reações de intercalação foi possível preparar uma série de derivados intercalares, contendo moléculas orgânicas [17,35]. Nestes, as cadeias carbônicas das moléculas orgânicas estão orientadas, geralmente, com um ângulo $< 90^\circ$ em relação às lamelas, de maneira que a distância interlamelar destes derivados é função do tamanho da cadeia carbônica (n° de carbonos). Na Tabela 3 são apresentados alguns exemplos de moléculas intercaladas nas fases α e γ ZrP [17] e, na Figura IV, temos uma representação esquemática do α -ZrP intercalado com uma amina. A estabilidade dos derivados intercalares é bastante variada. Em alguns, é tão marcante a ponto das moléculas intercaladas só poderem ser removidas sob ação de vácuo e temperatura ($\sim 100^\circ\text{C}$), sendo que, em outros, esta remoção tem lugar simplesmente pela secagem ao ar ou pela lavagem com solventes polares. Exemplificando: no primeiro caso podem ser citados os derivados intercalares envolvendo aminas [17] e, no segundo, álcoois [35].

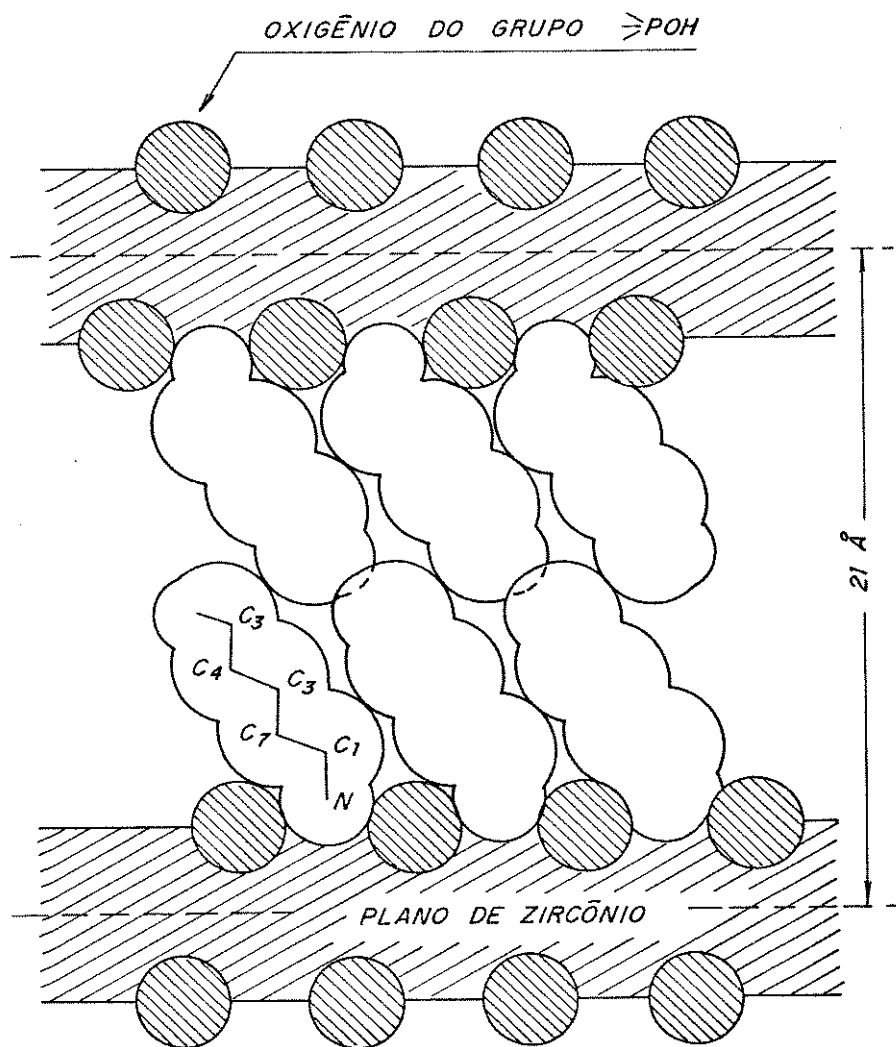


Figura IV: Esquema do possível arranjo de alquil-monoaminas entre as lamelas do α -ZrP (adaptada de Alberti [34]).

Tabela 3 : Derivados intercalares do α e do γ -ZrP.^a

MOLECULA INTERCALADA	HOSPEDEIRO	
	DISTANCIA INTERLAMELAR (Å)	
	α -ZrP	γ -ZrP
	7,60	12,1
N-Metilformamida	10,5	15,9
Dimetilsulfóxido	10,8	16,2
N,N-Dimetilformamida	11,2	15,8
Uréia	9,40	13,6
N,N-Dimetiluréia	10,6	14,1
Hidrato de hidrazina	9,40	17,8
Piperidina	13,4	17,8
Metanol	9,30	12,7
Etanol	14,2	16,6
2-Propanol	15,6	19,4

(a) Dados compilados das referências [17,36].

Na Tabela 3 pode ser notado que a variação da distância interlamelar, nestas famílias, pode atingir valores de até 8 Å, como mostra o caso do 2-propanol intercalado no α -ZrP.

II.2 - SISTEMA H_3PO_3/M^{4+}

Relativamente ao sistema H_3PO_3/Zr^{4+} , objeto desta Tese, até o momento foram realizados poucos estudos. Os fosfitos de metais

tetravalentes foram descritos pela primeira vez por Avduevskaya e Mironova [18], em 1970. Em tal trabalho foi relatada a preparação dos fosfitos de zircônio e de háfnio através da reação de MOCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}$ ou Hf) com uma solução de ácido fosforoso. Enfocou-se principalmente a análise dos compostos formados em termos de suas estequiometrias e observou-se que, dependendo da razão r ($\text{H}_3\text{PO}_3/\text{M(IV)}$) no sistema, isolavam-se materiais com duas estequiometrias básicas: a primeira $\text{M(OH)}_2(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quando $r \leq 1$, e a segunda $\text{M}(\text{HPO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, quando $r \geq 2$, onde n variou de 0 até 0,6. Com base nos resultados de difração de raios-X (DRX) de pó os autores propuseram que os materiais $\text{M}(\text{HPO}_3)_2$ possuíam uma alta simetria, não inferior à hexagonal.

Os primeiros a sugerir a estrutura lamelar para o $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2$ foram Dines e DiGiacomo [19], que prepararam este material juntamente com uma série do tipo $\text{M}^{\text{IV}}(\text{RM}^{\text{V}}\text{O}_3)_2$, onde $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr, Ti, Th, Ce}$ e U ; $\text{M}^{\text{V}} = \text{P}$ ou As e, $\text{R} =$ grupos orgânicos vários, tais como: $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. A atribuição de uma estrutura lamelar para o $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2$ foi feita com base na comparação dos dados de difratometria de raios-X de pó com os do $\alpha\text{-ZrP}$.

Utilizando-se o método do HF, Alberti e colaboradores [20] prepararam o $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2$ juntamente com uma série de compostos mistos fosfato/fosfito, de estequiometria $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{2-x}(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Através do refinamento dos dados de difratometria de raios-X da amostra policristalina [21] propuseram, em 1986, uma estrutura onde as lamelas do $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2$ eram do tipo α .

Como já mencionado, são muito poucas as informações referentes ao sistema $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{Zr}^{4+}$, sendo somente estas as encontradas na

literatura até o presente. O $Zr(HPO_3)_2$ algumas vezes tem sido considerado como o homólogo mais simples dos chamados compostos contendo grupos orgânicos pendentes, sobre os quais faremos algumas considerações no item subsequente.

II.3 - COMPOSTOS DERIVADOS DE ÁCIDOS ORGANOFOSFORADOS E MISTOS

Os compostos contendo grupos orgânicos pendentes do tipo $M^{IV}(RPO_3)_2$ - onde $M^{IV} = Zr, Ti, Th, Ce, U$ e, $R =$ grupo orgânico - foram primeiramente preparados por Yamanaka [37] que, através de uma reação topoquímica, fixou grupos orgânicos via hidroxila dos hidrogenofosfatos às lamelas do γ -ZrP previamente isolado. Posteriormente, Alberti e colaboradores [38] propuseram uma rota de síntese, mais geral em comparação à de Yamanaka, que consistia na reação do derivado fosfato ou fosfonato orgânico diretamente com o metal tetravalente. Por esta rota foi possível a preparação de grande variedade de materiais lamelares funcionalizados. Como exemplo pode ser citado o α -bis(benzenofosfonato) de zircônio, cuja representação idealizada da estrutura é apresentada na Figura V.

São também descritos na literatura compostos formados com ácidos organobifosfônicos, denominados "fosfatos de zircônio colunares", dado nestes compostos as lamelas adjacentes serem unidas pelo grupo orgânico. Desta maneira, podem ser obtidos compostos do tipo $M^{IV}[O_3P(CH_2)_nPO_3]$ [19].

No que diz respeito aos compostos mistos, as primeiras descrições na literatura são muito recentes. Tais compostos, de fórmula geral $M^{IV}(RPO_3)_{2-x}(R'PO_3)_x$ [33,34], onde R e R' são grupos distintos (OH, H ou grupo orgânico), vêm permitindo aos químicos

de estado sólido exercitar o que tem sido denominado "arquitetura molecular", uma vez que há a possibilidade de se preparar materiais com uma grande variedade de combinações de R e R'. Como

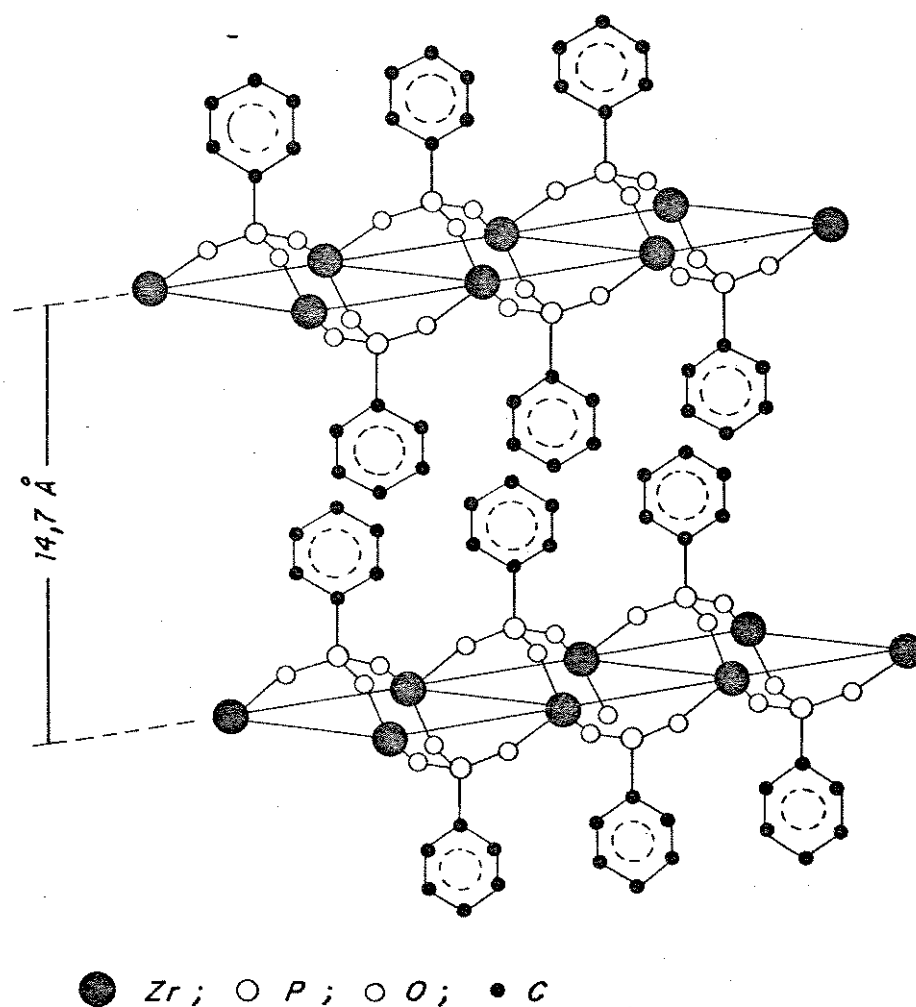


Figura V: Esquema da estrutura idealizada do α -bis(benzenofosfonato) de zircônio (adaptada de Alberti [34]).

consequência destas combinações pode-se variar deliberadamente o espaço disponível dentro da lamela e a porosidade do material. Estes materiais apresentam grande potencial no que se refere à sua utilização em processos de troca iônica de cátions grandes ou na intercalação de moléculas orgânicas ramificadas. Como exemplo destes sistemas, temos o $Zr(HPO_3)_{2-x}(HPO_4)_x$, onde variando-se o valor de x modifica-se a "área livre" ao redor dos grupos P-OH, podendo chegar, no caso de $x = 0,66$, a uma "área livre" de até três vezes a do α -ZrP, cujo valor é de 24 \AA^2 por sítio [34].

Assim, dentro da perspectiva de controle da porosidade, tem sido sugerida preparação de materiais que combinem ácidos orgânicos bifosfônicos com grupos pequenos, como o caso do material $Zr[O_3P(CH_2)_3PO_3]_{0,5}(HPO_4)_{0,5}$ [39]. Aqui, o interesse está dirigido para a obtenção de materiais que possam ser utilizados como suportes para catalisadores, peneiras moleculares ou, ainda, suportes sólidos para cromatografia gasosa ou de camada delgada [33,34,39-41].

Na literatura podem ser encontradas detalhadas e competentes revisões sobre os diferentes aspectos da química dos materiais lamelares do tipo dos sais ácidos de metais tetravalentes e materiais correlatos [13,16,23,26,30,33-36,42].

Neste Capítulo pretendeu-se, de maneira não exaustiva, ressaltar os aspectos mais relevantes que, no nosso entender, contribuíram para a evolução dos estudos dos materiais com estrutura do tipo α e γ -ZrP, bem como, apresentar algumas tendências relativas ao futuro desenvolvimento deste dinâmico ramo da Química do Estado Sólido.

III - OBJETIVOS

Na Introdução ressaltou-se a existência de poucas informações na literatura relativamente aos fosfitos de zircônio, sobretudo no que diz respeito à cristalinidade. Até o momento, nenhum estudo foi realizado sobre a influência dos parâmetros de síntese nas características dos materiais isolados como, por exemplo: estequiometria, área de superfície, densidade, estrutura de poros, morfologia e textura.

Partimos destas constatações e, assim, propomos como objetivos principais desta Tese:

i) conhecer a influência de vários parâmetros de síntese nas características destes materiais, procurando desenvolver procedimentos que nos possibilitem controlar estas últimas;

ii) desenvolver metodologia adequada à caracterização;

iii) obter uma detalhada caracterização dos mesmos, sob a perspectiva colocada no primeiro parágrafo;

iv) inter-relacionar as diversas técnicas de caracterização utilizadas, procurando mostrar a complementaridade destas no estudo do processo de transição:

sólido não-cristalino \longrightarrow sólido cristalino;

v) estudar o comportamento térmico dos referidos materiais.

Para a realização destes objetivos, sintetizaremos materiais através da reação do H_3PO_3 com Zr(IV) sob diferentes condições; realizaremos as análises químicas destes e utilizaremos uma série de técnicas de caracterização: difratometria de raios-X de

pó, espectroscopia infravermelho e Raman, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, determinação da área de superfície e da densidade real do sólido, porosimetria e microscopia eletrônica de varredura.

Faremos análise detalhada dos dados provenientes:

i) da técnica de difração de raios-X e, ii) da espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman). Através da primeira, pretendemos determinar as variações na cristalinidade dos diferentes materiais preparados, e da segunda, obter importantes informações sobre a ordem a curta distância, dado que tal técnica tem se mostrado excelente para a obtenção destas informações nos materiais bidimensionais que vêm sendo objeto de estudo em nosso Laboratório.

IV - PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta tese é constituída de quatro etapas :

- 1) Síntese dos Materiais;
- 2) Caracterização Química;
- 3) Medidas Físicas;
- 4) Estudo do Comportamento Térmico.

Através da realização destas etapas objetivou-se a preparação de materiais com diferentes características, tais como : cristalinidade, estequiometria, área de superfície, porosidade, densidade, morfologia e textura. Objetivou-se ainda uma detalhada caracterização física e química destes materiais, bem como o estudo do seu comportamento vis-à-vis ao tratamento térmico.

IV.1 - SÍNTESE DOS MATERIAIS

Uma das etapas mais importantes do nosso trabalho consistiu na síntese dos materiais. Ao todo foram realizadas 21 sínteses. Procurou-se com elas verificar a dependência das características dos materiais com relação à vários parâmetros de síntese, os quais são resumidos a seguir:

- a) Concentração dos reagentes - razão $H_3PO_3:Zr(IV)$;
- b) Tempo de tratamento - tempo no qual o gel foi mantido no meio reacional;
- c) Ordem de adição dos reagentes - H_3PO_3 em $Zr(IV)$ e vice-versa;

d) Temperatura de tratamento - temperatura na qual o gel (no meio reacional) é submetido ao tratamento térmico;

e) Uso de agente promotor de cristalização - substância que favorece a formação do material na forma cristalina.

Através da variação destes parâmetros foram realizadas as sínteses indicadas na Tabela 4. Na preparação assinalada com (*), foi utilizado ácido fluorídrico como agente promotor de cristalização. Na síntese destacada com (**) foi estudado o efeito da ordem de adição dos reagentes. A partir de agora, os materiais obtidos serão tratados conforme a seguinte nomenclatura: ZrP-H (razão/tempo/temperatura/agente promotor de cristalização). Assim, a amostra ZrP-H(1:1/25/25) foi preparada com uma razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ 1:1, permaneceu em contato com o meio reacional por 25 horas, à temperatura de 25°C e não se utilizou agente promotor de cristalização.

IV.1.1 - REAGENTES DE PARTIDA

- Ácido fosforoso - Carlo Erba, P.A., seco em linha de vácuo.
- Oxidoreto de zircônio octahidratado - Merck, P.A.
- Ácido fluorídrico - Merck, 48%, P.A.

IV.1.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

Nas sínteses com variação da razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ - num total de sete -, adotou-se o seguinte procedimento geral: à uma solução aquosa - 40 ml - de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ foi adicionada vagarosamente, gota a gota, uma solução aquosa - 10 ml - de H_3PO_3 ; a concentração desta última variou de acordo com a síntese, como indicado na Tabela 4. Nas diversas preparações foi observada a formação de um gel branco, logo nas primeiras adições do ácido. Durante toda a

Tabela 4: Condições das sínteses utilizadas na preparação de materiais do tipo ZrP-H.

RAZÃO $H_3PO_3 : Zr(IV)$	TEMPO (HORAS)	TEMPERATURA (°C)	RENDIMENTO (%)
1:1 (#)	25	25	21
1:1	170	25	16
1:1	190	100	37
2:1 (#)	25	25	94
2,5:1 (#)	25	25	85
2,5:1	170	25	90
2,5:1	25	75	97
2,5:1	25	100	94
3,75:1	25	25	91
5:1 (#)	25	25	85
5:1	190	25	80
5:1 (+)	190	25	76
7,5:1 (#)	25	25	65
10:1	25	25	29
10:1	170	100	95
10:1 (*)	240	100	59

(#) Sínteses realizadas duas vezes.

(+) Síntese na qual houve a inversão na ordem de adição dos reagentes. Adicionou-se a solução de zircônio(IV) na de ácido fosforoso.

(*) Síntese utilizando ácido fluorídrico.

adição o sistema foi mantido sob agitação. Terminada a adição (cerca de 30 minutos) acrescentou-se pequena quantidade de água destilada, com o objetivo de dispersar o gel, mantendo-se um volume de 60 ml; a seguir, o gel permaneceu em contato com o meio reacional, à temperatura ambiente, durante 25 horas. Após isso, o gel foi isolado por centrifugação e, sucessivamente, redisperso em água deionizada até que o sobrenadante apresentasse pH superior a 3 unidades e o teste de cloreto fosse negativo. O gel, a seguir, foi seco ao ar - temperatura de 35° a 40°C - até peso constante, cerca de uma semana. A maior parte destas sínteses, assinaladas com (#) na Tabela 4, foram efetuadas duas ou mais vezes, com o intuito de verificar a reprodutibilidade.

O procedimento descrito acima pode ser considerado básico para todas as sínteses (com exceção da que faz uso do agente promotor de cristalização), sendo que se modificam apenas as condições do tratamento do gel. Na Figura VI é mostrado um esquema geral dos procedimentos de síntese utilizados.

IV.1.3 - EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO

A influência do parâmetro tempo de tratamento foi estudada em sínteses com razões $H_3PO_3:Zr(IV)$ 1:1, 2,5:1 e 5:1, na temperatura de 25°C, como indicado na Tabela 4. Nestas preparações o gel, depois de formado, foi mantido em contato com o meio reacional e sob agitação durante todo o tempo do tratamento. A seguir, o material foi isolado de acordo com o procedimento descrito no item anterior. Na Tabela 4 são apresentados os tempos de tratamento utilizados em cada uma destas sínteses.

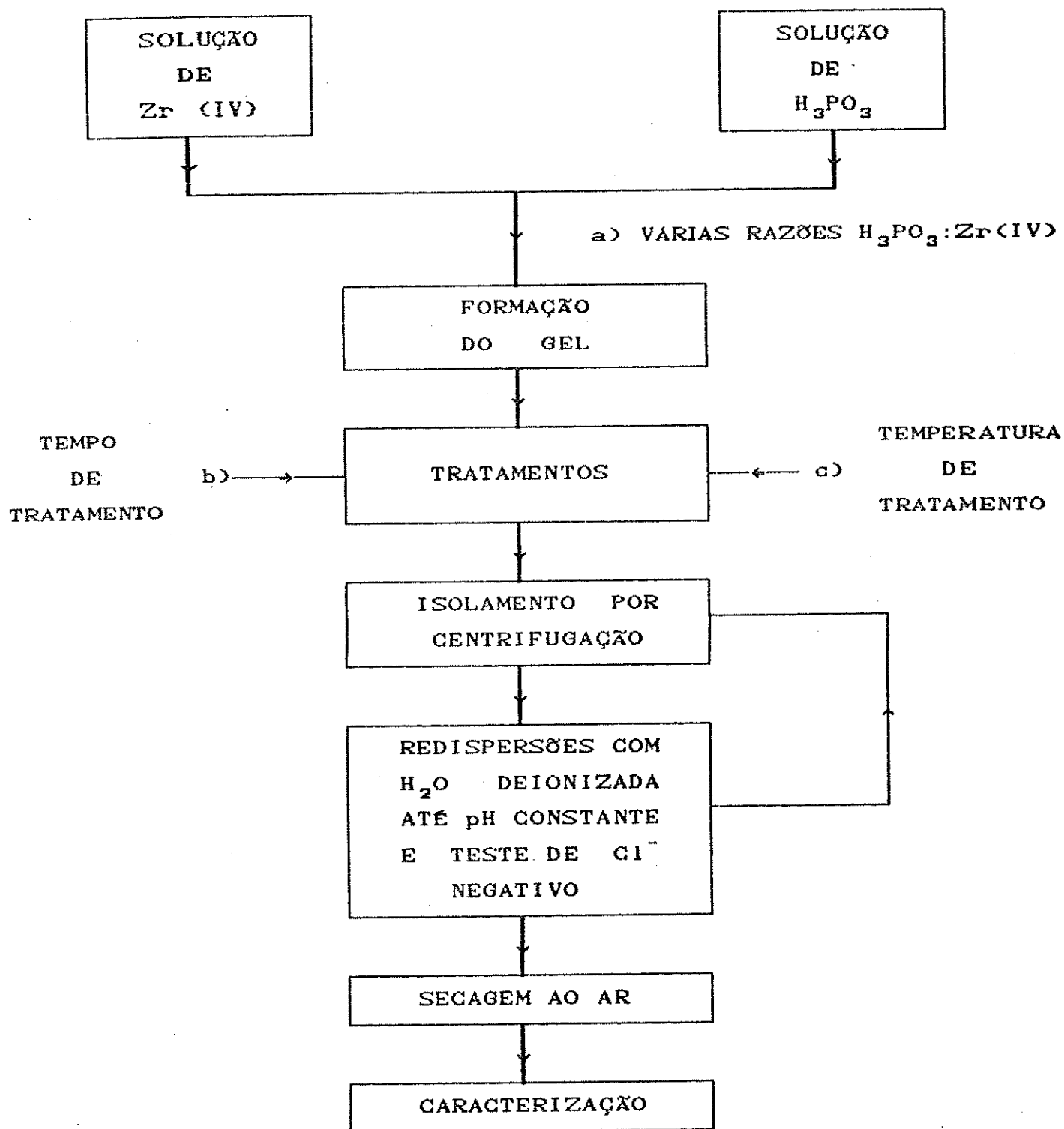


Figura VI: Esquema geral dos procedimentos de síntese utilizados na preparação dos materiais ZrP-H.

IV.1.4 - EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO DOS REAGENTES

Este estudo foi feito com a razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ de 5:1. Nesta síntese adicionou-se a solução contendo ions Zr^{4+} à solução de H_3PO_3 , que corresponde à ordem inversa da utilizada nas outras sínteses. Prosseguiu-se com o mesmo procedimento utilizado no item IV.1.3.

IV.1.5 - EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO

Para o estudo da influência do parâmetro temperatura de tratamento, utilizou-se um sistema convencional de refluxo. Foram realizadas sínteses onde a razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ foi de 2,5:1 e o tempo de tratamento de 25 horas. As temperaturas utilizadas foram de 75° e $100^\circ C$, como indicado na Tabela 4. Estudou-se também a influência de um tratamento prolongado - tempo superior 170 horas - à temperatura de $100^\circ C$, para as razões $H_3PO_3:Zr(VI)$ de 1:1 e 10:1, como apresentado na Tabela 4. O isolamento dos materiais preparados seguiu o procedimento descrito no item IV.1.2.

IV.1.6 - EFEITO DA ADIÇÃO DE AGENTE PROMOTOR DE CRISTALIZAÇÃO

Na síntese em que foi utilizado um agente promotor de cristalização - ácido fluorídrico -, seguiu-se um procedimento diferente das anteriores, uma vez que por este método não há a formação de um gel. O procedimento usado neste caso é apresentado, de forma resumida, no esquema da Figura VII. A descrição detalhada é apresentada a seguir.

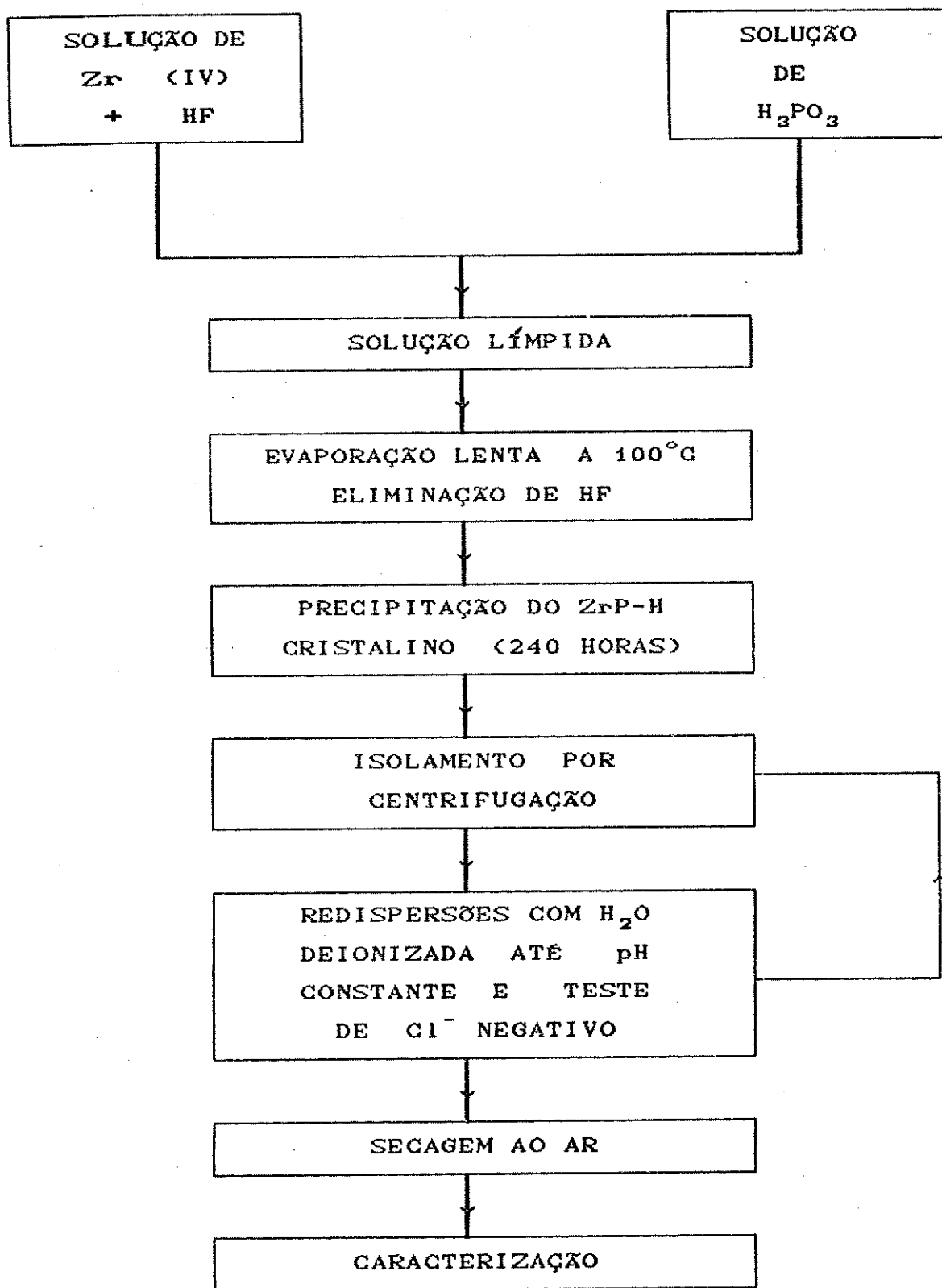


Figura VII: Esquema do procedimento de síntese utilizado na preparação do material ZrP-H(10:1/240/100/HF).

Em um recipiente de polietileno contendo 40 ml de uma solução aquosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e ácido fluorídrico, com razão molar HF/Zr(IV) igual a 8,4/1, foram adicionados 10 ml de uma solução aquosa de ácido fosforoso, de modo a ter-se no final uma razão molar H_3PO_3 :Zr(IV) de 10:1 no meio reacional. Depois da adição a solução permaneceu límpida (não ocorreu precipitação alguma). O volume final foi completado para 80 ml. O recipiente foi fechado e colocado em um banho de areia, sendo mantido à temperatura de $100^\circ C$, por 240 horas, para a eliminação do HF, através de uma das saídas da tampa. Durante as primeiras 170 horas completou-se, periodicamente, de 12 em 12 horas, o volume da solução com água destilada. Passadas as 240 horas o volume da solução era de cerca de 50 ml, sendo que o fundo do recipiente achava-se coberto por um precipitado branco muito fino. Para o isolamento do material seguiu-se o procedimento geral, já descrito, apesar do mesmo não se apresentar na forma de gel.

IV.2 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A determinação de Zr e P foi feita utilizando-se os seguintes métodos:

i) análise gravimétrica do Zr(IV), onde o metal foi precipitado com solução de Cupferron e calcinado a ZrO_2 [43];

ii) análise espectrofotométrica de fosfato, onde oxidou-se o fosfito a fosfato com HNO_3 concentrado e, a seguir, utilizou-se o método do fosfomolibdato modificado [44].

IV.2.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES UTILIZADOS

- Molibdato de amônio - Alquima, P.A.
- Bis-hidrogenofosfato de potássio - Merck, puro - recristalizado.
- Cupferron - Merck, P.A.
- Ácido sulfúrico - Merck, 95 - 97%, P.A.
- Ácido nítrico - Mallinckrodt, 69 - 71%, P.A.
- Ácido fluorídrico - Merck, 48%, P.A.
- Acetona - Merck, P.A..
- Solução 4% de ácido molíbdico em 10 N de ácido sulfúrico.
- Solução padrão de fosfato (1 ml = 1,0 mg de P_2O_5).
- Solução de Cupferron 5% e 0,1%.
- Solução 20% de ácido sulfúrico.

IV.2.2 - ATAQUE DA AMOSTRA

Os procedimentos desta etapa são descritos a seguir:

100 a 140 mg do material foram transferidos para um béquer de teflon e dissolvidos com 2 ml de HNO_3 concentrado e 5 gotas de HF. A solução foi aquecida em banho-maria por 2 horas para se promover a oxidação do fosfito a fosfato. Adicionou-se mais 2 ml de HNO_3 concentrado e manteve-se o aquecimento por, pelo menos, 2 horas, ou até a total eliminação do NO_2 formado. A amostra foi então diluída a 100 ml (em balão de polipropileno), com água destilada (Solução A).

O método de oxidação do fosfito a fosfato não é apresentado na literatura em detalhes, sendo que o procedimento descrito acima corresponde a um procedimento otimizado, realizado em nosso

Laboratório, após inúmeras experiências.

IV.2.3 - DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO

Para a determinação do fósforo foram utilizadas 2 alíquotas de 5 ml da Solução A, as quais foram transferidas para balões volumétricos de 100 ml. Adicionou-se 50 ml de acetona e 20 ml de solução de ácido molíbdico em cada balão e completou-se o volume com água destilada. A adição da acetona promove o aparecimento de uma coloração amarela, cuja intensidade de absorção foi medida a 430 nm, contra um branco, em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR Varian, modelo Cary 2300 ou um UV-VIS Intralab, modelo DMS 100, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

As curvas de calibração foram construídas a partir de alíquotas de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 ml da solução padrão de fosfato. A lei de Beer é totalmente observada na faixa de determinação utilizada, e as curvas de calibração apresentaram um coeficiente de correlação maior que 0,9999.

IV.2.4 - DETERMINAÇÃO DE Zr(IV)

Nesta determinação foi feito uso de uma alíquota de 50 ml da Solução A, que foi transferida para um béquer de 250 ml (de polipropileno) onde adicionou-se 50 ml da solução 20% de H_2SO_4 . A seguir, iniciou-se a adição de 18 ml de solução 5% de Cupferron, vagarosamente e sob forte agitação. Imediatamente deu-se a formação de um precipitado fino. Após a adição de cerca de 9 a 10 ml da solução de Cupferron ocorreu a coagulação do precipitado. Este foi lavado por decantação com 60 ml da solução 0,1% de Cupferron e, depois de filtrado, com mais 100 ml da mesma solução. O precipita-

do foi calcinado a ZrO_2 , em cadinho de platina, na temperatura de $950^\circ C$, até peso constante.

IV.3 - MEDIDAS FÍSICAS

A caracterização dos materiais preparados foi feita de maneira exaustiva, visando não só a servir de base para a discussão da influência dos vários parâmetros de síntese como, também, desenvolver uma sistemática de trabalho aplicável a outros estudos com materiais lamelares em desenvolvimento em nosso Laboratório. Foram realizadas uma série de medidas físicas utilizando-se as técnicas descritas abaixo.

IV.3.1 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros infravermelho, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier, marca Nicolet, modelo 60SX-B, com resolução de 2 cm^{-1} e 64 acumulações. Utilizou-se um divisor de feixe de KBr, uma fonte global e um detetor de DTGS (sulfato de triglicina deuterado). As amostras foram preparadas pela técnica de dispersão em óleo mineral (Nujol) e fez-se uso de janelas de CsI ou KBr.

IV.3.2 - ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos com resolução de 5 cm^{-1} , em um espectrômetro Jarrel-Ash, modelo 25-300, duplo monocromador. A linha de excitação utilizada foi a $514,5\text{ nm}$ de um laser de argônio, marca Spectra Physics, modelo 165, com uma potência de 50

mW. A técnica de amostragem consistiu em se acondicionar as amostras sólidas (pó) em capilares de vidro. Foram obtidos os espectros das amostras ZrP-H (7,5:1/25/25) e o (10:1/240/100/HF).

IV.3.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Philips, composto por um gerador de raios-X, modelo PW-1140, e um goniômetro, modelo PW-1380, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ (filtrada pelo Ni, 1,5418 Å), um monocromador de LiF (200), uma voltagem de 45 kV e a corrente de 25 mA. As amostras foram preparadas pela pulverização sobre graxa de silicone.

IV.3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em três diferentes modelos de microscópios eletrônicos de varredura marca Jeol: JMS-25SII, JMS-P15 e JMS-T300. A utilização de diferentes modelos deveu-se somente à oportunidade de realização das experiências, sem qualquer decisão de natureza técnica ou científica. A preparação das amostras consistiu em dispersar o material em água, através de ultra-som, e depositá-lo sobre o porta-amostras. A seguir, recobriu-se a amostra com uma camada de grafite e, depois, com outra de ouro, ambas depositadas pelo método de deposição a vácuo.

IV.3.5 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE

Para a determinação das áreas de superfície dos materiais utilizou-se o método dinâmico de adsorção de N_2 , na temperatura do seu ponto de ebulição (-196°C), baseado nos princípios do método

BET. As áreas foram medidas num medidor de superfície específica CG-2000, utilizando-se uma mistura de 10% de N_2 em He (S.A. White Martins). Foi utilizada uma vazão de 300 ml/min sobre a amostra resfriada na temperatura do nitrogênio líquido, nas pressões de 1,2; 1,5 e 2,0 atm. Todas as amostras foram "purgadas" pela passagem de uma corrente de N_2 (vazão de 40 ml/min), na temperatura ambiente, pelo tempo de 1 hora.

IV.3.6 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE REAL DO SÓLIDO (DRS)

Para a determinação da densidade dos materiais foi aplicado o método picnométrico de deslocamento de gases, utilizando-se um Picnômetro Multivolume Micromeritics, modelo 1305, e He como gás de deslocamento. Antes das medidas os materiais foram secos em estufa à 100°C e suas massas determinadas antes e após as mesmas.

IV.3.7 - MEDIDAS DE POROSIDADE

A porosidade dos materiais foi determinada em um Porosímetro de Mercúrio Micromeritics, modelo Pore Sizer 9310, acoplado a um microcomputador Sysdata PCxt. A faixa de pressão a qual as amostras foram submetidas, para a realização das medidas, compreendeu de 0,9 a 30.000 psi. Esta faixa permite a determinação de poros com diâmetro variando entre 190,0 e 0,007 μm .

IV.4 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

Nesta etapa procuramos, através das técnicas de Análise Termogravimétrica (ATG) e de Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV), obter informações acerca das transformações que estes materiais sofreram em função do aquecimento. Para completar este estudo, realizamos aquecimentos estáticos à várias temperaturas e acompanhamos as transformações ocorridas através da técnica de espectroscopia IV.

IV.4.1 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um sistema de análise térmica Du Pont 1090, acoplado a um analisador termogravimétrico modelo 951. Os termogramas foram registrados num intervalo de temperatura desde 20° até 800°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto. As amostras foram mantidas sob um fluxo de N₂ durante todo o aquecimento; a quantidade de material utilizado variou entre 3 e 10 mg.

IV.4.2 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (CDV)

A calorimetria diferencial de varredura foi realizada no sistema de análise térmica citado no item IV.4.1, acoplado a um calorímetro diferencial de varredura modelo 910. As curvas foram obtidas na faixa de temperatura entre 20° e 600°C; a taxa de aquecimento foi de 5°C/minuto. As amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio, fechados e mantidos sob um fluxo de N₂ durante todo o aquecimento. A quantidade de material utilizado foi

de cerca de 5 mg.

IV.4.3 - AQUECIMENTOS ESTATICOS

Amostras do ZrP-H(7,5:1/25/300) foram aquecidas nas seguintes temperaturas: 300, 400, 450, 500, 800 e 920°C. Os aquecimentos foram realizados em um mufla, sendo que as amostras foram mantidas na temperatura em questão por 3 horas quando, então, foram resfriadas à temperatura ambiente. Depois de resfriadas foram obtidos seus espectros IV. Para a obtenção destes utilizou-se um espectrofotômetro infravermelho, marca Perkin Elmer, modelo 180, com resolução média de 5 cm⁻¹, na região de 4000 a 400 cm⁻¹. A amostragem foi feita de maneira idêntica à descrita em IV.3.1.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo apresentaremos os resultados obtidos procurando, através deles, não só discutir a influência dos vários parâmetros de síntese nas características dos materiais sintetizados, mas também apresentar alguns dados estruturais do α -fosfito de zircônio. Além disso, para termos uma melhor compreensão do processo de aumento de cristalinidade no sistema $(Zr(IV)/H_3PO_3/H_2O)$, procuraremos correlacionar os resultados obtidos através das diversas técnicas utilizadas.

V.1 - ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados das análises químicas efetuadas são apresentados na Tabela 5. A análise dos dados mostra a existência de dois grupos de materiais com estequiometrias distintas. O primeiro envolve os materiais com estequiometria P/Zr igual a 2,0 - correspondendo à fórmula $Zr(HPO_3)_2 \cdot nH_2O$ (n variando de 0 a 1,5). Este grupo inclui todas as preparações realizadas com razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ maior ou igual a 2,5:1. Já o segundo grupo engloba os de estequiometria P/Zr inferior a 2,0, compreendendo os materiais preparados com razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ menor que 2,5. A fórmula destes últimos pode ser denotada por $Zr(OH)_{2x}(HPO_3)_{2-x} \cdot nH_2O$, onde x pode variar de síntese para síntese e n é maior que 2. Este tipo de estequiometria é verificado no sistema $(Zr(IV)/H_3PO_3/H_2O)$, onde observa-se x variando de 0 a 1,5 [13]. No caso da síntese (2,5:1/

25/25), o material obtido pode ser formulado como:

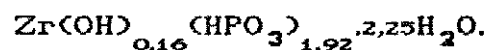


Tabela 5: Resultados das Análises Químicas (Zr, P, H₂O).

ZrP-H	2:1/25/25	2,5:1/25/25	7,5:1/25/25	CALCULADO ^(a)
%HPO ₃	53,28	57,62	62,89	63,68
%Zr	31,70	32,59	35,48	36,32
%H ₂ O ^(b)	15,02	9,80	1,64	0,00
Razão P/Zr	1,92	2,02	2,02	2,00

a) Calculado considerando-se a fórmula Zr(HPO₃)₂.

b) Obtido por diferença.

Uma observação interessante a ser feita é a de que, com o aumento da concentração de H₃PO₃, o conteúdo de água diminui no sólido quando este é isolado.

V.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

V.2.1 - ESTRUTURA CRISTALINA

Tomando como referência os dados cristalográficos do α-ZrP, e com base no refinamento dos dados de difratogramas de raios-X, de amostras policristalinas do α-fosfito de zircônio, Alberti e colaboradores [21] propuseram, para este último, uma simetria cristalina trigonal e um grupo espacial P $\bar{3}$, com os seguintes parâmetros de cela unitária: a = b = 5,418 Å e c = 5,579 Å. Os parâme-

tros de posição e térmicos são apresentados na Tabela 6. Esta fase cristalina foi por eles denominada α -Zr(HPO₃)₂ devido à grande semelhança entre a estrutura da lamela desta e a do α -ZrP.

Tabela 6: Parâmetros de posição e térmicos do α -Zr(HPO₃)₂^(a).

ATOMO	X	Y	Z	B ^(b)
Zr	0	0	0	0,5
P	1/3	2/3	0,298	0,7
O	0,180	0,820	0,214	1,5
H	1/3	2/3	0,554	2,0

a) Dados compilados da referência [21].

b) Fator térmico em unidades de Å^{-2}

A partir dos dados de Alberti e fazendo-se uso do programa computacional "Lazy Pulverix" [45] calculou-se o difratograma "teórico". A comparação entre este difratograma e o obtido para o material ZrP-H(10:1/240/100/HF), apresentado na Figura VIII, indica que nossas preparações correspondem à mesma fase cristalina obtida por Alberti. Através deste programa computacional foi possível a indexação dos picos do difratograma, apresentada na Tabela 7. Desta indexação obteve-se uma distância interlamelar de 5,57 Å (d_{001}) para o material ZrP-H(10:1/240/100/HF). Valor concorde com os apresentados na literatura [19,21].

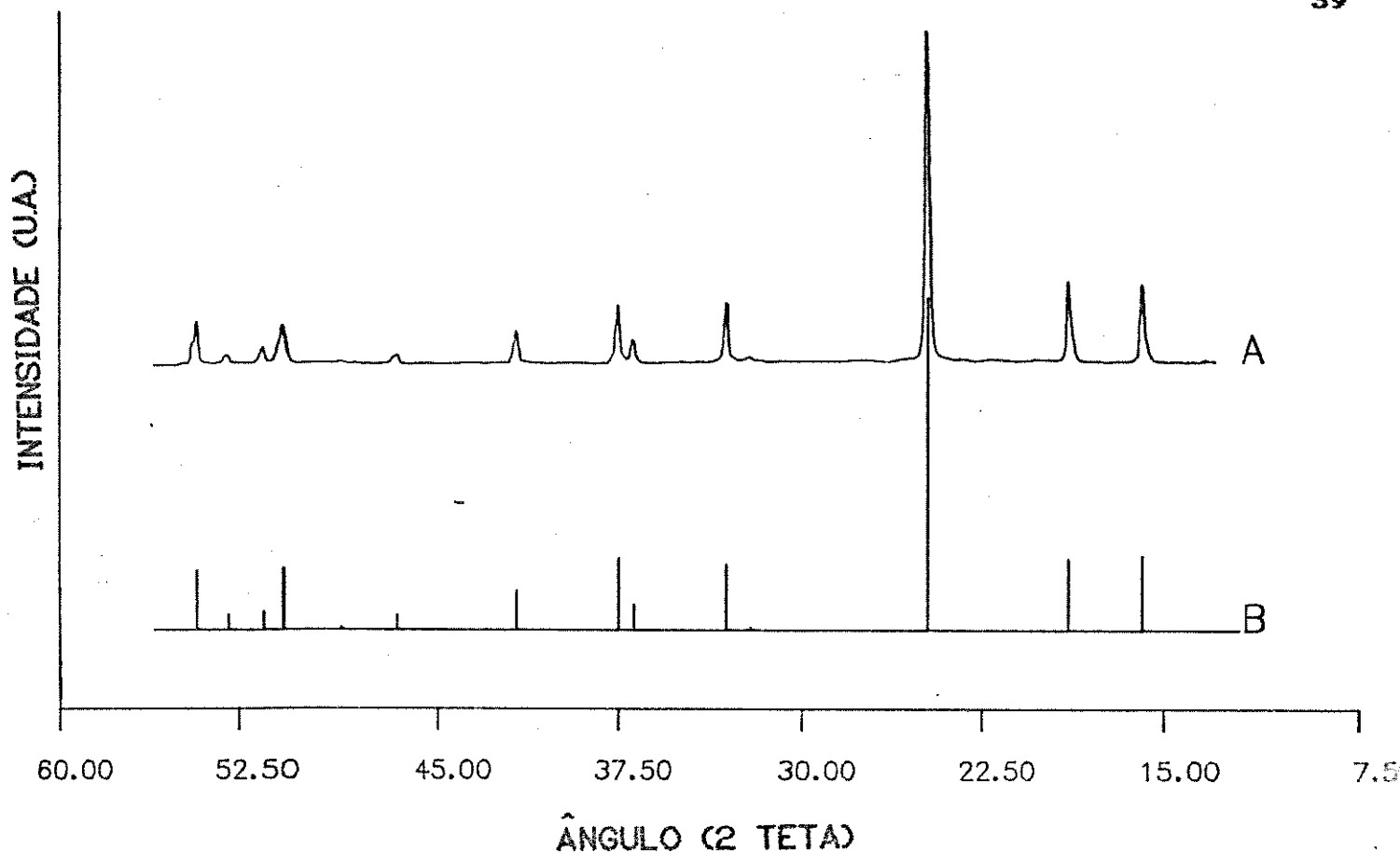


Figura VIII: Difractogramas do α -fosfito de zircônio.

A) ZrP-H(10:1/240/100/HF); B) calculado.

Tomando-se como base o α -ZrP, a estrutura do α -fosfito de zircônio pode ser descrita como sendo de lamelas constituídas de átomos de zircônio, mantidos num plano e ligados através de grupos fosfito, localizados alternadamente acima e abaixo deste (plano). Os três átomos de oxigênio de cada fosfito, simetria C_{3v} , são ligados a três diferentes átomos de zircônio. A coordenação octaédrica dos átomos de oxigênio, ao redor de cada átomo de zircônio, leva à formação de uma lamela polimérica do tipo $(ZrO_6)_n$. Os grupos P-H localizam-se nas superfícies da lamela. A estrutura cristalina do fosfito de zircônio é obtida pela simples translação destas lamelas na direção c [16,21].

Tabela 7: Indexação dos picos dos difratogramas de raios-X de pó, para o α -Zr(HPO₃)₂.

hkl	d _{exp.} (Å) ^(a)	d _{calc.} (Å) ^(b)
001	5,57	5,58
100	4,70	4,69
011	3,60	3,59
002	2,79	2,79
110	2,71	2,71
111	2,44	2,44
102	2,40	2,40
021	2,16	2,16
112	1,94	1,94
022	1,80	1,80
120	1,77	1,77
103	1,73	1,73
121	1,69	1,69

a) Referente ao difratograma do ZrP-H(10:1/240/100/HF).

b) Referente ao difratograma calculado através do programa computacional "Lazy Pulverix".

Utilizando-se os dados da Tabela 6 e fazendo-se uso do programa computacional "Pluto" [46], obtivemos as Figuras IX, X e XI, que correspondem à diferentes vistas da possível estrutura cristalina do α -fosfito de zircônio.

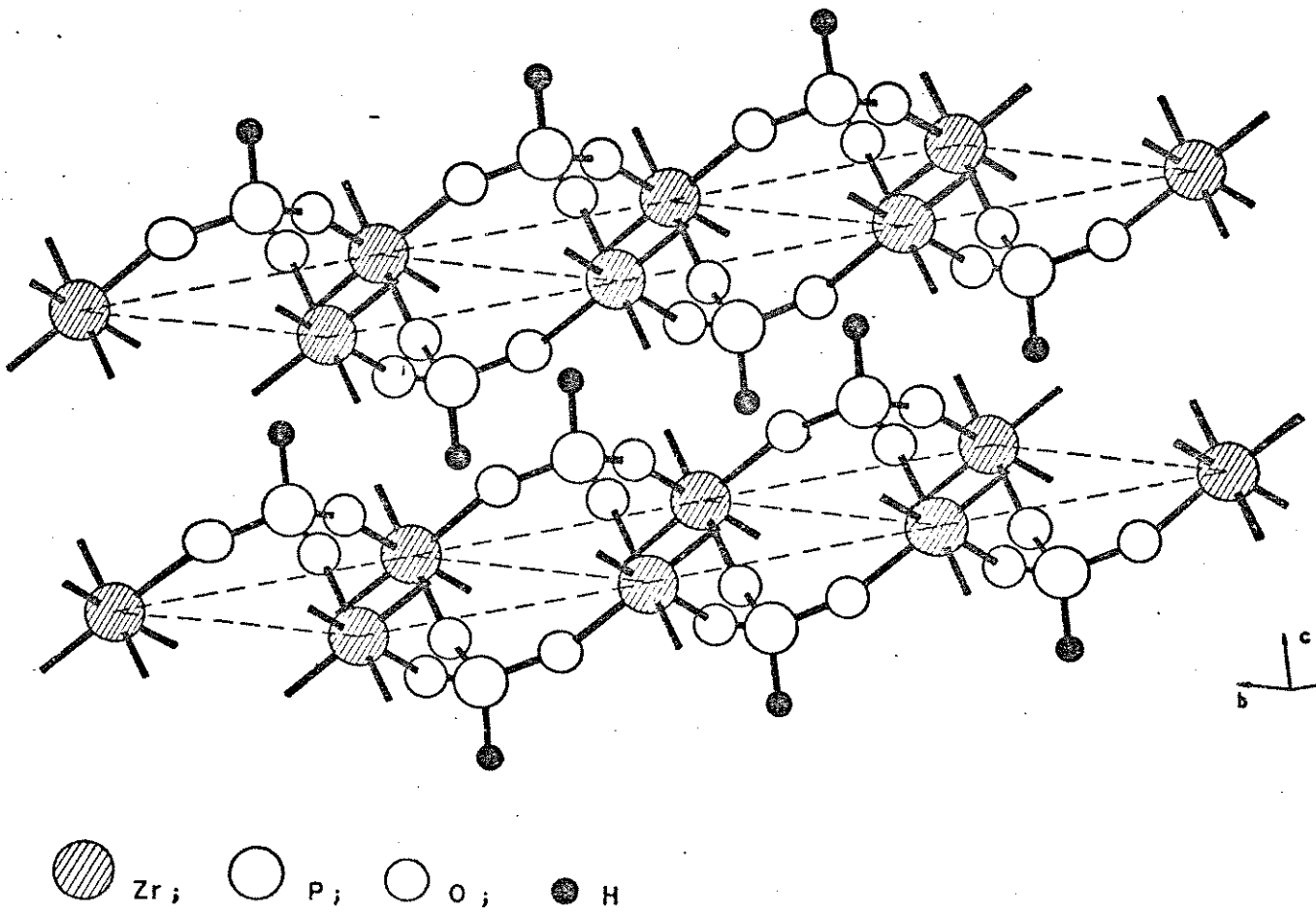


Figura IX: Esquema da estrutura lamelar do
 α -fosfito de zircônio

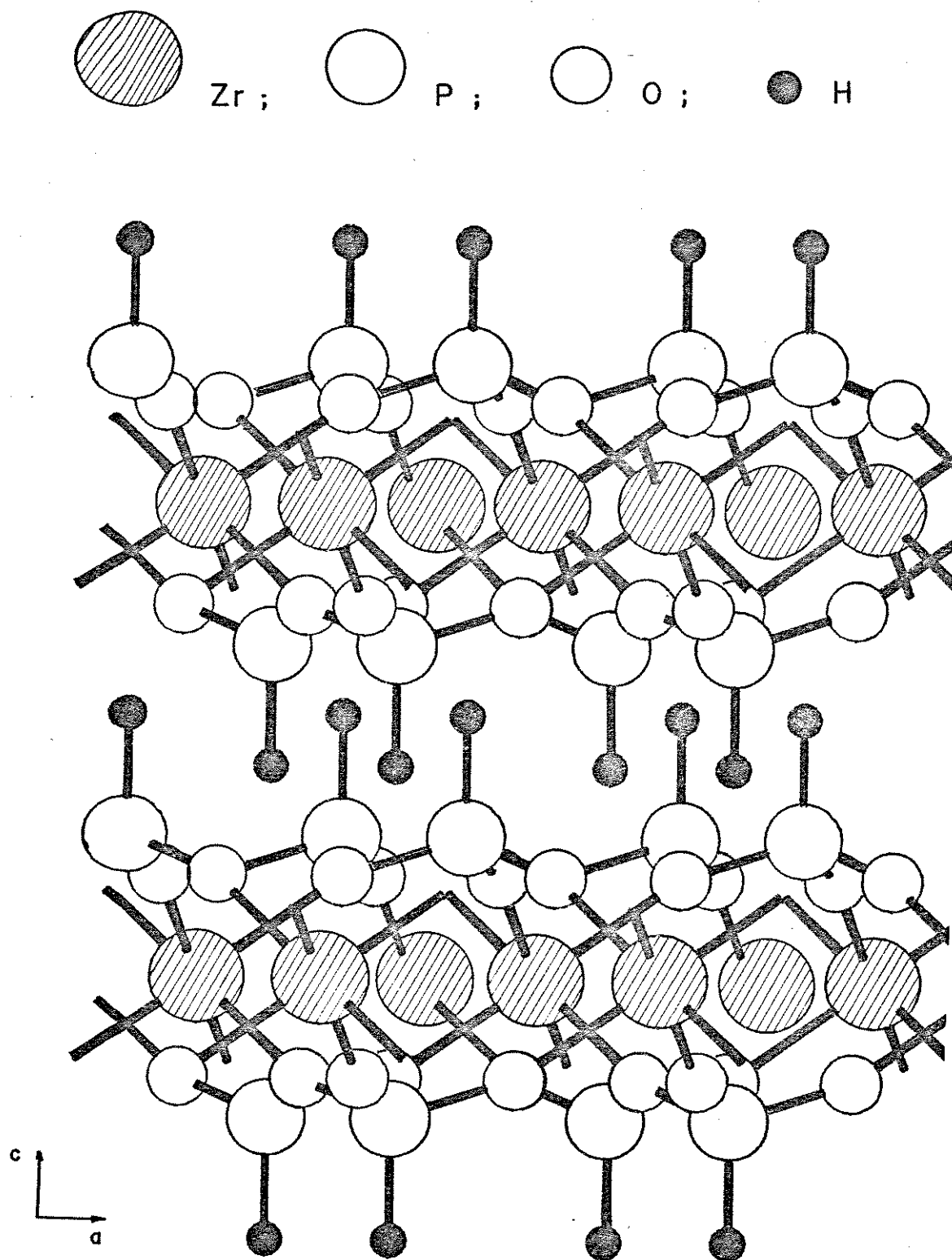


Figura X: Projeção da estrutura cristalina na direção b,
vista do plano (101).

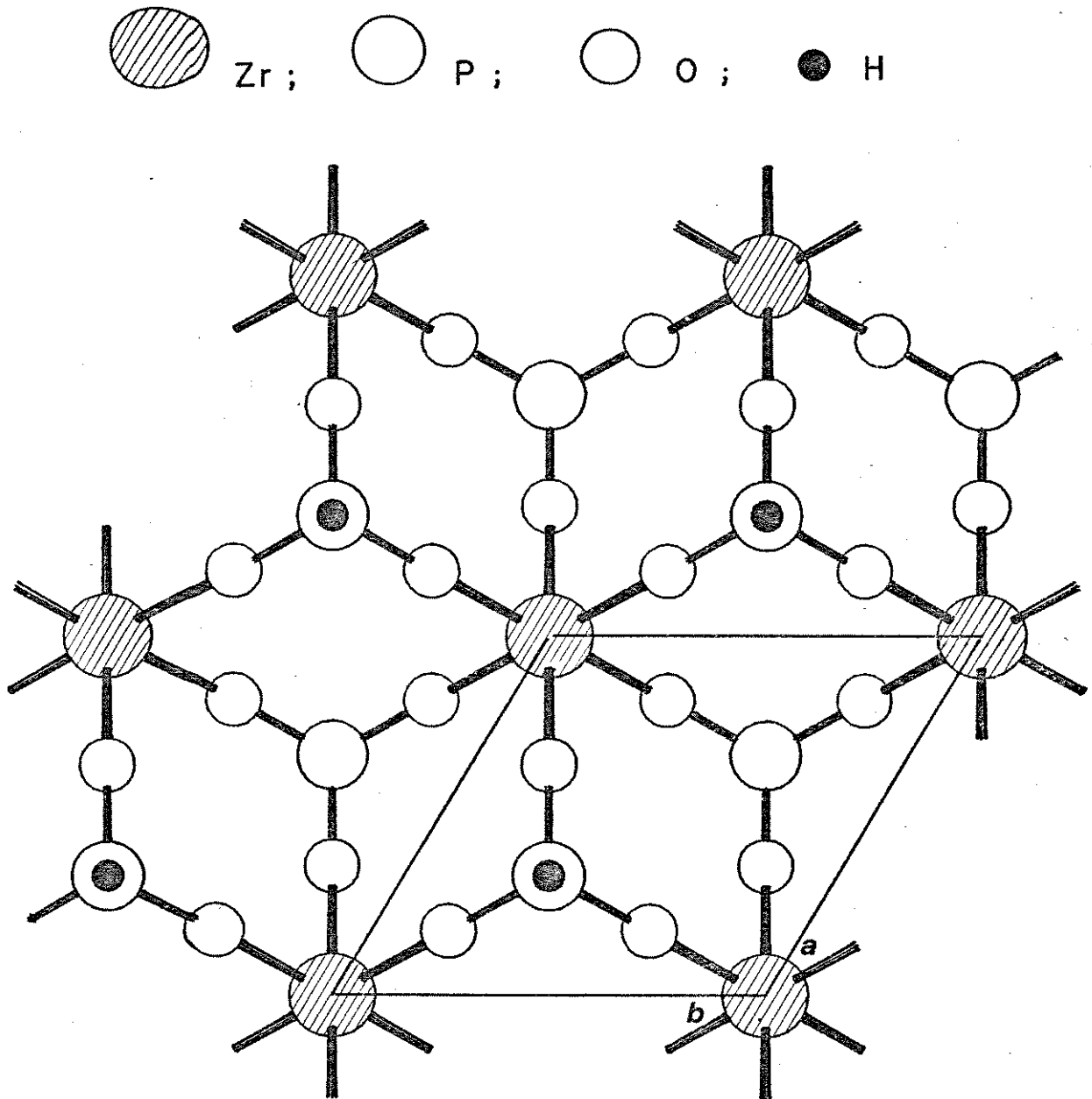


Figura XI: Estrutura cristalina do α -fosfito de zircônio vista na direção c , plano (110) , apresentando a cela unitária.

V.2.2 - CRISTALINIDADE

Através da técnica de difração de raios-X (método do pó), procuramos obter dados qualitativos e semi-quantitativos sobre a cristalinidade dos materiais preparados. Assim, na Tabela 8, são apresentados os valores das áreas associadas aos difratogramas destes (Apêndice 1).

Tabela 8: Áreas dos difratogramas de raios-X e cristalinidades relativas dos materiais ZrP-H.

MATERIAL	ÁREA ^(a)	CRISTALINIDADE ^(b)
1:1/25/25 ^(c)	73	17
1:1/170/25 ^(c)	60	14
1:1/190/100 ^(c)	73	17
2:1/25/25 ^(c)	64	15
2,5:1/25/25 ^(c)	98	23
2,5:1/25/75	116	27
2,5:1/25/100	153	35
2,5:1/170/25	169	39
3,75:1/25/25 ^(c)	91	21
5:1/25/25	174	40
5:1/190/25 A	261	61
5:1/190/25 B	246	57
7,5:125/25	279	65
10:1/25/25	280	65
10:1/170/100	201	47
10:1/240/100/HF	431	100

a) Valores obtidos através do programa computacional ÁREA [47].

b) A cristalinidade foi definida como $= \sum_{i=1} A_i \times 100 / A_M$ [48], onde:

A_i = área dos picos mais intensos;

A_M = área correspondente à preparação, utilizando-se HF.

c) Áreas referentes à variação da linha de base (halo amorfo) na região correspondente aos picos de A_i .

A partir deste ponto, classificaremos os materiais preparados em três categorias, de acordo com suas cristalinidades. Com base na Tabela 8 e nos difratogramas de raios-X (Figuras XII-XVI) definimos a primeira categoria como englobando os materiais com cristalinidade igual a 100 e que apresentam picos finos no seu difratograma de raios-X. Estes passarão a ser chamados de materiais cristalinos. Da mesma forma, definimos que a segunda categoria é formada pelos materiais que têm cristalinidade menor que 100 e que apresentam picos largos no seu difratograma. Estes serão denominados de semicristalinos. Por fim, a terceira categoria é definida como compreendendo os materiais com cristalinidade inferior a 25, e que não apresentam picos definidos no seu difratograma, ou seja, são materiais não-cristalinos do ponto de vista da técnica de raios-X.

Para o caso do estudo da influência do parâmetro razão $H_3PO_3:Zr(IV)$, podemos observar, através da Figura XII e da Tabela 8, o surgimento e aumento da intensidade dos picos nos difratogramas à medida que se aumenta essa razão. Portanto, há uma evolução na cristalinidade do material em função deste parâmetro de síntese. Fica também evidente que esse efeito é mais pronunciado a partir da razão 5:1. O material isolado nesta preparação corresponde ao difratograma onde aparecem os picos referentes ao α -fosfito de zircônio. Como estes são largos, podemos dizer que este material apresenta uma estrutura desordenada, ou seja, muitos átomos ainda estão deslocados das suas posições finais de equilíbrio. Em preparações com razões $H_3PO_3:Zr(IV)$ maiores, os picos se afinam, definem suas posições e aumentam suas intensidades, indicando a ocorrência de um gradual ordenamento e um crescimento dos cristais.

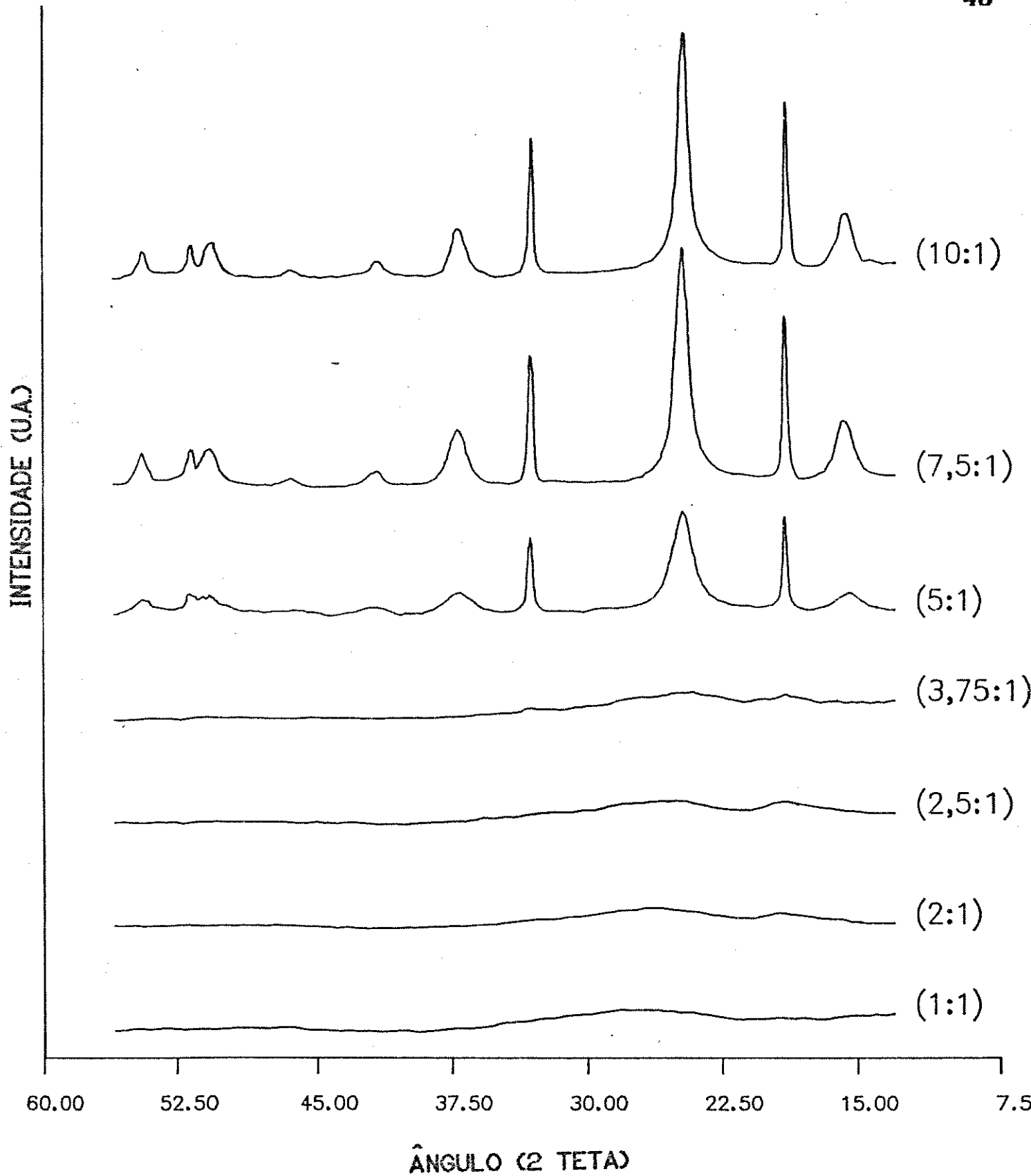


Figura XII: Difractogramas dos materiais preparados com diferentes razões $H_3PO_4/Zr(IV)$.

litos. Como pode ser observado na Figura XII, nos materiais onde a razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ é menor que 5, a técnica de difração não apresenta diferenciações apreciáveis entre eles.

Os difratogramas dos materiais preparados com razão 5:1 e com maior tempo de tratamento - ZrP-H(5:1/190/25)A e B -, apresentados na Figura XIII, indicam a existência de dependência da cristalinidade com este parâmetro, uma vez que ocorreu um aumento nas intensidades dos picos, em comparação aos do ZrP-H(5:1/25/25). Pode ainda ser observado, na Tabela 8, que a cristalinidade sofre um aumento de cerca de 50%. Com respeito ao parâmetro ordem de adição, preparações A e B, os difratogramas na Figura XIII e suas áreas na Tabela 8 indicam que não ocorreram alterações significativas em termos da cristalinidade.

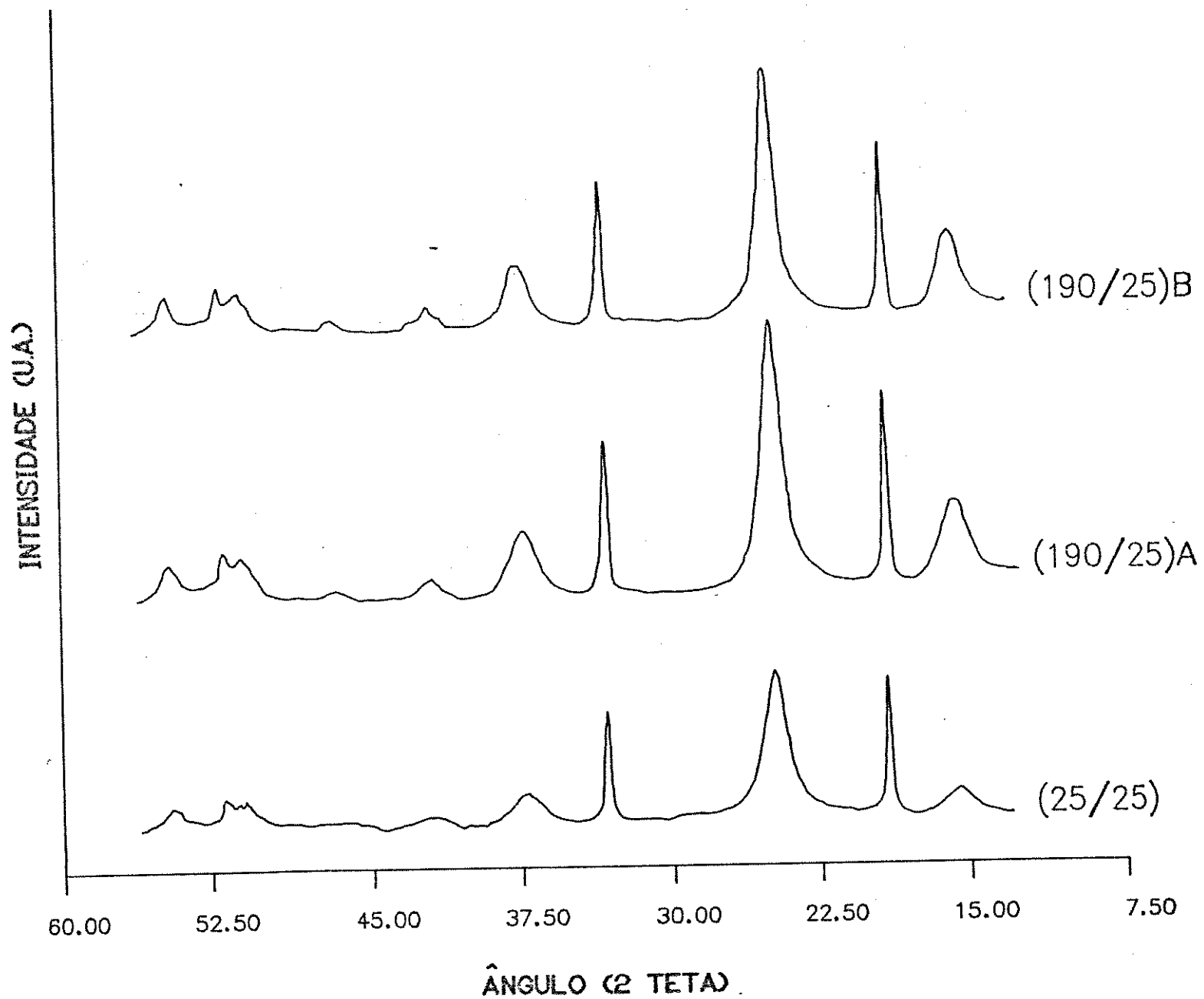


Figura XIII: Difratoogramas dos estudos de tempo de tratamento e ordem de adiçãõ para a razão 5:1.

No que concerne à razão 2,5:1, a partir da qual se obtém um material com estequiometria P/Zr de 2/1 (Figura XIV e Tabela 8) observa-se que um simples tratamento térmico (refluxo) é capaz de promover o início da cristalização do material, sendo que, quanto mais alta a temperatura do refluxo, maior a cristalinidade. Ainda analisando esta figura, conclui-se que o parâmetro tempo de tratamento também tem efeito claro no aumento da cristalinidade do material preparado. Para a razão 1:1, como retrata a Figura XV, não se observa qualquer aumento de cristalinidade, tanto com o aumento do tempo de tratamento quanto fazendo-se um refluxo por tempo prolongado.

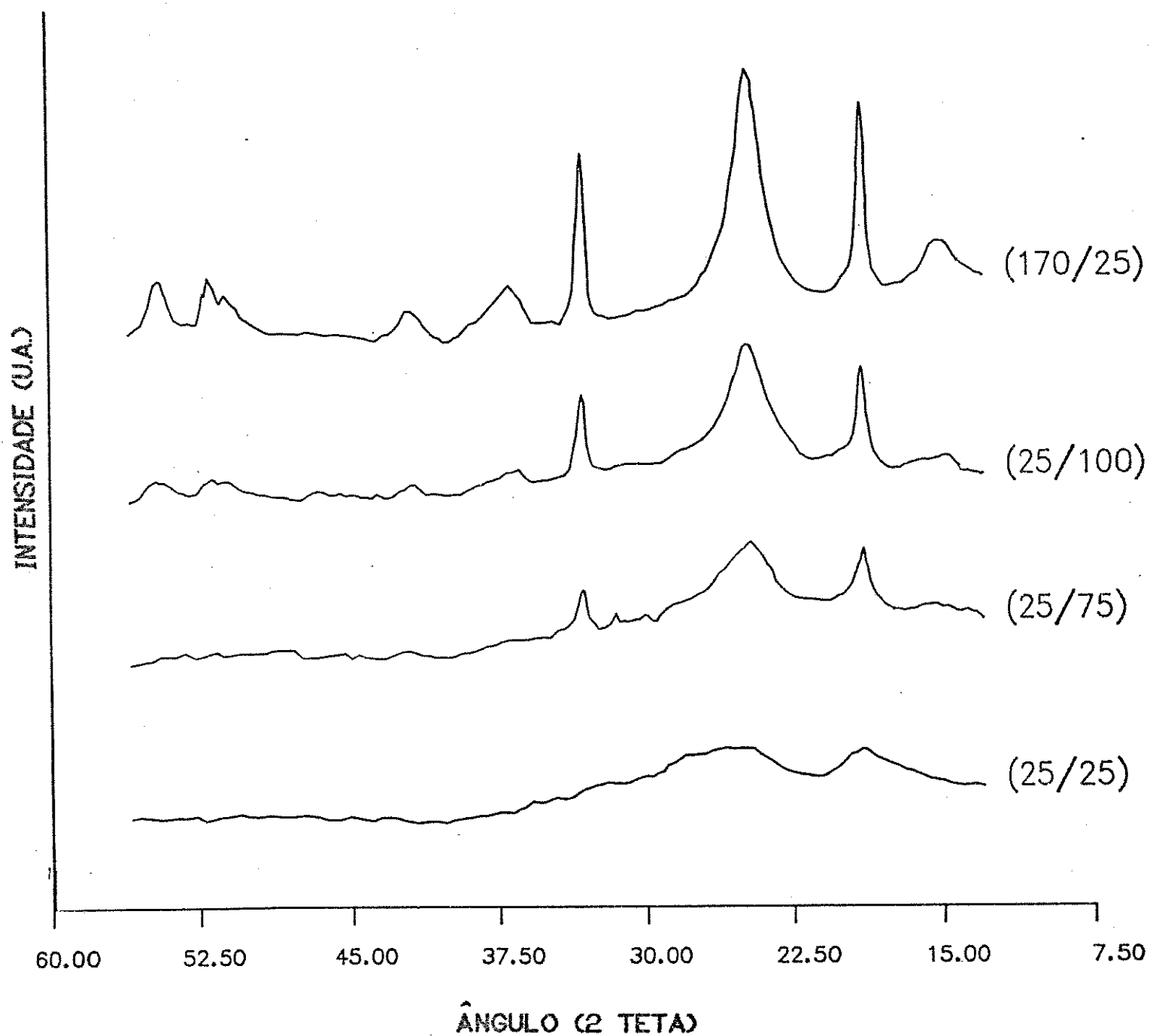


Figura XIV: Difratogramas dos materiais ZrP-H(2,5:1) preparados com diferentes tempos e temperaturas de tratamento.

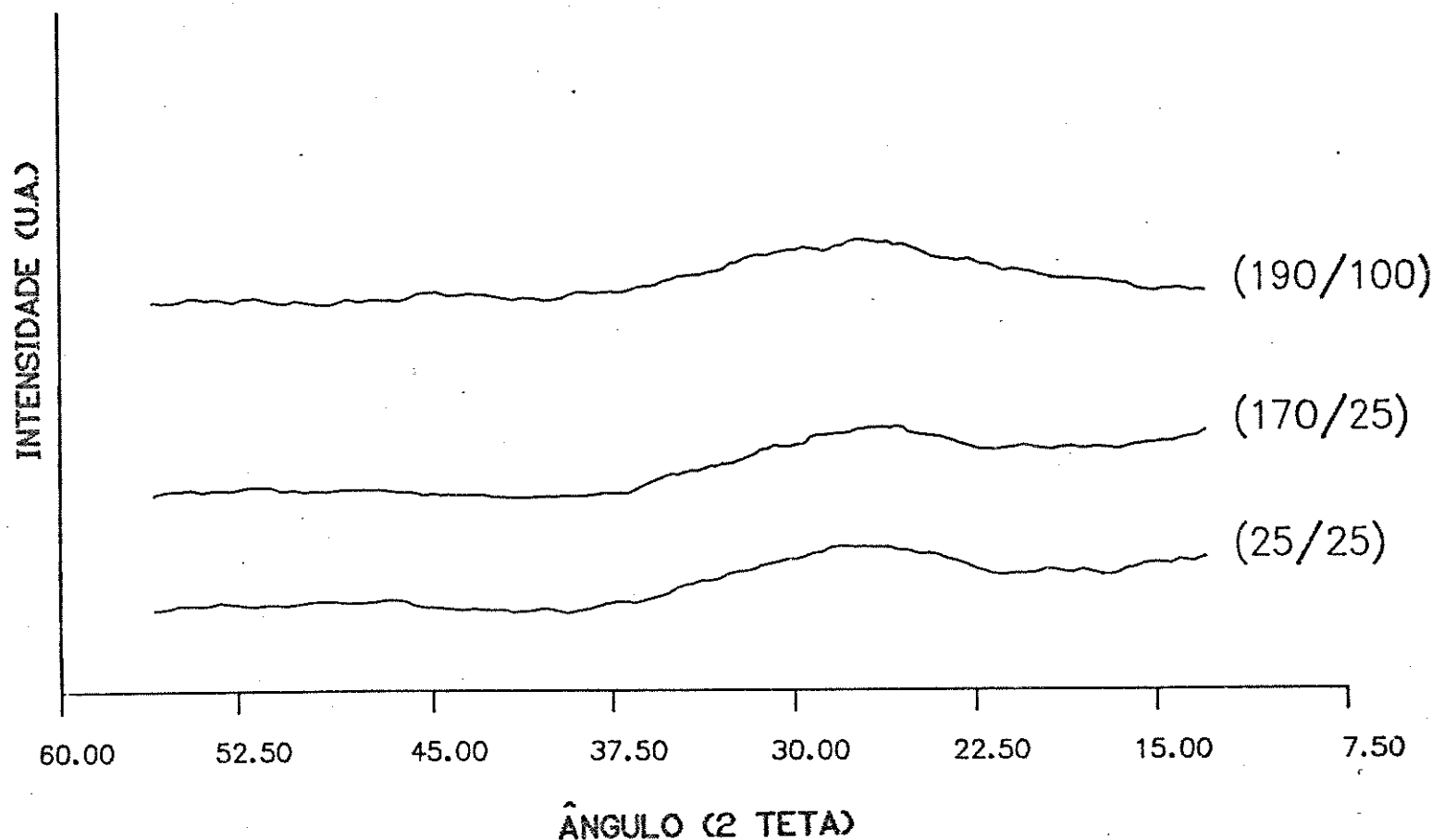


Figura XV: Difrátogramas do estudo feito utilizando-se a razão 1:1 e diferentes tempos e temperaturas de tratamento.

Como pode ser observado na Figura XVI e Tabela 8, para o caso da razão 10:1, um tratamento térmico por tempo prolongado não provoca um aumento da cristalinidade do material e, sim, um certo efeito contrário. Por outro lado, a utilização de ácido fluorídrico - promotor de cristalização - leva à preparação de um material com alta cristalinidade.

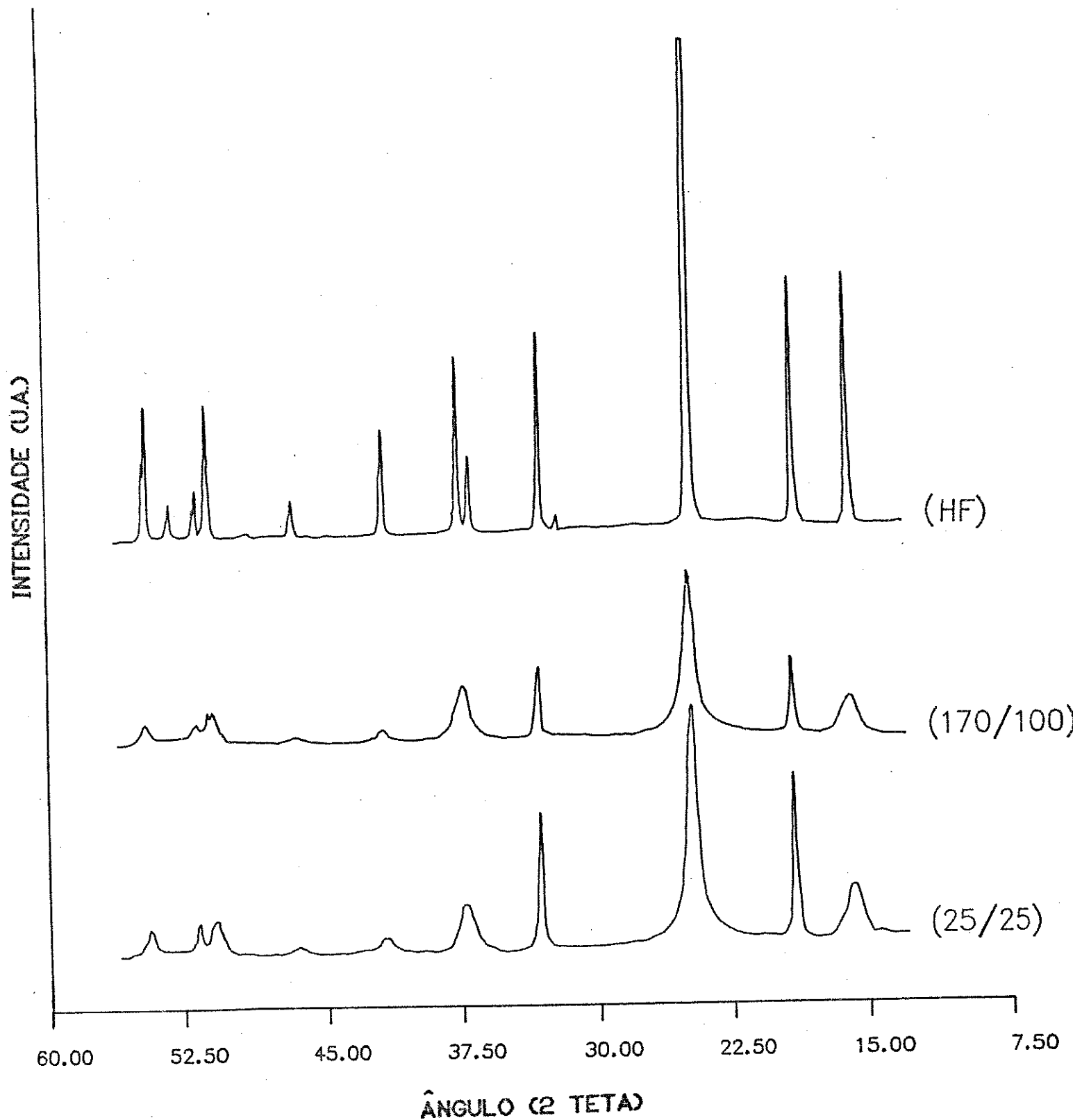


Figura XVI: Difractogramas dos materiais de razão 10:1, preparados com o agente promotor de cristalização (HF) e com ou sem tratamento térmico.

V.2.4 - CRESCIMENTO DOS MICROCRISTAIS

Nas Figuras XII, XIII e XIV, nota-se um gradual alargamento e desaparecimento dos picos, à medida que a cristalinidade do material diminui mas, de uma maneira geral, a posição dos picos é mantida. Assim, podemos considerar os materiais não-cristalinos como sendo constituídos de fragmentos muito pequenos da fase cristalina, isto pelo menos para aqueles com estequiometria $P/Zr = 2$. Analisando-se mais detalhadamente estas figuras, observa-se que os primeiros picos a surgirem e tornarem-se finos são devidos às reflexões de planos com índices (100) e (110) , correspondendo então às direções cristalográficas a e b . Só depois os picos com componentes na direção c surgem e aumentam de intensidade. Pode-se concluir destes resultados que primeiro há a formação e crescimento das lamelas do material (plano ab) e, só posteriormente, ocorre o crescimento e ordenamento na direção c (empilhamento das lamelas). Ainda quanto a este aspecto, pode-se observar na Tabela 9 uma gradual diminuição na distância interplanar " d " - obtida a partir da posição do pico referente à reflexão dos planos (001) - concomitantemente ao aumento da cristalinidade do material. O mesmo comportamento foi relatado para o α -ZrP [25,49,50].

Tabela 9 - Posição do pico referente à reflexão dos planos 001.

MATERIAL	POSIÇÃO (2θ)	d (Å)
10:1/240/100/HF	15,90	5,57
10:1/170/100	15,80	5,61
10:1/25/25	15,75	5,63
7,5:1/25/25	15,80	5,61
5:1/190/25	15,65	5,66
5:1/25/25	15,50	5,72
2,5:1/170/25	15,20	5,83
2,5:1/25/100	14,80	5,99

A análise global destes resultados nos permite afirmar que temos um processo onde ocorrem transições do tipo:

~ não-cristalino \longrightarrow semicristalino \longrightarrow cristalino.

V.2.3 - MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO

A partir dos dados de difração de raios-X, anteriormente apresentados, podemos concluir que os parâmetros de síntese - razão $H_3PO_3:Zr(IV)$, tempo e temperatura de tratamento - influenciam claramente a cristalinidade do material preparado. Para explicar tais influências podemos lançar mão de um mecanismo baseado no processo de digestão do gel, proposto por Clearfield [42] para o α -fosfato de zircônio. De acordo com este mecanismo podemos admitir que, pela ação da temperatura, tempo de tratamento e concentração de ácido fosforoso, processar-se-ia uma constante solubilização e reprecipitação. No processo de solubilização ocorreria a

formação de um complexo de Zr(IV) com o ácido fosforoso. Para tanto, este último agiria como um ligante bidentado, ou teria só dois de seus oxigênios envolvidos em ligações com o zircônio. Nos dois casos haveria a quebra das lamelas do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$ em pequenas unidades, ocorrendo então a dissolução do gel não-cristalino e/ou semi-cristalino. Concomitantemente haveria a reprecipitação em pequenos cristalitos, provocando o crescimento e ordenamento destes.

Através deste modelo pode-se explicar razoavelmente o caso das preparações realizadas com razão 1:1 que, como mostra a Figura XV, se apresentam todas não-cristalinas, uma vez que nestas não há o excesso de ácido fosforoso necessário para a dissolução do gel.

De acordo com o anteriormente discutido, relativo à Figura XVI, o processo de aumento da cristalinidade pela digestão do gel apresentou, no nosso caso, um limite. Em nossos estudos utilizamos uma razão $\text{H}_3\text{PO}_3:\text{Zr(IV)}$ máxima de 10:1 e uma concentração de H_3PO_3 não superior a 0,8 M, no meio reacional, enquanto nos trabalhos encontrados na literatura com o $\alpha\text{-ZrP}$ são utilizadas razões $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zr(IV)}$ de 30 a 70 :1 e concentrações de 8 a 12 M de H_3PO_4 no meio reacional. Assim, podemos afirmar que, nas condições por nós utilizadas, não deve haver a formação de uma fase com maior cristalinidade. Por outro lado, deve ocorrer algum outro processo com efeito contrário. Provavelmente teria lugar uma hidrólise ou o desordenamento estrutural do material, favorecido pelo aquecimento e/ou pelo meio aquoso. Estas diferenças de concentração e razão explicariam, então, os resultados por nós obtidos, os quais estão em contradição com os apresentados por Alberti e colaboradores [21], que afirmam ter preparado o $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$ com alta cristalinidade pelo método de refluxo do gel por um longo período.

A preparação de um material com alta cristalinidade só foi possível, nesta Tese, através da utilização do método do HF, que envolve um outro mecanismo de cristalização. Como por este método há a complexação do zircônio pelo ânion fluoreto, a concentração do metal livre em solução é sempre baixa. Pela destruição do fluorocomplexo, por exemplo, pela evaporação do ácido fluorídrico, há uma liberação lenta do zircônio para a solução e, conseqüentemente, pode-se manter sempre uma razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ muito alta. Portanto, por este processo, há condições para a cristalização do material.

V.3 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Nesta secção serão discutidos os resultados obtidos através das técnicas de espectroscopia infravermelho e Raman, utilizadas não só com o intuito de caracterizar os materiais, mas também com o de acompanhar diferenças nas suas cristalinidades, ou seja, estudar transições do tipo:

não-cristalino \longrightarrow semicristalino \longrightarrow cristalino,
que ocorrem neste sistema.

V.3.1 - ANÁLISE DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

Será apresentada a seguir uma rápida descrição dos espectros infravermelho e Raman de três materiais representativos do conjunto de preparações.

Os espectros do material ZrP-H(10:1/240/100/HF) - apresenta dos na Figura XVII - mostram-se consideravelmente simples. Podemos dividi-los em três regiões: uma de 2500 a 500 cm^{-1} , onde ocorrem as absorções características dos modos vibracionais do grupo HPO_3^{2-} . Outra, de 350 a 200 cm^{-1} (espectro Raman) onde temos as absorções referentes aos modos vibracionais do zircônio ligado a 6 oxigénios, formando uma simetria local octaédrica. Finalmente a região abaixo de 150 cm^{-1} (espectro Raman), região esta em que podem ser observados os modos externos (vibração de rede).

Com respeito aos espectros do material ZrP-H(7,5:1/25/25) - Figura XVIII -, podemos ter, em princípio, a mesma divisão em regiões apresentada no parágrafo anterior. Entretanto, para a região

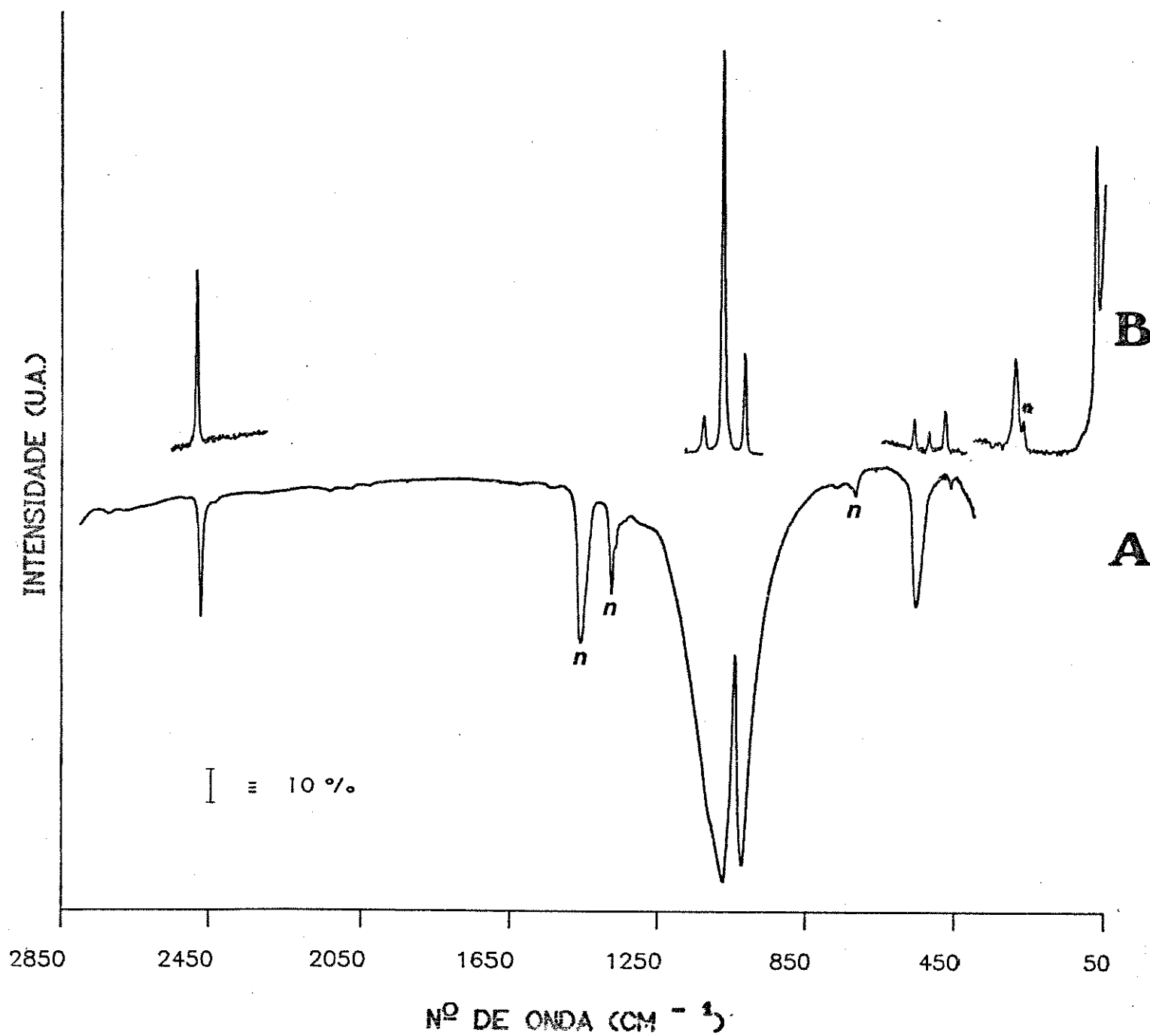


Figura XVII: Espectros IV (A) e Raman (B) do
ZrP-H(10:1/240/100/HF).

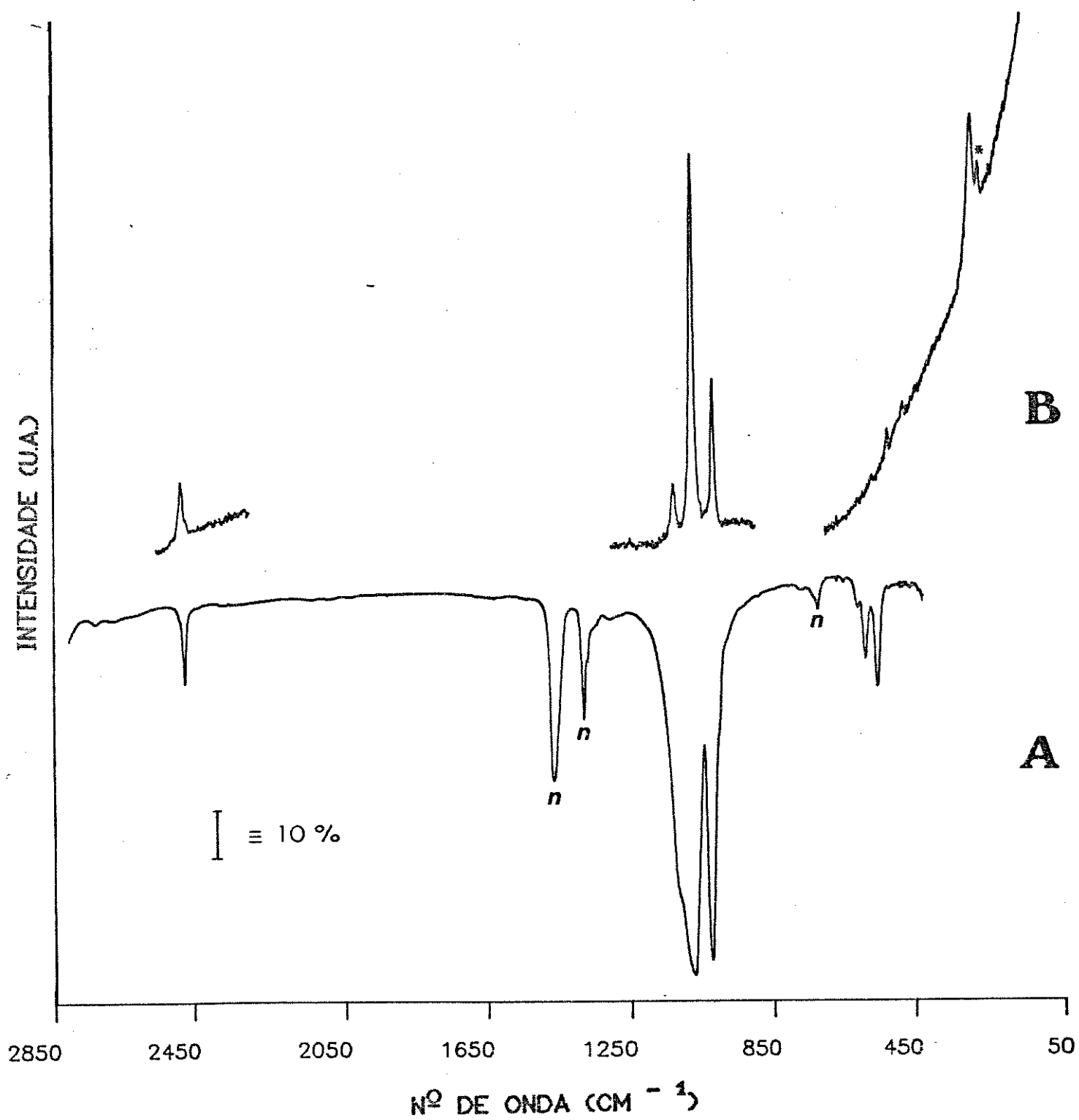


Figura XVIII: Espectros IV (A) e Raman (B) do ZrP-H(7,5:1/25/25).

abaixo de 150 cm^{-1} , não foi possível se obter o espectro Raman, devido às características do material, que apresentou elevada fluorescência na referida região.

No caso do material $\text{ZrP-H}(1:1/25/25)$ não foi possível a obtenção do espectro Raman, em razão da excessiva fluorescência da amostra. Com relação a seu espectro infravermelho - Figura XIX -,

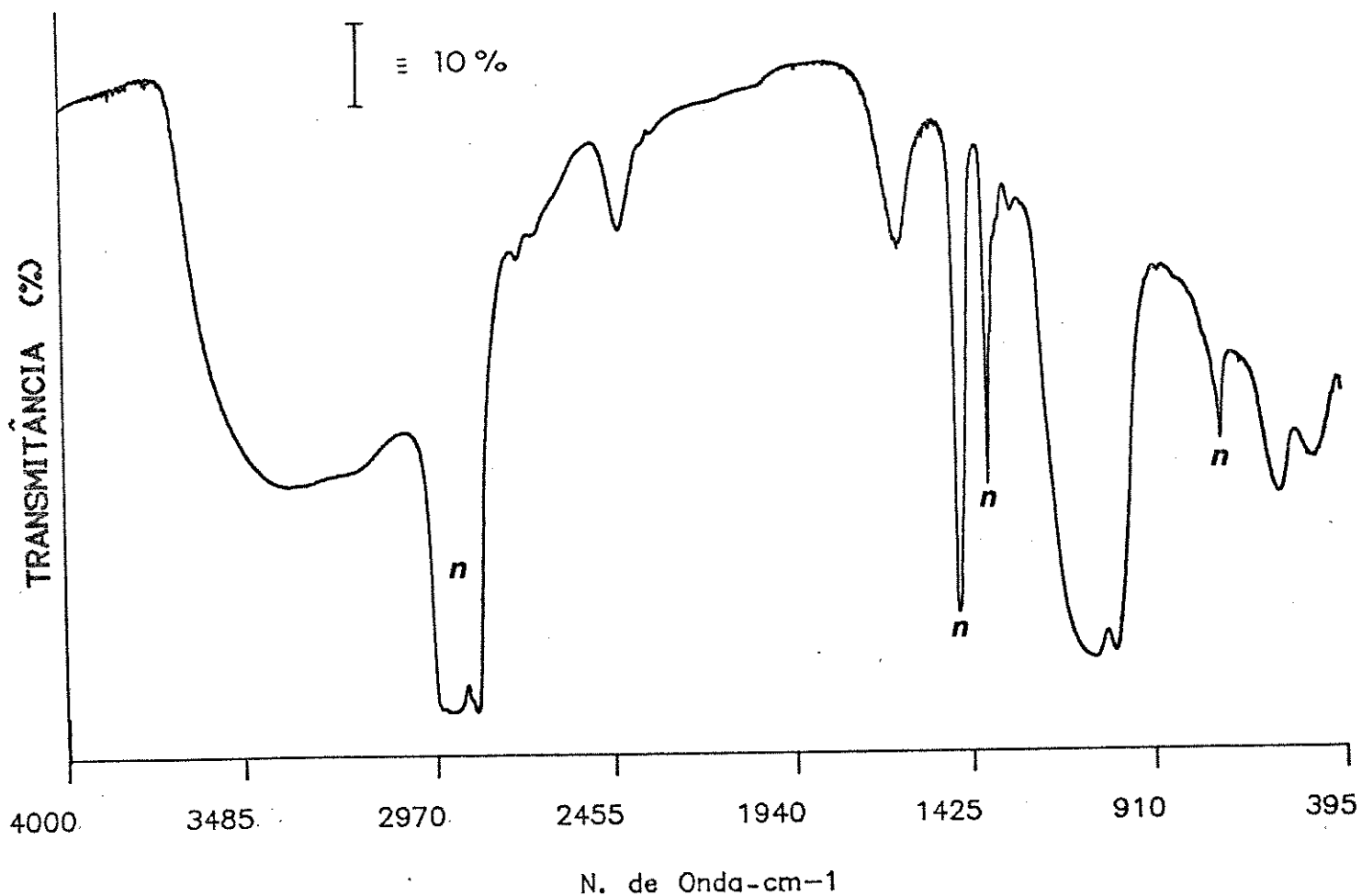


Figura XIX: Espectro IV do $\text{ZrP-H}(1:1/25/25)$.

temos na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} não só bandas referentes aos modos vibracionais do grupo HPO_3^- , como outras que podem ser atribuídas aos modos vibracionais devidos à presença da água e/ou outros grupos OH^- presentes no material. Outra característica deste espectro é a ocorrência de bandas bem mais largas, se comparadas às dos outros espectros citados.

A atribuição tentativa dos modos vibracionais, para as bandas dos espectros apresentados, foi realizada tomando-se como base a comparação com análises vibracionais de outros compostos contendo os grupos HPO_3^- , ZrO_5 e H_2O , encontradas na literatura [51-55]. Não se tratando, portanto, de um estudo vibracional refinado.

Na Tabela 10 são apresentados os números de onda das bandas observadas nos espectros infravermelho e Raman, bem como sua atribuição tentativa. As diferenças entre estes espectros no número, na posição e na forma das bandas serão discutidas de forma mais ampla no próximo subitem.

Tabela 10: Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV e Raman.

10:1/240/100/HF		7,5:1/25/25		1:1/25/25		ATRIBUIÇÃO TENTATIVA
IV	RAMAN	IV (cm^{-1})	RAMAN	IV		
-	-	-	-	3364 F	}	νOH
-	-	-	-	3220 om		
2472 m	2476 F	2470 m	2476 m	2434 m	}	νPH
-	-	-	2465 f	-		
-	-	-	-	1635 m	}	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1103 om	1128 f	1110 om	1129 f	-	}	νPO_3 ou δPH
1071 MF	1075 MF	1071 MF	1075 F	1073 MF		
1023 F	1016 m	1023 F	1017 F	1015 F		
-	562 ff	609 ff	564 ff ?	-	}	δPO_3
-	521 ff	588 m	522 ff	-		
-	-	-	-	576 m		
561 m	476 ff	551 m	478 ff ?	-		
-	-	-	-	477 f	}	νZrOH
-	289 m	-	288 m	-	}	νZrO
-	266 f	-	267 f	-	}	*
-	75 F	-	-	-	}	REDE

Obs-1: MF - muito forte; F - forte; m - medio; f - fraco;
ff- muito fraco; om - ombro.

Obs-2: * - radiação espúria

V.3.2 - ESTUDO DA CRISTALINIDADE

Neste ponto discutiremos as diferenças observadas entre os espectros infravermelho e Raman dos vários materiais preparados, procurando relacioná-las, principalmente, com as alterações em suas cristalinidades.

V.3.2.1 - Efeito da Razão $H_3PO_3:Zr(IV)$

Os espectros infravermelho das amostras ZrP-H(razão/25/25) - apresentados nas Figuras XX e XXI - foram obtidos com os materiais preparados na segunda síntese. Uma vez que há grande concordância entre tais espectros e seus correspondentes da primeira síntese, podemos afirmar ter havido reprodutibilidade nas preparações.

Observando-se estes espectros, nota-se claramente variações no número, na posição e na forma das bandas referentes aos modos vibracionais de estiramento e deformação dos grupos P-H e PO_3 . De maneira global, verifica-se um progressivo afinamento e definição de uma série de bandas, à medida que aumenta a cristalinidade do material. Além disso, há uma variação na posição de várias bandas, como no caso das bandas referentes ao modo vibracional de estiramento do grupo P-H (Tabela 11). Outro fato a se destacar é o gradual desaparecimento das bandas atribuídas aos modos vibracionais da água, com o aumento da razão $H_3PO_3:Zr(IV)$.

Em particular, os espectros das amostras de razão 1:1, 2:1, 2,5:1 e 3,75:1 - materiais amorfos em termos de raios-X - apresentam bandas largas, provavelmente devido ao baixo grau de ordenamento destes materiais e/ou à formação de pontes de hidrogênio com a

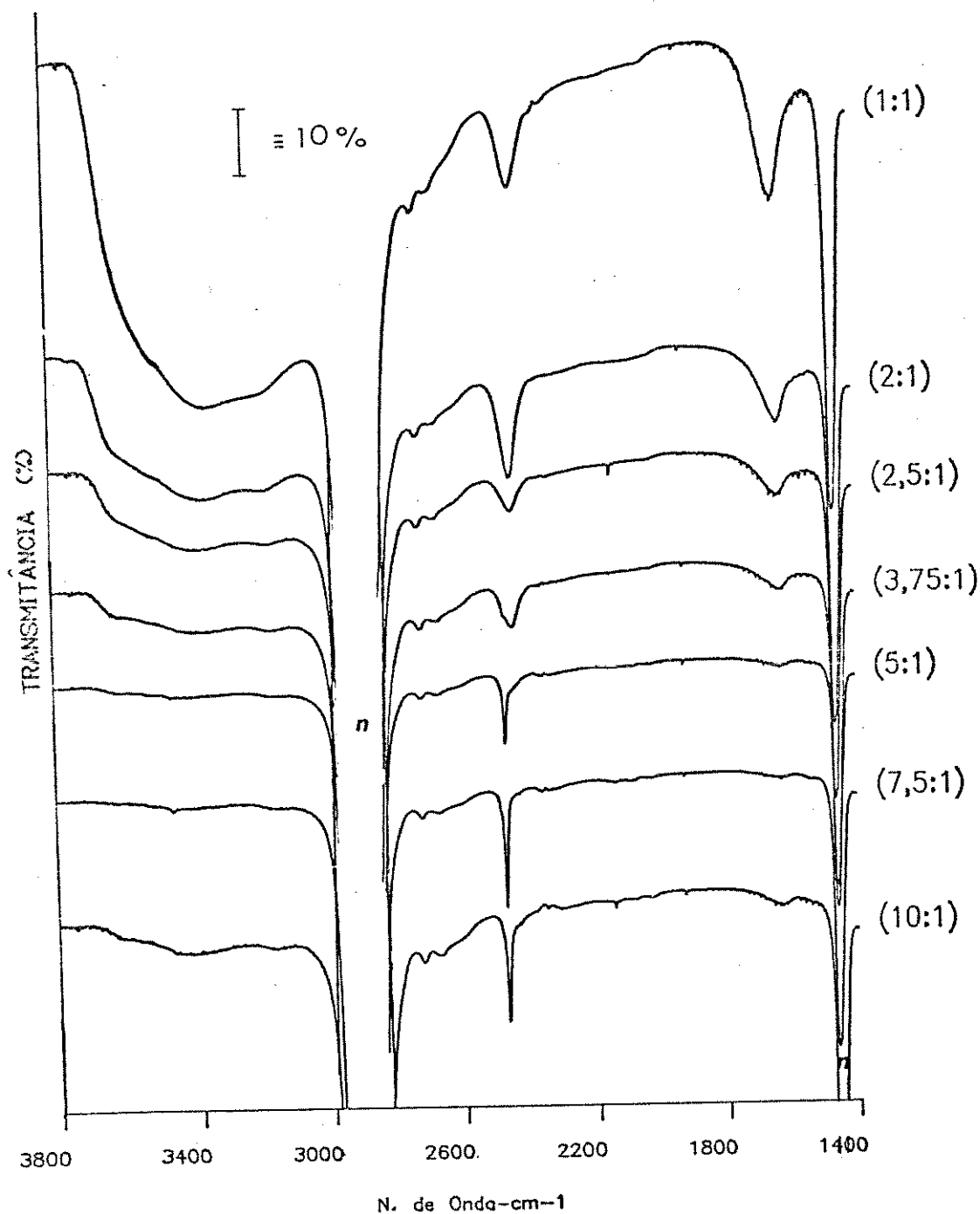


Figura XX: Espectros IV, na região de 3800 a 1400 cm^{-1} , dos materiais ZrP-H preparados com diferentes razões $\text{H}_3\text{PO}_3:\text{Zr(IV)}$ e mesmo tempo e temperatura de tratamento (25/25).

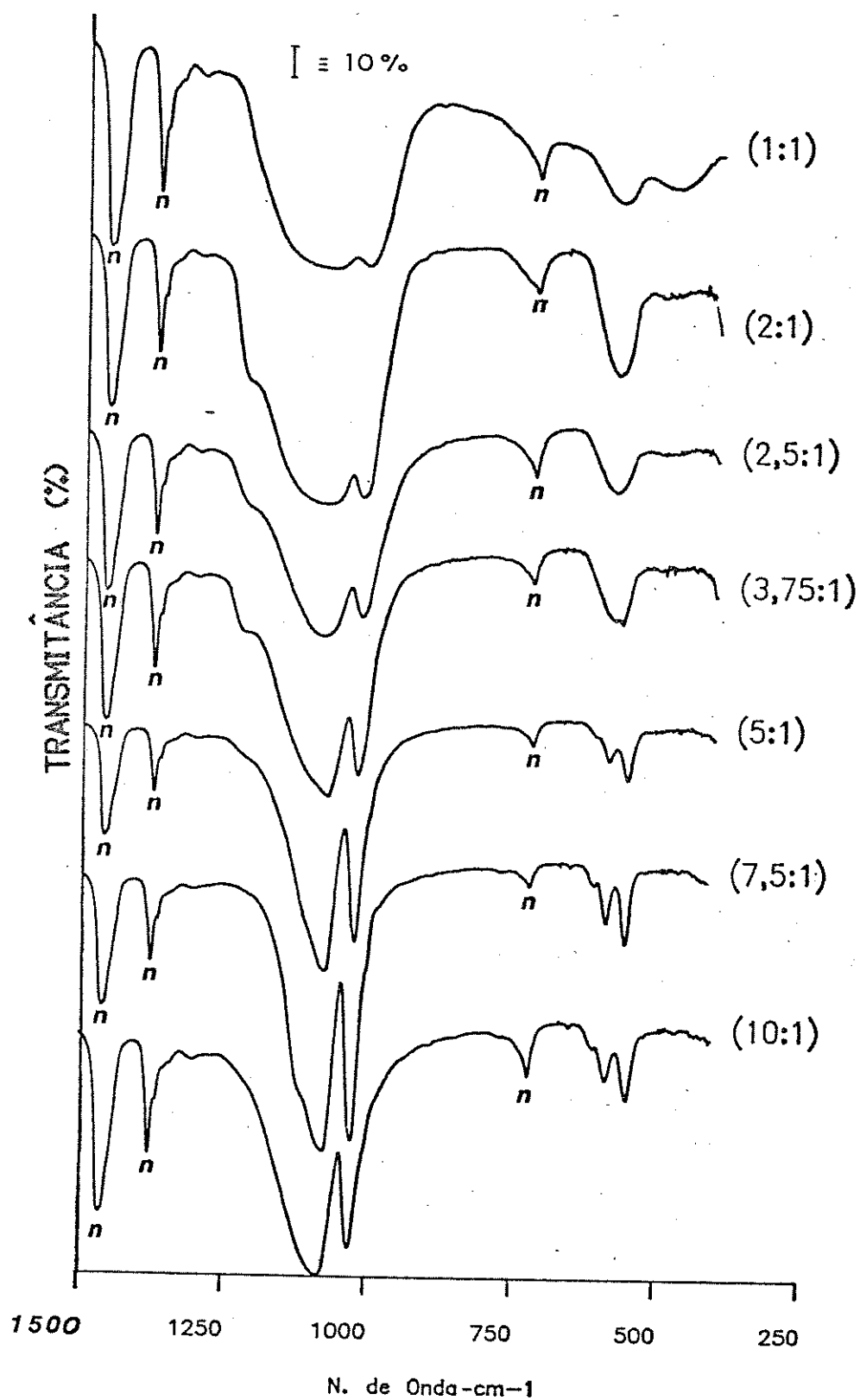


Figura XXI: Espectros IV, na região de 1500 a 250 cm^{-1} , dos ZrP-H(razão/25/25).

água presente. Apesar disto, notam-se claramente diferenças entre os espectros. Tais diferenças podem ser atribuídas principalmente à alterações na ordem do material. O mesmo não é observado nos respectivos difratogramas de raios-X - Figura XII. A base para esta afirmação encontra-se no espectro do ZrP-H(3,75/25/25), onde observa-se na banda referente ao modo vibracional de estiramento da ligação P-H (2446 cm^{-1}) o surgimento de um ombro a 2471 cm^{-1} , na posição típica em que este modo absorve nos materiais de maior cristalinidade. Também é notado o desdobramento da banda referente aos modos vibracionais de deformação do grupo PO_3 . Chamamos atenção para o fato de que, com base simplesmente nos difratogramas de raios-X, não foi possível se estabelecer diferenças claras entre estes materiais.

Tabela 11: Posição das bandas referentes ao modo vibracional de estiramento do grupo P-H dos ZrP-H(razão/25/25).

ZrP-H	$\nu_{\text{P-H}} (\text{cm}^{-1})$
1:1	2434
2:1	2444
2,5:1	2443
3,75:1	{2471 2446}
5:1	{2470 2446}
7,5:1	2470
10:1	2469

Como já foi salientado, a água presente nos materiais vai progressivamente diminuindo, à medida que ocorre a transição:

não-cristalino \longrightarrow semicristalino,

até desaparecer, por exemplo, quando temos o ZrP-H(10:1/25/25). Isto indica uma clara dependência entre a quantidade de água e a cristalinidade. Esta mesma relação já foi observada em nosso laboratório para o α -ZrP [56].

V.3.2.2 - Efeito do Tempo e da Temperatura de Tratamento

Neste subitem daremos especial atenção às preparações com razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ 2,5:1 uma vez que, como mostra a Figura XXII, através destas foi possível se obter indícios claros da transição:

não-cristalino \longrightarrow semicristalino.

Como pode ser observado nestes espectros infravermelho, os materiais preparados com tratamento em temperatura superior à ambiente ($25^\circ C$), ou tempo prolongado (170 h), apresentam tanto a banda a 2445 cm^{-1} - típica dos materiais não-cristalinos - como aquela a 2471 cm^{-1} - típica dos semicristalinos. Outro fato é que, com o aumento da cristalinidade, há uma variação na intensidade relativa destas bandas, indicando assim, que elas são ótimas sondas para o acompanhamento desta transição.

Novamente na Figura XXII é observada uma gradual diminuição na quantidade de água, com o aumento da cristalinidade. Nota-se, ainda, uma modificação na região onde tem-se as vibrações de deformação do grupo PO_3 . Com base nestes espectros, podemos afirmar que estes materiais são constituídos de uma parte não-cristalina e outra semicristalina, sendo esta última de baixa cristalinidade, como indica a difratometria de raios-X.

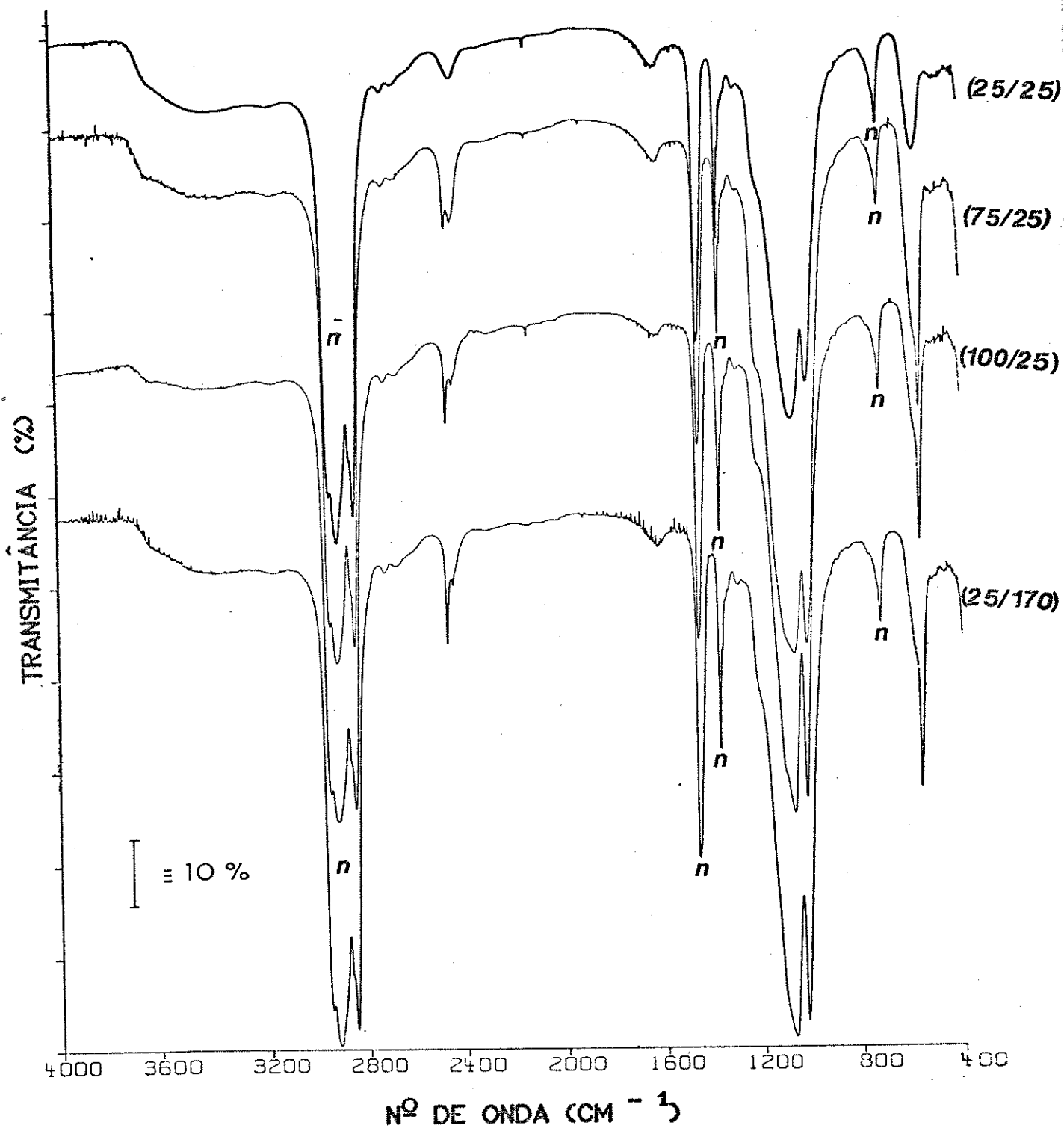


Figura XXII: Espectros IV, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , dos ZrP-H preparados com razão H_3PO_3 :Zr(IV) igual a 2,5:1 e diferentes condições de tratamento (2,5:1/tempo/temperatura).

Comparando-se os espectros dos materiais preparados com razão 5:1 - ver Figura XXIII - praticamente não se notam diferenças significativas entre eles. Como nos dois casos, estamos diante de materiais semicristalinos, mas de cristalinidades diferentes, podemos concluir que nesta etapa do processo de cristalização a

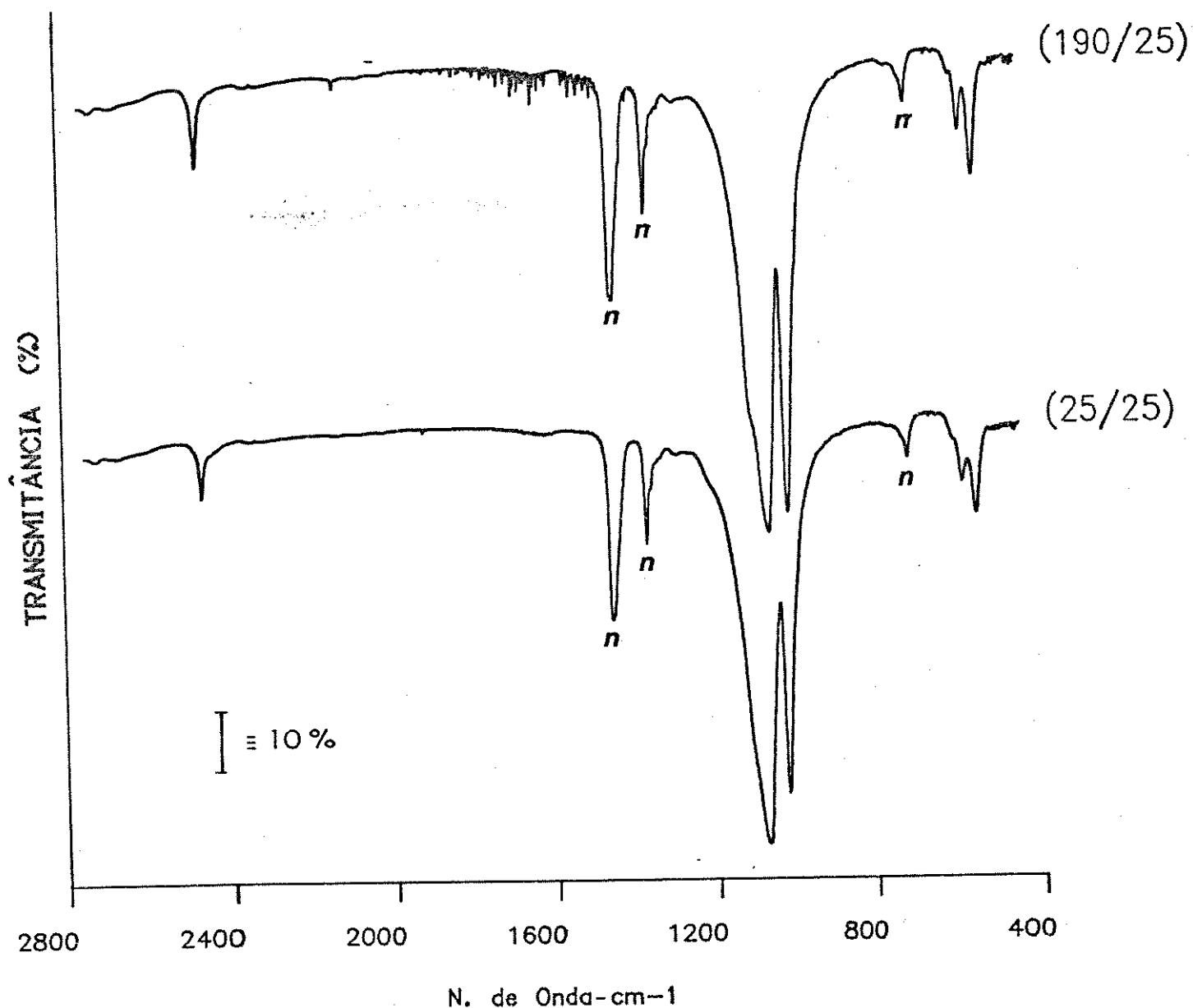


Figura XXIII: Espectros IV, na região de 2800 a 400 cm⁻¹, dos ZrP-H preparados com razão (5:1) e diferentes tratamentos.

técnica de espectroscopia infravermelho - na região em estudo - não é sensível às alterações ocorridas no material. Esta afirmação é reforçada pela comparação destes espectros com os do ZrP-H (7,5:1/25/25) - Figuras XX e XXI - e os dos ZrP-H(10:1/25/25) e ZrP-H(10:1/170/100) - Figura XXIV.

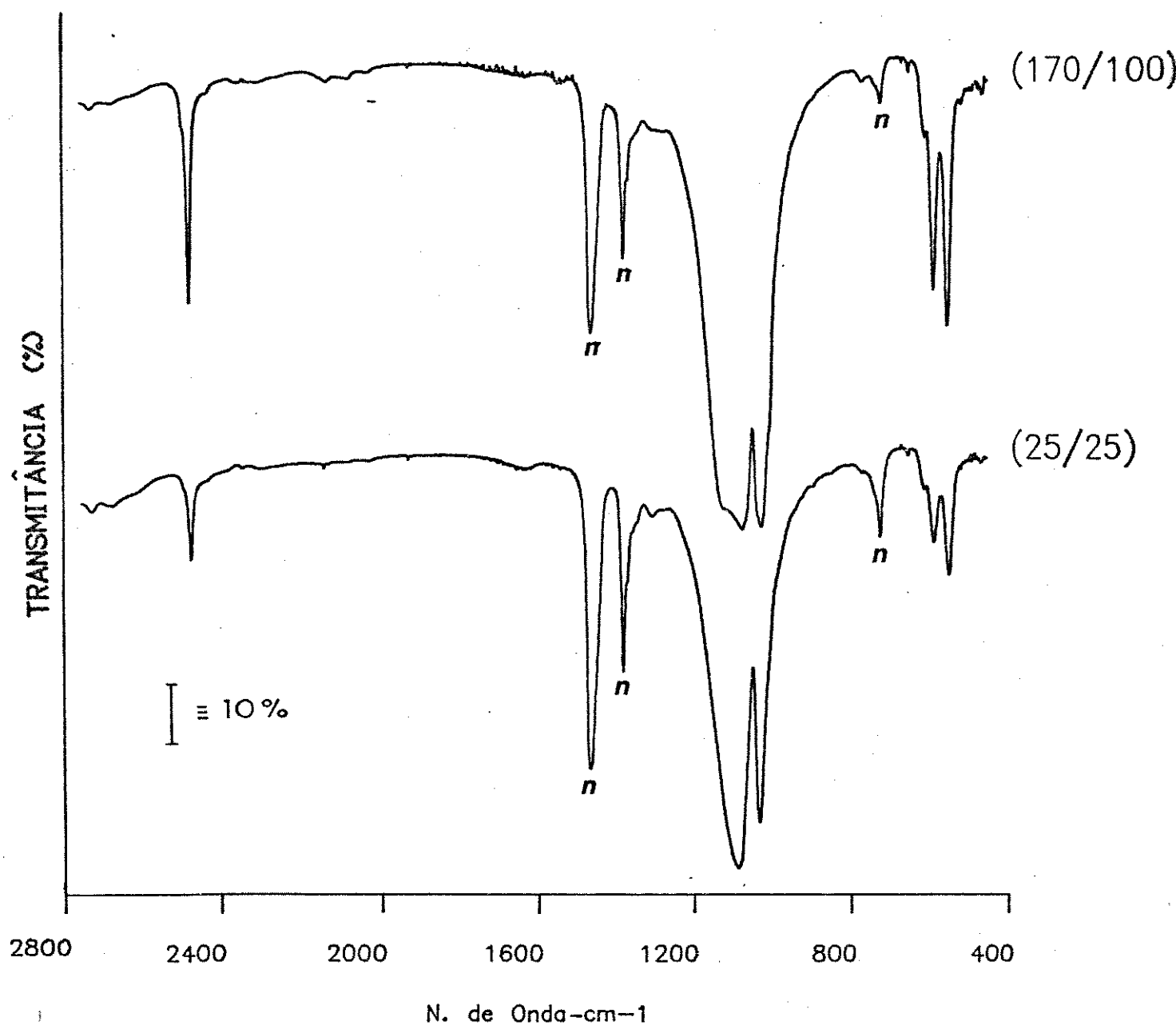


Figura XXIV: Espectros IV, na região de 2800 a 400 cm^{-1} , dos ZrP-H(10:1/tempo/temperatura).

Quanto aos espectros referentes às preparações com razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ igual a 1:1, apresentados na Figura XXV, não se observam diferenças significativas entre os mesmos. Portanto, também em

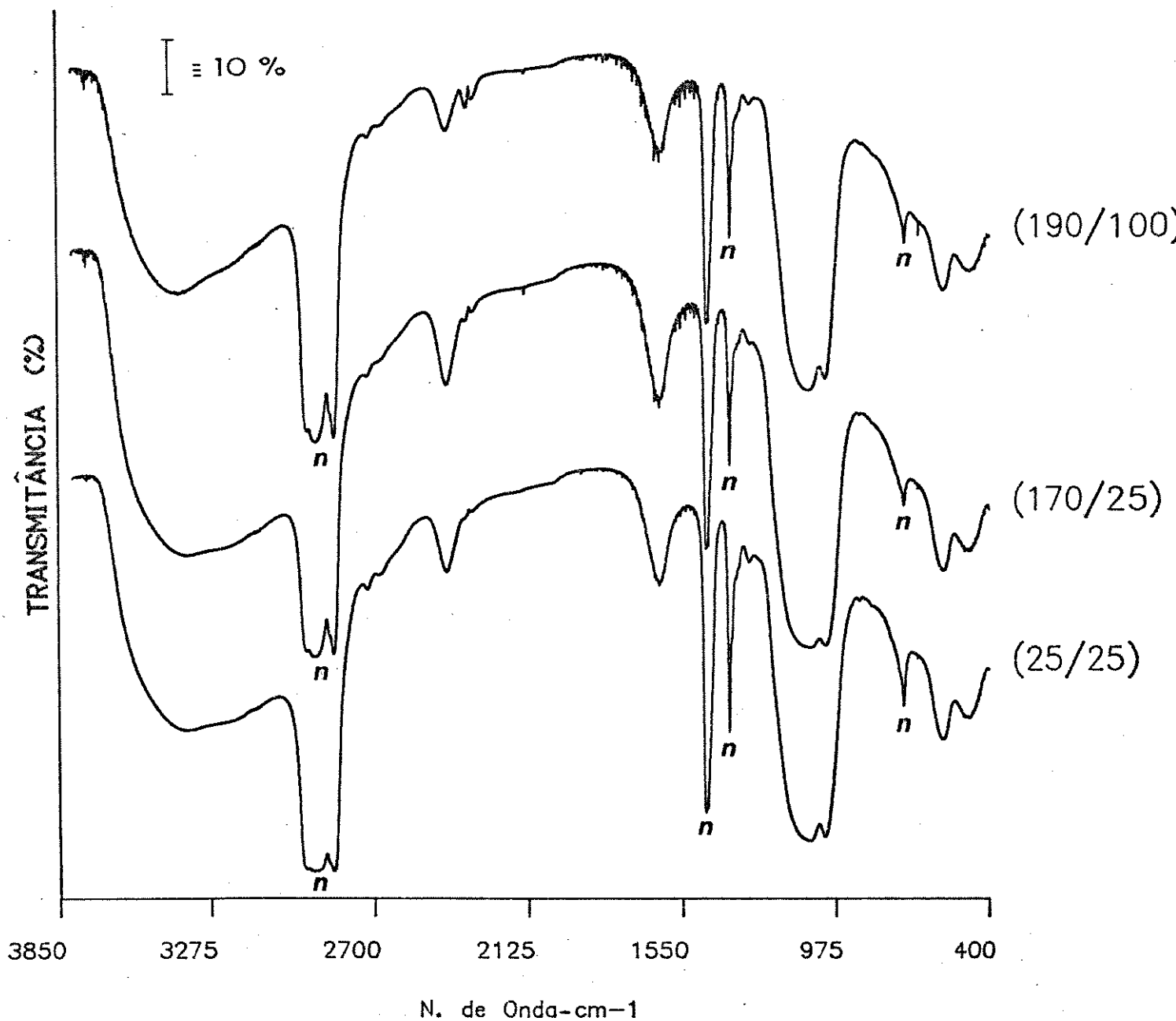


Figura XXV: Espectros IV, na região de 3850 a 400 cm^{-1} , dos materiais $ZrP-H(1:1/\text{tempo}/\text{temperatura})$.

termos da espectroscopia infravermelho - da mesma forma como já observado pela difratometria de raios-X -, não há indicações de alterações no material pelo efeito do tempo e/ou da temperatura de tratamento, se mantemos a razão em questão. Um detalhe bastante evidente nestes espectros é o da existência de uma banda larga a 477 cm^{-1} , possivelmente relacionada à presença de grupos OH ligados ao zircônio, uma vez que estes materiais devem apresentar estequiometria P/Zr, inferior a 2/1.

V.3.2.3 - Efeito do Uso de um Agente Promotor de Cristalização

Com respeito à preparação na qual o HF é utilizado como agente promotor de cristalização - ZrP-H(10:1/240/100/HF) -, observa-se, na Figura XXVI, uma diminuição do número de bandas de seu espectro infravermelho, na região entre 650 e 500 cm^{-1} , indicando, assim, a ocorrência de alguma mudança estrutural no material.

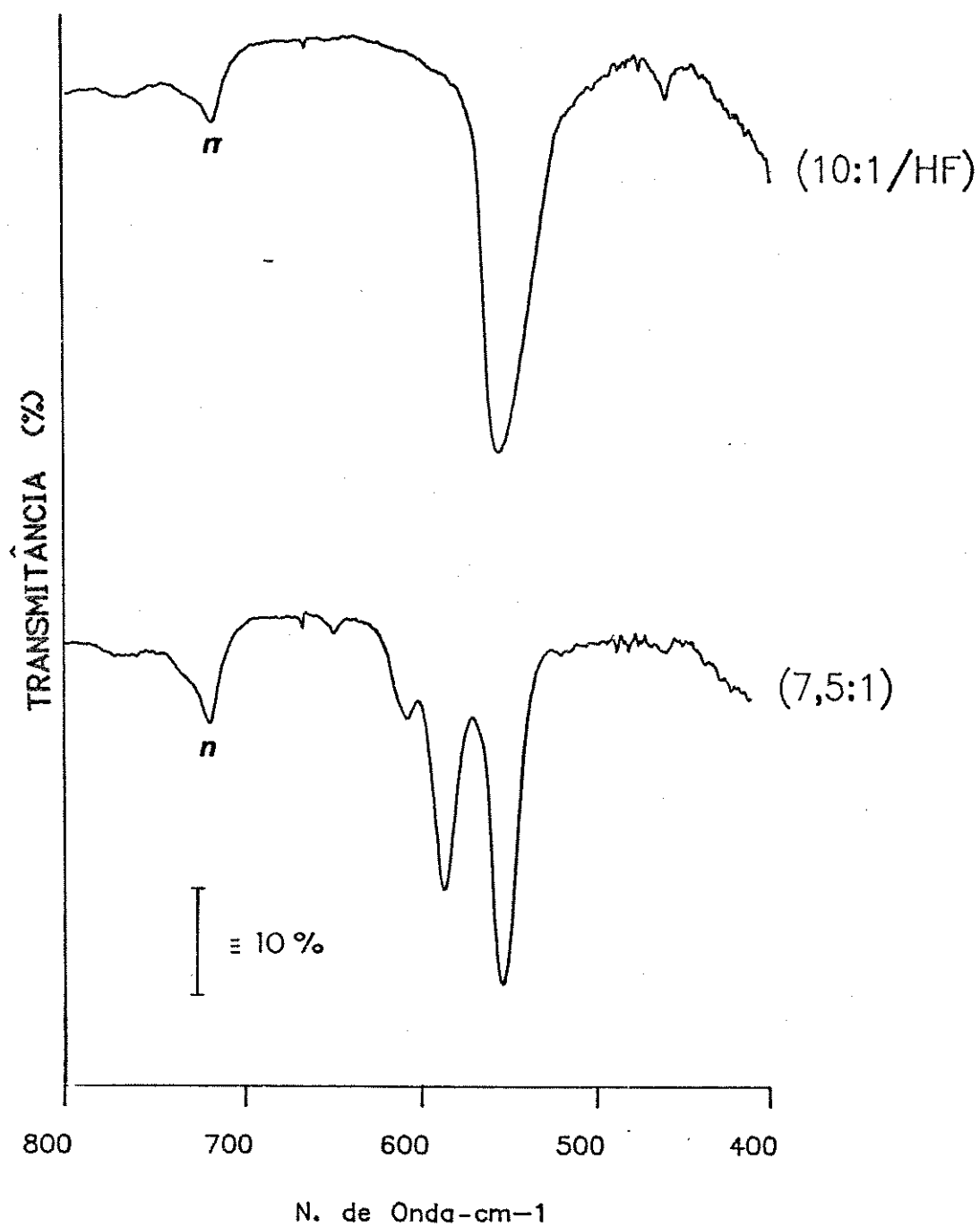


Figura XXVI: Espectros IV, na região de 800 a 400 cm^{-1} , dos $\text{ZrP-H}(10:1/240/100/\text{HF})$ e $(7,5:1/25/25)$.

A técnica de espectroscopia Raman também apresenta indícios de que ocorreram alterações estruturais, pois, como indica a Figura XXVII, há diferenças entre o espectro deste material e o de

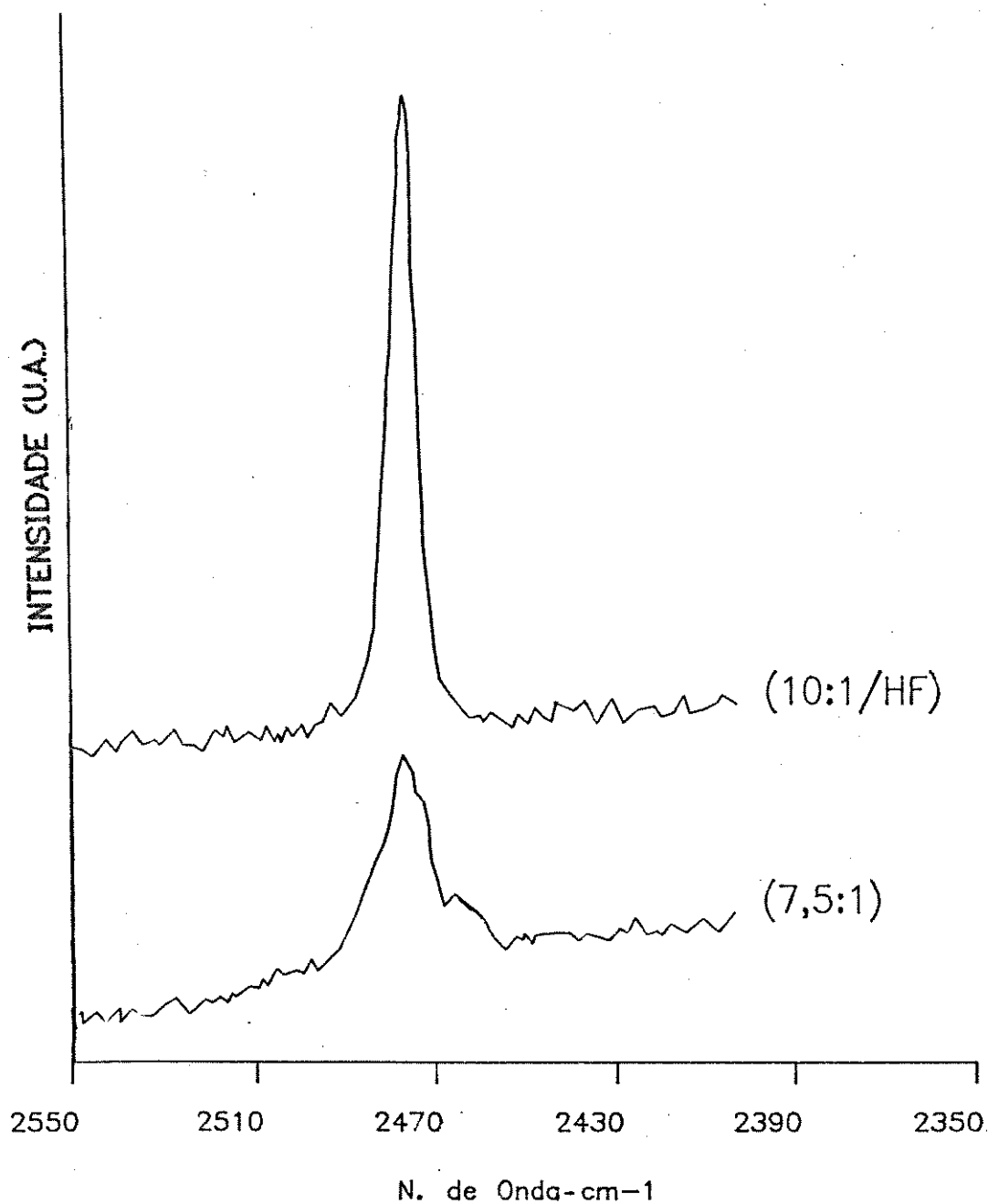


Figura XXVII: Espectros Raman, na região de 2550 a 2400 cm^{-1} , dos ZrP-H(10:1/240/100/HF) e (7,5:1/25/25)

um material semicristalino. Tais diferenças confirmam a afirmação feita com relação à Figura XVI, pois provam que o afinamento dos picos no difratograma de raios-X não é devido simplesmente ao efeito de crescimento dos cristalitos, sendo também consequência de um ordenamento no material. Concluindo: como o material ZrP-H (10:1/240/100/HF) é de alta cristalinidade, podemos afirmar que as alterações observadas nos espectros infravermelho e Raman são devidas à transição:

semicristalino \longrightarrow cristalino.

V.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias de MEV, apresentadas nas Figuras XXVIII - XXXIII, são representativas dos vários tipos de materiais preparados e discutidos nos itens anteriores.

Na Figura XXVIII, correspondente ao ZrP-H(1:1/25/25), observa-se uma morfologia de placas com tamanhos variados e textura não muito uniforme. Já na foto do ZrP-H(2,5:1/25/25) - Figura XXIX - nota-se a presença de agregados de partículas muito pequenas, não sendo possível definir-se a morfologia destas últimas. Tais agregados apresentam textura bastante porosa.

No caso do ZrP-H(7,5:1/25/25), temos fotomicrografias de MEV - Figura XXX - onde se notam agregados policristalinos de pequenos cristalitos. Estes, apresentam morfologia de placas finas, menores que $0,5 \mu\text{m}$ de comprimento, fato que concorda com os resultados de DRX, que indicam um crescimento preferencial dos cristalitos na direção ab, no início do processo de cristalização.

As fotomicrografias de MEV, das Figuras XXXI - XXXIII, referentes ao ZrP-H(10:1/240/100/HP), mostram que este material apresenta-se com uma morfologia de cristalitos hexagonais bem definidos. As fotomicrografias indicam que o afinamento dos picos no difratograma de raios-X é também devido, em parte, ao crescimento dos cristalitos, não sendo apenas consequência do ordenamento estrutural que ocorre na transição:

semicristalino \longrightarrow cristalino

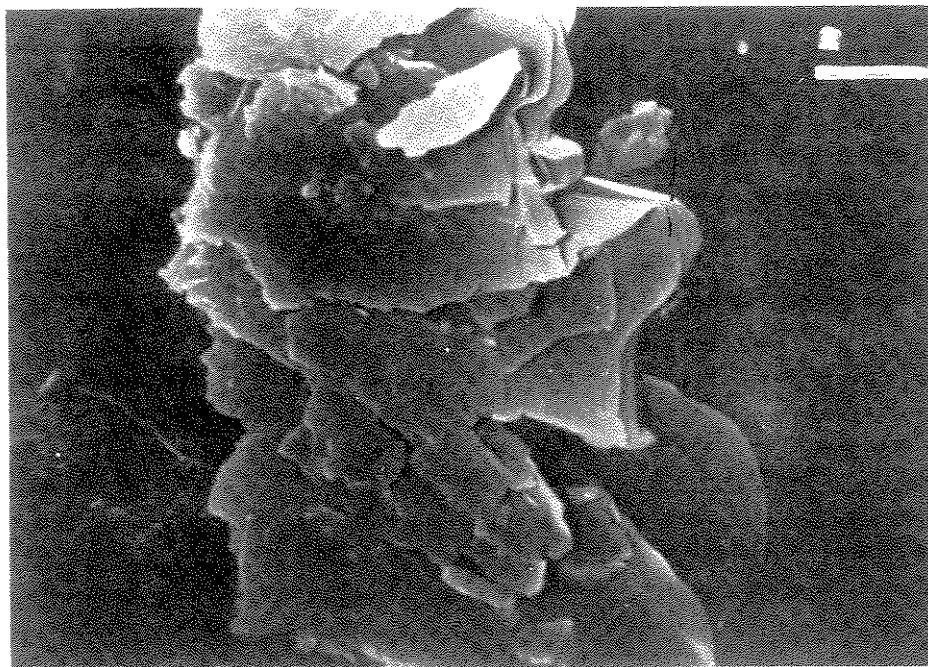


Figura XXVIII: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(1:1/25/25).

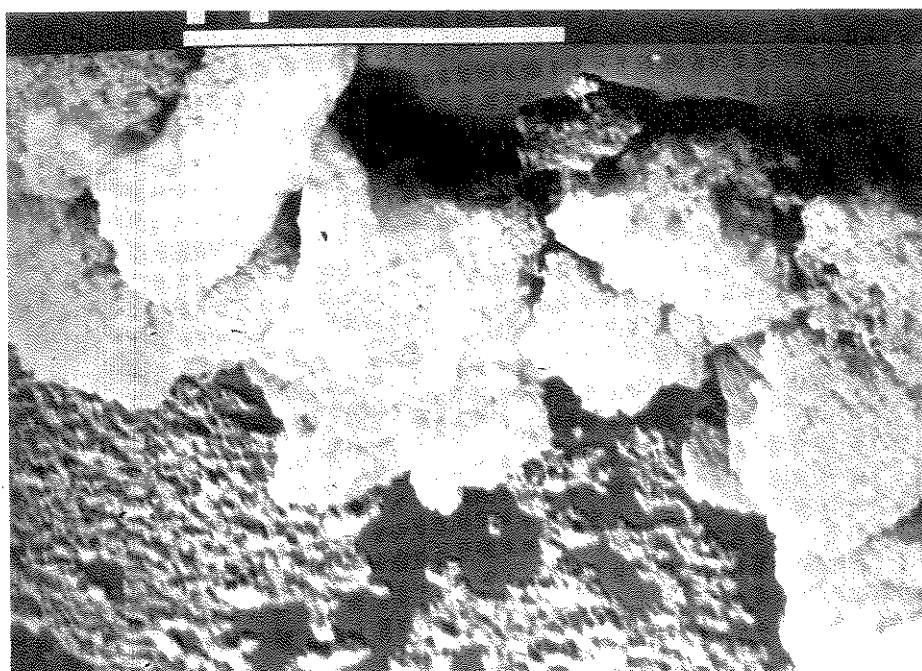


Figura XXIX: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(2,5:1/25/25).



Figura XXX: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(7,5:1/25/25).

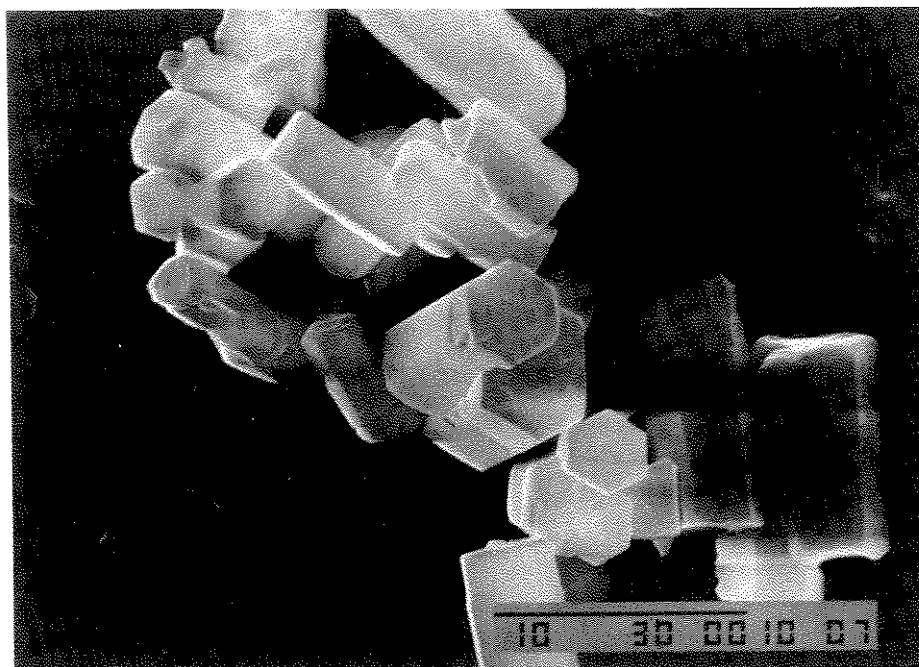


Figura XXXI: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(10:1/240/100/HF).

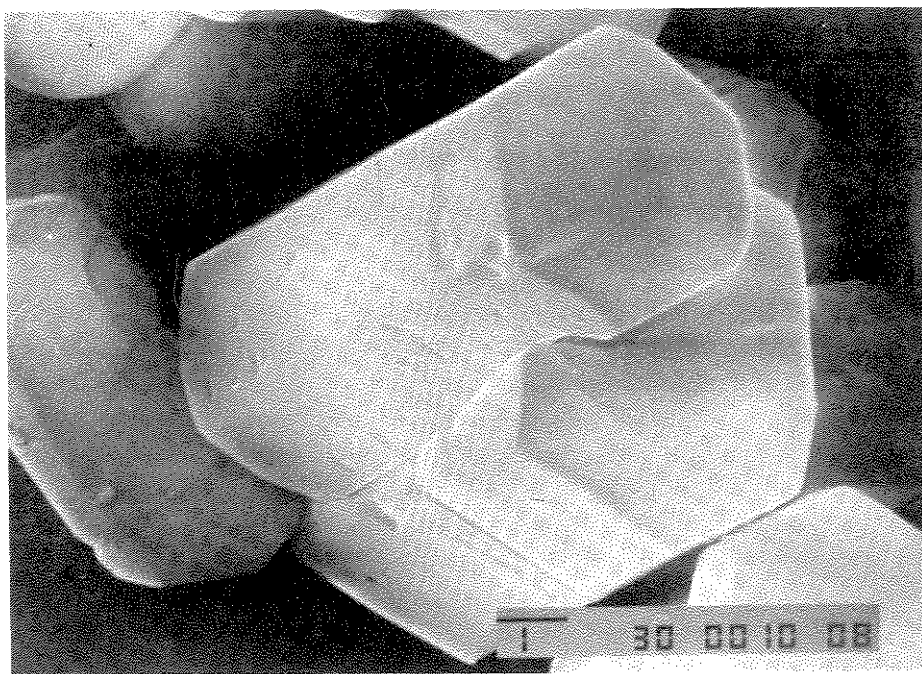


Figura XXXII: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(10:1/240/100/HF).

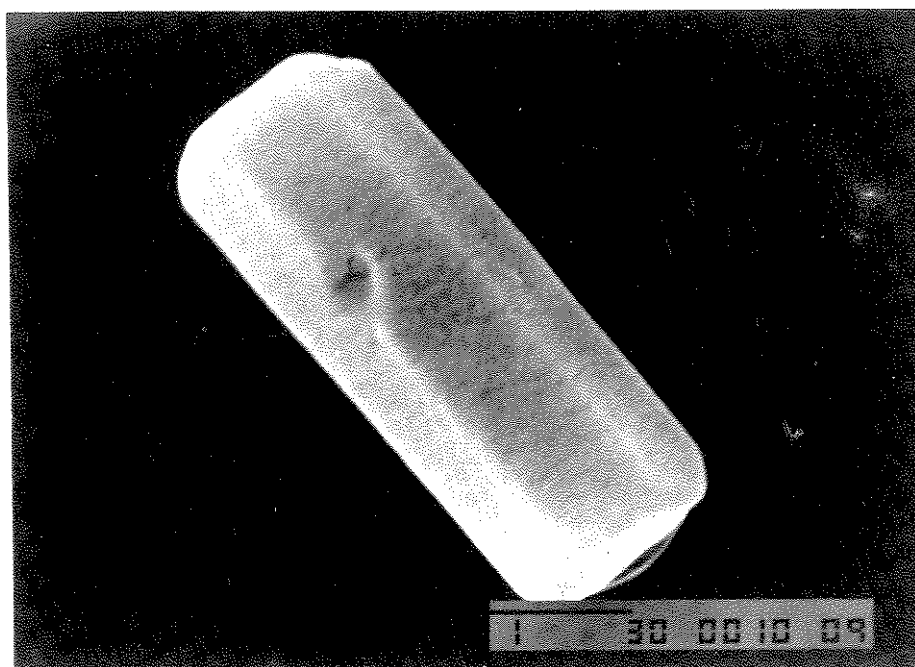


Figura XXXIII: Fotomicrografia de MEV do ZrP-H(10:1/240/100/HF).

V.5 - ÁREA DE SUPERFÍCIE

Foram determinadas, através do método de BET dinâmico [57], as áreas de superfície de vários materiais preparados, as quais são apresentadas na Tabela 12. Nesta tabela observa-se que, de modo geral, há diminuição da área em função do aumento da cristalinidade do material. Este comportamento é o esperado, tendo sido já observado para materiais similares por Gill [58], que inclusive propôs a utilização da área de superfície como critério de avaliação da cristalinidade, pelo menos para os materiais semicristalinos e cristalinos.

O material (1:1/25/25) foi o único a não observar o comportamento geral. Isto pode ser atribuído, em parte, ao fato do mesmo apresentar grande quantidade de água (cerca de 18% da sua massa) que não é removida mesmo depois de longo período (5 dias) de aquecimento a 100°C. Supõe-se que haja também alguma relação tanto com a morfologia como com a textura do material, bem diferente das dos outros (Figura XXVIII). Este comportamento é mais uma indicação da diferença de tal material com relação aos demais.

Um fenômeno que se observa nos referidos materiais é o da diminuição da área com o tempo, pelo menos para o material não-cristalino ZrP-H(2,5:1/25/25), como pode ser observado na Tabela 12.

A medida da área do ZrP-H(10:1/240/100/HF) não apresentou resultados muito confiáveis. Durante sua realização, à medida que se aumentava a temperatura da amostra para que houvesse a dessorção do N₂ ocorria, na verdade, uma adsorção deste, pelo menos no início da operação. Este fenômeno é típico de materiais que apre-

Tabela 12: Áreas de superfície dos materiais ZrP-H.

MATERIAL		ÁREA (m ² /g)
1:1/25/25	a	182
2:1/25/25	c	264
2,5:1/25/25	a	413
2,5:1/25/25	b	270
2,5:1/25/25	c	229
2,5:1/25/75		231
2,5:1/170/25		217
5:1/25/25	a	204
5:1/25/25	c	168
5:1/190/25		128
7,5:1/25/25	c	104
10:1/25/25	c	106
10:1/170/100		86
10:1/240/100/HF		< 5

a) Material da primeira preparação recém sintetizado (10 dias).

b) Material da primeira preparação depois de 2 anos.

c) Material da segunda preparação depois de 5 meses.

sentam microporos com constricções de dimensões próxima à do adsorvente empregado na medida [59]. Uma vez que o $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$ apresenta no "gap" de Van der Waals (interior interlamelar) espaços livres com dimensões de cerca de 2,6 a 4,1 Å (Apêndice 2) e que o diâmetro da molécula de N_2 é da mesma ordem [59,60], esta pode ser considerada, portanto, uma possível explicação para o fenômeno observado. Para confirmá-lo seria necessária a utilização de um adsorvente com dimensão próxima à do nitrogênio, mas que condensasse à temperaturas superiores.

Um ponto fica claro, observando-se os dados apresentados: alterando-se as condições de síntese é, em princípio, possível "modular" a área de superfície dos materiais em questão, de acordo com as necessidades de utilização.

V.6 - DENSIDADE REAL DO SÓLIDO

Um dado importante para a caracterização destes materiais é a densidade real do sólido. Dado que ela varia com a cristalinidade, pode-se também utilizá-la para o acompanhamento do processo de cristalização. Como mostra a Tabela 13, observa-se que há um aumento na densidade dos materiais ZrP-H, à medida que aumenta sua cristalinidade.

Tabela 13: Densidade real de alguns dos materiais ZrP-H.

MATERIAL	DENSIDADE (g/ml)
2 : 1/25/25	2,49
2,5 : 1/25/25	2,51
3,75 : 1/25/25	2,69
2,5 : 1/25/75	2,75
5 : 1/25/25	2,74
10 : 1/170/100	3,29
Calculado ^a	2,94
Dines ^b	3,0

a) Valor calculado, explicação no texto.

b) Valor obtido por Dines [19].

Com os parâmetros da cela unitária - dimensões e ângulos - pode-se calcular o volume e, a partir deste valor, calcular a densidade esperada para um determinado material cristalino. Utilizando-se os parâmetros da cela unitária do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$, determinados por Alberti [21], calculou-se o valor esperado para sua densidade, apresentado na Tabela 13 (Apendice 3). Este valor é cerca de 11% inferior ao obtido para o ZrP-H(10:1/170/100). Uma explicação possível para essa diferença é a de que estaria ocorrendo, por efeito de capilaridade, alguma adsorção do He, utilizado na medida da densidade, em microporos presentes no material. Este tipo de fenômeno costuma ocorrer em adsorventes com áreas de superfície grandes e que possuem microporosidade [61], provocando desvios da ordem de 14% na densidade [62]. Para se confirmar a ocorrência deste fenômeno, neste caso, seria necessária a realização da determinação da densidade, utilizando-se uma temperatura de cerca de 310°C [62], o que não foi possível com os meios existentes.

V.7 - ESTRUTURA DE POROS

Outra técnica importante na caracterização de materiais é a porosimetria de mercúrio, através da qual é possível determinar o volume total dos poros e avaliar sua distribuição em função do tamanho dos poros [62,63]. Estas medidas permitem, assim, ter acesso a uma descrição da estrutura de poros do material.

Na Tabela 14 são sumarizadas as informações obtidas para alguns dos materiais ZrP-H preparados.

Tabela 14: Resultados da porosimetria de mercúrio para os ZrP-H.

MATERIAL	VOLUME TOTAL DE Hg "incluído" ^a (ml/g)	DIAMETRO MÉDIO DE PORO ^b (μm)
10:1/170/100	1,07	0.80
5:1/25/25	1,87	0.53
2,5:1/25/75	2,24	0,43
3,75:1/25/25	2,52	4,31
2,5:1/25/25	1,87	1,67
2:1/25/25	1,87	1,08

a) Do inglês "intruded volume".

b) Com base no volume de Hg incluído.

De modo geral, observa-se que o ZrP-H(10:1/25/25) - material semicristalino - apresenta um volume total de inclusão bastante inferior (cerca de 40% ou mais) em comparação com materiais de menor cristalinidade ou não-cristalinos. Outra diferença entre este material e os demais é que, nele, o volume dos poros se distribui de maneira mais uniforme entre poros de vários tamanhos. Quanto aos outros materiais, observa-se que esta distribuição concentra-se nos mesoporos e nos macroporos, não existindo muitos poros na região intermediária entre estes dois tipos. As curvas de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro, para duas amostras representativas, são apresentadas nas Figuras XXXIV e XXXV. Os outros dados figuram no Apendice 4.

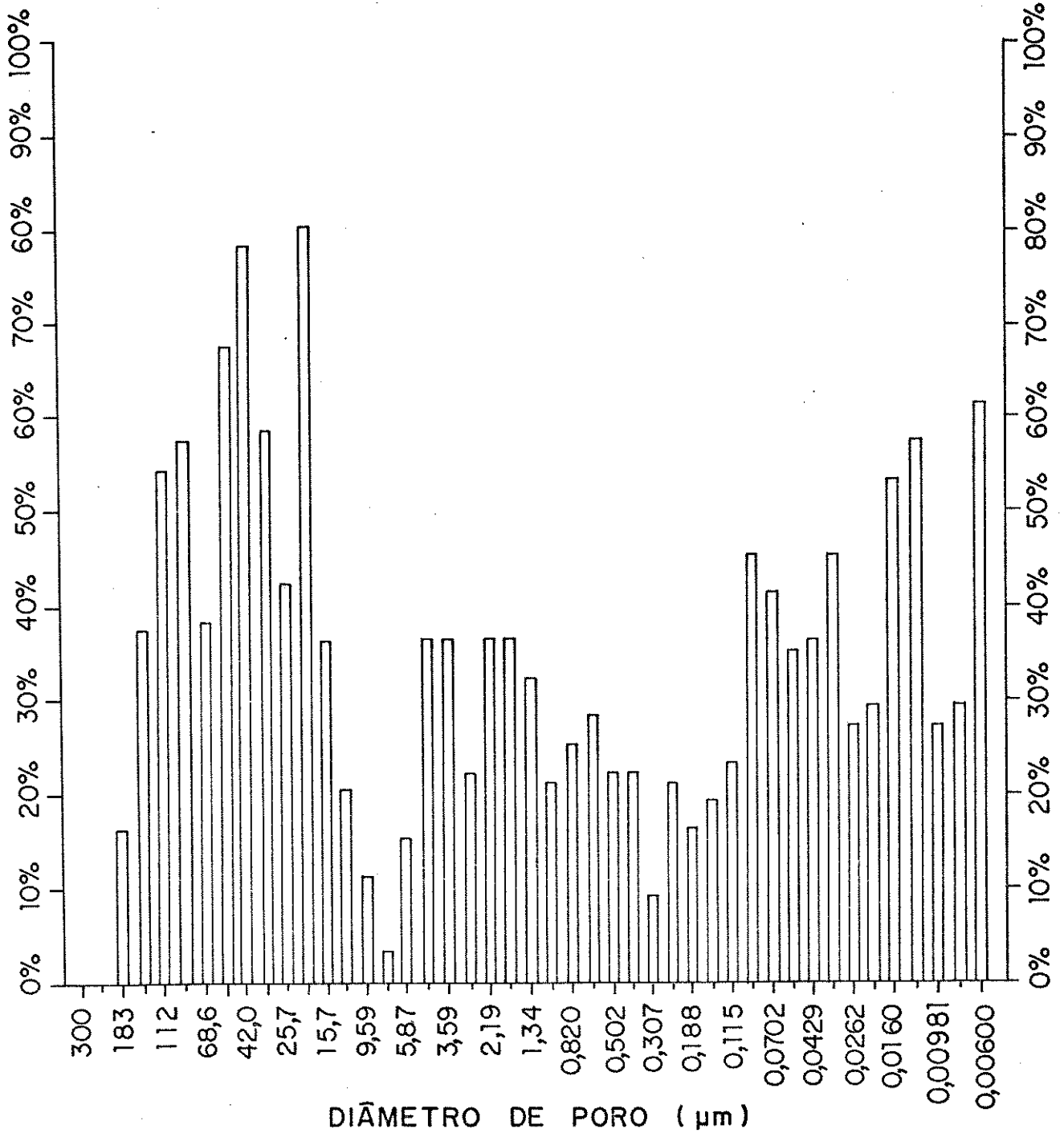


Figura XXXIV: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(10:1/170/100). Incremento máximo de volume = 0,0522 cc/g.

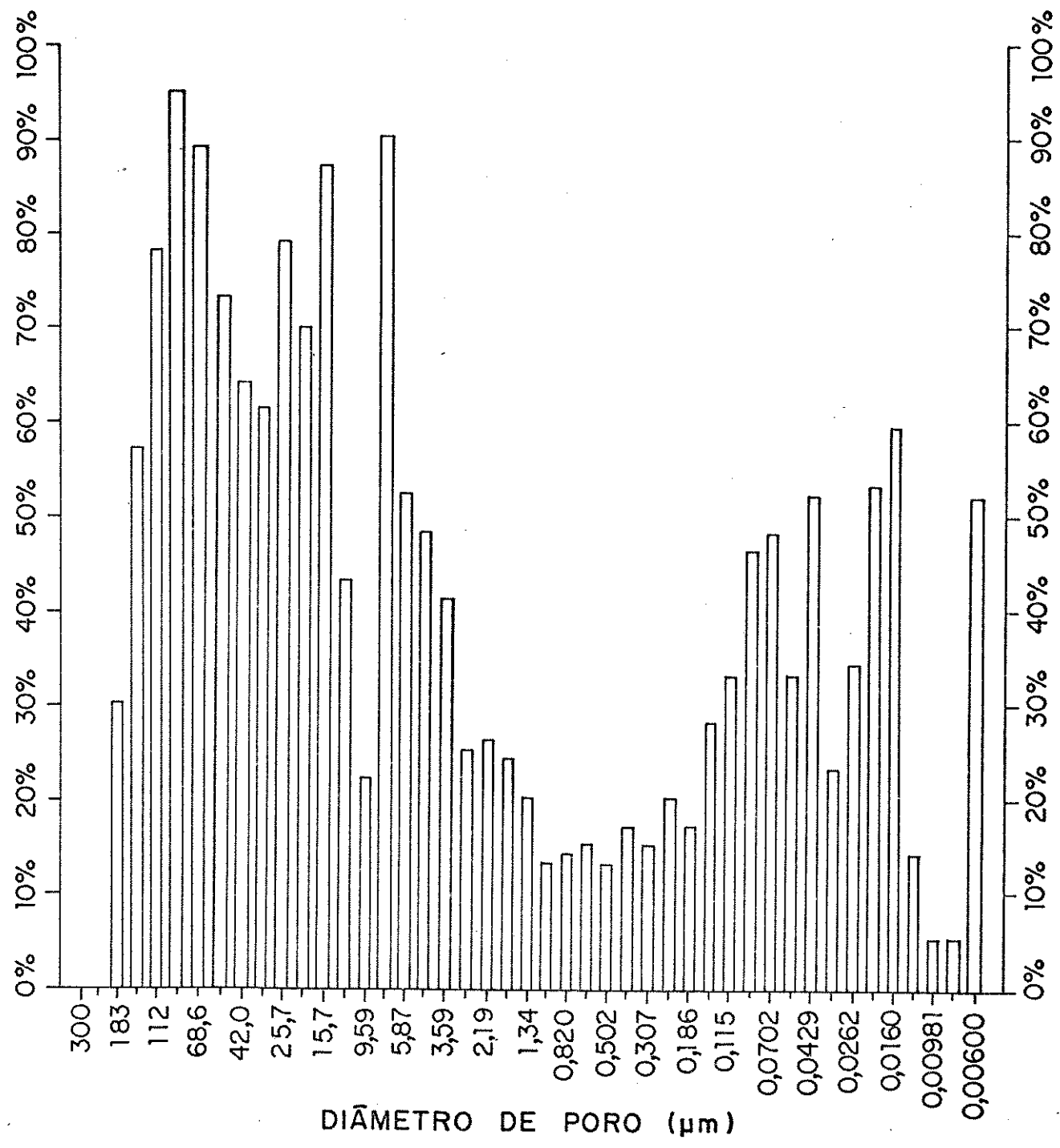


Figura XXXV: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(25:1/25/25). Incremento máximo de

volume = 0.0741 cc/g.

V.8 - COMPORTAMENTO TÉRMICO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial de varredura (CDV), assim como os obtidos pelo acompanhamento por espectroscopia IV de experiências de aquecimento, realizados para amostras dos materiais ZrP-H(7,5:1/25/25), (1:1/25/25), (2:1/25/25) e (10:1/240/100/HF).

Através das técnicas de ATG e CDV foi possível a identificação de dois fenômenos básicos que ocorrem com estes materiais. O primeiro, compreende a desidratação do material, envolvendo perda de massa. O segundo, corresponde à oxidação, onde ocorre ganho de massa e se dá uma transformação estrutural. Este último fenômeno ocorre, pois as lamelas passam a ser interconectadas por oxigênio, uma vez que os grupos fosfito (HPO_3) transformaram-se em grupos pirofosfato ($\text{O}_3\text{P-O-PO}_3$).

Como mostram os dados de ATG, apresentados na Tabela 15 e Figura XXXVI, o processo de desidratação se inicia à temperatura de 20°C , provavelmente pelo efeito da passagem da corrente de N_2 , e termina em temperaturas altas (superiores a 300°C) para o caso dos materiais não-cristalinos. Quanto aos materiais semicristalinos, o fim do processo ocorre em temperaturas mais baixas (inferiores a 200°C).

As diferenças acima descritas indicam que, se por um lado, nos materiais semicristalinos a água apresenta-se apenas adsorvida, não havendo, portanto, uma interação muito forte entre ela e o material, por outro, nos materiais não-cristalinos, além deste tipo de água há outro(s) que apresenta(m) uma interação mais

forte, uma vez que esta só é liberada em temperaturas mais altas, acima de 200°C.

Tabela 15: Dados obtidos dos termogramas para os materiais ZrP-H

MATERIAL	DESIDRATAÇÃO		OXIDAÇÃO	
	TEMPERATURA (°C)	MASSA PERDIDA (%)	TEMPERATURA (°C)	MASSA GANHA (%)
1:1/25/25	20 - 330	19,8	400 - 620	3,7
1:1/170/25	20 - 320	18,4	400 - 620	3,9
1:1/190/100	20 - 330	20,8	400 - 620	3,3
2:1/25/25	20 - 300	9,8	380 - 620	5,8
2,5:1/25/25	20 - 320	9,6	380 - 630	6,0
2,5:1/170/25	20 - 120	4,2	270 - 710	5,7
3,75:1/25/25	20 - 130	5,8	230 - 630	6,6
5:1/25/25	20 - 200	1,9	370 - 720	5,7
5:1/190/25 A	20 - 170	0,4	370 - 770	5,6
5:1/190/25 B	20 - 130	0,6	320 - 720	5,6
7,5:1/25/25	20 - 80	0,5	230 - 720	6,0
10:1/25/25	20 - 50	0,1	200 - 730	6,0
10:1/170/100	-	0,0	220 - 720	6,0
10:1/240/100/HF	-	0,0	20 - 720	1,3

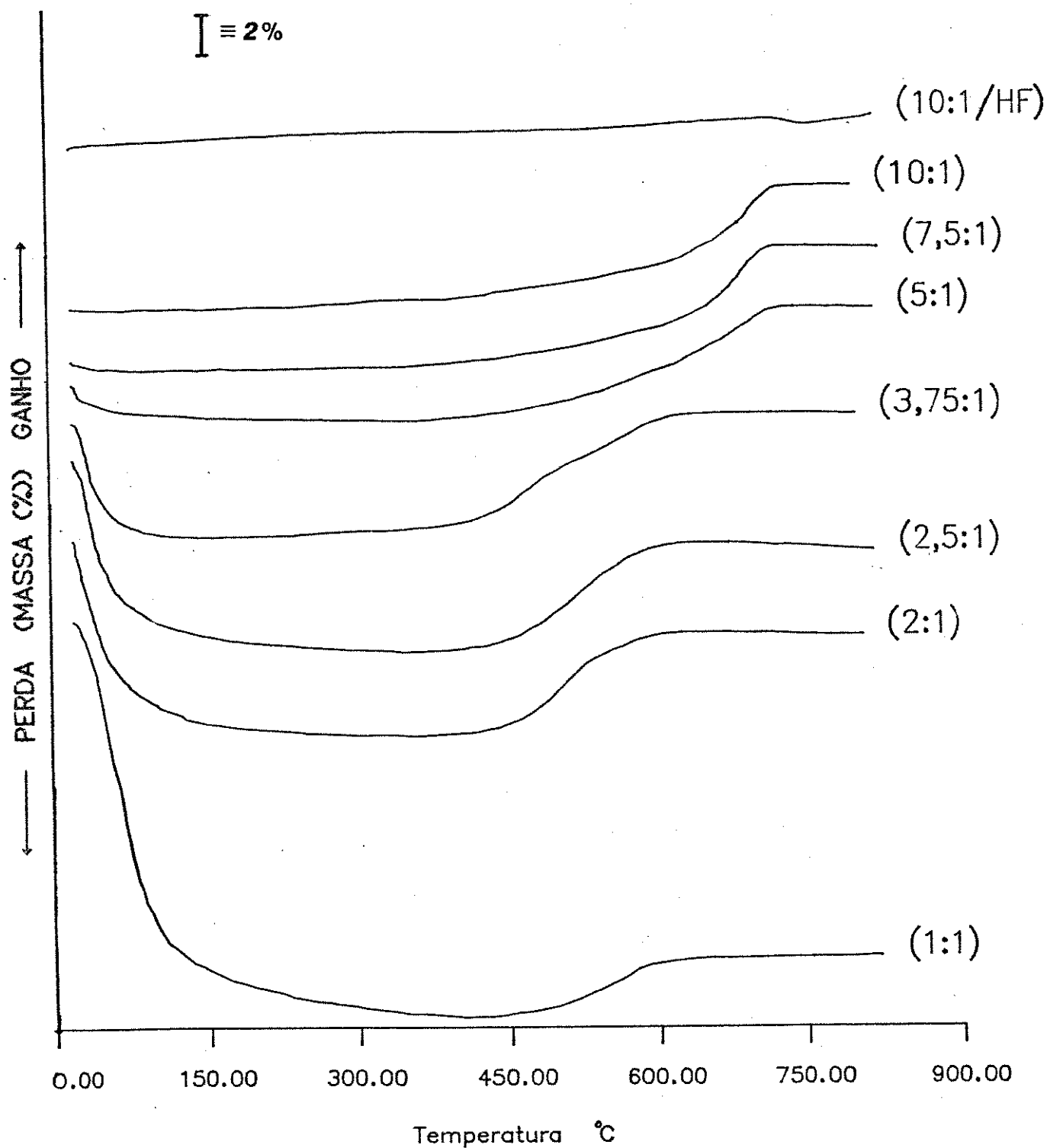


Figura XXXVI: Termogramas de materiais ZrP-H não-cristalinos, semicristalinos e cristalino.

Nas Figuras XXXVII e XXXVIII são apresentados espectros de IV de materiais não-cristalinos, aquecidos à diferentes temperaturas. Na primeira, correspondente ao ZrP-H(1:1/25/25) aquecido a 100°C (5 dias), nota-se claramente a presença de bandas características dos modos vibracionais da água. Esta não eliminação da água, na temperatura e tempo indicados, aponta que não se trata de um problema da cinética do processo.

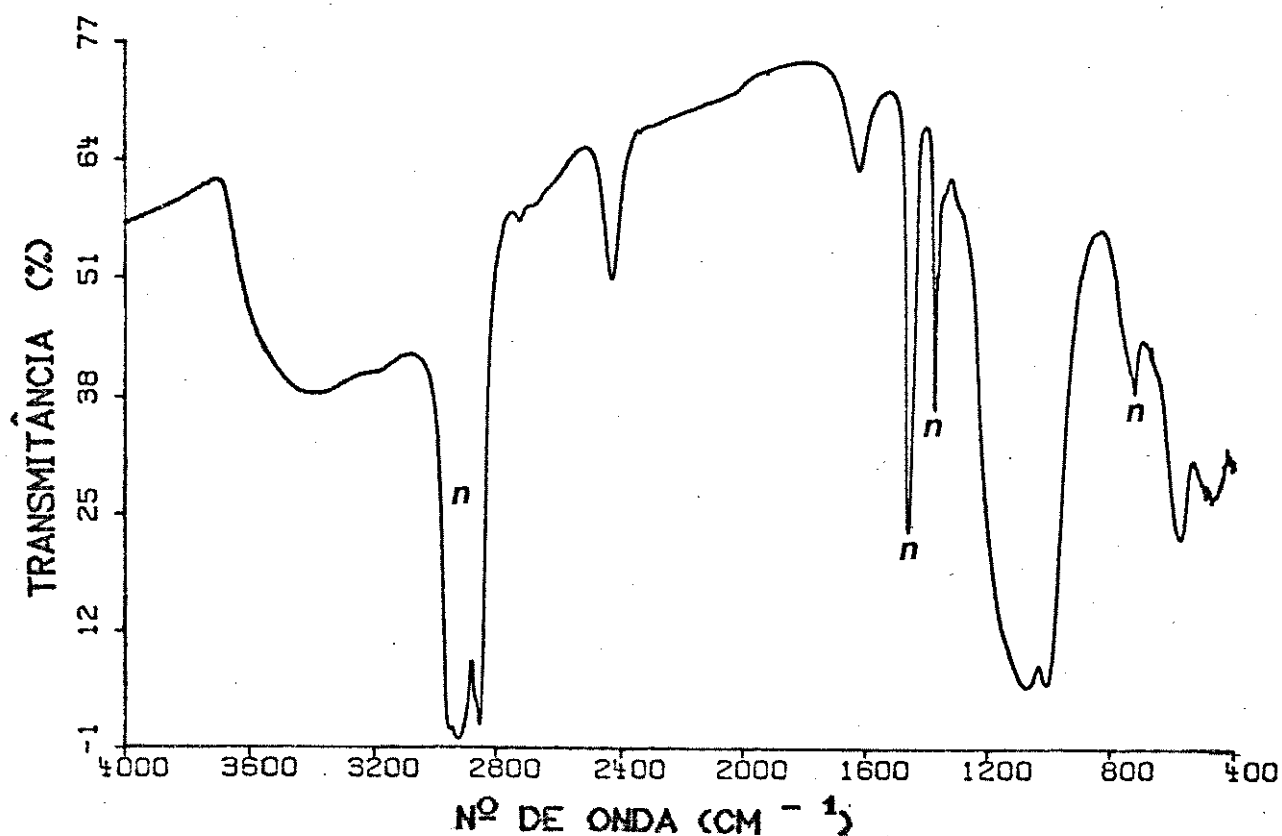


Figura XXXVII: Espectro IV do ZrP-H(1:1/25/25) aquecido a 100°C durante 5 dias.

Na Figura XXXVIII, que consiste do espectro IV do ZrP-H (2:1/25/25) aquecido a 300°C, nota-se que ainda há a presença de bandas características da água e, ao mesmo tempo, observa-se já ter ocorrido a oxidação do material. Isto fica claro, por um lado, uma vez que este espectro não apresenta a absorção atribuída ao modo vibracional de estiramento do grupo P-H (à 2440 cm⁻¹) e, por outro, porque há o aparecimento de uma banda à 776 cm⁻¹, típica do modo vibracional de estiramento do grupo P-O-P do pirofosfato de zircônio [53]. Assim, podemos concluir que o processo de oxidação, para os materiais não-cristalinos é, na verdade, concomitante ao de desidratação.

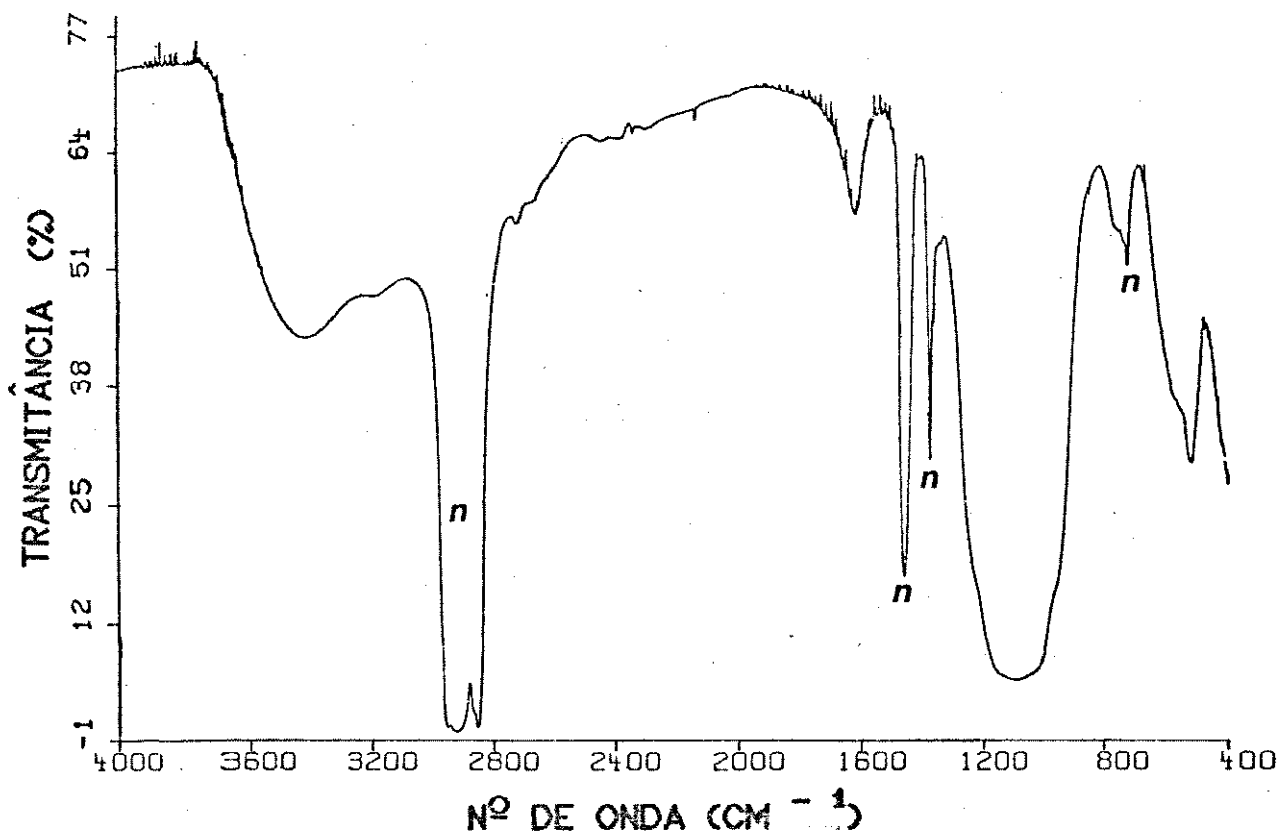


Figura XXXVIII: Espectro IV do ZrP-H(2:1/25/25)
aquecido a 300°C.

Através destes resultados, pode-se supor que os materiais não-cristalinos, além de H_2O do tipo adsorvida, apresentam H_2O do tipo coordenado e, no caso daqueles com estequiometria $P/Zr < 2$, também grupos OH ligados ao Zr, que seriam liberados à diferentes temperaturas. Este mesmo tipo de observação já foi reportada por Lukina e col. para o caso do ácido antimônico [64].

Outro ponto a ser destacado neste processo, como mostra a Figura XXXIX, é o de que a quantidade de água presente no material - correspondente à massa perdida - diminui à medida que aumenta a razão $H_3PO_3:Zr(IV)$, ou seja, é função da cristalinidade. Logo, os

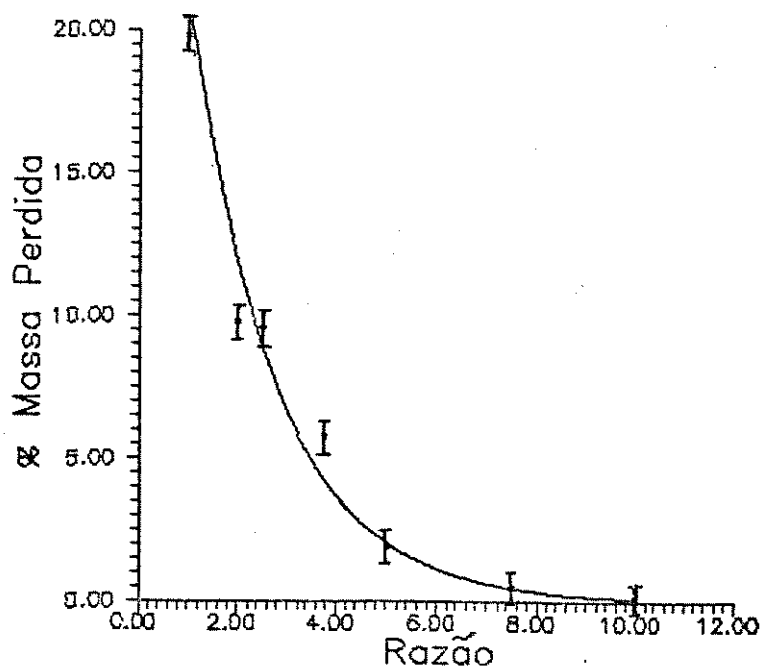
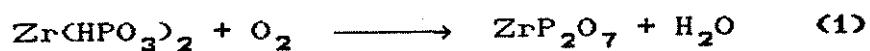


Figura XXXIX: Gráfico da % de massa perdida na ATG em função da razão $H_3PO_3/Zr(IV)$ utilizada na síntese.

materiais de maior cristalinidade são anidros. Estas observações reforçam a dependência, já observada, entre o conteúdo de água e a cristalinidade do material.

Quanto ao processo de oxidação, que ocorre na faixa de temperatura em que se observa o ganho de massa (Figura XXXVI e Tabela 15), acreditamos que ele deva se dar devido à impurezas de oxigênio na linha de N₂. O produto final deste processo, de acordo com a equação (1), é o pirofosfato de zircônio, pelo menos para os materiais com estequiometria P/Zr igual a 2.



Pela estequiometria da equação (1), esperamos que neste processo deva ocorrer um ganho de massa de 5,6%, valor este que concorda aproximadamente com os apresentados na Tabela 15. A única grande diferença neste valor ocorre com o ZrP-H (10:1/240/100/HF). Esta discrepância pode ser atribuída a um problema de ordem cinética, uma vez que o resíduo da amostra da ATG apresenta um espectro IV (Figura XL) idêntico ao do pirofosfato de zircônio [53]. O efeito cinético deve estar relacionado à baixa área de superfície deste material.

Nos gráficos de CDV (Figura XLI) os picos endotérmicos correspondem ao processo de desidratação, enquanto que, os exotérmicos, estão relacionados com o processo de oxidação. Observando-se tais gráficos, nota-se claramente que nos materiais de menor cristalinidade e estequiometria P/Zr igual a 2, o processo de oxidação ocorre em temperaturas mais baixas que nos de maior cristalinidade, nos quais ocorre acima de 230°C. Como nesta temperatura o processo de desidratação está ainda em curso - caso dos materiais

de menor cristalinidade - confirma-se, então, o pressuposto de que os dois processos, em tais materiais e acima de certa temperatura, ocorrem ao mesmo tempo.

Com relação ao ZrP-H(1:1/25/25), observa-se que o processo de oxidação só ocorre à temperatura superior a 450°C, sendo esta mais uma indicação de que o referido material é diferente dos demais.

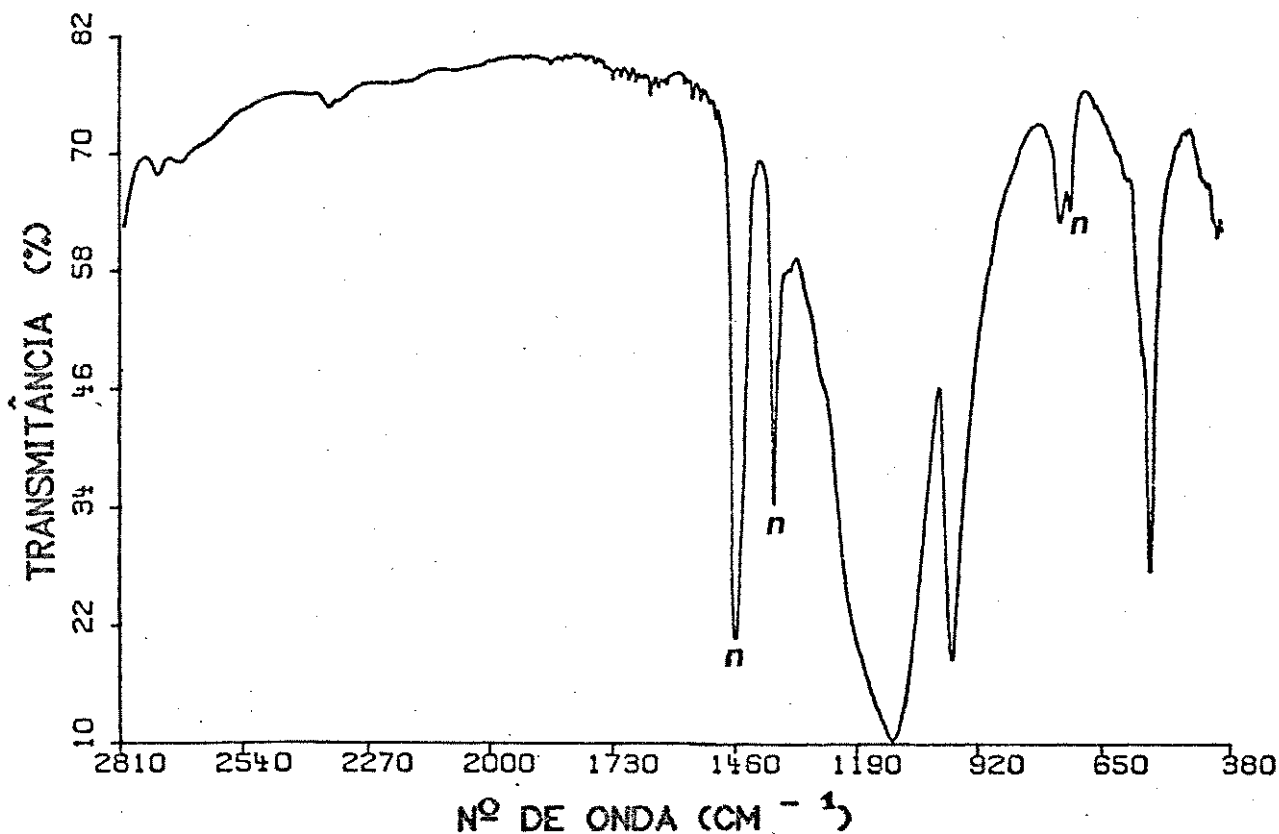


Figura XL: Espectro IV do ZrP-H(10:1/240/100/HF) aquecido a 960°C. Resíduo da ATG.

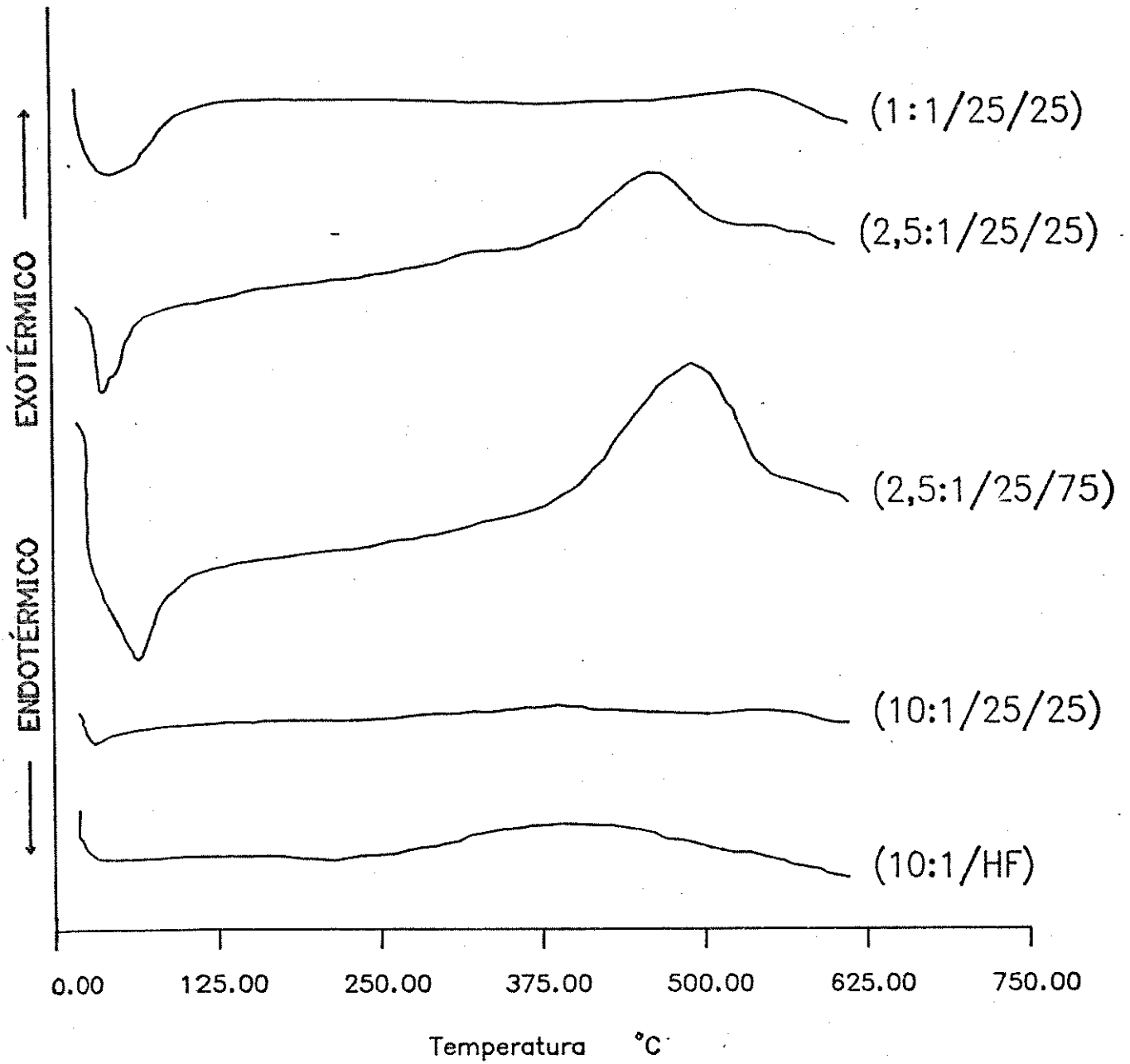


Figura XLI: Gráfico de CDV de materiais ZrP-H não-cristalino, semicristalino e cristalino.

Visando-se complementar o estudo do comportamento térmico destes materiais, foram realizadas experiências buscando-se entender melhor o processo de oxidação do $ZrP-H(7,5:1/25/25)$. Neste estudo, através da técnica de espectroscopia IV, acompanhou-se não só o processo de oxidação, bem como as transformações ocorridas com o pirofosfato de zircônio (produto de oxidação). Nas Figuras XLII e XLIII, são apresentados os espectros IV das amostras de $ZrP-H(7,5:1/25/25)$, aquecidas à várias temperaturas. Na Tabela 16, mostram-se os números de onda das bandas observadas nestes espectros, assim como aqueles das observadas para o pirofosfato de zircônio, de estrutura cúbica, reportado por Hubin e Tarte [53].

Como se observa nas Figuras XLII e XLIII, até a temperatura de $300^{\circ}C$ não ocorrem alterações significativas no espectro de IV, indicativo de que, tanto em termos estequiométricos como estruturais, o material não sofre transformações importantes. Este fato foi confirmado através da técnica de DRX de pó, uma vez que o difratograma da amostra aquecida a esta temperatura (Figura XLIV) é basicamente o mesmo que o do material sem aquecimento. Já no que diz respeito à amostra aquecida à temperatura de $400^{\circ}C$, nota-se um alargamento nas bandas, indicando, assim, que o material provavelmente sofreu certo desordenamento estrutural.

Quando se aquece o material à temperatura de $450^{\circ}C$, além de um alargamento mais evidente nas bandas, observa-se também o aparecimento de uma pequena absorção a 786 cm^{-1} , região característica do modo vibracional de estiramento associado ao grupo P-O-P. Destas observações, conclui-se que o material provavelmente continua sofrendo alterações estruturais e, além disso, começa a sofrer oxidação, ou seja, alterações na sua estequiometria.

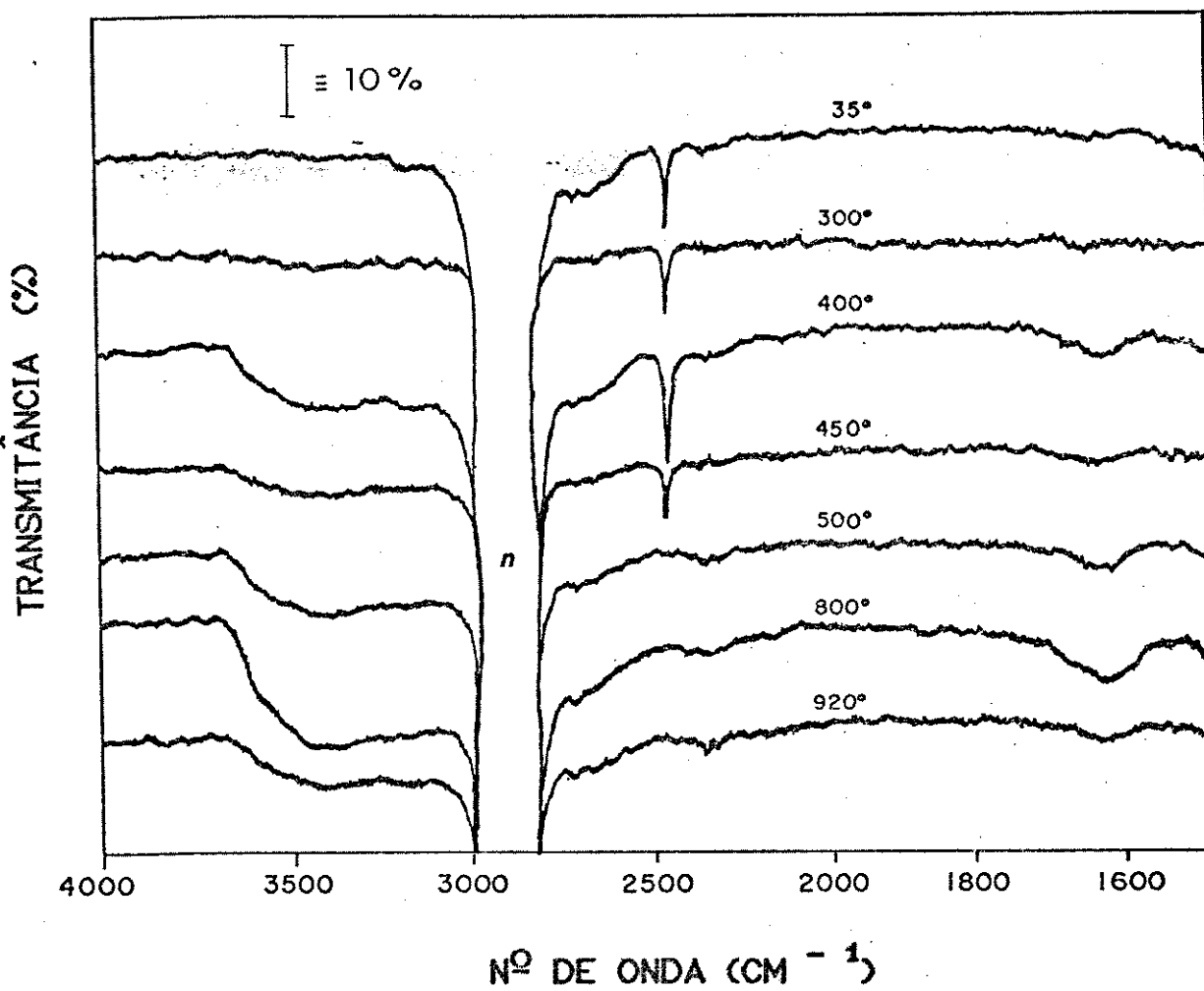


Figura XLII: Espectros IV, na região de 4000 a 1500 cm^{-1} , do ZrP-H(7,5:1/25/25) aquecido a diversas temperaturas.

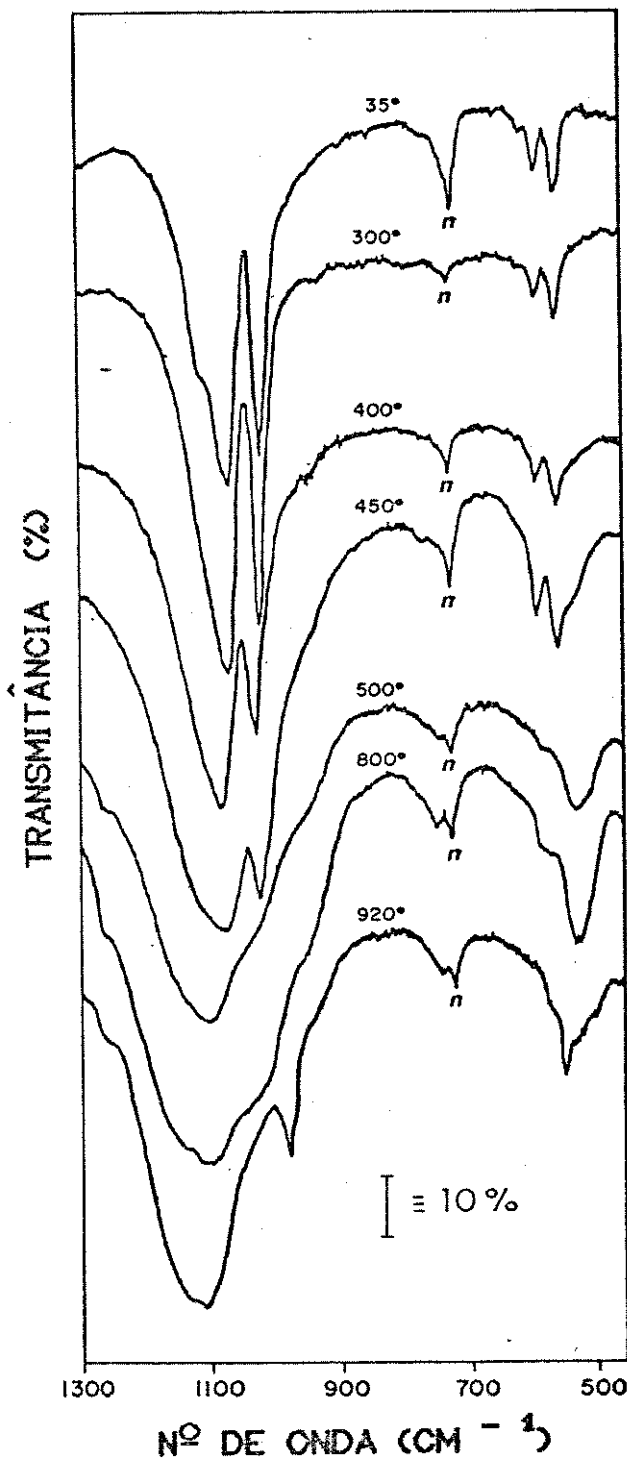


Figura XLIII: Espectros IV, na região de 1300 a 500 cm^{-1} , do ZrP-H(7,5:1/25/25) aquecido a diversas temperaturas.

Tabela 16: Números de onda, intensidades relativas e atribuições tentativas das bandas dos espectros IV, para a amostra ZrP-H(7,5:1/25/25), submetida a tratamento térmico à várias temperaturas.

ZrP-H(7,5:1/25/25)							ZrP ₂ O ₇ ^a	ATRI ^a
35	300	400	450	500	800	920	1000	T(°C)
-	-	3412lg	3418lg	3410lg	3402lg	3423lg	-	} νH ₂ O
-	-	3224om	3165om	3198om	3188om	3189om	-	
2469f	2469f	2469f	2468f	-	-	-	-	} νPH
-	-	1651lg	1625lg	1628lg	1622lg	1630lg	-	} δH ₂ O
-	-	-	-	1275om	1269om	1268om	-	} νPO ₃
-	-	-	-	1138om	1141om	1139om	-	
-	-	-	-	1102MF	1103MF	1117MF	1116MF	
1110om	1110om	1100om	1101om	-	-	-	-	
1070MF	1073MF	1079MF	1075MF	-	-	-	-	
-	-	-	-	1042om	1045om	-	-	
1023F	1025F	1024F	1023F	-	-	-	-	
-	-	-	-	957om	953om	982m	980m	} νPOP
-	-	-	786om?	775om	742f	742f	747f	
-	-	-	-	-	-	595om	647ff	} δPO ₃
610ff	611ff	612om	611om	-	-	-	-	
588f	587f	586f	585f	-	-	-	-	
-	-	-	-	577om	570om	563om	561om	
556m	555m	552m	551m	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	-	549m	546m	
-	-	526om	524om	520m	525m	534om	-	
-	-	-	-	-	518m	517om ?	-	
-	-	-	-	508om	-	506om	-	

a) Referência [53].

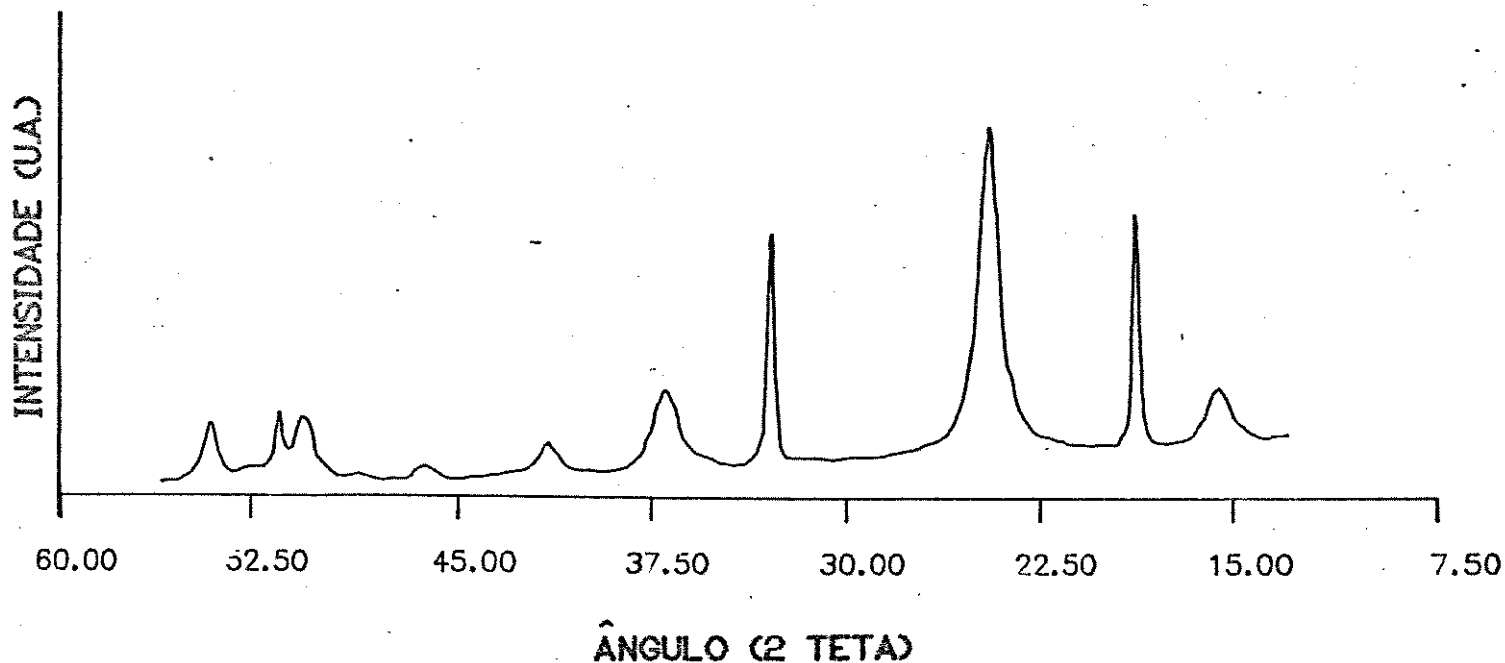


Figura XLIV: Difratoograma de raios-X do ZrP-H(7,5:1/25/25),
aquecido a 300°C.

Quando se aquece o ZrP-H(7,5:1/25/25) à temperatura de 500°C, nota-se o desaparecimento da banda relacionada ao modo vibracional de estiramento do grupo P-H, indicando claramente a total oxidação do material. Outras modificações significativas ocorrem nas regiões características de absorção dos modos vibracionais associados aos estiramentos e deformações do grupo PO₃. A amostra aquecida à 800°C apresenta algumas alterações no espectro,

quando comparado com o da amostra aquecida à 500°C. Tal fato indica que provavelmente o material continua sofrendo alterações estruturais. Finalmente, o espectro da amostra aquecida a 920°C mostra-se razoavelmente parecido com o do pirofosfato de zircônio, de estrutura cúbica, encontrado na literatura [53]. O motivo para que estes espectros não sejam iguais, liga-se ao fato de, a 920°C, ainda não ter ocorrido a cristalização do pirofosfato na estrutura cúbica, uma vez que, de acordo com Avduevskaya e Mironova [18], este último processo só ocorre à temperatura de 960°C.

IV - CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos no Capítulo anterior, permitem-nos as conclusões a seguir:

1) Os parâmetros de síntese estudados têm influência significativa nas características dos materiais preparados.

2) De modo abrangente, descrevemos o processo de aumento de cristalinidade deste material, o qual pode ser entendido pelas etapas descritas abaixo:

a - em sínteses com baixa razão - $H_3PO_3:Zr(IV)$ < 2,5 - há a formação de um material com estequiometria $P/Zr < 2/1$;

b - a partir da razão $H_3PO_3:Zr(IV)$ igual a 2,5:1, prepara-se um material com estequiometria apropriada (2/1);

c - com razões maiores e/ou com o aumento do tempo ou temperatura de tratamento, inicia-se a formação de material semicristalino (de baixa cristalinidade), evidenciado pela presença da absorção a 2470 cm^{-1} no espectro IV. Verifica-se, também, o surgimento de picos largos no difratograma de raios-X, indicativo do início do processo de transição:

não-cristalino \longrightarrow semicristalino;

d - sob influência dos mesmos parâmetros, há um progressivo aumento da proporção de material semicristalino em relação ao não-cristalino, evidenciado pela alteração na intensidade relativa das bandas a 2470 e a 2440 cm^{-1} no espectro IV;

e - concomitantemente ao processo descrito em d, dá-se a diminuição da quantidade de água presente no material;

f - após as etapas anteriores, verifica-se a presença de material semicristalino, portanto, a partir deste ponto, o aumento de cristalinidade se dá ou por ordenamento estrutural do material ou por crescimento dos cristalitos, tendo início o processo de transição:

semicristalino \longrightarrow cristalino;

g - a complementação desta última transição requer condições apropriadas para que se dê a formação de material cristalino, dentre as quais uma alta razão $H_3PO_3:Zr(IV)$;

h - a inexistência de condições apropriadas acarreta uma diminuição na cristalinidade do material, diminuição esta que pode ser observada após refluxo por tempo prolongado e em meio aquoso;

i - as melhores condições foram obtidas na síntese em que se utilizou ácido fluorídrico como agente promotor de cristalização.

3) Em termos do comportamento térmico observou-se que os materiais são estáveis até temperatura de cerca de $200^\circ - 300^\circ C$, a partir da qual ocorre o processo de oxidação. Como resultado deste processo chega-se à formação de pirofosfato de zircônio.

4) Concluimos, finalmente, que através do inter-relacionamento dos resultados, conseguidos com as diferentes técnicas utilizadas, obteve-se uma boa compreensão do processo de síntese, o que ao mesmo tempo possibilitou o desenvolvimento de metodologia geral,

que permitiu caracterizar estes tipos de materiais e que pode ser extensiva ao estudo dos derivados intercalares.

VII - TRABALHOS FUTUROS

Os resultados decorrentes desta Tese abrem perspectivas para trabalhos futuros. Dentre eles:

- realização de reações de intercalação utilizando-se o $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$ como retículo hospedeiro e moléculas neutras como espécies convidadas. A utilização das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia vibracional (IV e Raman) para acompanhar as transformações ocorridas (ex. variação da distância interplanar) e fornecer informações sobre a interação hospedeiro-convidado;

- prosseguimento de estudo vibracional mais detalhado do material cristalino, utilizando-se análise de grupo fator e atribuição dos fonons associados aos movimentos da lamela;

- síntese de materiais mistos - com $R = \text{H}$ e $R' = \text{OH}$ ou grupo orgânico - procurando-se utilizar as absorções no espectro IV e Raman, da ligação P-H, como "sonda" para as alterações que ocorrem no espaço interlamelar.

VIII - REFERÊNCIAS

- 1 - R. Schollhorn, *Physica*, 99B, 89 (1980).
- 2 - M.J. Tricker, D.T.B. Tennakoon, J.M. Thomas and S.H. Granhan, *Nature*, 253, 110 (1975).
- 3 - M.A.M. Boursma, *Catal. Rev.*, 10, 243 (1974).
- 4 - M.S. Whittingham and L.B. Ebert, em "Intercalated Layered Materials" F. Levy (ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1979), pg.533.
- 5 - J.E. Fischer and T.E. Thompson, *Physics Today*, 7, 36 (1978).
- 6 - F.R. Gamble, J.H. Osiecki and F.J. DiSalvo, *J. of Chem. Phys.*, 55, 3525 (1971).
- 7 - F.R. Gamble and A.H. Thompson, *Solid State Commun.*, 27, 379 (1978).
- 8 - M.S. Whittingham and M.B. Dines, *Surv. of Progr. in Chem.*, 9, 55, (1980).
- 9 - H.N. Hersh, W.E. Kramer and J.H. McGree, *Appl. Phys. Lett.*, 27, 646 (1975).
- 10 - H. Krebs, "Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry", McGraw-Hill, New York (1968).
- 11 - L.B. Ebert, *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 6, 181 (1976).
- 12 - F.R. Gamble and T.H. Geballe, em "Treatise on Solid State Chemistry" N.B. Hannay ed., Plenum Press, New York, vol.3 (1976), pg.89.
- 13 - A. Clearfield, em "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982), pg.1.

- 14 - A. Weiss, em "Organic Geochemistry" A. Eglinton and W. Murphy (eds.), Springer, Berlin (1969), pg.737.
- 15 - R.N. Barrer, in "Nonstoichiometric Compounds" I. Mandelcorn (ed.), Academic Press, New York (1961), pg.268.
- 16 - G. Alberti, Acc. Chem. Res., 11, 163 (1978).
- 17 - D. Behrendt, K. Bencke and G. Lagaly, Angew. Chem. Engl. Ed, 15, 544 (1976).
- 18 - K.A. Avduevskaya and V.S. Mironova, Inorg. Mat. (URSS), 6, 391 (1970).
- 19 - M.B. Dines and P.M. DiGiacomo, Inorg. Chem., 20, 92 (1981).
- 20 - G. Alberti, U. Costantino and R. Giulietti, Gazz. Chim. Ital., 113, 547 (1983).
- 21 - G. Alberti, U. Costantino and G. Perego, J. of Solid State Chem., 63, 455 (1986).
- 22 - C.B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier, Amsterdam (1964).
- 23 - V. Vesely and V. Pekarek, Talanta, 19, 219 (1972).
- 24 - S. Ahlard, J. Albertsson, L. Johansson, B. Nihlgard and L. Nilsson, Acta Chem. Scand., 18, 707 (1964).
- 25 - A. Clearfield and J.A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 117 (1964).
- 26 - G. Alberti and U. Costantino, J. Chromatogr., 102, 5 (1974).
- 27 - G. Alberti and E. Torraca, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 317 (1968).
- 28 - A. Clearfield and G.D. Smith, J. Inorg. Chem., 8, 431 (1969).
- 29 - G. Alberti, U. Costantino and R. Giulietti, J. Inorg. Nucl., 42, 1062 (1980).

- 30 - G. Alberti, em "Inorganic Ion Exchange Material" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982), pg.75.
- 31 - S. Yamanaka and M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 45 (1979).
- 32 - G. Alberti, U. Costantino and M.L.L. Giovagnotti, J. Inorg. Chem., 41, 643 (1979).
- 33 - A. Clearfield, J. Mol. Catal., 27, 251 (1984).
- 34 - G. Alberti and U. Costantino, J. Mol. Catal., 27, 235 (1984).
- 35 - G. Alberti, U. Costantino, em "Intercalation Chemistry" M.S. Whittingham and A.J. Jacobson (ed.), Academic Press, New York (1982), pg.166.
- 36 - U. Costantino, em "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982), pg.111.
- 37 - S. Yamanaka, Inorg. Chem., 15, 2811 (1976).
- 38 - G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli and N. Tomassini, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1113 (1978).
- 39 - M.B. Dines, R.E. Cooksey, P.C. Griffith and R.H. Lane, Inorg. Chem., 22, 1003 (1983).
- 40 - L. Maya, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 15, 207 (1979).
- 41 - S. Allulli, N. Tomassini, G. Bertoni and F. Burner, Anal. Chem., 48, 1259 (1976).
- 42 - A. Clearfield and J.R. Thomas, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5, 775 (1979).
- 43 - P.J. Elving and E.C. Olson, Anal. Chem., 27, 1817 (1955).
- 44 - D.N. Bernhart and A.R. Wreath, Anal. Chem., 27, 440 (1955).
- 45 - K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthe, programa computacional "Lazy Pulverix", Geneva (1977).
- 46 - B.A. Frenz, programa computacional "PLUTO", versão 1.2.3, Delft (1985).

- 47 - F.M.S. Garrido, programa computacional "ÁREA", 2ª versão, IQ - Unicamp (1988).
- 48 - Adaptação da definição de cristalinidade utilizada para zeólitas, com base na norma ASTM - 3906/85a - 05.02.
- 49 - S. Ahrland, J. Albertsson, Å. Alnås, S. Hemmingsson and L. Kullber, Acta Chem. Scand., 21, 195 (1967).
- 50 - A. Clearfield, L. Kullberg and Å Oskarsson, J. Phys. Chem., 78, 1150 (1974).
- 51 - M. Tsuboi, J. Am. Chem. Soc., 79, 1351 (1957).
- 52 - R.B. Martin, J. Am. Chem. Soc., 81, 1574 (1959).
- 53 - R. Hubin and P. Tarte, Spectrochim. Acta, 23A, 1815 (1967).
- 54 - K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3ª ed., Wiley-Interscience Publ., New York (1978), pg.132.
- 55 - S.E. Horsley, D.V. Nowell and D.T. Stewart, Spectrochim. Acta, 30A, 535 (1974).
- 56 - O.L. Alves, Comunicação Pessoal.
- 57 - R. Ciola, "Fundamentos da Catálise", EDUSP-Editora Moderna, São Paulo (1981), pg.29.
- 58 - J.S. Gill, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1066 (1979).
- 59 - S.J. Gregg and K.S. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967), pg.211.
- 60 - A. Clearfield, W.L. Duax, A.S. Medina, G.D. Smith and J.R. Thomas, J. of Phys. Chem., 73, 3424 (1969).
- 61 - F.A.P. Maggs, P.H. Schwabe and J.H. Williams, Nature, 186, 957 (1960).
- 62 - J.R. Anderson and K.C. Pratt, "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press, Sydney (1985), pg.169.

- 63 - T. Allem, in "Particle Size Measurement" - Powder Technology Series, B. Scarlett (ed.), 3^a ed., Chapman and Hall Ltd, New York (1981), pg.564.
- 64 - M. Abe, "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982), pg.211.

APÊNDICES

Apêndice 1: Digitalização dos difratogramas de raios-X e cálculo das áreas associadas.

Os difratogramas de raios-X foram digitalizados através de uma mesa digitalizadora "Da Vinci", acoplada a um microcomputador PC-Nexus 2600, utilizando-se o programa de comunicação "Kermit". Para se obter melhores resultados, traçou-se uma linha média pelo ruído dos difratogramas e digitalizou-se 5 vezes cada um.

A partir dos dados digitalizados foi calculada a área dos picos mais intensos através do Programa Computacional "ÁREA", por nós desenvolvido. Este Programa realiza o cálculo da área total sob os picos através da regra do trapézio, traça uma linha base (ligando com uma reta o X_{inicial} com o X_{final} escolhidos) e subtrai, da área total, a área que está abaixo desta linha base. Uma listagem do Programa "ÁREA" é apresentada a seguir.

```

C *****
C * "AREA" /2a versao - (06/88) *
C *****
C * PROGRAMA PARA CALCULAR AREA *
C * AUTOR: FRANCISCO M.S. GARRIDO *
C *****

character title*80
COMMON X(2000),Y(2000),xtemp(1000),ytemp(1000),AREAT(50),N,
IIN,IFI
*,title,factor,wi

C
C
C ETAPA DE LEITURA DE ARQUIVO
C
write(*,*) 'DE O NÚMERO DE ARQUIVOS A SEREM LIDOS'
read(*,*) na
do 10 ia=1,na
iarq=0
call Getspec(iarq)
iarq=iarq+1
write(*,*) 'DE O NÚMERO DE PICOS, NO MAXIMO 50'
read(*,*) n
do 550 j=1,n
call Getspec(iarq)
40 CALL SUB1(J)
550 CONTINUE
AREA1=.0E0
DO 50 J=1,N
AREA1=AREA1+AREAT(J)
50 CONTINUE
C
C
C APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS
C
WRITE(*,*) 'VALOR DA AREA TOTAL: AREA(R.TRAP.)'
WRITE(*,*) AREA1
DO 600 J=1,N
WRITE(*,*) 'VALOR DA AREA DE CADA PICO: AREART(J)'
WRITE(*,*) J,AREAT(J)
600 CONTINUE
10 continue
STOP
END

C
C
C SUBROTINA SUB1 (REGRA DO TRAPEZIO)
C
SUBROUTINE SUB1(J)
character title*80
COMMON X(2000),Y(2000),xtemp(1000),ytemp(1000),areat(50),N,IIN,IFI
*,title,factor,wi
C
SUM=.0E0
DO 2 I=IIN,IFI

```

```

2  SUM=SUM+.5E0*(ABS(X(I)-X(I-1)))*(ABS(Y(I)+Y(I-1)))
   ya=min1(abs(y(if1)),abs(y(iin)))
   AR=(ABS(X(IIN)-X(IF1)))*(YA+(ABS(Y(IIN)-Y(IF1)))/2.0E0)
   AREAT(J)=(SUM-AR)/(factor*wi)
   RETURN
   END

c
c
c  Subroutine Getspec
c
   subroutine getspec(iarq)
   integer yint,iymin,iymax,sum,prod
   character fname*15,answer*1,title*80,xname*5
   common xobs(2000),yobs(2000),xtemp(1000),ytemp(1000),areat(50),n,
   *iin,ifi,t,title,factor,wi

c
   if (iarq.ne.0) goto 126
   write(*,*)'Enter filename'
   read(*,9000)fname
   open(16,file=fname)
   iarq=1
   read(16,*)title
   read(16,*)itrans,np,frest,wi,factor,offset,xname
   freqe=frest+wi
   if(itrans.gt.0)then
20    do 20 i=1,np
       read(16,*)yobs(i)
       do 40 i=1,np
          yobs(i)=(yobs(i)-offset)*factor
          if(itrans.eq.2) then
             yobs(i)=(10.0**(-yobs(i)))
          endif
          freqe=freqe-wi
          xobs(i)=freqe
40    continue
       freqs=frest
   else
60    do 60 i=1,np
       read(16,*)xobs(i),yobs(i),b
       yobs(i)=(yobs(i)-offset)*factor
       do 80 i=2,np
          yobs(i)=(yobs(i)-offset)*factor
          xobs(i)=xobs(i)-xobs(1)
80    continue
       xobs(1)=0.0
       wi=(frest-wi)/xobs(np)
       do 100 i=1,np
          xobs(i)=frest-xobs(i)*wi
100   continue
       freqs=xobs(1)
       freqe=xobs(np)
   endif
   itrans=iabs(itrans)
   if(itrans.eq.3) then
       call minmax(yobs,ymin,ymax,np)
       do 120 i=1,np

```

```

        yobs(i)=(1.0-yobs(i))
120  continue
      endif
      nn=-1
125  close(16)
126  call display(xobs,yobs,ycalc,np,title,xname,1)
      call qcmov(0,23)
      if (iarq.eq.1) goto 9100
140  write(*,10000)
10000 format(' Continue Y/N ', $)
      read(*,9000)answer
      if(answer.eq.'y'.or.answer.eq.'Y') then
        call qsmode(2)
        write(*,9010)freqs
9010  format(' Xstart=',f10.2,' ', $)
        read(*,*)freqs
        write(*,9020)freqe
9020  format(' Xend  =',f10.2,' ', $)
        read(*,*)freqe
        call procura(xobs,freqs,freqe,np,iin,ifi)
        freqs=xobs(iin)
        freqe=xobs(ifi)
        do 220 j=iin,ifi
          xtemp(j-iin+1)=xobs(j)
          ytemp(j-iin+1)=yobs(j)
220  continue
        nn=iabs(iin-ifi)
        call display(xtemp,ytemp,ytemp,nn,title,xname,1)
        goto 140
      endif
      call qsmode(2)
9000  format(a)
9100  return
      end

```

c
c
c
c

SUBROUTINE PROCURA

```

subroutine procura(xx,xa,xb,nf,ia,ib)
dimension xx(1)
c
if (xa.lt.xb) then
  i1=1
  i2=nf
  i3=1
else
  i1=nf
  i2=1
  i3=-1
endif
xr=xa
do 2 j=1,2
do 1 i=i1,i2,i3
if(xx(i).ge.xr) then
  ival=i
  goto 40

```

```

endif
1 continue
40 if(j.eq.1) then
      xr=xb
      ia=ival
    else
      ib=ival
    endif
2 continue
return
end

```

```

C
C
C
C

```

SUBROUTINE DISPLAY

```

subroutine display(x,y1,y2,n,tit,xname,iplots)
character tit*80,yaxis*5,xname*5
dimension x(n),y1(n),y2(n)
call minmax(y1,ymin1,ymax1,n)
if(iplots.eq.2)then
  call minmax(y2,ymin2,ymax2,n)
  ymin=amin1(ymin1,ymin2)
  ymax=amax1(ymax1,ymax2)
else
  ymin=ymin1
  ymax=ymax1
endif
xmax=x(n)
xmin=x(1)
xorg=xmin
xscale=1.25
xst=x(n)
xfn=x(1)
yst=ymin
yfn=ymax
yorg=ymin
xmaj=(x(1)-x(n))/10.0
ymaj=(ymax-ymin)/5.0
minor=1
label=1
ndec=1
iopt=1
aspect=1.25
yoverx=-abs((ymax-ymin)/(xmax-xmin))
call qsmode(6)
call qplot(20,639,5,189,xmin,xmax,ymin,ymax,xorg,yorg,iopt,
& yoverx,aspect)
call qsetup(2,3,-1,1)
itype=0
call qptabl(-1,xscale,xfn,xst,yst,yfn,itype,n,x,y1)
if(iplots.eq.2)then
  call qsetup(2,3,-2,1)
  itype=2
  call qptabl(-1,xscale,xfn,xst,yst,yfn,itype,n,x,y2)
endif
call qcmov(40,2)

```

```
write(*,*)xname  
call qcmov(0,14)  
write(*,*)'Trans'  
call qcmov(0,24)  
write(*,*)tit  
return  
end
```

```
C  
C  
C  
C
```

SUBROUTINE MINMAX

```
subroutine minmax(x,xmin,xmax,n)  
dimension x(n)  
xmin= x(1)  
xmax= x(1)  
do 20 i=2,n  
  xmax=amax1(x(i),xmax)  
  xmin=amin1(x(i),xmin)  
20 continue  
return  
end
```

Apêndice 2: Cálculos dos espaços interlamelares livres do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$.

A estrutura cristalina do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$ possui espaços vazios situados no "gap" de Van der Waals existente entre duas lamelas. Para calcular as "dimensões" destes espaços, utilizou-se os parâmetros cristalográficos propostos por Alberti e col. [1], o Programa Computacional "COORD" [2] para a determinação das distâncias interatômicas (Tabela 2.1) e seguiu-se uma adaptação do procedimento descrito por Clearfield e col. [3]. O procedimento adaptado é descrito a seguir:

- i) tomam-se as distâncias médias de ligação - entre Zr-O (2,07 Å) e P-O (1,52 Å) - do $\alpha\text{-ZrP}$ como válidas para o $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$;
- ii) assume-se o valor de 1,43 Å para a distância da ligação P-H [1];

Tabela 2.1: Distâncias interatômicas e espaços livres do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$.

ATOMOS	DISTANCIA INTERATÔMICA (Å)	ESPAÇO LIVRE (Å)
Zr ₁ -Zr ₂	5,58	2,92
O ₁ -O ₂	5,58	4,10
O ₁ -Zr ₂	4,70	2,63
H ₁ -O ₂	5,31	3,92
H ₁ -P ₂	4,15	2,72

iii) subtrai-se o raio covalente do oxigênio (0,74 Å, dado por Wells [4]) destas ligações, a fim de se obter um raio covalente empírico para o zircônio (1,33 Å), fósforo (0,78 Å) e hidrogênio (0,65 Å);

iv) admite-se que os átomos são esféricos;

v) calcula-se as distâncias livres entre os átomos (Tabela 2.1), indicados na Figura 2.1, subtraindo-se os raios covalentes empíricos das distâncias interatômicas.

Através deste procedimento, conclui-se que os espaços livres chegam a ser da ordem de 4,10 Å, entre dois átomos de oxigênio de lamelas distintas (O_1 e O_2).

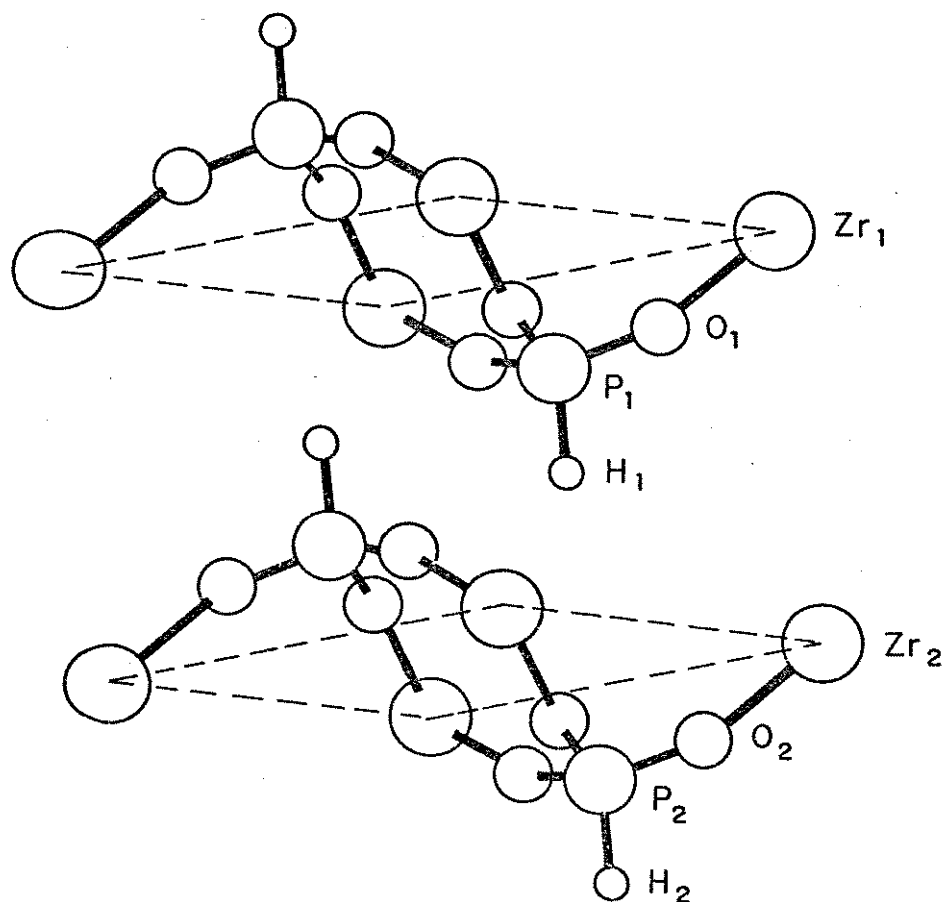


FIGURA 2.1: Esquema da estrutura do α - $Zr(HPO_3)_2$.

Apêndice 3: Cálculo da densidade do $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$.

Tendo-se os parâmetros da cela unitária [1] - dimensões e ângulos - pode-se calcular o volume desta, através da expressão abaixo:

$$V_{cu} = a.b.c.(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2.\cos\alpha.\cos\beta.\cos\gamma)^{1/2}$$

onde, V_{cu} = volume da cela unitária;

a, b, c = dimensões da cela unitária;

α, β, γ = ângulos da cela unitária, no caso:

$$\alpha = \beta = 90,0^\circ;$$

$$\gamma = 120,0^\circ.$$

Portanto, substituindo-se os valores, temos:

$$V_{cu} = 1,42 \text{ \AA}^3.$$

Com este valor pode-se calcular a densidade esperada para o $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_3)_2$, utilizando-se a expressão abaixo:

$$\rho = \frac{Z.M.1,660.10^{-24}}{V_{cu}}$$

onde: ρ = densidade (g/ml);

Z = n^o de grupamentos-fórmula por cela unitária, no caso 1;

M = massa molar relativa ao grupamento-fórmula, no caso igual a 251,18 uma,

portanto:

$$\rho_{\text{calculado}} = 2,94 \text{ g/ml}$$

Apendice 4: Resultados das porosimetrias de Hg.

A seguir são apresentados resultados obtidos na porosimetria de Hg para os materiais ZrP-H: (2:1/25/25), (2,5:1/75/25), (3,75:1/25/25) e (10:1/25/25).

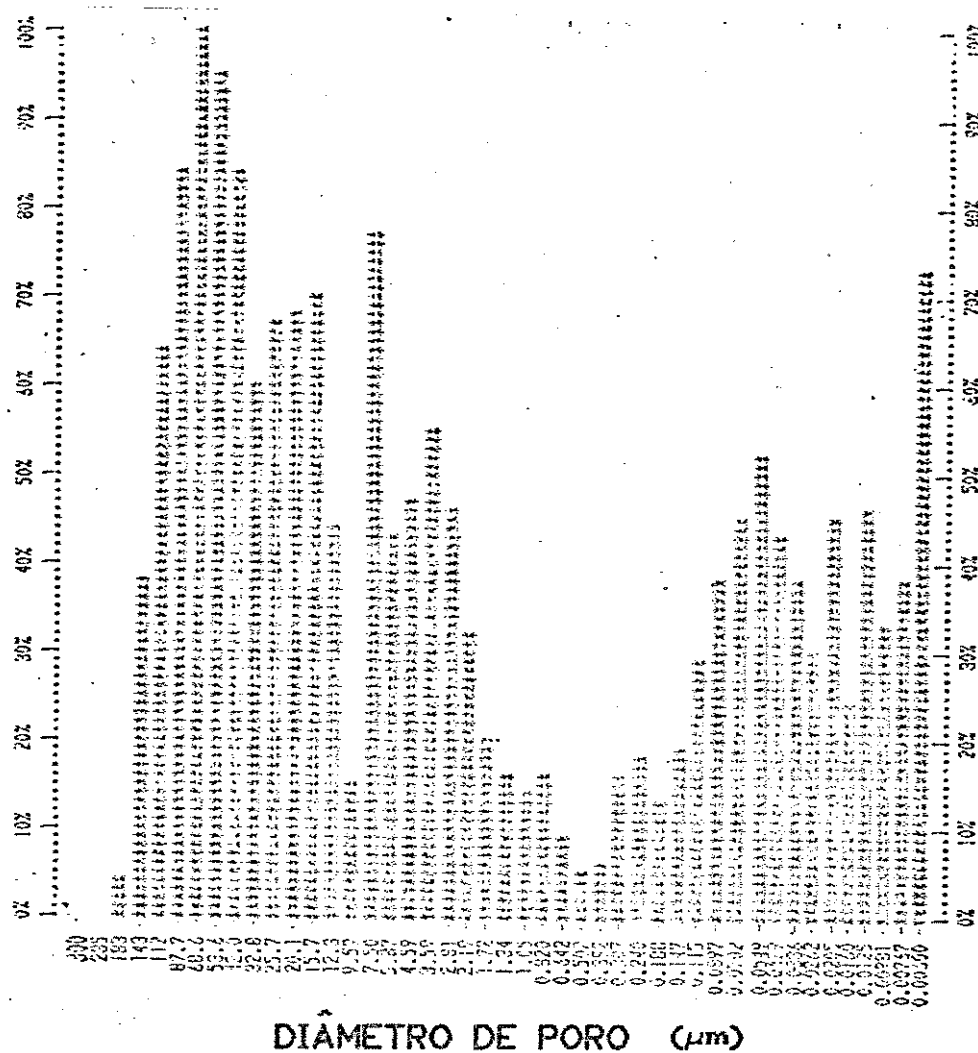


Figura 4.1: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(2:1/25/25), incremento máximo de volume = 0,0927 cc/g.

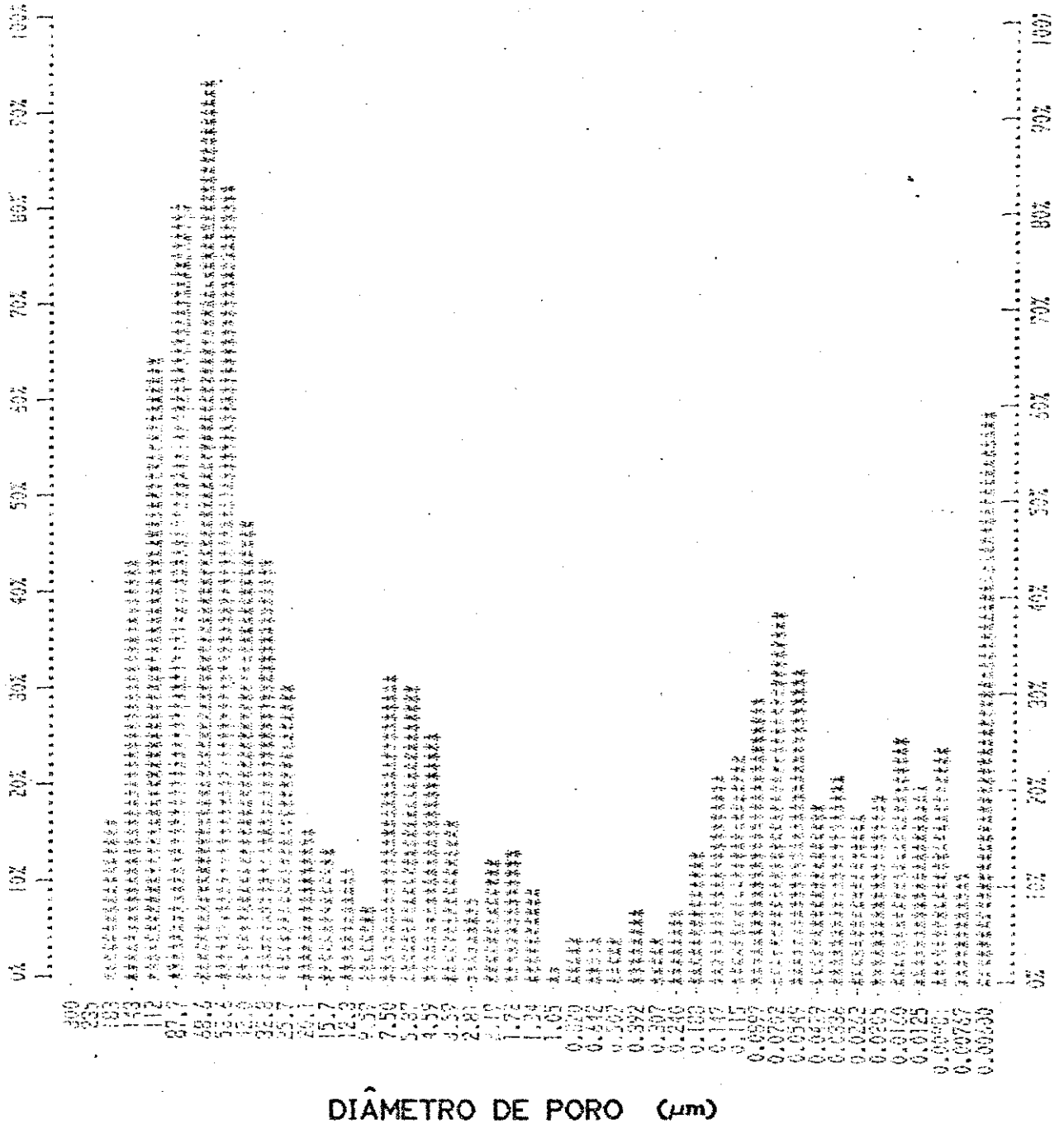


Figura 4.2: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(2,5:1/75/25), incremento máximo de volume = 0,1820 cc/g.

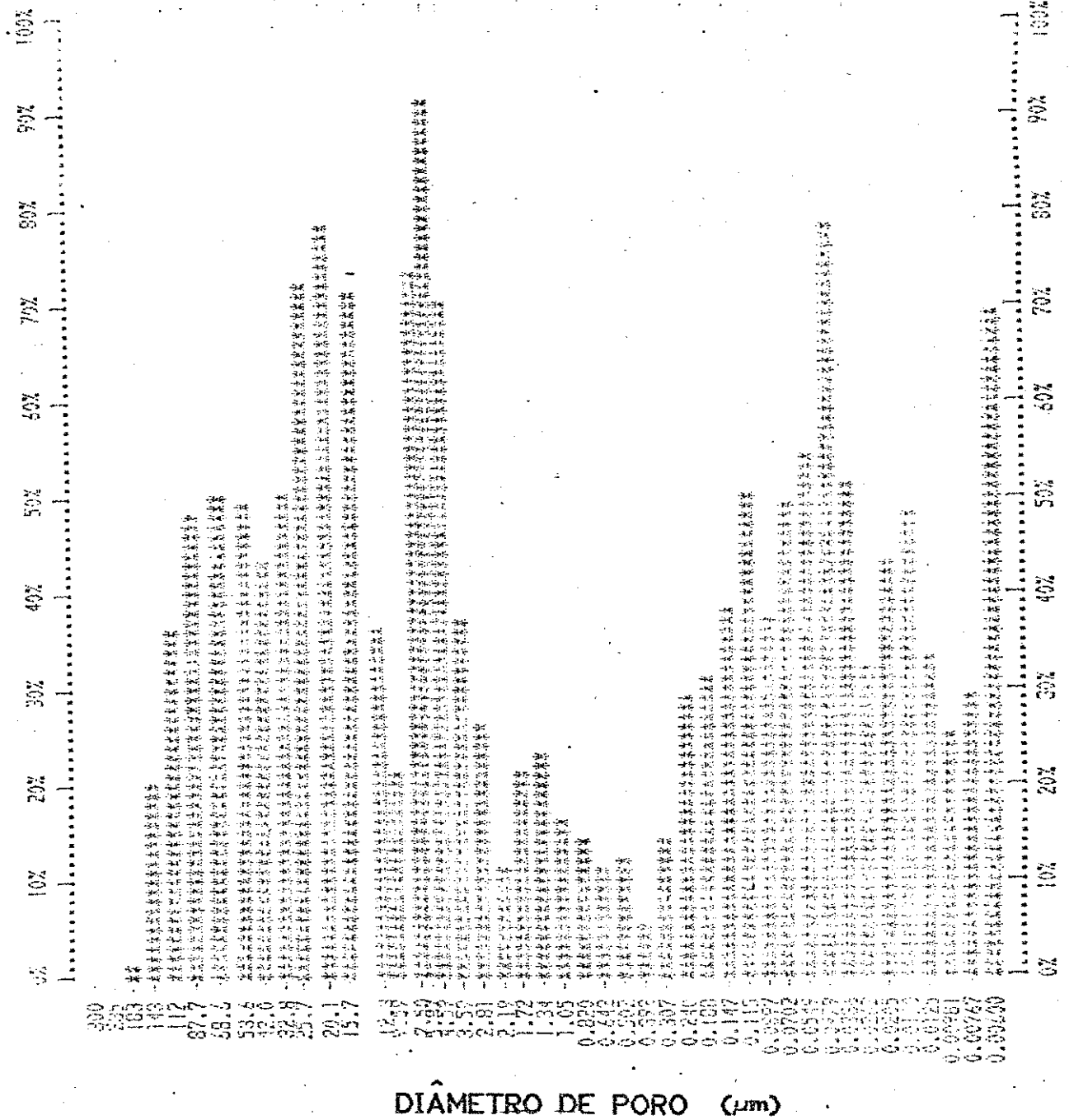
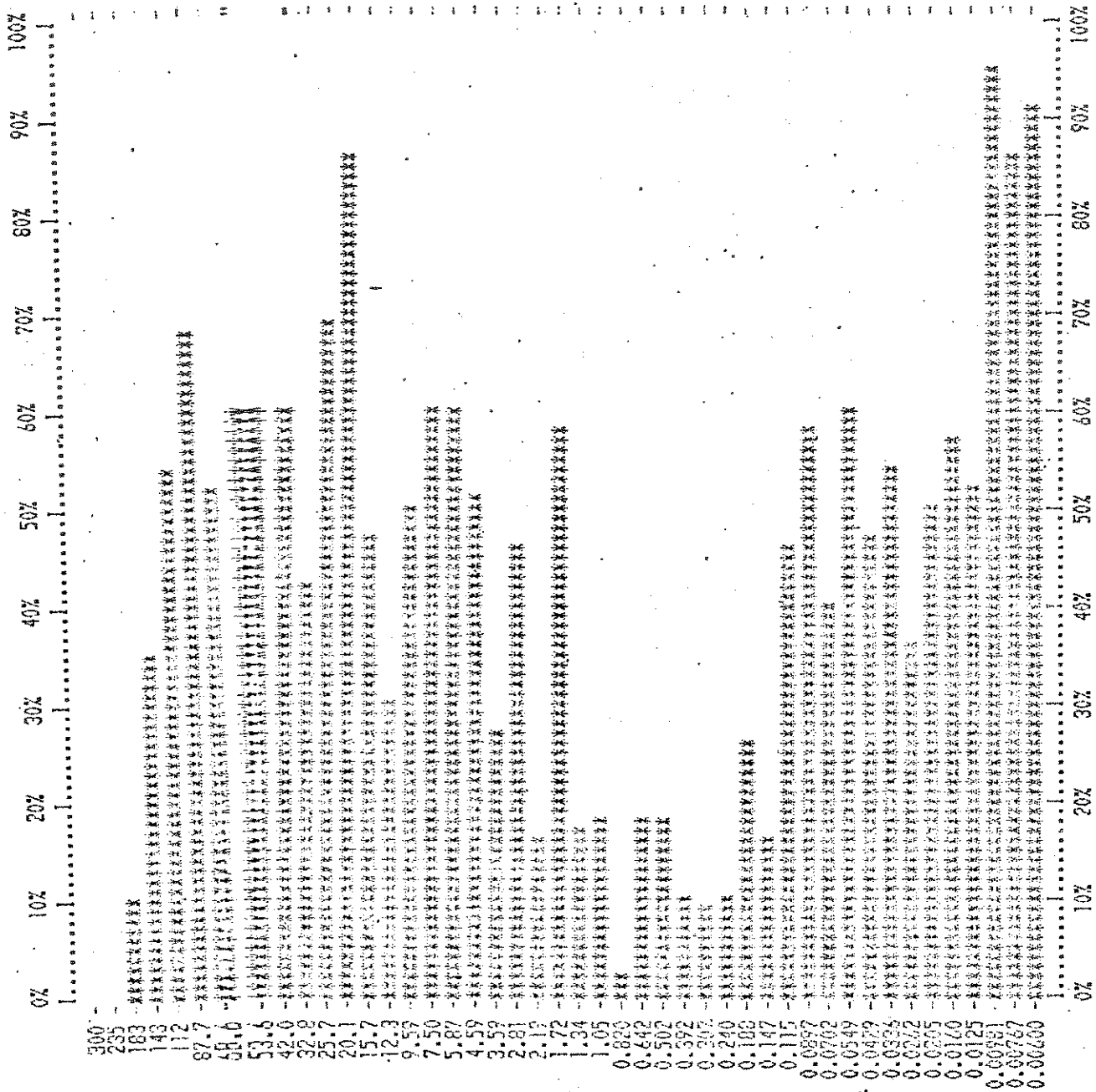


Figura 4.3: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(3,75:1/25/25), incremento máximo de volume = 0,1214 cc/g.



DIÂMETRO DE PORO (µm)

Figura 4.1: Curva de incremento do volume de poro por grama vs diâmetro de poro do ZrP-H(5:1/25/25), incremento máximo de volume = 0,0531 cc/g.

REFERÊNCIAS

- 1 - G. Alberti, U. Costantino and G. Perego, J. of Solid State Chem., 63, 455 (1968).
- 2 - J.O. Machuca Herrera, programa computacional "COORD", IQ-UNICAMP (1984).
- 3 - A. Clearfield, W.L. Duax, A.S. Medina, G.D. Smith and J.R. Thomas, J. of Phys., 73, 3424 (1969).
- 4 - A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 3^aed., Clarendon Press, Oxford (1962), pg.54.