

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese, defendida por André Galembeck, e aprovada pela comissão julgadora

Osvaldo Luiz

13 de outubro de 1993

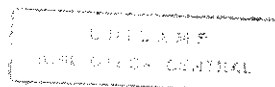
**QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO, COMPORTAMENTO TÉRMICO
E REAÇÕES TOPOQUÍMICAS EM TIOMETALATOS
DO TIPO AMS_2 (A= K, Ag, Ba e M=Fe)**

ANDRÉ GALEMBECK 131

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. OSWALDO LUIZ/ALVES

1993



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves pela orientação, dedicação, apoio e pelos conselhos.

Ao Prof. Dr. Luís C. Parente de Oliveira, do Departamento de Física da UFCE, pela colaboração na obtenção dos espectros Mössbauer.

À Sra. Helena Almeida da Silva, pela colaboração na obtenção dos difratogramas de raios-X e pela amizade.

À Srta. Cássia Regina Rigoleto, pela colaboração na obtenção dos termogramas de ATG e pela amizade.

À Srta. Márcia Cristina Branciforti, pela colaboração na obtenção das fotomicrografias de MEV.

Aos colegas de grupo: Chico, Zé Márcio, Marta, Ralpo, Giácoma e Renata pelo apoio e pelas sugestões.

Aos amigos do IQ, pelos momentos de descontração.

Ao CNPq e a FAEP-Unicamp, pelas bolsas de estudo concedidas.

Aos amigos Flávio, Zezé e Marcão, da república, pela amizade e pela paciência.

À Claudia Harumi, minha namorada, por tudo.

A Fernando e Eموke, meus pais,
A Eduardo, Gabriel e Renato, irmãos,

Dedico esta tese.

RESUMO

Este trabalho esteve inicialmente voltado para a síntese e caracterização do tioferrato de potássio, KFeS_2 , cuja estrutura é composta basicamente por cadeias lineares do tipo $[\text{FeS}_2]_n^{n-}$, carregadas negativamente e dispostas na forma de tetraedros invertidos, FeS_4 , ligados pelas arestas. Estas cadeias são neutralizadas pelo contra-íon K^+ . As distâncias $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ são muito menores intra-cadeias do que inter-cadeias, o que confere ao KFeS_2 um caráter quase-unidimensional.

Uma vez obtido este precursor foram realizados estudos do seu comportamento térmico, em diferentes atmosferas, e ainda, estudos de reações de troca-iônica topoquímicas de K^+ por Ba^{2+} e Ag^+ , verificando-se qual o efeito da ação mecânica (trituração) sobre os cristais, nos fenômenos em questão.

A caracterização dos produtos foi feita por análise química e através de medidas físicas como difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

Tal caracterização tornou possível uma avaliação detalhada das etapas que envolvem a oxidação do KFeS_2 , processo que mostra a formação de várias misturas de fases, cujos componentes puderam ser identificados, e, em alguns casos, até isolados. Os aquecimentos em atmosferas de gases inertes mostraram que esta substância não se decompõe até pelo menos 600°C .

As reações de troca-iônica se processam de forma que uma parte da estrutura original é mantida, o que permite classificá-las como reações topoquímicas. As modificações em questão se dão de modo diferente, dependendo do cátion que entra em substituição ao potássio, sendo que, no caso de troca com íons alcalinos terrosos, a quase-unidimensionalidade é mantida e a estrutura sofre apenas pequenas acomodações. Quando a troca é realizada com Ag^+ , ocorre a formação de uma estrutura tridimensional, com alteração no arranjo das cadeias, pois há migração dos átomos de ferro dentro do novo retículo que se forma.

A viabilidade destas reações foi verificada pela variação de parâmetros como tempo, temperatura e atmosfera de reação.

Obteve-se, também, compostos inéditos, com estequiometrias

mistas: $K_x Ag_y [FeS_2]$ e $K_x Ba_y [FeS_2]$, com $x+y=1$, mostrando que, a despeito dos rearranjos estruturais decorrentes das trocas, uma acomodação da estrutura é possível.

Os produtos das reações topoquímicas também tiveram seu comportamento térmico estudado.

É importante ressaltar que este trabalho permitiu, no caso da caracterização do $KFeS_2$, verificar que as técnicas de difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer podem ser utilizadas como técnicas complementares na caracterização de sólidos.

Para os estudos de decomposição térmica, a difratometria de raios-X e a espectroscopia infravermelho foram ferramentas fundamentais que, utilizadas em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura, permitiram um acompanhamento bastante minucioso de todas as reações estudadas. Permitiram, ainda, relacionar as variações na morfologia com os processos de oxidação, reações de troca-iônica topoquímicas e trituração que ocorrem neste sistema.

ABSTRACT

This is a study on the preparation, characterization, ion-exchange and thermal behavior of iron potassium sulfide, KFeS_2 . The structure of this solid is basically composed by edge-sharing FeS_4 tetrahedra forming negatively charged linear chains $[\text{FeS}_2]_n^-$. Potassium ions act as counter-ion. The Fe^{3+} - Fe^{3+} distance within the chains is greater than the distance between the Fe^{3+} ions from neighbouring chains. These facts impart a quasi-unidimensional character to this compound.

The characterization of the products obtained was made by chemical analysis and physical measurements: X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The complementary characteristics of diffraction and Mössbauer were essential in this characterization.

The thermal behavior of KFeS_2 and of its ion-exchange products under different atmospheres were studied and the effect of mechanical stress on the crystals before these reactions were verified.

A detailed study of all steps involving the oxidation of KFeS_2 was possible, showing different phase mixtures in which every component could be identified and, in some cases, isolated. Under inert atmospheres (N_2 , Ar), KFeS_2 showed a good heat resistance at least to 600°C .

Ion-exchange reactions of KFeS_2 yielded AgFeS_2 and $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ in a similar way to the topochemical reactions in which a substance reacts in heterogeneous medium without breakdown of its structure, i.e., some part of the original structure remains intact.

The rearrangements on the original structure differ strongly depending on the exchanged ion. In the case of alkaline-earth ions, the linear chain and the quasi-unidimensional character are unchanged and little modifications on the original structure arise.

When Ag^+ is exchanged for K^+ , the resulting compound does not presents a chain structure and FeS_4 tetrahedra are bound together at all sides to form an infinite three-dimensional network. Some of the Fe^{3+} ions move within the structure in this case.

The ion-exchange reactions were studied varying parameters

like time, temperature, and reaction atmosphere.

New compounds were obtained by partial cation exchange with formulae $K_x Ag_y [FeS_2]$ and $K_x Ba_y [FeS_2]$ ($x+y=1$) and their thermal behavior was determined.

X-ray diffraction and infrared spectroscopy were used together with scanning electron microscopy to follow the thermal transformations of the solids to allow a detailed study of all the reactions listed and to relate the morphological changes with oxidation, ion-exchange topochemical reactions and mechanical stress on this system.

ABREVIATURAS

Å	- Angstrom
ATG	- Análise Termogravimétrica
°C	- graus Celsius
calc.	- calculado
cm	- centímetros
d	- distância interplanar
DRX	- Difractometria de Raios-X
e.i.a.	- estruturas infinitamente adaptáveis
EIV	- Espectroscopia Infravermelho
EM	- Espectroscopia Mössbauer
e.m.h.	- estrutura magnética hiperfina
FRX	- Fluorescência de Raios-X
h	- horas
I/I ₀	- Intensidade relativa
K	- Kelvin
KFeS ₂ nt	- KFeS ₂ não triturado
KFeS ₂ t	- KFeS ₂ triturado
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
min	- minutos
mmoles	- milimoles
RPE	- Ressonância Paramagnética Eletrônica
T	- temperatura
U.A.	- Unidades Arbitrárias

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vii
I- INTRODUÇÃO.....	1
I.1.Estrutura do KFeS_2	5
I.2.Síntese de KFeS_2	7
I.3.Intercalação e Reações Topoquímicas em Tiometalatos.....	7
I.4.Propriedades do KFeS_2	9
I.4.1.Propriedades Eletroquímicas.....	10
I.4.2.Sistemas Biológicos.....	11
I.4.3.Propriedades Magnéticas.....	12
I.5.Comentários.....	13
II- OBJETIVOS.....	15
III- PARTE EXPERIMENTAL.....	16
III.1.Síntese de KFeS_2	16
III.2.Comportamento Térmico.....	17
III.3.Isolamento das Fases Formadas pela Decom- posição Térmica do KFeS_2	18
III.4.Comportamento Térmico de KFeS_2 na Presença de Gases Inertes.....	18
III.5.Reações Topoquímicas em KFeS_2	19
III.5.1.Reações com íons Ba^{2+}	19
III.5.2.Reações com íons Ag^+	19
III.6.Comportamento Térmico dos Produtos de Reações Topoquímicas.....	20
III.7.Análise Química.....	20
III.7.1. KFeS_2	20
III.7.2.Troca com Ba^{2+}	20
III.7.3.Troca com Ag^+	20
III.8.Medidas Físicas.....	20

IV-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
	IV.1.Síntese de KFeS_2	22
	IV.2.Caracterização.....	26
	IV.2.1.Difratometria de Raios-X (DRX.).....	26
	IV.2.2.Espectroscopia Mössbauer (EM).....	30
	IV.2.3.Espectroscopia no Infravermelho (EIV).....	37
	IV.2.4.Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
	IV.2.5.Análise Química.....	40
	IV.3.Comportamento Térmico.....	42
	IV.3.1.Comportamento Térmico de KFeS_2 Triturado na Presença de O_2	42
	IV.3.1.1.DRX.....	42
	IV.3.1.2.EIV.....	46
	IV.3.1.3.Isolamento das Fases Formadas na Decomposição Térmica de KFeS_2 ..	49
	IV.3.1.4.Análise Termogravimétrica (ATG)..	56
	IV.3.1.5.MEV.....	60
	IV.3.2.Comportamento Térmico de KFeS_2 Não Tri- turado na Presença de O_2	63
	IV.3.2.1.DRX.....	63
	IV.3.2.2.EIV.....	66
	IV.3.2.3.MEV.....	68
	IV.3.3.Análise Termogravimétrica (ATG).....	70
	IV.3.4.Comportamento Térmico de KFeS_2 na Pre- sença de Gases Inertes.....	75
	IV.3.5.Comparação do Comportamento Térmico de KFeS_2 Triturado e Não Triturado.....	79
	IV.4.Reações Topoquímicas.....	83
	IV.4.1.Reações com íons Ba^{2+}	84
	IV.4.1.1.Síntese e Caracterização.....	84
	IV.4.1.2.Efeito da Trituração e Trocas Parciais.....	88
	IV.4.1.3.Comportamento Térmico.....	93
	IV.4.2.Reações com íons Ag^+	99
	IV.4.2.1.Síntese e Caracterização.....	99

	IV.4.2.2.Efeito da Trituração e Trocas	
	Parciais.....	102
	IV.4.2.3.Comportamento Térmico.....	107
V-	CONCLUSÕES.....	117
VI-	TRABALHOS FUTUROS.....	119
VII-	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120

Figura 1. Estrutura de Na_5FeS_4	2
Figura 2. Estrutura de ACrS_2	2
Figura 3. Estrutura de $\text{A}_2\text{M}_3\text{X}_4$ (M=Mn, Co)	3
Figura 4. Estrutura de A_2MnX_2	4
Figura 5. Estruturas infinitamente adaptáveis	5
Figura 6. Estrutura de KFeS_2	6
Figura 7. Estrutura de uma ferrodoxina	11
Figura 8. Estrutura antiferromagnética proposta para o KFeS_2	12
Figura 9. Densidade eletrônica em torno dos átomos de ferro no KFeS_2	13
Figura 10. Rampa de aquecimento/resfriamento utilizada na síntese do KFeS_2	17
Figura 11. Equipamento para aquecimento em atmosferas de N_2 e argônio	18
Figura 12. DRX de (A) enxofre e (B) sólido formado na decom- posição de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{OH})_3$	24
Figura 13. DRX de KFeS_2 (sínteses I a V)	27
Figura 14. DRX de KFeS_2 (reagentes x produtos)	28
Figura 15. Espectroscopia Mössbauer de KFeS_2	31
Figura 16. Susceptibilidade magnética de MFeS_2 (M=K, Rb, Cs) em função da temperatura	34
Figura 17. EIV de KFeS_2 entre 600 e 300cm^{-1}	38
Figura 18. Fotomicrografias de MEV de KFeS_2	39
Figura 19. Evolução de DRX para aquecimento KFeS_2 t em presença de O_2	44
Figura 20. Evolução de EIV para aquecimento KFeS_2 t em presença de O_2	47
Figura 21. DRX de KFeS_2 t/320 e KFeS_2 t/400	51
Figura 22. EIV de KFeS_2 t/320 e KFeS_2 t/400	52
Figura 23. DRX de KFeS_2 t/700	53
Figura 24. EIV de KFeS_2 t/700	54
Figura 25. ATG em atmosfera de N_2 de KFeS_2 t/400 e KFeS_2 t/700	58
Figura 26. ATG de KFeS_2 em atmosfera de O_2	59

Figura 27. Fotomicrografias de MEV dos produtos de aquecimento de KFeS_2 t em presença de O_2	61
Figura 28. Fotomicrografias de MEV dos produtos de aquecimento de KFeS_2 t em presença de O_2	62
Figura 29. Evolução de DRX para aquecimento KFeS_2 nt em presença de O_2	65
Figura 30. Evolução de EIV para aquecimento KFeS_2 nt em presença de O_2	67
Figura 31. Fotomicrografias de MEV dos produtos de aquecimento de KFeS_2 nt em presença de O_2	69
Figura 32. ATG de KFeS_2 t (100mesh).....	72
Figura 33. ATG de KFeS_2 t em atmosfera de N_2 (25-400°C).....	73
Figura 34. DRX de KFeS_2 após experiência de ATG.....	74
Figura 35. EIV de KFeS_2 após experiência de ATG.....	74
Figura 36. Evolução de DRX para aquecimento de KFeS_2 t em atmosfera de N_2	77
Figura 37. Evolução de DRX para aquecimento de KFeS_2 t em atmosfera de argônio.....	78
Figura 38. Evolução da reação de KFeS_2 nt com íons Ba^{2+} acompanhada por DRX.....	85
Figura 39. Projeção da estrutura de $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ no eixo c...	87
Figura 40. Evolução da reação de KFeS_2 t com íons Ba^{2+} acompanhada por DRX.....	89
Figura 41. DRX das trocas parciais de K^+ por íons Ba^{2+}	90
Figura 42. Fotomicrografias de MEV de $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$	92
Figura 43. Evolução de DRX para aquecimento $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ nt em presença de O_2	94
Figura 44. Evolução de EIV para aquecimento $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ nt em presença de O_2	95
Figura 45. Fotomicrografias de MEV dos produtos de aquecimento de $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ em presença de O_2	97
Figura 46. Evolução da reação de KFeS_2 nt com íons Ag^{2+} acompanhada por DRX.....	99
Figura 47. Estrutura de AgFeS_2	100

Figura 48. Modificação na estrutura de cadeias pela reação. de KFeS_2 com Ag^+	101
Figura 49. Evolução da reação de KFeS_2 com íons Ag^{2+} acompanhada por DRX.....	103
Figura 50. DRX das trocas parciais de K^+ por íons Ag^+	104
Figura 51. Fotomicrografias de MEV de AgFeS_2	106
Figura 52. Evolução de DRX para aquecimento AgFeS_2 em presença de O_2	108
Figura 53. Evolução de EIV para aquecimento AgFeS_2 em presença de O_2	112
Figura 54. Fotomicrografias de MEV dos produtos de aquecimento de AgFeS_2 em presença de O_2	116

Tabela 1. Reações de troca iônica topoquímicas em KFeS_2	8
Tabela 2. Parâmetros utilizados na síntese de KFeS_2	17
Tabela 3. Valores de d , I/I_0 e hkl de KFeS_2	29
Tabela 4. Comparação dos parâmetros de EM de ferrodoxinas com os valores obtidos para KFeS_2 IV e valores listados na literatura.....	32
Tabela 5. Resultados de análise química de KFeS_2	41
Tabela 6. Comparação do padrão de DRX de KFeS_2 t/700 com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e K_2SO_4	45
Tabela 7. Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros IV, dos principais produtos de degradação térmica do KFeS_2 , entre 1300 e 400cm^{-1}	48
Tabela 8. Correlação entre os grupos pontuais T_d , C_{3v} e C_{2v} e atividade no espectro IV.....	48
Tabela 9. Comparação dos padrões de DRX KFeS_2 t/320 e FeS_2	50
Tabela 10. Sumário do comportamento térmico de KFeS_2 t na presença de O_2	62
Tabela 11. Sumário do comportamento térmico de KFeS_2 nt na presença de O_2	69
Tabela 12. Comparação entre comportamento térmico de KFeS_2 t e KFeS_2 nt.....	79
Tabela 13. Resultados da análise química do produto da KFeS_2 com íons Ba^{2+}	86
Tabela 14. Padrão de DRX de $\text{Ba}(\text{FeS}_2)_2$: experimental x calculado.....	87
Tabela 15. Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros IV, dos principais produtos de degradação térmica do $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$, entre 1300 e 400cm^{-1}	96
Tabela 16. Padrão de DRX de AgFeS_2 : experimental x calculado.....	101
Tabela 17. Comparação dos padrões de DRX de AgFeS_2 /200 AgFeS_2 , Ag_2S e FeS_2	109
Tabela 18. Comparação dos padrões de DRX de AgFeS_2 /500 e AgFeS_2 /800 com Ag_2SO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Ag^0	110

Tabela 19. Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros IV, dos principais produtos de degradação térmica do AgFeS_2 , entre 1300 e 400cm^{-1}	111
Tabela 20. Sumário do comportamento térmico de AgFeS_2	114

I. INTRODUÇÃO

Os tiometalatos são calcogenetos ternários que apresentam como fórmula geral $A_x M_y X_z$, onde: A é um metal alcalino, alcalino terroso, ou ainda Cu, Ag ou Tl; M um metal de transição ou semi-metal e, X um calcogênio tal como S, Se ou Te.

Existe um grande número destes compostos descritos na literatura [1-17], apresentando estruturas bastante diversas, de modo que apenas alguns exemplos serão aqui citados. As estruturas foram classificadas como tridimensionais, lamelares ou lineares.

Dentre os tiometalatos com estrutura tridimensional, dois grupos podem ser destacados: os compostos com arranjos similares a estruturas comuns como ZnS (tetragonais) e NaCl (cúbicos) e aqueles cujo esqueleto principal é formado por tetraedros isolados MX_4 .

Dentre os compostos com retículo cristalino tetragonal, o exemplo mais conhecido é a calcopirita, $CuFeS_2$ [1] (supercelula da blenda de zinco), devendo também ser citada a série $ATlX_2$, $AGaX_2$ e $AlnX_2$ [2], onde ocorre certa distorção de tal retículo.

$ASbX_2$ [2] e $ABiX_2$ [3,4] possuem estrutura cúbica havendo evidências de que os compostos $ASbX_2$ (x=S,Se) são soluções sólidas desordenadas, com distribuição estatística de todos os átomos em posições cristalograficamente equivalentes. As substâncias $ABiX_2$ (A=Li, Na, K, Rb) apresentam estrutura do tipo NaCl, enquanto $AgBiX_2$ e $CuBiX_2$ possuem um arranjo cúbico de face centrada.

Os tiometalatos de fórmula geral A_6MnX_4 [5] e Na_5FeS_4 [6] apresentam-se sob a forma de tetraedros isolados MX_4 , separados entre si pelos íons do metal alcalino, que fazem o balanço de carga. Como exemplo, mostramos na Figura 1, a estrutura do Na_5FeS_4 .

Vários tiometalatos apresentam como principal característica a estrutura lamelar, com caráter predominantemente bidimensional. Estão incluídos nesta classificação as tiocromitas [7,8], os compostos $A_2Ni_3X_4$, $A_2Pd_3X_4$ e $A_2Pt_3X_4$ [9], além de $A_2Ag_4X_3$ [10] e $A_2Mn_3X_4$ e $A_2Co_3X_4$ [11]. No caso das tiocromitas ocorre a formação de lamelas $[CrS_2]^{x-}$, separadas entre si pelos metais alcalinos, como mostra a Figura 2, enquanto que nos tiomanganatos e tiocobaltatos, para citar apenas dois exemplos, as camadas do metal de transição e do metal

alcalino estão separadas pelos átomos de enxofre (Figura 3).

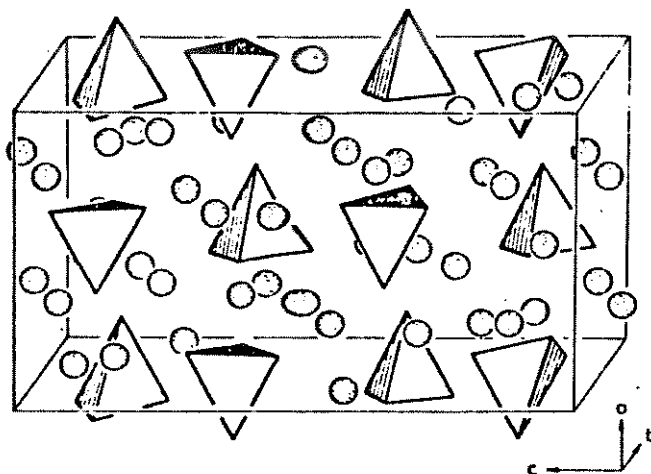


Figura 1. Estrutura de Na_5FeS_4 (adaptado da ref.6).

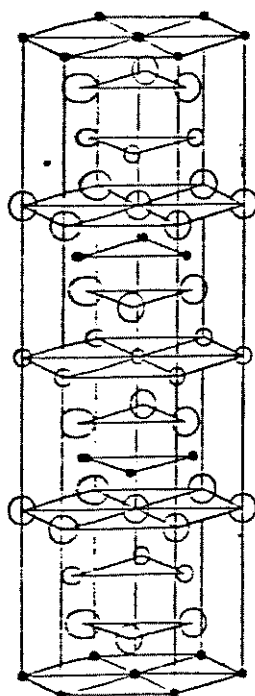


Figura 2. Estrutura de ACrS_2 (adaptado da ref.8).

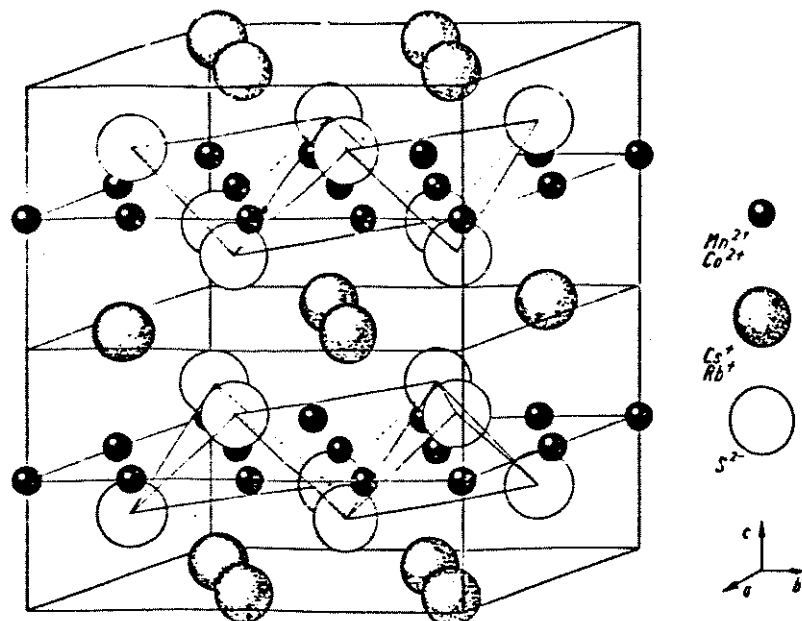


Figura 3. Estrutura de $A_2M_3X_4$ (M=Mn e Co) (adaptado da ref.11).

Há também um tipo de estrutura na qual os tiometalatos apresentam-se como um esqueleto principal, de cadeias lineares infinitas $[MX_2]_n^{m-}$, que conferem aos compostos tais como $AFeX_2$ [7,12] e A_2MnX_2 [13] um caráter quase-unidimensional. A estrutura de A_2MnX_2 é mostrada na Figura 4. O arranjo cristalino do $KFeS_2$ será discutido detalhadamente na próxima seção. Há ainda uma forma onde as cadeias encontram-se dispostas em zigue-zague. Tal estrutura é exibida por substâncias de fórmula geral $AAuS$ [14].

No caso dos tiometalatos com estrutura em cadeias também devem ser citadas as chamadas estruturas infinitamente adaptáveis (e.i.a.), do tipo $Ba_{1-x}Fe_2S_4$ ou $Ba_pFe_qS_{2q}$, (p e q inteiros), [15-17]. Um exemplo de tal adaptação é apresentado na Figura 5. A diferença entre as composições das várias fases se dá devido ao empacotamento dos átomos de bário entre as cadeias $[FeS_2]_n$. O termo (e.i.a.) foi proposto por Anderson [18] ao descrever "grupos de materiais cristalinos que, dentro de certos limites de composição, cada composição possível pode reter uma única estrutura completamente ordenada, sem defeitos relacionados com efeitos de soluções sólidas e sem a existência de faixas bifásicas entre as sucessivas estruturas".

A composição de cada fase é sensivelmente afetada pela

temperatura de preparação e pela pressão de enxofre no tubo selado, no qual se processa a síntese desses compostos. São descritas substâncias com valores de x entre 0,062 ($\text{Ba}_{17}\text{Fe}_{32}\text{S}_{64}$) e 0,143 ($\text{Ba}_4\text{Fe}_7\text{S}_{14}$).

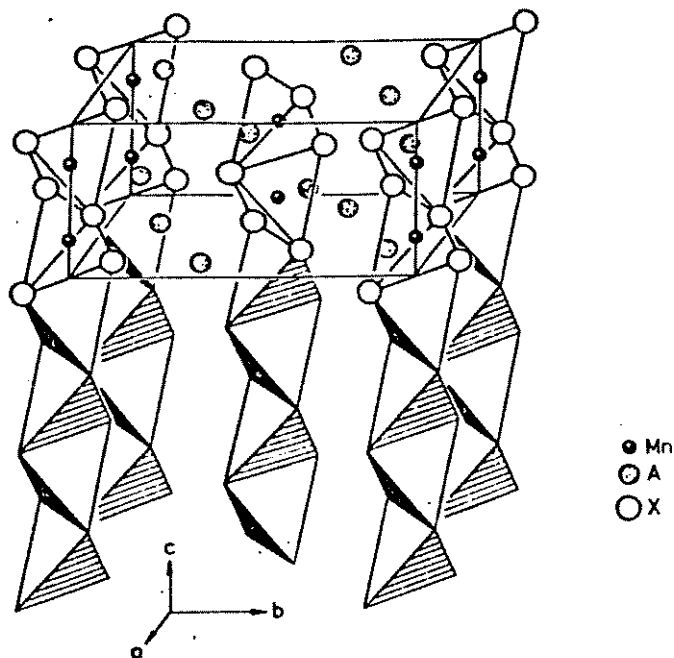


Figura 4. Estrutura de A_2MnX_2 (adaptado da ref.13).

Grande parte dos compostos aqui apresentados pode ser sintetizada a partir de carbonatos de metais alcalinos, do calcogênio e do metal, via reação sólido-sólido. Normalmente, tais reações se processam com controle da atmosfera.

Entre tantos tipos de tiometalatos, destacamos os tioferratos, principalmente o KFeS_2 , cuja estrutura serve como modelo de um sistema quase-unidimensional. Tal composto tem propiciado estudos sob diferentes enfoques em: bioquímica, magnetismo, eletroquímica, física molecular, semicondutores, cristalografia e reações topoquímicas ou topotáticas [19-25].

Apesar do KFeS_2 ter sido descrito pela primeira vez há muito tempo [26,27], dados a respeito de seu comportamento químico são ainda

bastante esparsos na literatura.

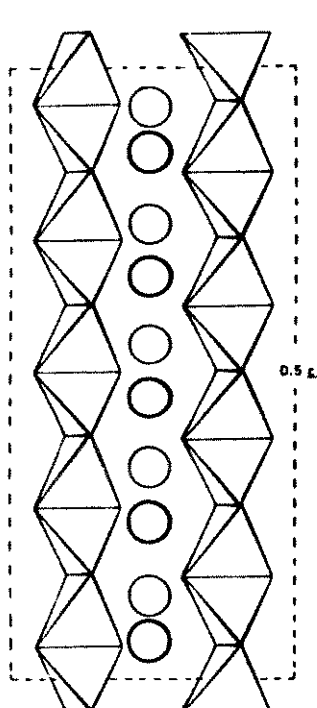


Figura 5. Estruturas infinitamente adaptáveis: Ba₅Fe₉S₁₈ (adaptado da ref.15).

I.1. ESTRUTURA DO KFeS₂

O arranjo estrutural do tioferrato de potássio, ilustrado na Figura 6, é composto de cadeias infinitas do tipo [FeS]_nⁿ⁻, que se estendem na direção c do cristal, apresentando-se na forma de tetraedros invertidos FeS₄, ligados pelas arestas, nos quais os átomos de enxofre ocupam os vértices [7]. Um refinamento da estrutura foi realizado por Pant e Stevens [22].

Os íons Fe³⁺ situam-se aproximadamente no centro destes tetraedros, ocupando sítios equivalentes, enquanto que as espécies K⁺ atuam como contra-íons, em posições definidas entre estas cadeias.

O KFeS₂ possui estrutura monoclinica com parâmetros de cela a=7,05Å, b=11,28Å, c=5,40Å e β=112°30', pertencendo ao grupo espacial C₂/c-C_{2h}⁶, com quatro moléculas por cela unitária. Os cristais apresentam caráter fibroso e brilho metálico.

As distâncias Fe-S são 2,2389 e 2,2317Å, cada uma delas ocorrendo duas vezes. Os íons K^+ estão rodeados de forma irregular por oito átomos de enxofre com quatro distâncias diferentes: 3,3396, 3,3076, 3,4277 e 4,4797Å [22].

Os átomos de ferro estão em configuração de alto-spin, mas a contribuição de elétrons 3d desemparelhados difere do valor 5,0, esperado para ferro isolado nesta configuração. A redução no número de elétrons desemparelhados para 4,21 tem sido explicada como devida à participação dos elétrons 3d em ligação parcialmente covalente com átomos de enxofre.

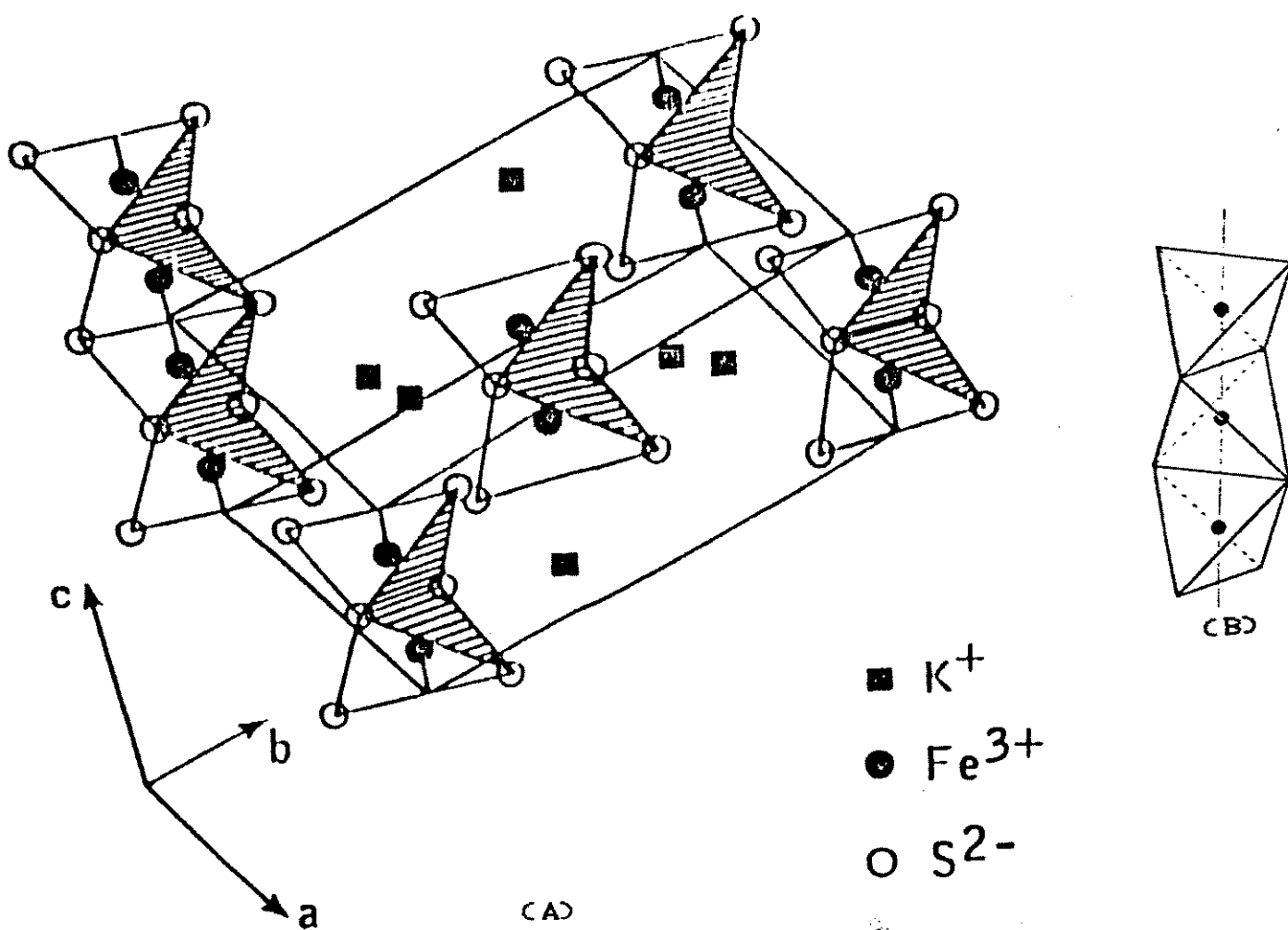


Figura 6. Estrutura do $KFeS_2$; (A) vista tridimensional, (B) estrutura das cadeias (adaptado das ref. 28 e 7).

A quase-unidimensionalidade do KFeS_2 é consequência da diferença entre as distâncias Fe-Fe, que é muito menor intra-cadeias ($2,70\text{\AA}$) do que inter-cadeias, $6,43\text{\AA}$. Assim, o composto apresenta uma forte anisotropia, o que lhe confere interessantes propriedades.

I.2.SÍNTESE DE KFeS_2

A literatura descreve três rotas de preparação do tioferrato de potássio, diferentes daquela aqui escolhida.

Uma delas sugere o aquecimento de KSCN e Fe_2O_3 à temperaturas maiores que 400°C . Apesar da reação se processar em temperatura não muito elevada, há formação de FeS como produto secundário, que, sendo insolúvel em água, tem sua separação dificultada [29].

Existe também a possibilidade de se utilizar polissulfetos [30] como "solvente", aquecendo-se K_2S , Fe e S acima de 840°C (T.F. do K_2S), em cadinho de alumina ou mulite tampado. O KFeS_2 é separado dissolvendo-se o polissulfeto.

Este método exige um forno vertical, devido o espaço ao redor do cadinho dever ser preenchido com pó grosso de alumina, a fim de reduzir a oxidação pelo ar. Além disso, o oxigênio residual e a umidade são removidos por reação com o excesso de enxofre, com formação de SO_2 e H_2S , respectivamente, fato que torna necessário que o forno esteja em uma capela com boa ventilação, à qual pode causar gradientes de temperatura importantes.

O terceiro método propõe a preparação do KFeS_2 , por via úmida, a partir de soluções de KNO_3 , KOH e KSH [31]. A desvantagem desta rota é que o produto é obtido em pequena quantidade e os cristais são pequenos e de baixa cristalinidade.

I.3..INTERCALAÇÃO E REAÇÕES TOPOQUÍMICAS EM TIOMETALATOS

Como decorrência das características estruturais mencionadas anteriormente, os tiometalatos podem sofrer reações de intercalação ou de troca-iônica topoquímica.

A literatura reporta alguns exemplos de reações de intercalação em calcogenetos ternários. Os compostos de fórmula geral $\text{A}_2\text{M}_3\text{X}_4$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ e $\text{X}=\text{S}$) podem sofrer reações de hidratação que dão

origem a substâncias com estequiometria $A_x(H_2O)_y[M_3X_4]^{x-}$, nos quais as moléculas de água formam monocamadas entre as lamelas. Esta água pode ser deslocada por solventes polares, e o metal alcalino (no caso, K) pode ser trocado por cátions mono- e bi-valentes [32].

Compostos lamelares do tipo $A_2Mn_3S_4$ (A=K,Cs) podem também sofrer reação de troca iônica do metal alcalino por íons de n-alquilamônio [32].

As tiocromitas lamelares também podem formar fases hidratadas $A_x(H_2O)_y[CrS_2]$. As moléculas de água podem ser trocadas por álcoois, aminas e amidas, além de haver a possibilidade de troca do contra-íon por outros cátions mono-, bivalentes, ou ainda, íons de alquil-amônio [33,34].

Os tioferratos têm a propriedade de sofrer reações topoquímicas ou topotáticas através de troca do cátion alcalino por íons como Ag^+ , Cu^+ [35,36] e alcalinos terrosos como Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} [21,37]. A Tabela 1 sumariza as características dos produtos deste tipo de reação em $KFeS_2$.

Tabela 1. Reações de troca-iônica topoquímicas em $KFeS_2$.

cátion	estrutura	a(Å)	c(Å)	dFe-Fe(Å)	obs.
Cu^+	tridim.	5,24	10,30		calcopirita
Ag^+	tridim.	5,66	10,30		
Ca^{2+}	cadeias	11,31	5,46		hidratado
Sr^{2+}	cadeias	7,91	5,50	2,75	
Ba^{2+}	cadeias	8,11	5,59	2,79	forma α

A expressão "reação topoquímica" deve ser interpretada como aquela reação na qual uma substância sólida reage, em meio líquido ou gasoso, sem que haja ruptura de sua estrutura, isto é, uma parte do arranjo original permanece intacta [35]. As reações de intercalação em grafite e de troca iônica em zeólitos são exemplos clássicos deste tipo de reação.

No caso do $KFeS_2$, tal definição ganha maior abrangência, como veremos mais adiante. Tanto na troca do metal alcalino por um alcalino terroso, ou por metal de transição, ocorre mudança do grupo

cristalino, de monoclinico para tetragonal. Entretanto, no primeiro caso a reação não altera a estrutura de cadeias do composto de partida, enquanto que no segundo, há um forte rearranjo da estrutura levando, inclusive, à perda da unidimensionalidade.

Quando se faz a reação topoquímica de KFeS_2 com íons alcalinos terrosos ocorrem algumas modificações nas posições atômicas dos novos contra-íons, em relação à estrutura do precursor, para melhor estabilização do produto. No caso das trocas envolvendo cálcio e estrôncio, os produtos são obtidos inicialmente hidratados, contudo, para o Sr^{2+} , um aquecimento a baixa pressão, em temperatura próxima de 200°C remove totalmente a água. No caso do bário forma-se um produto anidro [37].

O produto da reação topoquímica de KFeS_2 com bário, $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$, apresenta estrutura relativamente diferente das estruturas infinitamente adaptáveis, citadas anteriormente, e não pertence à série. Entretanto, sob determinadas condições, tal produto sofre uma transição de fase, dando origem a uma outra forma (β) que corresponde à $\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ com $x=0$, que seria o primeiro composto da série, o qual até o momento não foi obtido por fusão sólido-sólido.

Em contraposição ao que se observa com os íons alcalinos terrosos, a reação topoquímica de KFeS_2 com íons prata e cobre(I) causa uma radical modificação na estrutura original, levando à quebra do caráter quase-unidimensional, com formação de uma rede cristalina tridimensional, com estrutura do mesmo tipo da blenda de zinco e da calcopirita [36].

Deve-se salientar que não se conhece até o momento outro método para se chegar a estes produtos que não seja pelas reações topoquímicas [36].

I.4. PROPRIEDADES DO KFeS_2

A estrutura do KFeS_2 , como mostrado na Figura 6, é bastante original. Graças à baixa dimensionalidade do sistema, este pode apresentar importantes propriedades. Nas seções que se seguem iremos considerar aquelas que ao nosso entender podem ser tidas como as mais importantes.

I.4.1. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

A estrutura do KFeS_2 propicia um outro tipo de reação: a inserção eletroquímica de lítio. Isto é possível porque no arranjo cristalino existem sítios disponíveis entre as cadeias para que se faça a incorporação de Li^+ , com concomitante redução de Fe(III) a Fe(II) [21,28].

As reações de lítio com compostos de ferro, a temperatura ambiente, são de interesse considerável, dada a potencialidade de utilização em baterias não aquosas, devido a seu baixo custo.

Eletroquimicamente o tioferrato de potássio pode reagir com íons lítio, na proporção de 1:1, levando à formação de uma fase estruturalmente diferente, KLi_xFeS_2 , provavelmente tetragonal.

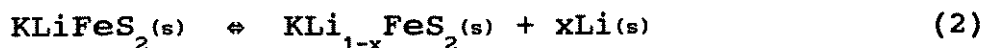
Estudos da reversibilidade da reação por recarga eletroquímica mostraram que a fase KLi_xFeS_2 se comporta como um eletrodo de solução sólida, na faixa de $(0,3-0,4) \leq x \leq 1$ e, conseqüentemente, certa quantidade de lítio é necessária para estabilizar a estrutura tetragonal em relação à monoclínica [21].

Para $x \geq 0,3$ o KLiFeS_2 trata-se de uma fase contínua não estequiométrica ou uma série de composições com ordenamento espaçadamente próximo. Existem ainda dúvidas sobre se os tetraedros Fe(II)S_4 estão arranjados na forma de cadeias ou de uma rede tridimensional.

Este fenômeno pode ser descrito pela seguinte reação:



Dentro dos limites de composição já citados, se o sistema for sujeito a cargas e descargas, o equilíbrio:



é observado sem que haja rearranjo estrutural. Isto significa que uma certa quantidade de lítio é necessária para estabilizar a estrutura e, que acima deste limite, $x=0,3$, variações nesta variável podem ocorrer facilmente.

I.4.2. SISTEMAS BIOLÓGICOS

O $KFeS_2$ já foi utilizado como modelo para o estudo do transporte de elétrons em sistemas biológicos, uma vez que o ambiente ocupado pelo ferro em ferredoxinas é bastante semelhante ao existente na estrutura do tioferrato de potássio, como mostra a Figura 7.

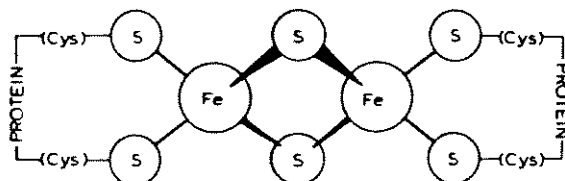


Figura 7. Estrutura de uma ferredoxina (adaptado da ref.38).

Assim, o $KFeS_2$ é um bom modelo para se estudar os sítios ativos dessas substâncias, responsáveis pelo transporte de elétrons que ocorre, por exemplo, nas reações de oxidação de respiração de mitocôndrias e cloroplastos [38].

O tioferrato de potássio é um modelo para estudos de transferência de elétrons em sistemas biológicos, pois apresenta características tais como: ordem à curta distância; caminho linear para o fluxo de elétrons; átomos de ferro que se tornam de valência mista pela injeção de carga; ligantes polarizáveis e pequena repulsão, como resultado das cargas.

Estudos de condutividade em tioferrato de potássio retratam o forte caráter anisotrópico deste composto, pois se observa uma condutividade relativamente alta na direção das cadeias ($5,0 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), e uma baixa condutividade no sentido perpendicular às fibras, $2,7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [25].

O valor da condutividade na direção das cadeias permitiu inferir que a taxa de transferência de elétrons em 25Å de cadeia é de $1 \times 10^8 \text{ e}^-/\text{seg}$, que é da mesma ordem de grandeza deste parâmetro em

sistemas de membranas de mitocôndrias e cloroplastos, que varia entre 1×10^4 e 5×10^8 [25].

I.4.3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O tipo de estrutura do KFeS_2 fez despertar o interesse pelo estudo de aspectos teóricos ligados à sua característica quase-unidimensional em um composto contendo ferro.

Por esse motivo, existem várias publicações acerca de seu comportamento magnético, estudadas por espectroscopia Mössbauer, susceptibilidade magnética e ressonância paramagnética eletrônica [19,20,23,39-47].

Sua estrutura magnética foi determinada por estudos de susceptibilidade e difração de nêutrons que indicaram um ordenamento antiferromagnético dos spins neste composto, como mostra a Figura 8 [23,44].

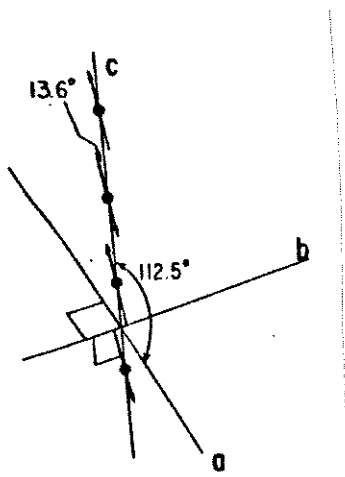


Figura 8. Estrutura antiferromagnética proposta para o KFeS_2 (adaptado da ref.44).

Pant e Stevens [22] desenvolveram estudo no qual foi possível determinar a distribuição da densidade eletrônica no KFeS_2 por difratometria de raios-X de alta resolução. Isto permitiu-lhes um refinamento na determinação de parâmetros estruturais, apresentando inclusive, mapas de distribuição eletrônica como o reproduzido na

Figura 9.

Estes resultados permitiram aos autores afirmar que a distorção da simetria tetraédrica existente no KFeS_2 "é resultado de um desdobramento do campo cristalino modificado pela pequena interação Fe-Fe ao longo do eixo da cadeia e interações covalentes com os átomos de enxofre, levando a uma redução no número de elétrons desemparelhados".

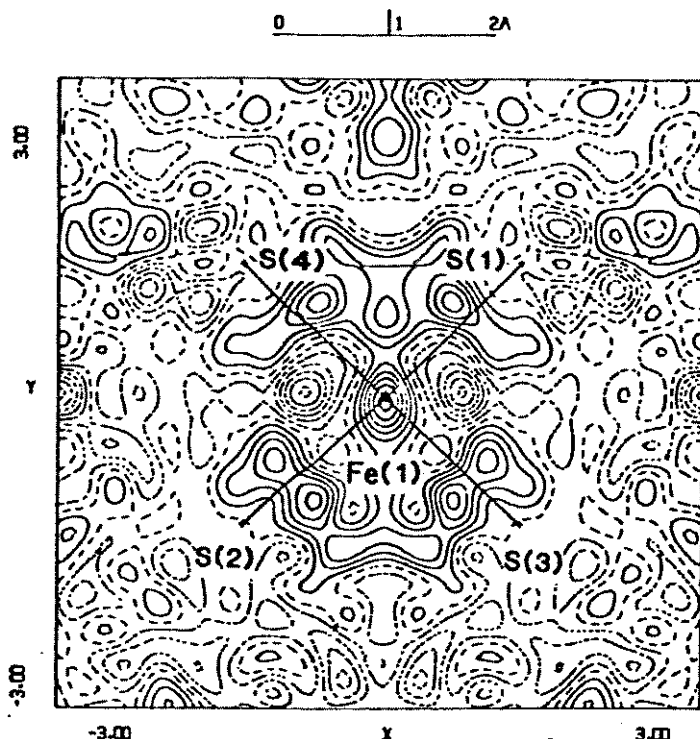


Figura 9. Densidade eletrônica em torno dos átomos de ferro no KFeS_2 (ref.22).

I.5.COMENTÁRIOS

Apesar de ter sido analisado segundo vários diferentes enfoques, vindos de áreas diversas, a química envolvendo o tioferrato de potássio pode, ainda, ser considerada como pouco explorada.

Aspectos relacionados com o efeito de ação mecânica sob seu comportamento, tanto no que relaciona a sua decomposição pela ação da temperatura, como sob as reações topoquímicas apresentadas nesta introdução permanecem totalmente abertos.

Além disso, nada no que diz respeito à morfologia do composto e pouco sobre sua estrutura se encontra descrito na literatura. Isto abre perspectivas de exploração destes pontos, e, ainda, de uma melhor caracterização físico-química, comportamento térmico do KFeS_2 frente à diferentes atmosferas e um detalhamento das reações topoquímicas.

Materiais com baixa dimensionalidade bem como a reatividade de sólidos têm sido muito estudados no LQES- Laboratório de Química do Estado Sólido- [48-53]. Assim, os resultados deste trabalho fazem parte de um contexto mais amplo que visa a compreensão de sólidos inorgânicos com estruturas particulares.

II. OBJETIVOS

Considerando-se as colocações feitas no item anterior, o objetivo inicial deste trabalho é estabelecer melhores parâmetros de síntese do KFeS_2 . Partindo-se deste ponto, trabalhar-se-á na direção de sua decomposição térmica, tanto em atmosfera inerte como em atmosfera de oxigênio. Nestes estudos levar-se-á também em conta a influência da tensão mecânica (trituração) nesta decomposição.

São ainda objetivos desta tese a obtenção de derivados do KFeS_2 por reações topoquímicas, via reação de troca-iônica, visando a obtenção de compostos do tipo $\text{K}_x\text{A}_y[\text{FeS}_2]$, estudando-se sua decomposição térmica.

O acompanhamento de todos os processos foi feito através das técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura, procurando explorar não só o potencial individual de cada técnica, mas também a concepção vigente em nosso Laboratório da complementaridade das diferentes técnicas para estudo de tais sistemas.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - SÍNTESE DE $KFeS_2$

O $KFeS_2$ foi sintetizado de acordo com o método de Deutsch e Jonassen [54], com modificações. Foram finamente triturados em almofariz de vidro e secos a vácuo por aproximadamente 2 horas [55] 0,036 moles de ferro metálico em pó (Sigma, P.A.), 0,044 moles de enxofre (Riedl, P.A.), 0,072 moles de K_2CO_3 (Riedl, P.A.) e 0,019 moles de Na_2CO_3 (Merck, P.A.). A mistura foi colocada em um cadinho de porcelana com tampa e aquecida, por 1,5-2 horas, a $900^\circ C$. Trata-se, portanto, de uma reação sólido-sólido.

Dois tipos de aquecimento foram utilizados: i) o cadinho contendo a mistura reacional foi colocado na mufla a, aproximadamente, $200^\circ C$. Aqueceu-se o sistema a $900^\circ C$ e, após 1,5 ou 2 horas, desligou-se a fonte de calor e o produto foi resfriado no interior da mufla fechada até atingir a temperatura ambiente. Seguiu-se a rampa de aquecimento/resfriamento ilustrada na Figura 10; ii) a mistura foi colocada para reagir com a mufla já a $900^\circ C$ e, ao término do período de tempo determinado, o cadinho foi retirado e resfriado à temperatura ambiente. Aqui o sistema foi sujeito a condições bruscas de aquecimento e resfriamento.

Ao atingir a temperatura ambiente, o cadinho foi colocado em bquer contendo água destilada para que fossem eliminadas as impurezas insolúveis formadas. Esta operação foi realizada tantas vezes quantas necessárias, a fim de que a coloração verde que a solução adquire desaparecesse, e a solução se tornasse incolor. O produto foi, então, isolado por filtração, lavado com água destilada, álcool e éter e seco à vácuo (10^{-3} mmHg).

A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados nas sínteses do $KFeS_2$.

Foram obtidos cristais na forma de agulhas, de coloração escura, tendendo para o púrpura, com brilho metálico. Os cristais maiores chegaram a atingir 3,0cm de comprimento.

Tabela 2: Parâmetros utilizados na síntese de KFeS_2 .

síntese	tempo(h)	aquec./resf.
I	1,5	rampa
II	2,0	rampa
III	2,0	brusco
IV	1,5	rampa
V	1,5	brusco

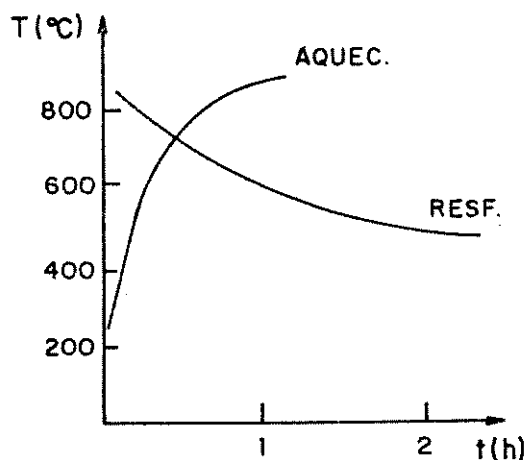


Figura 10. Rampa de Aquecimento/Resfriamento utilizada na síntese de KFeS_2 .

III.2. COMPORTAMENTO TÉRMICO

O comportamento térmico do KFeS_2 foi estudado aquecendo-se a temperaturas entre 100 e 1000°C, com incrementos de 100°C, o composto triturado (granulometria 100mesh) e não triturado. Aproximadamente 0,15g da substância foi colocada em cadinho de porcelana e aquecida em mufla, com a temperatura previamente estabilizada, por períodos de 2 horas. A amostra triturada foi aquecida também a 320 e 350°C, enquanto a não triturada foi tratada a 550°C. Após este período, as amostras foram retiradas da mufla e resfriadas ao ar.

Os produtos obtidos nestes experimentos serão designados pelo nome genérico de $\text{KFeS}_2\text{t/T}$ e $\text{KFeS}_2\text{nt/T}$, respectivamente para o

tioferrato de potássio triturado e não triturado. T é o valor da temperatura em °C utilizada nestes ensaios.

III.3. ISOLAMENTO DAS FASES FORMADAS PELA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO $KFeS_2$

As amostras $KFeS_2$ t/320, $KFeS_2$ t/400 e $KFeS_2$ t/700 (0.15g) foram colocadas em água deionizada para que houvesse a separação dos componentes solúveis e insolúveis da cada uma dessas fases. As experiências foram realizadas por períodos de duas horas, com agitação magnética.

O isolamento se deu pela filtração da solução, recolhendo-se as duas porções. A fração solúvel foi obtida pela evaporação da água a baixa pressão, enquanto a parte insolúvel foi lavada com etanol e éter, retirando-se o excesso destes solventes também na linha de vácuo.

III.4. COMPORTAMENTO TÉRMICO DE $KFeS_2$ NA PRESENÇA DE GASES INERTES

O aquecimento do tioferrato de potássio em atmosfera de gases inertes foi feito utilizando-se nitrogênio e argônio. Para tanto, contou-se com o auxílio da aparelhagem ilustrada na Figura 11.

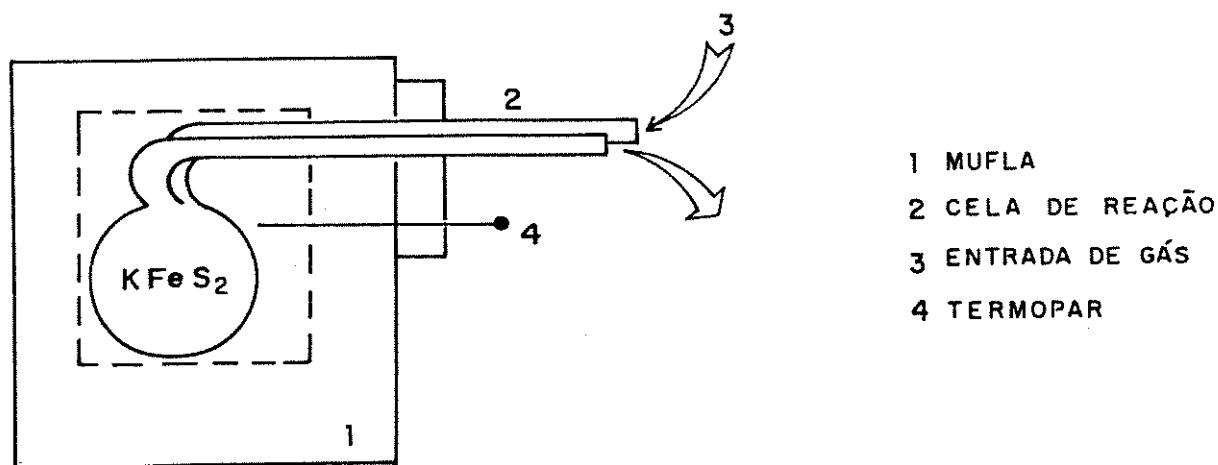


Figura 11. Equipamento para aquecimento em atmosfera de N_2 e argônio.

O fluxo de gás foi mantido a 50ml/min e o tempo de aquecimento, duas horas, a temperaturas de 400, 500 e 600°C. Durante o resfriamento destas amostras o fluxo de gás foi mantido até que o sistema atingisse a temperatura ambiente.

III.5.REAÇÕES TOPOQUÍMICAS EM $KFeS_2$

III.5.1.REAÇÕES COM ÍONS Ba^{2+}

As reações topoquímicas foram realizadas pela adição de solução 0,25M de nitrato de bário (28,1ml) a 6,29 mmoles de $KFeS_2$. A solução foi adicionada em quantidade suficiente para prover sempre um excesso de 10% em relação ao que seria necessário para proporcionar uma troca total dos íons K^+ por Ba^{2+} .

Todas as experiências foram realizadas com agitação magnética à temperatura ambiente, utilizando-se vidraria do tipo Schlenk [55] para poder controlar a atmosfera de reação com gás nitrogênio.

Inicialmente, utilizou-se como precursor o $KFeS_2$, não triturado, e, uma vez estabelecidas as condições ideais de troca, fez-se um estudo do efeito de trituração (100mesh) no comportamento da reação.

Foram preparados também compostos efetuando-se trocas parciais de potássio por bário, pela adição de Ba^{2+} em quantidade suficiente para deslocar apenas uma parcela dos contra-íons no precursor.

A troca total de K^+ por Ba^{2+} se processa em 8 horas de reação, para o $KFeS_{2nt}$, e, em 4 horas, para o $KFeS_{2t}$. As trocas parciais foram realizadas com 8 horas de reação.

III.5.2.REAÇÕES COM ÍONS Ag^+

As tentativas de preparação de $AgFeS_2$ deram se nos mesmos moldes já descritos no item III.5.1, isto é, solução 0,25M de $AgNO_3$ (27.7ml) para 6,29 mmoles de $KFeS_2$, isto é, excesso de 10% de íons prata. O efeito de trituração e as trocas parciais também foram estudados para esta reação.

O processo se completa em 1,5 horas para o tioferrato não triturado, e 15min para o triturado. As trocas parciais foram

realizadas com 1,5 horas de reação.

III.6.COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS PRODUTOS DE REAÇÕES TOPOQUÍMICAS

Foi utilizado exatamente o mesmo procedimento já descrito no item III.2, com aquecimentos de $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$ e AgFeS_2 em cadinho de porcelana a temperaturas entre 100 e 1000°C. Os estudos foram realizados somente com amostras não trituradas.

III.7.ANÁLISE QUÍMICA

III.7.1.KFeS₂

A quantificação do teor de ferro no KFeS_2 foi realizada por titulação com solução padrão de dicromato de potássio [56]. A amostra foi digerida com HCl concentrado a quente, para garantir a completa solubilização do ferro.

Utilizou-se também a técnica de fluorescência de raios-X (FRX) com o método de parâmetros fundamentais na quantificação de K, Fe e S. Para tanto, contou-se com um aparelho da marca Tracor mod. Spectrace 5000.

III.7.2.TROCA COM Ba²⁺

O teor de bário foi determinado também por FRX, método dos parâmetros fundamentais.

III.7.3.TROCA COM Ag⁺

A quantificação do produto desta reação foi feita por titulação de Ag^+ com KSCN, método de Volhard [56]. A amostra foi pré-tratada com digestão em HNO_3 concentrado a quente.

III.8.MEDIDAS FÍSICAS

Foram utilizadas as seguintes técnicas:

a) Difratometria de Raios-X: difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418Å), com filtro de níquel. Varredura de 2°/min com 30kV de voltagem e corrente de 20mA.

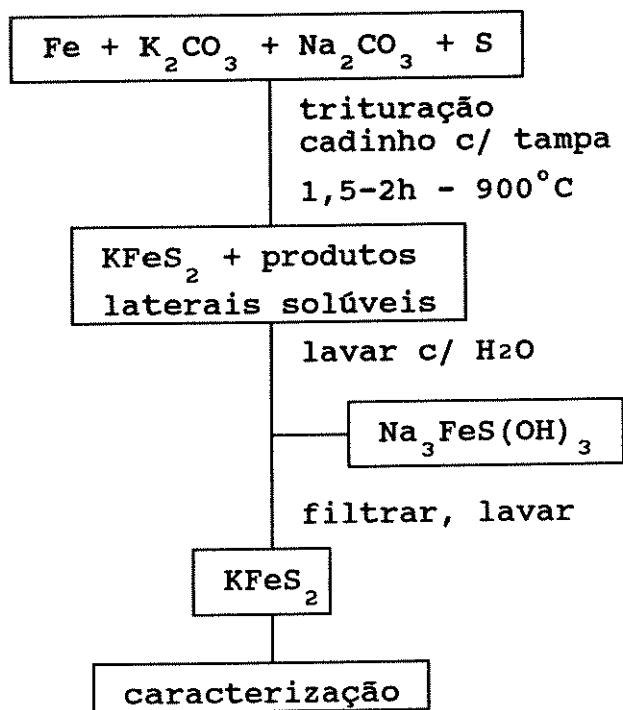
b) Espectroscopia Mössbauer: os espectros Mössbauer foram feitos em um espectrômetro convencional, de aceleração constante e geometria de transmissão contendo uma fonte de ^{57}Co , em matriz de ródio. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente e baixas temperaturas. Os parâmetros hiperfinos foram determinados através de "fitting" computacional. Todos os valores de deslocamento isomérico são relativos ao ferro metálico à temperatura ambiente. Estas medidas foram realizadas no Depto. de Física da Universidade Federal do Ceará.

c) Espectroscopia no Infra-Vermelho: espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1600 FT-IR Series 40, com 16 acumulações por espectro, usando-se a técnica de dispersão em nujol e janelas de haletos alcalinos.

d) Análise Termogravimétrica: sistema TGA/DSC, DuPont, modelo 9900, sob fluxo de N_2 , argônio e O_2 . Fluxo de 50ml/min e taxa de aquecimento de 5°/min.

e) Microscopia Eletrônica de Varredura: microscópio Jeol, modelo JSM T-300. A preparação das amostras consistiu em dispersar o material sobre uma fita auto-adesiva, dupla-face, recobrindo-se a amostra com uma camada de ouro, depositado pelo método de deposição a vácuo.

Apresentamos em seguida um diagrama de blocos resumizando a síntese e a caracterização do KFeS_2 .

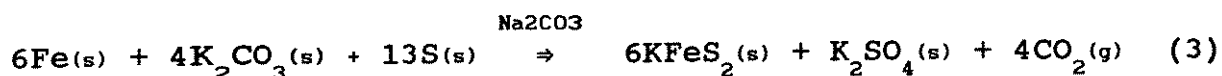


IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados separadamente para cada composto estudado, isto é, trataremos primeiro dos estudos relacionados com o precursor, KFeS_2 , e, posteriormente, dos produtos derivados deste composto, preparados pelas reações topoquímicas.

IV.1. SÍNTESE DE KFeS_2

A reação de formação do KFeS_2 pode ser representada pela seguinte equação geral [54]:



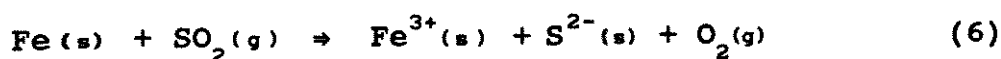
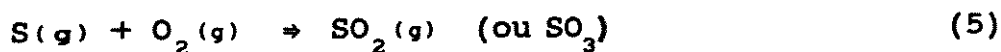
O procedimento adotado tem a vantagem de ter os produtos secundários solúveis em água, podendo ser facilmente separados do KFeS_2 . Outras possíveis rotas de síntese para o tioferrato de potássio foram tratadas na introdução deste trabalho.

A utilização de um sistema "quase" fechado é de extrema importância pois, permite um adequado controle da atmosfera onde ocorre a reação. Ao ser atingida determinada temperatura, forma-se um produto capaz de "soldar" o cadinho na tampa, de modo a tornar-se quase impossível a entrada de mais oxigênio no sistema. Por DRX este produto apresentou-se como um sólido amorfo.

Possivelmente, com o aumento da temperatura, parte do enxofre (em excesso de 78%) sublima e reage com O_2 , levando à formação de uma atmosfera capaz de oxidar o ferro metálico a Fe^{3+} , como no caso do método de Scheel [30], sem que haja formação subsequente de óxido de ferro.

Note-se que um mecanismo através do qual seja possível reduzir o enxofre a S^{2-} deve ocorrer concomitantemente com a oxidação do ferro, permitindo, assim, a formação das cadeias. Isto seria impossível se o sistema contivesse oxigênio em excesso.

Pode-se sugerir para este processo de óxido-redução uma seqüência como a seguinte:



Estas reações permitem a formação da estrutura de cadeias, uma vez que o meio reacional está "isolado" da atmosfera que circunda o cadinho.

Ao final do processo deve no interior do cadinho apenas o oxigênio suficiente para reagir com o excesso de enxofre. Assim, a atmosfera no interior do sistema deve ser predominantemente de SO_2 , impedindo ou dificultando a oxidação posterior do produto.

As reações descritas acima devem ser facilitadas no momento em que ocorre a fusão dos carbonatos presentes. Estes podem atuar como uma espécie de solvente, no qual a difusão dos íons deve ser mais eficiente, favorecendo o ordenamento da estrutura.

Numa reação sólido-sólido, como é o caso, a extensão da formação dos produtos sofre grande influência da área superficial dos reagentes e de sua estrutura de defeitos, sendo que a formação dos produtos tende a reduzir a taxa de reação.

O rendimento da reação é, ainda, afetado pela área interfacial de contato entre os grãos e pela facilidade de difusão através de uma camada de produto já formada. Neste sentido, a trituração fina dos reagentes garante uma maior superfície de contato entre eles [57].

Mencione-se, ainda, que a velocidade de difusão por uma camada de produto já formada depende da temperatura, estrutura de defeitos do produto, contato entre os grãos e da presença de impurezas. O ponto de fusão do carbonato de sódio é 851°C , um pouco inferior ao do K_2CO_3 (891°C), que pode ter sua difusão facilitada ao se fundir. Talvez esta seja uma das razões que justifiquem o uso do Na_2CO_3 entre os reagentes de partida, uma vez que o $NaFeS_2$ é sintetizado a partir de Na_2S , Fe e S [58].

Com o consumo dos íons K^+ deve haver decomposição dos íons carbonato a CO_2 .

Ao término da reação, o cadinho é colocado em uma cuba contendo água destilada. O produto que solda a tampa leva algum tempo para ser atacado, possibilitando, após a abertura deste, o contato do material sólido com a água. Quando deste contato, a solução torna-se imediatamente de coloração verde escura, devido à formação do complexo $\text{Na}_3\text{FeS}(\text{OH})_3$ [54] que garante que todo o ferro não oxidado a Fe^{3+} passe para a solução.

A adição de mais água e a manutenção da solução em repouso por alguns dias asseguram a decomposição do complexo, com a formação de enxofre coloidal na superfície da solução. Isto pode ser confirmado comparando-se os DRX do enxofre utilizado como reagente e o DRX do sólido formado em decorrência da decomposição do $\text{Na}_3\text{FeS}(\text{OH})_3$, apresentado na Figura 12.

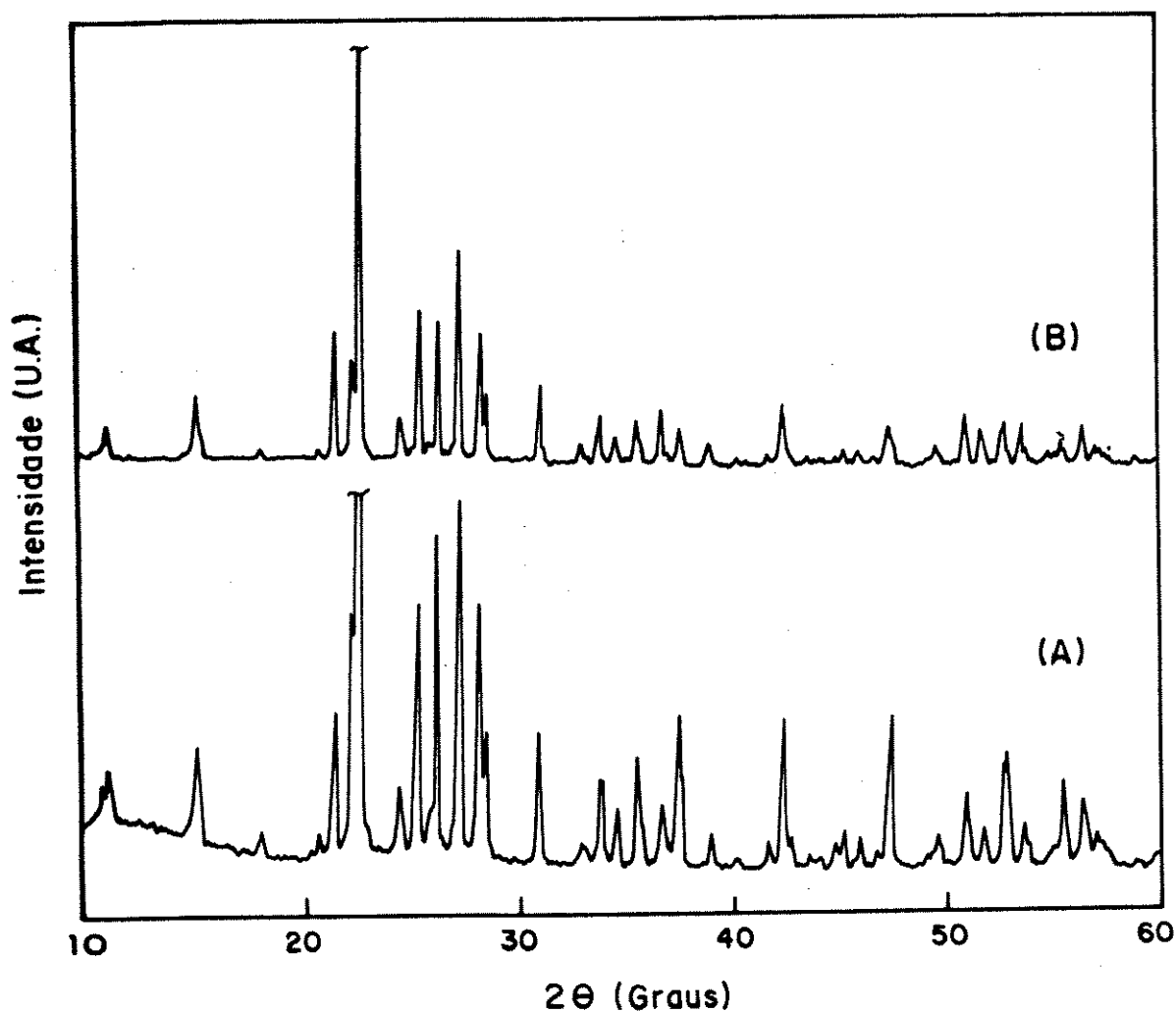


Figura 12. DRX de (A) enxofre e (B) sólido formado na decomposição de $\text{Na}_3\text{FeS}(\text{OH})_3$.

Nesta etapa, a presença do sódio tem papel fundamental possibilitar a formação do complexo solúvel, permitindo a separação do produto desejado dos reagentes em excesso e dos produtos secundários da reação.

Após a filtração, a lavagem com etanol e éter garante a remoção dos resíduos persistentes de enxofre e, como já fora mencionado, são obtidos cristais na forma de agulhas com brilho metálico.

IV.2.CARACTERIZAÇÃO

IV.2.1.DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria de raios-X foi a técnica que, inicialmente, permitiu a identificação da fase isolada com a estrutura do tioferrato de potássio.

Por se tratar de uma técnica de longa distância, não permitiu a diferenciação entre as amostras preparadas com diferentes taxas de aquecimento/resfriamento, mas foi a principal sonda no acompanhamento das reações topoquímicas, tendo papel importantíssimo nos estudos de decomposição térmica dos compostos que foram objeto de estudo durante este trabalho.

A Figura 13 mostra os resultados de DRX obtidos para as sínteses de I a V do KFeS_2 . A reflexão mais intensa corresponde aos planos com índices de Miller (110) e (020). A Figura 14 apresenta o composto obtido pela síntese IV e a mistura dos reagentes de partida, mostrando que nenhuma reflexão se mantém na substância isolada após a síntese. Isto é um indicativo de que os reagentes que, porventura, não foram consumidos durante a reação, foram completamente removidos nas etapas subseqüentes de isolamento do KFeS_2 .

Como pode ser verificado na Figura 13, a síntese I não foi satisfatória, uma vez que o produto apresentou baixa cristalinidade e rendimento muito baixo quando comparado às outras sínteses. Este fato é atribuído ao uso de reagentes antigos e de qualidade inferior. Nas sínteses bem sucedidas foram utilizados reagentes novos.

Este fator é crítico para o caso do ferro, que, sofrendo oxidação pelo ar, ainda que branda, tem todas as suas propriedades de superfície modificadas, perdendo a atividade.

Para as sínteses de II a V as reflexões observadas assemelham-se muito aos valores listados nas tabelas internacionais de cristalografia [59]. Entretanto, as amostras II e III apresentaram um halo na região compreendida entre 5 e 15° (2θ), indicando a formação de certa quantidade de produto amorfo. Visto que nestas duas sínteses a temperatura de 900°C foi mantida por 2 horas, pode-se inferir que um aquecimento mais prolongado no momento da reação tende a iniciar

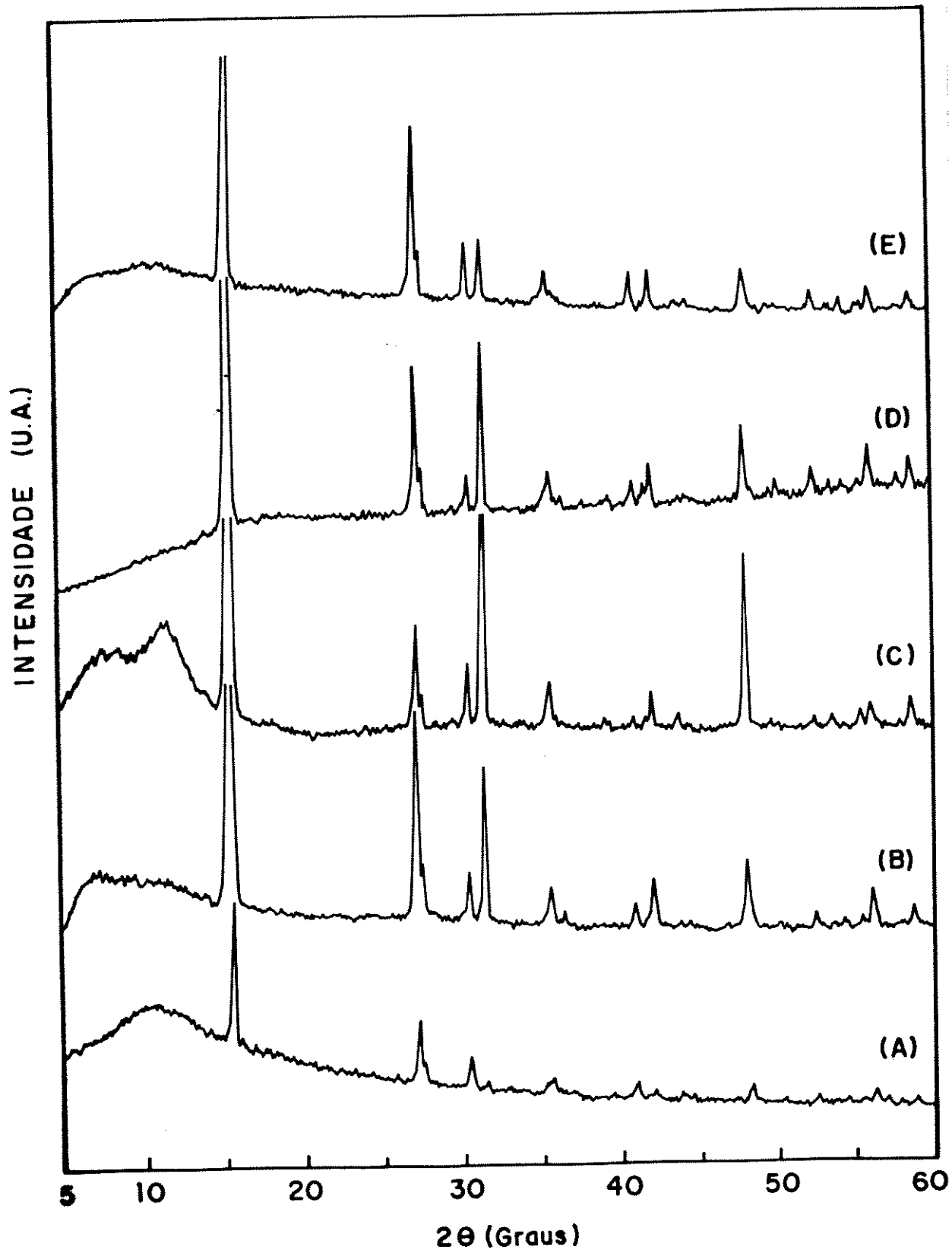


Figura 13. DRX de KFeS_2 : (A) síntese I; (B) síntese II; (C) síntese III; (D) síntese IV; (E) síntese V.

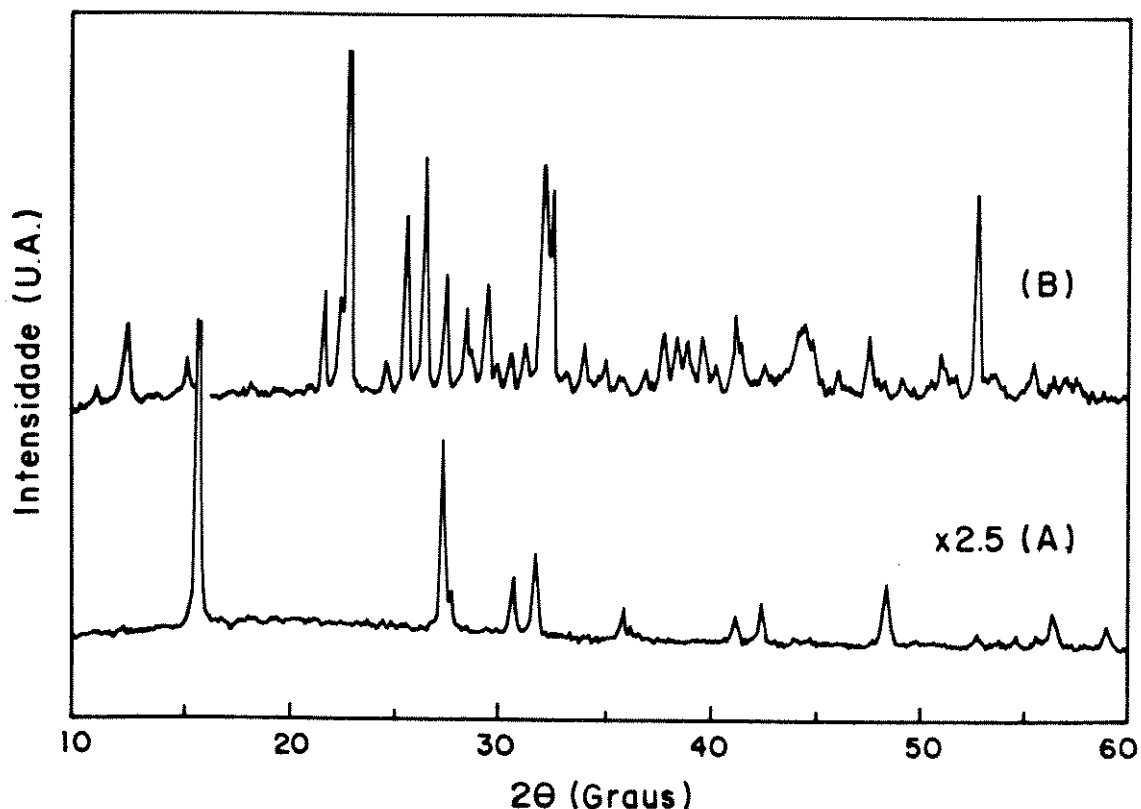


Figura 14. DRX de KFeS₂: (A) produtos; (B) reagentes.

destruição da estrutura formada.

As amostras IV e V que se formaram em menos tempo e levaram a um maior rendimento foram consideradas as melhores para o desenvolvimento dos estudos.

A Tabela 3 apresenta os valores de d , I/I_0 e hkl para o KFeS₂, obtido através das sínteses IV e V, comparados com valores listados na literatura [59], considerando a estrutura monoclinica.

Aqui deve ser ressaltado que nenhum dos picos que diferenciam essas amostras tem intensidade relativa maior que 3%, e, em algumas sínteses, deixaram de ocorrer, de modo que não devem ser levados em conta na tentativa de se diferenciar as duas preparações. Pode-se, por assim afirmar que estas duas sínteses são indistinguíveis por DRX.

Dois fatos sobre a técnica DRX devem ainda ser considerados. Um deles é que as intensidades relativas das reflexões sofrem efeito de orientação ao se preparar a amostra para se fazer a medida, de modo que se observam variações nas intensidades relativas das reflexões, isto é, ocorre efeito de textura; outro fato é que o efeito de trituração da amostra causa um abaixamento na cristalinidade do KFeS₂,

Tabela 3. Valores de d, I/I₀ e hkl de KFeS₂.

Síntese IV		Síntese V		KFeS ₂ [59]		
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl
5,68	100	5,68	100	5,70	100	110,020
3,28	33	3,28	28	3,27	70	130,200
3,24	6	3,24	7			
2,93	10	2,93	9	2,92	36	22 $\bar{1}$
2,84	14	2,84	10			
2,52	6	2,50	6	2,50	20	002,20 $\bar{2}$
				2,29	8	022,12 $\bar{2}$
2,20	5	2,20	5	2,20	20	300
2,14	7	2,14	6	2,13	12	310
2,06	1	2,06	1			
2,03	1	2,03	1	2,04	12	051
1,89	11	1,89	7	1,87	20	
1,81	2	1,83	1	1,83	8	
1,74	2	1,74	5	1,74	12	
1,71	1			1,70	4	
1,68	1	1,68	2			
1,65	3					
1,64	6	1,64	4	1,63	12	
1,57	4	1,57	3	1,58	8	

evidenciado principalmente por uma diminuição da intensidade da reflexão (110),(020), sem, entretanto, alterar o perfil do difratograma, pois todas as reflexões são mantidas.

Pela análise dos resultados obtidos por DRX avaliou-se as sínteses IV e V como sendo as mais satisfatórias.

IV.2.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Por se tratar de uma técnica de curta distância e uma sonda específica para estudar o ambiente no qual se localizam os átomos de ferro, a espectroscopia Mössbauer foi de grande valia na caracterização do KFeS_2 .

Na verdade, esta técnica teve importância fundamental, pois permitiu que se detectassem diferenças entre as amostras preparadas pelas sínteses IV e V, principalmente nos espectros tirados à baixa temperatura (14K).

A Figura 15 apresenta os espectros Mössbauer dessas amostras na temperatura ambiente (300K) e a 14K. Nesses espectros os dados experimentais estão representados pelos pontos, enquanto que a linha contínua é o resultado do "fitting" computacional que ajustou o espectro da amostra IV.

O primeiro fato a ser observado é a não detecção da presença de Fe^{2+} em nenhum dos casos. Comparando-se, por exemplo, os parâmetros de deslocamento isomérico (DI) e desdobramento quadrupolar (DQ) de ferrodoxinas [38] com os valores obtidos experimentalmente para o KFeS_2 (Tabela 4), isto fica claro, dado que tais parâmetros estão muito próximos daqueles característicos da forma oxidada da ferrodoxina, onde ocorre a presença de ferro (III). Deve ser lembrado que os sítios ativos das ferrodoxinas contêm átomos de ferro em ambiente muito semelhante para este metal no tioferrato de potássio.

A Tabela 4 apresenta também dados desta técnica, previamente reportados na literatura para o KFeS_2 [42,46].

A saturação do campo magnético interno, H_{ef} , na posição nuclear, apresenta o valor de 215kG que mostrou grande concordância com a literatura e é consideravelmente menor do que os valores de saturação para campos magnéticos observados normalmente em compostos que contêm Fe^{3+} . Os valores deste parâmetro são apreciavelmente maiores em cristais iônicos do que covalentes. Tem sido enfatizado que a magnitude do campo interno em complexos de ferro (III), em spin alto, com configuração $3d^5-^6S_{5/2}$, é uma boa indicação do grau de covalência no sentido de que quanto maior for o caráter covalente das ligações, menores serão os campos hiperfinos [20].

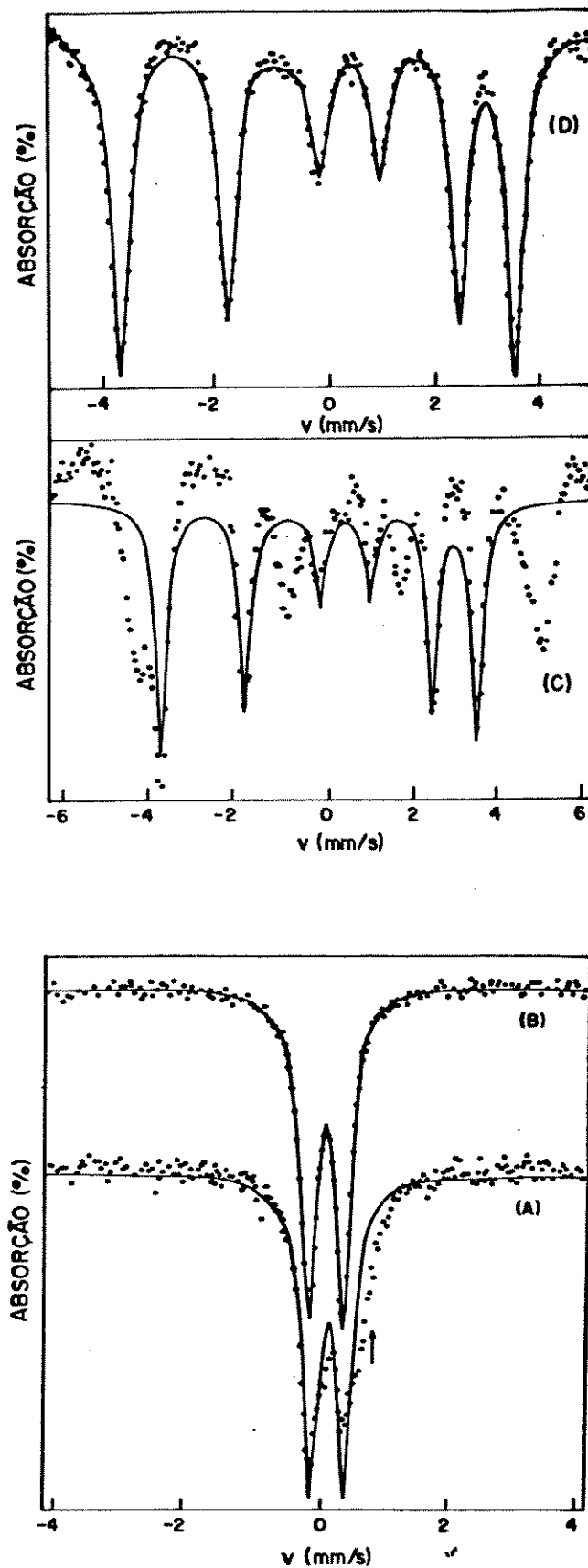


Figura 15. Espectroscopia Mössbauer de KFeS_2 : (A) KFeS_2 V, 300K; (B) KFeS_2 IV, 300K; (C) KFeS_2 V, 14K; (D) KFeS_2 IV, 14K.

Tabela 4: Comparação dos parâmetros de espectroscopia Mössbauer de ferrodoxinas com os valores obtidos para KFeS_2 IV e valores listados na literatura.

	T(K)	DI (mm/s) [#]	DQ (mm/s) [#]	H _{ef} (kG) [@]
Ferrodox. (Fe ³⁺)	195	0.20	0.60	
Ferrodox. (Fe ²⁺)	195	0.56	2.75	
KFeS_2 *	300	0.10	0.52	215
	14	0.27	0.46	215
KFeS_2 [42]	300	0.19	0.53	215
	[46]	4.2	0.37	215

= (± 0.02 mm/s); @ = (± 5 kG)

DI: deslocamento isomérico; DQ: desdobramento quadrupolar

H_{ef}: campo magnético interno

*: esta tese

Cálculos do caráter iônico do Fe^{3+} neste composto [20] indicaram um valor de 53,3% apenas, justificando assim o baixo valor de H_{ef} para o KFeS_2 . Compostos com maior caráter iônico como o $\alpha\text{-NaFeO}_2$ e o CuFeO_2 apresentam valores de 455kG e 520kG (± 5 kG) para este parâmetro, respectivamente.

Quanto ao valor de deslocamento isomérico (DI) à temperatura ambiente, vemos que o nosso resultado experimental é 0,09mm/s menor que o valor publicado anteriormente na literatura. Entretanto, o aumento do valor deste parâmetro com a diminuição da temperatura foi confirmado, sendo inclusive da mesma ordem.

Dois efeitos podem contribuir para este fenômeno. Em primeiro lugar, se considerarmos o deslocamento isomérico como sendo independente da temperatura, $\delta\text{DI}/\delta\text{T}$ deve ser proporcional ao calor específico, isto é, os desvios que ocorrem abaixo da temperatura em que se observa o desdobramento da estrutura magnética hiperfina podem ser explicados pela existência de uma componente dependente da temperatura, para DI, aproximadamente proporcional ao campo magnético [38].

Um outro efeito que pode contribuir para esta observação é o chamado "red-schift", que decorre do fato de que átomos vibrando num

sólido fazem muitas vibrações durante o tempo em que permanecem no estado excitado. Sua velocidade média é zero, não obstante, a sua velocidade média quadrática \bar{v}^2 ser positiva e causar um deslocamento de segunda ordem da linha de ressonância, por efeito Doppler. Assim:

$$\delta_R = (\bar{v}^2/2c^2)E\gamma \quad (8)$$

onde c = velocidade da luz e $E\gamma$ = energia dos raios- γ

A velocidade média quadrática é dependente da temperatura, pressão e defeitos do retículo, entre outras coisas [60].

A extensão do deslocamento para compostos de ferro varia de 0,02 a 0,1mm/s, por 100K, segundo estimativas teóricas. Deste modo, a extensão do "red-shift" é apenas um efeito de perturbação que ocorre conjuntamente com DI, logo não é suficiente para explicar "per se" o aumento de DI com a diminuição da temperatura, apesar de contribuir de forma significativa [61].

Os valores de DQ à temperatura ambiente concordam com a literatura dentro do erro experimental. À 14K, onde segundo Raj e Puri [41], não se esperaria variação, foi obtido um valor menor para este parâmetro. Esta variação não é consideravelmente maior que o erro experimental e, como foi um valor reproduzível, será considerado característico do $KFeS_2$ preparado nas condições já descritas.

Da observação que DQ é quase independente da temperatura pode-se inferir que a separação dos níveis de energia é maior ou, aproximadamente, da ordem de kT , de modo que a densidade de população eletrônica não varia com a temperatura [62].

O espectro da amostra IV em $T=300K$ é característico de Fe^{3+} em alto spin, com todos os átomos de ferro em sítios equivalentes, e apresenta-se como um dubleto simétrico com $DI=0,10mm/s$. Este dubleto é decorrente de haver um desvio da simetria esférica em torno dos átomos de ferro, uma vez que estes não se encontram exatamente no centro dos tetraedros formados pelos átomos de enxofre, como já fora citado anteriormente. Isto causa um gradiente de campo elétrico que provoca um desdobramento dos níveis de energia, permitindo duas transições e, conseqüentemente, o dubleto.

À baixa temperatura observa-se o aparecimento de estrutura magnética hiperfina, com ocorrência de seis linhas no espectro. Há

certa controvérsia na literatura quanto à origem deste fenômeno.

Na grande maioria dos casos, a estrutura magnética hiperfina (e.m.h.) no espectro Mössbauer está relacionada com algum tipo de transição magnética com ordenamento dos spins da substância. Entretanto, medidas de susceptibilidade magnética realizadas em tioferratos de metais alcalinos ($MFeS_2$: $M=K,Rb,Cs$) mostraram que esta propriedade depende da temperatura entre 100 e 300K, não revelando nenhuma descontinuidade, como se percebe na Figura 16 [63]. Isto exclui a possibilidade de transição magnética tanto no $KFeS_2$ [39] como no $RbFeS_2$ [41] que apresentam o sexteto a partir de 245 e 185K respectivamente.

Uma hipótese para isso é que a e.m.h. seja resultado de efeitos de relaxação. A relaxação (spin-retículo) de íons paramagnéticos causa flutuações em campos magnéticos e elétricos e, se esta flutuação é rápida quando comparada com a frequência de precessão do núcleo, isto é, tempos de relaxação curtos, o núcleo "verá" uma média destas variações, de modo que a flutuação média no campo será zero, dando origem a uma linha de DQ simétrica [41].

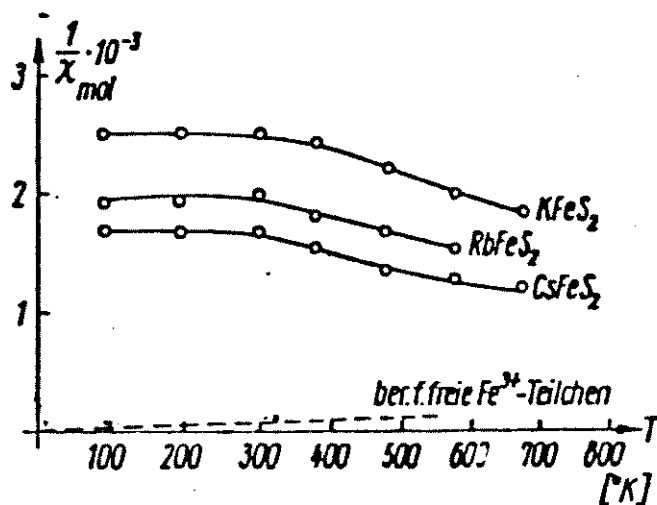


Figura 16. Susceptibilidade magnética de $MFeS_2$ ($M=K,Rb,Cs$) em função da temperatura (adaptado da ref.63).

Possivelmente não é isso que ocorre no caso do $KFeS_2$ à baixa temperatura, onde a taxa de relaxação é lenta e o núcleo sente as flutuações do campo, havendo, assim, desdobramento dos níveis e

aparecimento de estrutura magnética hiperfina [41].

Se essas flutuações no campo magnético são devidas à relaxação spin-retículo, os tempos de relaxação decrescem com o aumento da temperatura [62]. Isto significa que quanto maior a temperatura, menor o tempo de relaxação τ_r e as flutuações não são sentidas, contudo, se a temperatura diminui, τ_r aumenta e esta variação passa a ser importante, removendo a degenerescência dos níveis.

Coffman e Sweeney [19] estudaram a variação da largura de linha do espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para o KFeS_2 e verificaram um aumento gradual da mesma com a diminuição da temperatura, até o sinal desaparecer (-20°C). É o comportamento típico deste tipo de espectro quando se atinge um ponto de transição.

Os mesmos autores estudaram também a susceptibilidade do KFeS_2 , na faixa de -37° a -13°C , com sensibilidade inferior a 0,5% da susceptibilidade total, e também não detectaram descontinuidade para esta grandeza. Analisando também o composto por espectroscopia Mössbauer, consideraram os resultados desta técnica e os de RPE conflitantes com os resultados provenientes da técnica de susceptibilidade magnética.

Uma hipótese admitida para este comportamento foi a ausência de ordem à longa distância em baixas temperaturas. A RPE e a espectroscopia Mössbauer são técnicas que respondem ao ambiente local em que se encontram os átomos de ferro, enquanto que a susceptibilidade é uma propriedade de "bulk". Dessa forma, pode ocorrer que, utilizando-se o efeito Mössbauer, haja o aparecimento de campos magnéticos, locais ao longo das cadeias, contudo, um ordenamento total não é possível.

Isto é suportado pelo fato de que cadeias unidimensionais com interações do tipo "nearest-neighbor" e "next-nearest-neighbor" exibem pontos de desordem. Nestes, a ordem à curta distância muda rapidamente e a susceptibilidade magnética, nesta região, tem uma pequena dependência da temperatura [19].

Há ainda outra hipótese que, considerando a ordem à longa distância, atribui esta aparente dicotomia aos desvios do KFeS_2 , do que se considera um antiferromagneto linear ideal, de modo que ocorrem interações entre as cadeias proporcionando desvios nos cálculos de susceptibilidade magnética, efeito que é mais pronunciado quando se

abaixa a temperatura [19].

Para o caso da amostra V, observa-se uma assimetria no dubleto relativo ao DQ, já à temperatura ambiente, tanto na intensidade dos picos quanto na largura das linhas, além de um aumento da "asa" do pico, indicado pela seta na Figura 16.

A assimetria das linhas ocorre devido a orientação da amostra, sendo que, em outras medidas, o dubleto mostrou-se simétrico. A assimetria quanto à largura dos picos e na "asa" é característica de sistemas onde há um certo grau de desordem [38]. Foi demonstrado que uma liga metálica sujeita a recozimento apresenta pico de Mössbauer mais fino e mais fechado que a mesma liga sujeita a um "crushing".

Experiências de amorfização de KFeS_2 , por fusão e "quenching" super-rápido [38], não levam a modificações do padrão de DRX, nem a variação dos parâmetros DI e DQ e da estrutura do espectro Mössbauer, mas apenas a um alargamento dos picos de e.m.h., e a uma superposição do dubleto quadrupolar com sexteto por uma larga faixa de temperatura.

Dado isto não ter ocorrido para a amostra V, pode-se hipotetizar que, neste caso, o efeito de desordem no sistema devido ao resfriamento rápido durante a cristalização cause diferentes orientações dos spins à baixas temperaturas. Esta hipótese não pode ser confirmada porque o espectro desta amostra não teve suas linhas ajustadas por método computacional.

Medidas de espectroscopia Mössbauer em monocristais de KFeS_2 , orientados com direção fixa no gradiente de campo elétrico, mostraram que ocorrem variações das intensidades dos picos de acordo com o ângulo de incidência dos raios- γ , enquanto que, para amostras policristalinas, as absorções são simétricas. Estas experiências realizadas por Scorzelli et al [42] mostraram que no tioferrato de potássio o eixo de magnetização é o eixo c.

Os resultados apresentados até o momento mostram que, apesar das amostras IV e V terem a mesma estrutura cristalina, sendo praticamente indistinguíveis por DRX, têm estruturas magnéticas diferentes, como se observou pela espectroscopia Mössbauer. Tem-se, aqui, um interessante caso de complementaridade entre estas duas técnicas na caracterização de sólidos.

Estas experiências mostraram ainda que a taxa de aquecimento/resfriamento durante a síntese é um fator determinante na

estrutura magnética do KFeS_2 .

Com base no que foi discutido até o presente, a amostra preparada pela síntese IV foi escolhida como objeto de estudo, dado apresentar a estrutura mais ordenada, tanto do ponto de vista cristalográfico quanto da estrutura magnética, logo será a única a ser estudada nesta tese.

IV.2.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO (EIV)

A espectroscopia infravermelho, na região compreendida entre 4000 e 400cm^{-1} , apresenta limitações no que tange ao estudo do KFeS_2 . O espectro do mesmo é pobre nesta região, uma vez que a substância é composta por átomos cujas vibrações características ocorrem em região de maior energia.

Em geral, vibrações Fe-S, que devem ser as mais importantes, são observadas próximo e abaixo de 400cm^{-1} .

Outra limitação deve ser analisada: tratando-se de um composto escuro, torna-se difícil uma boa dispersão com razoável transmitância. Estes dois motivos devem ser os responsáveis pelo fato de não haver, até o presente, na literatura, nenhum dado de EIV sobre o KFeS_2 .

O espectro infravermelho do KFeS_2 apresenta-se com uma linha base de baixa transmitância - $<20\%$ em 4000cm^{-1} -, aumentando ligeiramente até 400cm^{-1} . Sendo assim, não são observadas propriamente bandas nesta região do espectro e, sim, um fundo contínuo, crescente a partir de 4000cm^{-1} . Tal comportamento também foi observado para amostras mais diluídas. Esta saturação é típica de compostos que apresentam propriedades semicondutoras, como é o caso do tioferrato de potássio.

Pode-se inferir pela análise do espectro que o composto não apresenta água estrutural em sua composição, o que seria evidenciado pela presença de bandas nas regiões de 3400 e 1600cm^{-1} , onde são esperados os modos de estiramento O-H e deformação OH_2 , respectivamente.

Entre 1200 e 900cm^{-1} não foram observadas, categoricamente, bandas associadas à presença de íons SO_4^{2-} , mesmo realizando-se expansões de escala e/ou aumento da concentração da substância na dispersão.

Pelos motivos apresentados acima será ilustrado somente o espectro IV do KFeS_2 , na região compreendida entre 600 e 300cm^{-1} , (Figura 17), onde se observa a presença de uma banda centrada em 365cm^{-1} , atribuída a um modo de vibração Fe-S, visto que a pirita (FeS_2) apresenta uma vibração em número de onda próxima de 349cm^{-1} [64]. Assumindo que estas duas bandas correspondem ao mesmo modo de vibração, a variação no valor do número de onda pode se dar porque, sendo a estrutura quase-unidimensional e as interações inter-cadeias fracas, as vibrações estão menos restritas que numa rede tridimensional como a da pirita e, por isso, a banda do KFeS_2 aparece em maior número de onda (menor energia).

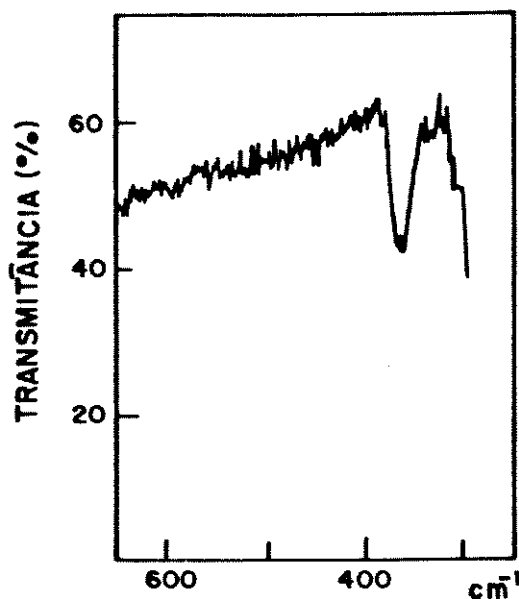


Figura 17. EIV de KFeS_2 entre 600 e 300cm^{-1} .

IV.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tornou-se uma técnica de caracterização importante neste trabalho ao ser constatada a brusca variação da morfologia do KFeS_2 com a trituração.

É uma técnica de grande valia na análise de superfícies, devido sua alta resolução e grande profundidade de foco. Por isso deve mostrar resultados bastante interessantes tanto na oxidação - processo que se dá inicialmente com ataque à superfície dos materiais - como no

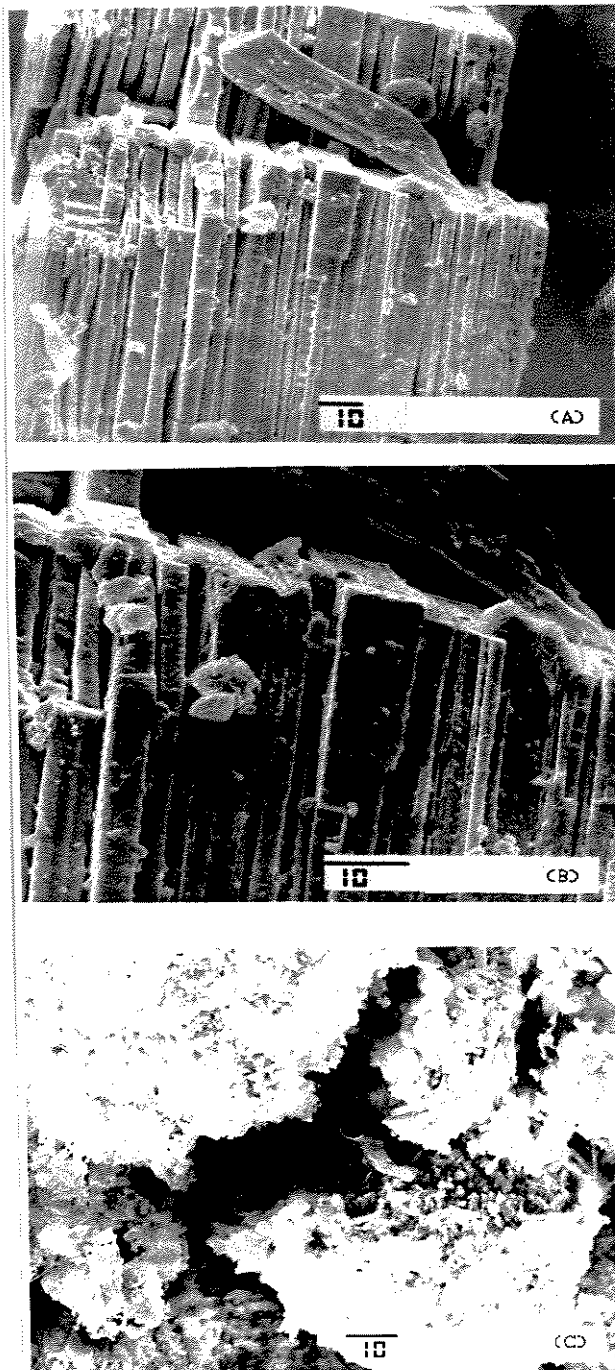


Figura 18. Fotomicrografias de MEV de KFeS_2 : (A) não triturado (750 x); (B) não triturado (1500x); (C) triturado (1000x).

acompanhamento das reações topoquímicas, dependentes grandemente da difusão dos íons pela superfície da amostra.

Pela observação das fotomicrografias, verifica-se que o KFeS_2

apresenta morfologia fibrosa, bastante ordenada, com fibras se estendendo na direção c do cristal (Figura 18). Estas fibras possuem espessuras que variam, em média, entre 7,6 e 2,1 μ m, chegando até a 1,7 μ m, para as mais estreitas. O comprimento chegou a atingir 3,0cm para os cristais maiores.

Vê-se claramente a presença de domínios bem definidos nestes cristais, indicando forte orientação em uma única direção, característica de compostos unidimensionais.

As fotomicrografias de KFeS₂ triturado com granulometria de 100 mesh mostram que a ação mecânica causa um colapso na morfologia e o empilhamento original é desfeito. Nestas condições o composto apresenta-se como um agregado de partículas, com o tamanho das mesmas variando entre 2,2 e 13,6 μ m, algumas vezes depositadas em pedaços maiores do cristal original.

IV.2.5. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Como já fora citado na parte experimental deste trabalho, a análise química do KFeS₂ foi feita por fluorescência de raios-X (FRX) para os três elementos (K, Fe e S), sendo que para o caso do ferro, utilizou-se também a titulação com dicromato na quantificação.

Os resultados desta análises estão mostrados na Tabela 5.

Verifica-se que a titulação, que é específica para um único elemento, no caso do ferro, apresentou um resultado bem mais próximo do valor teórico esperado.

Ocorre que, apesar da FRX ser uma técnica mais moderna, apresenta algumas limitações no caso de uma análise como esta. Na análise de pós deve-se tomar cuidado com os efeitos associados ao tamanho das partículas que resultam de absorção de raios-X incidentes e emitidos por partículas individuais. Se o coeficiente de absorção de massa da matriz é alto, quando comparado com a energia da radiação usada, mesmo partículas de poucos micrometros de diâmetro passam a ter significativo efeito na atenuação da radiação que incide em cada partícula [65].

Se a amostra consiste de partículas de vários tamanhos ou o diâmetro das partículas varia de amostra para amostra, os resultados se tornam de difícil interpretação [65]. Por isso, todas as amostras

foram trituradas com granulometria de 250mesh.

Ainda assim existem outras complicações. Uma delas é que o $KFeS_2$, após a trituração, apresenta forte tendência a se agregar, o que torna quase impossível manter a granulometria desejada. Além disso, as substâncias utilizadas na montagem das curvas de calibração - enxofre, Fe_2O_3 e K_2CO_3 - têm texturas muito diferentes entre si e em relação ao composto a ser analisado, de modo que diferentes efeitos de atenuação para os diferentes padrões e para o $KFeS_2$ podem ocorrer, causando erro na quantificação [65].

Tabela 5. Resultados das análises químicas de $KFeS_2$.

Elemento	%experimental	%teórica
K	27,6	24,58
S	41,0	40,31
Fe (1)	31,3	35,11
Fe (2)	34,6	35,11

(1) fluorescência de raios-X; (2) titulação com Cr_2O_7

Além disso, o enxofre é um átomo relativamente leve e, portanto, mais difícil de ser determinado com a precisão desejada [65].

Dentro do que foi discutido, podem-se considerar satisfatórios os resultados da análise química, com um erro aceitável pelas complicações inerentes ao método.

IV.3.COMPORTAMENTO TÉRMICO

Muito pouco se sabe a respeito do comportamento térmico do tioferrato de potássio, tanto na presença de oxigênio quanto na presença de gases inertes. Um estudo da oxidação deste composto, acompanhado por DRX em temperaturas entre 350 e 650°C sugere a formação do mineral yavapaiita ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$), à 400°C, entre outros produtos [66].

É sabido que o produto final da degradação térmica do KFeS_2 em presença de O_2 é uma mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e K_2SO_4 [67]. Entretanto, não existe reportado na literatura nenhum estudo sobre o efeito da trituração neste processo de decomposição do KFeS_2 em atmosfera contendo oxigênio, nem sobre as fases intermediárias que se formam durante este processo.

Os resultados apresentados a partir de agora enfocam exatamente o tema citado acima, isto é, o tratamento térmico de KFeS_2 triturado e não triturado ao ar, bem como o comportamento desta substância quando aquecida na presença de gases inertes como nitrogênio e argônio.

IV.3.1.COMPORTAMENTO TÉRMICO DE KFeS_2 TRITURADO NA PRESENÇA DE OXIGÊNIO

IV.3.1.1.DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A evolução do comportamento do KFeS_2 triturado com granulometria de 100 mesh, aquecido na presença de ar, acompanhada por DRX, está apresentada na Figura 19.

Observa-se que a estrutura original se mantém intacta até 200°C, dado que, até esta temperatura, não são observadas alterações no difratograma. A única modificação sensível até aqui é o abaixamento gradual das intensidades relativas das reflexões, principalmente daquela com índices de Miller (110), (020).

A primeira alteração ocorre em 300°C, quando se observa o surgimento de um novo pico, sendo que todas as demais reflexões são mantidas, indicando que a oxidação é ainda muito branda.

Em 320°C nota-se uma brusca modificação no difratograma e a

principal reflexão do composto original tem sua intensidade drasticamente reduzida, mostrando uma destruição quase total do KFeS_2 . Aparentemente uma parte do enxofre se oxida formando sulfato, pois vários picos puderam ser indexados com K_2SO_4 . Deve haver, ainda, a presença de outra fase, que apenas pela análise por DRX não pode ser identificada.

A amostra mudou de cor, passando a marrom escuro.

O composto aquecido a 350°C tornou-se de coloração mais clara que a amostra anterior e, a partir daí, as reflexões do KFeS_2 não mais ocorreram, sugerindo que houve destruição total do composto de partida.

Uma nova fase se formou, fato evidenciado pelo surgimento de três novos picos, todos indexados como pertencentes ao sulfato misto de ferro e potássio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ [68]. Nesta etapa há a coexistência de K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ e, pelo menos mais uma substância não identificada, uma vez que os mesmos picos não determinados no material aquecido a 320°C tornaram a aparecer.

O aquecimento a 400°C causou nova mudança na coloração da amostra, que passou a vermelho-terra. Registrou-se um aumento nas intensidades relativas das reflexões características do sulfato misto $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ que deve ser a fase majoritária nesta etapa.

A fase não identificada deixou de existir, com concomitante aparecimento de novas reflexões que puderam ser indexadas como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O óxido de ferro é, provavelmente, produto de decomposição desta fase.

Não existem evidências fortes da formação de $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, que, segundo Furtado et al [66], deveria se formar a 400°C uma vez que as reflexões mais intensas esperadas para esta substância não se fizeram presentes.

Entre 450 e 600°C as únicas modificações verificadas são o aumento das intensidades das reflexões associadas ao $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e ao K_2SO_4 , sendo que todos os novos picos puderam ser indexados com estes dois compostos. Houve diminuição nas intensidades relativas ao $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Estes dois efeitos contrapostos são um indicativo de que este sulfato misto se decompõe com o aumento da temperatura formando óxido de ferro e sulfato de potássio.

A 600°C a amostra torna-se de coloração violeta.

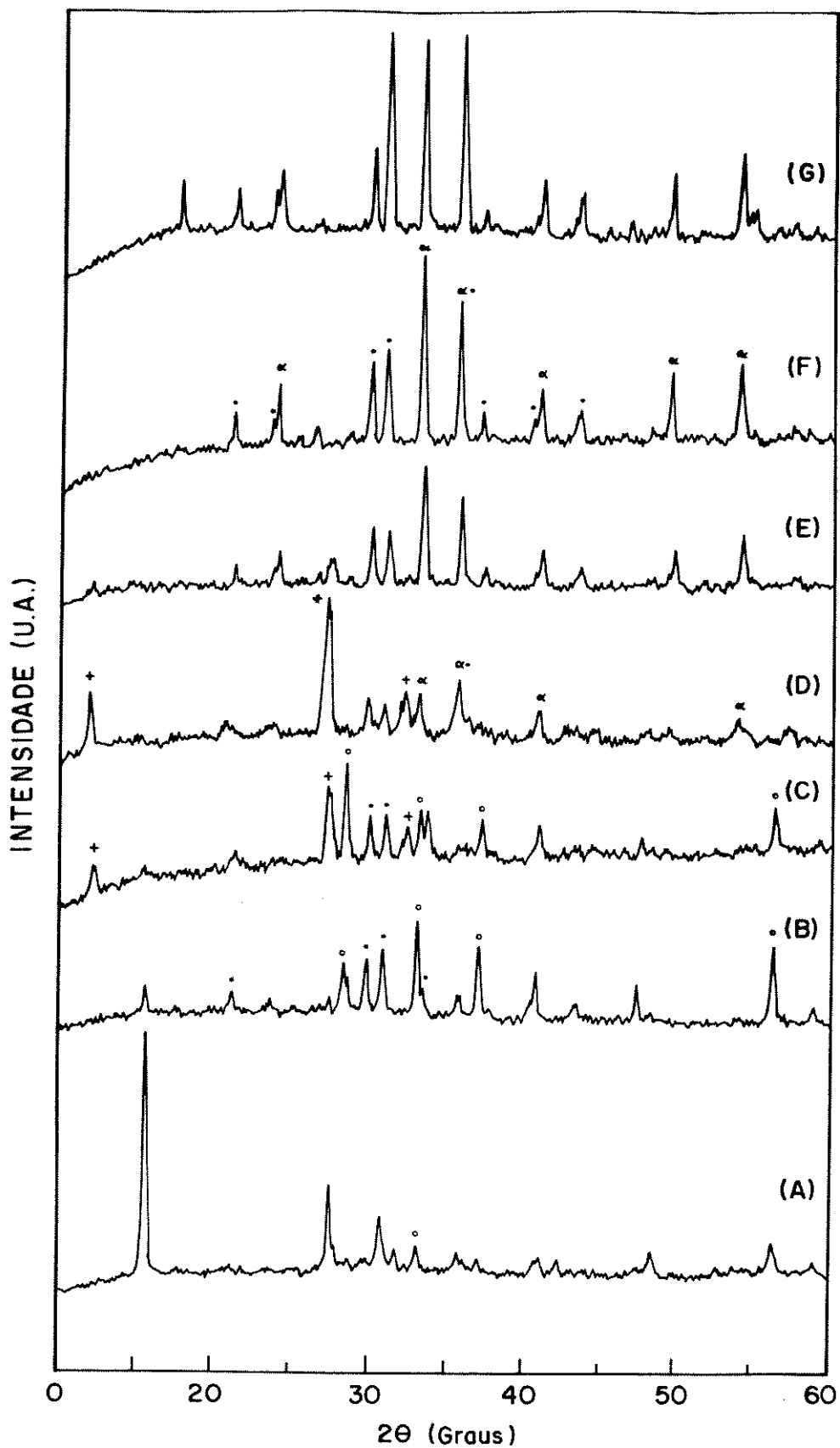


Figura 19. Evolução de DRX para aquecimento de KFeS_2t em presença de O_2 : (A) 300°C ; (B) 320°C ; (C) 350°C ; (D) 400°C ; (E) 600°C ; (F) 700°C ; (G) $\text{K}_2\text{SO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (•) K_2SO_4 , (◦) ?, (+) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, (α) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Finalmente, a 700°C, chega-se ao produto final desta decomposição térmica que é uma mistura composta de fases de K_2SO_4 e $\alpha-Fe_2O_3$. Isto se torna óbvio quando comparamos os difratogramas G e H da Figura 19, que correspondem ao $KFeS_2$ triturado, aquecido a 700°C, ($KFeS_2t/700$), e a uma mistura mecânica de sulfato de potássio e α -óxido de ferro, respectivamente. Os perfis são quase idênticos.

A Tabela 6 mostra uma comparação do padrão do difratograma de $KFeS_2t/700$ com as principais reflexões dos produtos finais da decomposição térmica.

Acima de 700°C não ocorrem mais modificações no padrão dos difratogramas com os aquecimentos a 800, 900 e 1000°C, havendo apenas uma pequena diminuição gradual das intensidades de todos os picos.

Tabela 6: Comparação de $KFeS_2t/700$ com $\alpha-Fe_2O_3$ e K_2SO_4 .

$KFeS_2t/700$ d(Å)	$K_2SO_4^*$ d(Å) [57]	$\alpha-Fe_2O_3$ d(Å) [57]
4,18	4,18	
3,74	3,74	
3,69		3,66
3,53	3,51	
3,39	3,38	
3,14	3,14	
3,00	3,00	
2,91	2,91	
2,71		2,69
2,53		2,53
2,43	2,42	
2,24	2,23	
2,21	2,20	
2,08		2,07
1,89	1,89	
1,84		1,84
1,70		1,69
1,60		1,60

* reflexões com maiores intensidades

IV.3.1.2. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (EIV)

Esta técnica foi extremamente importante na caracterização dos produtos da decomposição térmica do KFeS_2 aquecido ao ar, dado que, com a oxidação, aparecem bandas características dos compostos formados, na região compreendida entre 1300 e 400cm^{-1} . O acompanhamento de todo o processo por EIV nesta faixa do espectro está mostrado na Figura 20, e as atribuições tentativas das bandas, na Tabela 6, onde se faz uma comparação dos espectros dos compostos obtidos no tratamento térmico com o espectro do $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ [69].

Nas amostras aquecidas à 100 e 200°C , o espectro apresentou apenas um pequeno ombro em 1140cm^{-1} , entretanto, à 300°C , quando a DRX mostrou variação mínima, já se observam bandas características da presença de grupos sulfato, figurando como íon livre, em simetria Td. Estas bandas apresentaram seus mínimos em 1104 e 616cm^{-1} . Nota-se também uma banda com três mínimos em 423 , 415 e 400cm^{-1} .

A banda larga, em aproximadamente 1100cm^{-1} , corresponde ao estiramento assimétrico ν_3 , com ombro em 1143cm^{-1} . O pico estreito em 616cm^{-1} é característico do modo ν_4 e resulta de deformação [70].

Observa-se ainda um ombro em 992cm^{-1} , que corresponde ao modo de estiramento simétrico ν_1 , que não é ativo no infra-vermelho. Esta é uma característica de espectros deste íon, quando sujeitos a algum tipo de distorção [70]. A existência desta banda já foi descrita para o K_2SO_4 [71].

O espectro de $\text{KFeS}_2/320$ apresentou exatamente o mesmo perfil, ocorrendo apenas uma intensificação de todas as bandas

Uma outra característica deste espectro foi a ocorrência de uma absorção entre 417 e 423cm^{-1} , faixa de energia em que ocorrem vibrações do tipo Fe-S [64]. Esta banda voltou a aparecer no composto tratado a 350°C , desaparecendo em 400°C ; pode, portanto, estar relacionada com a fase não identificada apenas com a utilização da DRX.

Entretanto, o fato mais importante notado no espectro de $\text{KFeS}_2/350$ é que as bandas de estiramento simétrico (ν_3) e deformação (ν_4) são desdobradas em conjuntos de três bandas cada uma. É um comportamento característico quando uma espécie sofre abaixamento de simetria de Td para C_{2v} , como pode ser verificado pela Tabela 6. As

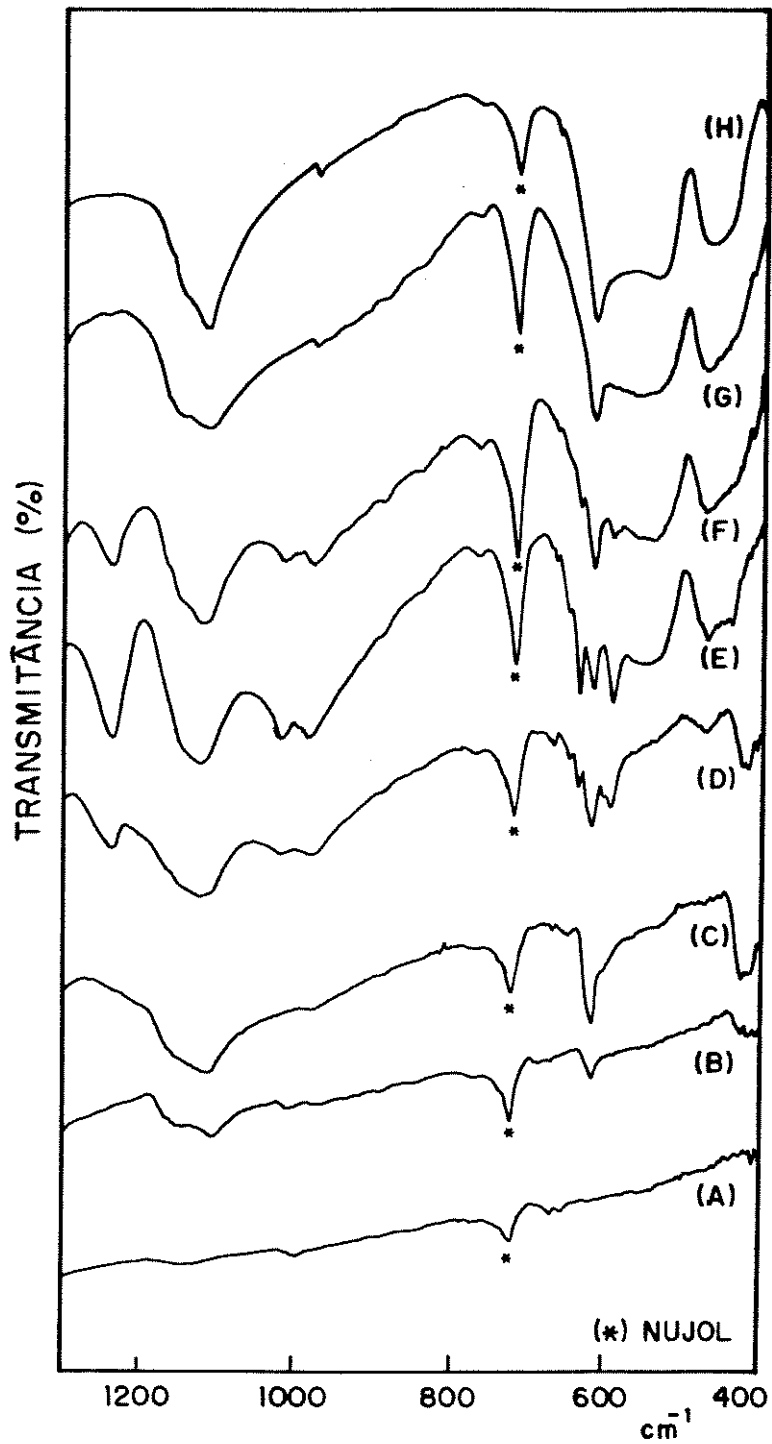


Figura 20. Evolução de EIV para aquecimento de KFeS_2 em presença de O_2 : (A) KFeS_2 ; (B) 300°C ; (C) 320°C ; (D) 350°C ; (E) 450°C ; (F) 600°C ; (G) 700°C ; (H) $\text{K}_2\text{SO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 7: Atribuições tentativas das bandas no espectro infra-vermelho dos produtos de aquecimento de KFeS_2 na presença de O_2 [71,72].

Número de Onda (cm^{-1})					atribuição tentativa	
Temperatura de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}$)						
300	320	350	450	700	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ [69]	
1142sh	1150sh	1238m	1237m		1234m] $\nu(\text{SO}_4)$ (ν_3)
1104F	1110F	1158sh	1146sh	1144sh	1115F	
		1021f	1021f] $\nu_1(\text{SO}_4)$
1008f	983sh	985f	986f	981sh	995sh	
		648f			655m] $\nu(\text{SO}_4)$ (ν_4)
		634f	634F			
616F	617F	617F	617F	617F		
		592m	592F		590F	
			554sh	560F] $\nu(\text{Fe-O})$
				475F		
		473f	471f		445m] $\nu_2(\text{SO}_4)$
423m	423m	417m	440f] ?

ν_1 : estiramento simétrico; ν_2 : deformação fora do plano

ν_3 : estiramento assimétrico; ν_4 : deformação no plano

F: forte; m: média; f: fraca; sh: ombro

Tabela 8: Correlação entre os grupos pontuais T_d , C_{3v} e C_{2v} e atividade no infra-vermelho [70].

Grupo Pontual	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d			F_2	F_2
C_{3v}	A_1	E	A_1+E	A_1+E
C_{2v}	A_1	A_1	$A_1+B_1+B_2$	$A_1+B_1+B_2$

bandas associadas aos modos ν_1 e ν_2 , respectivamente estiramento assimétrico e deformação no plano, também se tornam ativas em 985 e 473cm^{-1} [70].

Este tipo de espectro foi reportado na literatura para outro sulfato misto, o $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ (Tabela 7) que apresenta um perfil bastante semelhante ao de $\text{KFeS}_2/350$, no que diz respeito às bandas de SO_4^{2-} . Este é um forte indicativo de que no $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ a simetria local dos íons sulfato também é C_{2v} , significando que o grupamento sulfato se encontra ligado em ponte ou como ligante bidentado.

No espectro de $\text{KFeS}_2/400^\circ\text{C}$ já se observa um alargamento na região de $590\text{-}500\text{cm}^{-1}$, denotando o início da formação do Fe_2O_3 . A 450°C as duas bandas características da vibração Fe-O aparecem bastante intensas, com mínimos em 554 e 471cm^{-1} , respectivamente [72].

Até 600°C o perfil do espectro se mantém basicamente o mesmo, com uma única modificação: gradual diminuição das intensidades das bandas associadas ao íon sulfato em simetria C_{2v} . Estas bandas somem em 700°C , exatamente na mesma temperatura em que as reflexões referentes ao $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ desaparecem (DRX), confirmando sua decomposição.

O espectro do $\text{KFeS}_2/700$ é, então, composto pelas absorções de íons sulfato em simetria T_d , somado às vibrações Fe-O.

Como no caso da DRX, o espectro infra-vermelho da mistura mecânica $\text{K}_2\text{SO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é praticamente idêntico ao do KFeS_2 aquecido a 700°C . A partir desta temperatura, até 1000°C , não se observaram mais alterações consideráveis.

IV.3.1.3. ISOLAMENTO DAS FASES FORMADAS NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO KFeS_2 TRITURADO

Como as técnicas de DRX e EIV não possibilitaram uma identificação completa de todos os produtos formados na degradação térmica do KFeS_2 triturado, e as misturas de fases formadas durante estes processos são compostas por substâncias solúveis e insolúveis em água, tentou-se separar estas fases por dissolução das frações solúveis.

Este procedimento permitiu a identificação definitiva da fase formada no início do processo de oxidação entre 320 e 350°C , além de permitir verificar se os produtos são isoláveis de maneira satisfatória por esta via.

As amostras sujeitas a estas experiências foram aquelas que

havia sido aquecidas a 320, 400 e 700°C. A caracterização dos compostos isolados, feita por DRX e EIV, está ilustrada nas Figuras 21 e 22 para $\text{KFeS}_2\text{t}/320$ e $\text{KFeS}_2\text{t}/400$, e 23 e 24, para $\text{KFeS}_2\text{t}/700$. A MEV também foi utilizada e as fotomicrografias figuram mais adiante, no item IV.3.1.5, para facilitar a comparação.

Como pode ser confirmado pela observação da Figura 21, todas as reflexões da fração insolúvel da amostra $\text{KFeS}_2\text{t}/320$ estão presentes na mistura de fases resultante deste aquecimento, de modo que devem ser associadas à presença de uma única substância. Os dados de EIV sugerem a presença de um sulfeto de ferro.

Comparando-se o difratograma da parte insolúvel com os dados listados em tabelas internacionais de cristalografia [57], observa-se uma grande semelhança com a pirita, inclusive no que tange às intensidades relativas das reflexões. Isto fica claro analisando-se a Tabela 9.

Tabela 9: Comparação dos padrões de DRX de $\text{KFeS}_2\text{t}/320$ e FeS_2 .

$\text{KFeS}_2/320$		FeS_2		hkl
d(Å)	I/I _o	d(Å)	I/I _o	
3,14	31	3,13	35	111
2,73	93	2,71	85	200
2,53	9			
2,44	64	2,42	65	210
2,22	54	2,21	50	211
1,92	54	1,92	40	220
1,64	100	1,63	100	311
1,57	18	1,56	14	222

Esta proposição é reforçada pela EIV, que apresentou uma única banda em 420cm^{-1} . Trabalhos já publicados de estudo de pirita envolvendo esta técnica registraram absorções para este composto em 416cm^{-1} [64] e 419cm^{-1} [73]. Este resultado parece, em princípio, bastante estranho, dado que, nas condições em que a reação ocorre, o ambiente é fortemente oxidante. Não se pode esquecer, entretanto, que no KFeS_2 as interações Fe-S são muito mais fortes que as interações $(\text{FeS}_2)_n^{n-}$ com o contra-íon K^+ .

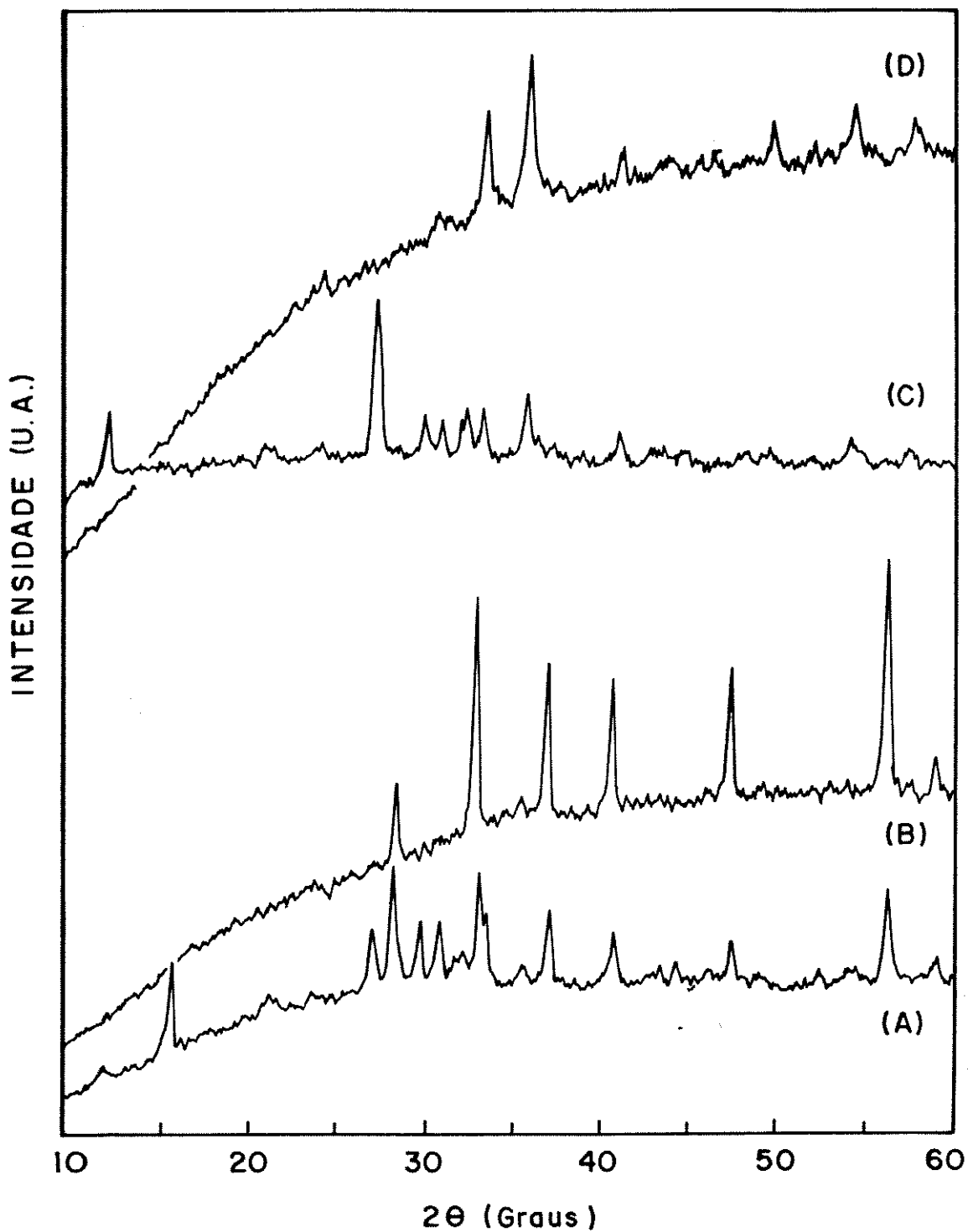


Figura 21. DRX de $\text{KFeS}_2\text{t}/320$ e $\text{KFeS}_2\text{t}/400$: (A) $\text{KFeS}_2\text{t}/320$; (B) fração insolúvel em H_2O de $\text{KFeS}_2\text{t}/320$; (C) $\text{KFeS}_2\text{t}/400$; (D) fração insolúvel em H_2O de $\text{KFeS}_2\text{t}/400$.

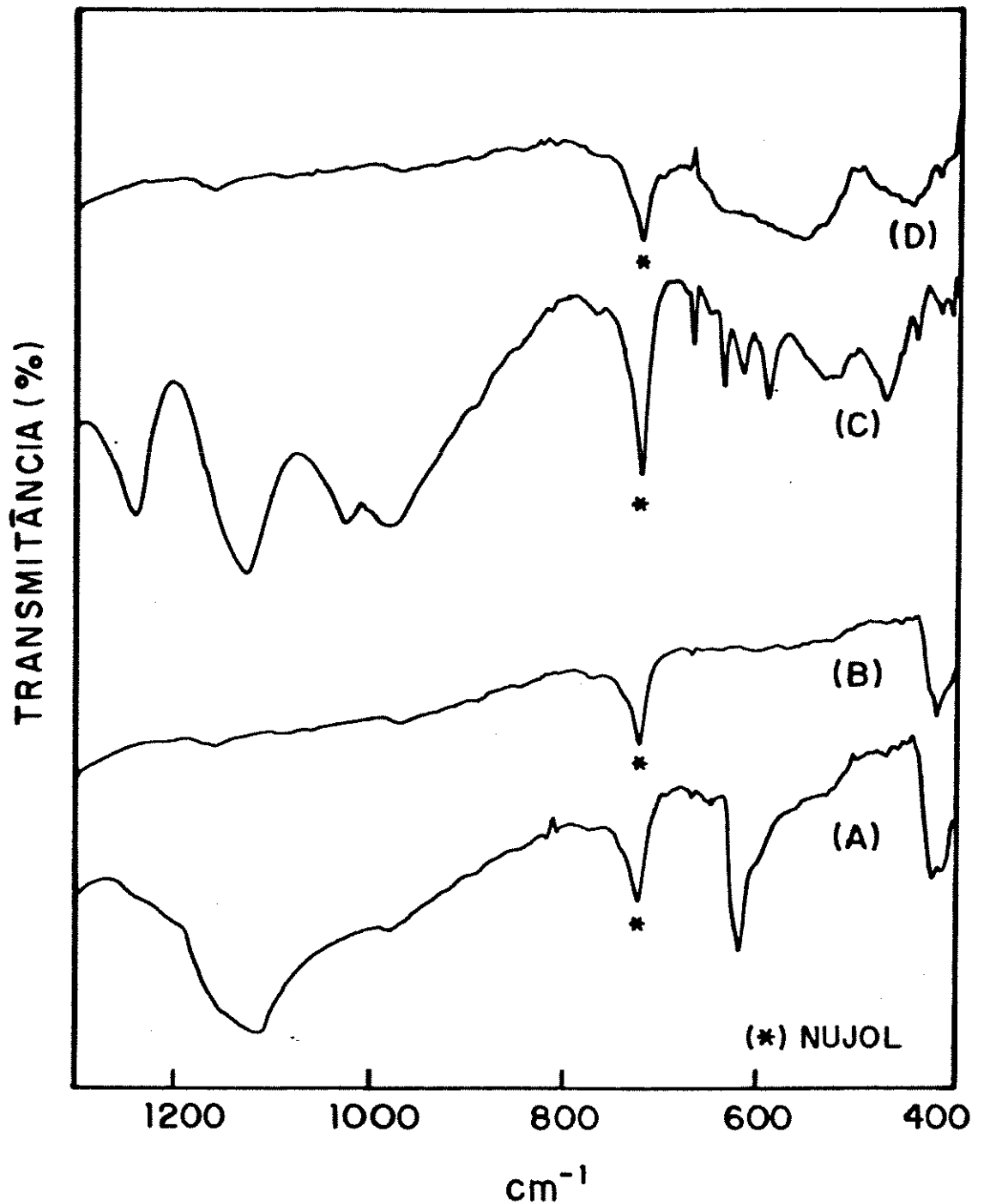


Figura 22. EIV de $\text{KFeS}_2\text{t}/320$ e $\text{KFeS}_2\text{t}/400$: (A) $\text{KFeS}_2\text{t}/320$; (B) fração insolúvel em H_2O de $\text{KFeS}_2\text{t}/320^\circ\text{C}$; (C) $\text{KFeS}_2\text{t}/400$; (D) fração insolúvel em H_2O de $\text{KFeS}_2\text{t}/400$.

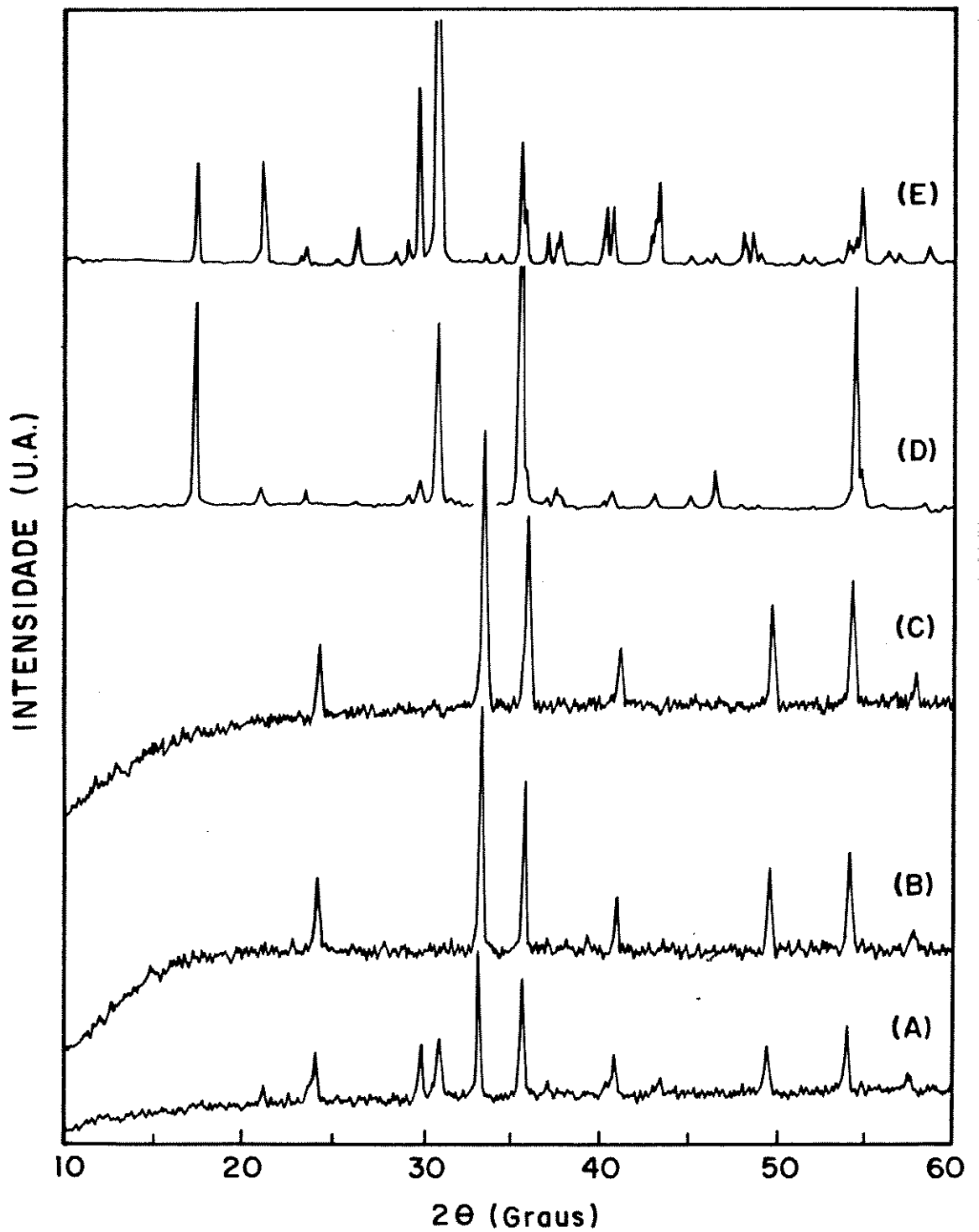


Figura 23. DRX de $\text{KFeS}_2\text{t}/700$: (A) 700°C ; (B) fração insolúvel em H_2O ; (C) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (D) fração solúvel em H_2O ; (E) K_2SO_4 .

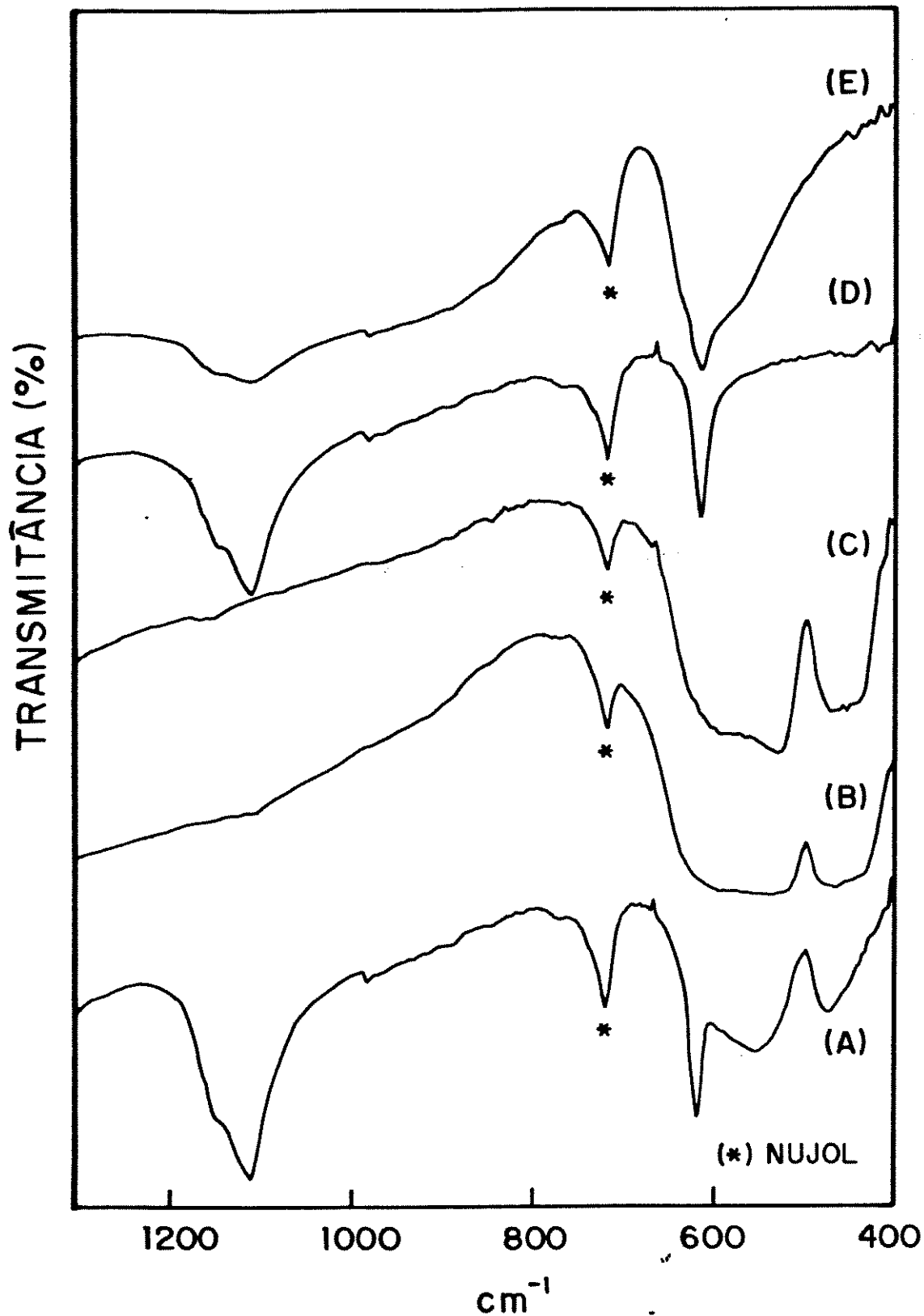


Figura 24. EIV de $\text{KFeS}_2\text{t}/700$: (A) 700°C ; (B) fração insolúvel em H_2O ; (C) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (D) fração solúvel em H_2O ; (E) K_2SO_4 .

O que deve estar ocorrendo com o sistema neste ponto é a oxidação de uma fração do enxofre com formação de K_2SO_4 e quebra das cadeias. Isto permite a formação de espécies $(FeS_2)^-$, que, sofrendo oxidação branda, dão origem a FeS_2 .

Dessa forma, o esquema de óxido-redução se dá no microambiente das cadeias, por oxidação de enxofre a S_2^- , assistida pela redução do ferro a Fe^{2+} . Essa situação é favorecida pelo fato de já haver a existência de ligações Fe-S no composto de partida.

Outro fator que colabora na formação do sulfeto de ferro é que, na estrutura do $KFeS_2$, os átomos de ferro estão "protegidos" pelos de enxofre. Conseqüentemente, o ataque pelo oxigênio tem sempre que passar pelo enxofre antes de atingir o ferro e a oxidação a K_2SO_4 , FeS_2 e $K_3Fe(SO_4)_3$ acontece antes de haver a formação de óxido de ferro.

A presença de $Fe_2(SO_4)_3$ está descartada, dado que nenhuma de suas reflexões principais aparecem no difratograma. Se presente, esta substância formaria uma mistura de fases com a pirita na fração insolúvel desta amostra.

Os resultados mostrados pela amostra $KFeS_2t/400$ permitem inferir tanto por DRX como por EIV que a parte insolúvel é composta por $\alpha-Fe_2O_3$. Este óxido deve ser pouco cristalino pois apresentou picos largos e pouco intensos por DRX. Esta observação deve ser explicada pelo fato de que $400^\circ C$ foi a primeira temperatura em que esta substância foi detectada e, portanto, deve ter baixa cristalinidade.

As frações solúveis de $KFeS_2t/320$ e $KFeS_2t/400$ apresentaram na DRX um grande número de reflexões, não observadas antes desses materiais serem colocados em contato com a água. Os picos do K_2SO_4 também se fizeram presentes. Estes picos novos devem estar relacionados com a formação de compostos contendo água estrutural ou produtos de hidrólise de algum dos componentes das amostras, considerando-se que a EIV mostrou uma banda larga entre 3400 e $3000cm^{-1}$ para os dois casos. Como estas frações não trouxeram informações ligadas diretamente à decomposição térmica do $KFeS_2$, não foram estudadas em detalhe.

As reflexões relacionadas ao $K_3Fe(SO_4)_3$ não foram observadas em nenhuma das duas porções da amostra $KFeS_2t/400$, indicando, assim,

decomposição ou alteração na estrutura cristalina devido à hidratação, mostrando que o composto não pode ser isolado por este método.

A EIV da fração insolúvel mostrou as bandas características de vibrações Fe-O muito largas, reforçando que o composto é pouco cristalino.

Para KFeS_2 t/700 esta experiência possibilitou a separação completa das duas fases. A Figura 23 mostra que os padrões de DRX do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ isolado pela lavagem e do mesmo óxido comercial são idênticos. No caso do K_2SO_4 também se encontra uma grande semelhança. Estes óxidos apresentaram propriedades óticas diferentes.

A EIV concorda plenamente com estes resultados, como ilustra a Figura 24.

IV.3.1.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

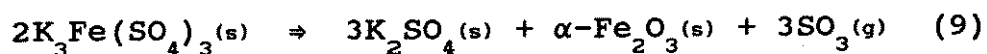
Foram realizadas experiências de ATG, em atmosfera de N_2 , para os produtos do aquecimento do KFeS_2 à 400 e 700°C. Isto permitiu uma análise da estabilidade de cada uma das principais fases formadas durante a decomposição térmica do KFeS_2 triturado, apenas com relação à temperatura, eliminando a possibilidade de maior oxidação por parte do gás de arraste.

Estudou-se também a variação da massa em uma experiência na qual se utilizou atmosfera de oxigênio.

Os termogramas estão apresentados na Figura 25.

A fase KFeS_2 /400 apresentou uma única perda de massa, da ordem de 14,3%, entre 550 e 694°C. A amostra é composta por K_2SO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, sendo que os dois primeiros são estáveis a temperaturas bem acima destas. Conseqüentemente, o degrau deve ser correspondente à decomposição do sulfato misto, mostrando que este composto se decompõe por efeito de temperatura.

A reação deve seguir a seguinte equação:

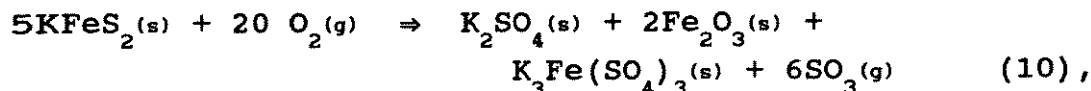


logo, a perda de massa se deve à saída de SO_3 .

Sabendo-se a porcentagem de massa perdida pela amostra e utilizando-se a equação química acima, calculou-se a quantidade de

$K_3Fe(SO_4)_3$ presente. Se esta substância fosse o único componente da amostra, a perda deveria ser de 26,03%, como foi de 14,3%, chega-se a um valor 54,94% para a porcentagem desta substância na mistura de fases formada a 400°C.

Supondo-se a seguinte equação para a oxidação do $KFeS_2$ nesta temperatura:



podemos fazer o cálculo da porcentagem de cada componente do produto sólido da reação: K_2SO_4 - 18,25%; $\alpha-Fe_2O_3$ - 33,44% e $K_3Fe(SO_4)_3$ - 48,31%.

Levando-se em conta que a equação acima está simplificada, uma vez que desconsidera as reações que ocorrem antes de se chegar a esta fase, podemos dizer que o valor encontrado pela análise do termograma é bastante razoável.

O termograma de $KFeS_2$ a 700 apresentou-se como uma linha reta, sem variação da massa com o aumento da temperatura. Este resultado já era esperado, visto que tanto o sulfato de potássio quanto o óxido de ferro são estáveis a temperaturas acima de 1000°C.

O termograma da experiência de ATG em O_2 está mostrado na Figura 26. Como esperado, observa-se um ganho de massa a partir de 200°C, até aproximadamente 423°C, quando se atinge o máximo de 13,3%. Em seguida ocorre um patamar que vai até 600°C, com subsequente perda de massa de 8,34% até 742°C.

Já se sabe que o ganho de massa ocorre devido à oxidação do composto, de acordo com a equação (10), e que a perda que se dá a seguir é descrita pela equação (9).

Pelo processo proposto seria de se esperar um ganho de 16,71%, durante a oxidação, e uma perda de 12,60%, na decomposição do sulfato misto. As diferenças observadas nesses percentuais devem estar associadas à taxa de aquecimento de 5°/min que, sendo rápida, não permite que a reação ocorra em toda a sua extensão.

Esta hipótese é suportada por experiências deste tipo, nas quais se variou a granulometria do $KFeS_2$ em 100, 150, 200 e 250 mesh, verificando-se um aumento gradual no ganho de massa.

Certamente o que mais chama a atenção na Figura 26 é o fenômeno

que ocorre entre 419 e 423°C. Neste intervalo observa-se inicialmente uma brusca perda de massa e, em seguida, novo ganho, com diminuição da temperatura. É aparentemente discrepante, mas mostrou-se reproduzível não apenas todas as preparações de KFeS_2 mas também para todas as granulometrias em que se realizou o experimento, inclusive a uma taxa de aquecimento de 20°/min.

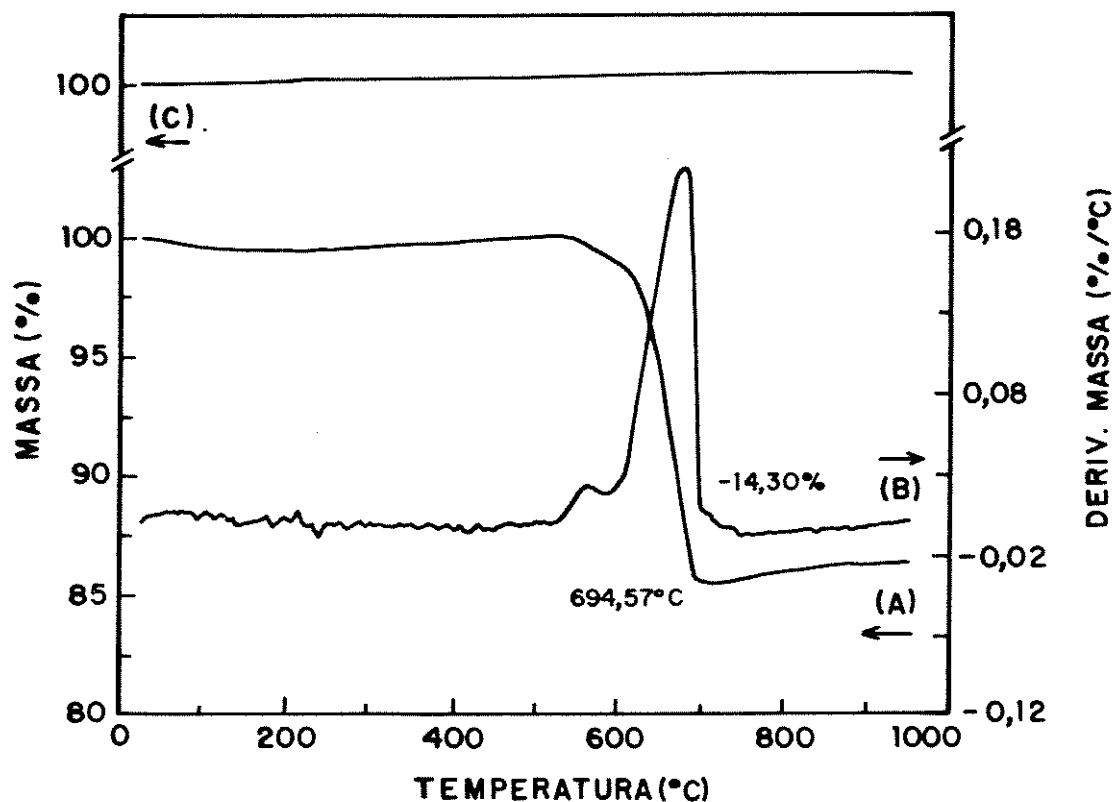


Figura 25. ATG em atmosfera de N_2 de $\text{KFeS}_2\text{t}/400$ e $\text{KFeS}_2\text{t}/700$: (A) 400°C; (B) derivada de (A); (C) 700°C.

Infelizmente, este fenômeno não pôde ser estudado em profundidade porque, como ilustra a Figura 26b, na qual se "plotou" a variação da massa e da temperatura em relação ao tempo (com expansão de escala), todo o processo ocorre em menos de 40 segundos, o que torna muito difícil sua interrupção para caracterizar o sistema.

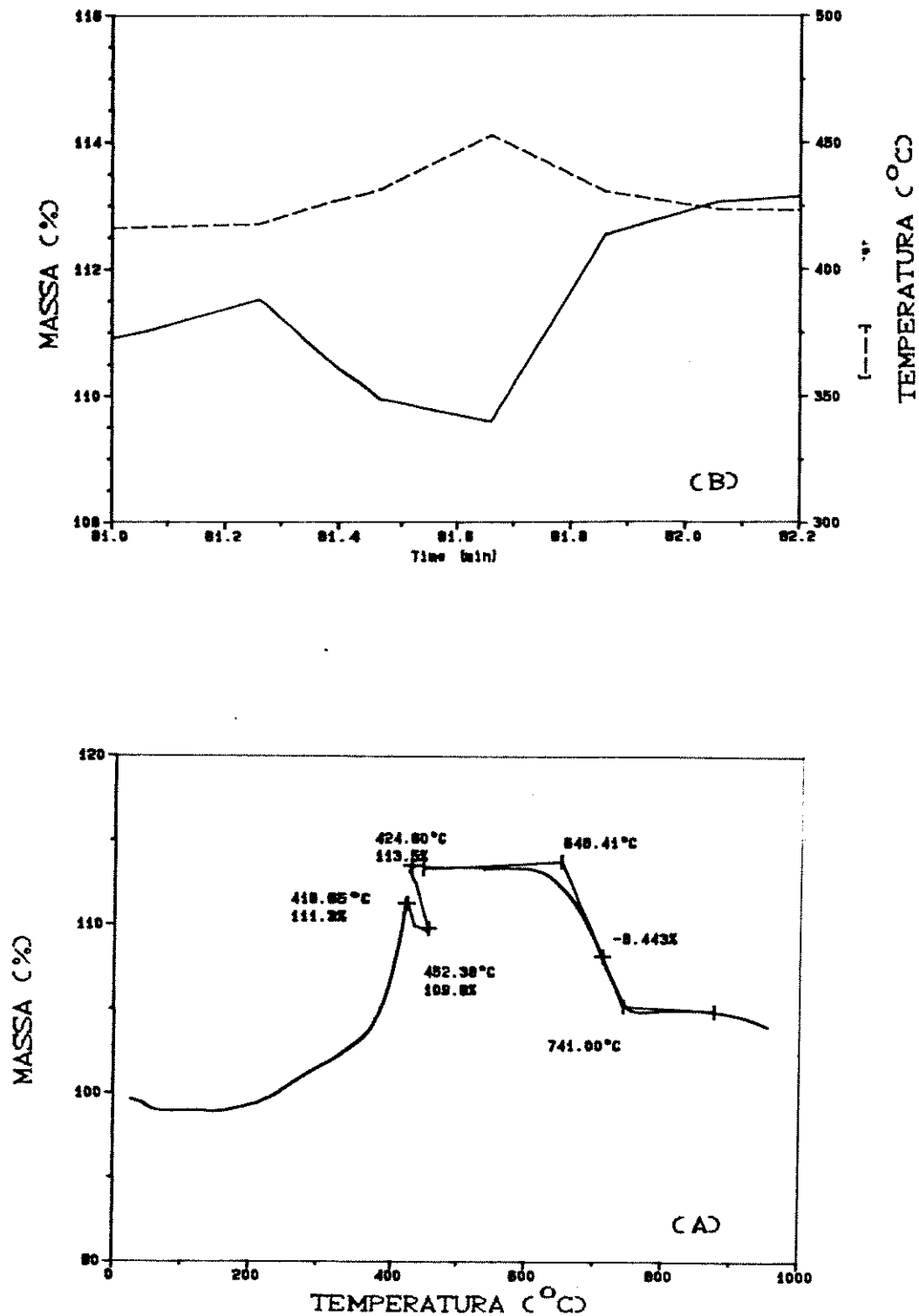


Figura 26. ATG de KFeS₂ em atmosfera de O₂: (A) taxa de aquecimento de 5°/min; (B) variação da temperatura e da massa em função do tempo, "plotadas" em expansão de escala na região em que se observou ganho de massa com diminuição de temperatura.

IV.3.1.5.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 27 e 28 apresentam as fotomicrografias dos produtos do aquecimento do KFeS_2t em atmosfera oxidante. Foram estudadas por esta técnica apenas as amostras que apresentaram modificações consideráveis do ponto de vista da composição.

Em $\text{KFeS}_2\text{t}/320$ e $\text{KFeS}_2\text{t}/350$ (Figs. 27A e B) as partículas, antes dispersas, começam a se agregar. As partículas pequenas não estão mais isoladas, depositadas sobre os cristais maiores, mas, aparentemente, ocorre uma espécie de sinterização na qual todas as partículas parecem estar ligadas apresentando uma amostra com superfície bastante rugosa.

Em $\text{KFeS}_2\text{t}/400$ (Figs.27 C e D) esta agregação das partículas aumenta ainda mais, de modo que se formam blocos relativamente grandes, de até $60\mu\text{m}$, enquanto que na amostra anterior as maiores partículas não chegavam a $15\mu\text{m}$. Observou-se também, uma radical modificação na morfologia que passou a apresentar uma superfície bastante porosa.

Um detalhe importante deve ser ressaltado: apesar de compostas por misturas de fases, um único tipo de morfologia foi observado para todas as amostras até aqui estudadas, a despeito das variações entre uma e outra temperatura. Isto indica que, não obstante todos os produtos desta decomposição serem cristalinos como mostrou a DRX, seus cristalitos devem ser muito pequenos e, assim sendo não puderam ser observados, devendo estar dispersos de forma mais ou menos uniforme por toda a amostra.

Somente no caso de $\text{KFeS}_2\text{t}/700$ foi possível diferenciar nitidamente a existência de duas fases com morfologias diferentes, uma compacta, em forma de blocos com superfície irregular, e, outra, com formas geométricas regulares, cúbicas ou hexagonais. O tamanho desses cristalitos variou entre $0,6-2,2\mu\text{m}$ e é mostrado em detalhe na Figura 28A. Obviamente cada uma dessas morfologias deve estar associada a cada uma das substâncias que compõem a mistura de fases desta amostra: K_2SO_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A fotomicrografia da fração insolúvel de $\text{KFeS}_2\text{t}/700$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) confirma que, na Figura 28, os cristalitos são de óxido de ferro. As bordas arredondadas nos cristais devem ser consequência do contato dos

mesmos com a água durante a separação das fases.

Comparando-se estes cristalitos com aqueles do mesmo óxido comercial nota-se uma diferença patente. Blocos de superfície rugosa, de até $60\mu\text{m}$, são encontrados. Estudando-se esta morfologia em maior detalhe verifica-se que os blocos são formados por partículas pequenas, de até $0,15\mu\text{m}$, de forma geométrica e/ou arredondada, bem agregadas (Figura 28D).

Esta diferença entre o tamanho das partículas do óxido de ferro obtido pela oxidação do KFeS_2 e do produto comercial é que dá origem à diferença de coloração observada nestas duas amostras: violeta e vermelho-terra, respectivamente.

Com esta técnica encerrou-se a caracterização do comportamento térmico do KFeS_2 triturado, aquecido em atmosfera contendo oxigênio (ar). A Tabela 10 sumariza as diferentes fases obtidas.

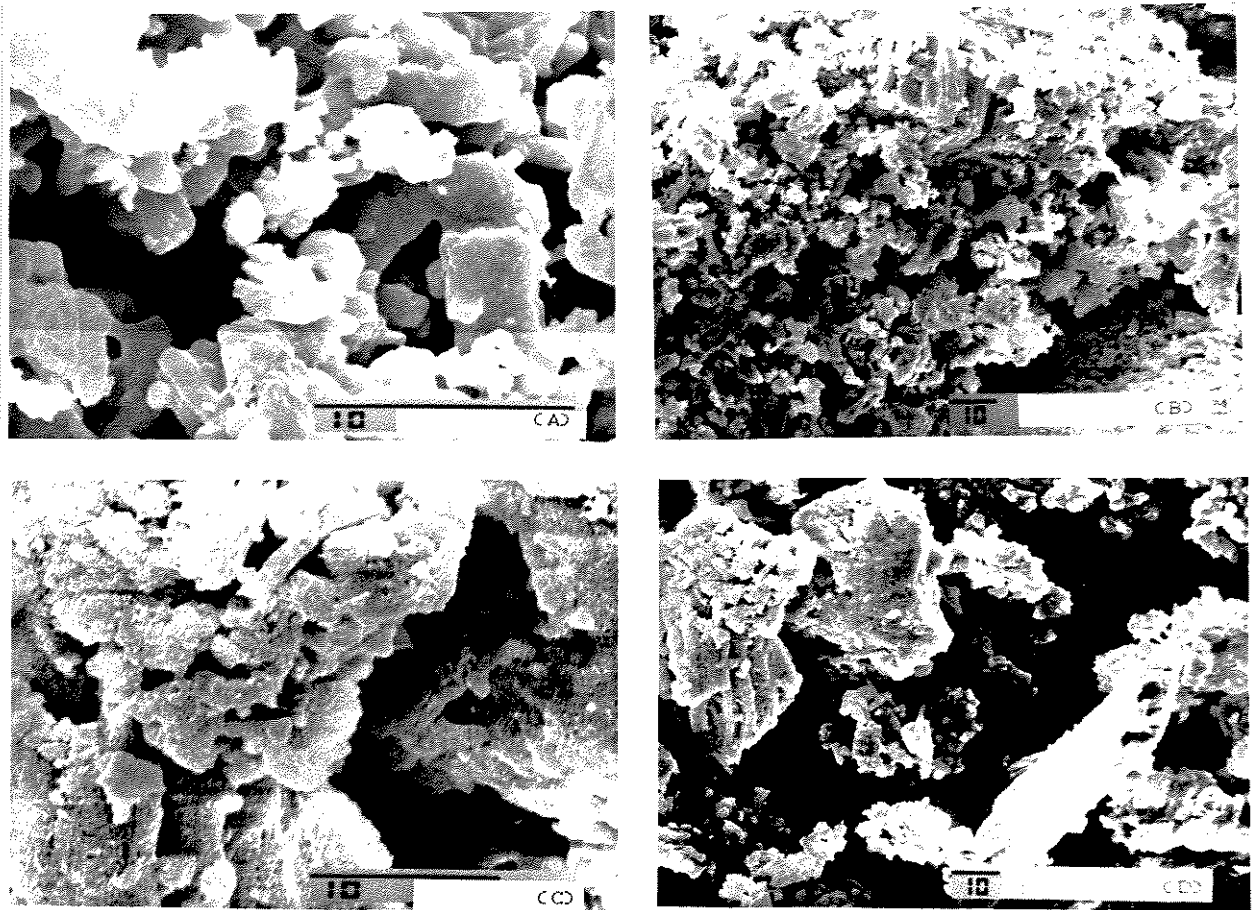


Figura 27. Fotomicrografias de MEV dos produtos do aquecimento de KFeS_2 na presença de O_2 : (A) KFeS_2 t/320 (5000x); (B) KFeS_2 /320 (1000x); (C) KFeS_2 t/400 (3500x); (D) KFeS_2 t/400 (1000x).

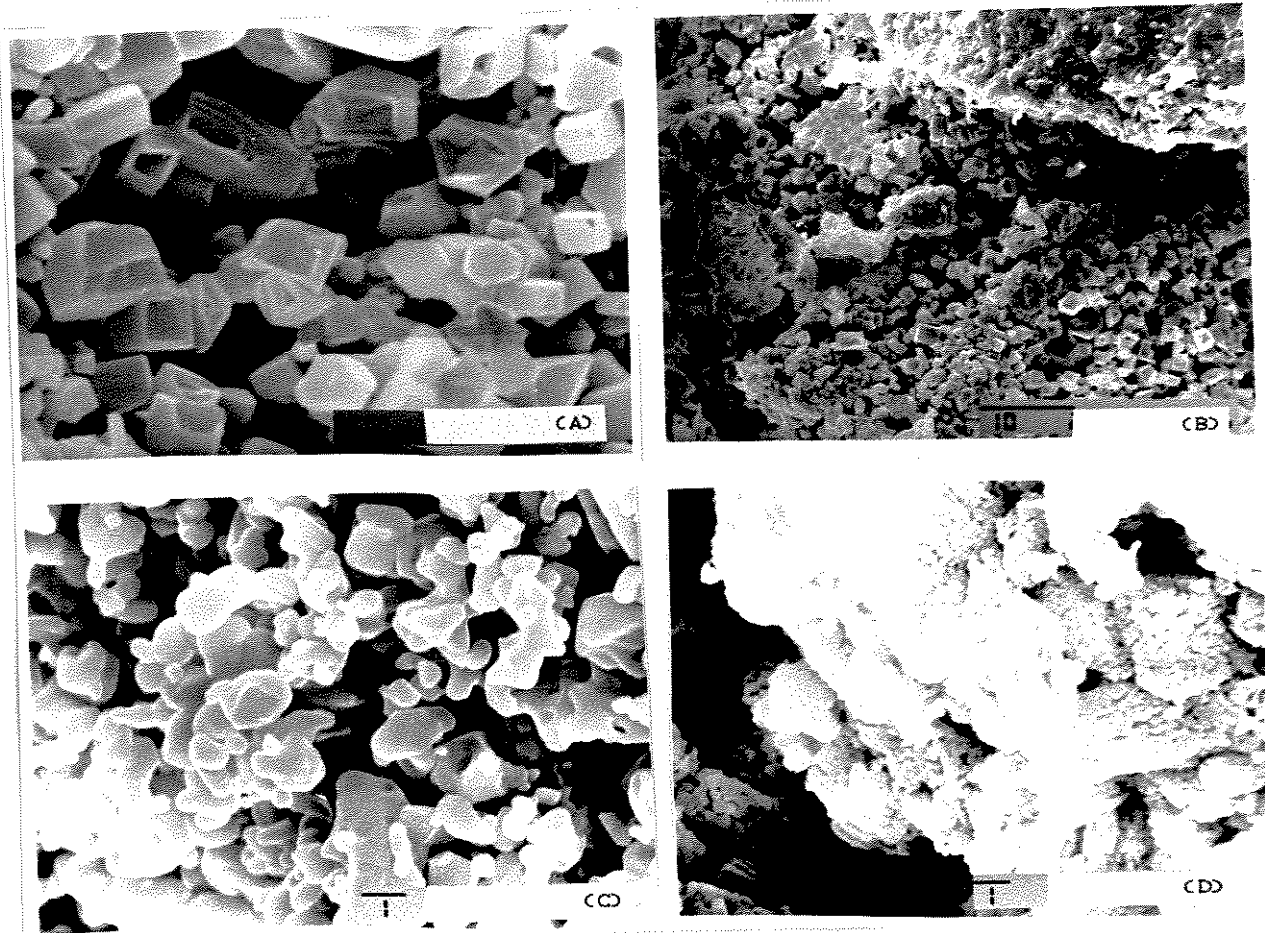


Figura 28. Fotomicrografias de MEV dos produtos do aquecimento de KFeS_2t na presença de O_2 : (A) $\text{KFeS}_2\text{t}/700$ (10000x); (B) $\text{KFeS}_2/700$ (2000x); (C) $\text{KFeS}_2\text{t}/700$ fração insolúvel (7500x); (D) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comercial (7500x).

Tabela 10: Comportamento térmico de KFeS_2 triturado (100mesh) na presença de oxigênio (ar).

T(°C)	Produtos					
25-300	KFeS_2					
320	KFeS_2	FeS_2	K_2SO_4			
350		FeS_2	K_2SO_4	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$		
400-600			K_2SO_4	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
700-1000			K_2SO_4			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

IV.3.2.COMPORTAMENTO TÉRMICO DE $KFeS_2$ NÃO TRITURADO NA PRESENÇA DE OXIGÊNIO

IV.3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A decomposição térmica do tioferrato de potássio não triturado, acompanhada por DRX, é mostrada na Figura 29. Por comparação com a Figura 19 verifica-se que o comportamento é marcadamente diferente do apresentado pelo material triturado.

Antes de se iniciar a discussão dos resultados chame-se atenção para o fato de que no caso do $KFeS_2$ não triturado a amostra apresenta tamanho bastante variável de cristais, que vão desde o pó até agulhas de 0,5cm. Interessante observar, entretanto, que a amostra não sofreu nenhum tipo de pré-tratamento antes dos diferentes aquecimentos.

Pela observação dos difratogramas, o primeiro fato a ser ressaltado é a resistência à oxidação, significativamente maior com relação ao aumento da temperatura, sendo que o composto original se mantém como fase majoritária até 500°C.

Os primeiros picos referentes à formação de novas fases surgem apenas a 400°C, ainda com intensidade muito baixa.

À 500°C, apesar do aumento do número de novos picos, suas intensidades são ainda pequenas, quando comparadas com as do $KFeS_2$. Os picos estão assinalados na Figura 29 e se relacionam com a formação de FeS_2 e K_2SO_4 . Diferentemente do caso do aquecimento do tioferrato triturado, estas duas substâncias se formaram sem que houvesse uma decomposição considerável do composto de partida.

A destruição da estrutura só ocorre por volta de 550°C, quando se forma a mistura $K_2SO_4/\alpha-Fe_2O_3$ como fases principais, juntamente com o sulfato misto de ferro e potássio $K_3Fe(SO_4)_3$. A esta temperatura a amostra apresenta-se macroscopicamente como uma mistura de partículas pretas e vermelhas. As vermelhas são as menores, e já sofreram oxidação, enquanto que as pretas, os cristais maiores. Isto mostra que entre 500 e 600°C, quando a amostra já se apresenta de cor violeta, a taxa de oxidação tem grande dependência do tamanho dos cristalitos, isto é, da área superficial e, mais, que independentemente deste efeito, a destruição completa ocorre abaixo de 600°C.

De 600 a 700°C pouca variação nos difratogramas ocorre,

mostrando outra diferença com relação ao material triturado.

A 700°C não se nota mais a presença do sulfato misto de ferro e potássio. Neste caso, a mistura final se forma somente a 800°C e é novamente composta por K_2SO_4 e $\alpha-Fe_2O_3$. Daí até 1000°C não se observam mais alterações consideráveis.

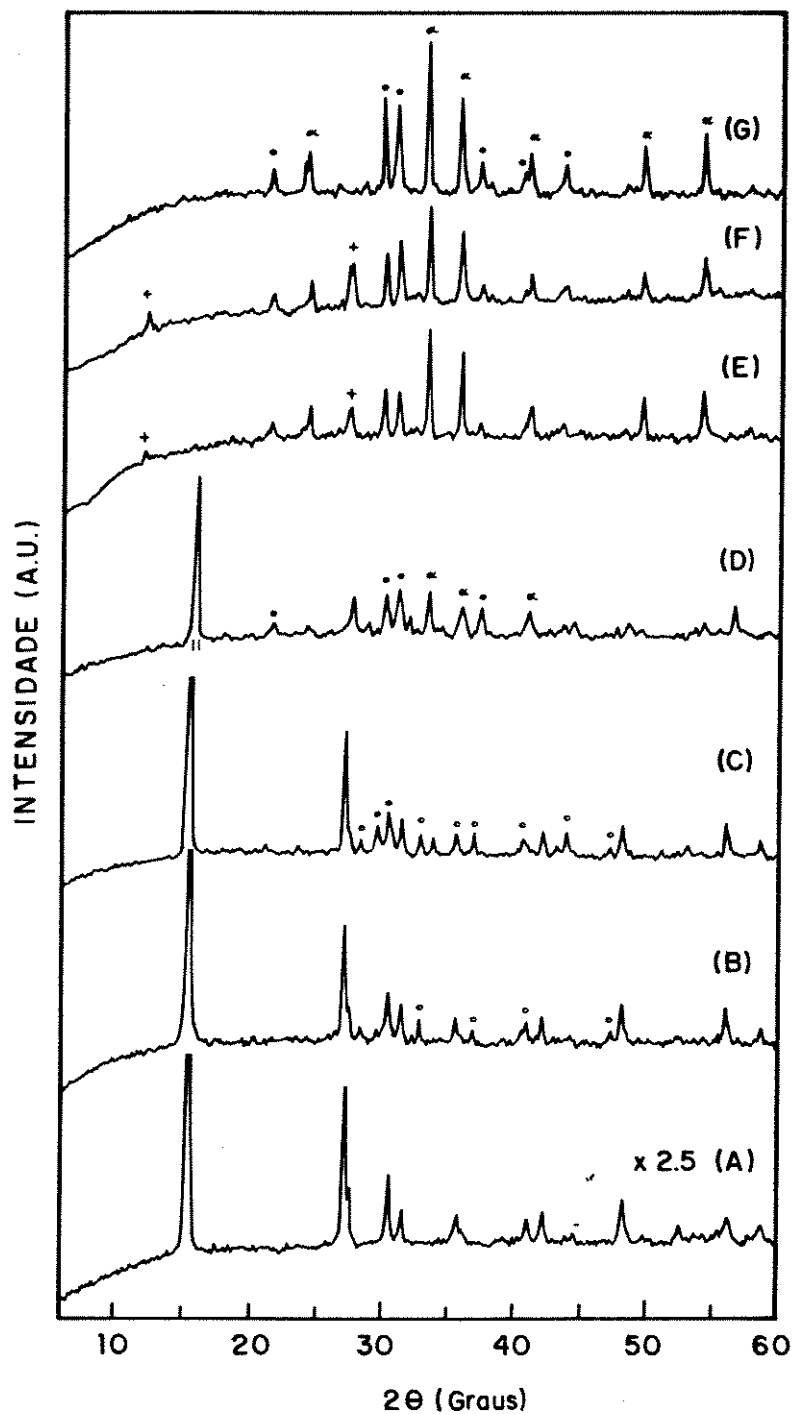


Figura 29. Evolução de DRX para aquecimento de KFeS_2 não triturado, na presença de oxigênio: (A) KFeS_2 ; (B) 400°C ; (C) 500°C ; (D) 550°C ; (E) 600°C ; (F) 700°C ; (G) 800°C . (\bullet) FeS_2 , (\cdot) K_2SO_4 , (\blacktriangle) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ($+$) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

IV.3.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (EIV)

A evolução da EIV ($1300-400\text{cm}^{-1}$) com aquecimento de KFeS_2 não triturado está apresentada na Figura 30. As bandas que aparecem nesses espectros correspondem exatamente às mesmas vibrações observadas no caso do composto triturado, de modo que, para identificar cada vibração basta consultar a Tabela 6.

As amostras aquecidas entre 100 e 400°C mostraram, na região de 1300 a 400cm^{-1} , apenas um pequeno ombro em 1155cm^{-1} , que teve um gradual aumento de intensidade com o incremento da temperatura. Este ombro se localiza na região característica do modo ν_3 do íon sulfato, quando em ambiente tetraédrico, indicando, pela sua baixa intensidade, que até aqui a oxidação é branda.

A 500°C , as duas bandas características de SO_4^{2-} , presente como íon livre, aparecem bastante intensas em 1115 e 668cm^{-1} , sugerindo um grande aumento na oxidação. A banda em 420cm^{-1} também está presente, confirmando o que foi proposto pela estudo de DRX, isto é: formação de pirita em temperatura acima da qual esta substância já havia se decomposto no caso do material triturado.

Os espectros das amostras resultantes do aquecimento à 600 e 700°C apresentam um perfil bastante semelhante àqueles das amostras trituradas, aquecidas entre 350 e 600°C , com as bandas associadas ao abaixamento da simetria em torno dos íons sulfato para C_{2v} . As vibrações Fe-O também foram observadas com mínimos em 547 e 471cm^{-1} , confirmando a presença do α -óxido de ferro.

Novamente aqui, o espectro do produto final deste aquecimento consiste numa somatória das bandas associadas ao íon sulfato, em simetria Td , e as duas vibrações características da presença de óxido de ferro que se encontram acima de 400cm^{-1} .

Acima de 800°C não mais modificações se observam dentro do limite de temperatura estudado, 1000°C .

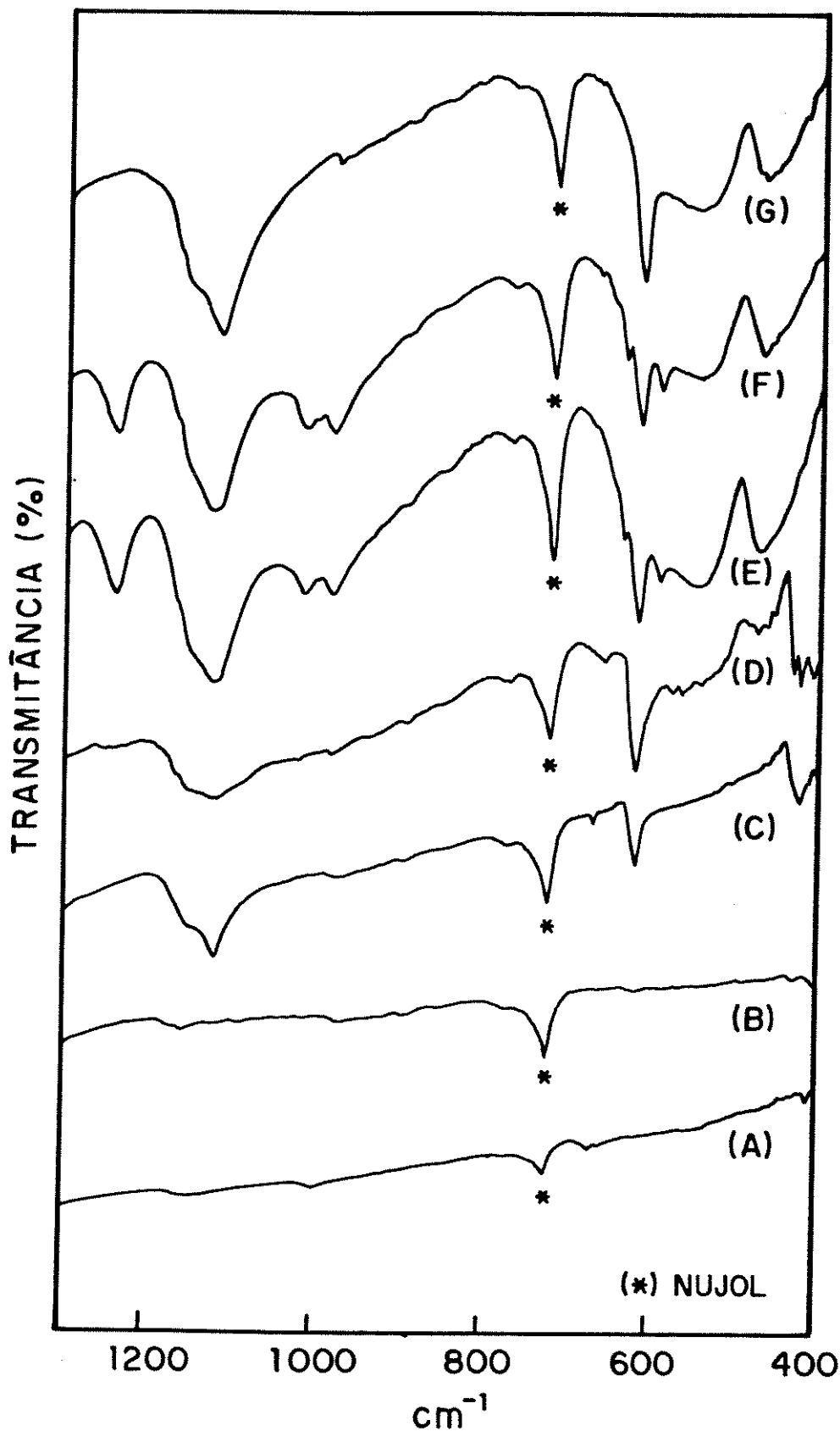


Figura 30. Evolução de EIV de KFeS₂ não triturado aquecido na presença de O₂: (A) KFeS₂; (B) 400°C; (C) 500°C; (D) 550°C; (E) 600°C; (F) 700°C; (G) 800°C.

IV.3.2.3.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias dos produtos do aquecimento do KFeS_2 não triturado na presença de O_2 estão nas Figuras 31 e 32.

À 400°C , quando a oxidação é ainda branda, nota-se ainda a presença das fibras, mas a superfície dos cristalitos já se apresenta com certa rugosidade e irregularidade.

A amostra aquecida à 550°C apresentou duas morfologias diferentes. Em uma delas a superfície do composto está completamente modificada, e, em vários pontos, ocorre a formação de buracos cilíndricos de até $17\mu\text{m}$ de diâmetro, a partir da superfície mantendo entretanto, algumas fibras. Outra morfologia revela a formação de partículas alongadas, dispostas de forma desordenada, de modo que, aparentemente, a oxidação é apenas superficial. Neste caso, os cristais menos modificados são exatamente os maiores que, como já fora citado anteriormente, permanecem com coloração preta. Os menores, vermelhos, são os que apresentaram as mais profundas modificações.

A amostra aquecida a 700°C , composta pela mistura de fases sulfato de potássio, óxido de ferro, sulfato misto de ferro e potássio, mostrou várias morfologias diferentes, sem, entretanto, possibilitar a diferenciação entre um e outro componente, uma vez que, as alterações na morfologia dos cristais se mostraram mais dependentes do tamanho e forma dos mesmos que da composição da amostra. O maior cristal estudado manteve sua forma ainda a 700°C , mas, como se vê na Figura 31D, sua superfície foi completamente atacada.

Finalmente, para o produto final deste tratamento térmico, foi possível mais uma vez notar a presença de cristalitos com formas geométricas, como no caso anterior, só que, aqui, não se apresentaram tão regulares.

Apesar de não permitir a diferenciação das fases formadas com a oxidação, a MEV possibilitou verificar que as modificações morfológicas, devidas ao ataque da superfície do composto pelo oxigênio, se dão de forma diferente, de acordo com o tamanho e a forma dos cristalitos, principalmente na etapa crítica do processo, que ocorre por volta de 550°C .

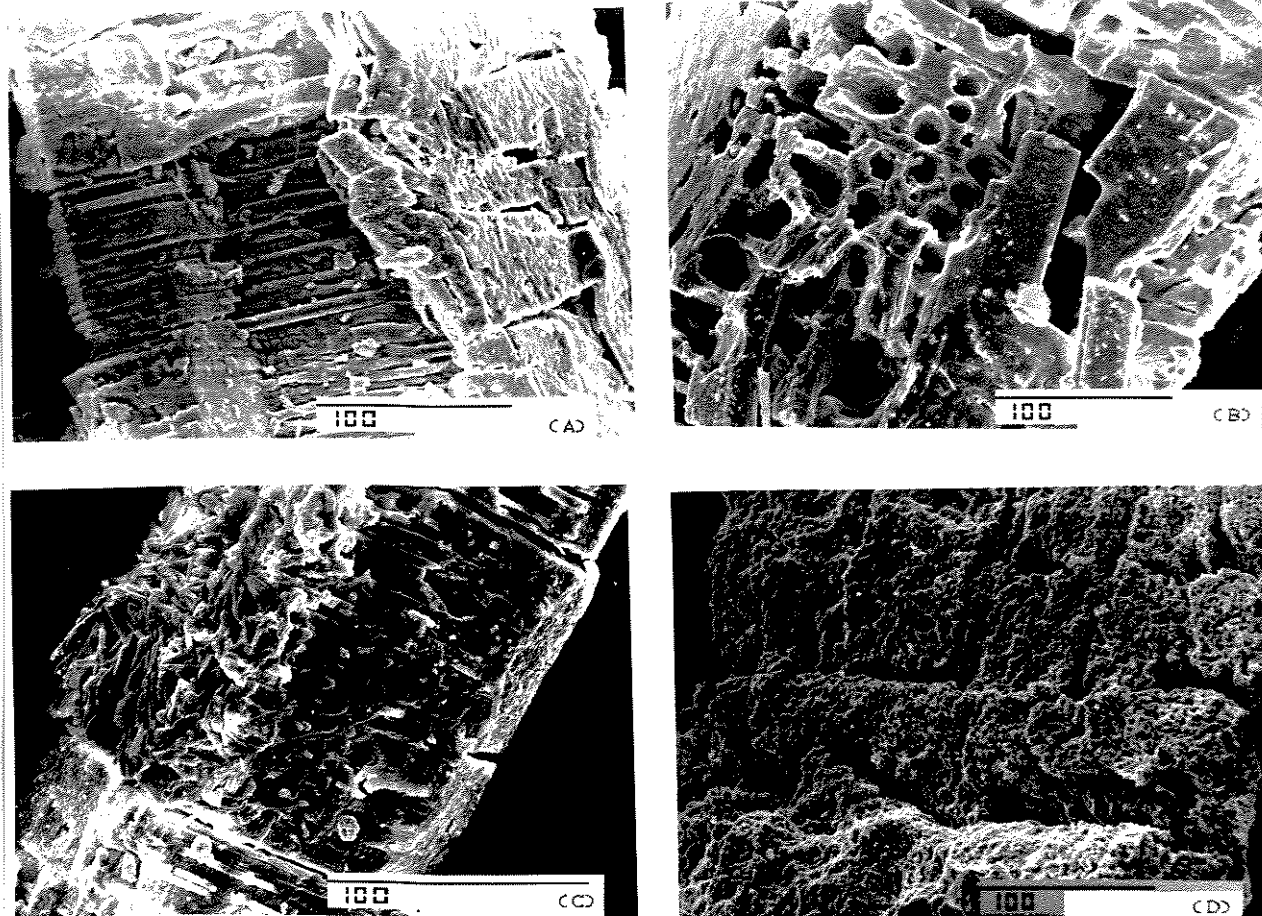


Figura 31. Fotomicrografias de MEV dos produtos do aquecimento de KFeS_2 na presença de O_2 : (A) 400°C (350x); (B) 550°C (350x); (C) 550°C ; (D) 700°C (350x).

A Tabela 11 sumariza a decomposição térmica do KFeS_2 não triturado, em atmosfera oxidante.

Tabela 11 Sumário do comportamento térmico de KFeS_2 não triturado.

T ($^\circ\text{C}$)	Produtos			
25-400	KFeS_2			
500	KFeS_2	FeS_2	K_2SO_4	
550	KFeS_2		K_2SO_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
600-700			K_2SO_4	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
800-1000			K_2SO_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

IV.3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

As experiências de ATG em atmosferas de nitrogênio e argônio serão discutidas separadamente, devido ao fato, que será mostrado adiante, desta técnica ter mostrado várias complicações no que tange ao estudo do tioferrato de potássio.

As primeiras medidas foram realizadas com amostras não trituradas, obtendo-se resultados não reproduzíveis, nos quais observou-se sucessivas perdas/ganhos de massa em temperaturas diferentes.

Por este motivo optou-se por repetir as medidas com material triturado, controlando-se a granulometria, que variou entre 100 e 250 mesh. Isto permitiu a obtenção de resultados reproduzíveis no caso dos dois gases usados, N_2 e argônio. Os termogramas são mostrados na Figura 32.

O perfil dos referidos termogramas apresenta um ganho de massa a partir de $200^\circ C$, que atinge seu máximo sempre por volta de $450^\circ C$. Entretanto, a porcentagem deste ganho variou bastante, entre 3,0 e 11,3%, dependendo da amostra, não seguindo um comportamento relacionável com a granulometria. A explicação para este fato talvez seja devida ao fato de após a trituração o composto apresentar uma grande tendência a se agregar formando grãos maiores. Além disso, amostras que ficaram expostas ao ar, mesmo que em frascos fechados, apresentam variação do seu comportamento de acordo com o tempo de exposição.

As experiências utilizando N_2 como gás de arraste apresentaram, ainda, um segundo patamar, após o ganho de massa inicial, enquanto que no caso do argônio, após o máximo, chega-se a uma região que vai até $800^\circ C$, onde não ocorre variação na massa, havendo, então, perda contínua até $1000^\circ C$.

Ao mesmo tempo, os aquecimentos de $KFeS_2$, em atmosferas de argônio e nitrogênio, entre 400 e $600^\circ C$, não revelaram oxidação ou alteração na estrutura (item IV.3.4).

Estes dois efeitos levaram à hipótese de que a substância teria a propriedade de "absorver" estes gases naquela faixa de temperatura, o que seria uma explicação para o ganho de massa sem a ocorrência de oxidação no $KFeS_2$.

A solução para este problema foi encontrada pela realização de experiências de ATG, nas quais o aquecimento foi interrompido à temperatura de 460°C e: (i) a amostra foi imediatamente resfriada e (ii) a temperatura foi mantida por 13 horas (isoterma). Os termogramas são apresentados na Figura 33. A caracterização dos produtos foi acompanhada por DRX e EIV e os resultados estão apresentados nas Figuras 34 e 35.

O produto resultante da experiência (i) permaneceu com coloração preta, enquanto que o de (ii) passou a vermelho.

Note-se que a amostra (ii) apresenta, além de um maior ganho de massa que a amostra (i), uma perda subsequente, mesmo sem se proceder a um aumento na temperatura.

Pela análise das medidas de DRX vê-se que a amostra resfriada imediatamente mostrou apenas uma reflexão do KFeS_2 , a (110), (020), enquanto aquela sujeita à isoterma não apresentou nenhum pico da fase original. Os picos largos indicam a formação de compostos pouco cristalinos. Aparentemente a amostra (i) é composta por K_2SO_4 e FeS_2 , enquanto que a amostra (ii) por K_2SO_4 e Fe_2O_3 .

A EIV torna patente que, mesmo na amostra imediatamente resfriada, já se nota a presença de bandas características de íons sulfato, em simetria tetraédrica, além de bandas finas próximo a 420cm^{-1} , associadas à vibrações Fe-S.

O espectro da amostra sujeita à isoterma é composto pelas absorções de SO_4^{2-} , mais intensas que na amostra anterior, somadas às bandas de Fe-O.

Em virtude do exposto até aqui, pode-se afirmar que o ganho de massa é devido à oxidação do KFeS_2 . Como os gases utilizados deveriam estar isentos de O_2 , ou conter este gás em concentração muito baixa, duas hipóteses podem ser formuladas: i) ou a concentração de O_2 está acima do especificado pelo fabricante, ou ii) o composto é extremamente sensível a pequenas quantidades deste gás.

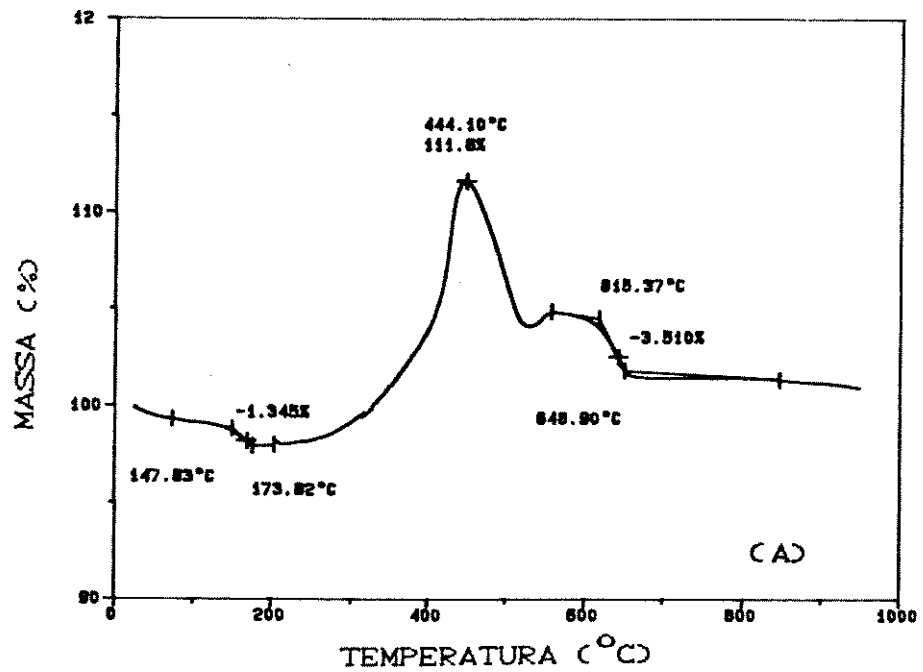
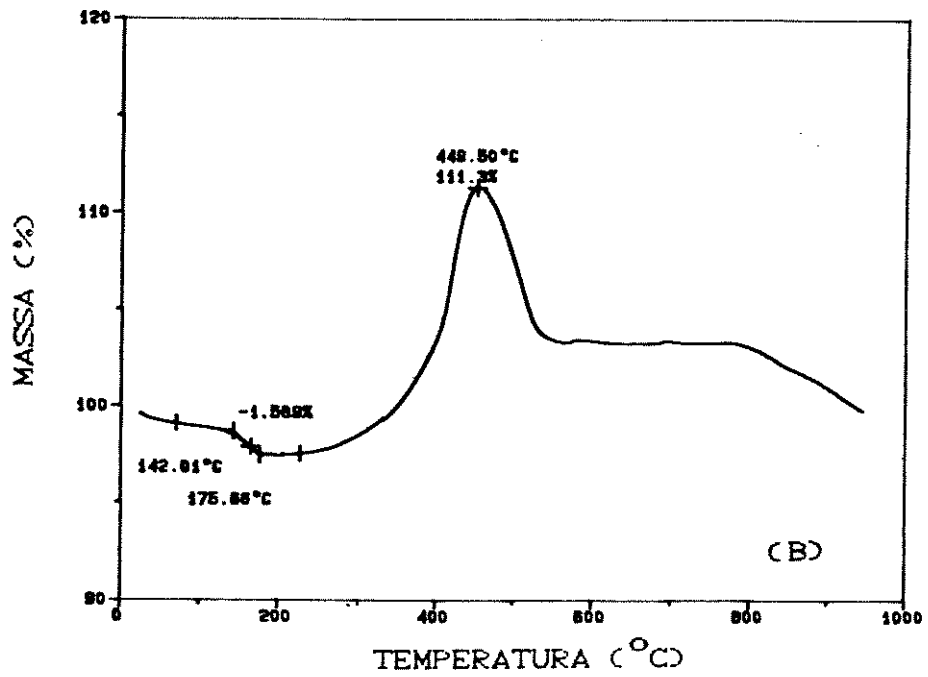


Figura 32: .ATG de $KFeS_2$ triturado (100 mesh): (A) fluxo de nitrgênio; (B) fluxo de argônio.

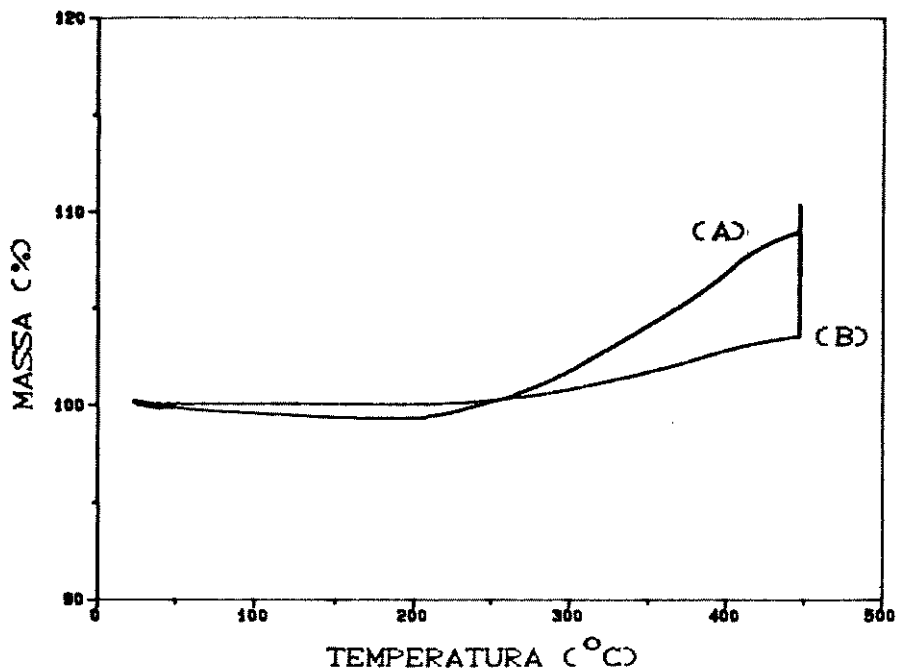


Figura 33. ATG de KFeS_2t , em atmosfera de N_2 , entre 25 e 460°C : (A) resfriado imediatamente; (B) isoterma de 13 horas.

Vamos tomar como exemplo o termograma da Figura 33A e calcular a quantidade de oxigênio que reage com o KFeS_2 . Utilizou-se 7,0450 mg de amostra, sendo o ganho de massa de 11,7%, ou seja, 0,8243 mg deste gás. O máximo ganho de massa ocorreu em 444°C , após aproximadamente 84 minutos, dado o aquecimento iniciar-se à temperatura ambiente (25°C) e a taxa de incremento da temperatura ser de $5^\circ/\text{min}$. Sendo o fluxo de gás de 50ml/min, após 84min. 4200ml de gás passaram pela amostra.

Considerando o oxigênio um gás ideal, verifica-se que 0,8243mg deste gás ocupará um volume de 0,5770ml. Se o volume total de gás que passou pela amostra é 4200ml, a concentração de O_2 será de 0,1374ml deste gás, por litro de gás de arraste, ou 0,1374ppm.

Como a concentração máxima de impurezas especificada pelo fabricante é de 5ppm, conclui-se que o KFeS_2 é extremamente sensível à presença de oxigênio nas condições em que o experimento foi realizado.

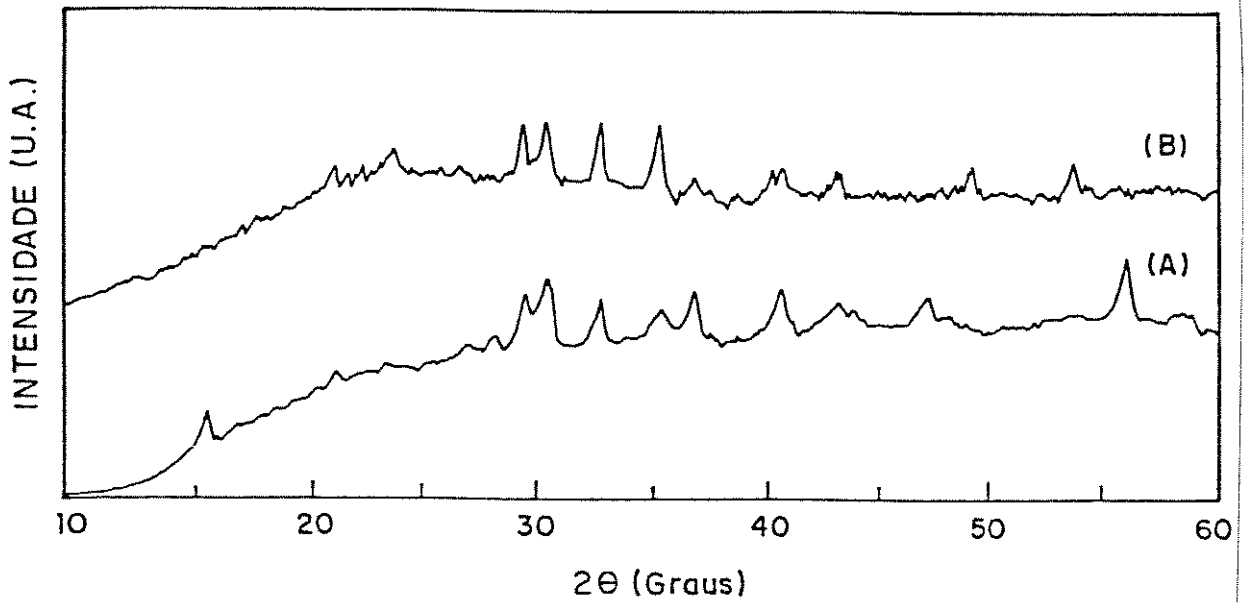


Figura 34. DRX de KFeS₂ após experiência de ATG: (A) amostra resfriada imediatamente; (B) isoterma de 13 horas.

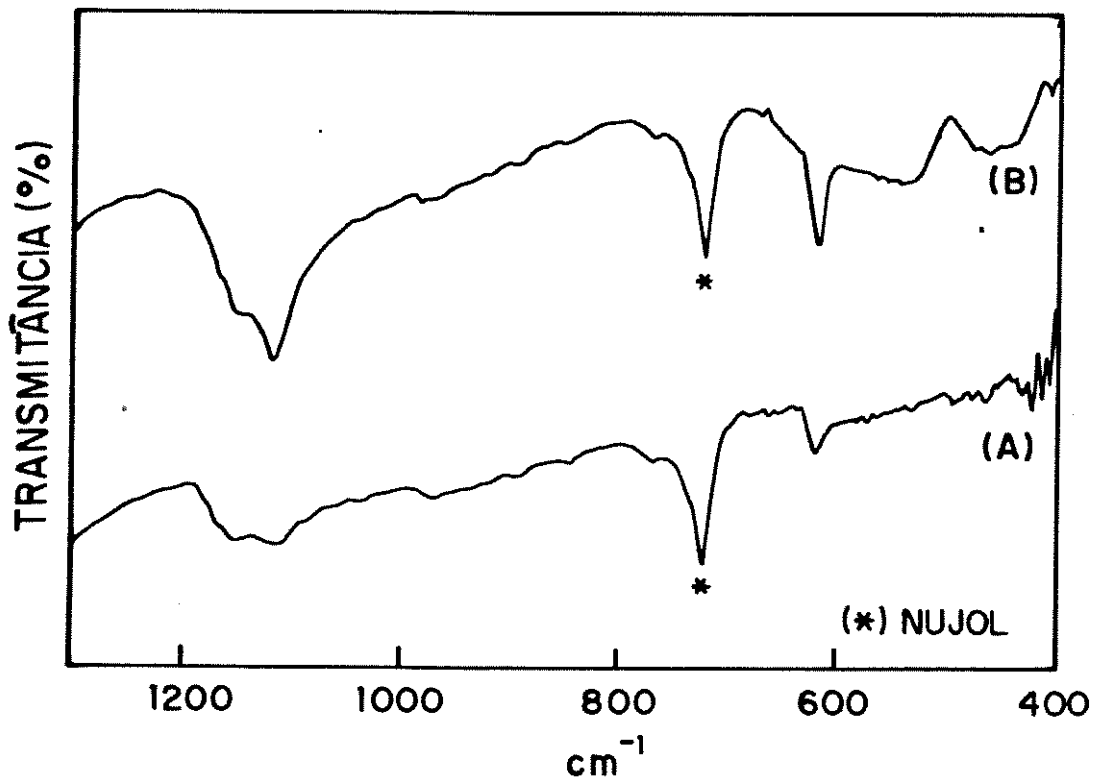


Figura 35. EIV de KFeS₂ após experiência de ATG: (A) resfriada imediatamente; (B) isoterma de 13 horas.

O perfil do termograma pode, então, ser explicado da seguinte forma: acima de 200°C começa a haver oxidação da amostra pelo oxigênio contido no gás de arraste. Esta oxidação leva a um ganho de massa que atinge seu máximo em torno de 450°C, quando a amostra está consideravelmente oxidada a K_2SO_4 e FeS_2 . O aquecimento por períodos de tempo mais prolongados e temperaturas mais altas leva à decomposição de FeS_2 com a formação de Fe_2O_3 , que gera as perdas de massa subseqüentes.

Isto explica, inclusive, porque no caso da amostra sujeita à isoterma o ganho de massa atinge um máximo, ocorrendo então perda de massa. Provavelmente, a formação de K_2SO_4 e FeS_2 chega a um limite a partir do qual a entrada de mais oxigênio leva à formação de óxido, explicando o fenômeno.

As diferenças entre os termogramas obtidos em atmosferas de oxigênio e nitrogênio se devem ao fato de que, no caso do N_2 , a concentração de oxigênio é muito baixa.

Em princípio, o $KFeS_2$ poderia ser utilizado como sensor de oxigênio, entretanto, para isto, parâmetros como granulometria, tempo de exposição ao ar após a trituração e atmosfera de trituração devem ser estudados minuciosamente.

IV.3.5.COMPORTAMENTO TÉRMICO DE $KFeS_2$ NA PRESENÇA DE GASES INERTES

Estas experiências foram realizadas na faixa de temperatura em que se observou o ganho de massa na análise termogravimétrica, que é suficiente para decompor completamente o $KFeS_2$, se houver exposição ao ar, isto é, entre 400 e 600°C. Os aquecimentos foram realizados em atmosferas de nitrogênio e argônio.

Os difratogramas relativos à caracterização das fases obtidas nestes tratamentos são apresentados nas Figuras 36 e 37. Tais resultados mostram que não ocorre nenhuma modificação profunda na estrutura original, que é mantida praticamente intacta.

Os espectros no infravermelho para estas amostras também não apresentaram modificações consideráveis, sendo que nenhuma evidência de oxidação foi verificada nestas experiências. Não se observaram com clareza a presença de bandas associadas a íons SO_4^{2-} .

Lembramos que aqui trabalhou-se com aproximadamente 0,25g de KFeS_2 , em cela de 200cm^3 , com fluxo de gás de 50ml/min. Isto significa que durante o período de exposição ao gás (duas horas), apenas $4,95 \times 10^{-3}\text{g}$ de oxigênio passaram pela amostra, o que levaria a uma oxidação inferior a 2% do composto. Quantidades como esta estão abaixo do limite de detecção da DRX e, portanto, o resultado destas experiências não é conflitante com o que se observou na ATG.

Concluiu-se que O KFeS_2 triturado resiste a temperaturas de até 600°C , quando aquecido em atmosfera de gases inertes.

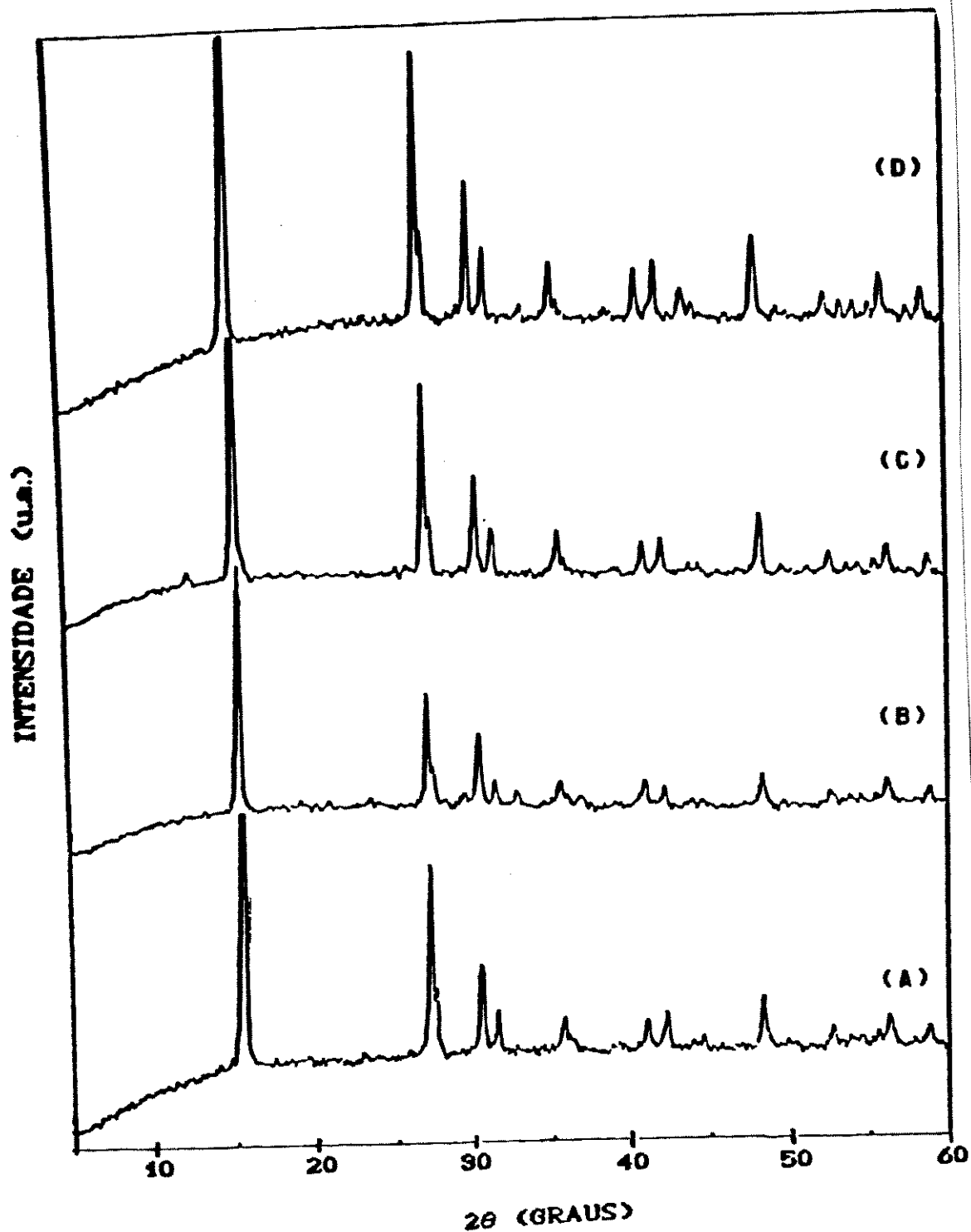


Figura 36. Evolução de DRX para aquecimento de KFeS_2 , em atmosfera de nitrogênio: (A) KFeS_2 ; (B) 400°C ; (C) 500°C , (D) 600°C .

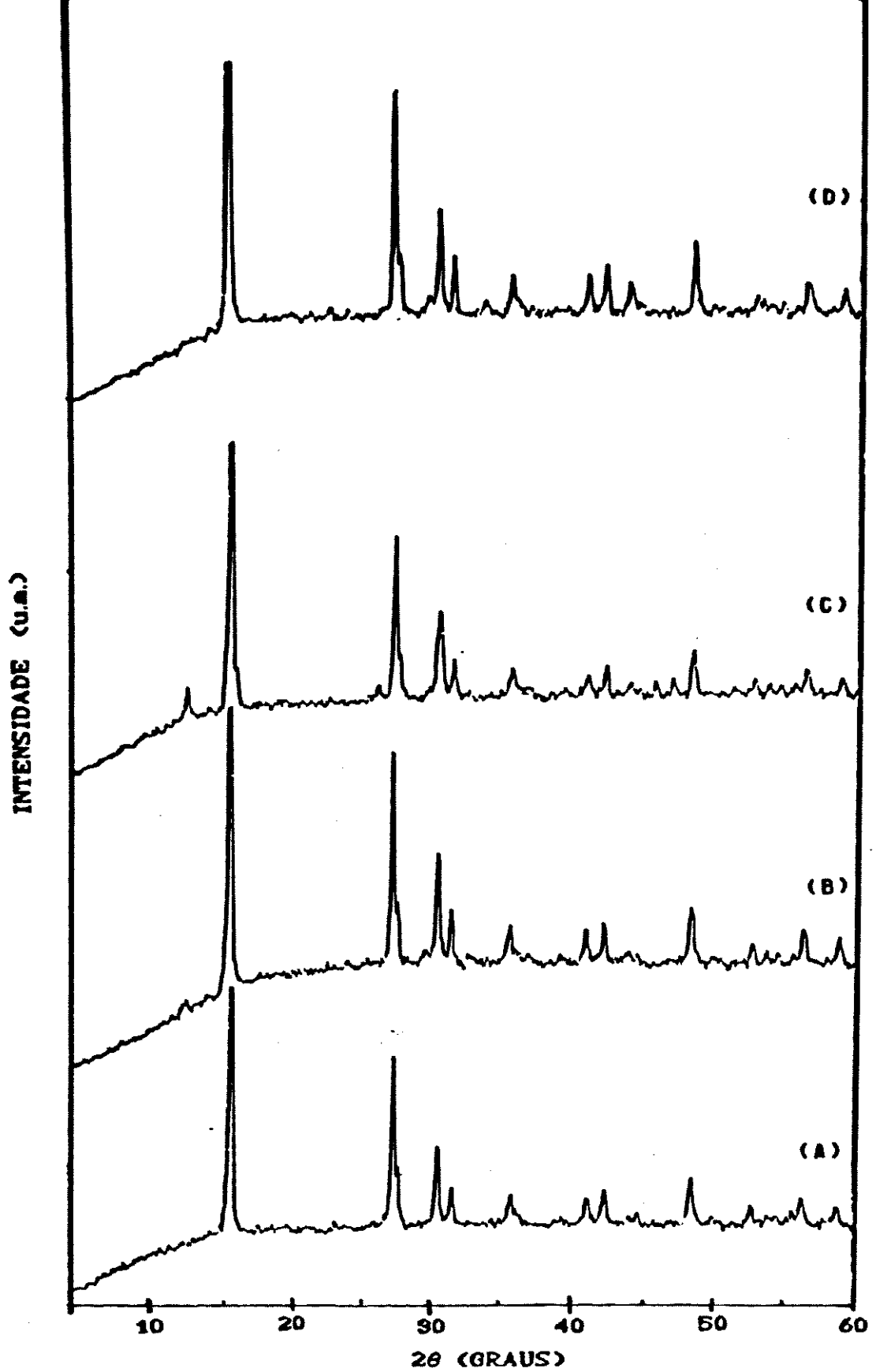


Figura 37. Evolução de DRX para aquecimento de KFeS_2 , em atmosfera de argônio: (A) KFeS_2 ; (B) 400°C ; (C) 500°C ; (D) 600°C .

IV.3.6. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE $KFeS_2$ TRITURADO E NÃO TRITURADO

Como já exposto nos itens anteriores, várias diferenças foram verificadas na decomposição do $KFeS_2$ triturado e não triturado em presença de ar. Essas diferenças estão sumarizadas na Tabela 12.

Tabela 12: Comparação entre o comportamento térmico da $KFeS_2$, triturado e não triturado

característica	$KFeS_2$ triturado	$KFeS_2$ não-triturado
destruição da estrutura	300-320°C	300-600°C
$KFeS_2/FeS_2/K_2SO_4$	320°C	500°C
$K_2SO_4/Fe_2O_3/K_3Fe(SO_4)_3$	400°C	600°C
final do processo	600-700°C	700- 800°C

A tabela acima mostra claramente que as diferenças que se observam na decomposição de uma e outra amostra se resumem às diferentes temperaturas em que os mesmos produtos de decomposição se formam. Em suma, a trituração aumenta a reatividade do composto em presença de oxigênio.

Dois efeitos podem ser imediatamente associados à trituração: i) aumento da área superficial; e, ii) criação de defeitos na estrutura do composto.

É sabido que em sistemas heterogêneos onde há a reação de um sólido e outro reagente (sólido, líquido ou gasoso), a velocidade de reação não é proporcional à quantidade de sólido mas, sim, à área superficial destas substâncias. O principal método para a obtenção de sólidos com grande área superficial resume-se provocar processos de fratura e deformação, através de ação mecânica (ver eq.11) [74].

No caso dos experimentos realizados neste trabalho, certamente a maior área superficial do composto triturado e a criação de defeitos estão intimamente relacionados.

A energia de ativação, E_a , de reações estimuladas pela temperatura pode ser determinada pela equação:

$$k=C * \exp(-E_a/RT) \quad (11) \quad k= \text{cte de velocidade}$$

C= constante

Estudos de reações ativadas térmica e mecanicamente mostraram que sempre o menor valor de E_a ocorre para as amostras que sofreram ação mecânica, quando comparadas àquelas que sofreram somente tratamento térmico [74].

Vamos comparar, por exemplo, a etapa da degradação térmica do $KFeS_2$ em que se tem a presença de K_2SO_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ e $K_3Fe(SO_4)_3$. Esta mistura de fases foi observada a $400^\circ C$, para a amostra triturada, e a $600^\circ C$, para a amostra que não foi sujeita a stress.

Temos a mesma reação ocorrendo em diferentes temperaturas. Supondo que a energia de ativação venha somente da fonte de calor, deve-se ter diferentes valores de E_a para um mesmo valor da constante de velocidade k . Conseqüentemente, a reação que ocorre em temperatura menor deve ter o menor valor de E_a e vice-versa.

Em reações triboquímicas, a existência de uma velocidade de reação, independentemente da temperatura dentro de um certo limite, significa que a energia necessária para que o fenômeno ocorra não é extraída somente do suprimento de calor do meio, mas aplicada ao sólido através das regiões ativadas mecanicamente [74].

No caso em estudo, pode-se dizer que o composto foi ativado mecanicamente, de modo que a trituração resultou em um incremento da reatividade do $KFeS_2$.

Os processos mecânicos que resultam em alteração da estrutura e/ou das propriedades físicas são extremamente complexos e dependem da natureza e da intensidade do tratamento mecânico, bem como das propriedades específicas condicionadas pela estrutura do retículo, principalmente as propriedades de deformação.

Independentemente da natureza da influência da energia mecânica, uma deformação elástica ocorre no primeiro estágio, levando a modificações nas distâncias de ligação no sólido. Excedendo estes limites de elasticidade, podem ocorrer outros processos com deformação plástica e fraturas.

Investigações morfológicas em regiões de impacto mostraram uma região particularmente desordenada, com destruição parcial.

Experiências de "etching" provaram que, partindo das regiões de impacto, as deslocções migram dentro do sólido.

Se há um "stress" estatístico na superfície do sólido, por processo friccional, por exemplo, ocorre a formação de uma camada externa continuamente desordenada em toda a superfície.

O sólido sujeito ao "stress" tem um maior grau de desordem imediatamente na sua superfície, e pode ocorrer que este distúrbio leve à formação de uma estrutura quase amorfa.

Se o tratamento térmico é continuado, então a deformação plástica inicial passa para um processo de fratura. Ocorre uma separação das forças de ligação dos átomos no cristal e novas superfícies são criadas. Isto pode se dar por deslizamento ou quebra.

Quatro efeitos são importantes na influência de reações em processos de fratura:

- 1.geração de um estado altamente ativo na fratura;
- 2.separação das ligações químicas durante a fratura;
- 3.aumento da área superficial do sólido;
- 4.alteração da estrutura do retículo na camada próxima à interface formada durante a propagação da fratura na amostra.

A reatividade dos sólidos é modificada mediante tratamento mecânico, pelos fatores expostos acima. Um entendimento mais profundo deste fenômeno passa pelo conhecimento da estrutura do sólido real que é (cristalograficamente) considerado como os desvios da periodicidade completa do cristal ideal. O arranjo periódico regular dos átomos é perturbado pelo movimento térmico e pela existência de defeitos estatísticos no cristal.

Os defeitos estão distribuídos por todo o volume da estrutura cristalina, separando o cristal em diferentes domínios.

O tratamento mecânico causa estados termodinamicamente instáveis no sólido de maior energia, quando comparado ao estado de equilíbrio termodinâmico.

A principal causa do aumento da reatividade química é o aumento da entalpia no sólido, causada pela variação da estrutura ideal. De especial interesse é a proporção de defeitos individuais no conteúdo de energia do sólido mecanicamente ativado. O curso da reação depende da natureza e distribuição dos defeitos estruturais.

É conhecido que defeitos pontuais, deslocções e as superfícies

dos grãos aceleram o transporte de matéria, e que a nucleação é, provavelmente, aumentada pela presença de deslocamentos. O tamanho e a estrutura da superfície determinam todos os processos de superfície.

É difícil estudar um tipo de defeito isoladamente, porque, apesar de freqüentemente ocorrerem separados, são capazes de reagir uns com os outros e associar-se. Deste modo, serão tratados como defeitos causados pela ação mecânica.

Difícil, também, é comparar os efeitos de ação mecânica no comportamento químico de substâncias diferentes, dado as relações estrutura-reatividade serem dependentes do sistema sob estudo, isto é, dependem da natureza do sólido e dos defeitos do retículo, além do caráter das reações em questão [74].

Conseqüentemente, é a ação mecânica no KFeS_2 , provocada pela trituração, que causa a decomposição do composto triturado em temperatura inferior. Todas as etapas subseqüentes das formações das misturas de fases são idênticas à do material não triturado, e derivam do processo desencadeado pela destruição inicial da estrutura do KFeS_2 .

Desta forma, seria errôneo pensar que o FeS_2 e o $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, formados a partir de KFeS_2 não triturado, são mais estáveis ao efeito de temperatura que as mesmas substâncias formadas à partir de precursor triturado. Na verdade, no caso do composto de partida sujeito a ação mecânica, a reação necessita de menor energia de ativação, uma vez que o precursor foi ativado mecanicamente. Sendo etapas intermediárias do processo global tendem a se decompor em temperatura menor.

O efeito de área superficial tem importância preponderante apenas no caso da decomposição do material não triturado, em que, como já discutido, a destruição da estrutura se dá na faixa de 500 a 600°C, dependendo do tamanho dos cristais, no sentido de que quanto maiores os cristais, menor será sua área superficial com relação ao seu volume total.

Enfim, todas as etapas do processo são conseqüência de se ter um estado ativado inicial.

IV.4. REAÇÕES TOPOQUÍMICAS

Como já foi exposto na introdução deste trabalho, as reações topoquímicas que podem ocorrer com o KFeS_2 , via troca iônica, são descritas na literatura há bastante tempo [21,35-37].

Entretanto, estudos visando a caracterização detalhada destes compostos são bastante escassos [75], quase nada se sabendo quanto ao seu comportamento térmico.

Nesta parte serão discutidas as condições em que alguns dos produtos dessas reações topoquímicas se formam, caracterizando-os e realizando-se também um estudo de sua decomposição, quando aquecido a atmosfera ambiente. Discutir-se-á o efeito da trituração nas reações topoquímicas, bem como a formação de compostos nos quais se controlou a porcentagem de troca, isto é, trocas parciais.

Sabe-se que o KFeS_2 tende a se decompor na presença de água, se exposto por períodos excessivamente longos. Com a finalidade de se detectar esses limites, realizou-se uma série de experiências nas quais o composto foi mantido na presença de água deionizada, com agitação magnética, por períodos de até 24 horas, tanto em atmosfera de nitrogênio como exposto ao ar.

As modificações estruturais decorrentes deste processo foram acompanhadas pela técnica de DRX. Os resultados mostraram que, com o passar do tempo, vai havendo um abaixamento gradativo das intensidades dos picos. Após 8 horas observa-se o início da decomposição, com o surgimento de novas reflexões. Finalmente, depois de 24h, há degradação quase que total.

Em atmosfera de N_2 a estabilidade é ligeiramente maior. Mesmo após 8 horas de contato o perfil do difratograma não se alterou. A decomposição se inicia somente com 12 horas de "reação", e, mesmo depois de 24h, a estrutura não foi completamente destruída.

Estas experiências foram importantes pois delinearão os limites em que se pode manter o tioferrato de potássio em contato com a água sem que ocorram alterações no sistema. Além disso, constatou-se, pela MEV, que este processo causa uma desagregação nos cristais, de modo que o produto isolado é composto por cristais bem menores que os do composto de partida. Isto causa um aumento da área superficial do KFeS_2 , o que pode auxiliar na difusão dos íons nas reações

topoquímicas. As fotomicrografias estão apresentadas na Figura 42.

IV.4.1.REAÇÕES COM ÍONS BÁRIO (Ba^{2+})

IV.4.1.1.SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Nesses experimentos, a concentração foi fixada em 0,25M e a temperatura ambiente. Mantendo a reação em sistema fechado, com atmosfera de N_2 e agitação magnética, acompanhou-se a evolução da reação com o tempo. As modificações na estrutura são apresentadas na Figura 38.

Decorridos 30min de reação vê-se que a reflexão principal do precursor [(110),(020)] e a da fase em formação apresentam reflexões de mesma intensidade, ainda que fracas, quando comparadas ao material de partida. Deste momento em diante, o produto que está em formação tem suas intensidades incrementadas até que, após 6 horas de reação, a reflexão [(110),(020)] do $KFeS_2$ desaparece por completo, indicando total modificação na fase do precursor.

A partir daí, verifica-se apenas um aumento das intensidades de todos os picos, atingindo seu máximo com 8 horas de reação. A manutenção da reação por mais tempo leva somente a uma amorfização do produto formado, evidenciada pela diminuição gradual dos picos de DRX.

A troca foi confirmada por análise química do produto, pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX), utilizando-se o método de análise de parâmetros fundamentais.

O composto apresenta caráter fibroso, com coloração marrom e textura semelhante ao feltro.

Como já fora citado para o caso do $KFeS_2$, a FRX apresenta algumas dificuldades quando se pretende estudar elementos leves ou existe grande diferença de textura entre a matriz a ser analisada e os padrões utilizados na curva de calibração, como é o caso.

Os resultados desta análise, comparados àqueles esperados no caso de ocorrer troca total estão listados na Tabela 13.

O resultado da análise é bastante razoável para bário e potássio, uma vez que, somadas suas porcentagens, chega-se a uma diferença de apenas 1,26%, em relação à quantidade de bário esperada no caso de troca total.

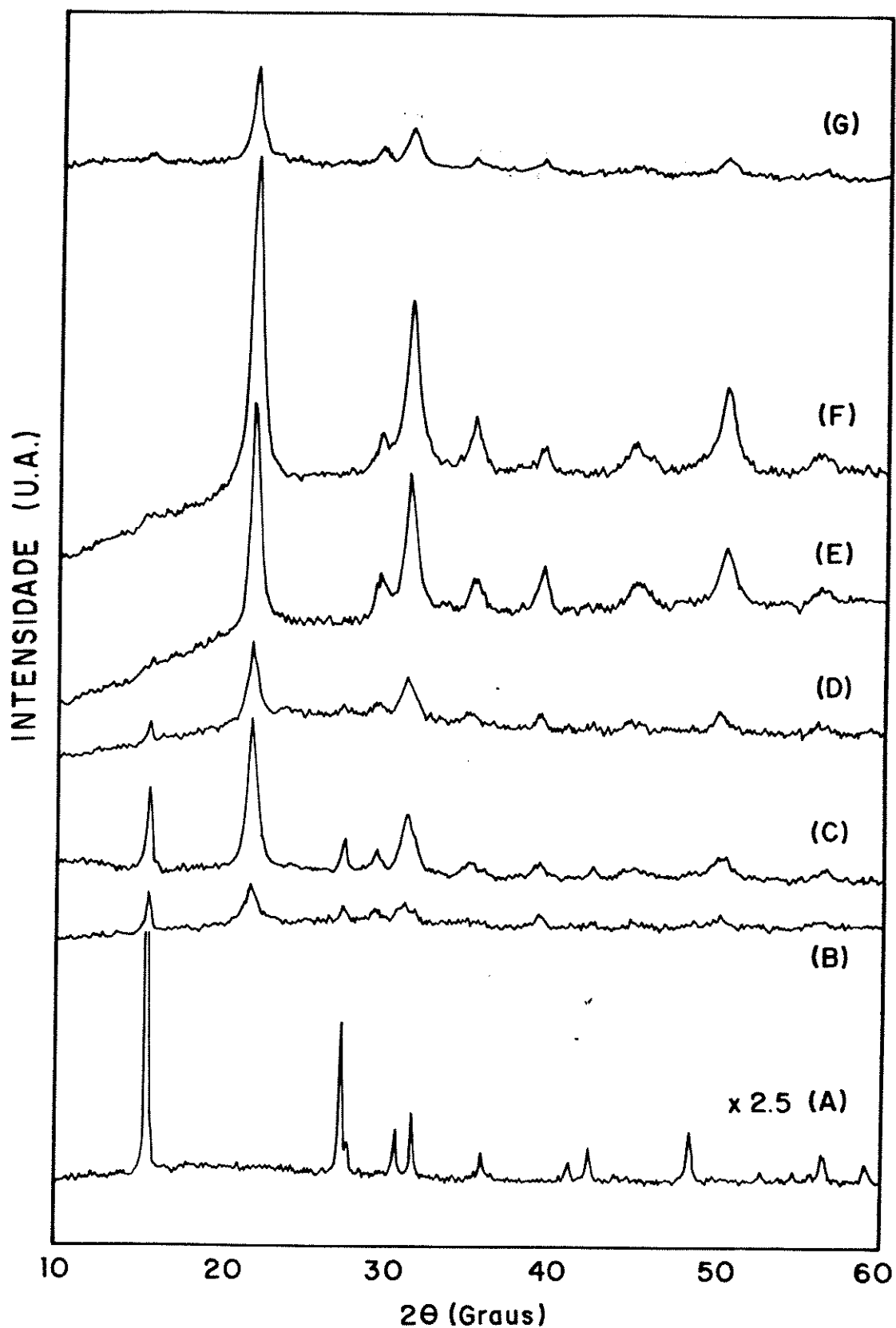


Figura 38. Evolução da reação de KFeS_2 com íons Ba^{2+} acompanhada por DRX: (A) KFeS_2 ; (B) 30min; (C) 2h; (D) 4h; (E) 6h; (F) 8h; (G) 24h.

Os valores de d , calculados para o $\text{Ba}(\text{FeS}_2)_2$, foram obtidos através da fórmula:

$$1/d_{hkl}^2 = [h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2] * 1/a^2 \quad (12)$$

que relaciona os valores dos parâmetros de cela com os índices de Miller (hkl) para substâncias com estrutura tetragonal. Esses valores foram extraídos da ref.37.

Tabela 13: Resultados de análise química do produto da reação de KFeS_2 com Ba^{2+} por FRX.

Elemento	%EXPERIMENTAL	%TEÓRICA
K	1,22	
Ba	33,92	36,40
Fe	25,53	29,60
S	39,34	34,00

Assumindo que a relação Fe:S é 1:2, como na matriz, chega-se à estequiometria $[\text{Ba}_{0,94}\text{K}_{0,12}](\text{FeS}_2)_2$, ou, aproximadamente, $\text{Ba}(\text{FeS}_2)_2$.

Os dados da análise química, juntamente com a comparação das reflexões observadas no difratograma do produto, com valores calculados a partir dos parâmetros de cela e valores listados na literatura [37], permitem formular o composto como sendo $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ (ver Introdução). Esta comparação é apresentada na Tabela 14.

A característica mais marcante desta reação, é que, apesar da estrutura passar de monoclinica para tetragonal, com alteração nos parâmetros de cela, a estrutura de cadeias permanece praticamente intacta, com periodicidade idêntica à existente no KFeS_2 .

Ocorre que, nesta situação, as distâncias interatômicas sofrem pequenas modificações para melhor acomodação da estrutura. Os átomos de bário passam a ser rodeados de forma regular por oito átomos de enxofre, com uma única distância Ba-S: 3,35Å. O tetraedro antes distorcido, FeS_4 , dá lugar a um tetraedro regular, com valor da distância Fe-S de 2,31Å, maior que essas dimensões no KFeS_2 . Por fim,

há um aumento nas distâncias Fe-Fe que passa a ser de 2,79Å, 0,09Å maior que no precursor.

Tabela 14: Padrão de DRX de $Ba(FeS_2)_2$: experimental X calculado.

$Ba(FeS_2)_2^{\text{e}}$ d(Å)	$Ba(FeS_2)_2$ [37] d(Å)	hkl
4,08	4,06	200
3,06	3,04	211
2,89	2,87	220
2,56	2,56	310
2,30	2,30	202
2,03	2,03	400
1,99	2,00	222
	1,91	330
	1,86	411
1,82	1,81	420
1,65	1,64	402
	1,58	332

e: experimental

O α - $Ba(FeS_2)_2$ possui estrutura tetragonal com duas moléculas por cela unitária e parâmetros $a=b=8,11\text{Å}$ e $c=5.59\text{Å}$, pertencendo ao grupo espacial $I4/mcm - D_{4h}^{18}$ [38], estrutura análoga ao seleneto de tálio [76]. A Figura 40 mostra uma projeção da estrutura do α -tioferrato de bário, no eixo c.

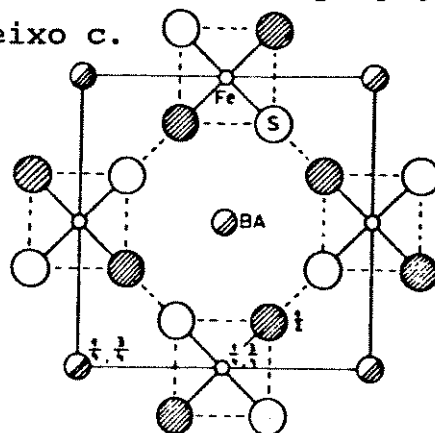


Figura 39. Projeção da estrutura de α - $Ba(FeS_2)_2$ no eixo c [38].

IV.4.1.2.EFEITO DE TRITURAÇÃO E TROCAS PARCIAIS

Verificou-se o efeito da trituração do precursor KFeS_2 no tempo de reação com íons Ba^{2+} , bem como a possibilidade da formação de compostos com estequiometrias mistas $\text{K}_x\text{Ba}_y(\text{FeS}_2)_2$ com $x+y=2$.

A evolução da reação de KFeS_2 triturado com íons Ba^{2+} , acompanhada por DRX, é ilustrada na Figura 40.

Verifica-se, de imediato, que a destruição da estrutura se dá de forma bem mais rápida. Decorridos 30 minutos, todas as reflexões do composto em formação são mais intensas que as do precursor ainda presentes.

Os picos do $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$ atingem seu máximo com 4 horas de reação, quando a última reflexão referente ao KFeS_2 desaparece.

Apartir daí há um início de amorfização do produto, como mostra o difratograma obtido após 6 horas de reação.

As experiências de trocas parciais mostraram uma evolução dos padrões de DRX diretamente proporcionais à porcentagem de troca, com uma variação quase contínua (ver Figura 41).

A quantificação da porcentagem de troca foi realizada por FRX e os resultados das análises permitiram chegar às seguintes estequiometrias para os compostos mistos: $\text{Ba}_{0,49}\text{K}_{1,12}(\text{FeS}_2)_2$ (Fig 41B); $\text{Ba}_{0,67}\text{K}_{0,66}(\text{FeS}_2)_2$ (41C); $\text{Ba}_{0,88}\text{K}_{0,24}(\text{FeS}_2)_2$ (41D). Estes valores correspondem a porcentagens de troca de 30,0%, 56,0% e 78,5%.

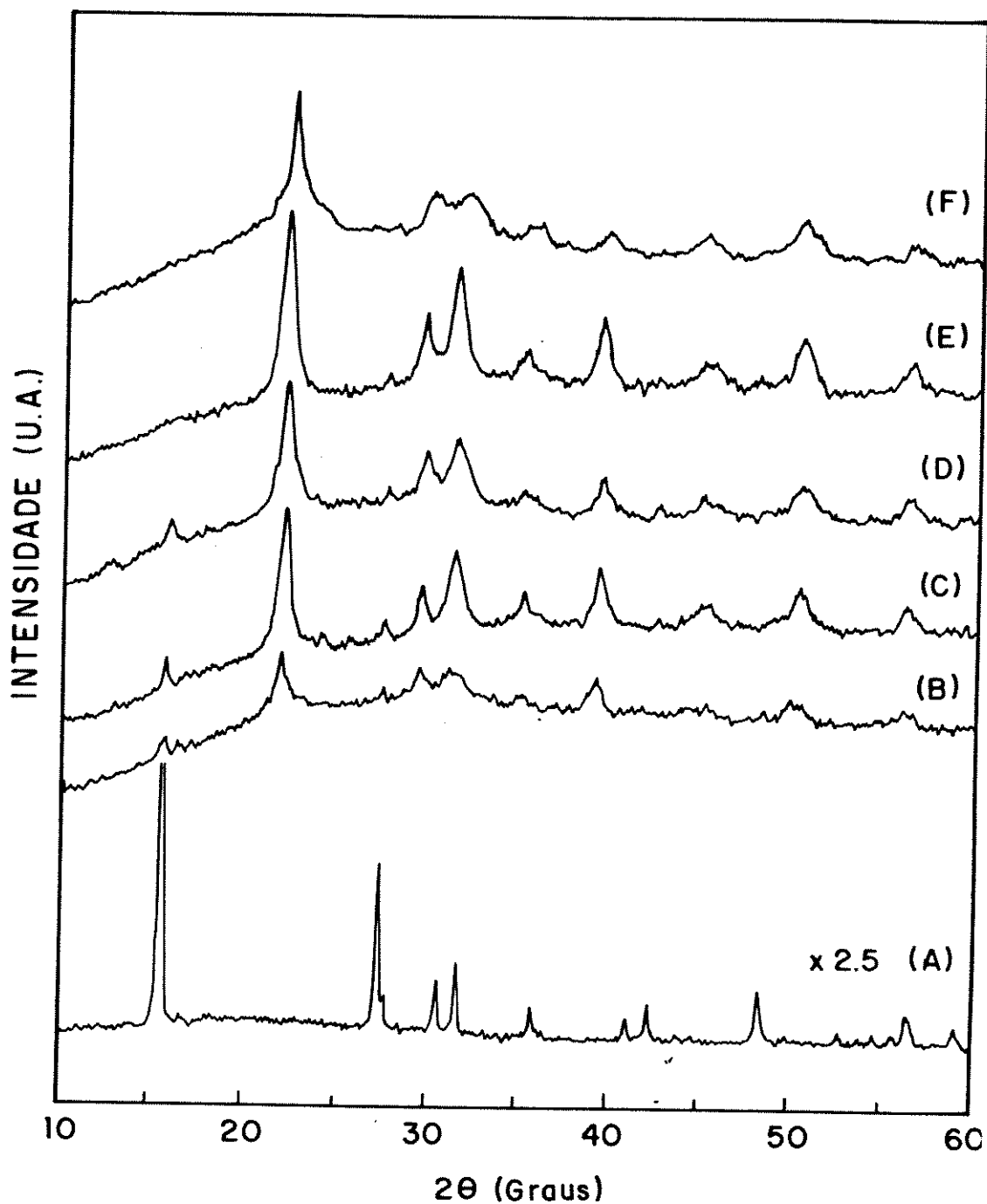


Figura 40. Evolução da reação de KFeS_2 com Ba^{2+} , acompanhada por DRX: (A) KFeS_2 ; (B) 30min; (C) 1h; (D) 2h; (E) 4h; (F) 6h.

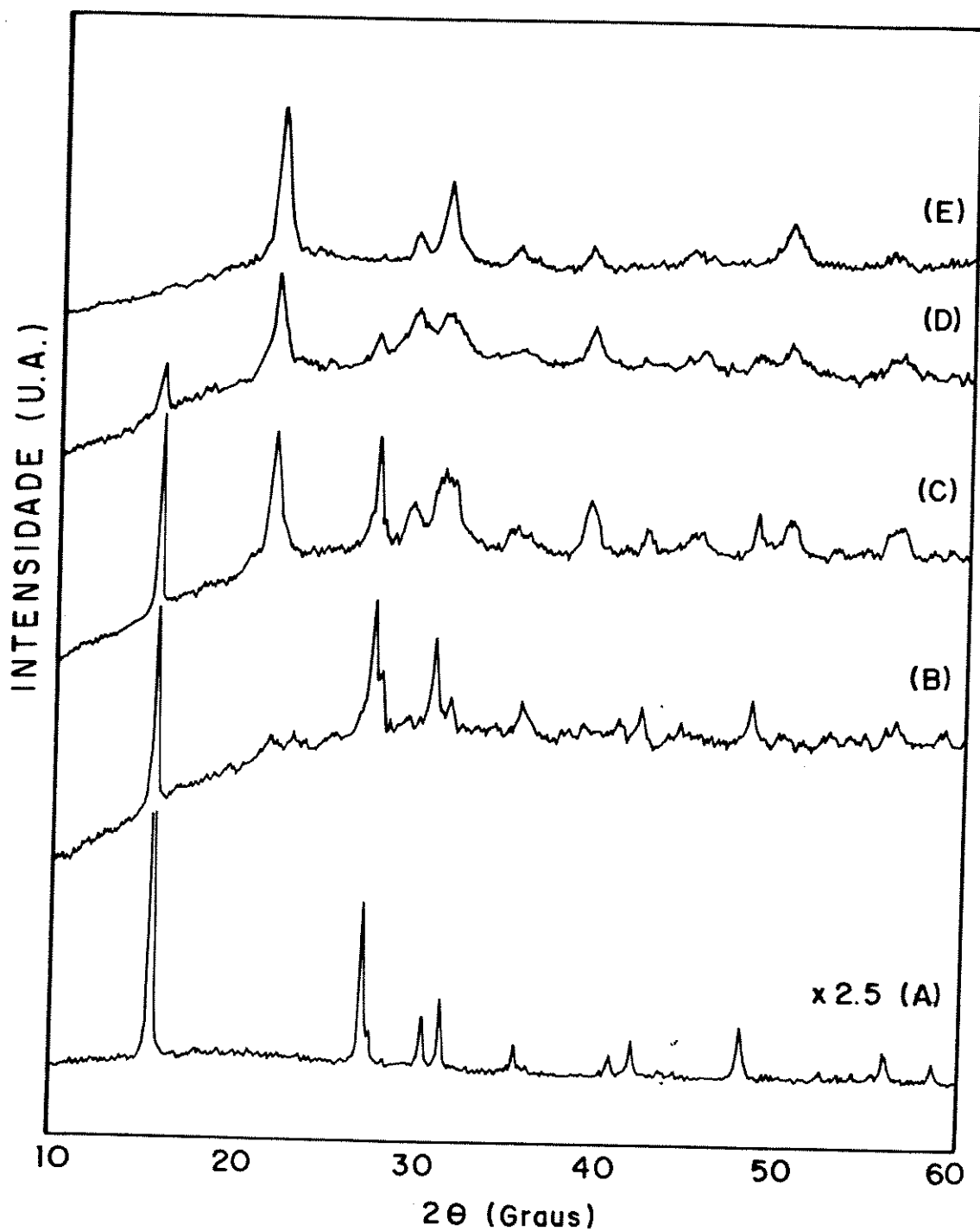


Figura 41. Trocas parciais de K^+ por Ba^{2+} , em $KFeS_2$: (A) $KFeS_2$; (B) $Ba_{0,49}K_{1,12}(FeS_2)_2$; (C) $Ba_{0,67}K_{0,66}(FeS_2)_2$; (D) $Ba_{0,88}K_{0,24}(FeS_2)_2$; (E) $Ba(FeS_2)_2$.

A espectroscopia infravermelho também foi utilizada na caracterização dos produtos dessas reações topoquímicas, possibilitando verificar que não há a presença de água estrutural no material formado, e que não há oxidação do composto a sulfato.

Observando as fotomicrografias obtidas por MEV, mostradas na Figura 42, verifica-se que o fato de se proceder a reação em meio aquoso parece ter influência decisiva sobre a morfologia do produto. Comparando-se as Figuras 42A e B com 42C e D vê-se que os cristalitos não diferem tanto na forma mas, sim, no estado de agregação, sendo que no caso do composto trocado com Ba^{2+} ocorre uma maior dispersão.

Apesar de se apresentarem mais agregados, os cristais de $KFeS_2$ que estiveram em contato somente com água parecem não mostrar uma orientação preferencial, enquanto que o $\alpha-Ba(FeS_2)_2$ tende a formar feixes orientados preferencialmente em uma só direção.

Além disso, as fibras de tioferrato de bário são mais estreitas quando comparadas com o composto de partida, mostrando que, havendo reação, a interação entre a solução e o sólido foi muito maior.

Comparando-se as morfologias de $\alpha-Ba(FeS_2)_2$, obtido a partir $KFeS_2$ triturado e não triturado, verifica-se somente como diferença marcante o tamanho dos cristalitos, menores para o caso do produto preparado a partir de precursor triturado, como seria de se esperar. Isto torna-se óbvio comparando-se as Figuras 43C e E. Verificou-se também a presença de pequenas partículas agregadas em torno dos cristais maiores.

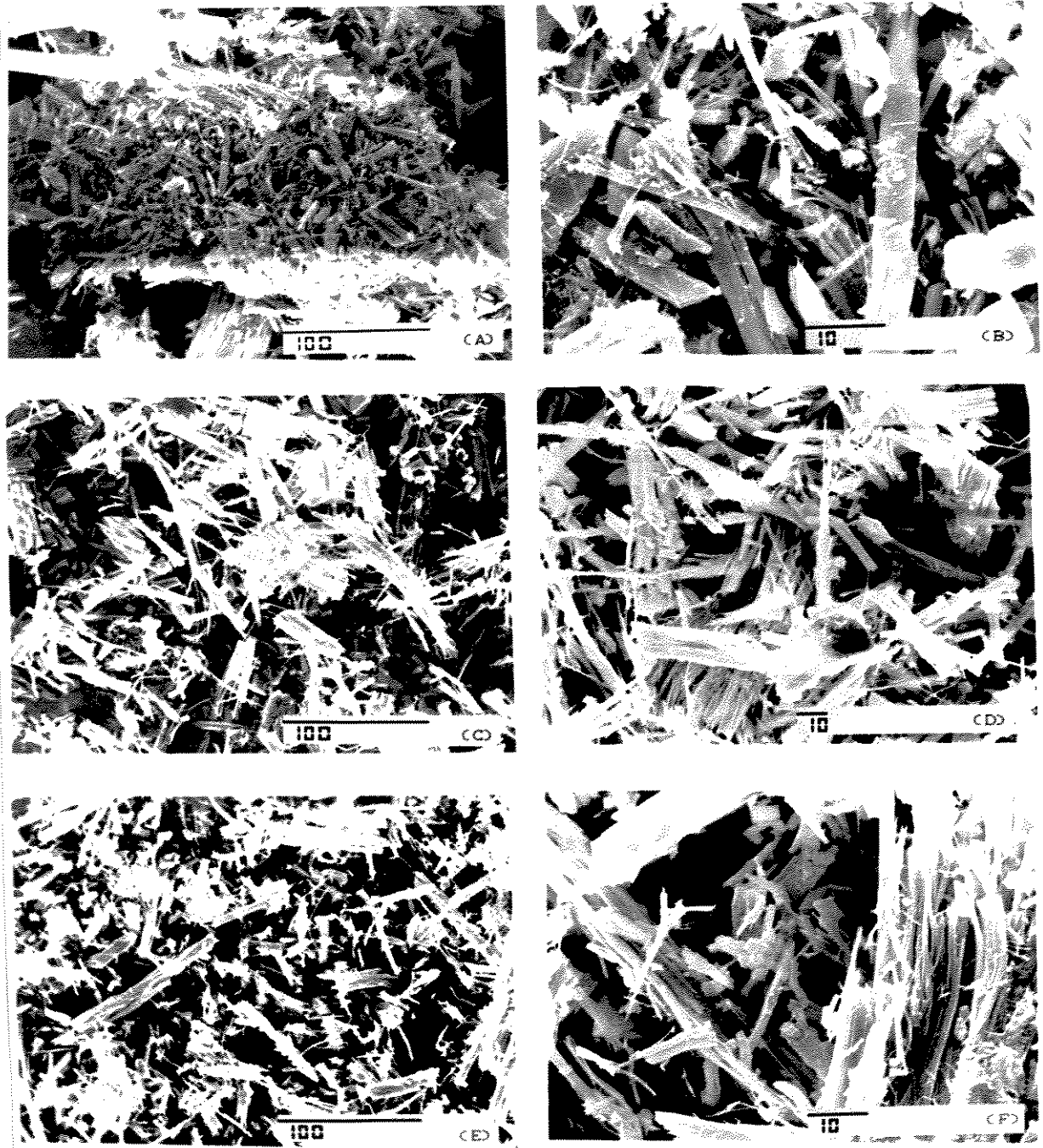


Figura 42. Fotomicrografias de MEV de $\alpha\text{-Ba(FeS}_2\text{)}_2$: (A) $\text{KFeS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 8h/ N_2 (350x); (B) $\text{KFeS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 8h/ N_2 (2000x); (C) $\alpha\text{-Ba(FeS}_2\text{)}_2$ (350x); (D) $\alpha\text{-Ba(FeS}_2\text{)}_2$ (750x); (E) $\alpha\text{-Ba(FeS}_2\text{)}_2$ (trit.) (350x); (F) $\alpha\text{-Ba(FeS}_2\text{)}_2$ (trit.) (1500x).

IV.4.1.3.COMPORTAMENTO TÉRMICO

A evolução da decomposição térmica do α -tioferrato de bário por DRX é apresentada na Figura 43.

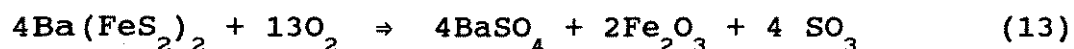
A estrutura se mantém intacta até 200°C, e, mesmo a 300°C, quando as intensidades dos picos caem bastante, ainda não se observa com clareza a formação de novas fases.

Entre os compostos estudados neste trabalho, o α -Ba(FeS₂)₂ é o que tem a decomposição mais simples. A 400°C sua estrutura já foi destruída e o perfil do difratograma é semelhante à fase final, com a diferença que os picos são largos e pouco intensos.

A decomposição termina abaixo de 500°C, com a formação de uma mistura de BaSO₄ e α -Fe₂O₃. A comparação do perfil de DRX com a mistura mecânica destas duas substâncias não deixa dúvidas quanto a esta proposição.

Deste momento em diante, a única modificação observada é que as reflexões associadas ao α -Fe₂O₃ têm suas intensidades incrementadas, com afinamento dos picos, até 800°C.

Todo o processo pode ser descrito por uma única equação:



A espectroscopia infravermelho também foi utilizada no monitoramento desta decomposição térmica. Os espectros estão mostrados na Figura 44.

Apenas a partir de 400°C o espectro assume um perfil característico da presença de íons sulfato. Há também um alargamento da linha base entre 550 e 500cm⁻¹, além de uma banda centrada em 476cm⁻¹, denotando a formação de óxido de ferro.

O espectro do composto aquecido a 500°C já tem o perfil que se mantém até 1000°C, característico da mistura de fases BaSO₄/ α -Fe₂O₃, como se vê na Figura 44H.

As atribuições tentativas das bandas se encontram na Tabela 15.

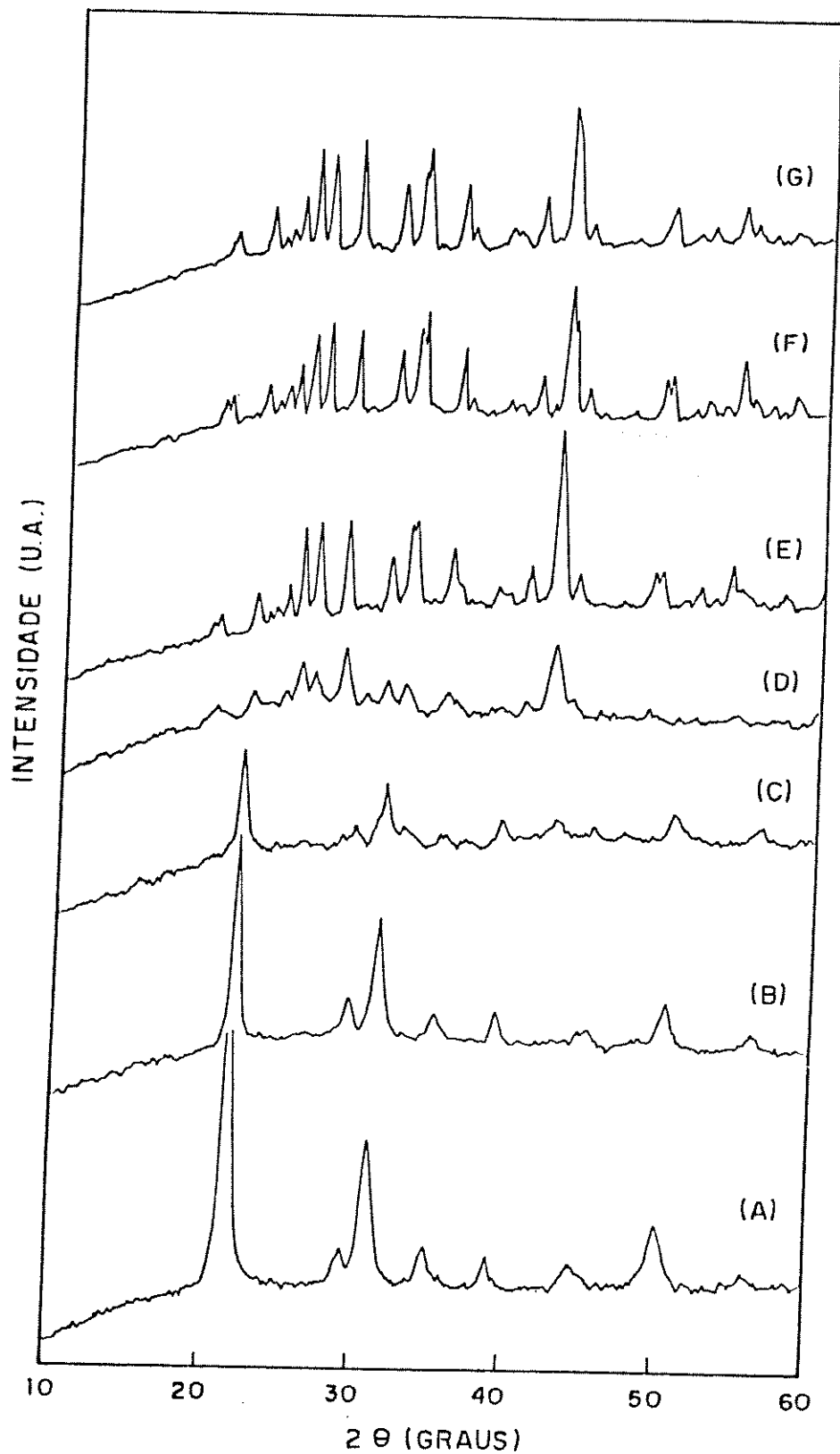


Figura 43. Evolução de DRX para aquecimento de $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$ em presença de ar: (A) $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$; (B) 200°C ; (C) 300°C ; (D) 400°C ; (E) 500°C ; (F) 800°C ; (G) $\text{BaSO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (.) K_2SO_4 , (α) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

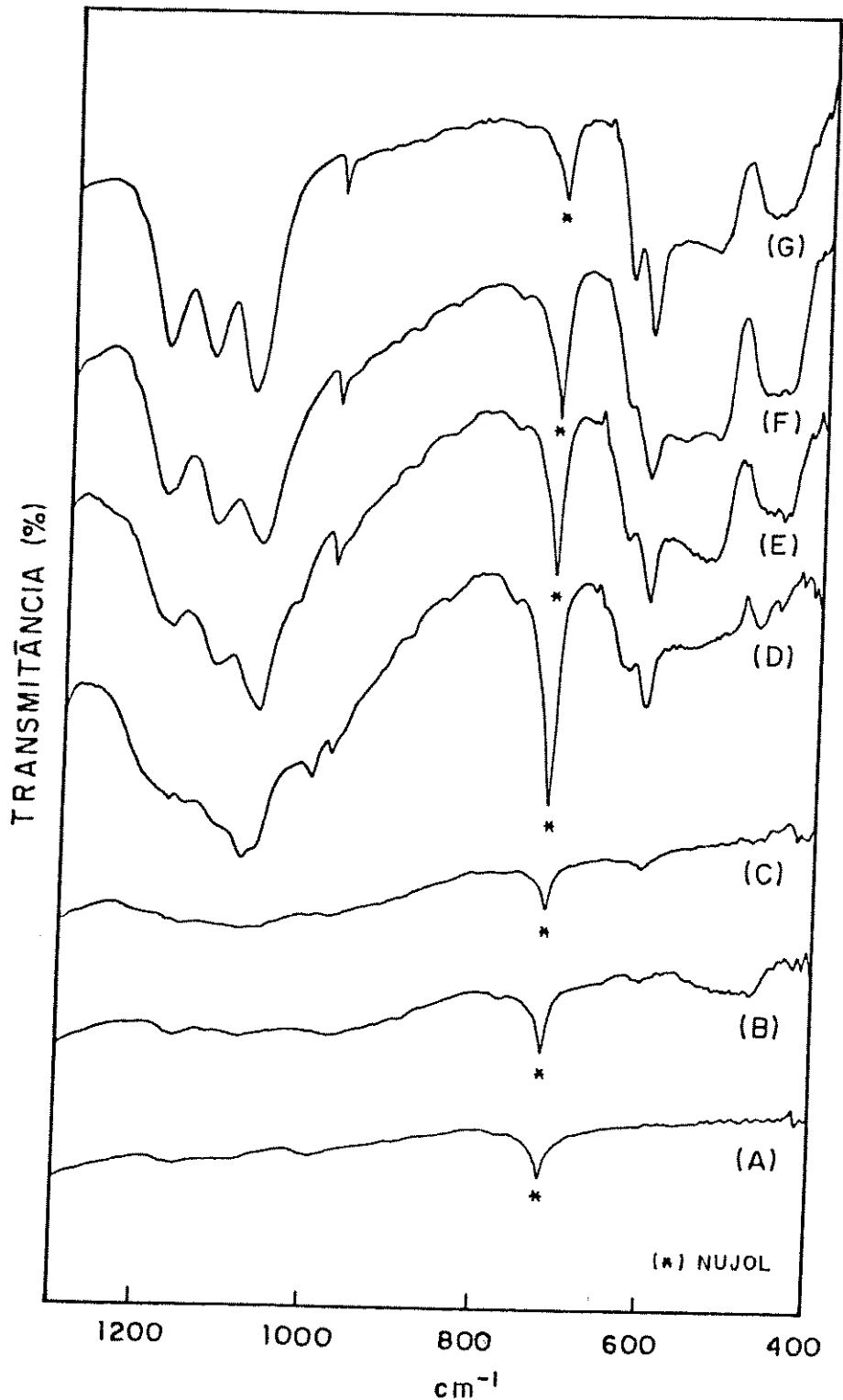


Figura 44. Evolução de EIV para aquecimento de $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$ em presença de ar: (A) $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$; (B) 200°C ; (C) 300°C ; (D) 400°C ; (E) 500°C ; (F) 800°C ; (G) $\text{BaSO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 15: Atribuições tentativas das bandas de infravermelho para os produtos da decomposição térmica do $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$.

Número de onda (cm^{-1})				atribuições tentativas
Temperatura de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}$)			$\text{BaSO}_4 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
400	500	800		
1169f	1170f	1182	1183] $\nu_3(\text{SO}_4)$
1082sh	1115F	1120	1128	
1002fm	1063F	1065	1078	
981f	982f	982	983] $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$
			636] $\nu_4(\text{SO}_4)$
		619	610	
	542F		534] $\nu(\text{Fe-O})$
476f	446F	461	450	

As bandas associadas à presença de íons sulfato são características de bário como contra-íon [38], indicando abaixamento de simetria deste íon, uma vez que as bandas ν_3 e ν_4 se desdobram em três e duas bandas, respectivamente.

O acompanhamento da decomposição térmica do $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$, por MEV, é apresentado na Figura 45.

As fotomicrografias mostram que, a despeito das alterações de ordem cristalográfica que indubitavelmente ocorrem, a morfologia da amostra permaneceu praticamente inalterada.

A 400°C , quando as modificações estruturais já estão em pleno curso, nenhuma característica nova na morfologia é observada, como mostra a Figura 46A.

Mesmo à 700°C , quando já terminada a decomposição térmica e seus produtos estão bem cristalizados, observa-se com clareza as fibras em forma de feixe, presentes no composto de partida, ($\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$).

É um resultado curioso, dado ir no sentido contrário do que havia sido observado para o KFeS_2 , quando, ao final do processo de degradação, percebeu-se claramente as diferentes morfologias das duas

substâncias formadas.



Figura 45. Fotomicrografias de MEV dos produtos do aquecimento de $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$, na presença de ar: (A) 400°C (1500x); (B) 700°C (500x); (C) 700°C (2000x).

Não se pode esquecer, entretanto, que no caso do tiosulfato de potássio, a decomposição se dá em vários estágios, com formação de produtos cristalograficamente bastante diferentes. No caso do produto da troca com bário, uma única reação de oxidação ocorre em um ambiente onde o espaço entre as cadeias pode permitir um rearranjo na estrutura, sem que haja a necessidade de separação das fases formadas em domínios separados.

IV.4.2.REAÇÕES COM ÍONS PRATA (Ag⁺)

IV.4.2.1.SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Seguiu-se o método descrito na ref.30, onde cristais de KFeS_2 não triturado são colocados em presença de uma solução de AgNO_3 , sob agitação. A concentração da solução não pode estar abaixo de 0,1M; se for excessivamente diluída, ocorre precipitação de pequenos cristais de prata metálica [36].

O acompanhamento da reação foi feito por DRX, de modo que as alterações na estrutura original estão mostradas na Figura 46.

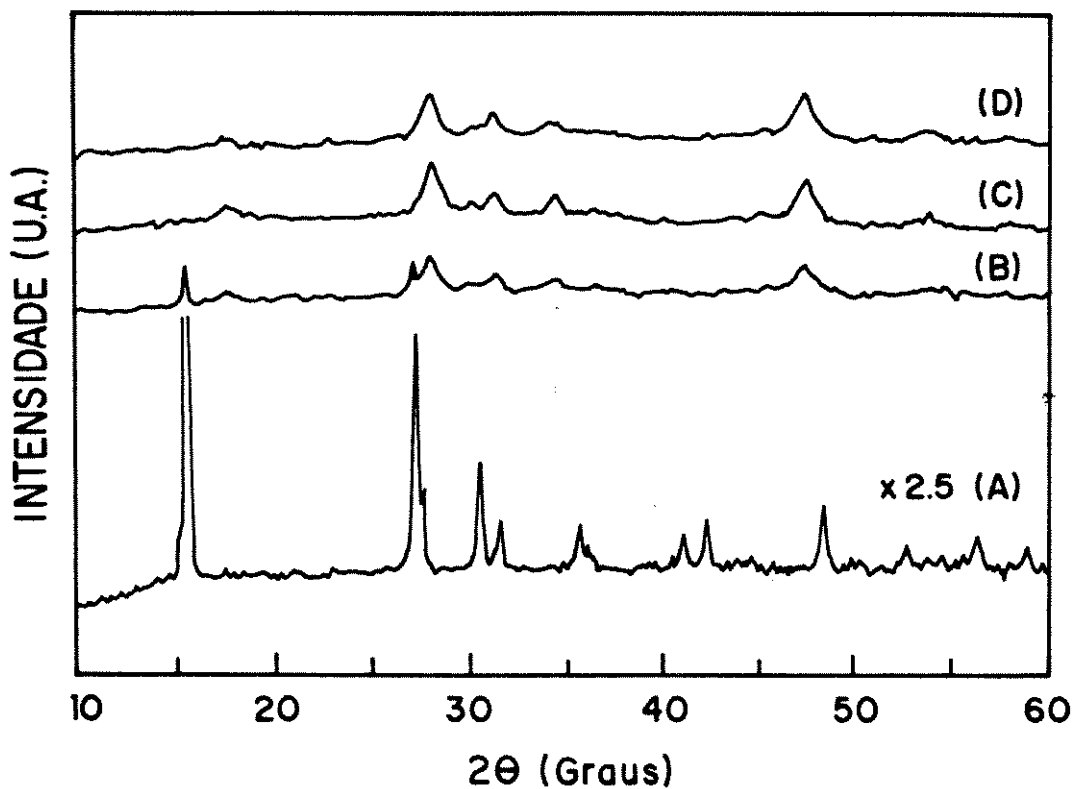


Figura 46. Evolução da reação de KFeS_2 com íons Ag^+ , acompanhada por DRX: (A) KFeS_2 ; (B) 1h; (C) 1,5h; (D) 4h.

Pela observação da Figura 46 nota-se que, já após 1 hora de reação, apenas as duas reflexões do material de partida se mantêm, ainda assim com intensidade bastante reduzida. Os picos referentes à formação de uma nova fase aparecem bastante largos.

Decorridas 1,5 horas não observa-se mais nenhum indício de $KFeS_2$, denotando uma possível troca de todos os íons K^+ por Ag^+ . Deste momento em diante, a única alteração marcante é o gradual abaixamento do tamanho dos picos.

A análise química por titulação de prata com tiocianato confirmou a troca total, com erro absoluto de apenas 0,81 em relação ao cálculo teórico.

Os dados da análise, química juntamente com a comparação das reflexões observadas no difratograma do produto com valores calculados a partir dos parâmetros de cela e valores listados na literatura [38], permitem formular o composto como $AgFeS_2$. Esta comparação é apresentada na Tabela 16.

Os valores de d , calculados para $AgFeS_2$, foram obtidos através da equação 12.

$AgFeS_2$ é isomorfo à calcopirita, $CuFeS_2$, possui estrutura tetragonal, pertence ao grupo espacial $D_2^{12}d/I\bar{4}2d$ e parâmetros de cela $a=b=5,66\text{\AA}$ e $c=10,30\text{\AA}$ com quatro moléculas por cela unitária (ver Figura 47).

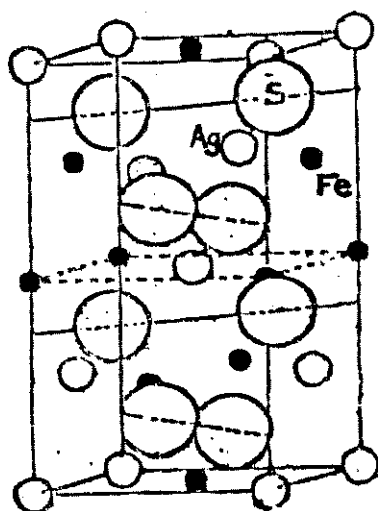


Figura 47. Estrutura de $AgFeS_2$ [36].

Tabela 16: Padrão de DRX de AgFeS_2 : experimental x calculado.

$\text{AgFeS}_2_{\text{exp}}$ d(Å)	$\text{AgFeS}_2_{\text{calc}}$ d(Å)	$\text{AgFeS}_2[38]$ d(Å)	hkl
5,00	4,96	4,97	011,101
3,17	3,16	3,14	112
2,97	2,94	2,93	013,103
2,85	2,83	2,87	020
2,60	2,58	2,56	004
2,44	2,46	2,46	121,211
2,01			
1,91	1,90	1,93	024
1,70			
1,69	1,69	1,69	132
1,58	1,58	1,57	116

EXP. experimental, CALC. calculado (eq.11)

Como já fora citado na Introdução, na formação do tioferrato de prata a estrutura de cadeias é parcialmente desfeita, com migração de metade dos átomos de ferro para fora dos tetraedros S_4 , havendo a formação de uma rede tridimensional. A coloração do composto é marrom intenso e o caráter fibroso dos cristais é mantido. Em geral, um cristal de KFeS_2 se transforma em vários cristais de menores AgFeS_2 . Com esta reação, apenas tetraedros alternados são ocupados por átomos de ferro, com se vê na Figura 48, diferentemente da estrutura no KFeS_2 , (Figura 6B).

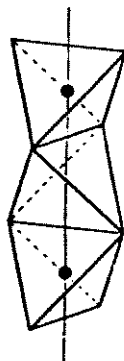


Figura 48. Modificação na estrutura de cadeias com a reação KFeS_2 com Ag^+ [7].

Apesar da cristalinidade deste composto ser significativamente menor, se comparada à de seu precursor, não se conhece nenhuma outra rota de preparação para esta substância. Tentativas de se preparar AgFeS_2 a partir da fusão de prata, enxofre e FeS , por exemplo foram completamente fracassadas [37].

A transformação $\text{KFeS}_2 \rightarrow \text{AgFeS}_2$ envolve uma alteração do eixo das fibras, que deixa de ser o eixo (001) e passa a ser o (100). Entretanto, como o esqueleto composto pelos átomos de enxofre permanece intacto, a reação pode ser considerada topoquímica, a despeito das migrações que ocorrem dentro da estrutura.

É um caso diferente de outros sistemas como, por exemplo, o do ácido antimônico cristalino, onde as trocas se processam exatamente nos mesmos sítios ocupados anteriormente pelo cátion do precursor [52].

IV.4.1.2.EFEITO DE TRITURAÇÃO E TROCAS PARCIAIS

Uma vez determinadas as condições ótimas para a obtenção do AgFeS_2 , mais dois tipos de estudos foram efetuados para esta reação: i) troca em KFeS_2 triturado (100 mesh) e, ii) trocas parciais com formação de $\text{K}_x\text{Ag}_y\text{FeS}_2$. Em ambos os casos, a evolução da reação com o tempo foi monitorada por DRX e quantificada por titulação com tiocianato.

A evolução da reação utilizando-se precursor triturado é mostrada na Figura 49. Aqui, o processo ocorre bem mais rapidamente, o que é evidenciado pela observação de que, após 15 minutos de contato entre os reagentes, não se observa mais nenhuma reflexão associada ao composto de partida. Ocorre, então, um pequeno aumento nas intensidades das reflexões, até 30 minutos, e, em seguida, diminuição dos mesmos até 2 horas.

A análise química confirmou que a troca total ocorreu nos 15 primeiros minutos de reação. Isto mostrou novamente que a trituração causa um aumento na reatividade do KFeS_2 , como já fora observado para o comportamento térmico, e, por isso, a mesma reação se processa em maior velocidade.

As trocas parciais de prata em KFeS_2 foram realizadas a partir desta substância não triturada, com a finalidade de se obter compostos mistos de potássio e prata. Três reações com concentrações variadas de Ag^+ foram feitas.

A análise química permitiu identificar cada uma das trocas como sendo de 30,0%, 55,0% e 80%, o que permitiu formular os compostos como $\text{K}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{FeS}_2$, $\text{K}_{0,45}\text{Ag}_{0,55}\text{FeS}_2$ e $\text{K}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}\text{FeS}_2$.

A Figura 50 mostra os difratogramas de cada uma destas amostras comparados, de um lado com o de KFeS_2 e, de outro, com o de AgFeS_2 .

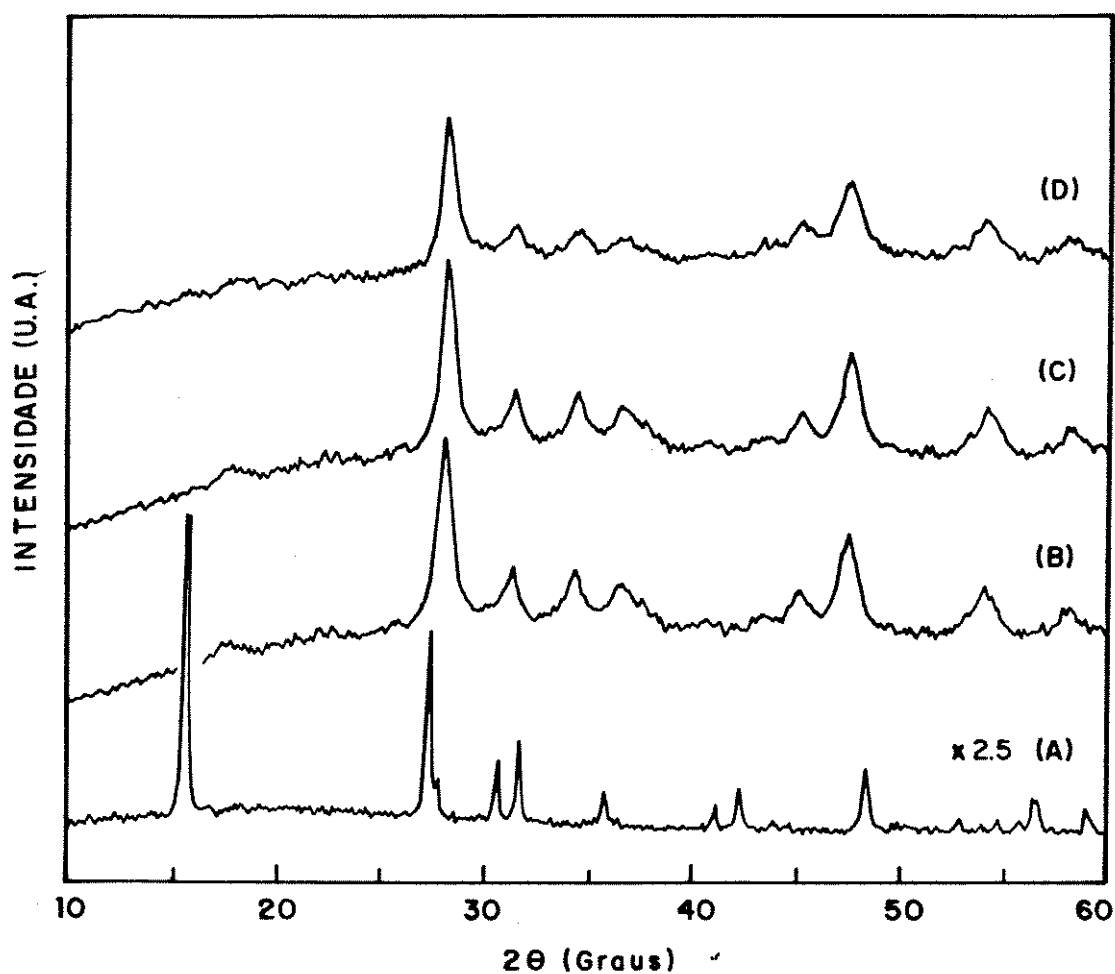


Figura 49. Evolução da reação de KFeS_2 com Ag^+ , acompanhada por DRX: (A) KFeS_2 ; (B) 15min; (C) 30min; (D) 2h.

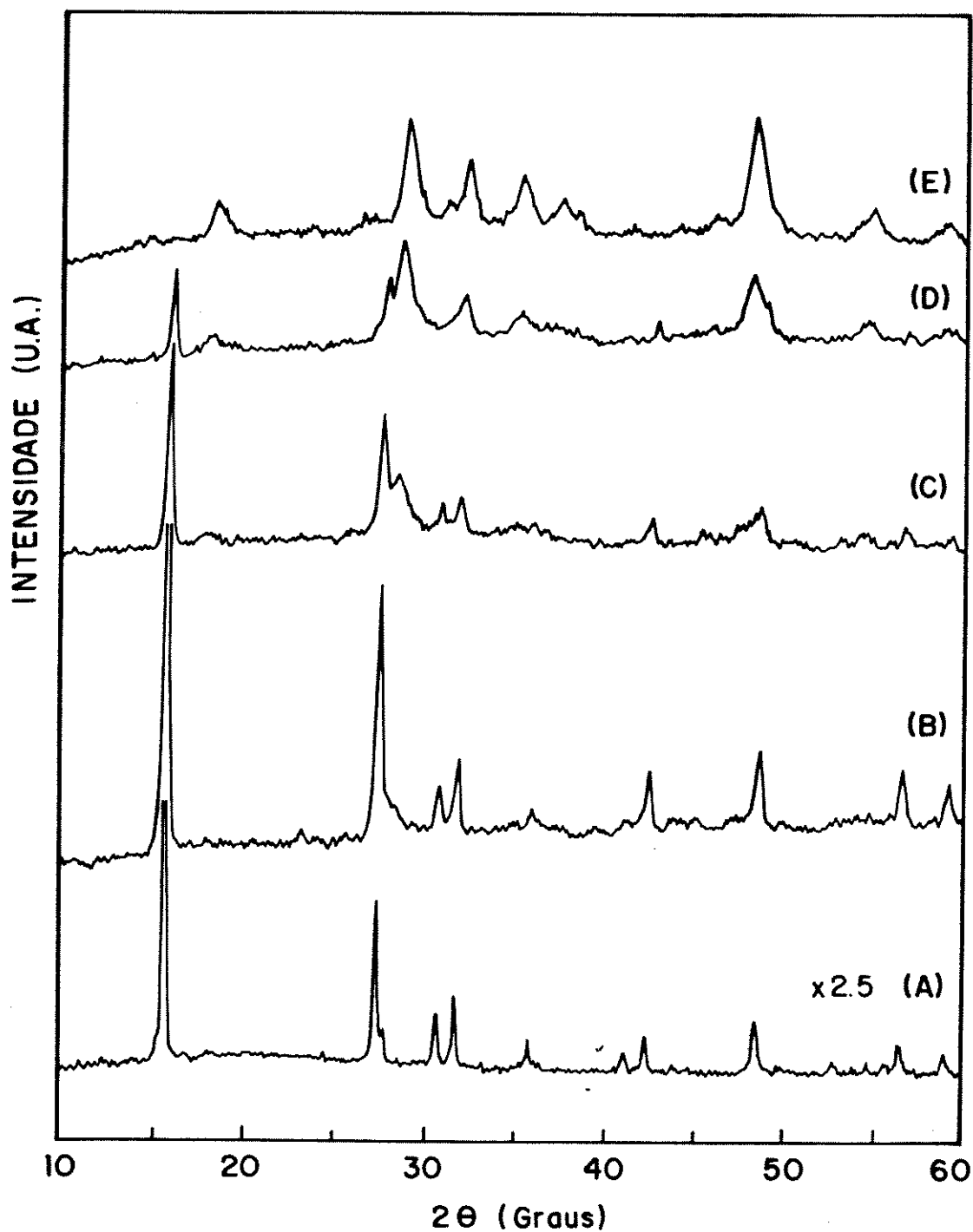


Figura 50. Trocas parciais de K^+ por Ag^+ em KFeS_2 : (A) KFeS_2 ; (B) $\text{K}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{FeS}_2$; (C) $\text{K}_{0,45}\text{Ag}_{0,55}\text{FeS}_2$; (D) $\text{K}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}\text{FeS}_2$; (E) AgFeS_2 .

Verifica-se um crescimento nas intensidades dos picos associados à fase contendo prata, diretamente proporcional à extensão da troca.

Pode-se inferir por estes resultados que é possível uma certa distorção na estrutura original, causada pela entrada de Ag^+ , sem que a fase contendo K^+ como contra-íon seja completamente destruída.

O espectro infravermelho, como no caso do KFeS_2 e da troca com Ba^{2+} , não apresenta absorções na região de 4000 e 400cm^{-1} . O que se pôde inferir pela aplicação desta técnica foi que, apesar da reação se processar na presença de água, esta substância não é incorporada ao produto, fato evidenciado pela ausência de absorções nas regiões de 3400 e 1600cm^{-1} . Também não ocorre oxidação, uma vez que nenhum efeito marcante é observado em 1100 e 617cm^{-1} , regiões onde aparecem as absorções relativas ao grupamento SO_4^{2-} , em simetria Td.

A caracterização deste derivado se completa com a técnica MEV. As fotomicrografias estão apresentadas na Figura 51.

Comparando-se a morfologia do AgFeS_2 com a do KFeS_2 mantido em água, nota-se grande diferença no que se refere à agregação das partículas. No precursor, verifica-se que a água desfaz o empilhamento original, mas as fibras são mantidas agregadas, de forma desordenada. O tamanho das agulhas é bem maior no AgFeS_2 , chegando a $200\mu\text{m}$ de comprimento, enquanto em $\text{KFeS}_2/\text{H}_2\text{O}$ não ultrapassam $45\mu\text{m}$.

Isto mostra que, apesar da água causar uma desagregação nos cristais, a presença dos íons é o fator preponderante na determinação do tamanho e estado de agregação dos cristais.

Comparando-se AgFeS_2 preparado com KFeS_2 triturado e não triturado, observa-se uma semelhança muito grande entre as morfologias e forma dos cristais. A principal diferença entre um e outro caso é o tamanho dos cristalitos, efeito esperado. Enquanto no composto preparado a partir de KFeS_2 , não triturado, as maiores partículas chegam a $160\mu\text{m}$, no outro, não ultrapassam $65\mu\text{m}$. O AgFeS_2 preparado a partir de KFeS_2 triturado mostrou, também, a existência de pequenas partículas depositadas sobre os cristais maiores, característica já observada quando se fez a comparação entre as morfologias de KFeS_2 , triturado e não triturado.

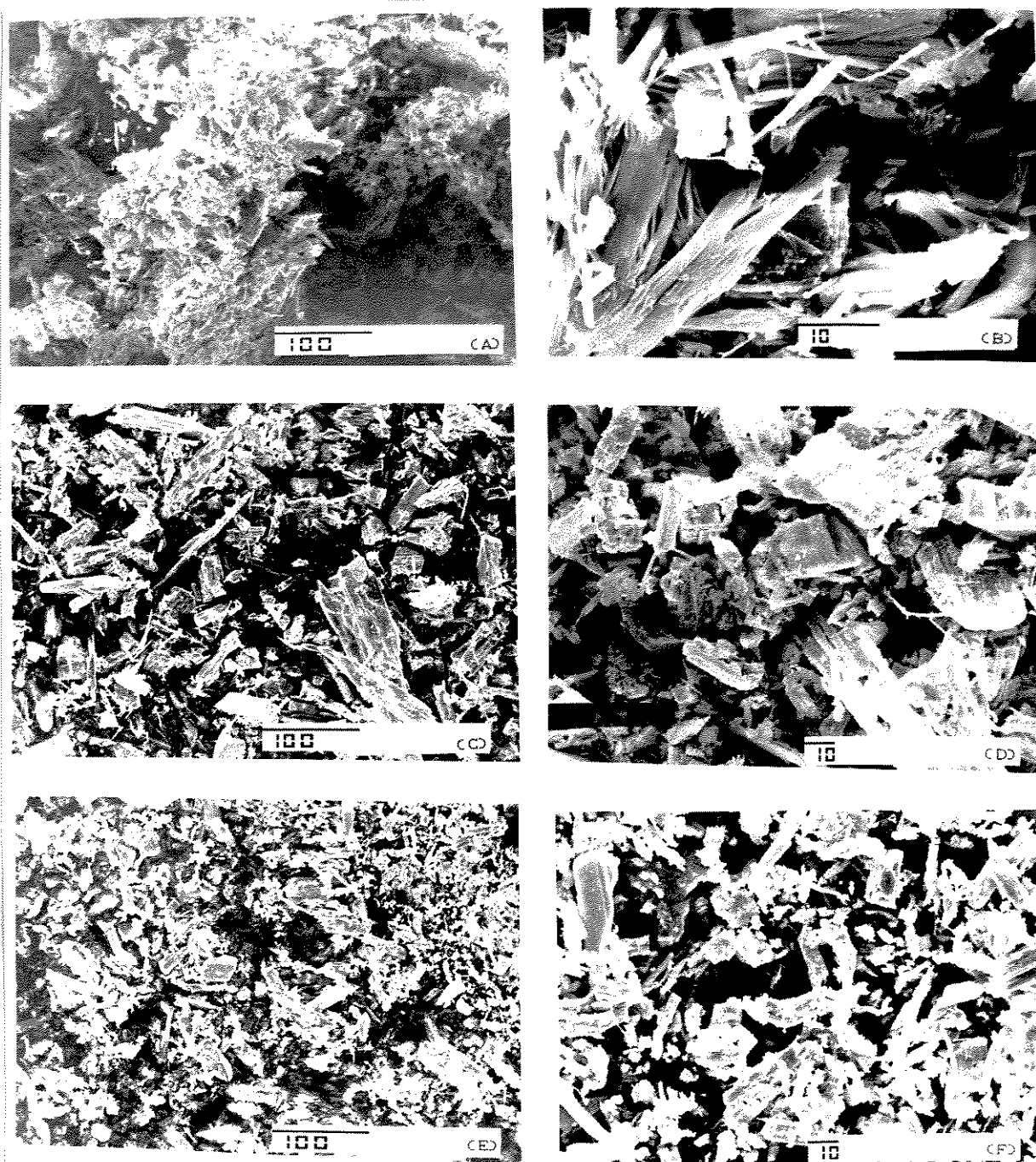


Figura 51. Fotomicrografias de MEV, de AgFeS_2 : (A) $\text{KFeS}_2/2\text{h}/\text{H}_2\text{O}$ (200x) ; (B) $\text{KFeS}_2/2\text{h}/\text{H}_2\text{O}$ (2000x); (C) AgFeS_2 (200x); (D) AgFeS_2 (750x); (E) AgFeS_2 triturado (200x); (F) AgFeS_2 triturado (750X).

IV.4.2.3.COMPORTAMENTO TÉRMICO DE AgFeS_2

Estas experiências foram realizadas nos mesmos moldes daquelas já descritas para o KFeS_2 , isto é, duas horas de aquecimento entre 100 e 1000°C. Não foi testado o efeito da trituração neste processo, mas é esperado que haja também um aumento na reatividade, pela criação de defeitos.

A Figura 52 mostra a evolução do processo, acompanhada por DRX.

As primeiras modificações no perfil do difratograma, decorrentes da decomposição do AgFeS_2 , apareceram a 200°C, quando se detectou uma mistura do composto de partida, AgFeS_2 , com FeS_2 e Ag_2S . Esta proposição é baseada na comparação das reflexões presentes nesta amostra com dados listados na literatura [59].

Isto se torna evidente pela observação da Tabela 17.

Ainda na Figura 52, os picos assinalados como sendo referentes a uma substância, mas que, pela tabela, podem ser associados a reflexões de diferentes compostos, foram designados de acordo com a evolução dos difratogramas e por comparação destes resultados com o que já foi reportado para a decomposição do KFeS_2 .

Entre 200 e 300°C as modificações são tênues, sendo a principal novidade a constatação de que muito pouco do composto de partida deve estar presente.

Nova modificação radical do padrão de DRX ocorreu para a amostra aquecida a 400°C. Duas novas fases, formadas pela decomposição dos sulfetos de ferro e prata, se formaram: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Ag_2SO_4 . Há também indícios de que nesta amostra a decomposição de Ag_2S não foi completa.

Mais uma fase apareceu em 500°C, quando foi notada a presença de partículas prateadas entre os produtos. Duas novas reflexões surgiram, permitindo identificar essas partículas como prata metálica, juntamente com a mistura de fases óxido de ferro e sulfato de prata.

Entre 500 e 700°C há somente uma diminuição dos picos associados ao Ag_2SO_4 , indicando possível decomposição deste composto.

Essa decomposição é confirmada no difratograma da amostra aquecida a 800°C, quando se forma o produto final deste processo, ou seja, uma mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e prata metálica.

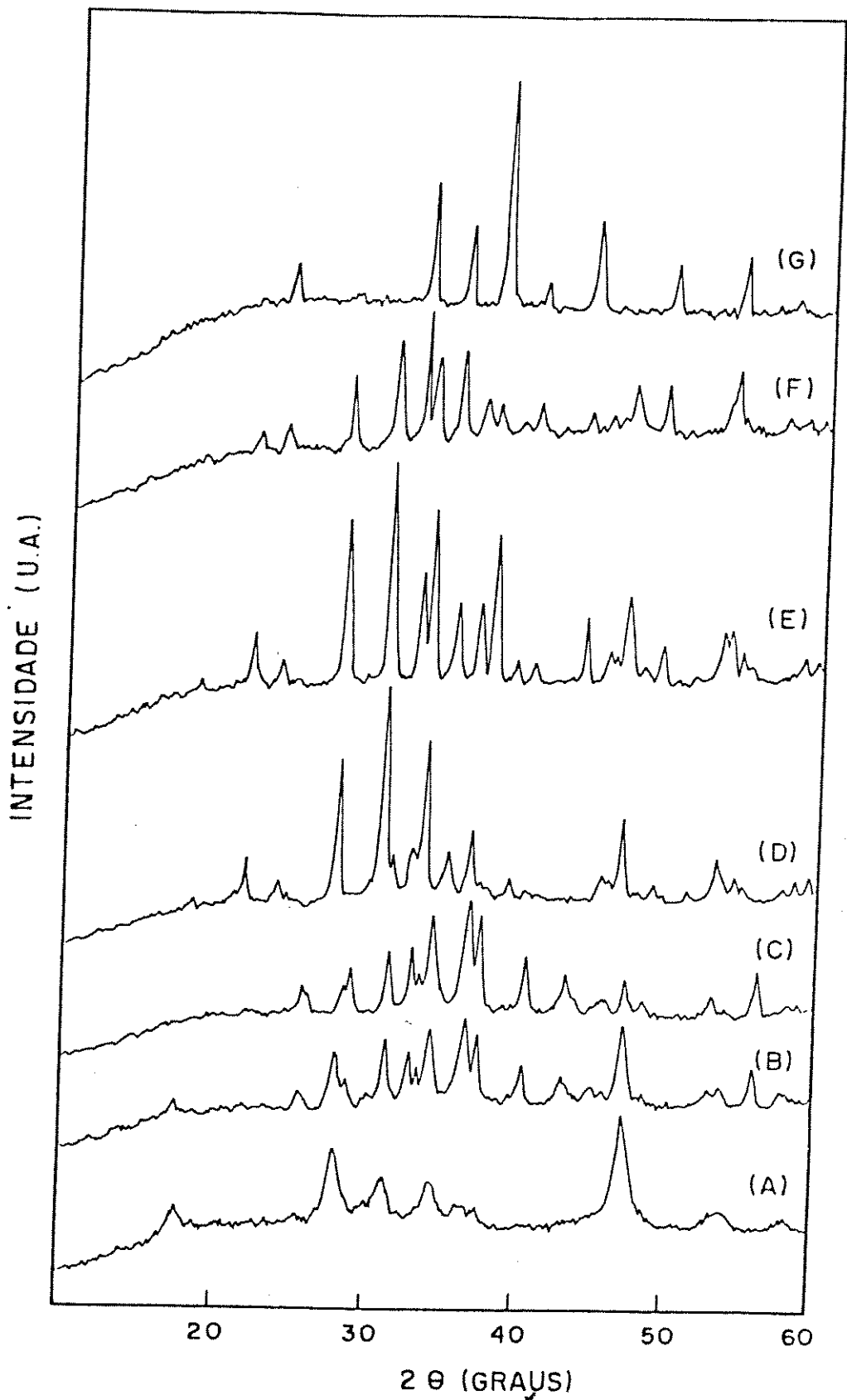


Figura 52. Evolução de DRX para aquecimento de AgFeS_2 em presença de ar: (A) AgFeS_2 ; (B) 200°C ; (C) 300°C ; (D) 400°C ; (E) 500°C ; (F) 700°C ; (G) 800°C . () AgFeS_2 , (/) Ag_2S , () FeS_2 , (.) Ag_2SO_4 , () Ag^0 , (α) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabela 17. Comparação do padrão de DRX de $\text{AgFeS}_2/200^\circ\text{C}$ com AgFeS_2 , Ag_2S e FeS_2 .

Ag/200 d(Å)	AgFeS ₂ d(Å)	Ag ₂ S* d(Å)	FeS ₂ d(Å)
5,00	5,00		
3,45		3,44	
		3,38	
3,18	3,17		3,13
3,09		3,08	
2,96	2,97		
2,85	2,85	2,84	
2,72			2,71
2,67		2,66	
2,60	2,60	2,61	
2,45	2,46	2,44	2,42
2,39	2,40	2,39	
2,22		2,21	2,21
2,09		2,08	
2,00	2,01	2,00	
1,97		1,96	
1,92	1,92		1,92
1,70	1,70		
1,64	1,63		1,63
1,59	1,58	1,59	1,56

* reflexões mais intensas

A Tabela 18 apresenta uma comparação dos valores de d para os produtos do aquecimento de AgFeS_2 a 500 e 800°C com Ag_2SO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e prata metálica (Ag^0).

Tabela 18. Comparação do padrão de DRX de $\text{AgFeS}_2/500$ e $\text{AgFeS}_2/800$ com Ag_2SO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Ag° .

Ag/500 d(Å)	Ag/800 d(Å)	Ag° [59] d(Å)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [59] d(Å)	Ag_2SO_4 [59] d(Å)
4,75				4,71
4,03				3,99
3,71	3,69		3,66	
3,56				
3,19				3,17
2,89				2,87
2,71	2,71		2,69	
2,66				2,64
2,53	2,52		2,51	2,51
2,43				2,42
2,37	2,37	2,36		
2,28			2,29	2,27
2,22	2,22		2,20	
2,05	2,04	2,04		
1,98				1,98
1,96				1,96
1,93				1,93
1,89				1,88
1,85	1,84		1,84	
				1,76
1,70	1,70		1,69	1,71
1,68				1,67
1,66				1,65
1,59	1,60		1,60	
1,57				1,57
1,55				1,55

A decomposição térmica do AgFeS_2 também foi caracterizada por EIV. Infelizmente, para este processo, a técnica mostrou limitações. Ocorre que, na etapa inicial, há a formação de sulfetos de ferro e prata, que apresentam a maioria de suas absorções abaixo de 400cm^{-1} ,

e, por isso, até 300°C os espectros apresentaram-se bastante pobres.

A Figura 53 ilustra a evolução do comportamento térmico de AgFeS_2 na presença de ar. As atribuições tentativas das bandas dos principais produtos estão na Tabela 19.

Tabela 19. Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros IV dos principais produtos de degradação térmica do AgFeS_2 , entre 1300 e 400 cm^{-1} .

Número de onda (cm^{-1})			atribuição tentativa
Temperatura de Aquecimento (°C)			
300	400	800	
1057sh	1059F	1054F] $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$
	606F] $\nu_4(\text{SO}_4)$
	594F] $\nu(\text{Fe-O})$
	535m	561F] $\nu(\text{Fe-O})$
	462m	464F] $\nu(\text{Fe-O})$

A única banda que aparece nos espectros das amostras aquecidas a 200 e 300°C, em 403 cm^{-1} , mostra-se cortada devido à limitação do equipamento em atingir valores menores de número de onda.

Seria de se esperar pelo menos uma banda próxima à 420 cm^{-1} , associada à vibração Fe-S, como ocorrera para a amostra KFeS_2 t/320, uma vez, que no caso em discussão, também houve a formação de FeS_2 .

O deslocamento da referida banda para menor número de onda indica um "enfraquecimento" da ligação Fe-S em relação ao que havia sido observado para a decomposição de KFeS_2 . Uma possível explicação para isto seria que este enfraquecimento seja decorrente das migrações ocorridas no retículo quando há troca de K^+ por Ag^+ . Isto justificaria a banda "cortada" nos espectros de AgFeS_2 /200 e AgFeS_2 /300.

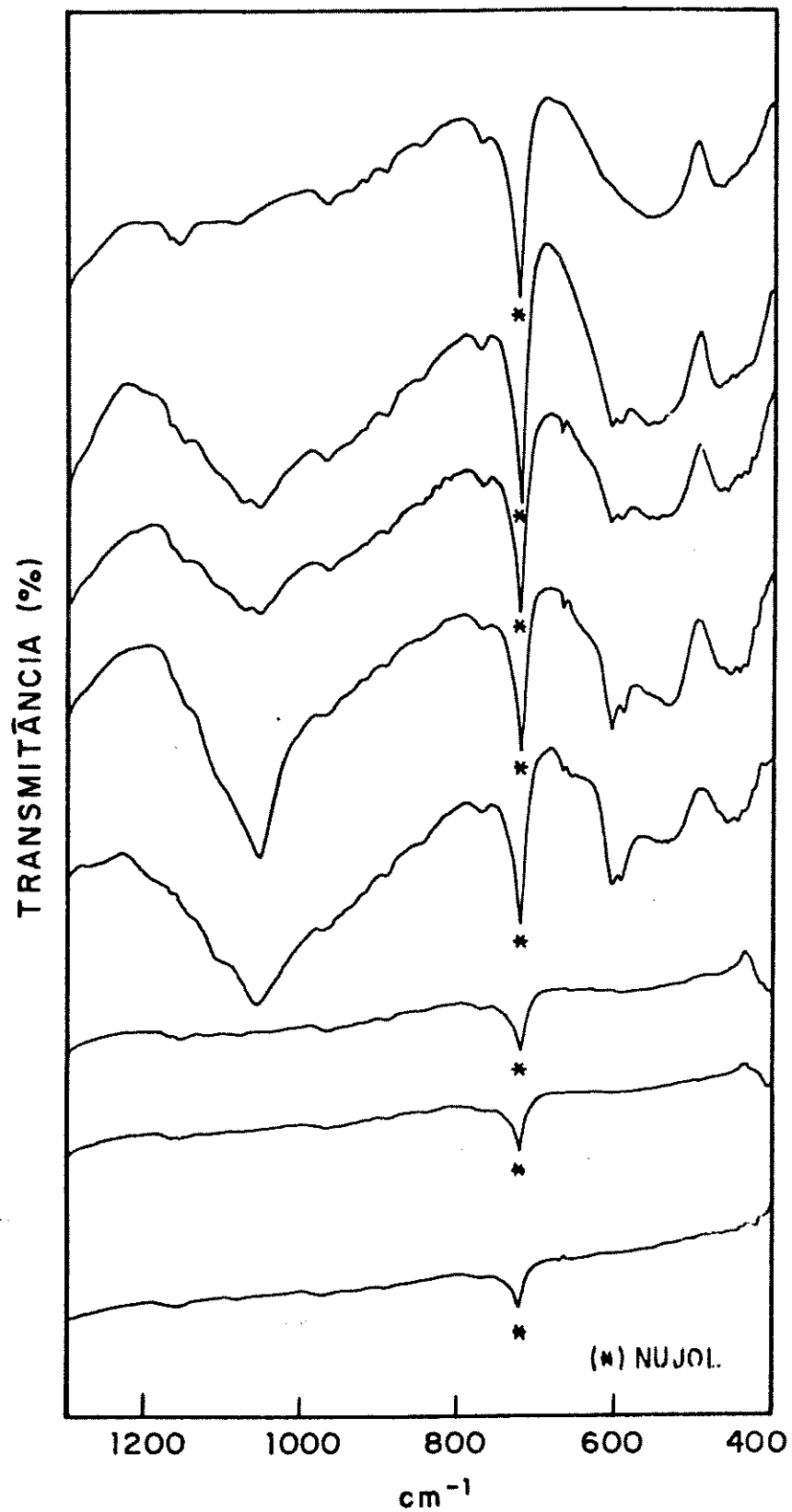


Figura 53. Evolução de EIV para aquecimento de AgFeS_2 em presença de O_2 : (A) AgFeS_2 ; (B) 200°C ; (C) 300°C ; (D) 400°C ; (E) 500°C ; (F) 700°C ; (G) 800°C .

É crucial para uma melhor caracterização do sistema obter-se a medida os espectros na região de baixa frequência no infravermelho (abaixo de 400cm^{-1}). Isto permitiria uma análise mais completa do que ocorre no ambiente das ligações químicas do sistema, possibilitando um estudo de como as vibrações características de FeS_2 e Ag_2S se comportam quando estas duas substâncias se formam a partir de uma única fase.

O espectro da amostra $\text{AgFeS}_2/400$ apresenta bandas de absorção características da presença de íons sulfato, ν_3 , com mínimo em 1059cm^{-1} . A outra banda característica deste grupamento apresentou dois mínimos em 606 e 593cm^{-1} , respectivamente. O desdobramento pode ser uma indicação de que este grupo apresenta alguma distorção do sítio cristalino em relação à simetria T_d , de modo que o desdobramento ocorre por desdobramento por fator grupo.

Nota-se também a presença das vibrações Fe-O, centradas em 535 e 463cm^{-1} .

De 500°C em diante, o que se observa é uma gradual diminuição das intensidades das absorções ligadas ao sulfato. Na amostra $\text{AgFeS}_2/700$, a banda que ocorre próximo a 600cm^{-1} é quase imperceptível, enquanto que as absorções Fe-O têm suas intensidades incrementadas, além de sofrerem alargamento.

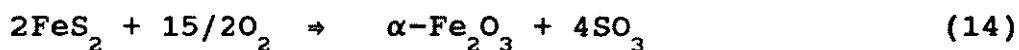
O espectro de $\text{AgFeS}_2/800$ é composto apenas pelas vibrações características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, uma vez que o sulfato de prata se decompôs e a prata metálica não apresenta vibração neste tipo de espectro.

Baseando-se no que foi apresentado até agora, pode-se sumarizar a decomposição térmica do AgFeS_2 na Tabela 20.

A rota de decomposição desta substância difere do esquema proposto para o KFeS_2 em vários pontos. Em primeiro lugar, verifica-se uma menor resistência do AgFeS_2 à temperatura, dado que, a 200°C , grande parte da estrutura original já foi destruída.

Um fato importante deve ser salientado: no início de todo o processo, é a temperatura o fator preponderante na decomposição do composto, pois os produtos que se formam não estão diretamente relacionados à reação com oxigênio, propriamente dita.

Estas reações tornam-se evidentes apenas a 400°C , quando a pirita é oxidada a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e o sulfeto de prata se oxida a AgSO_4 , de acordo com as equações:

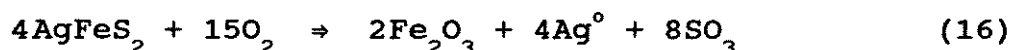


Um fato bastante curioso, que não pode deixar de ser mencionado, diz respeito à redução da prata, ocorrida quando o sulfato de prata se decompõe. É bastante inesperado este acontecimento, uma vez que o sistema está sob condições fortemente oxidantes. Não podemos nos esquecer, entretanto, de que na decomposição dos sulfetos ocorre oxidação do enxofre, que passa de um estado de oxidação S^{2-} para S^{6+} . Esta oxidação deve ser assistida por uma redução que, no caso, ocorre com a prata, explicando então o fenômeno descrito.

Tabela 20. Sumário do comportamento térmico de AgFeS_2 .

Temperatura (°C)	Produtos					
25-100	AgFeS_2					
200-300	AgFeS_2	Ag_2S	FeS_2			
400		Ag_2S		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ag_2SO_4	
500-700				$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ag_2SO_4	Ag°
800				$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		Ag°

O processo global da oxidação de AgFeS_2 pode ser representado pela seguinte equação geral:



Não foi possível detalhar um esquema de reações com as estequiometrias exatas para cada etapa do processo de decomposição do tioferrato de prata na presença de O_2 , pelo fato de que tudo ocorre concomitantemente, sendo que as fases novas se formam sem que tenha havido degradação total daquelas que lhes deram origem: i) À 200°C ocorre formação dos sulfetos FeS_2 e Ag_2S sem que haja decomposição completa de AgFeS_2 .

i) à 200°C ocorre formação dos sulfetos Ag_2S e FeS_2 sem que haja decomposição completa de AgFeS_2 ;

ii) à 400°C detecta-se, simultaneamente, a presença de Ag_2S e Ag_2SO_4 ;

iii) entre 500 e 700°C há Ag_2SO_4 e prata metálica no mesmo produto.

Para finalizar esta parte do trabalho, fez-se um estudo das modificações da morfologia do AgFeS_2 , conforme a sua degradação com o aumento da temperatura.

A Figura 54 mostra as fotomicrografias das amostras analisadas por esta técnica.

Na amostra aquecida a 300°C, onde foram detectados os compostos FeS_2 e Ag_2S , não foi notada nenhuma variação considerável na morfologia, em relação ao precursor, isto é, os cristais mantiveram o caráter fibroso e a forma de agulhas.

No composto $\text{AgFeS}_2/500$ nota-se uma diminuição no tamanho das partículas, com a formação de agregados de até 55 μm . Estes agregados possuem tamanhos variados e formas bastante irregulares. Os menores não atingem 10 μm , enquanto alguns poucos mantêm o tamanho de até 160 μm , mostrando, entretanto, superfície idêntica à das partículas menores.

Até o momento não foi possível a diferenciação entre as várias fases presentes nessas etapas de decomposição.

Somente o produto final deste aquecimento apresentou duas morfologias para as duas substâncias formadas. Uma delas mostra superfície bastante lisa e extensa, quando comparada com as pequenas partículas de aproximadamente 2 μm , muito semelhantes ao $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, detectado na decomposição do KFeS_2 . A diferença se dá por conta de que as formas dessas partículas são um pouco irregulares e seus contornos são levemente arredondados. Conseqüentemente, a superfície lisa deve ser característica da prata metálica.

Novamente os produtos resultantes das trocas parciais de K^+ por íons Ag^+ não apresentaram variações consideráveis no que tange à morfologia, de modo que a apresentação de suas fotomicrografias não trariam informações relevantes neste momento.

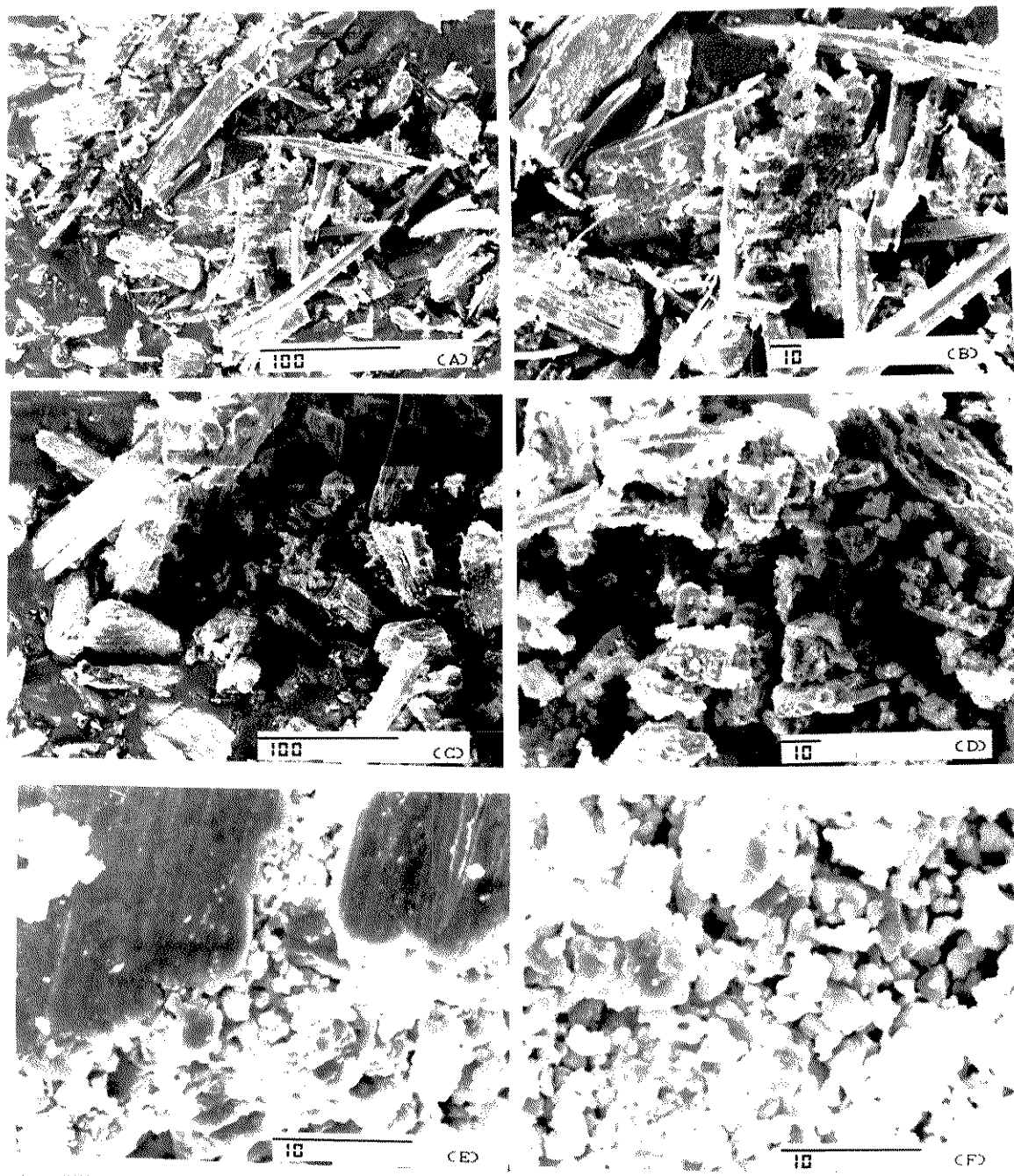


Figura 54. Fotomicrografias de MEV dos produtos do aquecimento de AgFeS_2 em presença de O_2 : (A) 300°C (350x); (B) 300°C (750x); (C) 500°C (350x); (D) 500°C (750x); (E) 800°C (3500x); (F) 800°C (3500x).

V. CONCLUSÕES

Dentre os resultados apresentados neste trabalho, destacam-se as seguintes conclusões:

1. O KFeS_2 é obtido com maior cristalinidade e ordenamento magnético, quando sintetizado em 1,5 horas de reação, a 900°C , e com uma taxa lenta de aquecimento/resfriamento.

2. A taxa de aquecimento/resfriamento, durante a síntese do KFeS_2 , tem fundamental importância na estrutura magnética do composto formado, como mostraram os resultados de espectroscopia Mössbauer.

3. A decomposição térmica do KFeS_2 , em atmosfera oxidante, se processa em várias etapas, nas quais são obtidas misturas de fases contendo FeS_2 , K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A mistura final se forma entre 600 e 700°C , para o precursor triturado, e entre 700 e 800°C , para o não triturado.

4. A ação mecânica (trituração) sobre os cristais de KFeS_2 provoca a formação de um estado ativado inicial, o que torna o composto mais sensível à oxidação. Esta maior reatividade pode ser vista como uma combinação do aumento da área superficial e da criação de defeitos na estrutura do composto, sendo, provavelmente, esta última, preponderante.

5. Em atmosferas de gases inertes, tais como nitrogênio e argônio, o KFeS_2 é estável, pelo menos até 600°C .

6. Os rearranjos na estrutura, decorrentes das reações de troca-iônica topoquímicas, dependem fortemente do cátion trocado, podendo haver quebra ou não da estrutura quase-unidimensional.

7. A ação mecânica e conseqüente "ativação" do KFeS_2 faz com que as reações topoquímicas se processem mais rapidamente.

8. A decomposição do $\alpha\text{-Ba}(\text{FeS}_2)_2$, em atmosfera oxidante, se dá

em um único estágio, com formação de uma mistura de fases $\text{BaSO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, abaixo de 500°C .

9. A decomposição de AgFeS_2 , em atmosfera oxidante, ocorre com formação dos sulfetos Ag_2S e FeS_2 , que são posteriormente oxidados a Ag_2SO_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente. A 800°C chega-se a uma mistura do óxido de ferro com prata metálica.

10. A MEV permitiu um acompanhamento de todas as modificações decorrentes, tanto das oxidações como nas reações de troca-iônica topoquímicas no KFeS_2 e, mesmo nos casos onde a morfologia não se modificou marcadamente, foi possível correlacionar a forma com que cada processo estudado atua na superfície dos compostos.

VI. TRABALHOS FUTUROS

Apresentamos como proposta de prosseguimento deste trabalho:

1. Estudos de KFeS_2 , AgFeS_2 e $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$ e dos produtos das trocas parciais por espectroscopia infravermelho, na região de número de onda menor que 400cm^{-1} , visando verificar o efeito da troca-iônica nos modos externos (de retículo).

2. Estudos de KFeS_2 , AgFeS_2 e $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$, produtos das trocas parciais e dos aquecimentos por espectroscopia Mössbauer, para uma avaliação do que ocorre com o ambiente envolvendo o ferro durante estas reações.

3. Avaliação das possibilidades de troca-iônica topoquímica no derivado $\alpha\text{-Ba(FeS}_2)_2$.

4. Verificação da possibilidade de se fazer reações topoquímicas em KFeS_2 com outros cátions metálicos e/ou orgânicos.

5. Estudos da condutividade (iônica e eletrônica) dos compostos trocados com prata.

VII.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. L. Pauling e L.O. Brockway; *Z. Krist.*, 82, 188 (1932).
2. V.P. Zhuze, V.M. Sergeeva, E.L. Shtrum; *Soviet Physics- Technical Physics*, 3, 1925 (1958).
3. O. Glemser e M. Filcek; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 279, 321 (1955).
4. G. Gattow e J. Zemann; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 279, 324 (1955).
5. W. Bronger e H. Balk-Hardtdegen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 574, 89 (1989).
6. K.O. Klepp e W. Bronger; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 532, 23 (1986).
7. J.W. Boon e C.H. MacGillavry; *Rec. Trav.Chim.*, 61, 910 (1942).
8. W. Rüdendorf e K. Stegeman; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 251, 376 (1943).
9. W. Bronger, R. Rennau, e D. Schmitz; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 597, 27 (1991).
10. W. Bronger e C. Burschka; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 425, 109 (1976).
11. W. Bronger e P. Böttcher; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 390, 1, (1972).
12. K. Klepp e H. Boller; *Monatsch. fur Chemie*, 110, 1045 (1979).
13. W. Bronger, H. Balk-Hardtdegen e D. Schmitz; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 574, 99 (1989).
14. W. Bronger e K.O. Klepp; *J. Less Common Metals*, 128, 65 (1987).
15. I.E. Grey; *J. Sol. St. Chem.*, 11, 128 (1974).
16. J. Hoggins e H. Steinfink; *Acta Cryst.*, B33, 673 (1977).
17. I.E. Grey; *Acta Cryst.*, B31, 45 (1975).
18. J.S. Anderson; *J. Chem. Soc.-Dalton*, 1107 (1973).
19. W.V. Sweeney e R.E. Coffman; *Biochim. et Biophys. Acta*, 286, 26 (1972).
20. C.A. Taft, D. Raj e J. Danon; *J. Phys. Chem. Solids*, 36, 283 (1975).
21. A.J. Jacobson, M.S. Whittingham e J.M. Rich; *J. Electrochem. Soc.*, 126, 887 (1979).
22. A.K. Pant e E.D. Stevens; *Phys Rev. B*, 37, 1109 (1988).
23. W. Bronger, A. Kyas e P. Müller; *J. Sol. St. Chem.*, 70, 262 (1970).
24. J.T. Hoggins e H. Steinfink; *Inorg. Chem.*, 15, 1682 (1976).
25. D.O. Cowan, G. Pasternak e F. Kaufman; *Proc. Nat. Acad. Soc.*, 66, 837 (1970).

26. R. Schneider; *Ann. Physik*, 136, 460 (1869).
27. R. Schneider; *Ann. Physik*, 138, 299, 604 (1869).
28. A.J. Jacobson e L.E. MacCandlish, *J. Sol. St. Chem.*, 29, 358 (1979).
29. H. Grubitsch; "*Anorganisch preparativen Chemie*", Springer-Verlag, Berlin (1950).
30. H.J. Scheel; *J. Cryst. Growth*, 24/25, 669 (1974).
31. P. Taylor e D.W. Shoemith; *Can. J. Chem.*, 56, 2797 (1978).
32. M.S. Whittingham e A.J. Jacobson (ed.); "*Intercalation Chemistry*", Academic Press (1982).
33. R. Schöllhorn, R. Arndt e A. Kubny; *J. Sol. St. Chem.*, 29, 259 (1979).
34. R. Quint, H. Boller e H. Blaha; *Monasch. fur Chemie*, 177, 1387 (1986).
35. A.F. Wells; "*Structural Inorganic Chemistry*", Oxford University Press (1960).
36. J.W. Boon; *Rec. Trav. Chim.*, 63, 69 (1944).
37. H. Boller; *Monatsch. fur Chemie*, 109, 975 (1978).
38. T.C. Gibb; "*Principles of Mossbauer Spectroscopy*", Chapman and Hall (1976).
39. W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck, P. Kuhn e B. Zimmermann; *Z. Physik*, 173, 321 (1963).
40. R.S. Biasi, C.A. Taft e N.C. Furtado; *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 21, 125 (1980).
41. D. Raj e S.P. Puri, *J. Chem. Phys.*, 50, 3184 (1969).
42. R.B. Scorzelli, C.A. Taft, J. Danon e V.K. Garg; *J. Phys. C*, 11, L397 (1978).
43. R.S. Biasi e C.A. Taft; *J. Mat. Sci.*, 13, 2274 (1978).
44. M. Nishi e Y. Ito; *Sol. St. Comm.*, 30, 571 (1979).
45. P.H. Domingues, J.M. Neto, C.A. Taft, N.C. Furtado e T.P. Arsênio; *Sol. St. Comm.*, 56, 193 (1985).
46. G.A. Petrakovski, K.A. Sablina, V.P. Skonnikov, I.A. Volkov, A.G. Klimenko; *Phys. Stat. Sol (A)*, 70, 507 (1982).
47. C.A. Taft, D. Raj e J. Danon; *J. Phys. (Paris)*, 35, 241 (1974).
48. F.M.S. Garrido; *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1989).
49. J.M. Siqueira Jr.; *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1990).
50. M.E. Medeiros; *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1991).

51. F.M. Vichi; *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1992).
52. A.J.G. Zarbin; *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1993).
53. R.R. Reis; *Tese de Mestrado*, UNICAMP (em andamento).
54. J.S. Deutsch e H.B. Jonassen, *Inorganic Syntheses*, McGraw Hill, vol VI, 170, 1960.
55. O.L. Alves; *Quimica Nova*,
56. Vogel, *Análise Inorgânica Quantitativa*, Guanabara (1981).
57. A. Wold; *J. Chem Ed.*, 57, 531 (1980).
58. W. Bronger; *Naturwiss.*, 52, 158 (1965).
59. *Powder Diffraction File*, Joint Commitee on Powder Diffraction Standards (1973).
60. U. Gonser (ed.); *"Mossbauer Spectroscopy"*, Springer-Verlag (1975).
61. L. Vértés, L. Korecz e K. Bengler; *"Mossbauer Spectroscopy"*, Elsevier Sci. Publ. Co. (1979).
62. M. Blume; *Phys Rev. Letters*, 14, 96 (1965).
63. W. Bronger; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 359, 225 (1968).
64. H.D. Lutz, G. Kliche e H. Haeusler; *Z. Naturforsch.*, 36A, 184 (1981).
- 65.) *Catálogo do Equipamento de FRX Tracor Spectrace 5000*.
66. N.C. Furtado, C.A. Taft e J.O. Cassedane; *J. Mat. Sci.*, 29, 2751 (1989).
67. Gmelin, *"Handbuch der Anorganischen Chemie"*, 59, 924, Verlag Chemie (1970).
68. R.C. Corey e S.S. Sidhu; *JACS*, 67, 1490 (1945).
69. J.A. Campbell, D.P. Ryan e L.A. Simpson; *Spec. Acta*, 26A, 2351 (1970).
70. K. Nakamoto; *"Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds"*, Wiley Interscience 1970.
71. F. El-Kabbany, G. Said, Y. Badr e S. Taha; *Phys. Stat. Sol. (A)*, 67, 339 (1981).
72. B. Gillot, F. Bouton, F. Chassangneux e A. Rousset; *J. Sol. St. Chem.*, 33, 245 (1980).
73. H.D. Lutz e P. Willich; *Z. anorg allgem. Chem.*, 405, 176 (1974).
74. G Heinicke; *"Tribochemistry"*, Akademie-Verlag, 1984
75. H. Blaha e H. Boller; *Monatsch. fur Chemie*, 111, 475 (1980).
76. J.A.A. Katelaar, W.H. t'Hart, M. Moerel e D. Polder; *Z Krist.*, 396 (1939).