

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da
Tese defendida por José Márcio Siqueira Júnior
e aprovada pela Comissão julgadora."

Oswaldo Luiz Alves

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO: CONTRIBUIÇÃO
AO ESTUDO DA FASE GAMA DO FOSFATO Zr (IV)

José Márcio Siqueira Júnior

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas 1990

*A José Márcio, meu pai, e, a
Isabel Bartyra, minha mãe,
dedico esta Tese.*

AGRADECIMENTOS

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

Aos colegas Prof. Francisco M.S. Garrido e João Batista M. Novo, pelas valiosas discussões.

A colega Marta E. Medeiros, pela obtenção das fotomicrografias de MEV e valiosas sugestões.

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

Ao Prof. Dr. Omar Teschke e Juracir F. Valente Filho (Laboratório de Interfaces do Instituto de Física da Unicamp), pelas medidas de resistividade.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho (Laboratório de Espalhamento de Luz da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza), pela obtenção dos espectros Raman.

Aos amigos do Instituto de Química, em especial aos da Turma 83, pelo apóio e convivência nestes 8 anos de Unicamp.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

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

RESUMO

Neste trabalho, foram realizados estudos com o sólido de estrutura lamelar $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ também denominado τ -ZrP.

Estes estudos contemplaram não só aspectos relacionados à síntese do material, onde verificou-se a influência do tempo de tratamento na obtenção, como também à desidratação por aquecimentos estáticos e vácuo dinâmico. Além disso, foram realizadas experiências relacionadas com as propriedades de intercalação deste sistema. Foram obtidas novas fases cristalinas por meio de reações, em fase heterogênea, com o íon sódio (troca iônica) e, topoquímicas, com os ácidos fenilfosfônico e 2-carboxietilfosfônico.

Na caracterização dos materiais foram utilizadas as seguintes técnicas: análise química (determinação de zircônio e fósforo); difratometria de raios-X (DRX); espectroscopia vibracional (infravermelho com transformada de Fourier e Raman); análise termogravimétrica (ATG); calorimetria diferencial de varredura (CDV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Dentre os principais resultados deste trabalho, estão: i) obtenção de materiais τ -ZrP com diferentes cristalinidades, morfologia e tamanho dos cristalitos; ii) lamelas no τ -ZrP, mantidas tanto por forças de van der Waals como por pontes de hidrogênio; iii) intercalação de íons sódio levando a uma transferência do próton H^+ para a

água, com formação de H_3O^+ e, iv) derivados orgânicos que apresentam diferenças estruturais e morfológicas.

ABSTRACT

This work reports the studies made for the layered material τ -ZrP $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ considering the following aspects: i) dependence of crystallinity with temperature and time of reflux of the gel precursor; ii) dehydration of the polycrystalline material by heating and vacuum; iii) intercalation of Na^+ via ion-exchange and iv) topochemical reactions of τ -ZrP with phenyl and 2-carboxiethylphosphonic acids.

The materials obtained were characterized by several methods including X-ray diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and scanning electronic microscopy. For the case of sodium intercalates measurements of conductivity also were performed.

The main results of this work are: i) by variation of the synthesis conditions, materials with different crystallinities, morfologies and size of crystallites are prepared, $[\tau\text{-ZrP}]$; ii) the layer in the τ -ZrP is maintained by van der Waal's forces and hydrogen bonds; iii) the intercalation of Na^+ gives rises the appearance of H_3O^+ specie who is reponsible by the conduction mechanism in the region of 25-250°C (Grotthuss Mechanism) and iv) for the organic derivatives the interlayer spacing is determined by the nature and length of organic group.

ABREVIATURAS

ATG	-	Análise Termogravimétrica
CDV	-	Calorimetria Diferencial de Varredura
col	-	Colaboradores
DRX	-	Difratometria de raios-X
EIV-TF	-	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
f	-	Fraca
F	-	Forte
ff	-	Muito Fraca
FP	-	Fase P
IV	-	Infravermelho
lg	-	Larga
m	-	Média
meq	-	Miliequivalente
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	-	Muito Forte
mmol	-	Milimol
om	-	Ombro
UV	-	Ultravioleta
VIS	-	Visível
τ -ZrP	-	Gama fosfato de zircônio

ÍNDICE

	PAG.
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	ix
I - PRELIMINARES.....	1
II - INTRODUÇÃO.....	5
II.1 - Sais Lamelares com estruturas tipo α	6
II.2 - Sais Lamelares com estruturas tipo τ	9
III - OBJETIVOS.....	24
IV - PARTE EXPERIMENTAL.....	26
IV.1 - Síntese do material τ -ZrP.....	26
IV.1.1 - Isolamento do gel e da fase P (FP). 27	
IV.1.2 - Isolamento da fase τ -ZrP.....	28
IV.2 - Caracterização química.....	28
IV.2.1 - Preparo da amostra para análise química.....	29
IV.2.2 - Determinação de fósforo.....	29
IV.2.3 - Determinação de Zircônio (IV).....	30
IV.3 - Intercalação do íon sódio via reações de troca iônica.....	30
IV.4 - Síntese de derivados orgânicos via reações topoquímicas.....	31
IV.5 - Estudos complementares para o material τ -ZrP.....	32

IV.5.1	- Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na formação do material τ -ZrP.....	33
IV.5.2	- Estudo da desidratação do material τ -ZrP utilizando-se técnica de vácuo dinâmico.....	33
IV.5.3	- Estudo da desidratação do material τ -ZrP por aquecimentos estáticos...	34
IV.6	- Caracterização Física.....	34
IV.6.1	- Difratomia de raios-X.....	35
IV.6.2	- Espectroscopia vibracional.....	35
IV.6.3	- Comportamento térmico.....	36
	3.1 - Análise termogravimétrica....	36
	3.2 - Calorimetria diferencial de varredura.....	36
IV.7	- Microscopia eletrônica de varredura.....	37
IV.8	- Medidas de resistividade.....	37
V	- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
V.1	- Material τ -ZrP.....	38
V.1.1	- Isolamento da fase P.....	38
V.1.2	- Isolamento da fase τ -ZrP.....	39
V.1.3	- Caracterização química.....	42
V.1.4	- Caracterização física.....	43
	4.1 - Difratomia de raios-X.....	44
	4.2 - Espectroscopia vibracional...	46
	4.3 - Comportamento térmico.....	50
	3.1 - Análise termogravimétrica.....	52

3.2 - Calorimetria diferencial de varredura.....	54
V.1.5 - Estudos complementares realizados para o material τ -ZrP.....	56
5.1 - Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na formação do material τ -ZrP.....	56
5.2 - Estudo do comportamento térmico por aquecimentos estáticos do material τ -ZrP.....	64
5.3 - Estudo da desidratação do material τ -ZrP utilizando-se a técnica de vácuo dinâmico....	70
V.2 - Intercalação do íon sódio via processo de troca iônica.....	74
V.2.1 - Materiais preparados com diferentes taxas de intercalação.....	74
V.2.2 - Condutividade iônica dos materiais τ -ZrP intercalados com íon sódio...	96
V.2.3 - Mecanismo de intercalação via processo de troca iônica no τ -ZrP.....	99
V.3 - Derivados orgânicos do τ -ZrP.....	103
V.4 - Microscopia eletrônica de varredura.....	120
VI - CONCLUSÕES.....	126
VII - TRABALHOS FUTUROS.....	128
VIII- REFERÊNCIAS.....	129

FIGURAS

	PAG.
Figura 1 - Modelo estrutural do grafite.....	2
Figura 2 - Representação da estrutura do α -ZrP.....	8
Figura 3 - Representação da cavidade hexagonal formada por duas lamelas adjacentes no α -ZrP.....	10
Figura 4 - Modelo esquemático estrutural para o τ -ZrP...	13
Figura 5 - Modelos esquemáticos para possíveis arranjos de alquil-monoaminas (A) e alquil-diaminas (B) intercaladas no α -ZrP.....	19
Figura 6 - Modelo esquemático estrutural para um derivado orgânico do τ -ZrP.....	22
Figura 7 - Difractogramas de raios-X: (A) gel; (B) Fase P (FP); (C) τ -ZrP; (D) α -ZrP (12:336).....	41
Figura 8 - Espectros IV de fosfatos de zircônio: (A) τ -ZrP; (B) α -ZrP (12:336).....	47
Figura 9 - Espectro IV do τ -ZrP, região de 2000-400 cm^{-1}	49
Figura 10 - Espectro Raman do τ -ZrP, região de 1300 - 700 cm^{-1}	49

- Figura 11 - Curva ATG do material τ -ZrP..... 53
- Figura 12 - Curva CDV do material τ -ZrP..... 55
- Figura 13 - Difrátogramas dos materiais obtidos com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico..... 58
- Figura 14 - Dependência dos espectros IV com o tempo de tratamento, região de $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ 62
- Figura 15 - Dependência dos espectros IV com o tempo de tratamento, região de $2000-400\text{ cm}^{-1}$ 63
- Figura 16 - Difrátogramas de raios-X do τ -ZrP aquecido nas temperaturas: (A) 25°C ; (B) 100°C ; (C) 200°C ; (D) 300°C ; (E) 600°C ; (F) 900°C 65
- Figura 17 - Espectros IV do τ -ZrP aquecido nas temperaturas: (A) 25°C ; (B) 80°C ; (C) 100°C ; (D) 160°C ; (E) 200°C ; (F) 250°C ; (G) 300°C ; (H) 600°C ... 68
- Figura 18 - Espectros IV do τ -ZrP aquecido nas temperaturas: (A) 25°C ; (B) 100°C ; (C) 300°C ; (D) 600°C ; (E) 900°C 69
- Figura 19 - Espectros IV dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) τ -ZrP tratado com vácuo dinâmico por 12 horas; (C) material (B) exposto ao ar por um período

- de 2 horas; (D) material (B) exposto ao ar por um período de 16 horas..... 72
- Figura 20 - Curva de titulação: τ -ZrP x NaOH..... 75
- Figura 21 - Difrátogramas de raios-X dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) τ -ZrP tratado com 3,12 meq/g; (C) τ -ZrP tratado com 6,86 meq/g; (D) τ -ZrP tratado com 6,24 meq/g NaOH..... 77
- Figura 22 - Difrátogramas de raios-X dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) τ -ZrP tratado com 0,94 meq/g; (C) τ -ZrP tratado com 2,18 meq/g; (D) τ -ZrP tratado com 3,12 meq/g NaOH..... 80
- Figura 23 - Curvas ATG das fases τ -Zr(PO₄)₂H₂-xNa_x.yH₂O :
(A) x=0; (B) x=0,3; (C) x= 0,7; (D) x= 1,0... 82
- Figura 24 - Dependência da distância interlamelar com o conteúdo de H₂O para as diferentes fases trocadas..... 85
- Figura 25 - Curvas CDV das fases τ -Zr(PO₄)₂H₂-xNa_x.yH₂O :
(A) x=0; (B) x= 0,3; (C) x=0,7; (D) x=1,0.... 86
- Figura 26 - Espectros IV das fases τ -Zr(PO₄)₂H₂-xNa_x.yH₂O :
(A) x=0; (B) x=0,3; (C) x=0,7; (D) x=1,0..... 89

- Figura 27 - Espectros IV das fases τ -Zr(PO₄)₂H₂-xNa_x.YH₂O :
(A) x=0; (B) x= 0,3; (C) x=0,7; (D) x=1,0.... 94
- Figura 28 - Curva da dependência da resistividade com a temperatura para a fase x=0,3..... 97
- Figura 29 - Difrátogramas de raios-X: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico do ácido fenilfosfônico; (C) derivado orgânico do ácido 2-carboxietilfosfônico.....105
- Figura 30 - Termogramas dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico com ácido fenilfosfônico; (C) derivado orgânico com ácido 2-carboxietilfosfônico.....110
- Figura 31 - Curvas CDV dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico com ácido fenilfosfônico; (C) derivado orgânico com ácido 2-carboxietilfosfônico.....112
- Figura 32 - Espectros IV, região 4000-1400 cm⁻¹ : (A) ácido fenilfosfônico; (B) τ -ZrP; (C) derivado orgânico resultante.....114
- Figura 33 - Espectros IV, região 2000-400 cm⁻¹: (A) ácido fenilfosfônico; (B) τ -ZrP; (C) derivado orgânico resultante.....115

Figura 34 - Espectros IV, região 4000-1400 cm^{-1} : (A) ácido 2-carboxietilfosfônico; (B) τ -ZrP; (C) derivado orgânico resultante.....117

Figura 35 - Espectros IV, região 2000-400 cm^{-1} : (A) ácido 2-carboxietilfosfônico; (B) τ -ZrP; (C) derivado orgânico resultante.....118

Figura 36 - Fotomicrografias de MEV dos materiais obtidos com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: (A) gel; (B) 24 horas; (C) 144 horas; (D) 190 horas; (E) 720 horas.....121

Figura 37 - Fotomicrografia de MEV dos materiais τ -ZrP, intercalados com íon sódio: (A) τ -ZrP; (B) $x=0,3$; (C) $x=0,7$; (D) $x=1,0$123

Figura 38 - Fotomicrografia de MEV dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico com ácido 2-carboxietilfosfônico; (C) derivado orgânico com ácido fenilfosfônico.....124

TABELAS

		PAG.
Tabela	I - Materiais lamelares com estruturas do tipo α -MP e α -MAs.....	7
Tabela	II - Capacidade de troca iônica e distância interlamelar dos compostos com estruturas do tipo α e τ	15
Tabela	III - Materiais lamelares intercalados com álcoois.....	16
Tabela	IV - Materiais lamelares intercalados com aminas.....	18
Tabela	V - Resultados das análises químicas (Zr, P e H ₂ O).....	42
Tabela	VI - Indexação e distâncias interplanares para o difratograma de raios-X do τ -ZrP.....	45
Tabela	VII - Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV e Raman para o τ -ZrP.....	51
Tabela	VIII - Estimativa do tamanho dos cristalitos para os materiais τ -ZrP preparados com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.....	59

Tabela IX	- Valores de $d(hkl)$ em Å para os materiais τ -ZrP, intercalados com íon sódio.....	81
Tabela X	- Dados obtidos dos termogramas para as fases: τ -Zr(PO ₄) ₂ H ₂ - x Na $_x$.YH ₂ O.....	83
Tabela XI	- Dados obtidos das curvas CDV para as fases: τ -Zr(PO ₄) ₂ H ₂ - x Na $_x$.YH ₂ O.....	87
Tabela XII	- Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho para as fases: τ -Zr(PO ₄) ₂ H ₂ - x Na $_x$.YH ₂ O.....	90
Tabela XIII	- Distâncias interplanares e intensidades relativas para os derivados orgânicos do τ -ZrP.....	106
Tabela XIV	- Composição estimada dos derivados orgânicos do tipo τ -Zr(HPO ₄) ₂ - x (RPO ₃) $_x$.nH ₂ O.....	109

I - PRELIMINARES

Nos últimos anos, tem sido observado um aumento bastante significativo das atividades de pesquisa na área de Química do Estado Sólido. Um dos tópicos que tem despertado grande atenção refere-se aos materiais lamelares, uma vez que estes sólidos, devido à sua bidimensionalidade estrutural, apresentam um elevado grau de anisotropia em suas propriedades físicas [1].

A estrutura cristalina de um sólido é determinada pelas forças atuantes em suas diferentes componentes. Tais forças podem ser do tipo iônica, covalente, metálica, ou do tipo van der Waals. Segundo Ubbelohde, a verdadeira estrutura lamelar é aquela que consiste de planos basais neutros, unidos uns aos outros somente por forças de van der Waals [2]. Assim sendo, as forças interatômicas dos átomos que formam uma lamela são muito mais fortes que as forças que unem essas lamelas [1].

A Figura 1 mostra um exemplo de estrutura lamelar típica, onde podem ser observados os planos basais.

Este tipo de arranjo confere aos materiais lamelares uma reação, típica denominada reação de intercalação, que simplificada pode ser definida como uma reação topotática reversível de um sólido - contendo um sistema apropriado de posições reticulares não ocupadas - com espécies convidadas móveis (átomos, moléculas ou íons).

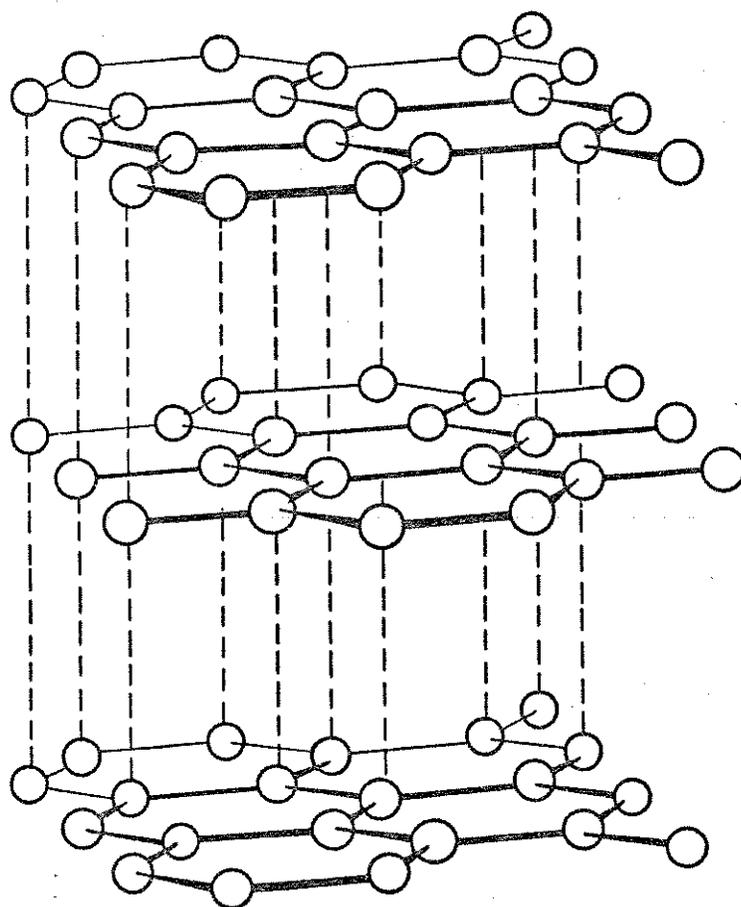


Figura 1 - Modelo estrutural do grafite (adaptado de Wells [3]).

Esta reação pode ser representada pela equação abaixo [4]:



onde G= espécie convidada ("guest"); H= retículo hospedeiro ("host") e \square = sitio reticular vazio.

O termo topotático, neste contexto, está relacionado ao fato de que a matriz hospedeira retém sua integridade estrutural e sua composição durante o processo de intercalação e desintercalação [5].

Várias matrizes têm sido usadas para estudos básicos das reações de intercalação. Dentre elas, podemos destacar : silicatos, cianetos, grafite, dicalcogenetos de metais de transição, sais de metais tetravalentes, entre outras [5-7].

Os materiais intercalados apresentam grandes possibilidades no que se refere à sua aplicação tecnológica. Por exemplo, reações moleculares que ocorrem no espaço interlamelar permitem avaliar a potencialidade de utilização destes compostos em catálise heterogênea, eletrocatalise, polimerizações, etc. Um outro ponto que merece ser ressaltado é que as propriedades físicas do hospedeiro, sejam elas de condutividade, ópticas, magnéticas ou de transição de fase, são geralmente modificadas de maneira significativa após a intercalação [1,4].

Na Introdução que se segue faremos algumas

considerações sobre sais de metais tetravalentes, objetivando dar uma visão abrangente do tema, objeto desta Tese.

II— INTRODUÇÃO

Os sais ácidos amorfos de metais tetravalentes são conhecidos há muito tempo. Entretanto, somente a partir de 1956, estes compostos passaram a ser extensivamente estudados. Um ponto importante no desenvolvimento desta química foi o trabalho de Clearfield e Stynes que mostrou que o fosfato de zircônio poderia também ser obtido na forma cristalina [8]. Os estudos com este sistema têm abordado vários tópicos: i) rotas de síntese; ii) propriedades, sobretudo aquelas relacionadas à troca iônica; iii) comportamento térmico e químico e iv) aspectos estruturais, entre outros. Uma extensa literatura tem sido acumulada e analisada na forma de competentes revisões [1, 5-7, 9-11], razão pela qual, nesta Introdução, discutiremos somente aqueles aspectos que julgamos pertinentes para a introdução deste assunto.

Os fosfatos e arsenatos de metais tetravalentes, de fórmula geral $M^{IV}(HXO_4)_2 \cdot nH_2O$, onde M^{IV} = metal tetravalente e $X = P, As$, geralmente podem ser obtidos como materiais lamelares ou fibrosos. No caso específico de materiais lamelares, tem sido reportada a possibilidade de obtenção de três fases cristalinas, denominadas α , β e τ , onde $n=1, 0$ ou 2 , respectivamente [9].

As fases cristalinas citadas apresentam semelhanças do ponto de vista estequiométrico, no entanto, ressaltam marcantes diferenças quanto à estrutura. Uma vez que os aspectos estruturais desempenham um papel

determinante nas propriedades físicas e químicas destes materiais, julgamos conveniente aprofundar este ponto, sobretudo no que se refere às estruturas α e τ .

II.1 - SÁIS ÁCIDOS LAMELARES COM ESTRUTURAS TIPO α

De modo geral, os compostos com estrutura α são obtidos como géis amorfos, quando preparados por precipitação rápida, a frio. Entretanto, tais géis, quando refluxados com diferentes concentrações dos respectivos ácidos, podem iniciar um processo de cristalização. A transformação gel-policristalino, para o caso do fosfato de zircônio, permite a obtenção de materiais com diferentes cristalinidades, através de um mecanismo tipo dissolução-reprecipitação, segundo proposição de Clearfield e Thomas [12]. Na Tabela I estão relacionados alguns materiais onde se admite a formação de uma estrutura lamelar do tipo α , e os respectivos valores das distâncias interlamelares.

Dos materiais citados na Tabela I, o mais estudado é o $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, também denominado α -ZrP.

A estrutura deste material foi elucidada por Clearfield e Smith, através da técnica de difração de raios-X do monocristal [13]. Em trabalho posterior, Albertson e col. determinaram a posição dos átomos de hidrogênio através da técnica de difração de nêutrons [14]. O α -ZrP cristaliza-se no sistema monoclinico, com os seguintes parâmetros da cela unitária: $a=9,060$ Å; $b=5,297$ Å; $c=15,414$ Å e $\beta=101,71^\circ$. Cada lamela consiste de átomos de zircônio

situados num plano e ligados aos grupos fosfato. Três oxigênios de cada fosfato tetraédrico são ligados a três átomos de zircônio, de modo que cada átomo de zircônio está octaedricamente coordenado a seis oxigênios de seis grupos fosfatos distintos. O quarto oxigênio de cada grupo fosfato liga-se a um próton, que pode ser trocado por outros cátions sem que haja alteração significativa da estrutura lamelar [8,9]. Cada lamela pode, portanto, ser considerada como um macroânion planar, do tipo $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]_n^{2n-}$. Na Figura 2 está representada a estrutura do α -ZrP.

Tabela I - Materiais lamelares com estruturas do tipo α -MP
 α -MAs(a)

Material	Fórmula	Distância Interlamelar
Fosfato de Zircônio	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,56
Fosfato de Titânio	$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,56
Fosfato de Háfênio	$\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,56
Fosfato de Germânio	$\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,60
Fosfato de Estanho	$\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,76
Fosfato de Chumbo	$\text{Pb}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,80
Arsenato de Titânio	$\text{Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,77
Arsenato de Zircônio	$\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,78
Arsenato de Estanho	$\text{Sn}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,80

a) Dados compilados da referência [10].

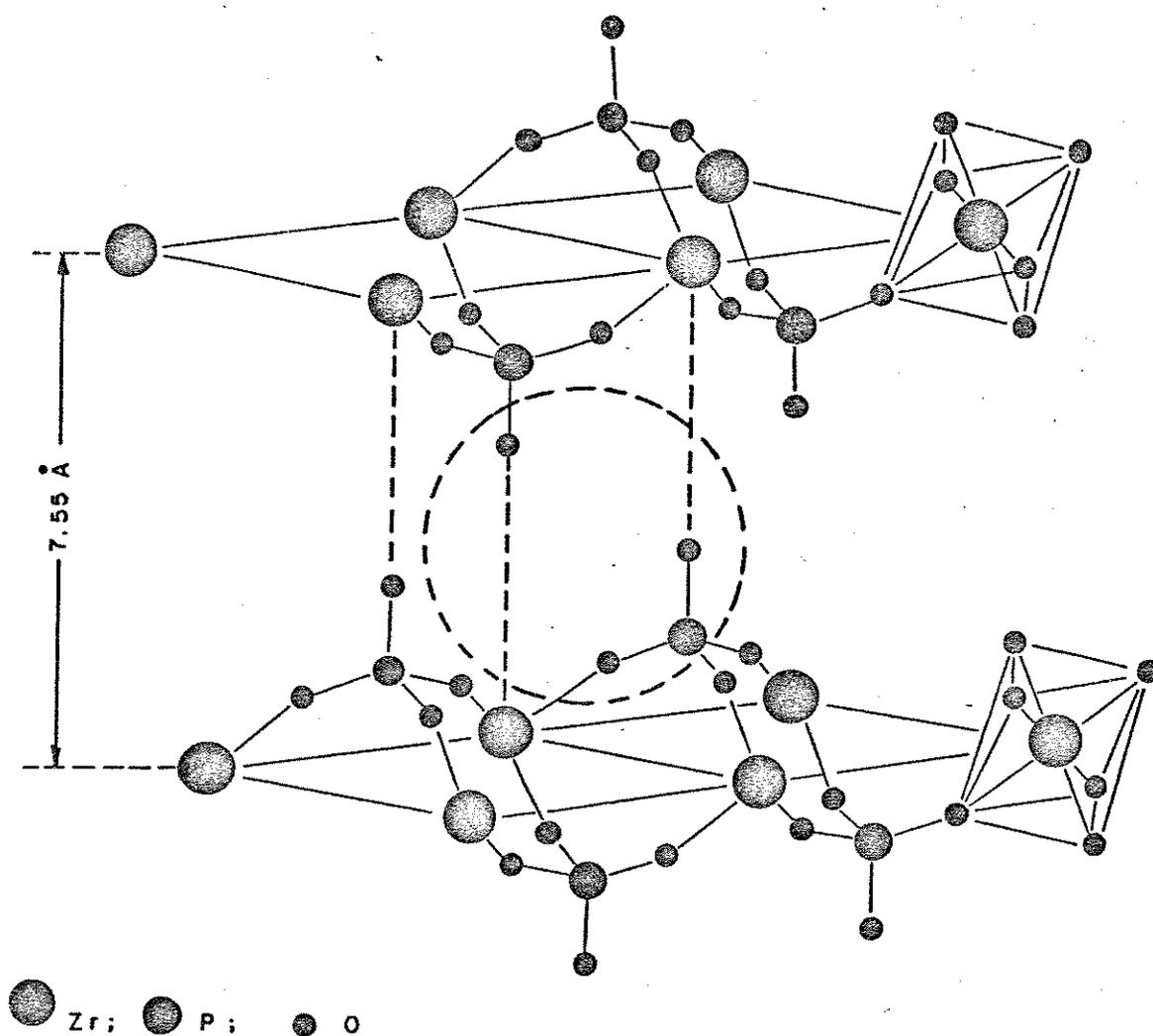


Figura 2 - Representação da estrutura do α -ZrP (adaptado de Vesely [15]).

A estrutura cristalina do material α -ZrP é construída pelo empilhamento destas lamelas. A Figura 3 mostra que, neste tipo de arranjo, temos a formação de cavidades hexagonais, do tipo zeolíticas, onde ficam situadas as moléculas de água [7, 9-11]. As forças que unem as lamelas são essencialmente do tipo van der Waals. Entretanto, quando os prótons são substituídos por outros contra-íons, as forças predominantes são, provavelmente, devidas às ligações iônicas entre as cargas dos macroânions de duas lamelas adjacentes e os contra-íons situados entre elas [7].

II.2 - SÁIS ÁCIDOS LAMELARES COM ESTRUTURAS TIPO τ

O composto $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, também denominado τ -ZrP, cujo espaço interlamelar é de 12,27 Å, diferentemente do α -ZrP, foi pouco estudado. Uma das razões que determinaram tal fato realaciona-se às dificuldades de obtenção de monocristais de tamanho suficiente para a determinação estrutural através da técnica de raios-X. Assim, o composto τ -ZrP até o momento ainda não tem sua estrutura determinada via método de monocristal.

O material τ -ZrP foi preparado pela primeira vez por Clearfield e col. em 1968 [16]. Outro composto com fórmula $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, denominado τ -TiP (devido ao seu comportamento semelhante ao τ -ZrP), foi preparado por Allulli e col. [17]. Algumas evidências experimentais também indicam que o material $\text{Ce}(\text{HASO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, possui um arranjo estrutural do tipo τ [14].

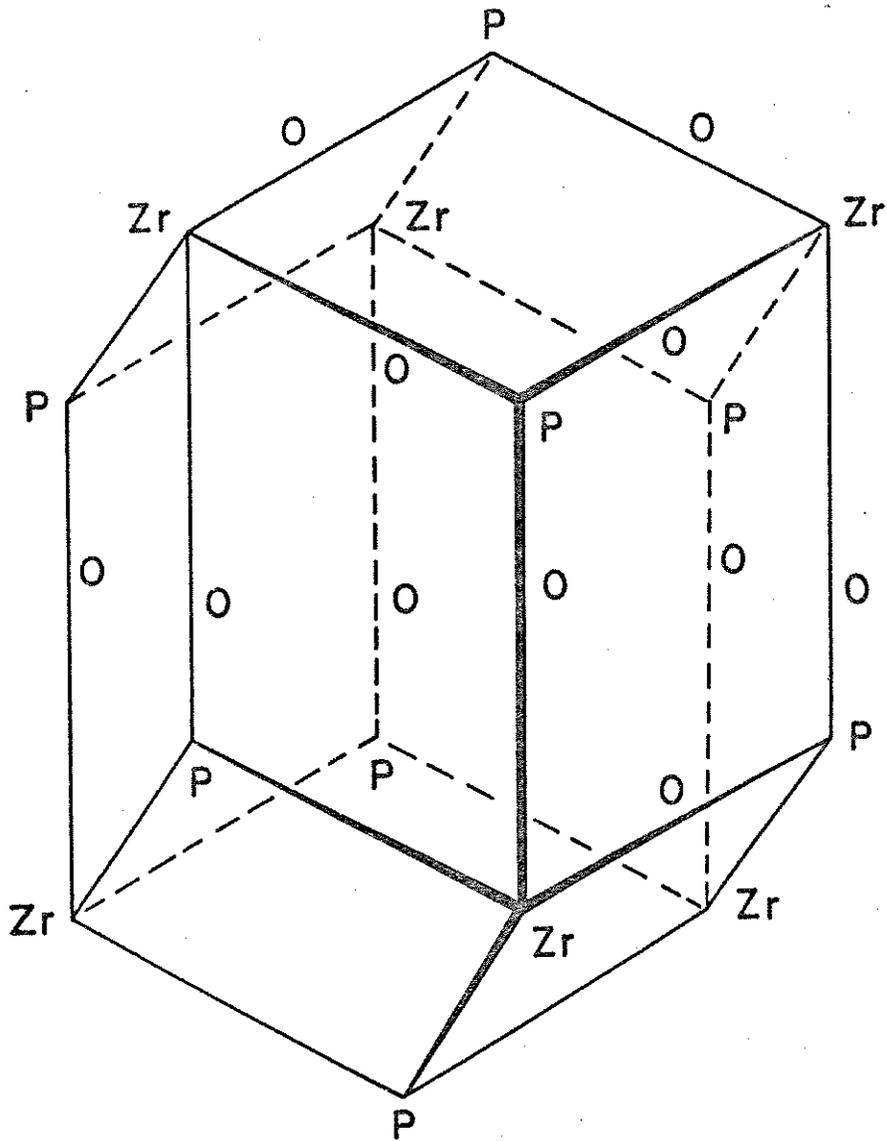


Figura 3 - Representação da cavidade hexagonal no α -ZrP, formadas por duas lamelas adjacentes (adaptada de Clearfield [13]).

O modelo estrutural inicialmente proposto para o composto τ -ZrP considera que este seria construído por lamelas do tipo α , porém com um empacotamento diferente [16]. Contudo, trabalhos posteriores para o τ -ZrP e o τ -TiP mostraram que os compostos do tipo α e τ apresentaram diferenças estruturais mesmo nas lamelas. Tais trabalhos levaram à conclusão que o fator que favorecia a formação da estrutura τ era a alta concentração de ânions H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} [19,20].

Ainda que as estruturas dos compostos do tipo τ não tenham sido determinadas, são descritas na literatura algumas experiências que auxiliaram na formulação de um modelo estrutural. Foi observado que tanto o τ -ZrP como o τ -TiP podem intercalar quantidades estequiométricas de moléculas polares orgânicas, e que os produtos obtidos apresentaram um aumento na distância interlamelar em função do aumento do comprimento da cadeia de tais moléculas. Este modelo foi ainda reforçado pelo fato de que, para ambos compostos, τ -ZrP e τ -TiP, observou-se na desidratação uma mudança descontínua do valor da distância interlamelar de 12,2Å para 9,4Å, no τ -ZrP, e de 11,6Å para 9,2Å, no τ -TiP. Estes resultados evidenciaram que a estrutura τ é semelhante à estrutura α no que diz respeito à presença de macroânions poliméricos do tipo $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2]_n^{2n-}$ [21].

Utilizando a técnica de difração de elétrons para amostras policristalinas, Yamanaka e Tanaka estabeleceram que o composto τ -ZrP cristalizava-se no

sistema monoclinico com os seguintes parâmetros da cela unitária: $a=5,376 \text{ \AA}$; $b=6,636 \text{ \AA}$; $c=24,56 \text{ \AA}$ e $\beta=93,94^\circ$ [19]. Com estes dados os autores propuseram um modelo estrutural no qual o átomo de metal tetravalente apresenta coordenação seis, com apenas quatro grupos fosfato (PO_4), diferentemente dos materiais com estrutura do tipo α , onde o átomo de metal tetravalente é octaedricamente coordenado a seis átomos de oxigênio de seis grupos fosfato (PO_4) diferentes. Desse modo, nas estruturas τ , os grupos fosfato deveriam estar ligados ao metal tetravalente via dois átomos de oxigênio [22]. A Figura 4 mostra o modelo esquemático estrutural para o composto $\tau\text{-ZrP}$.

Recentemente, Clayden, com base na espectroscopia de ressonância magnética nuclear de sólido, com ângulo mágico de ^{31}P , propôs outro modelo estrutural idealizado para o $\tau\text{-ZrP}$ [23]. A observação de duas ressonâncias com intensidades semelhantes nos espectros do $\tau\text{-ZrP}$, levaram o autor a postular a presença de dois grupos fosfato distintos. O primeiro deles, com um arranjo do tipo $\text{P}(\text{OZr})_4$ e, um outro, mais aberto, com o grupo dihidrogenofosfato $\text{P}(\text{OZr})_2(\text{OH})_2$.

Com base nestes aspectos estruturais faremos, a seguir, algumas considerações com relação ao comportamento destes materiais, tanto frente às reações de troca iônica, quanto às reações de intercalação de moléculas neutras.

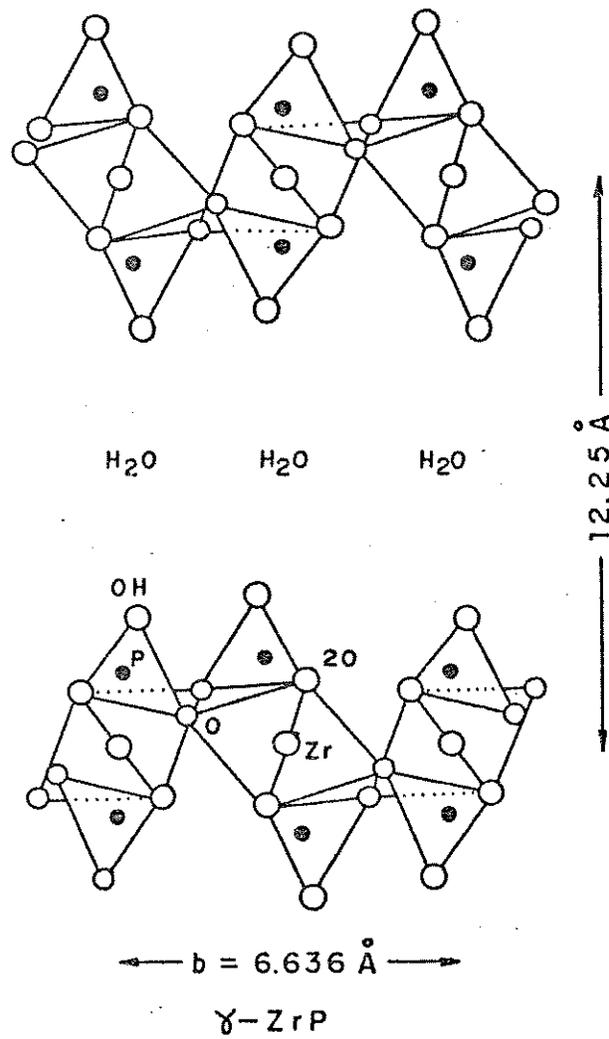


Figura 4 - Modelo esquemático estrutural para o γ -ZrP (adaptado de Yamanaka [19]).

Os sais ácidos de metais tetravalentes possuem inúmeras aplicações em vários campos. Uma aplicação importante é o uso destes como materiais trocadores iônicos. Tais trocadores, com relação aos zeólitos, apresentam a vantagem de ser bem mais estáveis em meios fortemente ácidos e, se comparados às resinas de troca iônica orgânicas, possuem uma melhor resistência à temperatura, radiação e soluções oxidantes [7].

No que se refere às propriedades de troca iônica dos materiais do tipo $[M^{IV}(XO_4)_2]H_2.nH_2O$ vários estudos têm sido coletados e analisados em amplas revisões [6,7,10, 15]. Na Tabela II são apresentados alguns trocadores iônicos desta família, bem como sua capacidade de troca iônica.

As propriedades de troca iônica são fortemente influenciadas tanto pela estrutura cristalina quanto pelo grau de cristalinidade apresentado pelo material. No caso do material α -ZrP, foi verificado que a troca iônica em materiais com baixa cristalinidade é mais fácil que aquela realizada com materiais com um maior grau de cristalinidade, ou seja, a variação da energia livre, geralmente, torna-se mais positiva quando o material apresenta uma maior cristalinidade [15].

Os estudos sobre as propriedades de troca iônica do composto τ -ZrP, se comparados àqueles do α -ZrP, são em menor número. No entanto, uma vez que o τ -ZrP apresenta uma maior distância interlamelar em relação ao α -ZrP, é de se esperar que o τ -ZrP apresente um menor impedimento

estérico no que se refere à difusão de cátions grandes para o interior de suas lamelas [24].

Tabela II : Capacidade de troca iônica e distância interlamelar dos compostos com estruturas do tipo α e τ (α)

Compostos	Capacidade de Troca Iônica (meq/g)	Distância Interlamelar (Å)
Zr(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	6,64	7,56
Ti(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,76	7,56
Hf(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	4,17	7,56
Ge(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	7,08	7,6
Sn(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	6,08	7,76
Pb(HPO ₄) ₂ .H ₂ O	4,79	7,8
Ti(HAsO ₄) ₂ .H ₂ O	5,78	7,77
Zr(HAsO ₄) ₂ .H ₂ O	5,14	7,82
Sn(HAsO ₄) ₂ .H ₂ O	4,80	7,77
Zr(HPO ₄) ₂ .2H ₂ O	6,24	12,3
Ti(HPO ₄) ₂ .2H ₂ O	7,25	11,6
Ce(HAsO ₄) ₂ .2H ₂ O	4,36	10,1

(α) Dados compilados da referência [7].

No que se refere às reações de intercalação, segundo Yamanaka, o material τ -ZrP pode formar três tipos de compostos. Nos compostos tipo I, a interação entre as moléculas convidadas (álcoois, glicóis, cetonas, etc.) e os grupos fosfato é atribuída à formação de pontes de hidrogênio. Nos compostos tipo II, as moléculas convidadas (aminas e outras moléculas com caráter básico) são protonadas e se mantêm intercaladas por interações do tipo iônicas. Finalmente, os compostos tipo III, os quais não são considerados compostos de intercalação verdadeiros, uma vez que nos mesmos verificou-se reações das moléculas orgânicas com os grupos fosfato [25].

A Tabela III mostra os valores das distâncias interlamelares para alguns materiais com estruturas do tipo τ , intercalados com álcoois, de tamanhos de cadeia variados.

Tabela III = Materiais lamelares intercalados com álcoois^a

MOLÉCULA INTERCALADA	τ -ZrP d ₀₀₁ (Å)	τ -TiP d ₀₀₁ (Å)	α -ZrP d ₀₀₁ (Å)
Metanol	12,7	12,6	-
Etanol	16,4	15,7	14,2
Propanol	20,5	20,0	16,6
Butanol	22,2	21,5	18,7
Pentanol	23,8	23,0	21,3
Octanol	-	30,4	26,7

a) Dados compilados da referência [24].

Na Tabela III, para efeito de comparação, são também apresentados dados para intercalados similares obtidos com o material α -ZrP.

A intercalação de álcoois em compostos do tipo τ ocorre na temperatura ambiente, pelo simples contato do sólido com o líquido puro. Por outro lado, o material α -ZrP somente intercala álcoois quando se utilizam fases trocadas com metais alcalinos, uma vez que estas apresentam uma maior distância interlamelar, sendo a intercalação feita através de soluções alcoólicas de ácidos minerais. A composição dos intercalados com álcoois, nos materiais com estrutura τ , não pode ser determinada, uma vez que tais compostos "perdem" as moléculas intercaladas quando são lavados com outros solventes polares, ou quando são secos ao ar [24].

Os compostos com estruturas, τ intercalados com aminas Tabela IV, são preparados pelo contato dos hospedeiros com soluções de aminas diluídas em metanol. Obtém-se, desta forma, compostos intercalados estequiométricos de fórmula geral $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot 2I$ ou $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot I'$ (onde I e I' são respectivamente, mono e diaminas). Assim como observado para os intercalados do α -ZrP, os álcoois e n-alquilaminas arranjam-se em "bicamadas" (bilayers), enquanto as diaminas formam uma monocamada de moléculas intercaladas [24,25]. Na Figura 5 são mostrados modelos que descrevem estas situações.

Tabela IV : Materiais lamelares intercalados com amins^b

AMINA INTERCALADA	τ -TiP		τ -ZrP	
	distância	(a)	distância	(a)
	Interlamelar		Interlamelar	
Etilamina	16,3	1,0	15,0	1,05
Propilamina	18,4	1,08	17,6	0,95
Butilamina	20,5	1,02	19,2	1,00
Decilamina	34,0	0,93	33,4	1,05
Dodecilamina	37,4	0,70	37,3	1,42
Tetradecilamina	38,4	0,67	40,5	1,33
Hexadecilamina	44,2	0,58	44,0	1,33
Octadecilamina	48,2	0,64	47,7	1,33
Etilenodiamina	12,5	0,48	12,4	0,53
Tetrametilenodiamina	15,0	0,52	14,7	0,51
Heptametilenodiamina	18,0	0,45	18,1	-
Decametilenodiamina	20,5	0,45	22,0	0,48

(a) Composição em mol de amina / fórmula-grama.

(b) Dados compilados da referência [21].

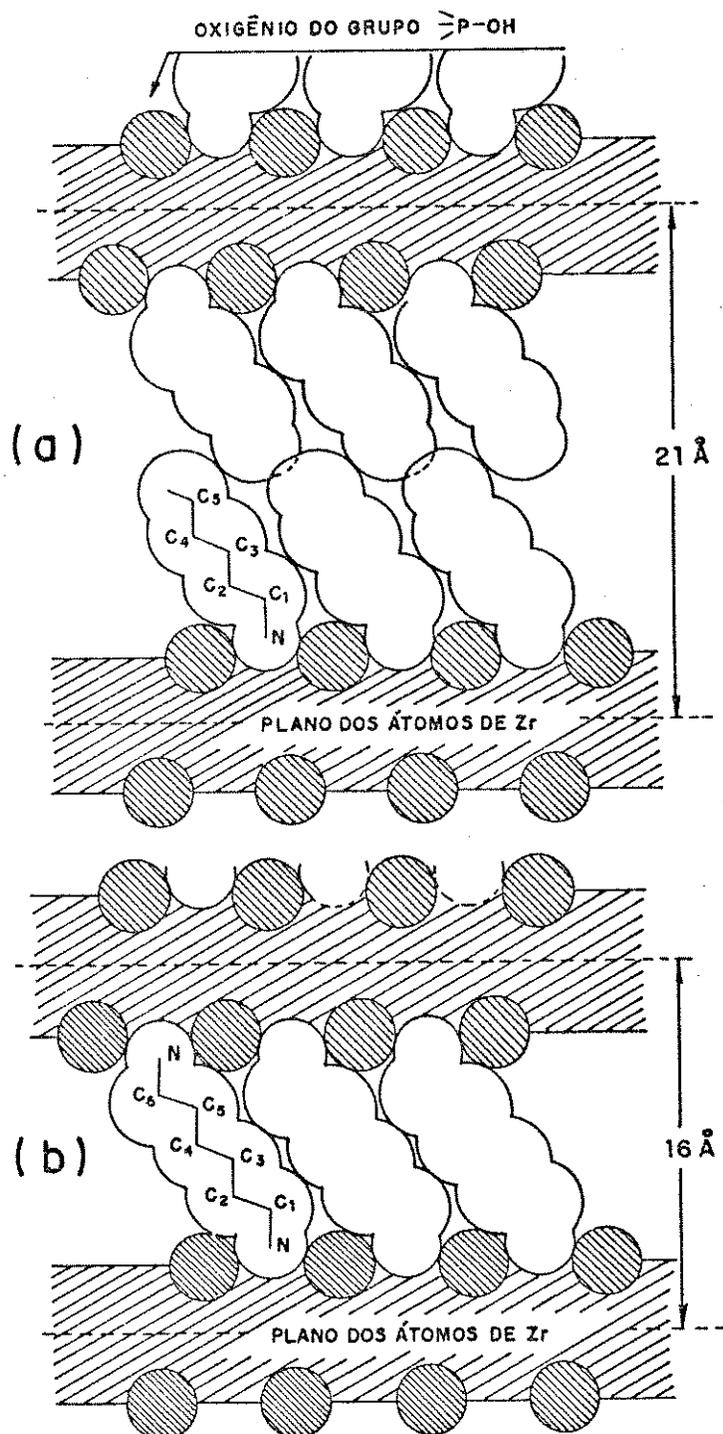
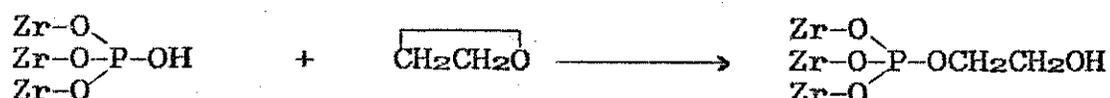


Figura 5 - Modelos esquemáticos para possíveis arranjos de alquil-monoaminas (a) e alquil-diaminas (b), intercaladas no α -ZrP (adaptada de Alberti [11]).

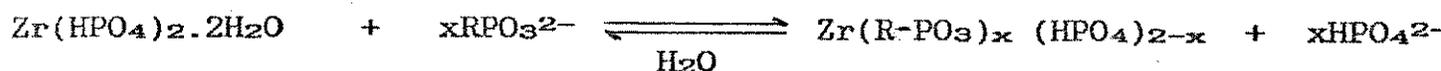
Como ressaltamos anteriormente, em alguns casos podem ocorrer reações envolvendo o grupo fosfato. Yamanaka observou, que tanto o óxido de etileno quanto o óxido de propileno, quando em contato com o material τ -ZrP reagem com este formando um fosfato éster lamelar, segundo a equação [26,27]:



Alguns derivados orgânicos lamelares de metais tetravalentes têm sido preparados pela precipitação direta de fosfatos ou fosfonatos orgânicos com íons M^{IV} (onde $M = \text{Zr, Ti, Hf e Th}$) de acordo com a equação abaixo [28]:



Os grupos orgânicos no composto resultante estão fixados no fosfato de metal tetravalente e têm uma estrutura lamelar semelhante ao α -ZrP [28,29]. É importante ressaltar que os grupos interlamelares HPO_4^{2-} do τ -ZrP ainda podem ser trocados por vários íons de ésteres fosfóricos do tipo ROPO_3^{2-} em soluções aquosas, onde R é um grupo orgânico tal como: fenil [30,31], n-alkil [32,33], glicol [34] etc. A equação a seguir descreve a formação destes derivados orgânicos:



A reação ocorre topoquimicamente, isto é, em determinados sítios definidos, em fase heterogênea, por um processo de difusão. Os derivados orgânicos resultantes retêm a estrutura lamelar inicial da forma τ [31]. Este tipo de reação de troca não é aplicável somente à ions de ésteres fosfóricos, mas também à vários compostos fosforados que contenham o grupo $-\text{PO}_3$ [35].

A Figura 6 mostra um possível modelo estrutural de um derivado orgânico com estrutura lamelar do tipo τ .

Recentemente, Ortiz-Avila e Clearfield mostraram que o material α -ZrP também pode realizar reações de troca com fosfatos e fosfonatos orgânicos [36]. Os melhores resultados foram obtidos quando α -ZrP foi primeiramente intercalado com butilamina, seguido da reação com fosfato orgânico. Como no caso da intercalação de álcoois no α -ZrP, há a necessidade de uma expansão do espaço interlamelar para que ocorra a reação. Em tal caso, as aminas atuam, assim como o sódio no exemplo citado anteriormente, como "dilatadores" do espaço interlamelar. Um ponto que merece ser destacado é o fato que a distância interlamelar no α -ZrP é cerca de 4,7Å menor que a do τ -ZrP.

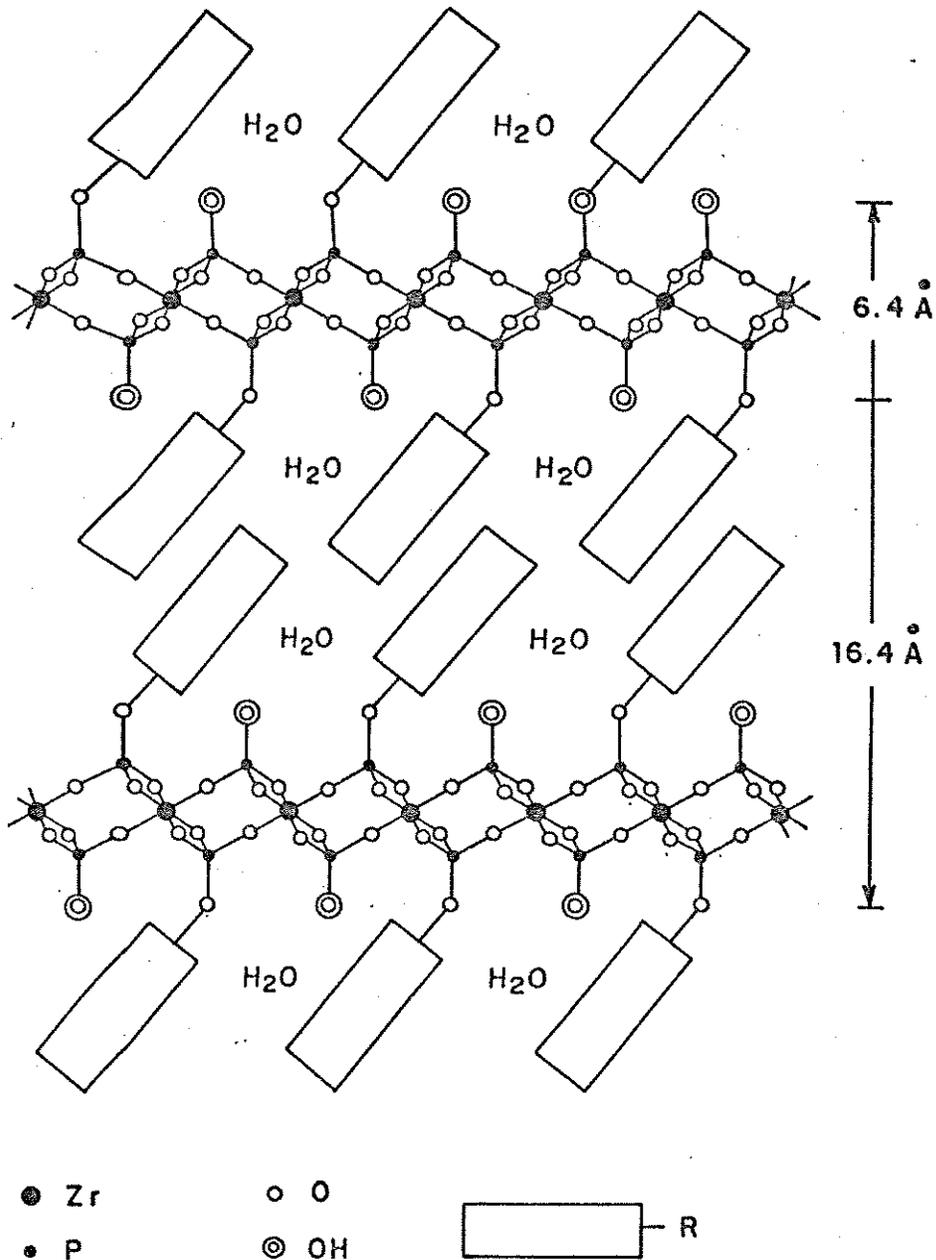


Figura 6 - Modelo esquemático estrutural para um derivado orgânico do τ -ZrP (adaptado de Yamanaka [30]).

Além do interesse nos seus aspectos fundamentais, as reações de trocas topoquímicas nos materiais com estruturas lamelares do tipo α e τ representam um método para "construir" estruturas mistas organo-inorgânicas, ampliando assim o horizonte de possíveis aplicações potenciais desses materiais nas áreas de catálise, cromatografia, troca-iônica, além de sua utilização como retículo hospedeiro para diversas reações de intercalação.

O estudo de materiais lamelares e sua química de intercalação encontra-se em franco desenvolvimento. Isto pode ser atestado pelo elevado e crescente número de publicações, principalmente nos últimos três anos. Com pouca chance de erro, acreditamos que neste momento trata-se de um dos mais ativos campos de pesquisa em Química do Estado Sólido, dentro da perspectiva de preparação de materiais com propriedades não-usuais e bem definidas.

III - OBJETIVOS

Os objetivos abrangentes deste Trabalho enquadram-se nos interesses do Laboratório de Química do Estado Sólido, do Instituto de Química da Unicamp, e, constituem-se no entendimento das relações entre estrutura, estequiometria e propriedades de sólidos lamelares. Como objetivos específicos desta Tese temos:

i) estudar, de maneira aprofundada, as características da fase τ do fosfato de zircônio (IV), uma vez que, como colocamos na Introdução, os estudos realizados para tal fase são parcos e incompletos;

ii) caracterizar, de maneira exaustiva, os materiais obtidos, utilizando as técnicas de análise química, difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia infravermelho (IV) e Raman, análise termogravimétrica (ATG), calorimetria diferencial de varredura (CDV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando a inter-relação destas diferentes técnicas no estudo de sólidos;

iii) estudar a desidratação do material τ -ZrP, tanto por vácuo quanto por aquecimento;

iv) realizar reações de intercalação de metais alcalinos, via reações de troca iônica, e posterior caracterização das fases formadas, através das técnicas descritas no item ii, correlacionando-as com o precursor τ -ZrP bem como verificar o comportamento da resistividade em função da temperatura para as fases trocadas;

v) sintetizar, em fase heterogênea, via reações topoquímicas, e caracterizar derivados fosfonatos orgânicos, utilizando-se o τ -ZrP como material de partida.

IV - PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental desta tese está dividida nas seguintes etapas: i) síntese do material $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, também denominado $\tau\text{-ZrP}$; ii) caracterização química; iii) reações de intercalação do íon sódio via reações de troca iônica; iv) síntese de derivados orgânicos do $\tau\text{-ZrP}$ via reações topoquímicas; v) estudos complementares para o material $\tau\text{-ZrP}$; vi) caracterização física através das seguintes técnicas: difratometria de raios-X (método do pó), espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman), análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial de varredura (CDV); vii) estudo da morfologia dos materiais preparados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

IV.1 - SÍNTESE DO MATERIAL $\tau\text{-ZrP}$

Na preparação do material $\tau\text{-ZrP}$ adotou-se basicamente o procedimento descrito por Yamanaka [19], com algumas modificações. Segundo este autor, a fase $\tau\text{-ZrP}$ não é obtida diretamente, formando-se inicialmente uma fase intermediária, denominada P, com uma composição próxima de $\text{Zr}(\text{NaPO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

IV.1.1 - Isolamento do gel e da fase denominada P (FP)

A fase P foi obtida através do seguinte procedimento geral: à uma solução aquosa de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Queel, P.A.) 6M - quase em ebulição e sob agitação - adicionou-se gota a gota uma solução aquosa de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck, P.A.) 1M, fazendo-se com que as concentrações determinassem uma razão molar Zr/P 1:12 no meio reacional. Verificou-se imediatamente a formação de um gel, após as primeiras adições da solução de oxicloreto de zircônio. Após o término da adição, o sistema foi mantido sob agitação até que este alcançasse a temperatura ambiente. Uma parte do gel formado foi isolado por centrifugação e redisperso, sucessivas vezes, com pequenas porções de uma solução de HCl 1M e, em seguida, com água deionizada até que o pH se estabilizasse em torno de 3,5 e o teste de cloreto fosse negativo.

Com a outra parte do gel realizou-se o procedimento a seguir, visando a obtenção da fase P (FP): o pH do meio reacional foi ajustado em aproximadamente 2,0, por meio de adições de HCl 6M. Após este ajuste de pH, a dispersão foi selada em uma ampola de vidro, e aquecida a uma temperatura de $180 \pm 5^\circ\text{C}$, por um período de 190 horas. Após este tratamento, isolou-se uma parte do sólido, que foi centrifugado e redisperso sucessivas vezes, com água deionizada, até que o pH da solução sobrenadante apresentasse um valor acima de 3,0 e o teste de cloreto negativo. A seguir, o sólido foi seco ao ar -

temperatura de $35 \pm 5^\circ\text{C}$ - até peso constante. O restante do sólido foi utilizado para a obtenção da fase $\tau\text{-ZrP}$.

IV.1.2 - Isolamento da fase $\tau\text{-ZrP}$.

Após o tratamento hidrotérmico, o sólido foi isolado por centrifugação. Em seguida foi sucessivamente redisperso e centrifugado com 20 ml de solução de HCl 1M (5 vezes) e, finalmente, com água deionizada até que o sobrenadante apresentasse um valor de pH superior a 3,0 e o teste de cloreto negativo. O sólido foi seco ao ar ($35 \pm 5^\circ\text{C}$), até peso constante (cerca de cinco dias).

Foram realizadas um total de sete sínteses, que se mostraram reproduzíveis e com um rendimento médio de 85%.

IV.2 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A determinação de Zr e P foi realizada utilizando-se os seguintes métodos: i) análise gravimétrica de Zr(IV), onde o íon metálico foi precipitado com solução de Cupferron e calcinado a ZrO_2 [37], e ii) análise espectrofotométrica de fosfato, utilizando-se o método do fosfomolibdato modificado [38].

IV.2.1 - Preparo da amostra para análise química.

O procedimento geral para a "abertura" da amostra é descrito a seguir: 100 a 140 mg do material τ -ZrP foram transferidos para um bequer de teflon e dissolvidos com 10 ml de água destilada e 6 gotas de HF (Merck, 48%, P.A.). Após este ataque, a amostra solubilizada foi diluída a 100 ml (balão de polipropileno) com água destilada.

IV.2.2 - Determinação de fósforo.

Para a determinação de fósforo foram utilizadas duas alíquotas de 5 ml da solução descrita no item IV.2.1, as quais foram transferidas para balões volumétricos de 100 ml. Em seguida, adicionou-se 20 ml da solução de ácido molíbdico (4% de ácido molíbdico em 10 N de ácido sulfúrico) e 50 ml de acetona (Merck, P.A.) em cada um dos balões, completando-se o volume com água destilada. A adição de acetona promove o aparecimento de uma coloração amarela, cuja intensidade de absorção foi medida em 430 nm, contra um branco, em um espectrofotômetro UV-VIS Intralab, modelo DMS- 100, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

As curvas de calibração foram construídas a partir de alíquotas de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 ml de uma solução padrão de fosfato (1 ml = 1 mg de P_2O_5). Nesta faixa de determinação a Lei de Beer foi totalmente observada e as curvas de calibração apresentaram um coeficiente de

correlação maior que 0,9999.

IV.2.3 - Determinação de Zr^{IV} .

Para a determinação de Zr^{IV} utilizou-se uma alíquota de 50 ml da solução descrita no item IV.2.1. Tal solução foi transferida para um bequer de 250 ml de polipropileno, onde adicionou-se 50 ml de uma solução 20% de H_2SO_4 (Merck, 97-95%, P.A.). A seguir, iniciou-se a adição de 17 ml de uma solução 5% de Cupferron (Merck, P.A.), vagarosamente e sob forte agitação. Observou-se, de imediato, a formação de um precipitado fino. Após a adição de cerca de 10 ml da solução de Cupferron ocorreu a coagulação do precipitado. A próxima etapa foi a sua lavagem por decantação, com 60 ml de uma solução 0,1% de Cupferron e, em seguida, com mais 120 ml da mesma solução, após a filtração. O precipitado foi, então, calcinado a ZrO_2 em cadinho de platina, na temperatura de $950^\circ C$, até peso constante.

IV.3 - INTERCALAÇÃO DO ÍON SÓDIO VIA REAÇÕES DE TROCA IÔNICA

O procedimento geral seguido foi o proposto por Clearfield e Garces [39], com algumas modificações.

A uma quantidade conhecida de τ -ZrP, em um recipiente de polietileno, adicionou-se uma solução 0,1N de NaCl (Quimis, P.A.) e, em seguida, incrementos de uma

solução 0,1N de NaOH (Merck, P.A.), de modo a se obter uma razão OH / τ -ZrP de 0,94; 2,18; 3,12 ou 6,24 meq/g para taxas de intercalação de 15, 35, 50 ou 100%, respectivamente. O volume final de solução foi de 100 ml/g de material. A dispersão foi vedada e mantida sob agitação, à temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$, por um período de 72 horas. O sólido resultante foi isolado por centrifugação e seco ao ar ($35 \pm 5^\circ\text{C}$) até peso constante, (cerca de 5 dias). Após a secagem, os materiais foram caracterizados pelas seguintes técnicas: i) difratometria de raios-X (DRX); ii) espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF); iii) análise termogravimétrica (ATG); iv) calorimetria diferencial de varredura; v) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A curva de titulação do sólido foi obtida pela adição de uma solução 0,1N de NaOH, em (incrementos de 0,65 meq/g em intervalos de 24 horas, à uma quantidade conhecida do material τ -ZrP, disperso em uma solução de NaCl 0,1N. A dispersão foi mantida vedada, e o valor do pH medido antes de cada adição de NaOH.

IV.4 - SÍNTESE DE DERIVADOS ORGÂNICOS VIA REAÇÕES TOPOQUÍMICAS

O procedimento geral utilizado para a obtenção de materiais lamelares orgânicos derivados do τ -ZrP foi similar àquele descrito por Yamanaka e Hattori [36], sendo descrito a seguir: 500 mg do material τ -ZrP foram

transferidos para um balão e dispersos em 50 ml de uma solução 1M de ácido fenilfosfônico (Aldrich, 98%) numa mistura de iguais volumes de acetona (Merck, P.A.) e água destilada. Em seguida, a dispersão foi aquecida sob refluxo, por um período de 24 horas. Após este tratamento, o sólido foi isolado por centrifugação e a solução de ácido orgânico foi renovada, sendo o refluxo repetido pelo mesmo período, para garantir que a reação fosse completada. O sólido resultante foi então filtrado em um funil de placa porosa e lavado com 80 ml de acetona e seco ao ar. O mesmo procedimento foi efetuado para a reação com o ácido 2-carboxietilfosfônico (Aldrich 94%).

Após a secagem, os sólidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: i) difratometria de raios-X (DRX); ii) espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF); iii) análise termogravimétrica (ATG); iv) calorimetria diferencial de varredura (CDV) e v) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

IV.5. - ESTUDOS COMPLEMENTARES REALIZADOS PARA O MATERIAL τ -ZrP

Foram realizados alguns estudos complementares para o material τ -ZrP. Estes estudos estão relacionados com o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na sua formação e seu comportamento na desidratação, tanto por

aquecimentos estáticos, quanto pelo uso da técnica de vácuo dinâmico.

IV.5.1. - Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na formação do material τ -ZrP

Este estudo foi realizado, utilizando-se o seguinte procedimento: após a obtenção do gel, como descrito no item V.1.1, separou-se o mesmo em cinco porções, com quantidades aproximadamente iguais. Estas porções foram transferidas para ampolas de vidro que foram seladas e submetidas ao tratamento hidrotérmico, à temperatura de $180 \pm 5^\circ\text{C}$, por diferentes tempos. Foram utilizados os tempos de 24, 72, 144, 190 e 720 horas. Os sólidos resultantes foram isolados da mesma maneira descrita no item IV.1.2. Após sua secagem, analisou-se a evolução do gel utilizando-se as técnicas de difratometria de raios-X (DRX); espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

IV.5.2 - Estudo da desidratação do material τ -ZrP utilizando-se técnica de vácuo dinâmico

Aproximadamente 200 mg do material τ -ZrP foram submetidos ao vácuo ($\sim 10^{-3}\text{mmHg}$), por um período de 12 horas. Após este tempo, o sólido foi analisado pelas técnicas de raios-X (DRX) e espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF). As amostras para estas medidas foram

preparadas em atmosfera inerte (N_2 , seco), em "glove bag".

IV.5.3 - Estudo da desidratação do material τ -ZrP por aquecimentos estáticos.

O procedimento utilizado no estudo da desidratação por meio de aquecimentos estáticos é descrito a seguir.

Amostras do material τ -ZrP (cerca de 100 mg) foram aquecidas em várias temperaturas. Os aquecimentos foram realizados em mufla, por um período de 24 horas, exceto para o aquecimento realizado a $900^\circ C$, cujo período foi de 6 horas. Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas em dessecador, à temperatura ambiente, quando então foram obtidos os espectros infravermelho e os difratogramas de raios-X.

IV.6 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física dos materiais foi feita visando-se obter, de um lado, informações sobre o material τ -ZrP por nós preparado, uma vez que este seria utilizado para reações posteriores e, por outro, permitir correlacionar as diferentes técnicas no que se refere a dados de ordem a longa e curta distância, comportamento térmico e propriedades de transporte iônico.

IV.6.1 - Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD-3A, composto de um goniômetro modelo VG-108R e um tubo gerador de raios-X, modelo A-40 Cu, utilizando-se a radiação Cuka ($1,5418\text{\AA}$), filtrada por um filtro de Níquel, geralmente com voltagem de 30 KV e corrente de 20 mA. As amostras auto-suportadas ou dispersas sobre uma camada fina de Nujol, em porta-amostra de vidro.

IV.6.2 - Espectroscopia Vibracional

Os espectros infravermelho, na região de 4000-400 cm^{-1} , foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier, Nicolet, modelo 60 SX-B, com uma resolução média de 4 cm^{-1} e 32 acumulações. Utilizou-se um divisor de feixe de KBr, fonte de globalar, e um detector de DTGS (sulfato de triglicina deuterada). As amostras foram preparadas pela técnica de dispersão em óleo mineral (Nujol) e dispersante fluorado (TG-60 Prolabo), entre janelas de haletos de metais alcalinos.

Os espectros Raman foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrômetro Spex, com duplo monocromador, interfaciado com um microcomputador Prológica, modelo CP-500. A linha de excitação utilizada foi a 5145 \AA de um laser de argônio, marca Spectra Physics, modelo 165, com uma potência entre 100 e 200 mW. A técnica de amostragem

consistiu em se acondicionar as amostras sólidas (pó) em capilares de vidro. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

IV.6.3 - Comportamento Térmico

Foram utilizadas para o estudo do comportamento térmico as técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial de varredura (CDV).

IV.6.3.1 - Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um sistema de análise térmica Du Pont 1090, acoplado a um analisador termogravimétrico, modelo 951. Os termogramas foram registrados no intervalo de temperatura desde 20 até 950°C, com uma taxa de aquecimento de 5°/minuto. As amostras foram mantidas por um fluxo de N₂ durante o aquecimento, e a quantidade de material utilizada variou entre 4 e 13 mg.

IV.6.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

A calorimetria diferencial de varredura foi realizada no mesmo sistema de análise térmica citado no item IV.6.3.1, acoplado a um calorímetro diferencial de varredura, modelo 910. As curvas foram obtidas na faixa de temperatura entre 20°C e 650°C, a uma taxa de aquecimento de 5°/minuto.

A quantidade de material utilizada foi de 5 a 8 mg. Da mesma forma como descrita no item IV.6.3.1, as amostras foram analisadas sob um fluxo contínuo de N_2 .

IV.7 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As fotomicrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM T-300. A preparação das amostras consistiu em dispersar o material sob uma fita auto-adesiva, dupla face, sobre o porta-amostras. A seguir, recobriu-se a amostra com uma camada de ouro, depositada pelo método de deposição a vácuo.

IV.8 - MEDIDAS DE RESISTIVIDADE

As medidas de resistividade foram realizadas num condutivímetro para medidas de sólidos, na forma de pastilhas, trabalhando-se na faixa de $1 \mu S/m$ a $1 S/m$, na região de temperatura de $20 - 1000^\circ C$, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$. Detalhes deste equipamento são apresentados na referência [40]. As amostras na forma de pastilha foram medidas entre placas de níquel.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, apresentaremos os resultados obtidos procurando, através dos mesmos, discutir os aspectos relacionados com os estudos realizados com o material τ -ZrP, bem como aqueles que se referem aos materiais intercalados com íon sódio e com derivados orgânicos obtidos via reações topoquímicas.

V.1 - MATERIAL τ -ZrP

V.1.1 - Isolamento da fase P

O material τ -ZrP, como descrito no Capítulo anterior, não é preparado de forma direta. Primeiramente é obtida uma fase denominada P, sendo que na preparação de tal fase, dois fatores são de fundamental importância: o pH do meio reacional e a temperatura de tratamento.

Na preparação da fase P, o pH do meio que contém o gel foi ajustado em 2,0, e a temperatura de tratamento utilizada, em $180 \pm 5^\circ\text{C}$. Segundo Yamanaka e Tanaka [19], para valores de pH abaixo do mencionado acima, há a possibilidade de formação de duas outras fases: uma com estrutura tridimensional $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ denominada A, ou outra, bidimensional, denominada α -ZrP. Esta última é obtida para valores de pH menores que 1,0. Caso o pH do meio reacional fique acima de 4,0 há a

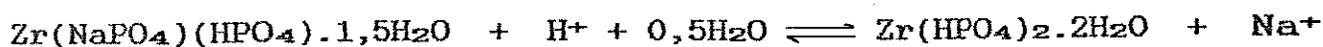
formação de outra fase com estrutura bidimensional de composição $Zr(NaPO_4)_2 \cdot H_2O$, denominada E. Ainda segundo estes autores, um ponto importante que deve ser ressaltado é que para temperaturas mais elevadas que $180^\circ C$, a faixa de pH para a obtenção da fase P torna-se mais estreita.

Com base nestas informações isolou-se, além da fase P, o gel obtido antes do tratamento hidrotérmico; como descrito no capítulo anterior.

No item subsequente procuraremos discutir todo o processo de preparação da fase τ -ZrP, onde voltaremos a enfocar estas etapas iniciais.

V.1.2 - Isolamento da fase τ -ZrP

A fase τ -ZrP é obtida por um processo de redispersão da fase P, sucessivas vezes com uma solução de HCl 1M e, em seguida, com água deionizada. Tem sido proposto que neste processo esteja ocorrendo a seguinte reação [19]:



Como observado na preparação do material τ -ZrP, a participação dos íons sódio, como também a dos ânions HPO_4^{2-} em altas concentrações, é muito importante para a formação da fase P que, por sua vez, leva à formação da fase τ -ZrP. Contrariamente, o material τ -TiP -onde se admite o mesmo arranjo estrutural do τ -ZrP-

pode ser preparado sem a participação dos íons sódio e sem a formação de uma fase intermediária. Estudos sobre a síntese do material τ -TiP mostraram que a formação da estrutura τ , para este caso, é favorecida somente pela alta concentração dos ânions H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} [41]. Em outros sistemas lamelares, tais como $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -ZrP) e $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (α -ZrP-H), também foi observado que elevadas concentrações dos ácidos favoreciam a formação de materiais com estruturas lamelares e com elevada cristalinidade [6, 42].

Podemos observar, na Figura 7, que a fase denominada gel caracteriza-se por não possuir picos bem definidos no difratograma de raios-X, como já esperado para sistemas mal organizados [6, 8, 15]. O difratograma da fase P (Figura 7B) mostra uma maior definição dos picos, sendo que, na região compreendida entre 5° e 10° (2θ) podemos observar o aparecimento de dois picos que, em princípio, poderiam estar associados a misturas de fases lamelares com distâncias 10,5Å e 11,6Å. Este resultado difere daquele de Yamanaka e Tanaka [19] uma vez que tais autores descrevem a fase P com uma única fase, com distância interlamelar de 11,5Å. Apesar da mistura de fases nesta etapa intermediária, não houve o comprometimento da formação da fase τ -ZrP de alta cristalinidade, como pode ser observado na Figura 7C. As modificações por nós introduzidas no procedimento, ou seja, a utilização de estufa ao invés de auto-clave e das redispersões da fase P em HCl, não prejudicaram o isolamento do material monofásico de interesse.

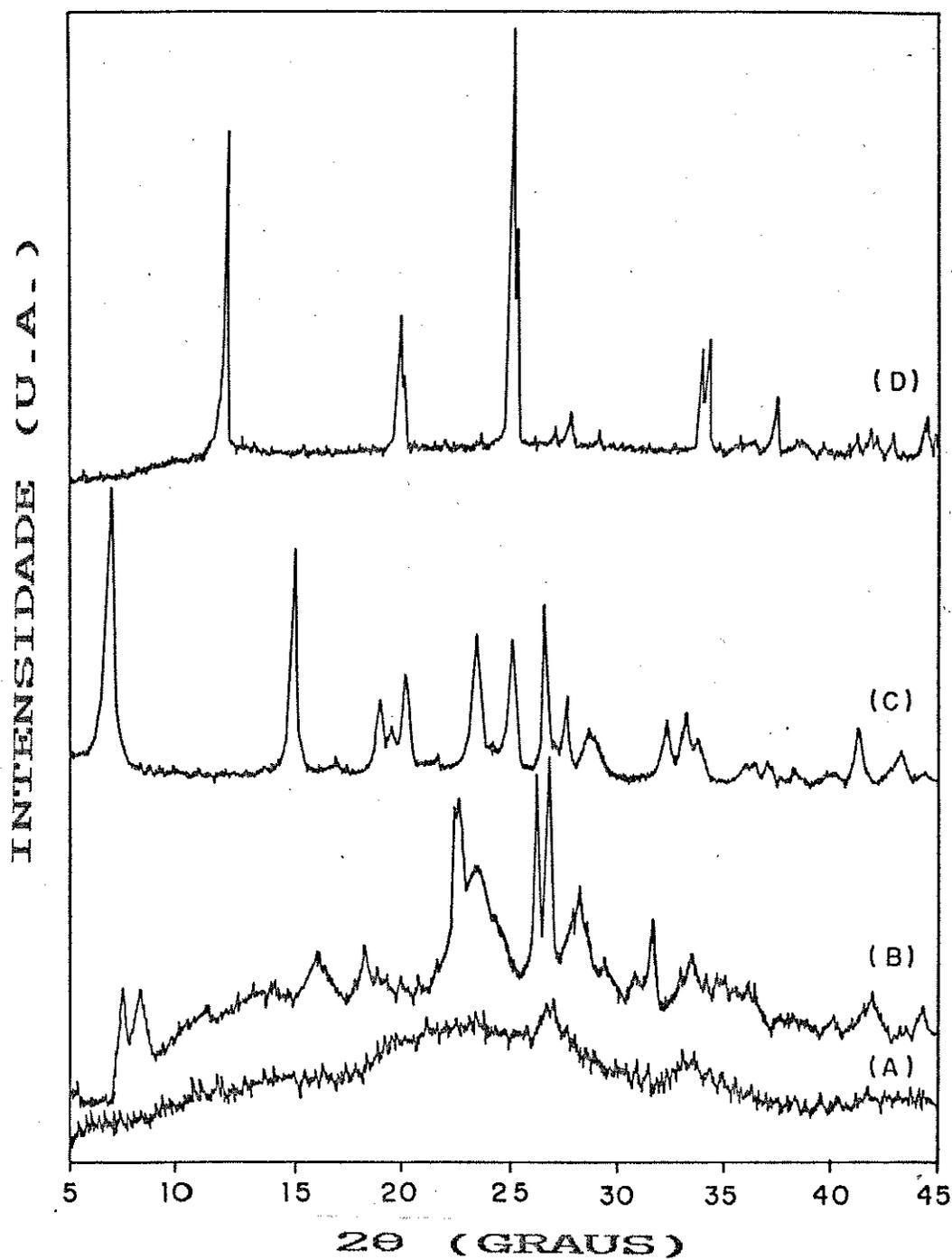


Figura 7 - Difratoogramas de raios-X: (A) gel; (B) Fase P (FP); (C) τ -ZrP; (D) α -ZrP (12:336).

Para efeito de comparação, é mostrado na Figura 7 o difratograma do material α -ZrP (12:336), obtido pelo tratamento do gel (sem a utilização de íons sódio) com ácido fosfórico 12M, por um período de 336 horas. Observa-se que a cristalinidade do material α -ZrP é bastante elevada, e que este não é simplesmente a fase menos hidratada do material τ -ZrP.

V.1.3 - Caracterização química

Os resultados das análises químicas de zircônio, fósforo e conteúdo de água são apresentados na Tabela V.

Tabela V- Resultados das análises químicas (Zr, P e H₂O)

τ -ZrP	Calculado ^(A)	A ^(c)	B	Gel
%HPO ₄ ²⁻	60,14	60,18	60,15	53,32
%Zr	28,58	28,90	28,82	33,35
%H ₂ O ^(b)	11,28	10,92	11,03	13,33
razão P/Zr	2,00	1,98	1,98	1,52

a) Calculado considerando-se a fórmula $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

b) Calculado por diferença.

c) Duas preparações arbitrariamente escolhidas.

Observando-se os dados contidos na Tabela V, podemos concluir que os materiais por nós preparados, τ -ZrP

(A, B), praticamente se aproximam da razão P/Zr igual a 2,0 esperada, correspondendo, portanto, à fórmula $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Já para o caso da fase gel, a razão P/Zr é inferior a 2,0. Tal fase, em princípio, poderia ser descrita como um hidroxifosfato do tipo $Zr(OH)_{2x}(HPO_4)_{2-x} \cdot nH_2O$. Esta estequiometria é verificada nos sistemas α -ZrP e α -ZrP-H, quando se preparam géis amorfos pela adição rápida de solução contendo ions fosfatos e fosfitos à uma solução contendo Zr(IV). Ceralmente, em tais casos, x está compreendido entre 0 e 1,5 [42, 43]. Esta estequiometria incompleta tem sido observada para vários sistemas em estudo em nosso Laboratório, e mostra uma correspondência com a baixa resolução dos difratogramas de raios-X. Em outras palavras, para amostras não-cristalinas (ou pouco cristalinas) observa-se um desvio da estequiometria. Com base nos dados da Tabela V, a fase gel pode ser formulada como $Zr(OH)_{0,92}(HPO_4)_{1,52} \cdot 2,2H_2O$.

V.1.4 - Caracterização física.

O material α -ZrP foi caracterizado utilizando-se as seguintes técnicas: i) difratometria de raios-X; ii) espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman); iii) análise termogravimétrica; iv) calorimetria diferencial de varredura. Tais caracterizações foram realizadas visando-se obter informações que permitissem comparações, tanto quando das reações de intercalação via troca iônica, como na preparação de derivados orgânicos viz-à-viz o material de partida.

V.1.4.1 - Difractometria de raios-X (DRX)

Yamanaka e Tanaka mostraram que para o τ -ZrP, os planos reticulares ab tinham uma simetria retangular. Propuseram, então, uma indexação para os picos do difratograma de raios-X do pó, tendo como base uma cela unitária monoclinica [19]. Os parâmetros desta cela unitária, refinada pelo método dos mínimos quadrados são: $a= 5,376\text{\AA}$; $b= 6,636\text{\AA}$; $c=24,56\text{\AA}$; $\beta= 93,94^\circ$ e $Z=4$. Utilizando-se tais parâmetros calculou-se as distâncias interplanares para os diferentes índices de Miller (hkl). Os dados são apresentados na Tabela VI, juntamente com os valores experimentais obtidos.

Os resultados mostram a obtenção do material τ -ZrP com uma distância interlamelar de $12,3\text{\AA}$. Este valor, comparado com o calculado, ou mesmo com o obtido experimentalmente por Yamanaka, apresenta uma diferença da ordem de apenas 0,3%. No que diz respeito às intensidades relativas observou-se, também, uma excelente concordância, o que nos permite afirmar que estamos frente a uma fase autêntica do material τ -ZrP.

Tabela VI - Indexação e distâncias interplanares para o difratograma de raios-X do material τ -ZrP

hkl	d(cal)(Å)	d(obs)(Å)	I/I ₀ (%)
	(a)	(b)	(b)
002	12,25	12,30	100
012	5,84	5,84	67
013	5,15	5,18	8
10 $\bar{3}$	4,63	4,65	30
014	4,50	4,51	15
103	4,35	4,37	33
10 $\bar{5}$	3,75	3,74	49
105	3,50	3,51	54
020	3,32	3,33	58
022	3,20	3,21	28
017	3,10	3,10	23
008	3,06	3,07	20
025	2,747	2,75	21
200	2,682	2,68	23
123	2,638	2,63	13
210	2,486	2,49	8
00,10	2,450	2,45	10
212	2,407	2,41	11
213	2,338	2,34	5
032	2,177	2,17	17
034	2,080	2,08	13

(a) Valor calculado usando-se os parâmetros de Yamanaka [19].

(b) Este trabalho.

V.1.4.2 - Espectroscopia vibracional

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pela utilização das técnicas de infravermelho e Raman. Tais técnicas possibilitam obter dados sobre a ordem à curta distância, uma vez que permitem lograr informações sobre simetrias locais.

V.1.4.2.1 - Análise dos espectros infravermelho

Na Figura 8 são apresentados os espectros infravermelho dos materiais α -ZrP (12:336) e τ -ZrP, na região espectral compreendida entre 4000 a 1400 cm^{-1} . Como pode ser observado, o espectro infravermelho do material τ -ZrP apresenta, na região entre 3600 e 2800 cm^{-1} bandas largas, com poucas definições, características da presença de sistemas de pontes de hidrogênio [44-45]. Já o material α -ZrP - colocado na Figura para efeito de comparação - apresenta bandas bastante finas na mesma região em 3590 e 3510 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento OH da água. Claramente, estes resultados mostram que estamos frente à sistemas de pontes de hidrogênio bastante diferentes. No caso do α -ZrP, temos uma situação típica de presença de H_2O fracamente perturbada por pontes de hidrogênio, caracterizada pela "estreiteza" das bandas observadas.

Para um melhor detalhamento do espectro do material τ -ZrP, este foi dividido em duas regiões: a primeira compreendida entre 4000 e 1400 cm^{-1} (Figura 8), e a

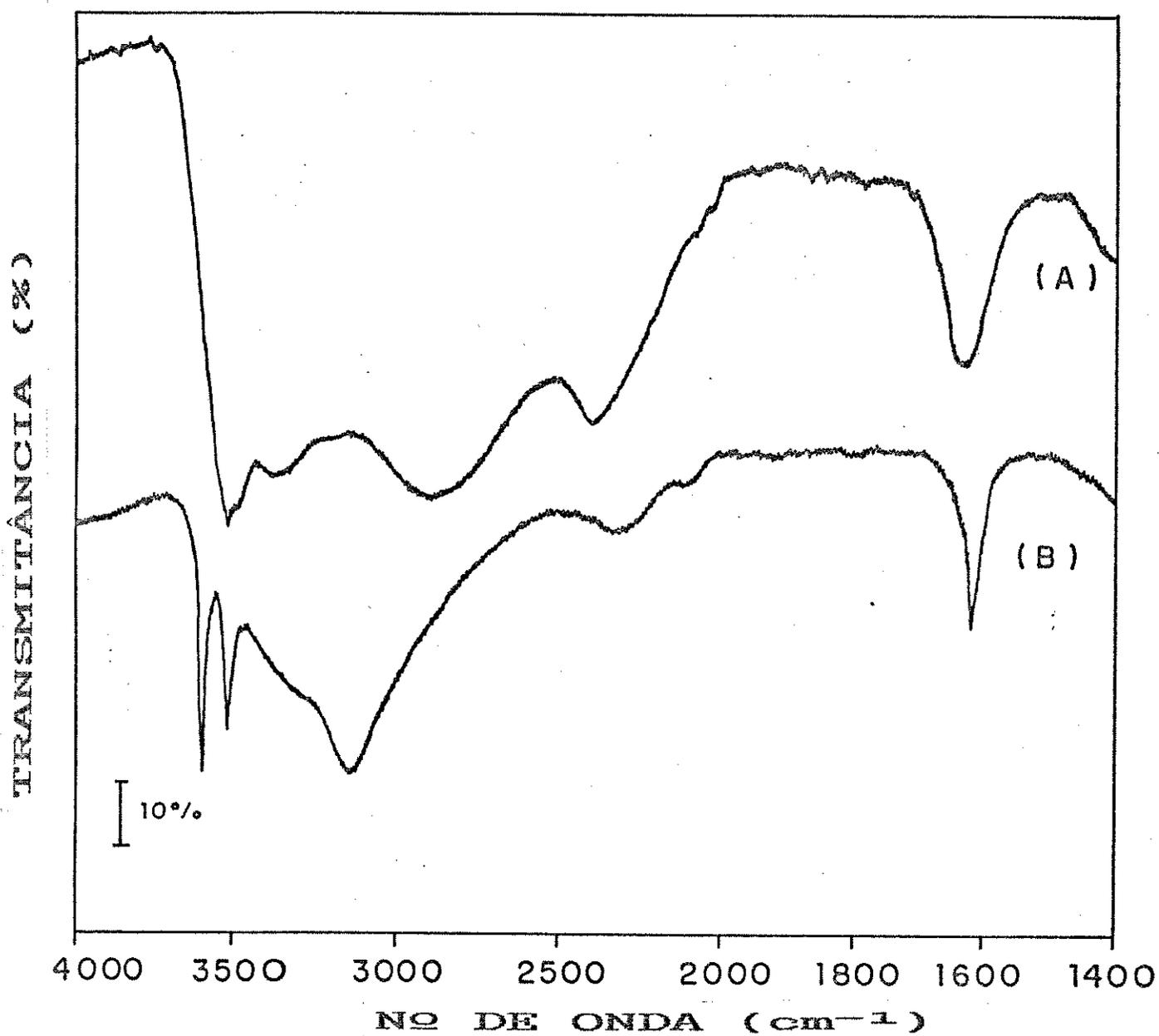


Figura 8 - Espectros infravermelhos de fosfatos de zircônio,
(A) τ -ZrP e (B) α -ZrP (12:336).

segunda entre 2000 e 400 cm^{-1} (Figura 9).

Na Figura 8A, temos a região onde são esperados os modos de vibração de estiramento O-H da água e P-OH do grupo hidrogenofosfato. Estas vibrações podem ser associadas às bandas em 3502, 3471, 3376 cm^{-1} e à banda larga (2800-3100 cm^{-1}), com um máximo centrado em 2900 cm^{-1} . A absorção em 2400 cm^{-1} é, provavelmente, devida à combinações envolvendo estiramentos P-O, dos grupos fosfato. Esta última também pode ser observada para o material α -ZrP, sendo típica de sistemas contendo hidrogenofosfatos [45]. A deformação OH_2 , característica da molécula de água, é observada em 1637 cm^{-1} .

A Figura 9 mostra o espectro infravermelho do material τ -ZrP, na região de 2000-400 cm^{-1} . Os estiramentos P-O, devidos ao ânion HPO_4^{2-} aparecem no intervalo compreendido entre 900 a 1250 cm^{-1} [46]. Nesta região, o espectro infravermelho apresenta bandas situadas em 1223, 1089, 1035, 1004 e 941 cm^{-1} .

De acordo com Chapman, a mais alta simetria possível para o ânion HPO_4^{2-} é a C_{3v} [46]. Considerando-se esta simetria, são esperadas um total de seis vibrações internas, assim distribuídas: $3A_1$ (IV,R) + $3E$ (IV,R). Todas estas vibrações apresentam atividade no espectro IV e Raman. Destas seis vibrações são esperados 3 estiramentos P-O e 3 deformações PO_3 .

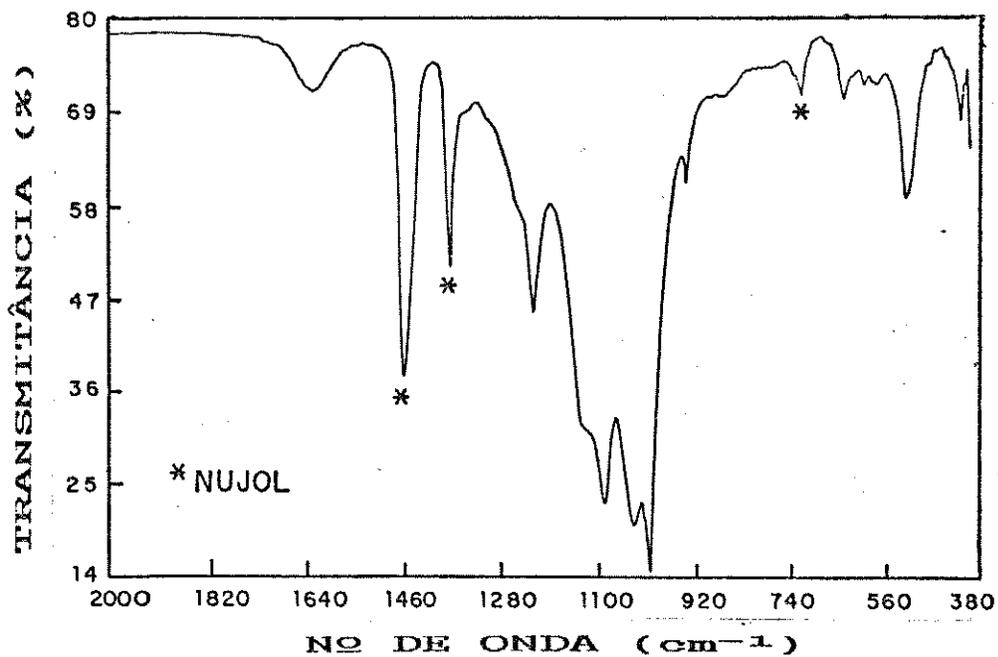


Figura 9 - Espectro infravermelho do τ -ZrP na região de 2000 - 400 cm⁻¹.

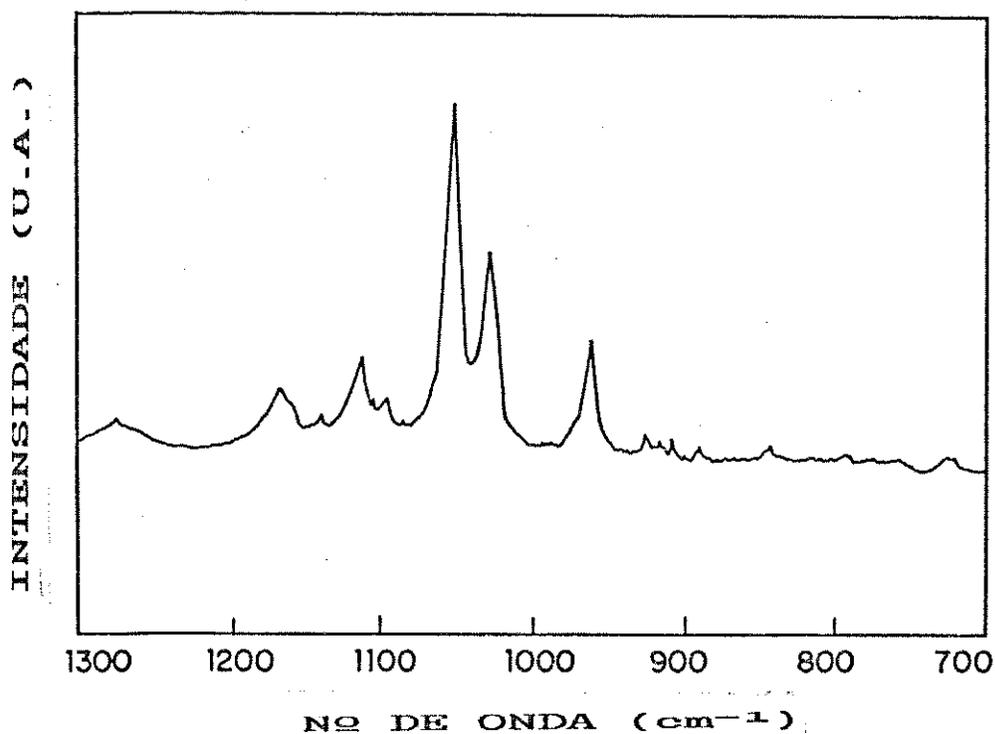


Figura 10 - Espectro Raman do τ -ZrP na região de 1300 - 700 cm⁻¹.

Observando-se os espectros infravermelho (Figura 9) e Raman (Figura 10), nota-se que estes apresentam um número maior de bandas na região onde são esperados os estiramentos P-O, devidos ao ânion HPO_4^{2-} . Este fato pode estar associado a um possível abaixamento de simetria do ânion no campo cristalino. Vale observar que a presença de grupos HPO_4^{2-} , estruturalmente não equivalentes, também podem ocasionar o mesmo efeito. Esta segunda observação, em princípio, corrobora a hipótese estrutural proposta por Clayden [23], que postula a presença de grupos fosfato não equivalentes no τ -ZrP.

As atribuições tentativa para as bandas observadas nos espectros infravermelho e Raman foram realizadas tomando-se como base análises vibracionais feitas para compostos que contêm os grupos HPO_4^{2-} , ZrO_6 e OH, reportadas na literatura [46-51].

Na Tabela VII são apresentados os números de onda das bandas observadas como também sua atribuição tentativa.

V.1.4.3 - Comportamento térmico

Neste item serão analisados os resultados obtidos através das técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial de varredura (CDV), para o material τ -ZrP.

Tabela VII - Número de onda, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros IV e Raman para o τ -ZrP

IV		Raman	Atribuição tentativa [46-51]
3502	F	-	} $\nu(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$
3471	F	-	
3376	m	-	} $\nu[(\text{P})-\text{OH}]$
2900	lg	-	
2400	m	-	banda de combinação
1637	m	-	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1248	om	1272 f	} $\delta[(\text{P})-\text{OH}]$ + $\nu(\text{PO}_3)$? $\delta(\text{PO}_3)$
1223	m		
1123	om	1161 f	
		1125 ff	
		1112 f	
		1102 ff	
1089	F		
1035	F	1040 MF	
		1017 F	
1004	MF		
941	f	949 m	
870	ff		
785	ff		
641	f		
603	ff		
578	ff		
525	m		
418	f		

V.1.4.3.1 - Análise Termogravimétrica (ATG)

O resultado da análise termogravimétrica (ATG) é mostrado na Figura 11. A curva ATG mostra três regiões distintas, onde ocorre perda de massa.

A primeira, no intervalo de temperatura de 20°C a 150°C, com uma porcentagem de perda de massa em torno de 11,3%. Tal perda pode ser associada à saída de dois moles de água do material τ -ZrP, como já fora observado por outros autores [21, 52, 53]. A saída da água pode ser representada pela equação:



Após a temperatura de 150°C, observamos a presença de um patamar (150°C a 350°C) onde não ocorre variação na massa do material.

A partir de 350°C, observamos a segunda região de perda de massa (2,8%), que termina próximo à temperatura de 380°C, num total de 14,1% até este estágio. Essa perda de massa é associada à condensação dos grupos hidrogenofosfato, que faz com que as lamelas se interconectem através do átomo de oxigênio. Desta maneira, os grupos hidrogenofosfato HPO_4^{2-} transformam-se em grupos pirofosfato ($\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_3$). A condensação ocorre em dois estágios, uma vez que próximo à temperatura de 780°C

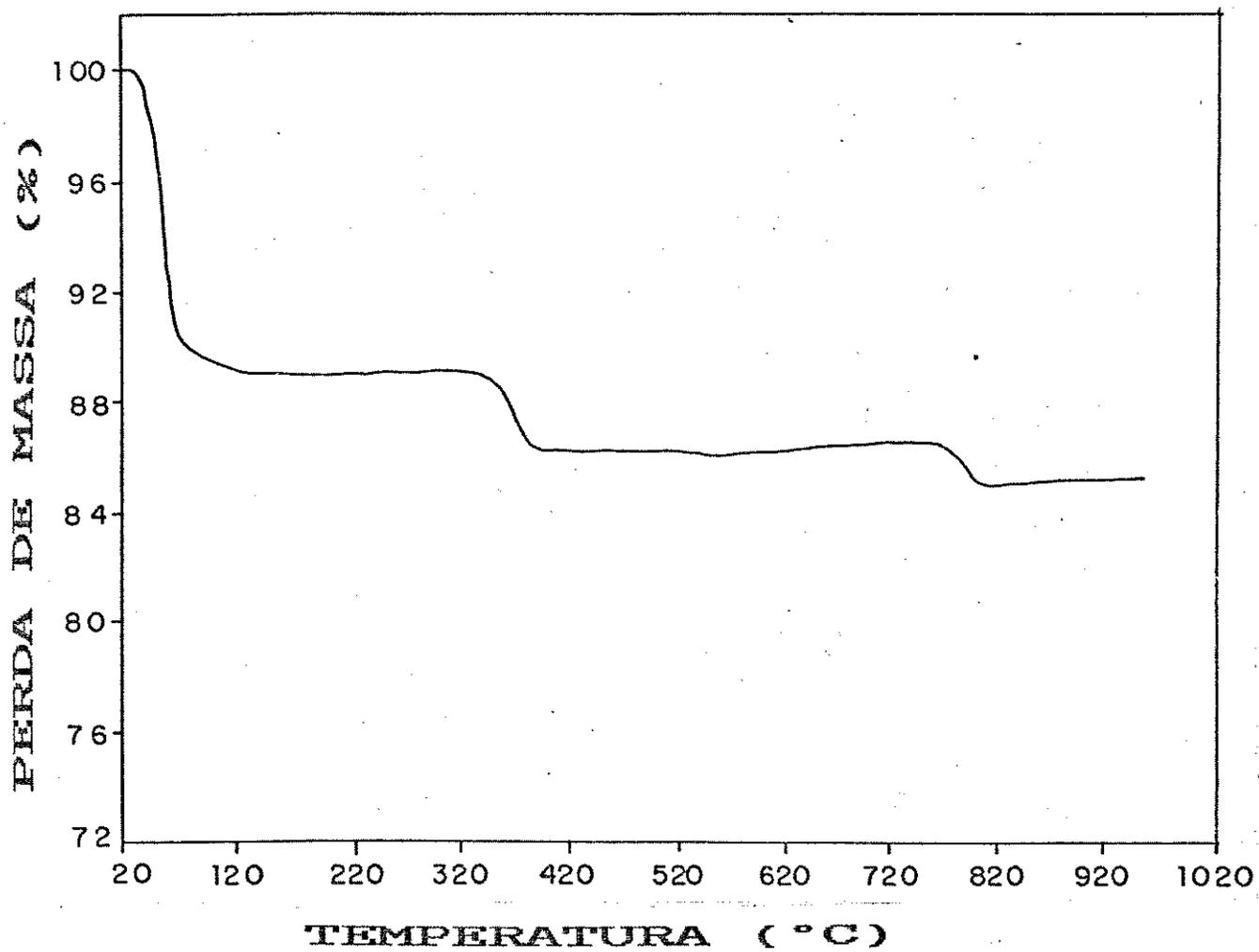


Figura 11 - Curva ATG do material τ -ZrP.

observamos mais uma perda de massa (2,1%), que prossegue até a temperatura de 820°C, perfazendo um total de 16,2%.

Uma observação importante, que vale a pena ser feita, refere-se ao fato de que os resultados de ATG foram reprodutíveis para as várias sínteses realizadas. Além disso, para o material isolado com um tempo de apenas 24 horas de tratamento hidrotérmico (secção V.1.5.1) também foi obtido o mesmo perfil da curva. Desse modo, diferentes preparações não ocasionaram variações muito acentuadas na curva ATG, diferindo, assim, de outros fosfatos de metais tetravalentes, onde as condições de preparação modificaram substancialmente as curvas ATG [54].

V.1.4.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

A curva proveniente da calorimetria diferencial de varredura, na faixa de temperatura de 20-650°C é mostrada na Figura 11. Tal curva apresenta três picos endotérmicos de troca de calor. O pico em 85°C pode ser associado à saída dos dois moles de água, em concordância com os dados de ATG. O pico situado em 350°C corresponde ao primeiro estágio de condensação dos grupos hidrogenofosfato, como descrito anteriormente.

Finalmente, o pico situado em aproximadamente 300°C estaria relacionado com uma transição de fase estrutural, tendo sido já observado por Dollimore e col. [53]. Ainda segundo estes autores, deveríamos esperar um pico exotérmico na temperatura de 870°C, detectado pela

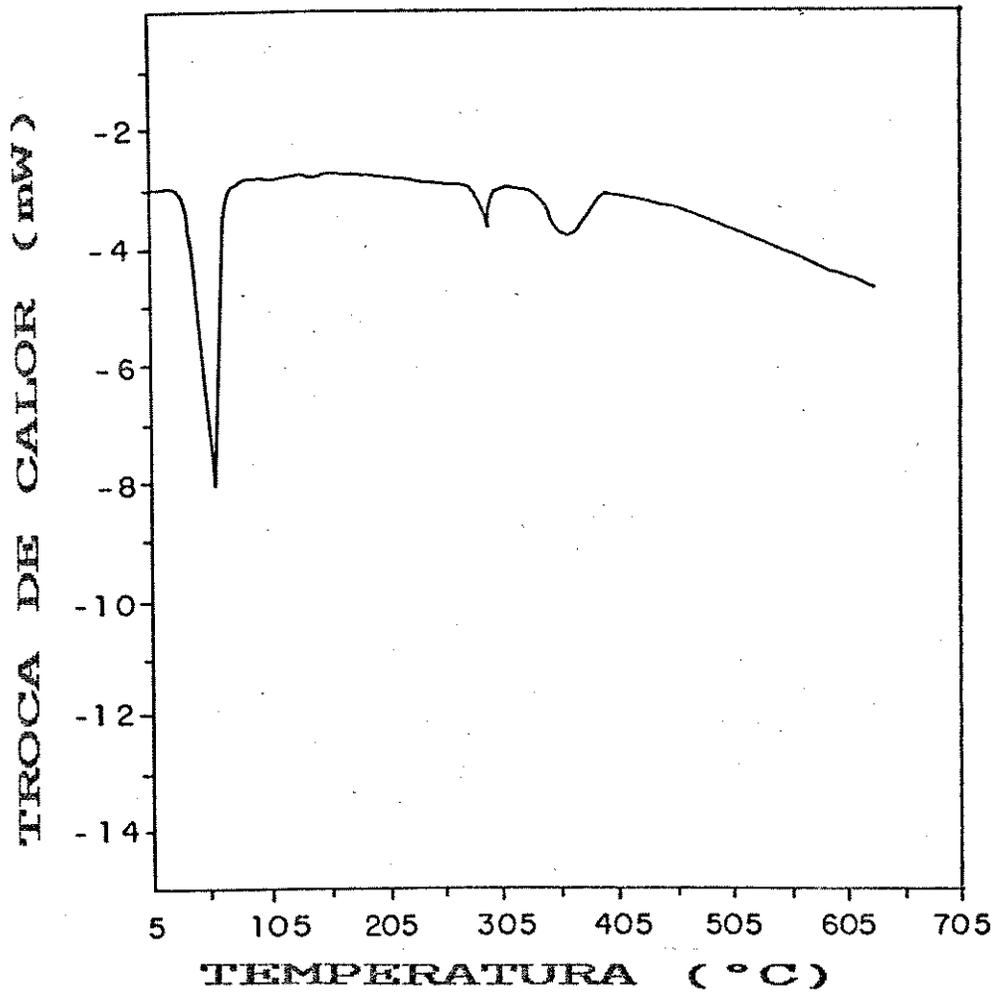


Figura 12 - Curva CDV do material τ -ZrP.

análise térmica diferencial (ATD), que estaria associado à cristalização do pirofosfato de zircônio, na forma cúbica.

De modo similar aos resultados da ATG, as curvas dos materiais preparados através de diferentes sínteses mostraram boa reprodutibilidade.

V.1.5 - Estudos complementares realizados para o material τ -ZrP.

Considerando-se que o τ -ZrP seria utilizado como retículo hospedeiro para reações de intercalação e topoquímicas, efetuamos alguns estudos complementares visando obter o maior número de informações sobre o referido material. Estes estudos envolveram: i) efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na preparação e ii) comportamento frente à desidratação, tanto via aquecimentos estáticos quanto pelo uso da técnica de vácuo dinâmico.

V.1.5.1 - Efeito do tempo de tratamento hidrotérmico na formação do τ -ZrP

Através do estudo da influência do tempo de tratamento hidrotérmico, monitorado pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF), procurou-se obter informações sobre a evolução do τ -ZrP, no que diz respeito à sua ordem a curta, média e longa distância.

Na Figura 13 são apresentados os difratogramas

de raios-X dos materiais preparados com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico e do gel precursor. O material obtido pelo tratamento do gel, por um período de 24 horas, já apresenta picos no difratograma de raios-X, referentes ao material τ -ZrP. Embora tais picos se apresentem largos e pouco intensos há uma indicação clara da formação de um material cristalino (Figura 13B).

O tratamento hidrotérmico por um período de 72 horas (Figura 13C) não leva à mudanças apreciáveis em 2θ ou na intensidade em relação ao material obtido por 24 horas de tratamento.

Por outro lado, para o material tratado por 144 horas (Figura 13D), observamos um aumento gradual na intensidade dos picos, bem como um afinamento dos mesmos. Tal comportamento é mais pronunciado ainda quando, se realiza o tratamento hidrotérmico por 190 horas (Figura 13E), indicando que este tempo de tratamento possibilita não só a formação de um material com elevada cristalinidade como também um aumento do tamanho dos cristalitos.

Estes resultados, induziram-nos a pensar que, para maiores tempos de tratamento hidrotérmico, provavelmente obteríamos um material com uma maior cristalinidade. No entanto, quando realizamos o tratamento do gel por um período de 720 horas, observamos não só uma diminuição na intensidade como um alargamento dos picos, indicando a ocorrência de um desordenamento estrutural no material, se comparado àquele obtido com um tempo de tratamento de 190 horas. Na Tabela VIII é apresentada uma estimativa do

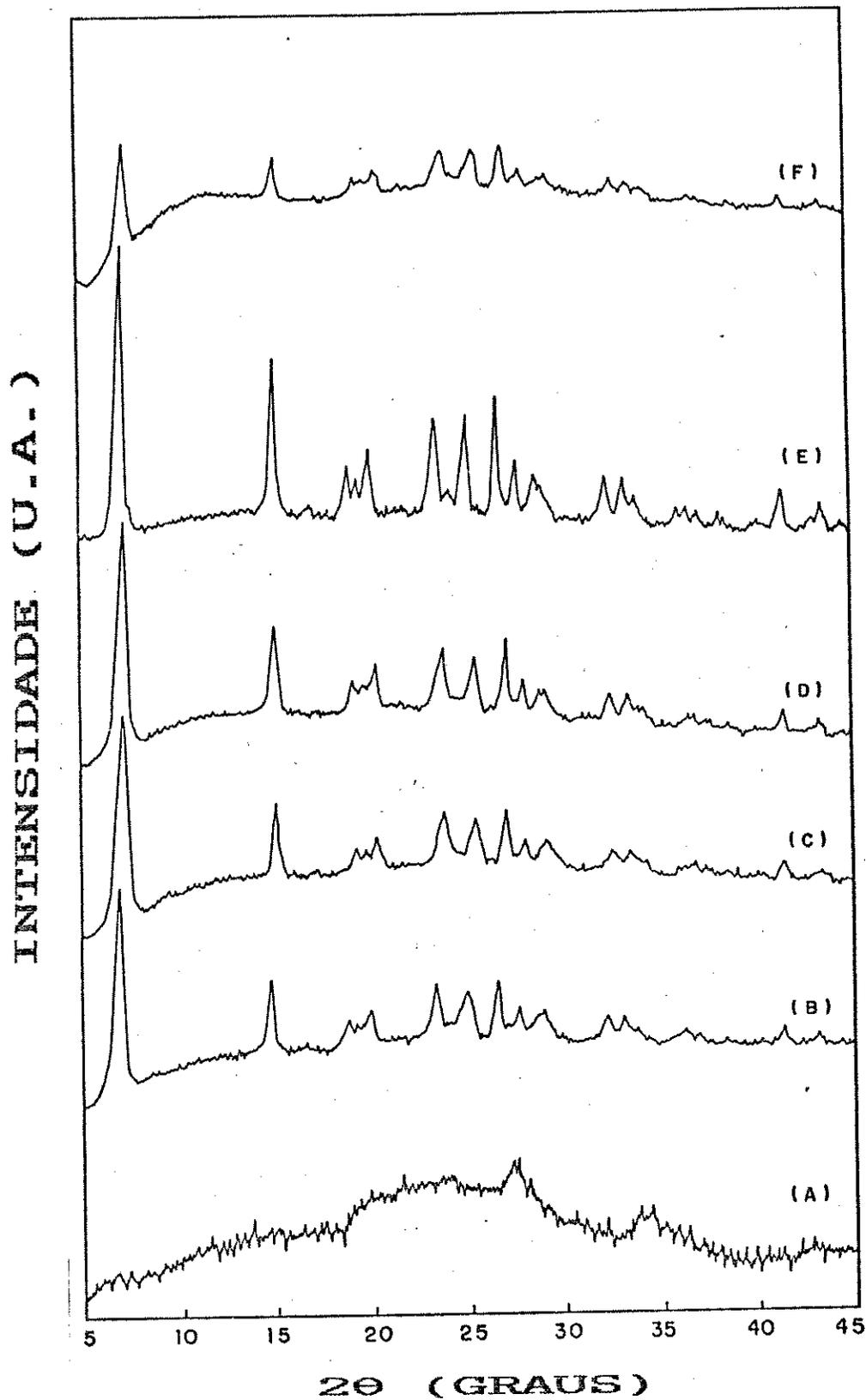


Figura 13 - Difratoqramas de raios-X dos materiais obtidos com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: (A) gel; (B) 24 horas; (C) 72 horas; (D) 144 horas; (E) 190 horas; (F) 720 horas.

tamanho dos cristalitos para as amostras obtidas nos diferentes tratamentos, calculados utilizando-se a equação de Scherrer [55].

Tabela VIII - Estimativa do tamanho dos cristalitos para os materiais τ -ZrP preparados com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico

tempo	24	72	144	190	720
d_B (nm) ^(a)	16,8	16,9	18,9	24,7	18,8

(a) Equação de Scherrer

$$d_B = K \lambda / B_d \cos \theta$$

onde: d_B = diâmetro médio dos cristalitos (nm); λ = radiação utilizada (nm); $K = 0,90$ B_d = largura à 1/2 altura (2θ) em rd.

Os resultados da Tabela VIII mostraram que para as amostras tratadas à 180°C, por 190 horas, temos o maior tamanho dos cristalitos. Como não há efetivamente modificação na posição dos picos a maior definição do difratograma de raios-X para as condições de preparação citada se deve a este efeito.

A seguir, faremos algumas considerações sobre como tem sido explicado o processo de cristalização em

sistemas semelhantes, tais como o α -ZrP e τ -TiP. Para estes foi proposto um mecanismo de cristalização, baseado na digestão do gel. Assim, a cristalização ocorreria por um processo concomitante de dissolução-reprecipitação. A dissolução ocorreria pela formação de um complexo entre o metal (IV) e os grupos fosfato, que agiriam como ligantes bidentados, ou teriam somente dois dos seus átomos de oxigênio envolvidos em ligações com o metal. Em ambos os casos, as lamelas se romperiam em unidades menores. Concomitantemente, ocorreria a reprecipitação, provocando o crescimento e maior ordenamento dos cristalitos [12].

No caso do material τ -TiP o fator que controla a sua formação é a concentração do ácido fosfórico no qual o gel é tratado. Se a concentração deste for menor que 15M, o material obtido após o tratamento térmico será o α -TiP [56].

Com relação à formação do material τ -ZrP, os fatores mais importantes até então descritos tinham sido o pH do meio reacional e a temperatura de tratamento (secção V.1.1). No entanto, nossos resultados indicam que o tempo de tratamento hidrotérmico também exerce uma forte influência na direção da formação de materiais com maior cristalinidade, uma vez que, com tempo de tratamento muito prolongado, observou-se que há uma certa diminuição da ordem a média e longa distância, além do que, como vimos, uma diminuição no tamanho dos cristalitos.

Uma explicação para esta observação seria admitirmos que ocorre uma decomposição, provavelmente

decorrente de uma hidrólise parcial do material. Um comportamento semelhante também foi observado no sistema α -ZrP-H, onde o tratamento por tempo prolongado traz uma diminuição na intensidade dos picos no difratograma de raios-X, provavelmente devido a uma decomposição [57].

Visando detalhar, o estudo da influência do tempo de tratamento, foram obtidos os espectros infravermelho dos materiais. Na Figura 14, podemos observar que, na região onde são esperados os modos vibracionais associados aos grupos O-H da água e P-OH dos grupos hidrogenofosfato, não são verificadas alterações significativas quanto à posição e o formato das bandas, indicando que o sistema de pontes de hidrogênio não sofre modificações apreciáveis com tempos de tratamento superiores à 24 horas.

O mesmo, porém, não ocorre na região espectral entre 2000 a 400 cm^{-1} (Figura 15), em que podemos notar uma clara modificação onde são esperados os modos de estiramento e deformação associados ao ânion HPO_4^{2-} . Deve ser ressaltado, também que a banda situada em 520 cm^{-1} , após o tratamento hidrotérmico por um período de 24 horas, apresenta-se desdobrada, com máximos situados em 525 e 518 cm^{-1} , indicando que o material ainda apresenta um certo grau de desordem estrutural à curta distância. A medida que o tempo de tratamento é aumentado, podemos observar que começa a ocorrer uma tendência para uma única banda com um máximo em 520 cm^{-1} . Esta absorção está totalmente definida para o tempo de tratamento de 190 horas, tempo este utilizado nas

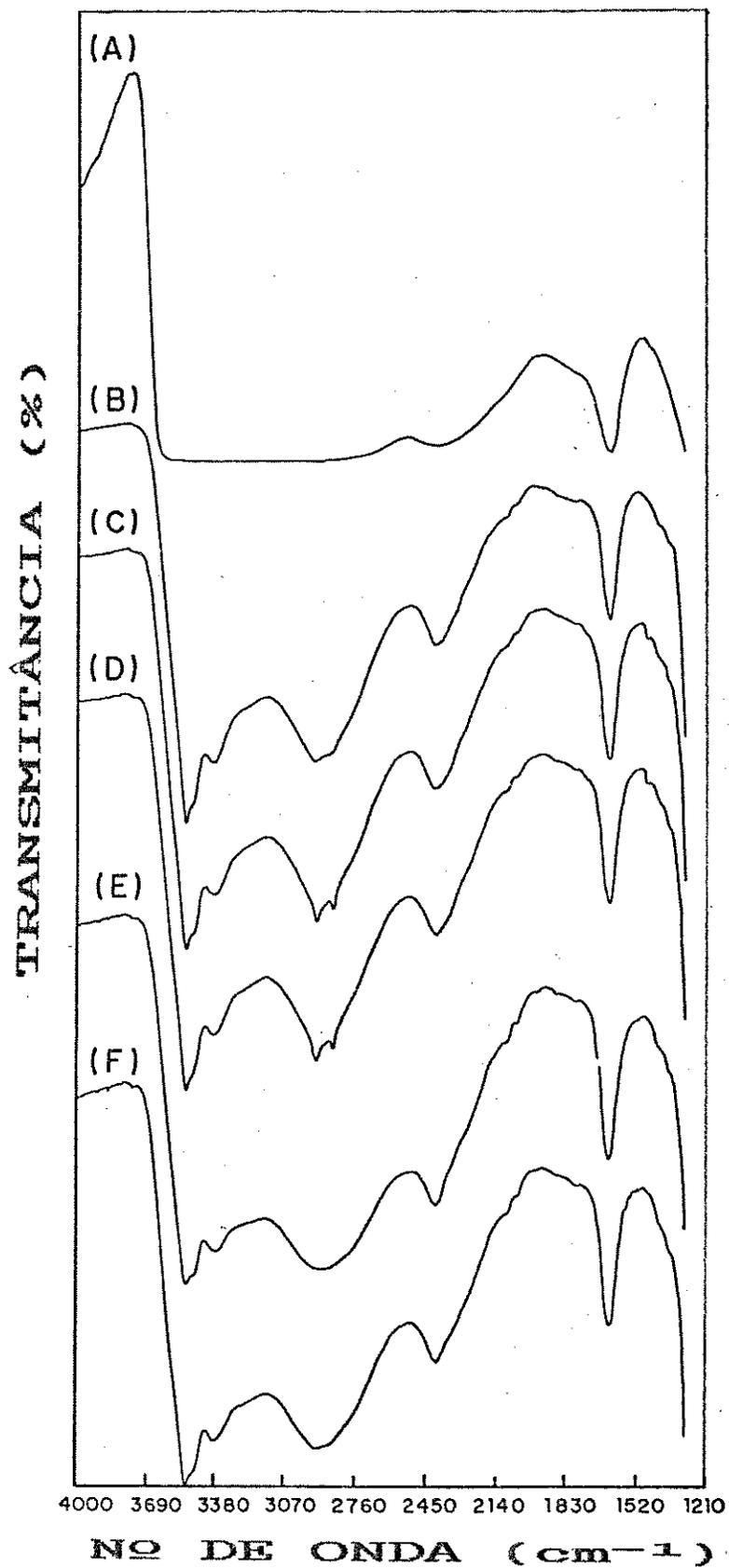


Figura 14 - Dependência dos espectros IV com o tempo de tratamento, região de 4000 - 1400 cm⁻¹: (A) gel; (B) 24; (C) 72; (D) 144; (E) 190; (F) 720 horas.

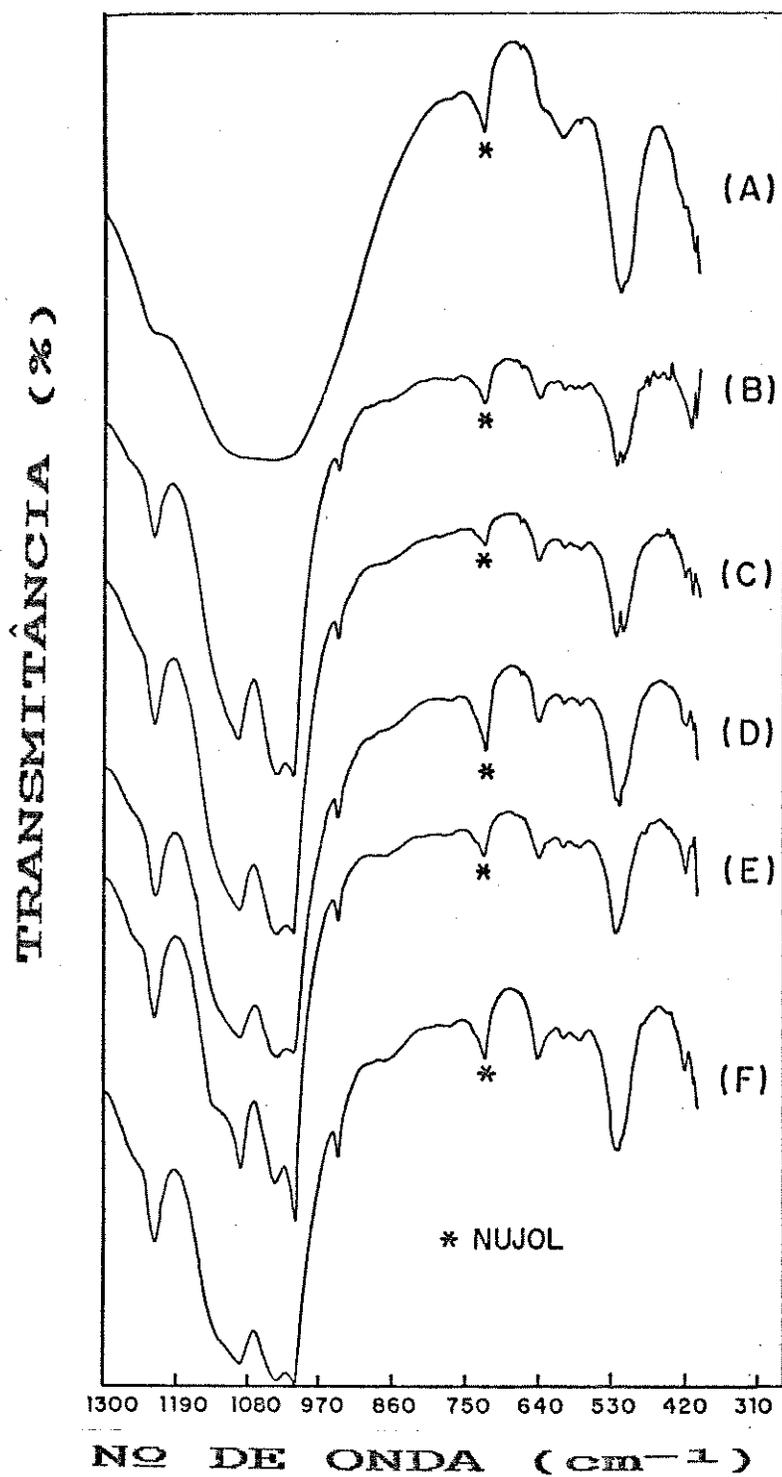


Figura 15 - Dependência dos espectros IV com o tempo de tratamento, região de 2000 - 400 cm⁻¹: (A) gel; (B) 24; (C) 72; (D) 144; (E) 190; (F) 720 horas.

preparações cujos materiais foram precursores nas reações de intercalação e topoquímicas (Figura 15E).

Um fato importante a ser ressaltado é que o material tratado por 720 horas (Figura 15F), apesar de apresentar um difratograma de raios-X com picos bem largos e pouco definidos, mostra que o mesmo apresenta um certo grau ordenamento a curta distância. Em princípio, as duas técnicas -IV e DRX- são complementares no estudo da cristalinidade de materiais desta natureza. Tal complementaridade foi também observada no estudo do material α -ZrP-H [42, 57].

V.1.5.2 - Estudo do comportamento térmico por aquecimentos estáticos.

Visando caracterizar o comportamento térmico das amostras sólidas do τ -ZrP, obtidas após 190 horas de tratamento, foram realizadas experiências de aquecimento estático. A evolução das amostras, com a temperatura, foi acompanhada através das técnicas de infravermelho e difratometria de raios-X. Assim, na Figura 16, são mostrados os difratogramas dos materiais tratados em diversas temperaturas. Podemos notar que, à medida que a temperatura de tratamento aumenta, ocorre alargamento de alguns picos desaparecimento ou, ainda, o surgimento de outros. Na temperatura de 100°C podem já ser observadas profundas modificações. Praticamente o pico em $2\theta=7,2^\circ$ ($d=12,28\text{\AA}$) desaparece, surgindo um novo pico em $2\theta=9,8^\circ$ ($d=9,03\text{\AA}$). Estes

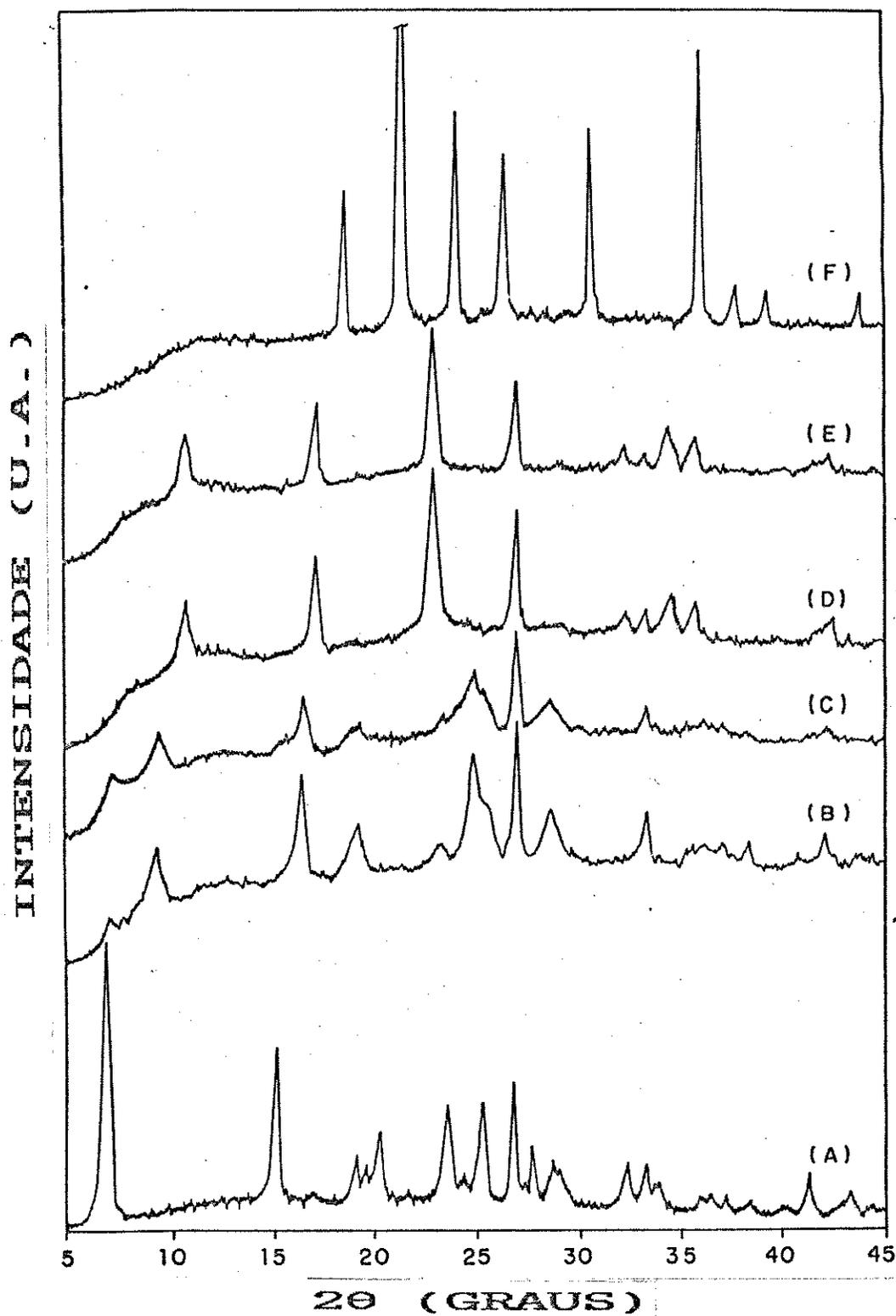


Figura 16 - Difratoigramas de raios-X do τ -ZrP, aquecido nas temperaturas: (A) 25°C; (B) 100°C; (C) 200°C; (D) 300°C; (E) 600°C; (F) 900°C.

resultados sugerem a coexistência de duas fases cristalinas provavelmente ainda lamelares. Para a temperatura de 200°C, observa-se ainda a presença dos dois picos anteriormente citados, porém muito mal definidos e com diferenças de intensidade, sugerindo que o material continua evoluindo. Quando do aquecimento a 300°C, notamos claramente a presença de um pico em $2\theta=10,7^\circ$, ($d=8,3\text{\AA}$), que é indicativo da formação de uma nova fase (Figura 16D).

Neste ponto, julgamos importante fazer algumas considerações sobre os espectros infravermelhos, uma vez que as amostras tratadas a esta temperatura apresentam mudanças bastante significativas (Figura 18D). Tais mudanças confirmam não só a liberação da água (secção V.1.4.3.1) como, também, dado o fato da presença de uma absorção na região de 745 cm^{-1} , a formação do grupo P-O-P, decorrente da condensação dos grupos hidrogenofosfato. Duas hipóteses podem ser formuladas para esta fase. A primeira seria uma fase lamelar do tipo $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-2x}(\text{P}_2\text{O}_7)_x$ proposta por La Ginestra e Massucci [52]; a outra, uma fase tridimensional, do tipo $\text{Zr}_3(\text{HPO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, como sugerida por Dollimore e col. [53]. Considerando-se que o pico situado em $2\theta=10,7^\circ$ pode ser interpretado como um deslocamento daquele situado em $2\theta=9,8^\circ$, para temperaturas menores que 300°C, é razoável admitir-se que nossos resultados estejam mais próximos da primeira proposta, ou seja: manutenção da estrutura lamelar. Os difratogramas mostram ainda que a integridade desta fase anidra é mantida pelo menos até 600°C, já que as modificações ocorridas a partir de 300°C

são pouco significativas. Entretanto, as amostras quando aquecidas a 900°C , mesmo por um menor período de tempo, dão origem a uma nova fase, bem cristalina, que pode ser atribuída à formação do pirofosfato de zircônio, de estrutura cúbica (Figura 16F) [54].

Na Figura 17, temos os espectros infravermelho, na região de 4000 a 1400 cm^{-1} . Podemos observar que o tratamento térmico modifica substancialmente as bandas situadas nesta região espectral, causando variações nas intensidades, bem como o aparecimento de novas bandas, indicando, assim, a formação de outras fases. A partir da temperatura de 250°C , observa-se uma tendência para uma única banda, centrada em aproximadamente 3400 cm^{-1} , que pode ser atribuída, em princípio, ao estiramento das ligações P-OH, livres das perturbações das pontes de hidrogênio, causadas pela presença de água. Uma observação importante, que merece ser feita, observada a largura desta banda, é que há a possibilidade de não só estar ocorrendo formações de pontes de hidrogênio entre grupos P-OH mas, também, um desordenamento do espaço interlamelar ou, ainda, os dois processos concomitantemente.

O efeito do tratamento térmico nos espectros infravermelho, para a região de 2000 a 400 cm^{-1} , é mostrado na Figura 18. Observa-se que o aumento da temperatura de tratamento ocasiona também alterações bastante significativas, principalmente nas regiões compreendidas entre 1200 a 900 cm^{-1} e entre 800 e 400 cm^{-1} . Nestas regiões, observa-se não só o surgimento de novas bandas, co-

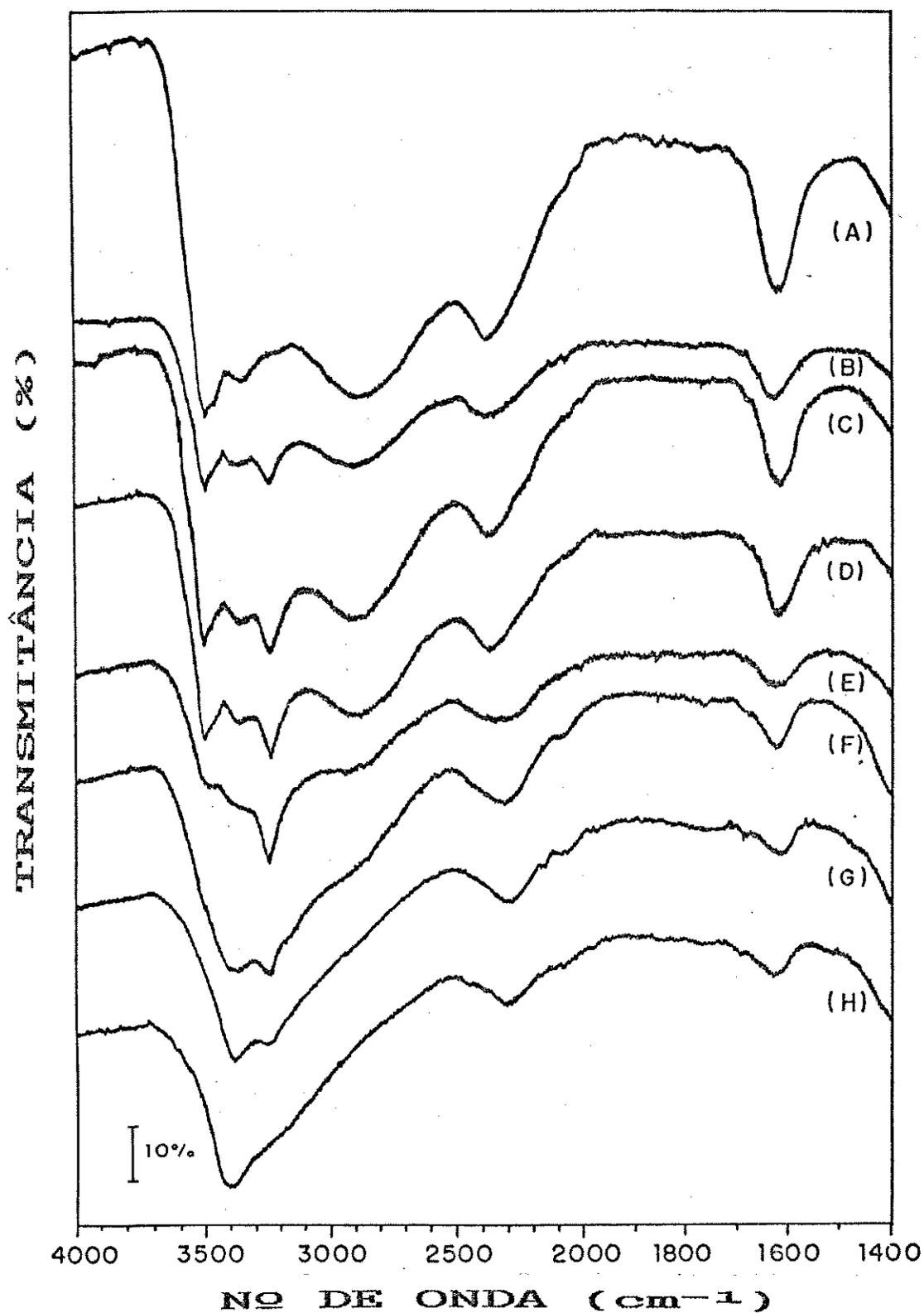


Figura 17 - Espectros IV do τ -ZrP aquecido nas temperaturas (A) 25°C; (B) 80°C; (C) 100°C; (D) 160°C; (E) 200 °C; (F) 250°C; (G) 300°C; (H) 600°C.

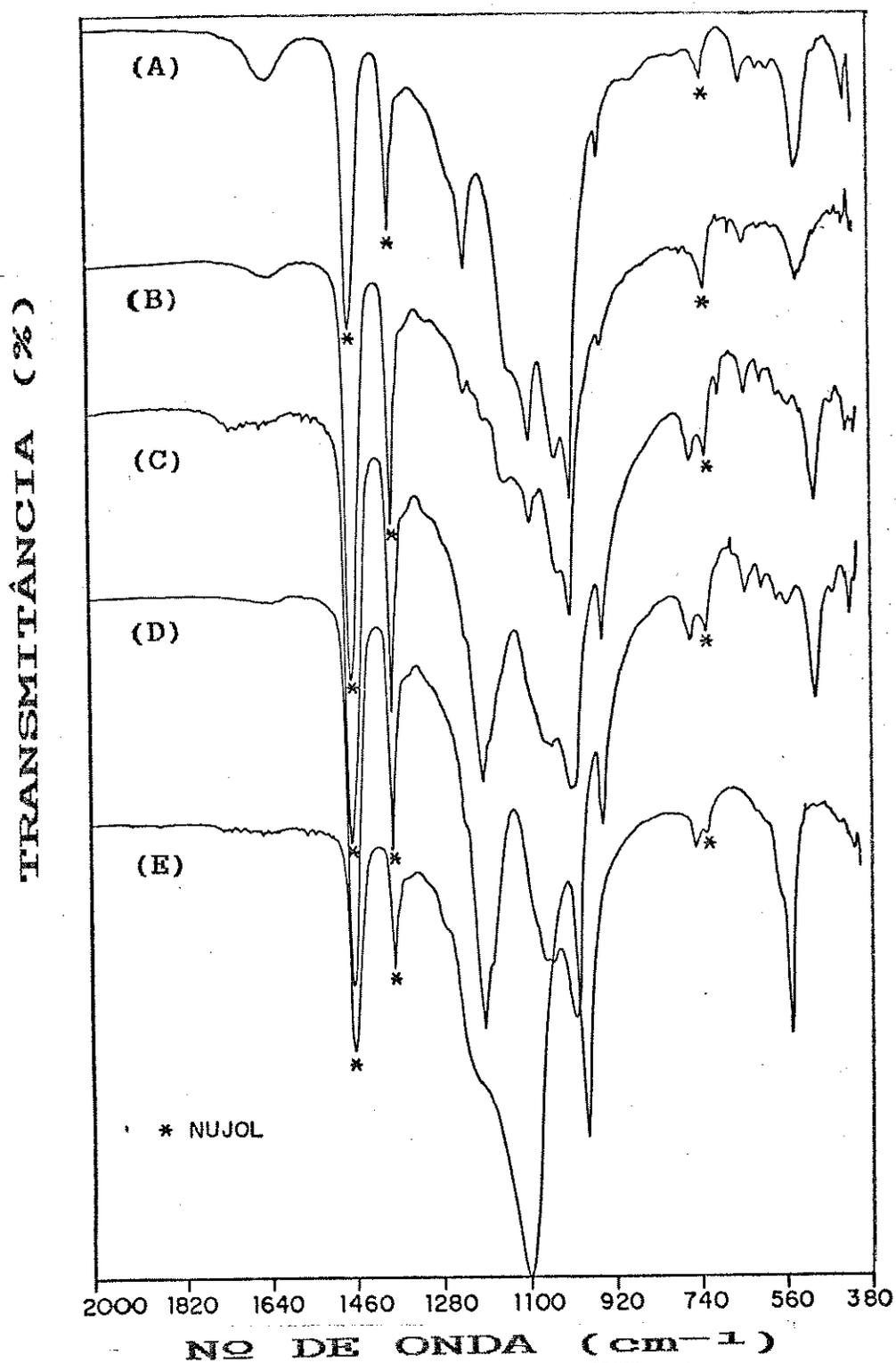


Figura 18 - Espectros IV do τ -ZrP aquecido nas temperaturas (A) 25°C; (B) 100°C; (C) 300°C; (D) 600°C; (E) 900°C.

mo também, variações nas larguras, com o aumento da temperatura. O espectro da amostra tratada, na temperatura de 300°C apresenta um alargamento bastante pronunciado nas bandas e, também, o surgimento de pequena absorção em 750 cm^{-1} , região característica do modo vibracional de estiramento associado ao grupo P-O-P, como já mencionado [50]. Na região de 1300 a 950 cm^{-1} - onde são esperadas vibrações de estiramento do grupo PO_3^- , além de um forte alargamento das bandas, nota-se que, a partir da temperatura de 300°C, há uma diminuição no número de bandas, indicando que o material apresenta grandes alterações estruturais e estequiométricas, como demonstrado pelo acompanhamento via técnicas de ATG e DRX, descritas anteriormente. Observa-se, ainda, que a partir da temperatura acima citada, há a ausência da banda situada em 1627 cm^{-1} , característica da deformação OH_2 da água. Quando o τ -ZrP é aquecido por um período de 6 horas na temperatura de 900°C seu espectro infravermelho é bastante próximo daquele do pirofosfato de zircônio, ZrP_2O_7 , de estrutura cúbica, reportado por Hubin e Tarte [50].

V.1.5.3 - Estudo da desidratação do material τ -ZrP, utilizando-se a técnica de vácuo dinâmico

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas experiências de secagem do τ -ZrP, utilizando-se a técnica de vácuo dinâmico. O acompanhamento do processo, neste caso, também foi feito através das técnicas de infravermelho e difratometria de raios-X.

Com relação aos espectros infravermelho, podemos observar que o τ -ZrP, quando submetido ao vácuo por um período de 12 horas, (Figura 19B), mostra uma variação muito grande na região espectral entre 4000 e 1400 cm^{-1} . O espectro apresenta duas bandas de absorção bastante finas, situadas em 3650 e 3560 cm^{-1} , que podem ser atribuídas, em princípio, aos modos de estiramento associados ao grupo OH da água, fracamente perturbados por pontes de hidrogênio. Se utilizarmos a relação de Novak [59], podemos estimar a distância O..O ($\text{H}_2\text{O}..\text{OH}_2$) em, respectivamente, 2,85Å e 2,90Å. Estes resultados permitem afirmar que estamos frente à pontes de hidrogênio fracas [59]. A banda em 1605 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação OH_2 da água, também apresenta um afinamento quando da desidratação.

Uma observação interessante que deve ser feita neste ponto: o espectro infravermelho do material τ -ZrP, submetido ao vácuo dinâmico por um período de 12 horas, assemelha-se bastante ao espectro do material α -ZrP, 12:336, ou seja, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de alta cristalinidade (Figura 8B). No sistema α -ZrP, admite-se que as lamelas são mantidas unidas exclusivamente por forças de van der Waals, e que as pontes de hidrogênio são do tipo intralamelares [14]. Assim, podemos admitir que, para o material τ -ZrP, nas condições a que foi submetido, o sistema de pontes de hidrogênio entre os grupos P-OH e a água interlamelar foi enfraquecido, sugerindo que - diferentemente do material α -ZrP - as lamelas são mantidas tanto por forças de van der Waals quanto pela formação de pontes de hidrogênio entre os

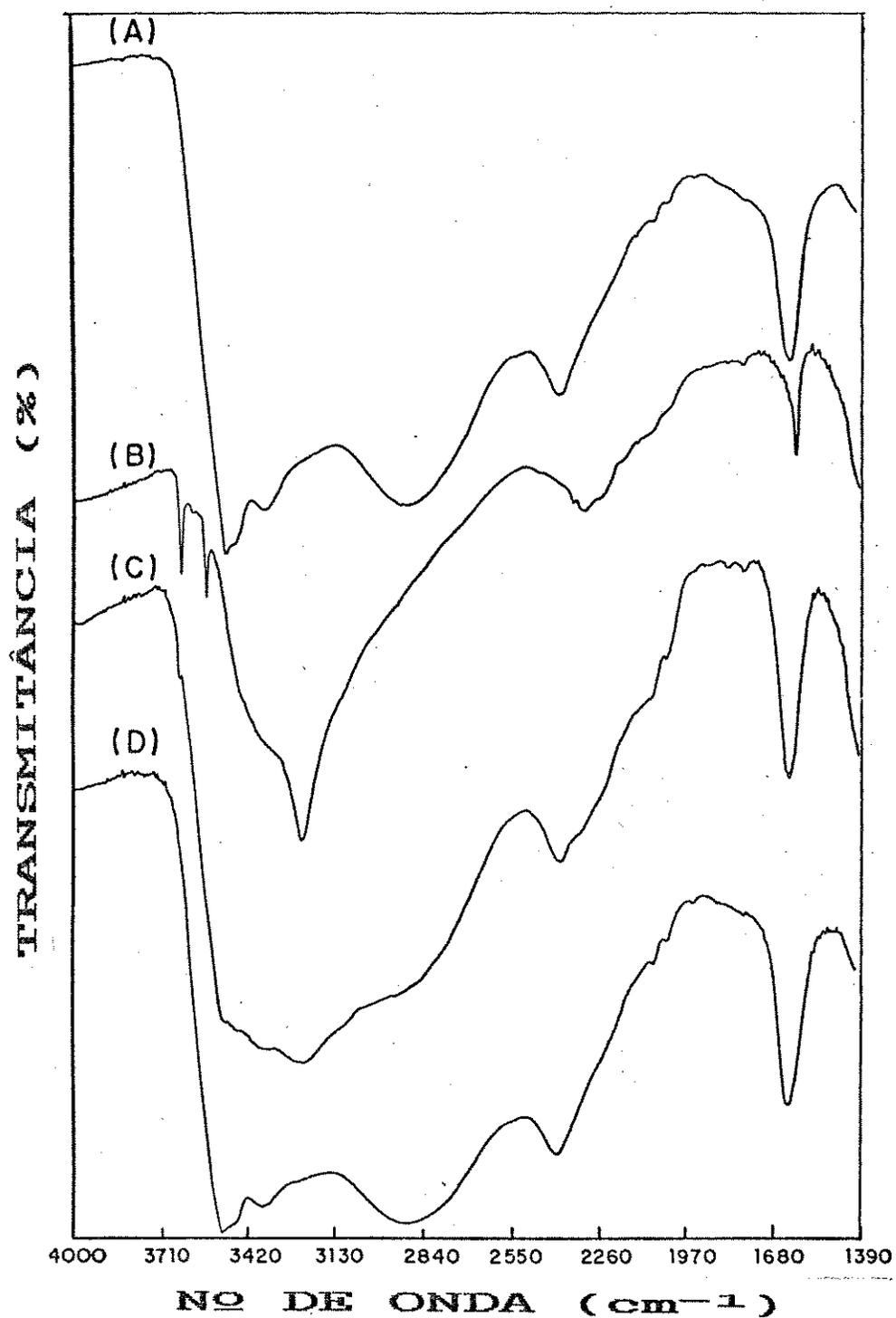


Figura 19 - Espectros IV dos materiais (A) τ -ZrP; (B) τ -ZrP tratado com vácuo dinâmico por 12 horas; (C) material (B) exposto ao ar por 2 horas; (D) material (B) exposto ao ar por 16 horas.

grupos P-OH e a água.

Outra hipótese que não pode ser descartada diz respeito à possibilidade da água residual permanecer em posições bem definidas no retículo cristalino (cavidades), o que é caracterizado pela presença de bandas finas na região de 3600 cm^{-1} [60].

Na Figura 19 apresentamos, ainda, os espectros infravermelho do material submetido ao vácuo e exposto ao ar por um período de 2 e 16 horas. Podemos notar que a desidratação por este processo é reversível. O material vai hidratando-se, pela absorção de água do ambiente, como pode ser acompanhado pela diminuição das intensidades das bandas finas, situadas em 3650 e 3560 cm^{-1} , até seu total desaparecimento (16 horas de exposição ao ar). O alargamento da banda de deformação OH_2 da água, na região de 1600 cm^{-1} , também é observado. Após o período de 16 horas, o espectro (Figura 19D) mostra-se bastante próximo ao do τ -ZrP, obtido sem o tratamento com vácuo (Figura 19A). A título de comparação, vale a pena ser mencionado que o material $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -ZrP) é estável ao ar, e que não ocorre hidratação adicional.

A falta de melhor conhecimento da estrutura do τ -ZrP não nos permite fazer uma análise mais aprofundada desse comportamento.

É importante observar o difratograma de raios-X do material tratado com vácuo dinâmico mostrou uma variação de $0,4\text{Å}$, na distância interlamelar, e uma diminuição nas intensidades dos picos. Como a medida é realizada em um

tempo de aproximadamente 30 minutos e a amostra ficou exposta ao ambiente, não podemos descartar a hipótese de que durante a medida ocorra a absorção de água.

Após a caracterização química e física, e alguns estudos adicionais, ainda dentro de uma perspectiva de caracterização, efetuados para o material τ -ZrP, realizamos estudos das propriedades deste material, sobretudo no que se refere às reações no espaço interlamelar.

V.2 - INTERCALAÇÃO DE ÍON SÓDIO VIA PROCESSO DE TROCA IÔNICA.

Como descrito anteriormente, o material τ -ZrP apresenta em sua estrutura grupos P-OH que possuem um hidrogênio bastante ácido, que lhe confere propriedades de troca iônica [39].

Com base nestas informações, realizou-se um estudo da intercalação progressiva do íon sódio no material τ -ZrP, via processo de troca iônica, bem como a caracterização das fases formadas.

V.2.1 - Materiais preparados com diferentes taxas de intercalação.

A Figura 20 mostra a curva de pH, em função da quantidade de sódio adicionada. Podemos observar, que para valores acima de 3,12 meq de NaOH por grama de τ -ZrP, o pH

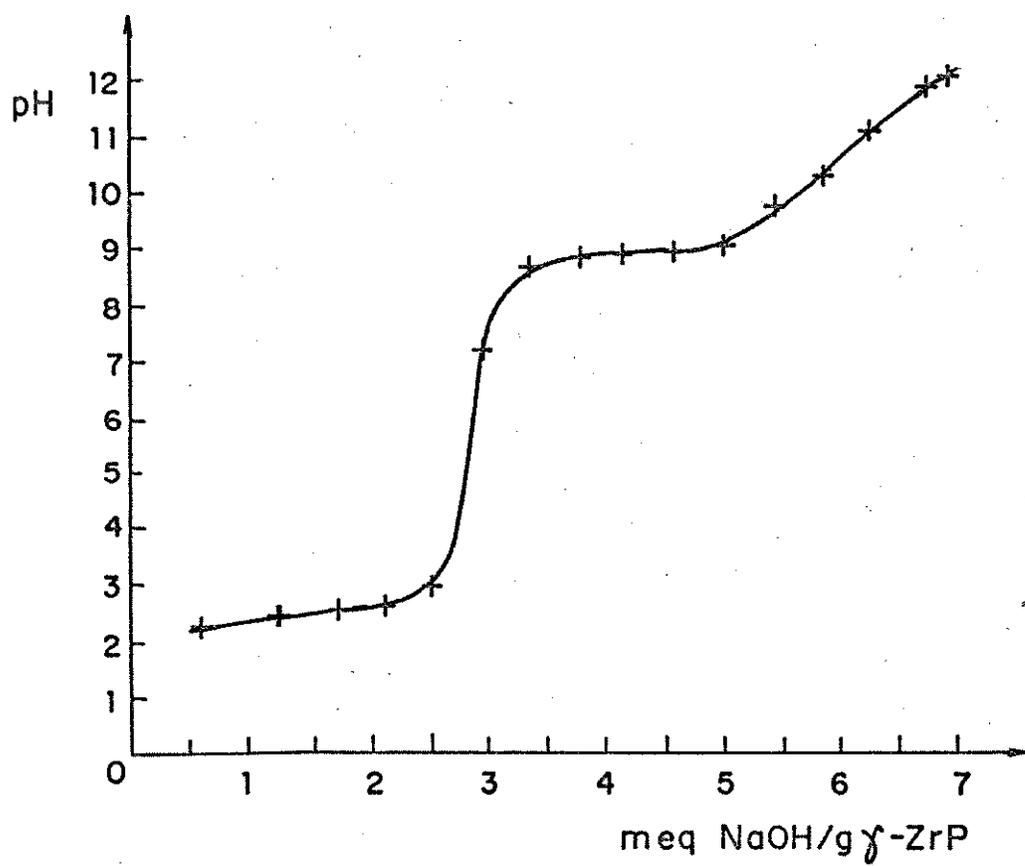


Figura 20 - Curva de titulação : τ -ZrP x NaOH.

é maior que 7,0. Assim, está presente a possibilidade de ocorrer hidrólise no sistema. O processo de troca iônica, em princípio, para trocas realizadas com taxas acima de 3,12 meq/g, poderia coexistir com uma decomposição parcial do material τ -ZrP via hidrólise.

Na Figura 21 são mostrados os difratogramas de raios-X, dos materiais τ -ZrP, tratados com: 0; 3,12; 6,86; (pH=11,0) e 6,24 (pH=9,8) meq de NaOH por grama do material sólido. Podemos observar que a reação do sólido τ -ZrP com a solução contendo íons sódio, numa razão de 3,12 meq/g, resulta em um material com alta cristalinidade (Figura 21B). Além disso, o sólido obtido apresenta-se com um único pico na região de $2\theta=7,7^\circ$ indicando tratar-se de material com uma única fase, cuja distância interlamelar é de 11,69Å. Por outro lado, quando se realizou a reação de troca com uma razão de 6,24 meq/g - valor este descrito na literatura como o limite de troca [39] - observou-se um comportamento diferente. Para esta taxa, o difratograma do material resultante, (Figura 21D), mostrou a existência de uma mistura de fases lamelares, com distâncias de 11,69Å e 12,6Å, respectivamente. Neste último caso, o pH da solução sobrenadante, após o tempo de equilíbrio, era de 9,8.

Objetivando-se obter a fase totalmente trocada do material τ -ZrP com o íon sódio, submeteu-se o sólido à uma quantidade maior de NaOH, estabelecendo-se uma razão de 6,86 meq/g do sólido. Neste caso, o pH da solução sobrenadante, após o equilíbrio era 11,0. O difratograma do sólido resultante é mostrado na Figura 21C, onde

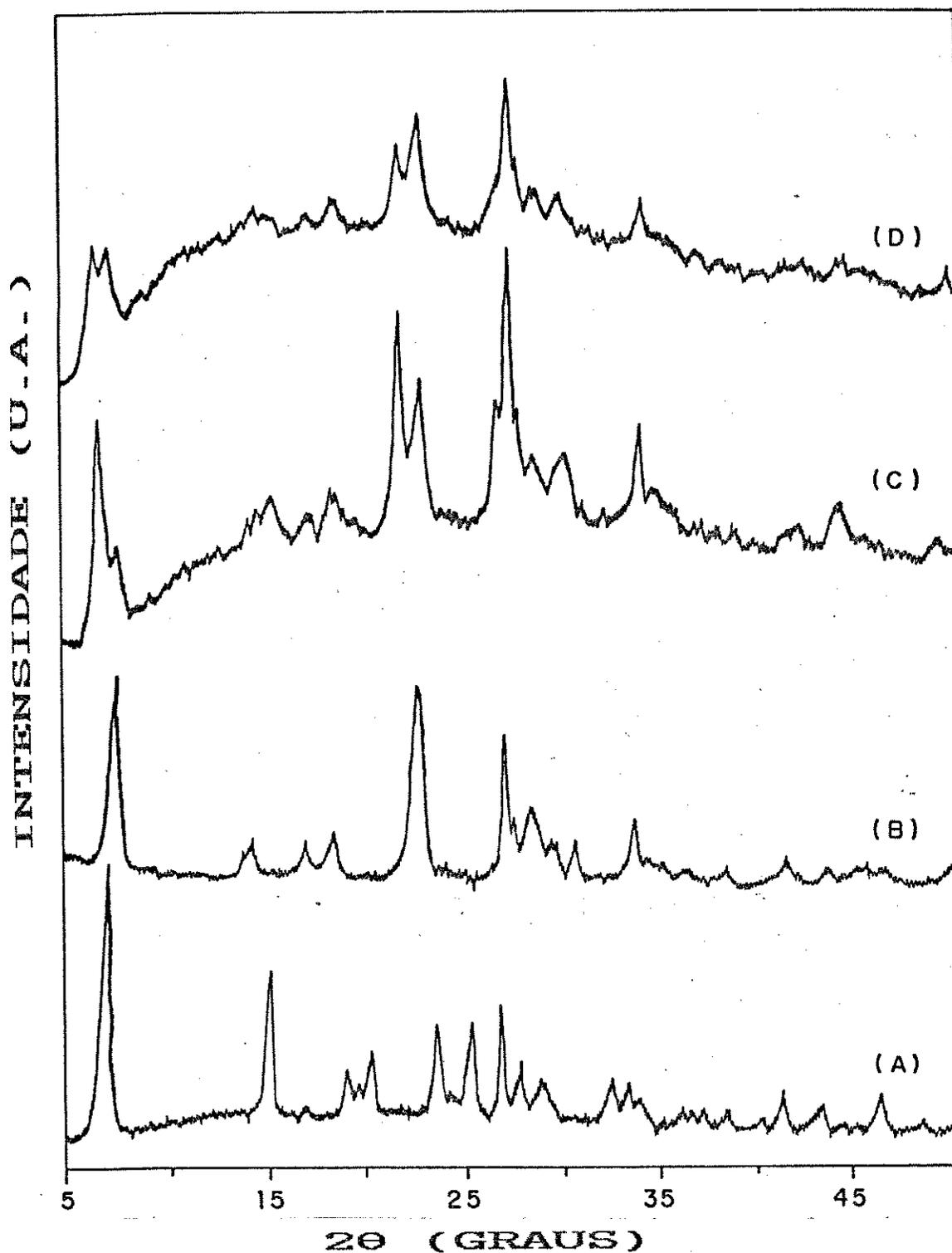


Figura 21 - Difratoogramas de raios-X dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) τ -ZrP tratado com 3,12 meq/g; (C) τ -ZrP tratado com 6,86 meq/g; (D) τ -ZrP tratado com 6,24 meq/g NaOH.

verifica-se que, apesar da variação da intensidade relativa do pico, na região de 2θ próximo de $7,0^\circ$, este ainda apresenta uma mistura de fases lamelares, cujas distâncias interlamelar são 11,7Å e 12,6Å. Merece ser destacado o fato de que ambos os materiais descritos anteriormente, (Figuras 21C e 21D), apresentam indícios de desordenamento, visto que os difratogramas mostram uma linha de base irregular. Tal fato pode estar associado, em princípio, a uma decomposição parcial do sólido, dado que, para valores de pH elevados, a taxa de hidrólise é significativa. Segundo Clearfield, a troca efetiva de sódio no τ -ZrP, para taxas de 6,24 meq/g, está em torno de 85%, sendo que a quantidade de grupos PO_4^{3-} solubilizados devido à hidrólise é de aproximadamente 0,5 mmol/g. Por outro lado, quando a taxa é de 3,12 meq/g, a troca fica acima de 98% e a hidrólise em torno de 0,09 mmol/g [39].

Os resultados obtidos nesta Tese com a taxa de 6,24 meq/g, os quais indicam a formação de misturas de fases, diferem daqueles reportados por Clearfield e Garces [39], que descrevem a formação de uma única fase com distância interlamelar de 12,6Å. Esta discrepância pode, em todo caso, ser atribuída à diferenças de cristalinidade nos materiais em estudo, uma vez que os autores mencionados usaram um método de preparação do material τ -ZrP diferente daquele por nós utilizado [39]. É bastante razoável admitir que materiais provenientes de diferentes preparações possam apresentar diferenças no seu comportamento, frente às reações de troca iônica. E este parece-nos ser bem o caso, já que - como observamos na Introdução - admite-se uma

dependência do processo de troca iônica com a cristalinidade.

Com base nestes resultados, optamos pelos materiais trocados, com taxas de intercalação até 50% (3,12 meq/g). Evitamos, assim, o estudo de materiais com misturas de fases e com decomposição via processo de hidrólise.

Considerando-se estas colocações, na Figura 22 e Tabela IX, são apresentados os difratogramas de raios-X dos materiais com taxas de 0, 15, 35 e 50% de troca, ou seja 0; 0,94; 2,18 e 3,12 meq de NaOH por grama de τ -ZrP, respectivamente. Tais difratogramas foram obtidos após os materiais terem sido secos ao ar, à temperatura de $35 \pm 5^\circ\text{C}$. Podemos observar na referida Figura que as amostras com taxas de 15, 35 e 50% de troca possuem o mesmo perfil de raios-X indicando que estes materiais apresentam-se com uma ordem estrutural à longa distância bastante semelhante. Neste caso, observa-se que há formação de uma única fase lamelar evidenciada pela presença de um único pico na região de 2θ , entre 5 e 10° , e com distâncias interlamelar de 11,40Å, 11,60Å e 11,69Å, respectivamente.

Os materiais obtidos foram ainda estudados quanto ao seu comportamento térmico, sendo os resultados da análise termogravimétrica (ATG) mostrados na Figura 23 e Tabela X. Como discutido anteriormente, o material τ -ZrP apresenta três regiões onde ocorrem as perdas de massa (secção V.1.4.3.1). Por outro lado, quando se realiza a reação de intercalação com o íon sódio, as amostras apresentam somente duas regiões de perda de massa.

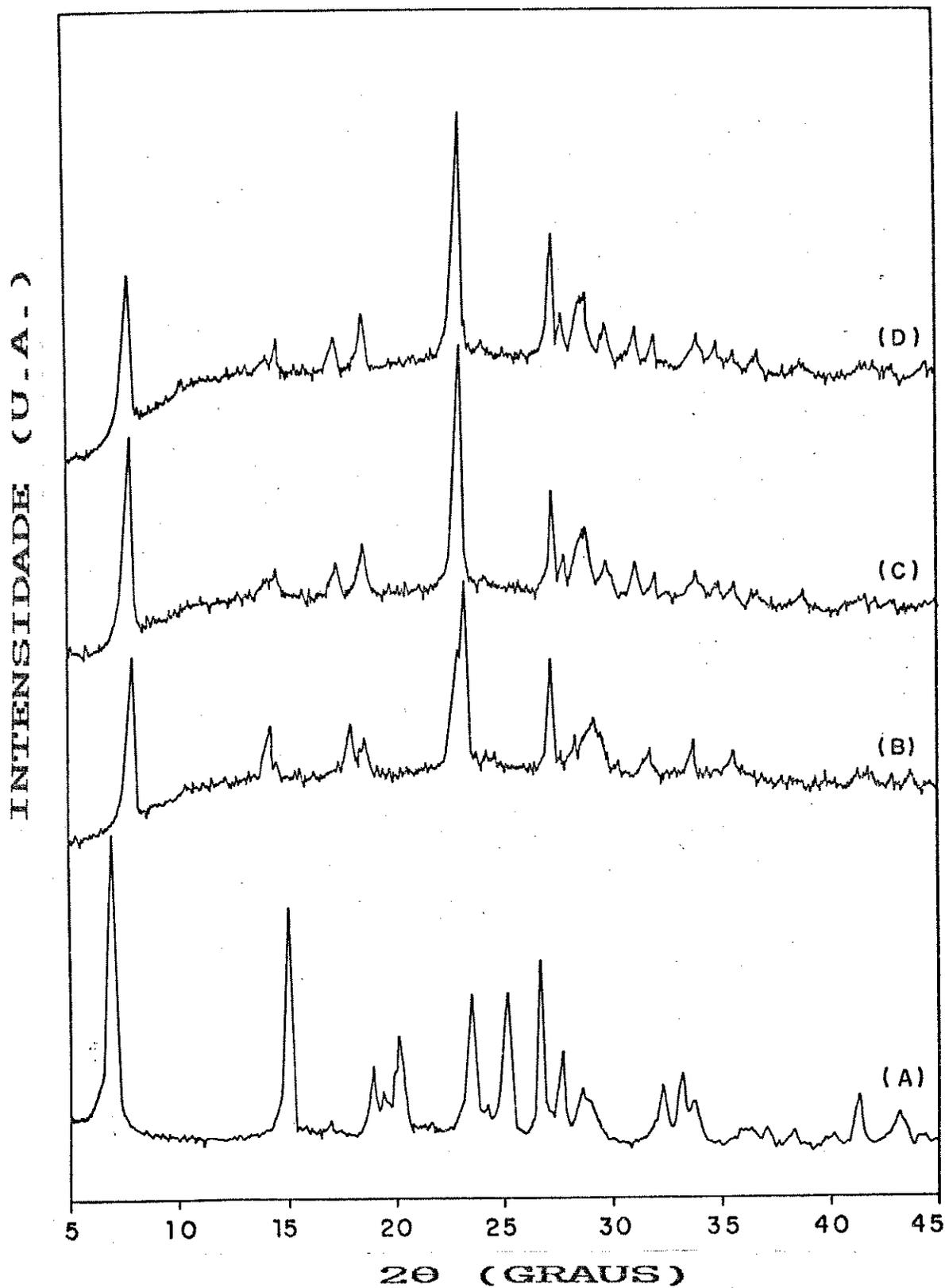


Figura 22 - Difratoqramas dos materiais (A) τ -ZrP; (B) τ -ZrP tratado com 0,94 meq/g; (C) τ -ZrP tratado com 2,18 meq/g; (D) τ -ZrP tratado com 3,12 meq/g NaOH.

Tabela IX - Valores de $d(hkl)$ em Å para os materiais τ -ZrP, intercalados com íon sódio

Taxa Nominal de Intercalação (%)				
0	15	35	50	
12,30	11,40	11,60	11,69	
	6,37	6,53	6,56	
	6,22	6,26	6,28	
5,18	5,23	5,29	5,25	
	5,00			
4,65	4,89	4,86	4,86	
	4,83			
	3,93	3,93	3,93	
3,74	3,88			
3,51				
3,33	3,31	3,31	3,31	
3,21	3,27	3,25	3,25	
	3,18			
3,10	3,13	3,14	3,14	
3,07	3,06	3,03	3,04	
	2,97	2,90	2,91	
2,75	2,84	2,83	2,83	
2,68	2,67	2,67	2,67	
2,63		2,60	2,60	
2,49	2,54	2,47	2,47	
2,45				
2,41				
2,34	2,28	2,34	2,35	
	2,20	2,19	2,19	
2,17	2,17			
	2,16	2,16	2,16	
	2,12	2,12	2,12	
2,08	2,08			
	2,04	2,05	2,05	

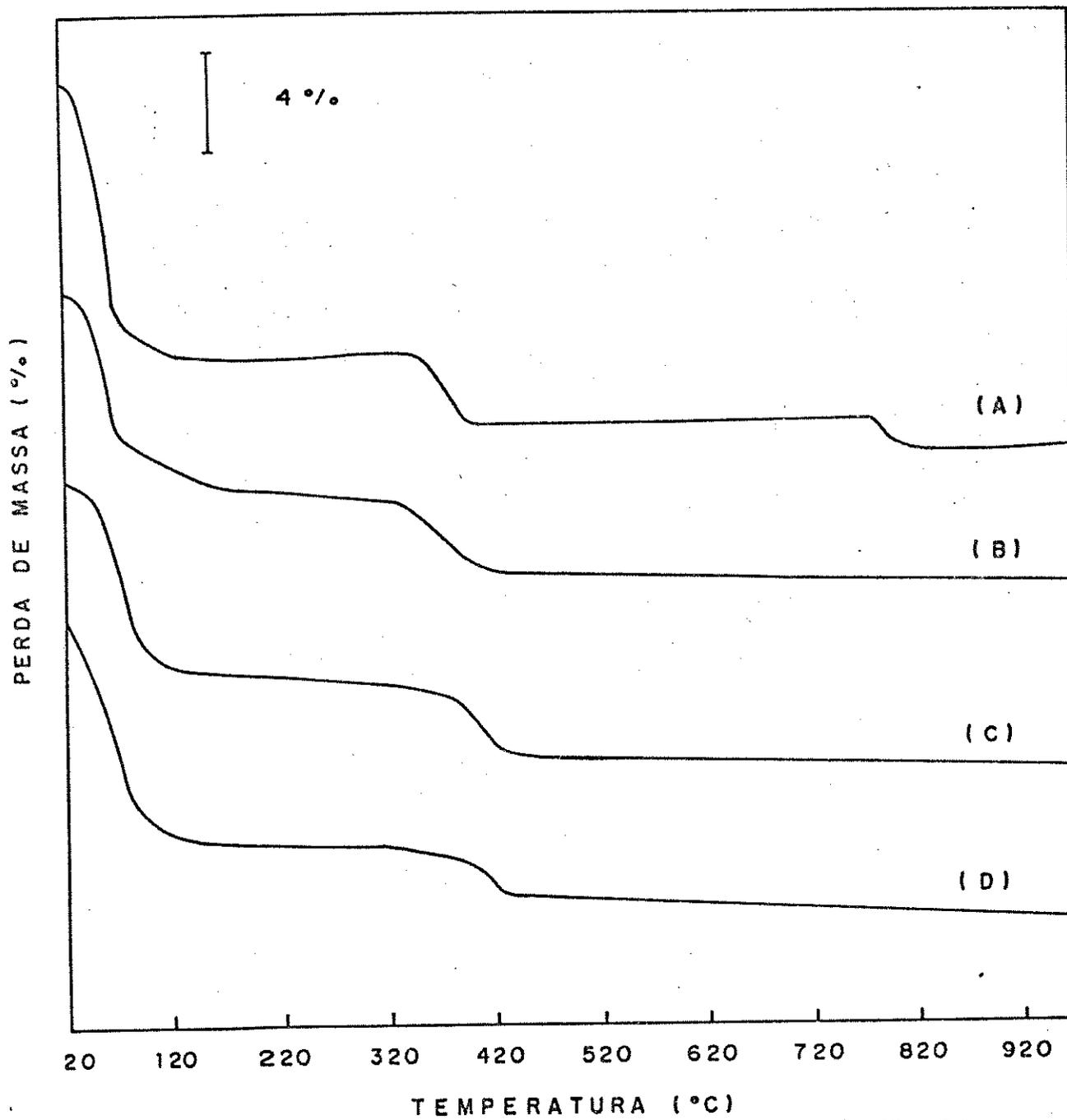


Figura 23 - Curvas ATG das fases τ - $Zr(PO_4)_2H_2-xNa_{3x}.YH_2O$
(A) $x=0$; (B) $x=0,3$; (C) $x=0,7$; (D) $x=1,0$.

Tabela XI - Dados obtidos dos termogramas para as fases:
 $\tau\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{-xNa}_x\cdot\text{yH}_2\text{O}$

Taxa Nominal de Intercalação (%) [*]	Saída de H ₂ O		Condensação	
	Temperatura (°C)	Massa Perdida (%)	Temperatura (°C)	Massa Perdida (%)
0 [0]	20-150	11,3	350-380	2,8
			770-820	1,6
15 [0,3]	20-150	7,1	320-410	3,8
35 [0,7]	20-150	7,3	320-420	2,8
50 [1,0]	20-150	9,4	360-420	1,8

[*] Os números entre colchetes correspondem aos valores de x.

Supondo-se que as reações de troca sejam 100% efetivas, ou seja, que cada íon OH^- adicionado resulte na intercalação de um sódio na estrutura, podemos formular uma composição aproximada para os materiais preparados, como $\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2-x\text{Na}_x\cdot\text{YH}_2\text{O}$, com $x= 0,3; 0,7$ e $1,0$ e $Y= 1,2; 1,3$ e $1,6$, respectivamente para taxas de intercalação de 15, 35 e 50%.

Um gráfico mostrando a dependência da distância interlamelar, em função da quantidade de água obtida a partir das curvas ATG, (moles/fórmula), é mostrado na Figura 24. A quantidade de água, neste caso, refere-se aos materiais após secagem ao ar até peso constante. De qualquer forma, existe uma relação entre esta quantidade e a distância interlamelar, mostrando que fases mais hidratadas apresentam um maior valor da distância interlamelar.

Continuando o estudo do comportamento térmico, na Figura 25 e Tabela XI, são mostrados os resultados obtidos na calorimetria diferencial de varredura (CDV). Podemos observar que as curvas CDV, dos materiais intercalados com diferentes taxas, modificam-se de maneira significativa com relação ao material τ -ZrP sem intercalação. Tais modificações são marcantes no intervalo de temperatura situado entre 20° e 150° , região esta em que assume-se que os picos endotérmicos observados sejam atribuídos à saída de água dos materiais. Estes resultados indicam que a entrada do íon sódio no ambiente interlamelar do material τ -ZrP causa uma forte perturbação, uma vez que com o aumento da taxa de intercalação

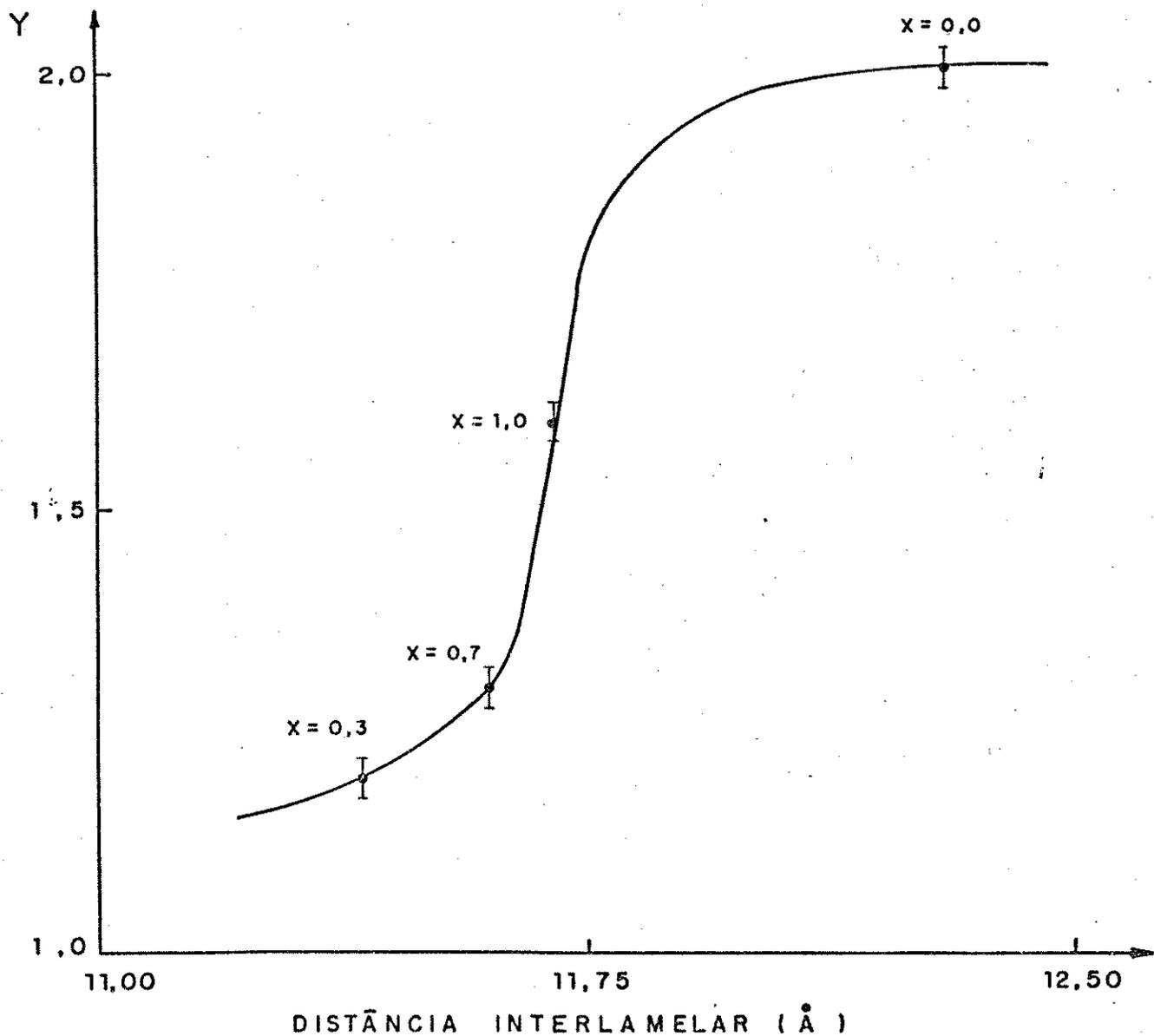
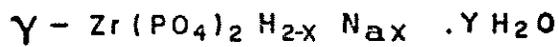


Figura 24 - Dependência da distância interlamelar com o conteúdo de H_2O para as diferentes fases trocadas.

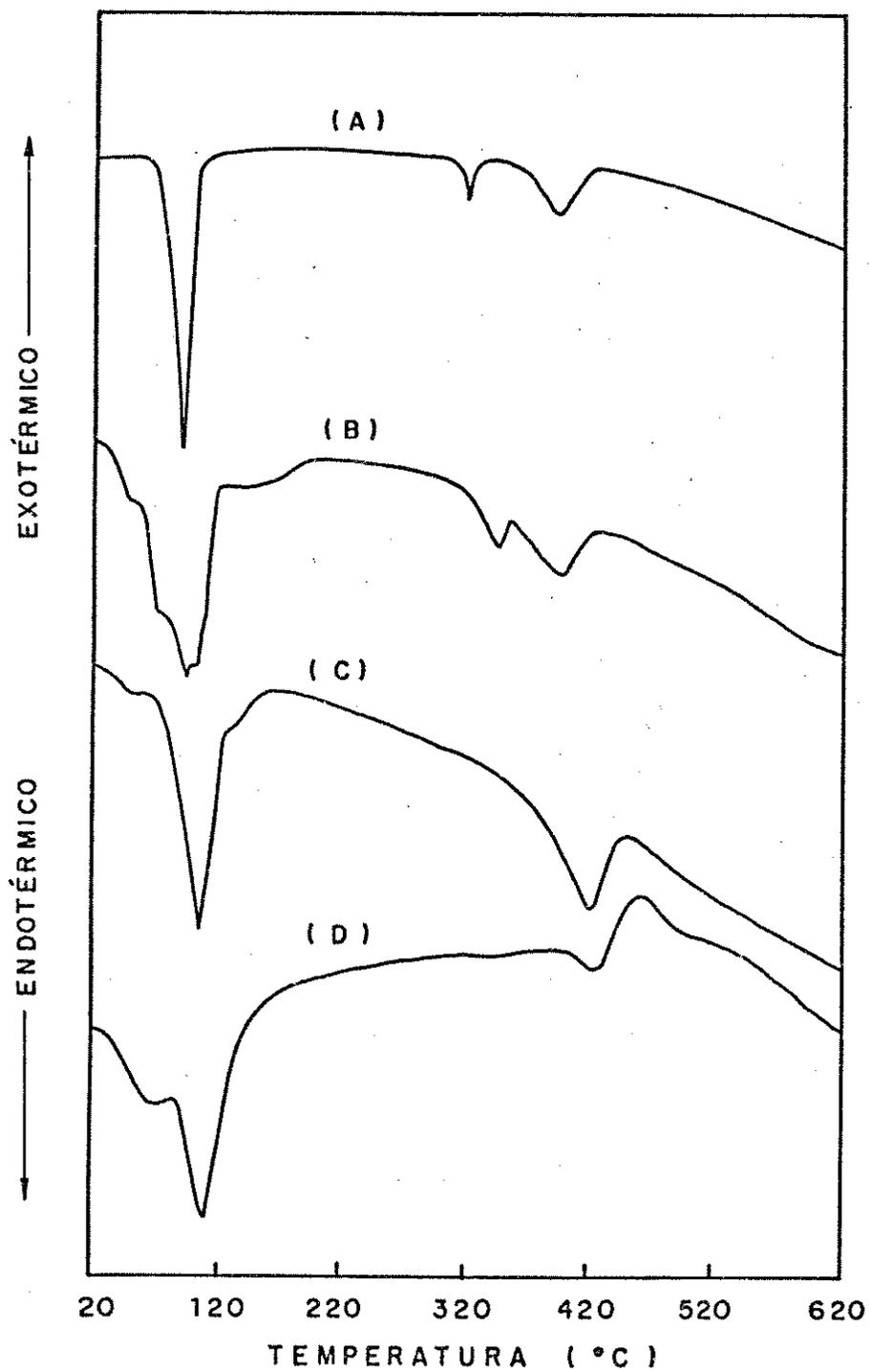
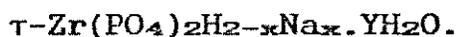


Figura 25 - Curvas CDV das fases τ - $\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{-xNa}_x\cdot\text{yH}_2\text{O}$
(A) $x=0$; (B) $x=0,3$; (C) $x=0,7$; (D) $x=1,0$.

Tabela XI - Dados obtidos das curvas CVD para as fases:



Taxa Nominal de Intercalação (%) [*]	Temperatura (°C)	Atribuição do Evento
0 [0]	85	Saída de H ₂ O
	300	Transição de fase
	350	Condensação dos P-OH
15 [0,3]	45	
	65	Saída de H ₂ O
	85	
	130	
	340	Transição de fase
35 [0,7]	390	Condensação dos P-OH
	45	
	105	Saída de H ₂ O
	130	
50 [1,0]	420	Condensação dos P-OH
	70	Saída de H ₂ O
	115	
	430	Condensação dos P-OH

[*] Os números entre colchetes correspondem aos valores de x.

verifica-se também um deslocamento da posição dos picos endotérmicos para temperaturas mais elevadas. Além disso, há o aparecimento de picos adicionais na forma de ombros, o que não é observado para o material τ -ZrP (Tabela XI). Para o intervalo de temperatura entre 250°C - 500°C, notamos, uma vez mais, um deslocamento dos picos para temperaturas maiores, além de modificações na forma dos mesmos. Uma observação importante a ser feita é que a fase com taxa de troca de 15%, (Figura 25B), mostra dois picos endotérmicos com mínimos centrados em 390°C e 420°C, respectivamente. O pico situado em temperatura mais baixa pode, em princípio, indicar uma transição de fase estrutural, enquanto que o outro estaria relacionado com a condensação dos grupos hidrogenofosfato. Por outro lado, as fases com taxas de intercalação de 35% e 50% mostram apenas um pico endotérmico, com mínimo centrado em 425°C e 430°C, respectivamente. A forma do pico para a fase com 35% de troca pode indicar que uma transição de fase ocorra concomitantemente com o processo de condensação.

Utilizando-se a técnica de espectroscopia infravermelho como sonda, uma vez que esta pode fornecer informações sobre ordem à curta distância, procuramos obter dados sobre o ambiente interlamelar e, se possível, diagnosticar que tipo de perturbação ocorreria no sistema τ -ZrP com a entrada do íon sódio.

Na Figura 26 e Tabela XII são apresentados os espectros infravermelho dos materiais τ -ZrP, com taxas de intercalação de 0, 15, 35 e 50%, na região espectral

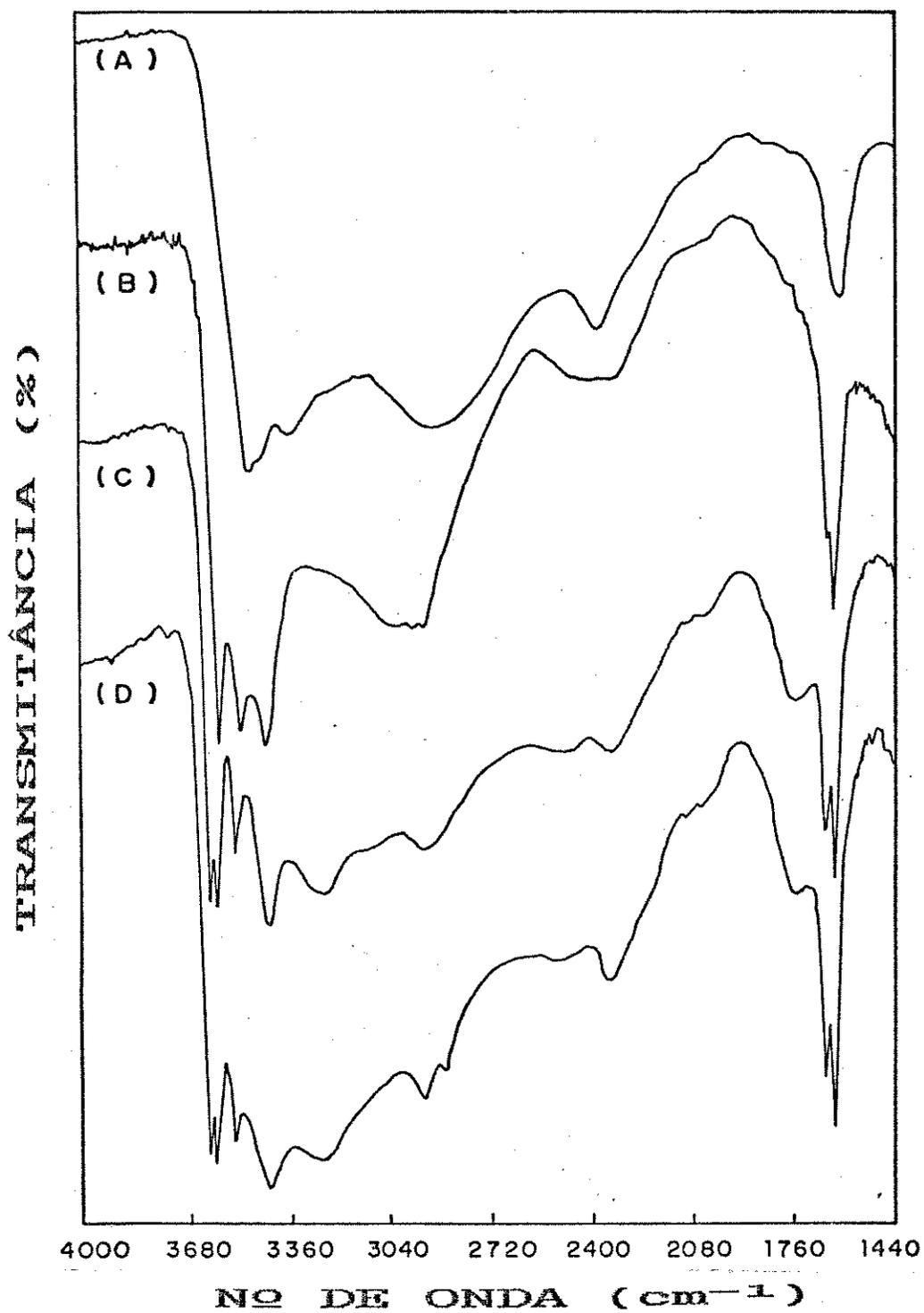


Figura 26 - Espectros IV-TF das fases τ -Zr(PO₄)₂H₂-_xNa_x·yH₂O
(A) x=0; (B) x=0,3; (C) x=0,7; (D) x=1,0.

Tabela XII - Número de onda (cm^{-1}), intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros infravermelho para as fases $\tau\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{-xNa}_x\cdot\text{yH}_2\text{O}$

	x		Atribuição tentativa
	0,3	0,7	
3589 m	3618 m	3618 m	} $\nu(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$
	3595 m	3595 m	
3523 f	3533 f	3534 f	} +
3435 m	3424 m	3423 m	} $\nu[(\text{P})\text{-OH}]$
	3246 f,lg	3255 f,lg	
			} +
3026 lg	2926 lg	3919 lg	} $\nu(\text{OH}, \text{H}_3\text{O}^+)$
2432 lg	2512 lg	2495 lg	} ?
2339 f,lg	2339 f,lg	2331 f,lg	
	1750 f	1750 f	$\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$
1654 om,m	1654 m	1654 m	} $\delta(\text{H}_2\text{O})$
1634 m	1629 m	1629 m	
1298 ff	1298 ff	1298 ff	} $\delta[(\text{P})\text{-OH}]$
	1165 F	1167 F	} +
1066 MF,om	1040 MF	1040 MF	} $\nu(\text{PO}_3)$
1019 MF	1014 MF	1014 MF	
943 om	941 f	941 f	
	669 ff	669 ff	} $\delta(\text{PO}_3)$
636 f	635 f	636 f	
577 ff	582 f	579 f	
	551 m	551 m	
	542 m	542 m	
422 m	420 m	417 m	

compreendida entre 4000 e 1400 cm^{-1} . Pode ser observado, claramente, que a entrada do íon sódio na estrutura do material τ -ZrP, ocasiona uma forte perturbação. Esta perturbação é evidenciada pelo surgimento de bandas finas situadas na região entre 3700 a 3000 cm^{-1} , onde são esperados os modos de estiramento O-H da água e P-OH do grupo hidrogenofosfato. Na região de deformação OH_2 , característica da água, observamos também modificações importantes. Nos materiais com taxas de 35% e 50 % de troca, notamos o aparecimento de duas bandas bastante finas, centradas em 1654 e 1629 cm^{-1} , além de uma outra banda em 1750 cm^{-1} , sendo que esta última apresenta-se mais larga que as demais, e pode ser atribuída à provável presença do cátion hidrônio (H_3O^+) no interior do espaço interlamelar.

Uma possível simetria para o cátion H_3O^+ é a C_{3v} . Considerando-se esta simetria, são esperadas um total de quatro vibrações no espectro vibracional, assim distribuídas: $2A_1$ (R,IV) + $2E$ (R,IV). Portanto, todas as vibrações ativas no infravermelho e no Raman. Destas quatro vibrações, são esperados 2 estiramentos ($1A_1 + 1 E$), bem como 2 deformações ($1 A_1 + 1 E$). No entanto, os sítios de simetria do cátion hidrônio, H_3O^+ , nos sólidos preparados, não são conhecidos, de modo que tentaremos sua atribuição baseando-nos nos sistemas nos quais foi possível realizar análises mais completas. A presença do íon H_3O^+ tem sido observada em vários sistemas sólidos, tais como β -aluminas [60], $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HUP) [61], $\text{H}_3\text{OC1O}_4$ [62], $4\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [63], entre outros, numa região de número de onda situada

entre 4000 e 1000 cm^{-1} .

Assumindo-se a existência da espécie H_3O^+ nos materiais τ -ZrP com taxas de 35 e 50% de troca, é de se esperar que o sistema de pontes de hidrogênio, já existente para o τ -ZrP não intercalado, seja bastante modificado. Os desdobramentos observados na região onde são esperados os modos de estiramentos OH da água e P-OH do grupo hidrogenofosfato poderiam ser atribuídos, em princípio, a um abaixamento da simetria do sítio ou, ainda, à não equivalência estrutural dos diferentes grupos OH. Nesta região, os espectros das amostras com taxas de troca de 35% e 50% apresentam bandas bastante finas, com máximos centrados em 3618, 3595 e 3534 cm^{-1} , bem como três bandas mais largas que se situam em 3423, 3250 e 2919 cm^{-1} . De acordo com a relação empírica de Novak, entre os números de onda de estiramento OH e distância O...O das pontes de hidrogênio [58], podemos estimar que as distâncias O...O para os três primeiros números de onda estão situadas entre 2,90Å e 2,85 Å, de modo que as pontes de hidrogênio são bastante fracas [58]. Por outro lado, as três bandas situadas em números de onda mais baixos apresentam distâncias O...O de 2,78Å, 2,73Å e 2,63Å, respectivamente, indicando presença de pontes de hidrogênio médias e fortes. Uma observação interessante diz respeito ao fato de que a largura a meia altura das bandas acima citadas aumenta com a diminuição do número de onda das mesmas. Este fato também foi observado para o material lamelar $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e indica que a largura da banda corresponde a uma propriedade

intrínseca da ponte de hidrogênio correspondente, tal como um aumento na anarmonicidade, e não a um desordenamento estrutural ou acoplamento intermolecular [61].

Nestes sistemas podem ocorrer os mais diferentes tipos de pontes de hidrogênio envolvendo a H_2O , H_3O^+ e o grupo P-OH. Além disso, estas pontes podem ser feitas com oxigênio acceptor ou doador, podendo também ser lineares ou bifurcadas. As distinções entre estes diferentes e prováveis tipos de interações, são muito difíceis, e requerem um estudo aprofundado destes sistemas por difração de nêutrons.

Na Figura 26B, temos o espectro infravermelho do material τ -ZrP, submetido a uma taxa de troca de 15%. Observamos um comportamento diferente desta fase com relação àquelas com 35 e 50 % de troca, indicando que a fase obtida com 15%, provavelmente, apresenta arranjo estrutural um pouco diferente. Não observamos claramente para esta fase a presença da banda situada em 1750 cm^{-1} , o que indica que não há a formação, pelo menos apreciável, da espécie H_3O^+ ; entretanto, observou-se uma melhor definição na região OH, como também a presença de um ombro bastante pronunciado na banda de deformação (próximo a 1650 cm^{-1}), inexistente para o τ -ZrP não intercalado (Figura 26A). Os números de onda das bandas observadas no espectro infravermelho são mostradas na Tabela XII.

Na Figura 27, temos os espectros infravermelho dos materiais τ -ZrP, com taxas de troca de 0, 15, 35 e 50%,

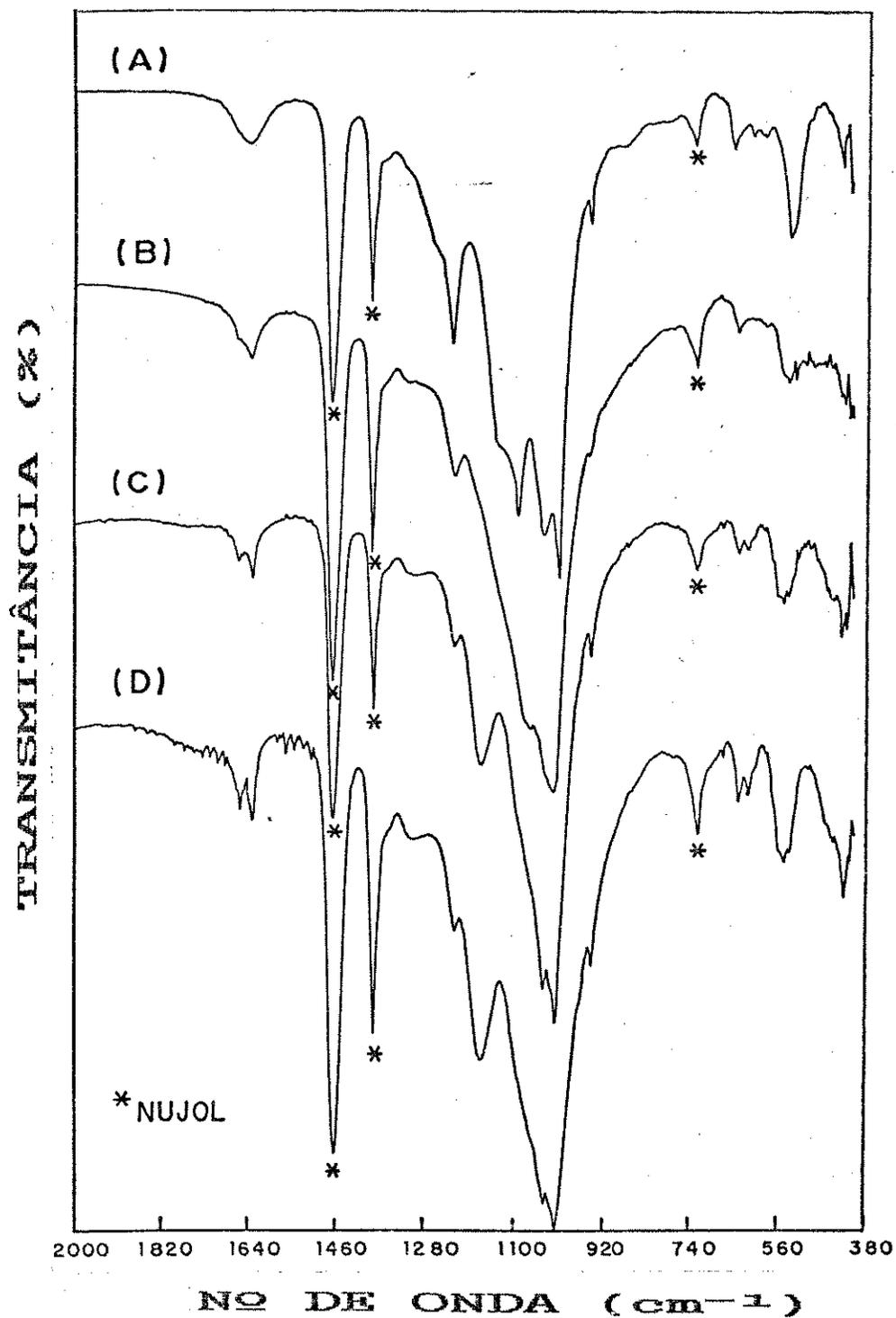


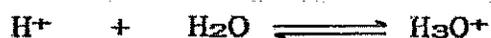
Figura 27 - Espectros IV-TF das fases $\tau\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{-}x\text{Na}_x\cdot y\text{H}_2\text{O}$
 (A) $x=0$; (B) $x=0,3$; (C) $x=0,7$; (D) $x=1,0$.

na região espectral compreendida entre 2000 a 400 cm^{-1} . A presença do íon sódio também altera significativamente a região espectral, onde são esperados os modos de estiramentos, associados ao grupo PO_3 , em relação ao τ -ZrP não intercalado. Os espectros dos materiais com 35 e 50% de troca são bastante semelhantes e diferem daquele cuja a taxa de troca é de 15%. Os dois primeiros, Figuras 27C e 27D, mostram uma banda forte centrada em 1167 cm^{-1} , enquanto que o último (Figura 27B), não apresenta tal banda. A presença desta, em princípio, pode ser um argumento a mais da presença do cátion hidrônio, já que este valor de número de onda pode estar associado à deformação H_3O^+ , comparado àqueles situados em 1020, 1070, e 1090-1120 cm^{-1} observadas nos espectros de compostos que contêm a espécie H_3O^+ , tais como $\text{H}_3\text{OC10}_4$ [63], $\text{H}_3\text{O}(\text{NO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3)$ [64] e β/β'' -alumina [61], respectivamente. Esta afirmação encontra reforço na razão observada entre os números de onda da banda situada em 1165 cm^{-1} e aquela situada em 1750 cm^{-1} , que nos sistemas acima citados está na faixa de 0,64 a 0,68, valores estes bem próximos daqueles por nós obtidos.

Na próxima seção, apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos para as medidas de resistividade em função da temperatura, para as fases dos materiais τ -ZrP intercalados com o íon sódio.

V.2.2 - Condutividade iônica dos materiais τ -ZrP intercalados com o ion sódio

Na Figura 28 é apresentada a dependência da resistividade com a temperatura, para a fase $x=0,3$ (15%). Podemos observar que, à medida que a temperatura aumenta, há uma diminuição gradual da resistividade, e, por conseguinte, um aumento da condutividade, até a temperatura de aproximadamente 100°C . A partir desta temperatura, notamos um aumento da resistividade. Estes resultados mostram a existência de uma dependência da condutividade com a presença da água, o que nos permite admitir que para temperaturas menores que 150°C , a condução poderia estar ocorrendo via H_3O^+ , ou seja, estaria ocorrendo um mecanismo tipo Grotthuss [65]:



Esta afirmação é corroborada pela observação já feita quando da discussão dos espectros IV-TF (secção V.2.1), onde indicávamos a presença da espécie H_3O^+ .

Para temperaturas mais elevadas ocorre a decomposição progressiva do material, sendo que as fases obtidas a aproximadamente 1000°C revelam uma predominância de retículos tridimensionais provavelmente do tipo NASICON que como descrito na literatura apresentam elevada condutividade [10]. Deve ser notado que ao passarmos da temperatura ambiente para a de 1000°C , a

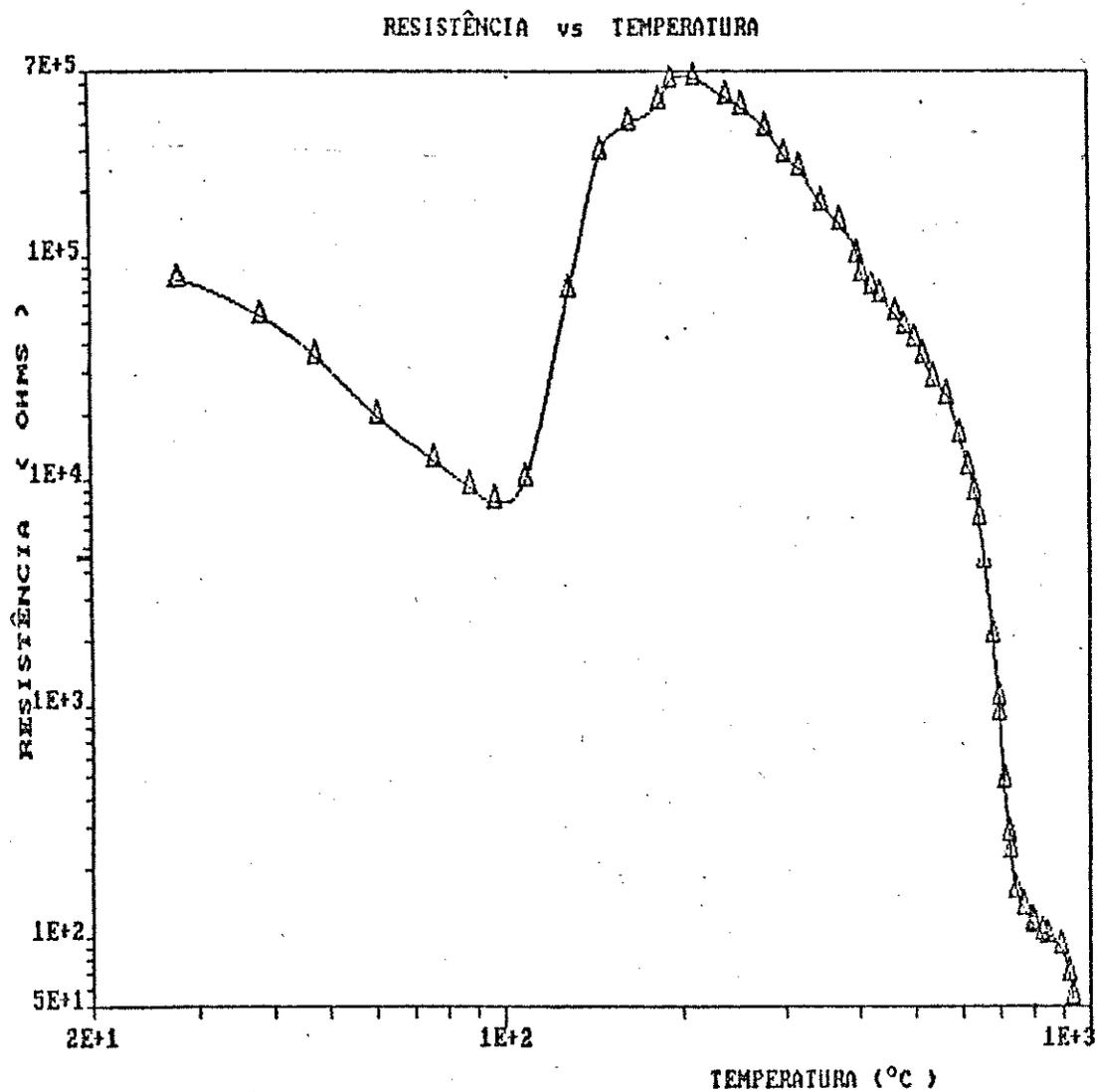


Figura 28 - Curva da dependência da resistividade com a temperatura, para a fase $x=0,3$. As curvas para as outras fases apresentam perfis similares.

condutividade sofre uma variação de cerca de 10^3 vezes.

Os valores de condutividade dos materiais τ -ZrP, intercalados com 15%, 35% e 50% de sódio, na temperatura ambiente, apresentam uma condutividade na faixa de $1-2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Algumas das razões para que os sólidos apresentem condutividade protônica são: i) alta polarizabilidade das espécies envolvidas (que pode ser aumentada pela interação por pontes de hidrogênio); ii) abaixamento de simetria dos transportadores de carga de espécies como H_3O^+ , N_2H_5^+ , etc., que podem ter efeito sobre a entropia da condução [66].

Com relação específica ao mecanismo de condução, é importante fazermos algumas considerações. A condutividade nos sólidos depende fortemente de dois fatores: i) fatores intrínsecos ao seu arranjo estrutural ("bulk") e, ii) fatores correlacionados à superfície [45]. Neste último, a pressão de vapor - que determina a quantidade de água no sólido - possui um papel fundamental. Outro aspecto é que a condutividade é fortemente influenciada pela cristalinidade. Por exemplo: no material α -ZrP, a condutividade varia de $6 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (para amostras amorfas) até $5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (para o material cristalino). A condutividade das amostras desidratadas cai para $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [59, 67].

As medidas semi-quantitativas por nós realizadas são ilustrativas da influência ocasionada pela presença de espécies condutoras do tipo H_3O^+ .

Para medidas quantitativas e para a completa elucidação do mecanismo de condução, devemos nos valer do método das impedâncias complexas [68-71], além de um melhor conhecimento das estruturas envolvidas.

A utilização da espectroscopia infravermelho mostra-se bastante útil no estudo destes sistemas, já que permite acesso a imagens instantâneas, de diferentes configurações, das entidades protônicas presentes [45, 59, 67].

Os resultados por nós obtidos permitem inferir que as fases trocadas - não só com sódio -, mas com lítio, podem constituir-se em adequados precursores para obtenção de novas famílias de condutores iônicos rápidos tridimensionais.

No próximo item, discutiremos possíveis modelos que descrevem o mecanismo de troca iônica para este sistema, relacionado-os com sistemas similares descritos na literatura.

V.2.3 - Mecanismo de intercalação via processo de troca iônica no τ -ZrP

Para tentarmos explicar como se dá o processo de troca iônica no material τ -ZrP, podemos, em primeira aproximação, lançar mão do mecanismo de troca, proposto por Clearfield e Medina, para o material α -ZrP [72].

Como colocado no Capítulo de Introdução, o sólido α -ZrP possui uma estrutura lamelar com distância

interlamelar de 7,6 Å, sendo as lamelas arranjadas de forma tal, que são formadas cavidades nas quais ficam "alojadas" as moléculas de água. Tais cavidades são interconectadas por canais, permitindo que um íon esférico, com diâmetro de 2,64Å, possa se difundir para seu interior, sem impedimento. No caso da troca dos íons hidrogênio pelo íon sódio, tem sido observado que o processo ocorre em dois estágios. Na superfície do sólido, o íon sódio hidratado perde parte de suas águas de hidratação e difunde-se para o interior da cavidade como uma espécie dihidratada. O próton, por outro lado, provavelmente forma um cátion hidrônio, H_3O^+ , sendo que este, nesta forma, difunde-se para a parte externa da cavidade. As moléculas de água, todavia, podem difundir-se para o interior das cavidades do $\alpha\text{-ZrP}$ e, então, rehidratar os íons sódio. Neste processo de rehidratação, as lamelas são forçadas pelo acúmulo de carga, sendo assim separadas. A fase obtida após este estágio apresenta a composição estequiométrica $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)(\text{NaPO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$. A quantidade de água absorvida é, desta maneira, determinada não só pela energia de hidratação, com também pela energia requerida para separar as lamelas. Os valores de n típicos, descritos na literatura, são 1, 3 e 5. Finalmente, uma vez que as lamelas encontram-se separadas, há a possibilidade de reações de troca adicionais com íons sódio hidratados, até que todos os íons hidrogênio tenham sido trocados [72].

No presente caso, ou seja, $\tau\text{-ZrP}$, a utilização deste modelo para explicar a reação de troca apresenta

alguns problemas. O primeiro seria que, em princípio, a maior distância interlamelar no τ -ZrP proporcionaria uma melhor difusão de íons hidratados e, portanto, uma quantidade menor de energia de hidratação seria necessária, uma vez que não haveria necessidade de uma expansão da distância interlamelar para que ocorresse tal processo. Por outro lado, as energias envolvidas na quebra da ligação PO-H, nos dois sistemas, devem ser bastantes diferentes uma vez que, enquanto no sistema α -ZrP as pontes de hidrogênio são essencialmente intralamelares, no material τ -ZrP admite-se a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos fosfato e a água. Considerando-se que o grau de hidratação do sólido *in situ* é desconhecido, somos levados a observar que uma interpretação mais extensiva destes dados apresenta dificuldades.

Recentemente, Rodríguez e col. [22, 73, 74] propuseram um modelo de troca iônica para o sistema τ -TiP, admitindo que tal material apresenta o mesmo tipo de arranjo cristalino do τ -ZrP. Os autores mencionados propuseram o modelo estrutural para o τ -TiP, baseados também na existência de cavidades zeolíticas, sendo que cada cavidade contém dois íons H^+ . A dificuldade encontrada em se obter conversões maiores que 50% poderia ser explicada, considerando-se que neste caso os íons sódio deveriam estar muito próximos uns dos outros e, portanto, as forças repulsivas entre eles tornar-se-iam muito elevadas. Os resultados de estudos efetuados de troca iônica no τ -TiP, permitiram propor a existência de dois tipos de cavidades zeolíticas. Tais

cavidades seriam similares entre si, para um determinado espaço interlamelar, e diferentes daquelas situadas no espaço interlamelar adjacente. Da mesma maneira que no material α -ZrP, as cavidades interconectar-se-iam por meio de canais.

Colocada esta hipótese estrutural, foi proposto o seguinte mecanismo para a troca iônica no material τ -TiP: os íons sódio difundir-se-iam para o interior do sólido na sua forma não hidratada. O calor necessário para a formação de ligações entre o cátion anidro e as lamelas do fosfato de titânio deveria ser tanto mais alto quanto maior a similaridade entre o tamanho das cavidades e o tamanho do íon a ser trocado. Se ambos os tipos de cavidades estivessem aptos a acomodar o íon hidratado sem um aumento na distância interlamelar, poder-se-ia esperar que as cavidades menores fossem ocupadas primeiro. Quando todas estas cavidades estivessem semi-ocupadas, os íons intercalantes iniciariam a ocupação das cavidades maiores. A hidratação do íon ocorreria, portanto, em uma segunda etapa, numa extensão que aumentaria com o tamanho da cavidade [73].

Nossos resultados estão na mesma linha destas últimas observações. A fase com 50% ($x=1,0$) de íon sódio, por nós obtida para o τ -ZrP, deve ser mais hidratada que aquelas obtidas com uma menor taxa de troca, e isto realmente ocorre (Figura 24). Não pode deixar de ser observado que o grau de hidratação dos sólidos *in situ* deve ser diferente daquele apresentado pelos materiais que foram estabilizados ao ar. Embora a estrutura cristalina do material τ -ZrP ainda não tenha sido determinada, a utilização do modelo

descrito para o material τ -TiP, bem como o conjunto dos dados por nós obtidos, apontam para o fato de que um mecanismo de intercalação razoável tem que passar necessariamente, pela consideração da existência de diferentes tipos de cavidades. Assim, para as fases intercaladas com sódio, o acúmulo de carga "força" uma separação entre estes íons, de sorte que o próton fique mais próximo da molécula de água que, provavelmente, encontra-se em cavidades na estrutura do τ -ZrP, formando a espécie H_3O^+ .

V.3 - DERIVADOS ORGÂNICOS DO τ -ZrP

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os derivados lamelares orgânicos - preparados em fase heterogênea por meio de reações topoquímicas -, no que diz respeito às técnicas de DRX, ATG, CDV e IV-TF.

Como expusemos na Introdução, as reações que dão origem aos derivados orgânicos do τ -ZrP ocorrem topoquimicamente [27]. Assim sendo, é bastante razoável admitirmos que tais compostos retenham a estrutura bidimensional inicial do τ -ZrP. Considerando-se que os grupos orgânicos que estão fixados à lamela do τ -ZrP formam uma camada dupla (Figura 6), uma hipótese razoável é que a distância entre as lamelas seja estabelecida pelo arranjo destes grupos no espaço interlamelar. Utilizando-se os parâmetros de comprimento das ligações Zr-O, O-P e P-R

[26, 75-77], formando o esqueleto Zr-O-P-R e, admitindo-se que os radicais orgânicos estão situados perpendicularmente ao plano da lamela, foram calculadas as distâncias interlamelares para o fenilfosfonato e carboxietilfosfonato de zircônio (IV). Foram obtidos, respectivamente, os valores de 15,9Å e 14,4Å.

Na Figura 29 e Tabela XIII, são mostrados os resultados de difratometria de raios-X, dos materiais τ -ZrP (A), τ -ZrP tratado com solução do ácido fenilfosfônico (B) e τ -ZrP tratado com solução do ácido 2-carboxietilfosfônico (C). O isolamento destes materiais acha-se descrito na parte experimental (secção IV.4).

O τ -ZrP, quando tratado com soluções de ácidos fosfônicos dá origem a novas fases cristalinas. No caso da reação com ácido fenilfosfônico, observa-se que há um aumento na distância interlamelar, e o produto apresenta-se com uma única fase, visto que, na região de 2θ , compreendida entre 5° e 10° , observamos uma única reflexão. A distância interlamelar - que no τ -ZrP é de 12,3Å-, aumenta para 15,1Å ($\Delta d = 2,8\text{Å}$). A largura dos picos sugere que o material apresenta uma boa cristalinidade. Por outro lado, a reação do τ -ZrP com a solução de ácido 2-carboxietilfosfônico dá origem a um material (Figura 1C) onde observamos uma distância interlamelar de 14,3Å ($\Delta d = 2,0\text{Å}$) e um pico adicional, de pequena intensidade, com valor igual a 12,85Å. Este resultado sugere que podemos estar frente a uma situação de mistura de fases, fases estas, porém, estruturalmente muito semelhantes e em proporções bem diferentes.

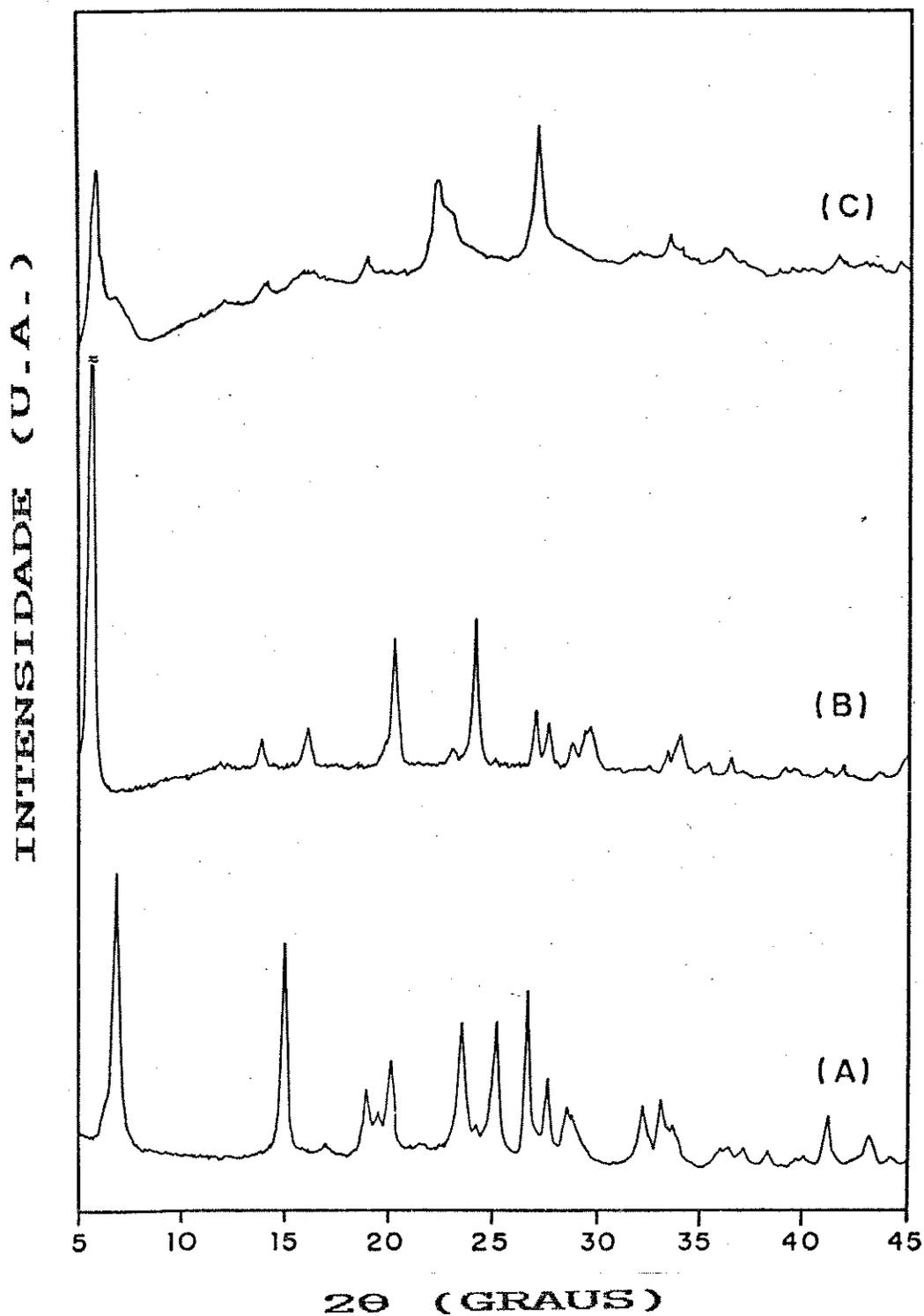


Figura 29 - Difratoigramas de raios--X: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico do ácido fenilfosfônico e (C) derivado orgânico do ácido 2-carboxietilfosfônico.

Tabela XIV - Distâncias interplanares e intensidades relativas dos derivados orgânicos do τ -ZrP

Fenilfosfônico		2-carboxietilfosfônico	
d(A)	I/I ₀ (%)	d(A)	I/I ₀ (%)
15,10	100	14,90	100
		12,85	30
6,45	5	6,36	6
5,55	8	5,65	7
4,38	22	4,74	11
		3,99	50
3,86	3	3,90	32
3,31	11		
3,23	8	3,30	72
3,11	5		
3,05	7		
3,01	8		
2,68	3	2,68	13
2,64	7		
2,54	3		
2,46	3	2,49	10
2,30	2		
2,27	2		
2,20	2		
2,15	3	2,17	8
2,08	4	2,03	6

Observa-se, ainda, que, no caso da utilização do ácido 2-carboxietilfosfônico o material resultante apresenta-se menos cristalino que o τ -ZrP inicial, uma vez mostra picos largos com baixa definição.

Como vimos, os dados de distância interlamelar observados estão bastante próximos dos valores calculados, mesmo se considerarmos os seguintes aspectos: i) que a troca dos grupos hidrogenofosfato não foi total como veremos a seguir, quando da análise das curvas ATG e espectros IV; ii) que temos a presença de água no espaço interlamelar e iii) que, especificamente para o caso do material com o grupo carboxietilfosfônico, há a possibilidade da formação de pontes de hidrogênio inter-carboxila e carboxila-H₂O. Estas considerações permitem-nos formular a hipótese que, efetivamente o radical orgânico condiciona a distância interlamelar. Além disso, é razoável admitirmos que a água, nestes sistemas, faz parte do arranjo cristalino, sem contribuir, no entanto, para a distância interlamelar, diferentemente do que ocorre no sistema τ -ZrP/etilenoglicol [26].

Além das considerações acima, tais resultados auxiliam na compreensão de sistemas lamelares de metais tetravalentes, com grupos orgânicos pendentes, obtidos via precipitação direta, em desenvolvimento em nosso Laboratório. Tem sido observado que os primeiros picos a surgir no difratograma de raios-X, para os compostos de metais tetravalentes com grupos orgânicos pendentes, logo quando da precipitação, são aqueles referentes à direção cristalográfica c. Por outro lado, no sistema

Zr(IV)/ H₃PO₃ os primeiros picos a surgir são aqueles relacionados com reflexões de planos que correspondem às direções cristalográficas a e b. Somente depois aparecem os picos com componentes na direção c, e se intensificam com o aumento de cristalinidade do material. Em outras palavras, estes resultados sugerem que, quando R=H, temos a formação primeiro das lamelas, seguida de seu "empilhamento", ao passo que, quando R é um radical orgânico, temos um "empilhamento" (dominado pelo tamanho do radical), seguido da orientação das lamelas umas em relação às outras [42, 78].

Na Figura 30 são mostradas as curvas ATG. Para o caso do derivado orgânico do τ -ZrP, obtido pela reação com ácido fenilfosfônico (Figura 30B), observa-se uma perda de massa inicial de 6,8%, no intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 150 °C. Tal perda pode ser atribuída à saída de água estrutural. A segunda perda de massa (12,6%) observada pode ser atribuída à perda de água por meio da condensação dos grupos P-OH e à decomposição da parte orgânica do material.

Neste ponto é importante fazermos um parênteses e remeter-nos aos espectros infravermelho, Figuras 31B e 31C, onde observamos a presença de uma banda larga no intervalo compreendido entre 3000 e 2800 cm⁻¹ que, em princípio, pode ser atribuída ao modo de estiramento OH, associado ao grupo P-OH. Portanto, tais resultados indicam que a reação topoquímica não foi total, ou seja, que os grupos hidrogenofosfato foram apenas parcialmente trocados.

No que se refere ao derivado orgânico do τ -ZrP,

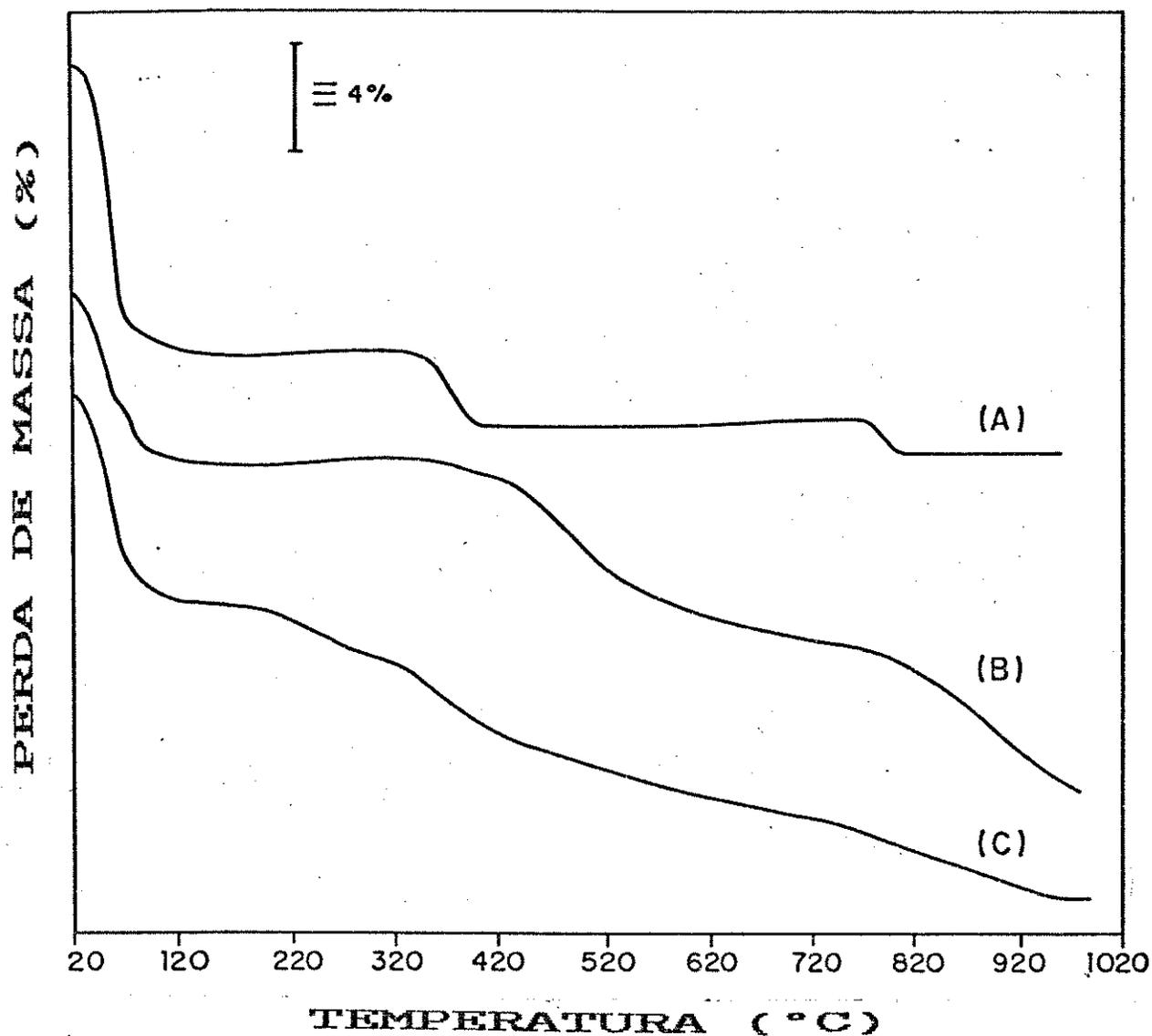


Figura 30 - Termogramas dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico com ácido fenilfosfônico; (C) derivado orgânico com ácido 2-carboxietilfosfônico.

obtido pela reação com o ácido 2-carboxietilfosfônico, observa-se uma perda de massa inicial de 8% (Figura 31C), que também é atribuída à presença de água no espaço interlamelar. A temperatura onde começa a ocorrer a decomposição da parte orgânica, concomitantemente ao processo de condensação dos grupos P-OH, é mais baixa que no caso anterior - próximo de 220°C - com um total de 11,2% de perda.

Utilizando-nos destes resultados, pudemos estimar a quantidade de grupos hidrogenofosfato trocados. Na Tabela XIV são apresentadas estas estimativas, bem como a quantidade de água presente nestes materiais.

Tabela XIV - Composição estimada dos derivados orgânicos do tipo $Zr(HPO_4)_{2-x}(RPO_3)_x \cdot nH_2O$.

R	x	n
-C ₆ H ₅	0,14	1,2
-(CH ₂) ₂ -COOH	0,11	1,4

Os materiais acima, quando aquecidos à temperatura de 900°C, por um período de 6 horas, apresenta difratogramas de raios-X idênticos àquele do material τ -ZrP, submetido às mesmas condições (Figura 16F). Também neste caso o produto final é o pirofosfato de zircônio, de estrutura cúbica ZrP_2O_7 [54].

Na Figura 31 são apresentadas as curvas CDV. O derivado orgânico do τ -ZrP, obtido pela reação com ácido fenilfosfônico, mostra um pico endotérmico por volta de 100 °C, (Figura 31B), que está associado à saída da água estrutural do material. Na temperatura de 474°C, observamos um pico exotérmico bastante intenso que, provavelmente, está relacionado com a oxidação dos produtos da decomposição da parte orgânica. Por outro lado, a curva CDV do material obtido com o ácido 2-carboxietilfosfônico mostra um pico endotérmico intenso, na temperatura de 95°C, atribuído à saída de água e outros dois endotérmicos - temperaturas de 270°C e 325°C - que sugerem transições de fase envolvendo pequenas trocas de calor. O pico exotérmico próximo à 398°C, provavelmente é oriundo da oxidação dos produtos de decomposição da parte orgânica, como já fora observado para sistemas análogos [26, 27, 31, 32, 34].

Nas Figuras 32 e 33 são mostrados os espectros infravermelho do ácido fenilfosfônico (A), τ -ZrP (B) e derivado orgânico do τ -ZrP (C), para as regiões compreendidas entre 4000 e 1300 cm^{-1} e 2000 a 400 cm^{-1} , respectivamente. Para o derivado fenilfosfonato, podemos observar modificações na região onde são esperados os modos de estiramento OH da água e dos grupos P-OH, quando comparados com o τ -ZrP. As bandas largas centradas em 3555 e 2858 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento O-H da água e do grupo P-OH remanescente, respectivamente. A banda larga, situada em 1622 cm^{-1} , é atribuída a deformação OH_2 da água. A forte banda fina, situada em 1437 cm^{-1} no ácido li-

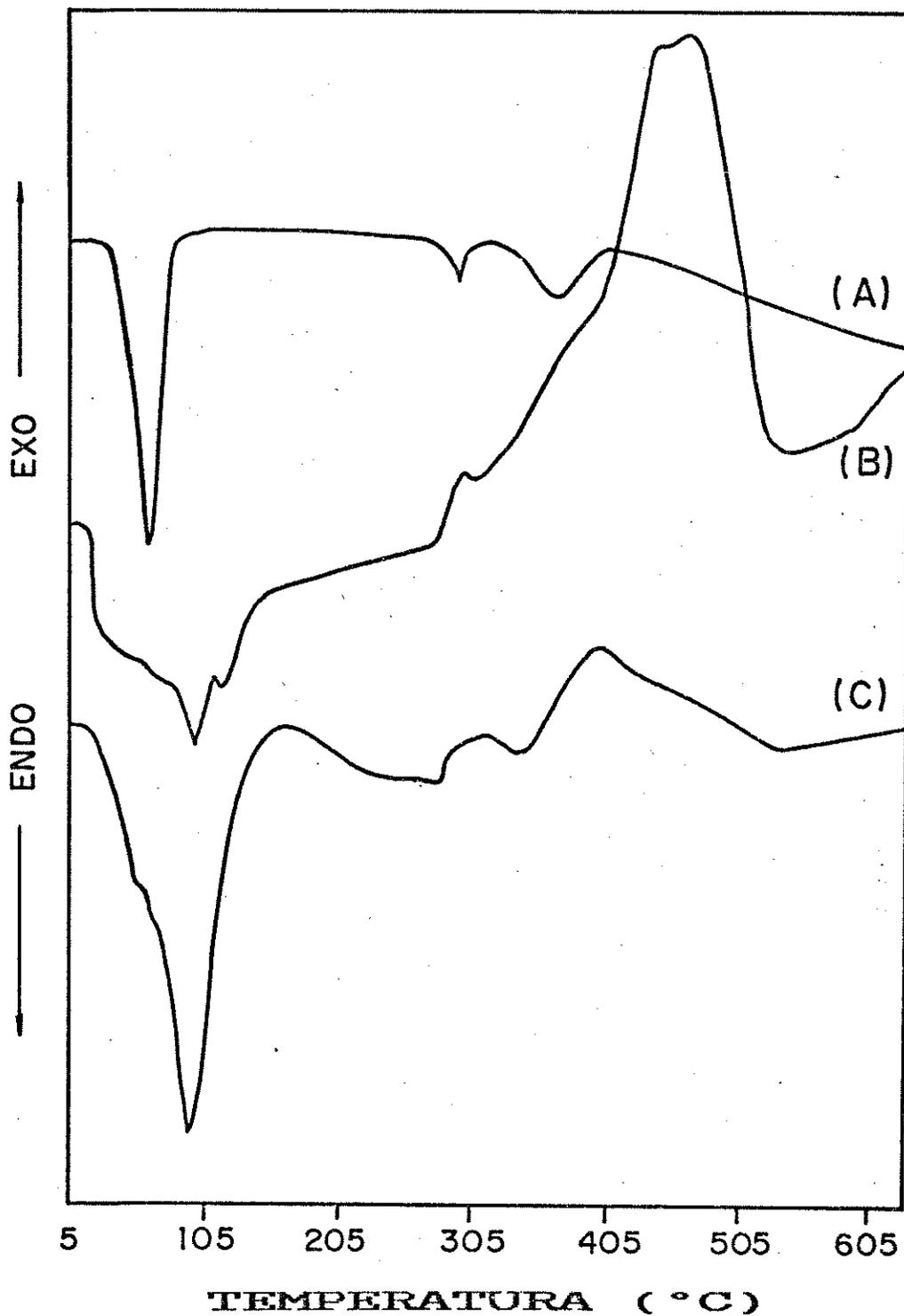


Figura 31 - Curva CDV dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico com ácido fenilfosfônico e (C) derivado orgânico com ácido 2-carboxietilfosfônico.

vre, Figura 32A, também é observada no espectro do produto da reação (Figura 32C). Tal banda pode, em princípio, ser atribuída ao modo de estiramento P-fenil [79], indicando que o radical orgânico mantém sua integridade após a reação. Na região onde são esperados os modos de estiramento associados ao grupo PO_3 , observamos o aparecimento de uma nova banda, situada em 1154 cm^{-1} (Figura 33C), que não é observada no espectro do material τ -ZrP (Figura 33B), mas, porém, observada como uma forte absorção em 1145 cm^{-1} no ácido livre (Figura 33A). As bandas situadas em 754 e 694 cm^{-1} , observadas para o derivado orgânico (Figura 34C), podem ser atribuídas às vibrações de deformação fora do plano, característica para o grupo fenila [79]. Também na região onde são esperadas as deformações associadas ao grupo PO_3 ($700 - 400\text{ cm}^{-1}$), notamos um desdobramento das bandas, em relação ao τ -ZrP inicial (Figura 33B).

Nas Figuras 34 e 35 são apresentados os espectros infravermelho do ácido 2-carboxietilfosfônico (A), τ -ZrP (B) e derivado orgânico do τ -ZrP (C), nas regiões compreendidas entre 4000 e 1300 cm^{-1} , e 2000 a 400 cm^{-1} , respectivamente. Assim, como no caso anterior, o espectro infravermelho, na região onde são esperados os modos de estiramento associados aos grupos OH da água e do grupo P-OH, mostra modificações bastante significativas para o derivado lamelar orgânico, em relação ao τ -ZrP inicial. Nesta região, o espectro IV do derivado apresenta bandas largas centradas em 3508 cm^{-1} e 2932 cm^{-1} . Portanto, observamos uma vez mais que não houve uma troca total dos

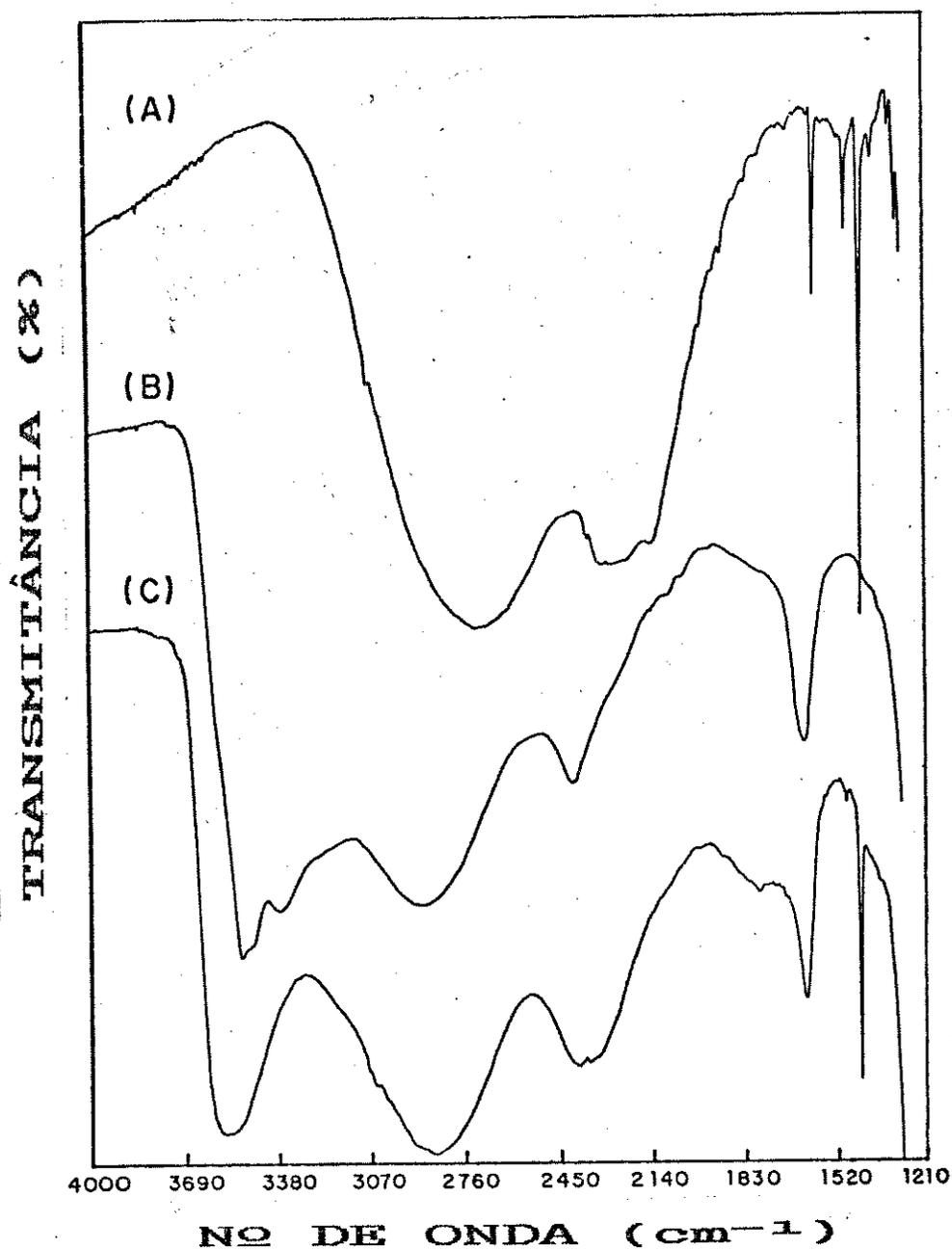


Figura 32 - Espectros infravermelhos, região 4000 a 1400 cm⁻¹: (A) ácido fenilfosfônico, (B) τ -ZrP e (C) derivado orgânico resultante.

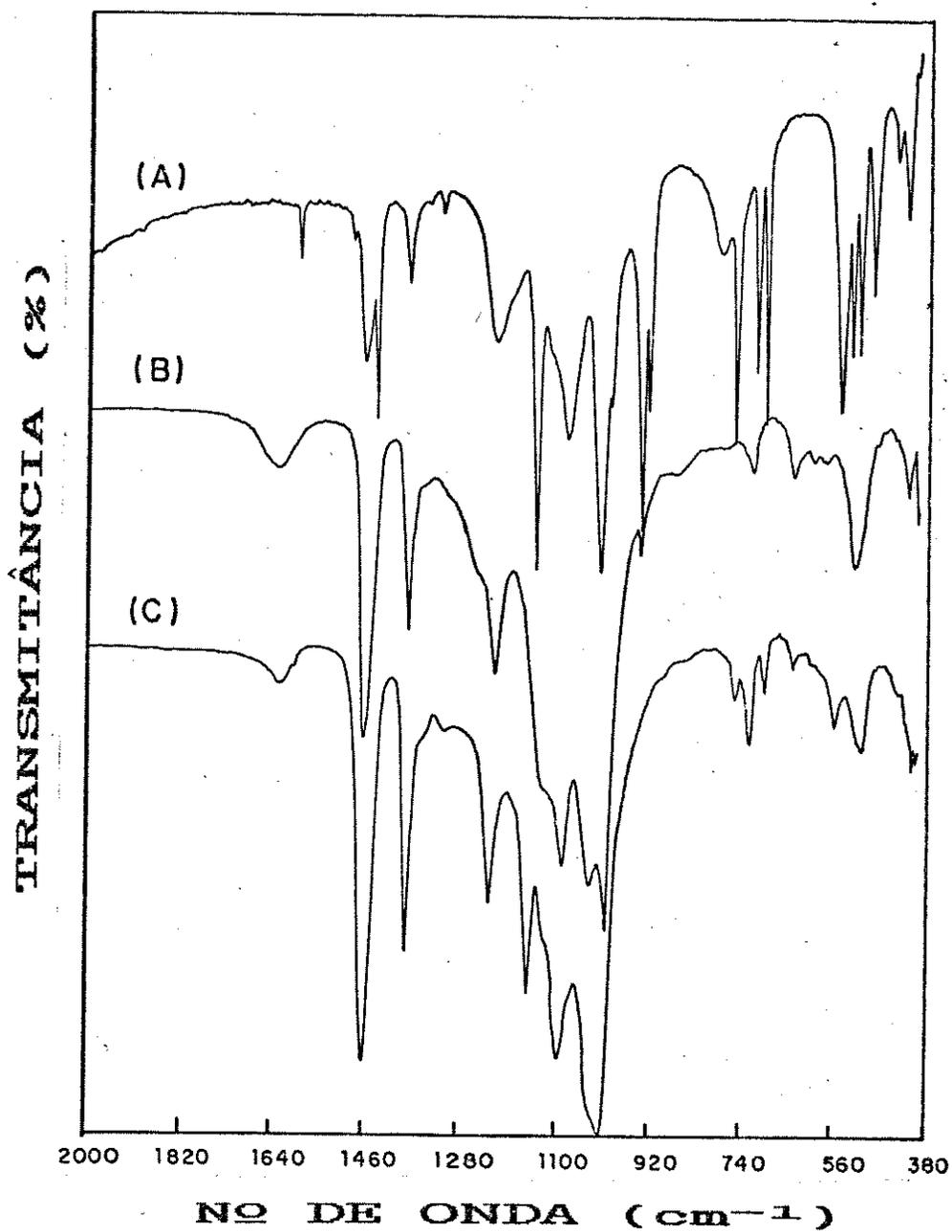


Figura 33 - Espectros infravermelho, região 2000 a 400 cm⁻¹: (A) ácido fenilfosfônico; (B) τ -ZrP e (C) derivado orgânico resultante.

grupos hidrogenofosfato. O espectro infravermelho mostra ainda uma forte banda em 1701 cm^{-1} (Figura 34A). Tal banda - também observada no espectro do ácido livre - é atribuída à presença do grupo C=O, do ácido orgânico. Na região de 1400 cm^{-1} , também observamos o aparecimento de duas bandas que não são observadas no espectro do material τ -ZrP, (Figura 34B). Estas bandas podem ser atribuídas, em princípio, às deformações C-H dos grupos alquilas [36]. Para a região de estiramentos associados ao grupo PO_3 , observamos que o espectro do derivado lamelar orgânico (Figura 35C) apresenta modificações bastante importantes, principalmente no intervalo compreendido entre 1200 e 900 cm^{-1} . Na região entre 800 e 600 cm^{-1} , observamos a presença de uma única banda, enquanto que no espectro do ácido livre (Figura 35A), verifica-se a presença de duas bandas nesta faixa de número de onda. Na região onde são esperados os modos de deformação associados aos grupos PO_3 ($600 - 400\text{ cm}^{-1}$), também notamos modificações espectrais no derivado orgânico (Figura 35C,) com relação ao material τ -ZrP inicial (Figura 35B).

Resumindo, em ambos os sistemas, a espectroscopia infravermelho foi de grande valia, não só para a confirmação dos dados da ATG, indicativos de que a troca dos grupos hidrogenofosfato não foi total, como também para ratificar a formação de esqueletos do tipo R-P-O-Zr nestes materiais.

Para estes sistemas, caberiam, ainda, algumas considerações quanto a preparação. Pôde ser confirmado que a temperatura na qual estas reações devem ser realizadas

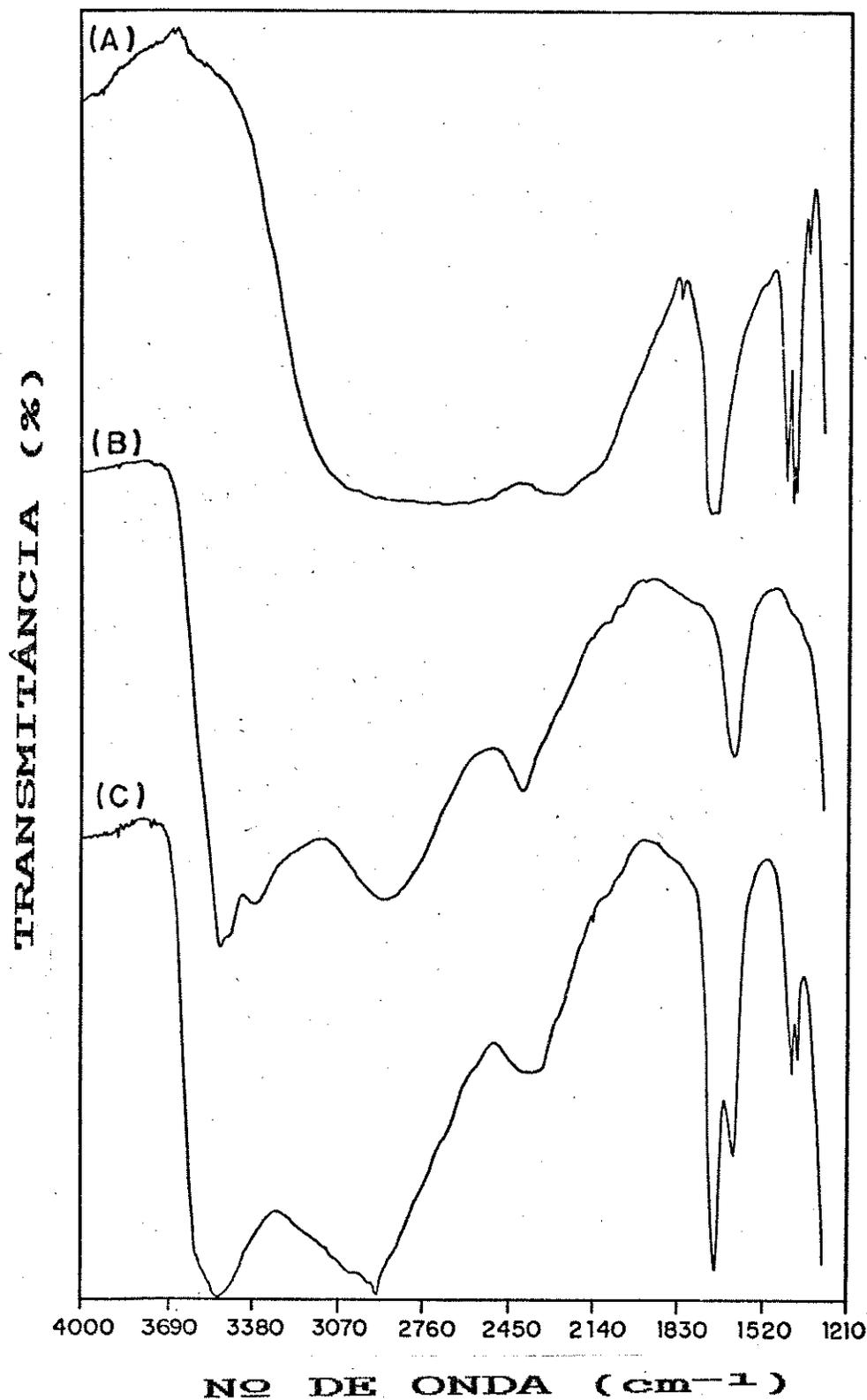


Figura 34 - Espectros infravermelho, região 4000 a 1400 cm^{-1} : (A) ácido 2-carboxietilfosfônico; (B) τ -ZrP e (C) derivado orgânico resultante.

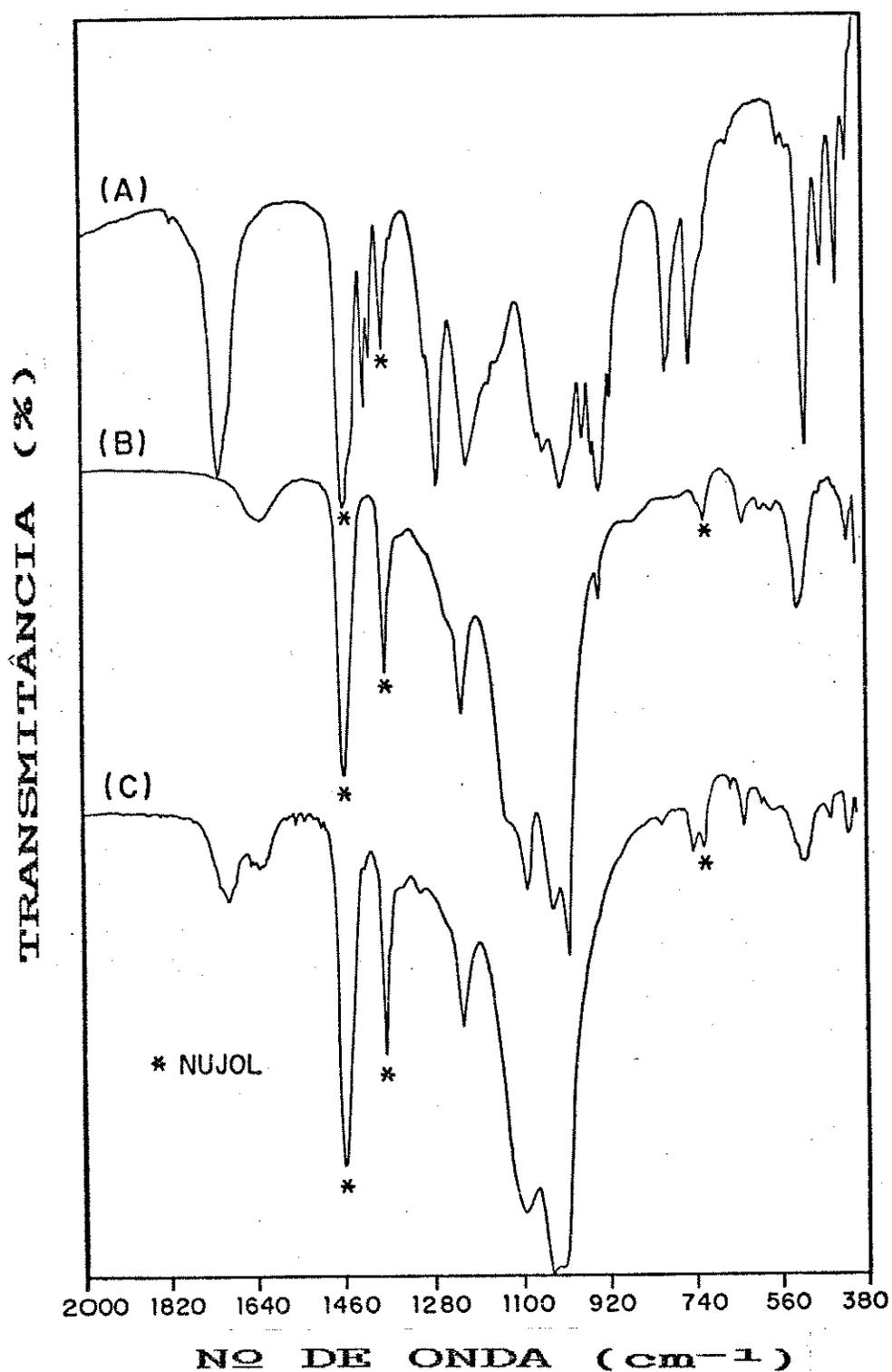


Figura 35 - Espectros infravermelho, região 2000 a 400 cm^{-1} : (A) ácido 2-carboxietilfosfônico; (B) τ -ZrP e (C) derivado orgânico resultante.

não pode ser inferior a 60°C. Além disso, a acetona tem papel importante neste tipo de síntese, uma vez que é responsável pela "molhabilidade" ("wettability") do sistema, uma vez que evita que os reagentes e produtos flutuem na superfície da solução aquosa devido ao seu carácter hidrofóbico. A atenção de outros autores já se voltara para este fato, quando de reações envolvendo grupos -P-O-R [32].

No que se refere ao mecanismo de troca, parece-nos razoável assumir como hipótese, que os grupos orgânicos difundem-se para o interior do material τ -ZrP, a partir da região interlamelar, de modo a formar soluções sólidas entre os grupos hidrogenofosfato e os grupos orgânicos, conforme tem sido sugerido por medidas de coeficiente de difusão [32].

Finalmente, estas reações topoquímicas mostraram grande potencialidade na obtenção de materiais nos quais, provavelmente, a porosidade pode ser controlada pela variação das quantidades dos diferentes grupos pendentes.

V.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A utilização da microscopia eletrônica de varredura, na investigação da morfologia de materiais, tem sido de grande valia, devido a capacidade inerente desta técnica em proporcionar alta resolução - com grande profundidade de foco -, o que possibilita a obtenção de imagens "tridimensionais" da superfície da amostra.

Particularmente com relação aos estudos efetuados nesta Tese, tal técnica mostrou-se bastante útil não só no acompanhamento da evolução das amostras, em função do tempo de tratamento, mas também nos estudos de intercalação.

Na Figura 36 são apresentadas as fotomicrografias das amostras τ -ZrP, obtidas em diferentes tempos de tratamento. O gel (Figura 36A) caracteriza-se por não possuir morfologia definida, apresentando uma superfície "rugosa". Quando submetido a um tempo de tratamento de 24 horas (Figura 36B), observamos a formação de agregados com partículas de morfologia variada, com cerca de 250-300 μm . A Figura 36C mostra o material τ -ZrP isolado, após tempo de tratamento de 150 horas. Não observamos modificações muito acentuadas com relação àquele de 24 horas, a não ser no tamanho dos agregados. Por outro lado, quando utilizamos tempo de tratamento de 190 horas, (Figura 36D), o material obtido apresenta-se com aspecto totalmente diferente. Observa-se uma estrutura do tipo "fibrosa", com fios que podem atingir de 3 a 5 μm de

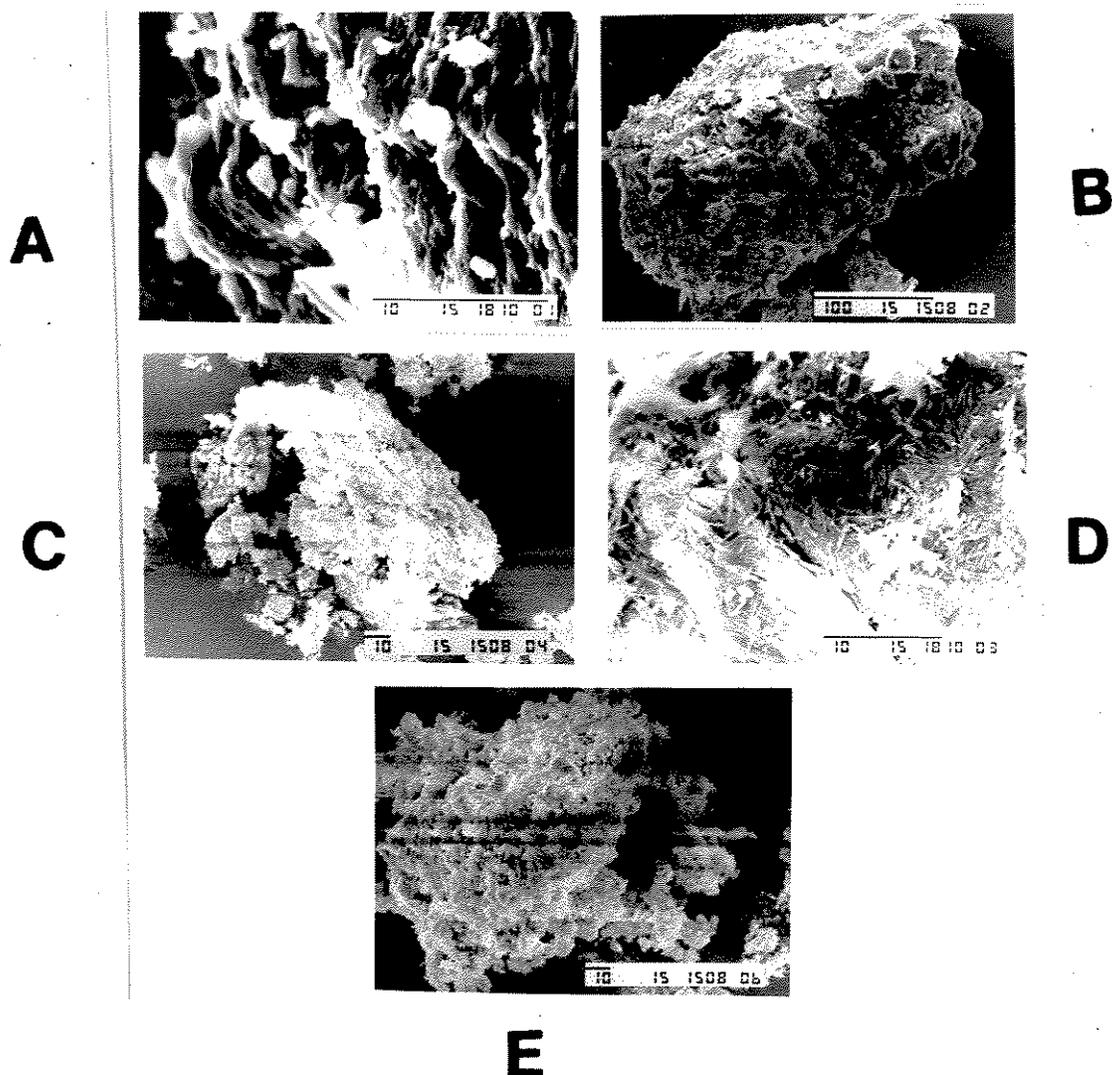


Figura 36 - Fotomicrografias de MEV dos materiais τ -ZrP obtidos com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico: (A) gel; (B) 24 horas; (C) 144 horas; (D) 190 horas e (E) 720 horas.

comprimento, e 1-2 μm de diâmetro. O material obtido após 720 horas de tratamento hidrotérmico, Figura 36E, não apresenta morfologia definida, mas deve ser notado que assemelha-se bastante com o material obtido após 150 horas de tratamento, caracterizado pela presença de agregados.

Neste ponto, vale o registro de um comentário com relação a estes resultados, uma vez que observamos o mesmo comportamento quando da utilização das técnicas de infravermelho e raios-X. Também aqui notamos uma evolução do material até o tempo de tratamento de 190 horas e que, para tempos mais prolongados, há, aparentemente, não só uma diminuição no tamanho das partículas, como também uma variação na sua morfologia.

Na Figura 37 são apresentadas as fotomicrografias dos materiais $\tau\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{-xNa}_x\cdot\text{YH}_2\text{O}$. Podemos notar que, quando ocorre a troca do íon hidrogênio pelo sódio, a morfologia do material modifica-se substancialmente, apresentando-se na forma de aglomerados de partículas muito pequenas. Merece destaque a observação de que não se verificam grandes modificações entre os materiais trocados em função do aumento da taxa de intercalação.

As fotomicrografias dos derivados orgânicos, obtidos via reações topoquímicas, são apresentadas na Figura 38. O derivado orgânico obtido com o ácido 2-carboxietilfosfônico apresenta morfologia com aspecto de agregados, onde é possível observar pequenas partículas de forma variada. Por outro lado, o derivado orgânico obtido

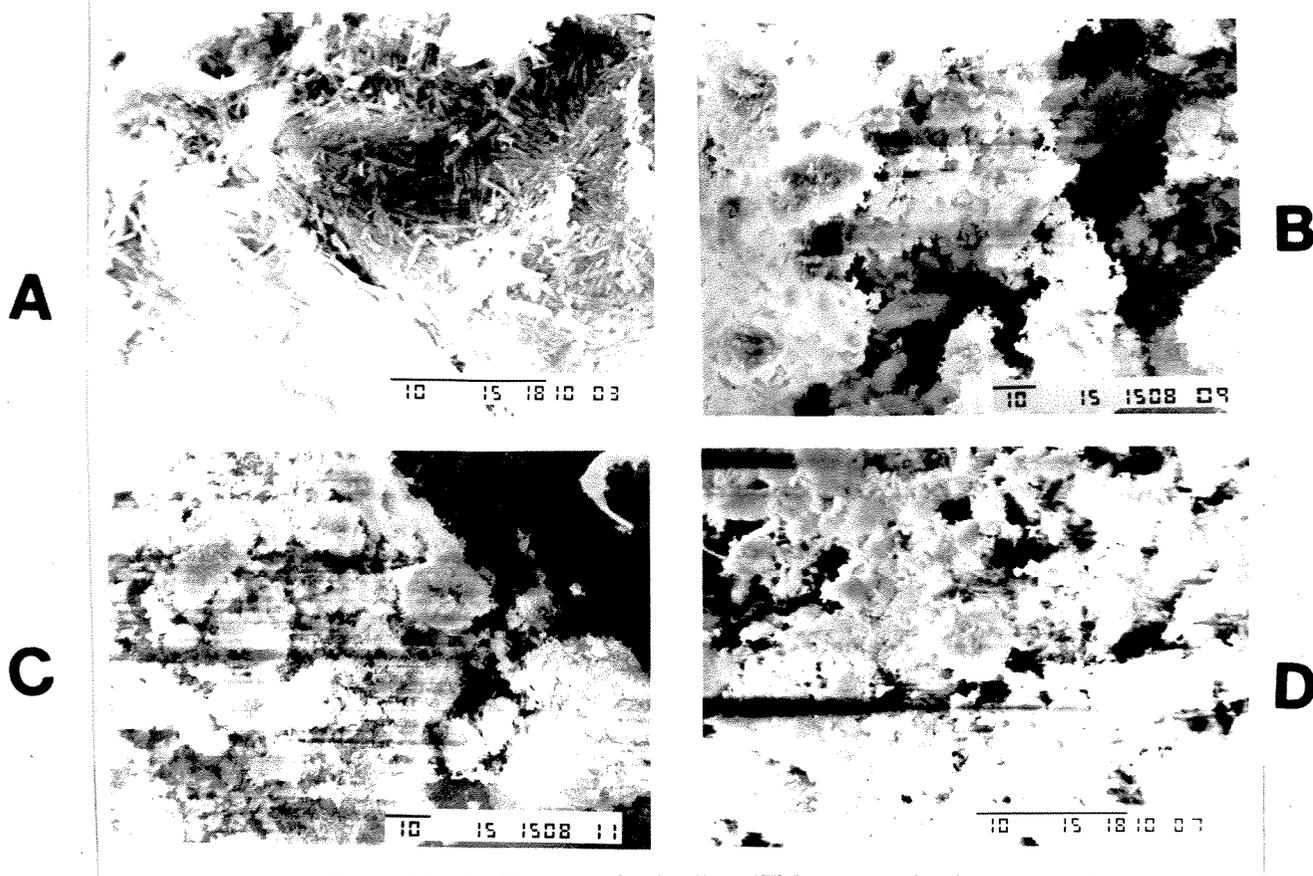


Figura 37 - Fotomicrografias de MEV, das fases

$\tau\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{-xNa}_x\text{.YH}_2\text{O}$: (A) $x=0$; (B) $x=0,3$;
(C) $x=0,7$ e (D) $x=1,0$.

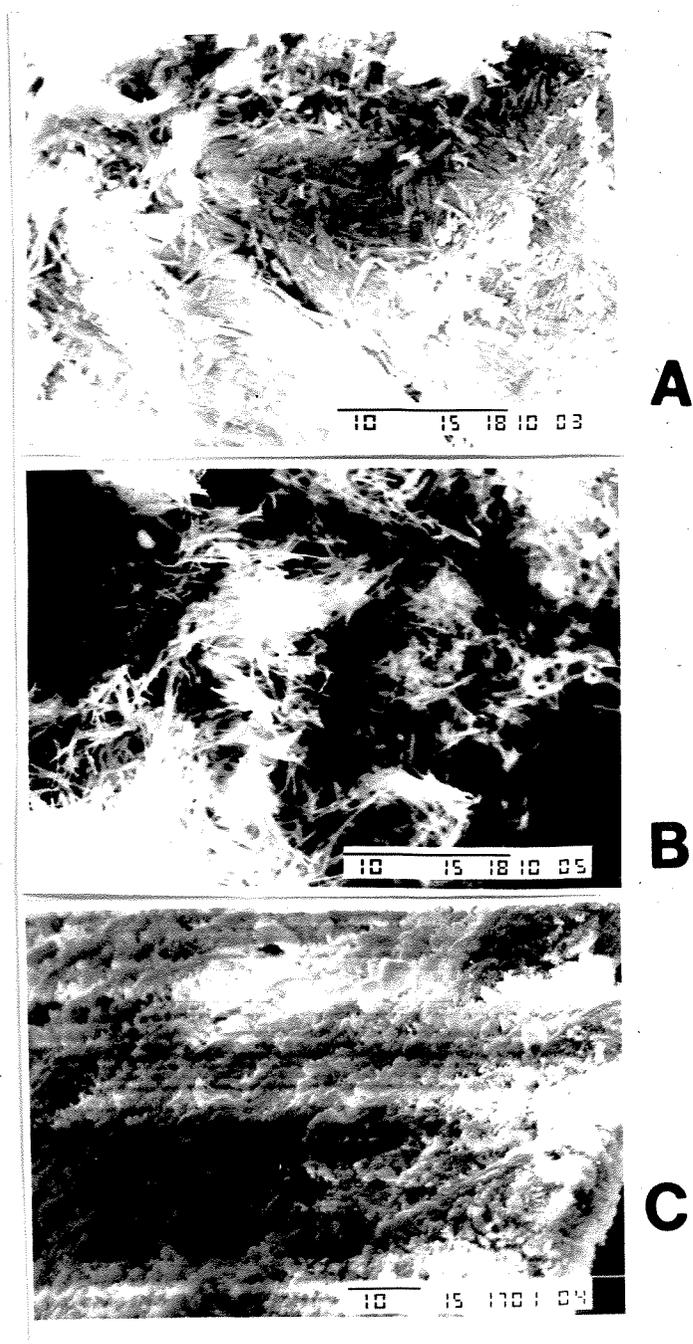


Figura 38 - Fotomicrografias de MEV dos materiais: (A) τ -ZrP; (B) derivado orgânico com o ácido 2-carboxietilfosfônico; (C) derivado orgânico com o ácido fenilfosfônico.

pela reação com o ácido fenilfosfônico, mostra-se na forma de "fios" bastante finos ($< 1\mu\text{m}$), indicando que, neste caso, a incorporação do radical orgânico não altera substancialmente a morfologia do material inicial. Para o derivado 2-carboxietilfosfônico, a modificação da morfologia pode estar ligada à presença dos grupos carboxila.

VI - CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos no Capítulo anterior, permitiram-nos chegar à conclusões que passaremos a apresentar a seguir:

- o estudo sobre o efeito do tratamento hidrotérmico na obtenção do material τ -ZrP mostrou que, efetivamente, obtivemos materiais com diferenças no que diz respeito à ordem (curta, média e longa distância), morfologia e tamanho de cristalitos;

- a desidratação do τ -ZrP, por meio de aquecimentos estáticos no intervalo de temperatura de 300 - 600°C, indicou a formação de uma fase lamelar, provavelmente do tipo $Zr(HPO_4)_{2-2x}(P_2O_7)_x$;

- a desidratação do τ -ZrP, por meio da técnica de vácuo dinâmico, evidenciou que no τ -ZrP as lamelas são mantidas tanto por forças de van der Waals quanto pela formação de pontes de hidrogênio entre os grupos P-OH e a água;

No que diz respeito à intercalação de íons sódio, podemos destacar as seguintes conclusões: i) para taxas de intercalação acima de 50% verifica-se não apenas a presença de misturas de fases, como também maior desordenamento estrutural, em função da hidrólise dos materiais; ii) há clara dependência da distância

interlamelar com a quantidade de água presente, nos materiais com taxas de intercalação de 15%, 35% e 50%; iii) a entrada do íon sódio no ambiente interlamelar do τ -ZrP causa uma forte perturbação, no que se refere à ordem a curta distância, uma vez que observamos importantes modificações espectrais, tanto na região onde são esperados os modos de estiramento OH da água, quanto naquela onde são esperados os modos de estiramento associados ao grupo PO_3 ; iv) a indicação da presença da espécie H_3O^+ , evidenciada pela banda em 1750 cm^{-1} , é bastante clara; v) o estudo da resistividade em função da temperatura mostrou que, no intervalo compreendido entre 25°C e 250°C , o mecanismo de condutividade se dá através do íon H_3O^+ , sugerindo a existência de um mecanismo do tipo Grotthuss: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$.

Finalmente, os resultados obtidos nos estudos de derivados orgânicos do τ -ZrP mostraram que: i) a troca dos grupos hidrogenofosfato é parcial neste sistema; ii) o radical orgânico efetivamente condiciona a distância interlamelar; iii) a água, nestes sistemas, participa do arranjo cristalino, sem contribuir para a distância interlamelar.

VII - TRABALHOS FUTUROS

Os resultados decorrentes desta Tese abrem perspectivas para a extensão de novos estudos, alguns dos quais, já em andamento em nosso Laboratório. Dentre eles, podemos destacar:

- estudos de textura do material τ -ZrP, obtido em diferentes condições por meio de medidas de área de superfície, porosimetria e densidade real do sólido;

- reações de intercalação no hospedeiro τ -ZrP, utilizando-se compostos organometálicos como espécies convidadas. As informações sobre a interação hospedeiro-convidado, bem como as transformações ocorridas termica e fotoquimicamente no convidado poderão ser detectadas utilizando-se as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia vibracional (IV e Raman);

- intercalação de moléculas neutras, sob a perspectiva colocada acima;

- a partir dos derivados orgânicos, contendo grupos $-NH_2$ ou $-COOH$, realizarmos reações de troca iônica onde há complexação interlamelar com metais tais como: Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} ; Tl^+ , etc;

- realização de estudo vibracional mais detalhado, utilizando substituição isotópica de H/D objetivando-se uma maior compreensão do sistema de pontes de hidrogênio nestes materiais;

- Verificar a possibilidade de formação de microcristalitos de semicondutores da família II-VI, em

estruturas τ trocadas com Zn^{2+} e Cd^{2+} seguida de reação com H_2S e H_2Se (formação de sistemas nanoparticulados).

VIII - REFERÊNCIAS

- 1 - A. Clearfield, J. Mol. Catal., 27, 251 (1984).
- 2 - A.R. Ubbelohde, em "Intercalated Layered Materials" F. Lévy (ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1979), pg. 1.
- 3 - A.F. Wells, em "Structural Inorganic Chemistry" 5ª ed., Claredon Press, Oxford (1984), pg. 922.
- 4 - R. Schöllhorn, Physica, 99B, 89 (1980).
- 5 - R. Schollhorn, em "Intercalation Chemistry" M.S. Whittingham and A.J. Jacobson (ed.), Academic Press, New York (1982), pg. 315.
- 6 - A. Clearfield, em "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982), pg. 5.
- 7 - G. Alberti, Acc. Chem. Res., 11, 163 (1978).
- 8 - A. Clearfield and J.A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 117 (1964).
- 9 - G. Alberti and U. Costantino, em "Intercalation Chemistry" M.S. Whittingham and A.J. Jacobson (ed.), Academic Press, New York (1982), pg. 147.

- 10 - A. Clearfield, Chem. Rev., 88, 125 (1988).
- 11 - G. Alerti and U. Costantino, J. Mol. Catal., 27, 235 (1984).
- 12 - A. Clearfield and J.R. Thomas, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5, 775 (1969).
- 13 - A. Clearfield and G.D. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 431 (1969).
- 14 - J. Albertson, A. Oskarsson, R. Tellgren, and J.O. Thomas, J. Phys. Chem., 81, 1534 (1977).
- 15 - V. Vesely and V. Pekarek, Talanta, 19, 219 (1972).
- 16 - A. Clearfield, R.H. Blessing and J.A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2249 (1968).
- 17 - S. Allulli, C. Ferragina, A. La Ginestra, M.A. Massucci, and N. Tomassini, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1043 (1977).
- 18 - G. Alberti, U. Costantino, F. Di Gregorio and E. Torraca, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3195 (1969).
- 19 - S. Yamanaka and M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 45 (1979).

- 20 - G. Alberti, Costantino, U. and M.L. Luciani Giovagnotti,
J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 643 (1979).
- 21 - A. Clearfield em "Inorganic Ion Exchange Materials" A.
Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982),
pg. 85.
- 22 - R. Llavona, M. Suárez, J.R. García and J. Rodríguez,
Inorg. Chem., 28, 2863 (1989).
- 23 - N.J. Clayden, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1877 (1987).
- 24 - U. Costantino, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1895 (1981).
- 25 - G. Alberti and U. Costantino, em "Intercalation
Chemistry" M.S. Whittingham and A.J. Jacobson (eds.),
Academic Press, New York (1982), pg. 172.
- 26 - S. Yamanaka, Inorg. Chem., 15, 2811 (1976).
- 27 - S. Yamanaka, M. Tsujimoto and M. Tanaka, J. Inorg.
Nucl. Chem., 41, 605 (1979).
- 28 - G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli and N.J.
Tomassini, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1113 (1978).
- 29 - M.B. Dines and P.M. DiGiacomo, Inorg. Chem., 20, 92
(1981).

- 30 - S. Yamanaka and M. Hattori, Chem. Lett., 1073 (1979).
- 31 - S. Yamanaka, K. Sakamoto and M. Hattori, J. Phys. Chem., 88, 2067 (1984).
- 32 - S. Yamanaka, M. Matsunaga and M. Hattori, J Inorg. Nucl. Chem., 43, 1343 (1981).
- 33 - S. Yamanaka, K. Sakamoto and M. Hattori, J. Phys. Chem., 85, 1930 (1981).
- 34 - S. Yamanaka, k. Yamasaka and M. Hattori, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1659 (1981).
- 35 - S. Yamanaka and M. Hattori, Inorg. Chem., 20, 1929 (1981).
- 36 - C.Y. Ortiz-Avila and A. Clearfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1623 (1989).
- 37 - P.J. Elving and E.C. Olson., Anal. Chem., 27, 1817 (1955).
- 38 - D.N. Behardt and A.R. Wreath, Anal. Chem., 27, 440 (1955).
- 39 - A. Clearfield and J.M. Garces, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 879 (1979).

- 40 - O. Teschke e J. F. Valente Filho, Anais do XIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, MG., (1990), pg 69.
- 41 - G. Alberti, em "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982), pg. 75.
- 42 - F.M.S. Guarrido, Tese Mestrado, Unicamp (1989).
- 43 - A. Clearfield, em "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton (1982), pg. 6.
- 44 - M. Pham-Thi, Ph. Colomban and A. Novak, J. Phys. Chem. Solids, 46, 493 (1985).
- 45 - Ph. Colomban and A. Novak, J. Mol. Struct., 117, 277 (1988).
- 46 - A.C. Chapman and L.E. Thirlwell, Spectrochim. Acta, 20A, 937 (1964).
- 47 - F. Casciani and R.A. Condrate, Spectrosc. Lett., 10 699 (1979).
- 48 - M. Falk, Spectrochim. Acta, 40A, 43 (1984).

- 49 - S.E. Horsley, D.V. Nowell and D.T. Stewart, Spectrochim. Acta, 30A, 535 (1974).
- 50 - R. hobin and P. Tarte, Spectrochim. Acta, 23A, 1815 (1967).
- 51 - K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Coumpounds", 3^a ed., Wiley-Interscience Publ., New York (1978), pg. 111.
- 52 - A. La Ginestra and M.A. Massucci Thermochim. Acta, 32, 241 (1979).
- 53 - D. Dollimore, S.E. Horsley, N.J. Manning and D.V. Nowell em "Proc. 4th ICTA, Budapest, 1974, Akad. Kiadó, Budapest, 1975, Vol. 1, pg. 647.
- 54 - U. Costantino and A. La Ginestra, Thermochim. Acta, 58, 179 (1982).
- 55 - H. Lipson and H. Steeple, em " Interpretation of X-Ray Powder Difrraction Patterns" Macmillan and CO ltd, London (1970) pg. 261.
- 56 - G. Alberti, em "Inorganic Ion Exchange Materials" A. Clearfield (ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, 1982, pg. 111.

- 57 - F.M.S. Guarrido and O.L. Alves, J. Non-Cryst. Solids, 121, 98 (1990).
- 58 - A. Novak, Struct. Bond., 18, 177 (1974).
- 59 - A. Novak, J. Mol. Struct., 217, 35 (1990).
- 60 - Ph. Colombar, Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1979).
- 61 - M. Pham-Thi, Ph. Colombar and A. Novak, J. Phys. Chem. Solids, 46, 565 (1985).
- 62 - A. Potier et D. Rousselet, J. Chim. Phys. (Fr.) b, 873 (1973).
- 63 - M. Pham-Thi, H. Herzog-Cance, A. Potier et J. Potier, J. Raman Spectrosc., 11, 96 (1981).
- 64 - M. Pham-Thi and P. Colombar, J. Less-Common Met., 108, 189 (1985).
- 65 - K. Kreuer, A. Rabenau, and W. Weppuer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 208 (1982).
- 66 - K. Kreuer, J. Mol. Struct., 177, 265, (1988).
- 67 - Ph. Colombar and A. Novak, J. Mol. Struct., 198, 277 (1989).

- 68 - M.G. Shilton and A.T. Howe, Mater. Res. Bull., 12, 701 (1977).
- 69 - A.T. Howe and M.G. Shilton, J. Solid State Chem., 28, 345 (1978).
- 70 - P.E. Childs, T. K. Halstead, A. T. Howe, and M. G. Shilton, Mater. Res. Bull., 13, 608 (1978).
- 71 - A.T. Howe and M.G. Shilton, J. Solid State Chem., 34, 149 (1980).
- 72 - A. Clearfield and A.S. Medina, J. Phys Chem., 75, 3750 (1971).
- 73 - E. González, R. Llavona, J.R. García and J. Rodríguez, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 829 (1989).
- 74 - C. Trobajo, R. Llavona and J. Rodríguez, Mater. Res. Bull., 24, 1453 (1989).
- 75 - G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli and N. Tomassini, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1113 (1978).
- 76 - L. Maya, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 15, 207 (1979).
- 77 - G. Alberti, U. Costantino and M.L. Luciani Giovagnotti, J. Chromatogr., 180, 45 (1979).

78 - M. E. Medeiros e O.L. Alves, Comunicação Pessoal.

79 - N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, em
"Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"
Academic Press Inc., New York, 1964, pg. 302.