



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química
Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES

Dissertação de Mestrado

ESTRUTURA LAMELAR *VERSUS* ESTRUTURA PIROCLORO:
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DO TIPO $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ E REAÇÃO
DE INTERCALAÇÃO/INSERÇÃO DE AMINA LINEAR

Marco Aurélio Culhari De Santis
Orientador: **Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

Campinas - 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

D45e	<p>De Santis, Marco Aurélio Culhari. Estrutura lamelar versus estrutura pirocloro: obtenção de compostos do tipo $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ e reação de intercalação/inserção de amina linear / Marco Aurélio Culhari De Santis. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.</p> <p>Orientador: Oswaldo Luiz Alves.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Pirocloro. 2. Estado sólido. 3. Intercalação. 4. Troca iônica. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
------	--

Título em inglês: Lamellar structure versus pyrochlore structure: preparation of the compounds $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ and intercalation/insertion reactions of linear amines

Palavras-chaves em inglês: Pyrochlore, Solid state, Intercalation, Ion-exchange

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Oswaldo Luiz Alves (orientador), Jivaldo do Rosário Matos e Ricardo Aparício

Data de defesa: 29/05/2006

Aos meus pais:
Lília e Vito De Santis

“Pelas pedras que retiraram e pelas flores que colocaram em meu caminho”
Vocês foram fundamentais em mais esta caminhada.

Agradecimentos

- Ao Professor Oswaldo, que me acolheu e soube me contagiar com seu entusiasmo e otimismo. Obrigado pela oportunidade e pela incansável orientação.
- Aos amigos do LQES e seus “agregados”: Odair e Leila; Ricardo, Simone e Gabi; Amadeu e Dani; Italo e Cris; Larissa e Marcio; Zaine e Enilton; Paulinho e Cris; Carla e Fábio; Iarinha e Tucão; e aos novos amigos: Pompeo, Carol, Deleon, Cauê, Marcela, Diego, Danielle, Flávio, Ramón, José, Luciana, e a todos os outros que virão.
- *“Se existe alguma coisa que eu faria novamente... seria a amizade com vocês”.*
- Aos amigos da Chem-Trend, pela amizade e incentivo, em especial à Denise, que sempre fez “vista grossa” às minhas saídas para terminar esta dissertação.
- Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente à Bel da CPG; agradeço também à Raquel, Helena, Daniel e Márcia, por todas as análises realizadas.
- Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular, do IQ da USP, pela receptividade na obtenção de espectros Raman.
- Ao Dr. Mauro pelo auxílio nas medidas de EDS.
- Aos velhos amigos: Tomate, Japonês, Rodrigo, Alexandre, Basolo e Gilberto.
- *“O tempo passa, os cabelos caem, as barrigas crescem e nós continuamos com o mesmo defeito de fabricação... não conseguimos viver sem os bons e velhos amigos”.*
- A toda a minha Família: avós, tios e tias, padrinho e madrinha, primos e primas. *“Um obrigado especial ao meu Vô Nego que, de uma maneira simples, me ensinou o verdadeiro significado das palavras: honestidade, sinceridade e amor incondicional”.* – Vô, um dia eu ainda tomo coragem e escrevo uma carta pro céu...
- Aos meus irmãos: André e Andréia, Lucia e Camilo, que me presentearam com pequenas pérolas: Carolina, Sofia, Bruna e Luiza.
- *“Obrigado por terem feito meus dias sempre mais alegres”.*
- À FAPESP, pelo auxílio financeiro.

*... Neném sem chupeta
Romeu sem Julieta
Sou eu assim sem você
Carro sem estrada
Queijo sem goiabada
Sou eu assim sem você...*

Minha morada

Meu porto seguro

More... amo amar você.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Endereço: Rua João Miguel Alves, 69
Jd. Sta Genebra II - Campinas - SP
F. (19)3289-8687 / 8154-2978
e-mail: desantis@iqm.unicamp.br
Nascimento: 19/11/1979
Nacionalidade: Brasileira
Estado Civil: Solteiro

Formação Acadêmica

Pós-Graduação

Mestrado em Química

Área: Química Inorgânica
Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES)
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP
Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves
Período: Mar/2003 – Mai/2006

Bacharelado em Química

Local: Universidade Estadual Paulista - UNESP - Araraquara - SP
Período: Mar/1999 - Dez/2002

Colégio Técnico de Química

Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado” - Campinas - SP
Período: Fev/1995 - Dez/1998.

Atividades Profissionais

1. Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) – IQ/UNICAMP

Executor do Projeto de Mestrado:

Estrutura Lamelar versus Estrutura Pirocloro: Obtenção de Compostos do Tipo $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ e Reação de Intercalação de Amina Linear.

Sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo L. Alves.

Período: Mar/2003 – Mai/2006

2. Curso Unificado do Campus de Araraquara – “CUCA”

Projeto de Extensão Universitária – UNESP Araraquara – SP

Cargo: Professor de Química Orgânica e Inorgânica (Ensino Médio)

Período: Jul/2002 – Dez/2002

3. Empresa Chem-Trend Ind. e Com. de Prod. Quím. LTDA

Cargo: Químico de Desenvolvimento Junior.

Início: Abr/2006

Congressos

1. De Santis, M.A.C. e Alves, O.L. “Obtenção do composto $Ag_xH_{1-x}TaWO_6.H_2O$ (pirocloro) e intercalação de amins lineares no composto $HTaWO_6.H_2O$ (trirrutilo).” 28ª Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Química.
Poços de Caldas – MG – Jun/2005.
2. De Santis, M.A.C. e Alves, O.L. “Obtenção do composto $HTaWO_6.nH_2O$ com estrutura Trirrutilo (lamelar) e Pirocloro (tridimensional) via reação de troca iônica.” 27ª Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química.
Salvador – BA – Jun/2004.
3. De Santis, M.A.C. e Frem R. C. G. “Impregnação do Complexo Luminescente $[Cu(dmp)_2]ClO_4$ em Matrizes Porosas de Vidro Pyrex e Vycor.” XIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP.
Presidente Prudente – SP – Jul/2002.
4. De Santis, M.A.C. e Frem R. C. G. “Impregnação de um Complexo Luminescente de Cobre (I) em uma Matriz Porosa de Vidro Pyrex.” XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP.
Bauru – SP – Set/2001.

Atividades de Extensão

1. Presidente do Diretório Acadêmico “Professor Waldemar Saffioti” (DAWS) Instituto de Química – UNESP.
2. Membro da Comissão Organizadora da XXXII Semana da Química Instituto de Química – UNESP.

Disciplinas Cursadas Pós-Graduação

1. **Tópicos Especiais em Química Inorgânica IV**
Uma introdução aos métodos avançados de preparação de materiais.
Prof. Dr. Oswaldo Luis Alves
Carga horária: 2 horas/semana – primeiro semestre letivo de 2003.
Conceito: A
2. **Planejamento e Otimização de Experimentos.**
Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Carga horária: 4 horas/semana – segundo semestre letivo de 2003.
Conceito: A
3. **Química do Estado Sólido I.**
Prof. Dr. Oswaldo Luis Alves
Carga horária: 4 horas/semana – segundo semestre letivo de 2003.
Conceito: A
4. **Tópicos Especiais em Química Inorgânica IV – Química Supramolecular.**
Prof. Dr. Oswaldo Luis Alves
Carga horária: 2 horas/semana – primeiro semestre letivo de 2004.

***ESTRUTURA LAMELAR VERSUS ESTRUTURA PIROCLORO:
OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DO TIPO $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ E REAÇÃO DE
INTERCALAÇÃO/INSERÇÃO DE AMINA LINEAR***

O presente Trabalho trata da obtenção do óxido $HTaWO_6 \cdot H_2O$ nas formas: bidimensional (trirrutilo lamelar) e tridimensional (pirocloro com canais). Os compostos foram preparados a partir de reações de troca iônica do metal alcalino pelo próton nas respectivas fases $(Li \text{ ou } K)TaWO_6$. A síntese das fases precursoras envolveu típicas reações de estado sólido. Neste processo, foi estudada a evolução das estruturas em função da variação da temperatura e do tempo de síntese, no intervalo entre 350 e 850°C. As fases cristalinas com as estruturas trirrutilo e pirocloro apresentam propriedades estruturais e eletrônicas que as habilitam a aplicações tecnológicas. Por exemplo, na forma de matrizes hospedeiras para a obtenção de nanocompósitos orgânico/inorgânicos, assim como na forma de eletrólitos sólidos. Ambos os sólidos, obtidos na forma de pó, foram funcionalizados por reações de troca iônica do próton por íons Ag^+ , conduzindo à formação dos compostos do tipo $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$ com estrutura bi- e tridimensional. Adicionalmente, o composto apresentando a estrutura trirrutilo (lamelar) foi utilizado como matriz hospedeira para a reação de intercalação de duas aminas lineares (*n*-butilamina e *n*-dodecilamina). As reações conduziram à formação dos compostos de intercalação: $HTaWO_6 \cdot H_2O @ C_4H_{11}N$ e $HTaWO_6 \cdot H_2O @ C_{12}H_{27}N$. Os materiais preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, dentre elas: difratometria de raios X (XRD), fluorescência de raios X (XRF), espectroscopias Raman e infravermelho (FTIR) e termogravimetria (TG). Os resultados dos ensaios revelaram os comportamentos distintos das estruturas frente às reações de troca iônica e intercalação/inserção. No estudo da evolução das estruturas precursoras, os resultados revelaram a possibilidade de obtenção dos compostos $(Li \text{ ou } K)TaWO_6$, via reação no estado sólido, com reduções substanciais do tempo e da temperatura de síntese em relação aos procedimentos descritos na literatura.

***LAMELLAR STRUCTURE VERSUS PYROCHLORE STRUCTURE:
PREPARATION OF THE COMPOUNDS $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ AND
INTERCALATION/INSERTION REACTIONS OF LINEAR AMINES***

The present work is about the preparation of the $HTaWO_6 \cdot H_2O$ oxide with bidimensional (trirutile) and tridimensional (pyrochlore) structures. These compounds were prepared by ion-exchange reactions of the alkaline metal by the proton, starting from precursor (Li or K) $TaWO_6$. The synthesis of the precursors compounds involved typical solid state reactions. In the process, the structural evolution of the materials was evaluated related to the temperature (350 – 850 °C) and time of synthesis. Trirutile and pyrochlore crystalline phases present structural and electronic properties that make technological applications become possible, such as host matrices for the preparation of organic/inorganic nanocomposites and as solid electrolytes. Both solids, obtained as powders, were functionalized by ion exchange reactions of the proton by Ag^+ ions, leading to the formation of compounds $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$, with bi- and tridimensional structure. In addition, the solid presenting trirutile (lamellar) structure was used as a host matrix for intercalation of two linear amines (n-butylamine and n-dodecylamine). Reactions yielded the following intercalation products: $HTaWO_6 \cdot H_2O @ C_4H_{11}N$ and $HTaWO_6 \cdot H_2O @ C_{12}H_{27}N$. The “as prepared” materials were characterized by different techniques, such as X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Raman spectroscopy, infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry (TG). The results revealed different behavior of the structures towards ion exchange and intercalation/insertion reactions. In the study of structural evolution of the precursors materials, results revealed the possibility of preparation of the compounds (Li or K) $TaWO_6$ *via* solid state reactions, with substantial reduction of time and temperature of synthesis related to the procedures described in the literature.

Índice

Lista de figuras.....	XIII
1 Introdução	16
1.1 Materiais cerâmicos	16
1.2 Materiais isoestruturais ao mineral pirocloro	17
1.3 Materiais lamelares e a química de intercalação	19
1.4 Propriedades do material cerâmico de interesse	22
1.5 Principais aplicações e perspectivas do sistema HTaWO ₆	25
1.6 Métodos de preparação de sólidos	27
1.6.1 Reação sólido-sólido.....	28
1.6.2 Troca iônica	29
2 Objetivos	33
3 Materiais e métodos.....	34
3.1 Reagentes utilizados.....	34
3.2 Metodologia.....	34
3.2.1 Síntese do precursor com estrutura pirocloro (KTaWO ₆).....	34
3.2.2 Síntese do precursor com estrutura trirrutilo (LiTaWO ₆)	35
3.2.3 Estudo da evolução das estruturas dos precursores	35
3.2.4 Estudo in situ da evolução das estruturas dos precursores	35
3.2.5 Síntese do HTaWO ₆ .nH ₂ O com estruturas pirocloro e trirrutilo.....	36
3.2.6 Síntese do AgTaWO ₆ .nH ₂ O com estruturas pirocloro e trirrutilo	36
3.2.7 Síntese do H _{1-x} Ag _x TaWO ₆ .H ₂ O	37
3.2.8 Síntese dos nanocompósitos organo-inorgânicos	37
3.3 Métodos de caracterização	37
3.3.1 Difractometria de raios X (XRD)	37
3.3.2 Difractometria de raios X in situ	38
3.3.3 Fluorescência de raios X (XRF).....	38
3.3.4 Espectroscopia infravermelho (FTIR)	38
3.3.5 Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	38
3.3.6 Análise térmica (TG e DTA).....	39

3.3.7	Análise Elementar	39
3.3.8	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	39
3.3.9	Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)	39
4	Resultados e Discussão.....	40
4.1	Análise por XRD das fases precursoras	40
4.2	Síntese e caracterização do KTaWO_6 (pirocloro).....	43
4.2.1	Difratometria de raios X	43
4.2.2	Espectroscopia infravermelho.....	43
4.2.3	Análise termogravimétrica.....	46
4.3	Síntese e caracterização do LiTaWO_6 (trirrutilo).....	47
4.3.1	Difratometria de raios X	47
4.3.2	Espectroscopia infravermelho.....	47
4.3.3	Análise termogravimétrica.....	49
4.4	Estudo da evolução das estruturas dos precursores	50
4.4.1	Difratometria de raios X	50
4.4.2	Espectroscopia infravermelho.....	53
4.4.3	Espectroscopia Raman	58
4.5	Estudo <i>in situ</i> da evolução das estruturas.....	61
4.6	Síntese do $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - pirocloro e trirrutilo	67
4.6.1	Pirocloro – $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	67
4.6.2	Trirrutilo – $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	71
4.7	Síntese do $\text{AgTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - pirocloro e trirrutilo	76
4.7.1	Pirocloro – $\text{AgTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	76
4.7.2	Trirrutilo – $\text{AgTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	81
4.7.3	$\text{Ag}_x\text{H}_{1-x}\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com estrutura pirocloro.....	86
4.8	SEM dos produtos das reações de troca iônica.....	88
4.9	Intercalação de monoaminas alifáticas	91
4.9.1	Nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /butilamina	92
4.9.2	Nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /dodecilamina	97
5	Conclusões	101
6	Referências bibliográficas	102

Lista de figuras

Figura 1. Estrutura rígida de octaedros BO_6 na estrutura pirocloro ¹⁰	18
Figura 2. Tipos básicos de matrizes hospedeiras ¹⁶	20
Figura 3. Estrutura lamelar do grafite.....	21
Figura 4. Unidades básicas MO_6 formando canais ao longo da direção [110] do retículo cúbico ²⁸	23
Figura 5. (a) $LiTaWO_6$ - trirrutilo e (b) $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ – lamelar ³¹	24
Figura 6. Representação esquemática de uma troca iônica binária ⁴⁰	30
Figura 7. Difratoograma de raios X do (a) WO_3 e do (b) Ta_2O_5	40
Figura 8. Difratoograma de raios X do Li_2CO_3 (a) Vetec e (b) Synth.....	41
Figura 9. Difratoograma de raios X do K_2CO_3 (a) Cinética e (b) Riedel.....	41
Figura 10. Difratoogramas do $KTaWO_6$ utilizando carbonatos de potássio distintos.....	42
Figura 11. Difratoograma de raios X do $KTaWO_6$ com estrutura piroclo.....	43
Figura 12. Espectro FTIR do $KTaWO_6$, na região de 1330 a 500 cm^{-1}	44
Figura 13. Espectro FTIR do $KTaWO_6$, na região de 500 a 250 cm^{-1}	44
Figura 14. Espectro FTIR do $KTaWO_6$, na região de 4000 a 1330 cm^{-1}	45
Figura 15. Curva termogravimétrica do $KTaWO_6 \cdot H_2O$	46
Figura 16. Difratoograma de raios X do $LiTaWO_6$ com estrutura trirrutilo.....	47
Figura 17. Espectro FTIR do $LiTaWO_6$, na região de 1330 a 550 cm^{-1}	48
Figura 18. Espectro FTIR do $LiTaWO_6$, na região de 550 a 250 cm^{-1}	48
Figura 19. Espectro FTIR do $LiTaWO_6$, na região de 4000 a 1330 cm^{-1}	49
Figura 20. Curva termogravimétrica do $LiTaWO_6$	49
Figura 21. Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro.....	51
Figura 22. Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura trirrutilo.....	52
Figura 23. Espectros FTIR, na região de 1330 a 500 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura pirocloro.....	54
Figura 24. Espectros FTIR, na região de 600 a 250 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura pirocloro.....	55
Figura 25. Espectros FTIR, na região de 1330 a 550 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura trirrutilo.....	56
Figura 26. Espectros FTIR, na região de 550 a 250 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura trirrutilo.....	57
Figura 27. Espectros Raman, na região de 100 a 1200 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura pirocloro.....	58
Figura 28. Espectros Raman, na região de 100 a 1200 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura trirrutilo.....	60
Figura 29. Difratoogramas de raios X do $KTaWO_6$ piroclo e do $LiTaWO_6$ trirrutilo.....	61
Figura 30. Evolução dos difratogramas de raios X para a análise in situ da formação do composto com estrutura pirocloro.....	63
Figura 31. Evolução dos difratogramas de raios X para a análise in situ da formação do composto com estrutura trirrutilo.....	64
Figura 32. Curvas TG/DTA da mistura reacional do $KTaWO_6$	66
Figura 33. Curvas TG/DTA da mistura reacional do $LiTaWO_6$	66
Figura 34. Difratoograma do (a) precursor $KTaWO_6 \cdot H_2O$ e do (b) composto protonado.....	67
Figura 35. Sítios de Wyckoff 16c e 16d da estrutura pirocloro do $KTaWO_6$	68

Figura 36. Espectro de fluorescência de raios X do (a) precursor $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) composto protonado.....	69
Figura 37. Espectro FTIR do (a) precursor $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) composto protonado na região de 1330 a 500 cm^{-1}	69
Figura 38. Espectro FTIR do (a) precursor $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) composto protonado na região de 500 a 250 cm^{-1}	70
Figura 39. Curva termogravimétrica do $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	71
Figura 40. Difratoograma do (a) precursor trirrutilo e do (b) composto protonado.....	72
Figura 41. Espectro FTIR do (a) precursor LiTaWO_6 e do (b) composto protonado na região de 1330 a 550 cm^{-1}	73
Figura 42. Espectro FTIR do (a) precursor LiTaWO_6 e do (b) composto protonado na região de 550 a 250 cm^{-1}	74
Figura 43. Espectro FTIR do $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na região de 4000 a 1330 cm^{-1}	75
Figura 44. Curva termogravimétrica do $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	75
Figura 45. Difratoograma do (a) $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+	77
Figura 46. Espectro de fluorescência de raios X do (a) composto protonado e do (b) composto contendo o Ag^+	78
Figura 47. Espectro Raman do (a) $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+	79
Figura 48. Difratoograma do (a) $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) composto contendo o Ag^+	80
Figura 49. Espectro de fluorescência de raios X do (a) precursor $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) composto contendo o Ag^+	81
Figura 50. Difratoograma do (a) LiTaWO_6 , do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+	82
Figura 51. Espectro de fluorescência de raios X do (a) composto protonado e do (b) composto contendo o Ag^+	83
Figura 52. Espectro Raman do (a) LiTaWO_6 , do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+	84
Figura 53. Difratoograma do (a) LiTaWO_6 e do (b) composto obtido na troca Li^+/Ag^+	85
Figura 54. Espectro de fluorescência de raios X do (a) precursor LiTaWO_6 e do (b) composto contendo o Ag^+	86
Figura 55. Difratoogramas dos compostos $\text{Ag}_x\text{H}_{1-x}\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com estrutura pirocloro.....	87
Figura 56. Relação entre a intensidade relativa do pico 111 e a porcentagem atômica de Ag^+	88
Figura 57. Micrografias dos compostos (a) $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) composto protonado e (c) composto contendo o Ag^+	89
Figura 58. Micrografias dos compostos (a) LiTaWO_6 , (b) composto protonado e (c) composto contendo o Ag^+	90
Figura 59. Micrografia do composto $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com estrutura trirrutilo.....	91
Figura 60. Difratoograma do (a) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trirrutilo e do (b) nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/n$ -butilamina.....	93
Figura 61. Esquematização do composto de intercalação $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/n$ -butilamina.....	93
Figura 62. Espectro FTIR do (a) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trirrutilo e do (b) nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/n$ -butilamina.....	95
Figura 63. Curva termogravimétrica do (a) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/n$ -butilamina.....	96
Figura 64. Difratoograma do (a) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trirrutilo e do (b) nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/n$ -dodecilamina.....	97

Figura 65. Esquematização das duas conformações possíveis para o composto de intercalação HTaWO ₆ .H ₂ O/n-dodecilamina.....	98
Figura 66. Espectro FTIR do (a) HTaWO ₆ .H ₂ O trirrutilo e do (b) nanocompósito HTaWO ₆ .H ₂ O/n-dodecilamina.....	98
Figura 67. Curva termogravimétrica do (a) HTaWO ₆ .H ₂ O e do (b) nanocompósito HTaWO ₆ .H ₂ O/n-dodecilamina.....	99

1 Introdução

1.1 Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos podem ser definidos como materiais inorgânicos cristalinos, monofásicos ou multifásicos, tal como: porcelanas, refratários, varistores, capacitores, etc. Sendo formados por silicatos, óxidos, nitretos metálicos, etc. Nos últimos anos, inúmeros avanços científicos e tecnológicos têm sido obtidos com estes materiais, que até então eram comumente conhecidos por suas propriedades isolantes. Porém, na prática esses materiais exibem uma ampla faixa de condutividade, competindo com os metais (altas condutividades eletrônicas) e com os eletrólitos líquidos (alta condutividade iônica). Muitos materiais cerâmicos encontram aplicações como capacitores dielétricos, substratos de circuitos ou revestimento de dispositivos, devido a sua condutividade elétrica extremamente baixa. Por outro lado, as cerâmicas também encontram aplicações em células a combustíveis, baterias de estado sólido, sensores de gás, entre outras, principalmente devido à alta condutividade iônica que estas podem apresentar. Em alguns casos tal condutividade ocorre em temperaturas próximas à ambiente, todavia na maioria dos casos as cerâmicas requerem altas temperaturas para apresentarem a condução iônica em níveis satisfatórios. A rigidez física é outra característica importante de uma cerâmica, principalmente por torná-la aplicável em casos onde o uso de um eletrólito líquido seria impraticável¹.

Os condutores iônicos apresentam diversos tipos de redes estruturais que promovem a formação de caminhos para a migração dos íons². Desta forma, a estrutura é considerada um dos fatores determinantes da alta condutividade iônica, especialmente em sólidos cristalinos e policristalinos. Dentre todas as formas estruturais existentes a estrutura pirocloro é um exemplo de esqueleto tridimensional que oferece interessantes possibilidades de atuar como um condutor iônico rápido (*fast ion conductor*)³.

Outra interessante aplicação de materiais cerâmicos diz respeito aos nanocompósitos: cerâmica / (semicondutores⁴ ou polímeros condutores⁵), nos quais o material cerâmico é preparado na forma de um composto bidimensional (lamelar) e atua como matriz hospedeira para a intercalação de compostos, com dimensões

nanométricas, na região interlamelar. Tais compósitos apresentam a vantagem de alterar ou otimizar as propriedades dos constituintes isolados⁶.

No presente Projeto daremos enfoque a um material cerâmico de fórmula geral HTaWO₆, com as seguintes estruturas: análoga ao mineral pirocloro (tridimensional) e trirrutilo lamelar (bidimensional), como será comentado nas próximas seções.

1.2 Materiais isoestruturais ao mineral pirocloro

Os materiais com estrutura análoga ao mineral pirocloro correspondem a uma vasta área da química, com aproximadamente 450 composições sintéticas. Esta diversidade química está atrelada a uma considerável variação de propriedades que são importantes em numerosas aplicações tecnológicas⁷, tais como: catálise, piezoelectricidade, ferro e ferrimagnetismo, luminescência e super magnetorresistência.

Essa classe de compostos pode ser representada como A₂B₂X₆Y, com grupo espacial Fd3m (O_h⁷) (No. 227), apresentando um total de oito moléculas por cela unitária (Z = 8)⁸. O elemento X pode ser: O, S e F; na classe dos pirocloros óxidos A₂B₂O₆Y, o elemento B apresenta ampla possibilidade de estados de oxidação: **III** (Al e Fe), **IV** (Si, Ti, Zr, Mn, Rh, Ir, Os, Ru, Pd e Pt), **V** (Sb, V, Nb, Ta, Ir, Os e U) e **VI** (Te, Cr, Mo e W); o elemento Y pode ser: O, OH, F e H₂O; e finalmente o elemento A, que pode variar desde os elementos com estado de oxidação **I** (Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag e H), passando por **II** (Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, Cd e Hg) e **III** (In, Tl, Bi, Sc e Ln) até **IV** (Pb)⁹.

A estrutura cúbica do pirocloro é baseada em um esqueleto tridimensional de octaedros (BX₆) ligados pelos vértices (ver Figura 1), análoga a outros tipos de estruturas como ReO₃ e CaTiO₃ perovskita, no qual os átomos B e X ocupam as posições 16c e 48f do grupo espacial Fd3m. Entretanto, nos pirocloros o esqueleto de unidade (BX₃)_n é mais complexo e mais aberto que nos outros dois casos. Os octaedros estão arranjados em um ordenamento tetraédrico de acordo com uma rede tipo diamante e um sistema de canais abertos é observado paralelamente à direção [110].

Tais canais apresentam um diâmetro médio compreendido entre 3,8 e 4,6 Å⁹.

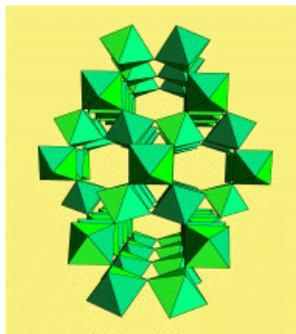


Figura 1. Estrutura rígida de octaedros BO_6 na estrutura pirocloro¹⁰.

Em pirocloros normais os canais contêm um ordenamento de unidades $(A_2Y)_n$; a ligação química entre o esqueleto rígido $(BX_3)_n$ e esse ordenamento de átomos A e Y pode ser mais ou menos fraca de acordo com a composição⁹. Deste modo, devido às interações fracas, átomos A e Y podem ser parcialmente ou totalmente subtraídos dando origem aos pirocloros com defeitos. Esses passam a ser mais interessantes, uma vez que a desordem estrutural favorece, por exemplo, a rápida condução iônica. Os pirocloros com defeitos podem ser representados por $A_{2-x}B_2O_6Y_{1-y}$ ($0 < x, y < 1$)¹¹.

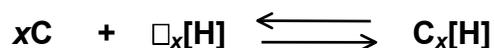
Nos pirocloros normais os átomos A e Y estão geralmente dispostos nas posições 16d e 8b, respectivamente, localizadas no interior dos canais apresentados na Figura 1. Por outro lado, nos pirocloros com defeitos uma variedade de outras distribuições torna-se possível, como cátions grandes A em 8b (pirocloro inverso), em posições 32e parcialmente ocupadas ou localizados entre 8b e 16d, de acordo com o tamanho, a valência e o número de posições para A e Y⁹.

Os pirocloros com defeitos pertencem a uma classe de condutores catiônicos que têm sido extensivamente estudados nos últimos anos, tanto na busca de bons materiais condutores para aplicações tecnológicas^{7,12}, como na forma de modelos em estudos sobre fatores estruturais e geométricos que influenciam a condução iônica¹³⁻¹⁵.

Dentro dessa classe de materiais destaca-se o composto HTaWO₆ que será sistematicamente estudado no presente Projeto.

1.3 Materiais lamelares e a química de intercalação

No presente trabalho optou-se também pela preparação do sólido HTaWO₆ na forma lamelar, como mencionado anteriormente, e sua utilização na preparação do composto de intercalação HTaWO₆@amina linear. Os materiais conhecidos como compostos de intercalação, ou intercalatos, constituem uma classe de sólidos caracterizados pelo seu processo comum de formação: as reações de intercalação. Estas, por sua vez, podem ser definidas como reações topotáticas reversíveis no estado sólido, entre um material contendo um sistema de sítios intersticiais não ocupados e acessíveis (matriz hospedeira – *host*), e substâncias móveis (convidado – *guest*), podendo estas últimas serem átomos, moléculas ou íons. Tais processos podem ser representados pela seguinte reação¹⁶:



(C = convidado, H = matriz hospedeira e \square = sítios intersticiais vazios da matriz)

A intercalação pode produzir modificações tanto estruturais quanto eletrônicas no hospedeiro e, freqüentemente, permite o controle das propriedades físicas dos compostos intercalados. Outra característica essencial do processo de intercalação refere-se às interações hospedeiro-convidado, as quais em muitos casos dão origem, em maior ou menor extensão, a algumas perturbações recíprocas nas propriedades químicas, catalíticas, eletrônicas e ópticas. No caso da intercalação de espécies doadoras ou receptoras de elétrons, observa-se uma transferência de carga entre o hospedeiro e o convidado¹⁷.

As matrizes hospedeiras podem ser orgânicas, inorgânicas ou organometálicas, e são divididas em três diferentes categorias, de acordo com suas características estruturais (Figura 2). As matrizes unidimensionais são compostas por cadeias ou filamentos que se mantêm unidos por forças de van der Waals. Tais materiais apresentam como sítios intersticiais os *gaps* de van der Waals entre seus filamentos. Alguns exemplos: tubos de grafite, peneiras moleculares, zeólita mordenita, membranas Nuclepore, etc^{16,18}.

Por sua vez, os sistemas bidimensionais são constituídos por unidades lamelares e, neste caso, os sítios intersticiais correspondem às suas regiões interlamelares. Alguns exemplos: sais ácidos de metais tetravalentes, hidróxidos duplos, filmes inorgânicos Langmuir-Blodgett, óxidos metálicos, haletos de metais de transição, calcogenetos, argilas catiônicas e aniônicas, micas, e o mais conhecido, o grafite¹⁶⁻¹⁸.

A terceira categoria reúne as matrizes tridimensionais. Estas se constituem de estruturas contendo sítios intersticiais sob as formas de canais isolados ou interconectados, ou ainda poros, presentes por toda sua extensão. Alguns exemplos são os vidros porosos, alguns tipos de zeólitas, complexos *buckyball*, micelas, galerias de argilas pilarizadas, peneiras de carbono, etc^{16,18}.

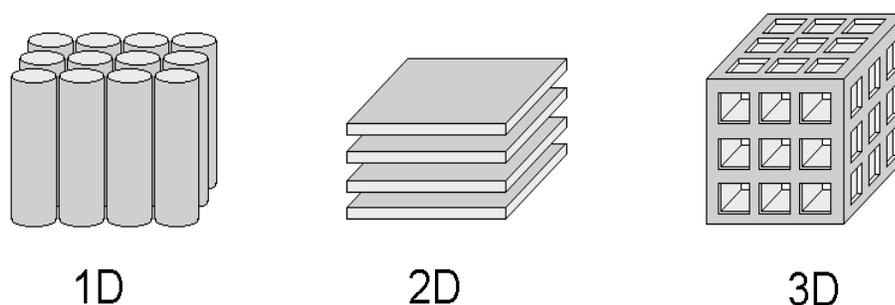


Figura 2. Tipos básicos de matrizes hospedeiras¹⁶.

Não é possível deduzir qual dentre estas três categorias de matrizes hospedeiras é a que apresenta maior utilidade, entretanto, não há dificuldades em visualizar que as matrizes tridimensionais apresentam restrições, por razões estéricas, à escolha das espécies convidadas que podem ser intercaladas. Por outro lado, as forças relativamente fracas que unem os filamentos e as lamelas nas matrizes uni- e bidimensionais, respectivamente, viabilizam a intercalação de espécies com dimensões superiores àquelas encontradas originalmente para seus sítios intersticiais, uma vez que oferecem a possibilidade do aumento das dimensões destas galerias durante o processo. Não obstante, a intercalação em matrizes unidimensionais é prejudicada pela conhecida susceptibilidade das cadeias ou filamentos aos defeitos reticulares, que reduzem a estabilidade do composto de intercalação formado. Contudo, combinando estabilidades relativamente elevadas com as moderadas restrições às dimensões da espécie convidada, os materiais lamelares receberam desde o início da química de

intercalação, um interesse preferencial e, por esta razão, apesar de aplicável às matrizes uni- e tridimensionais, o termo *intercalação* é originalmente designado às reações de inserção reversível de espécies convidadas em materiais lamelares^{17,19}.

Do ponto de vista cristalográfico, os sólidos cristalinos são constituídos de planos atômicos reticulares, o que os torna verdadeiras redes de difração tridimensionais para os raios X. No entanto, um sólido cristalino somente é considerado lamelar se as ligações entre os átomos de um mesmo plano, ou lamela, forem muito mais fortes que as existentes entre átomos de planos adjacentes. Para a maioria dos materiais lamelares, os átomos de uma mesma lamela ligam-se através de ligações covalentes ou iônicas, porém, entre planos adjacentes, as ligações se dão por forças de van der Waals. Tais materiais apresentam, portanto, forças intralamelares muito mais fortes que as interlamelares. Alguns autores consideram uma lamela como se fosse uma macromolécula planar gigante, sendo que o sólido, neste caso, seria considerado como um cristal molecular formado pelo empacotamento dessas macromoléculas planares. Como conseqüência desta estrutura, os sólidos lamelares apresentam propriedades físicas fortemente anisotrópicas. A distância entre os centros de duas lamelas adjacentes denomina-se distância interlamelar, entretanto outros termos têm sido utilizados, entre eles: espaço interlamelar, espaço-d e “gap” de van der Waals¹⁷.

O grafite é um exemplo clássico de sólido lamelar e foi justamente com este material que se deu o início da química de intercalação, quando Schaufautl, em 1841, reportou a intercalação de ácido sulfúrico nas suas regiões interlamelares. Tais regiões podem ser visualizadas na Figura 3, compreendidas entre as lamelas A e B.

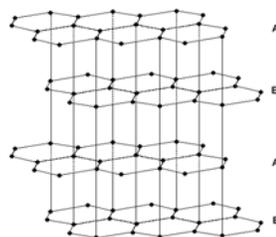


Figura 3. Estrutura lamelar do grafite.

Apesar de iniciada há mais de um século, a química de intercalação, em princípio, despertou pouca curiosidade e permaneceu praticamente inexplorada por mais de cem

anos. Entretanto, a partir de 1960 foi verificado um crescente interesse por seus processos. Desde então, a química de intercalação desenvolveu-se com uma gama enorme de matrizes lamelares com diferentes propriedades ópticas e eletrônicas, de maneira que espécies moleculares convidadas com propriedades fotoativas, eletroativas ou eletroópticas foram intercaladas em arranjos altamente organizados e regidos pela periodicidade dos sítios ativos dispostos na superfície da lamela. Tais sítios podem ser posições cristalográficas, grupos carregados positiva ou negativamente, com caráter ácido ou básico, ou mesmo polar. É a interação destes sítios ativos com a espécie convidada que origina a *driving force*, ou força dirigente, para o processo de intercalação. Adicionalmente, os materiais lamelares proporcionam superfícies com baixa concentração de defeitos, em relação às superfícies externas em geral e as restrições estéricas, impostas pelo ambiente interlamelar, podem favorecer reações moleculares de alta seletividade^{16,17}.

Neste Projeto, foi utilizado como matriz-hospedeira nos processos de intercalação o material lamelar protonado $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresentando a estrutura trirrutilo.

1.4 Propriedades do material cerâmico de interesse

O composto hidrogenado HTaWO_6 pertence a uma classe de materiais com fórmula geral $\text{HM}^{\text{V}}\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$, que têm sido sintetizados e estudados nos últimos anos na busca de condutores iônicos rápidos e nanocompósitos com atividade fotocatalítica¹². Tal composto pode ser obtido via reação de troca iônica a partir do composto alcalino correspondente: $(\text{Li ou K})\text{TaWO}_6$ ^{20,21}.

Até o momento têm sido reportadas na literatura três diferentes estruturas com as quais o composto HTaWO_6 pode ser obtido: pirocloro²², trirrutilo²³ e ReO_3 (perovskita)²⁰. Todas essas formas cristalinas podem apresentar moléculas de água em quantidades variáveis²⁴.

A primeira delas, a forma pirocloro de HTaWO_6 , pode ser obtida por troca iônica a partir do sal de mesma estrutura KTaWO_6 . Suas propriedades estruturais e condutividade protônica foram caracterizadas por difração de raios X⁹, espalhamento de neutrons²², espectroscopia Raman²⁵ e ressonância magnética nuclear²⁶. As unidades

básicas são octaedros MO_6 , onde: $M = Ta$ ou W (com distribuição ao acaso), que estão ligados por todos os vértices, de modo a formar canais ao longo da direção equivalente a $[110]$ do retículo cúbico. Os prótons ácidos, bem como uma quantidade variável de moléculas de água (dependendo da temperatura e da umidade externa), residem nestes canais (ver Figura 4). A fórmula usual para este composto é $HTaWO_6 \cdot nH_2O$, com $0 < n < 1$. As transformações sofridas pelo composto, de acordo com a literatura, se referem a reações de perda de água que são reversíveis no intervalo entre 25 e 270°C e irreversíveis entre 370 e 470°C, com perda de prótons ácidos e conseqüente formação do óxido $TaWO_{5,5}$ ²⁷. O composto anidro permanece estável até aproximadamente 370°C⁹. Relata-se também uma transição piroclore-trirrutilo que ocorre devido a dois processos distintos: i) tratamento térmico acima de 700°C por duas horas e ii) tratamento com alta potência de irradiação de luz laser com comprimento de onda na região do visível (entre o azul e o verde)²⁷.

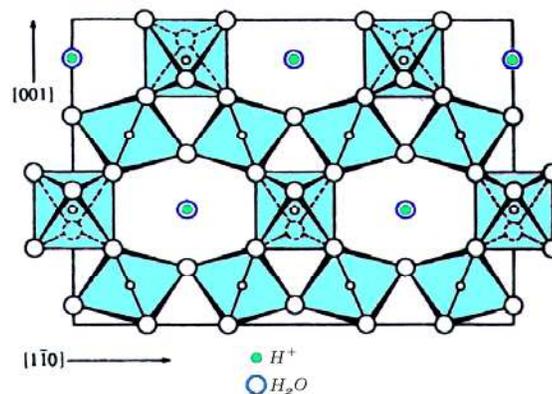


Figura 4. Unidades básicas MO_6 formando canais ao longo da direção $[110]$ do retículo cúbico²⁸.

As outras duas estruturas cristalinas do $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ também são obtidas por reações de troca iônica, porém, neste caso partindo-se de $LiTaWO_6$ com estrutura cristalina do tipo trirrutilo e realizando-se a troca de Li^+ por H^+ . Tal estrutura é caracterizada pelo empacotamento de unidades octaédricas MO_6 ligadas pelas arestas e vértices, em uma configuração lamelar perpendicular ao eixo c . A variação nos parâmetros da reação de troca iônica pode conduzir, tanto a uma forma isoestrutural do tipo trirrutilo, como a uma modificação do tipo ReO_3 (que difere da anterior devido à

disposição dos octaedros formadores MO_6), ambas contendo uma quantidade variável de água estrutural²⁰. As moléculas de água e os prótons ácidos estão localizados entre as camadas do óxido, na mesma região anteriormente ocupada pelos íons Li^+ ²⁹. A Figura 5 apresenta a transformação ocorrida no processo de troca iônica Li^+/H^+ .

A forma lamelar do $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ apresenta dois estágios de hidratação $HTaWO_6 \cdot 1,5H_2O$ e $HTaWO_6 \cdot 0,5H_2O$, que são estáveis em duas diferentes faixas de temperatura, abaixo de $80^\circ C$ e entre 80 e $120^\circ C$, respectivamente. A transformação para o estágio mais baixo de hidratação é acompanhada por uma contração da cela no sentido de c , de $26,0 \text{ \AA}$ para $21,0 \text{ \AA}$, enquanto a permanece constante em $4,70 \text{ \AA}$ ³⁰. Tal fato sugere que as moléculas de água estão arranjadas em uma mono ($HTaWO_6 \cdot 0,5H_2O$) ou dupla ($HTaWO_6 \cdot 1,5H_2O$) camada, na mesma região de intercalação ocupada pelos prótons.

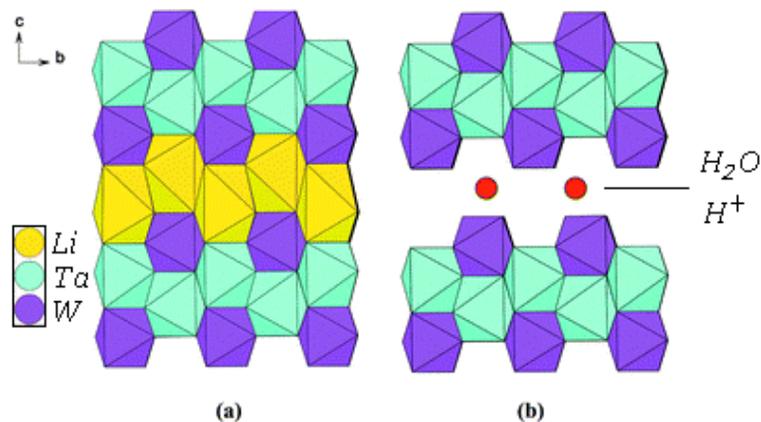


Figura 5. (a) $LiTaWO_6$ - trirrutilo e (b) $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ – lamelar³¹.

Outra reação de perda de água ocorre a altas temperaturas, aproximadamente $540^\circ C$, com a formação do óxido $TaWO_{5,5}$. Duas transições de fase deste óxido totalmente desidratado têm sido observadas: i) para a fase cúbica do tipo perovskita, a $500^\circ C$ e ii) para uma estrutura do tipo bronze de tungstênio tetragonal, a $900^\circ C$ ²³. Um estudo por espectroscopia Raman do trirrutilo polimorfo, revelou a existência de uma forma altamente desordenada e totalmente desidratada, a qual é obtida por irradiação com laser ou por recozimento térmico tanto do pirocloro como do próprio trirrutilo modificado²⁷.

A condutividade elétrica para a fase trirrutilo protonada é uma ordem de magnitude menor que a do correspondente composto pirocloro. Este fato está relacionado com os diferentes tipos de estruturas e as diferentes estabilidades dos dois polimorfos $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ao contrário do pirocloro, nenhum estudo de difração de nêutrons foi realizado para a fase trirrutilo, portanto alguns detalhes da estrutura (incluindo a posição do átomo de hidrogênio) ainda não são conhecidos. No entanto, considerando algumas características topológicas de ambas as formas, sugere-se que a configuração lamelar do trirrutilo apresenta-se menos favorável para o transporte de prótons via um mecanismo de salto-quântico (*hopping*), se comparada ao pirocloro (baseado em canais tridimensionais)²⁴. Em relação a esse último, o mecanismo de condução do H^+ ainda é motivo de discussões na literatura. O clássico salto-quântico (*hopping*) por ativação térmica, o tunelamento mecânico-quântico, a ligação de hidrogênio tipo *Grotthuss* e o mecanismo *vehicular* são os principais esquemas teóricos propostos¹³.

Uma dependência peculiar da condutividade com a temperatura tem sido observada para a progressiva desidratação do pirocloro. Um papel ativo das moléculas de água no processo de condução tem sido proposto de acordo com uma detalhada análise teórica do mecanismo de transporte do próton^{14,15}.

1.5 Principais aplicações e perspectivas do sistema HTaWO_6

Os óxidos de metais de transição têm sido considerados como materiais promissores para a aplicação na forma de catodos em baterias de lítio. Tal interesse se deve às características convenientes, dentre elas: alta voltagem de operação, alta densidade de energia e ótima reversibilidade com limitada degradação. Contudo, alguns problemas, freqüentemente, são encontrados para esses materiais, como a baixa condutividade eletrônica em algumas regiões do potencial redox e a deficiência no transporte iônico do lítio se comparado a outros materiais, por exemplo, um sulfeto isoestrutural. Uma forma de superar tais limitações seria a intercalação de um polímero condutor na região interlamelar de um óxido inorgânico, obtendo-se assim o nanocompósito polímero/óxido. O polímero poderá atuar como um carregador de

elétrons, conduzindo-os por toda a camada ou entre camadas adjacentes do material hospedeiro possibilitando, assim, uma condução eletrônica tridimensional³².

Koene, 1996, promoveu a intercalação de monômeros e subsequente polimerização da anilina na região interlamelar do HTaWO₆, com estrutura trirrutilo, obtendo o nanocompósito PANI_{0,34}/HTaWO₆. A seguir, foi feita a inserção eletroquímica de lítio neste material e no óxido na ausência do polímero. O coeficiente de difusão foi então determinado para várias porcentagens de lítio. No intervalo entre 0 e 0,4% em mol de lítio o coeficiente de difusão no material compósito é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que no óxido isolado. Este aumento na difusão do Li⁺, com a intercalação do polímero, é atribuído à expansão da região interlamelar e à blindagem do Li⁺, em relação ao efeito polarizante do óxido, formando um caminho de baixa energia para a movimentação dos íons⁵.

Outra temática que tem despertado atenção especial devido às suas possíveis aplicações na conversão de energia solar em energia química, envolve os processos fotoeletroquímicos em interfaces semicondutoras. É bem conhecido que semicondutores nanocristalinos possuem propriedades óticas, elétricas e químicas completamente distintas, em relação ao “sólido estendido”. Tal fato se deve à diminuição do tamanho das partículas, diminuindo assim a distância a ser percorrida na difusão dos “buracos” e dos elétrons fotoinduzidos. Espera-se, assim, que a atividade fotocatalítica do semicondutor possa ser melhorada pela sua incorporação entre as lamelas de um composto bidimensional⁶.

Alguns pesquisadores têm descrito a incorporação de partículas extremamente pequenas (menores que 1 nm) de TiO₂, Fe₂O₃, CdS e misturas de ZnS-CdS entre as camadas de compostos lamelares tais como montmorilonita, hidróxidos duplos lamelares, niobato lamelar e titanato lamelar. Como esperado, a atividade fotocatalítica dos semicondutores incorporados foi muito maior em relação aos mesmos compostos livres. Em três trabalhos publicados, entre 1999 e 2004, Sato e col. descrevem a síntese e a avaliação da atividade fotocatalítica (incluindo geração de hidrogênio e oxidação do monóxido de nitrogênio) dos nanocompósitos HTaWO₆/(Pt, TiO₂) e HTaWO₆/(Pt, Fe₂O₃). Tais compostos apresentaram atividade fotocatalítica superior ao

HTaWO₆ não dopado, TiO₂ P-25 comercial, titânio fibroso puro e dopado com Pt, sob irradiação de luz visível ($\lambda > 400$ nm)^{4,6,33}.

Seguindo a mesma linha de pesquisa, entre 2004 e 2005, Wu e col. sintetizaram e avaliaram a atividade fotocatalítica, na reação de decomposição do alaranjado de metila, dos nanocompósitos formados pelo composto lamelar HTaWO₆ e uma série de óxidos de metais de transição. Os resultados indicaram que a atividade fotocatalítica dos óxidos semicondutores é maior quando estes estão incorporados ao HTaWO₆³⁴.

Com base nos trabalhos envolvendo a formação de “nanolâminas” coloidais, via processo de esfoliação de ácidos sólidos lamelares em presença de bases orgânicas, Schaak, 2002, promoveu a reação de esfoliação do composto lamelar HTaWO₆ utilizando hidróxido de tetrabutilamônio. Análises de TEM e AFM revelaram a formação de uma monocamada de lâminas coloidais, que quando adsorvidas a uma superfície catiônica sofrem ligeira ondulação. Ainda não é observada a formação de rolos fechados, porém, tal curvatura sugere ser possível o maior controle da morfologia dos compostos pela otimização das condições de esfoliação².

Até o momento existem escassas informações sobre aplicações do composto HTaWO₆ apresentando estrutura pirocloro. Em 1996, Zhuiykov desenvolveu e avaliou o uso do eletrólito sólido H_xRb_{4-x}Ta_{11-y}W_yO_{29+y}.nA (A = H₂O ou NH₃) como sensor de H₂ para aplicação no controle da exaustão industrial. O composto estudado exibiu elevada sensibilidade ao H₂, podendo quantificá-lo no intervalo de concentração de 8 a 9.10⁵ mg L⁻¹, operando no intervalo de temperatura de 130 a 450°C¹².

Os métodos descritos para a preparação do composto HTaWO₆, com estrutura pirocloro (tridimensional) e trirrutilo lamelar (bidimensional), envolvem a reação de troca iônica a partir do composto alcalino correspondente: (K ou Li)TaWO₆. Os compostos alcalinos precursores, por sua vez, podem ser sintetizados via reações de estado sólido.

1.6 Métodos de preparação de sólidos

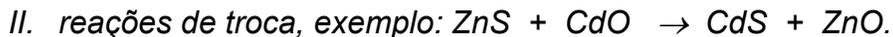
Muitos métodos podem ser usados na síntese de sólidos. Alguns sólidos podem ser preparados por uma variedade de rotas, mas outros, especialmente aqueles que

não são termodinamicamente estáveis, podem ser mais difíceis de serem preparados, requerendo métodos especiais. Os sólidos podem ser preparados em diferentes morfologias: fibras, filmes, espumas, cerâmicas, pós, nanopartículas e monocristais. Deste modo, a otimização do procedimento de síntese torna-se crucial³⁵. A seguir, serão apresentados dois métodos utilizados na síntese de sólidos: reação sólido-sólido e troca iônica.

1.6.1 Reação sólido-sólido

Este tipo de reação é largamente empregado como método de síntese no estado sólido, consistindo na preparação de uma mistura fisicamente íntima de sólidos apropriados e aquecimento a uma temperatura suficientemente alta para causar reação e, conseqüentemente, formação de uma nova fase³⁶.

Podemos dividir as reações sólido – sólido em duas categorias.



Estas reações diferem daquelas onde o meio reacional é um fluido homogêneo, em um aspecto fundamental: dependem do arranjo dos constituintes químicos do cristal. O fato dos constituintes estarem fixados em posições específicas no cristal introduz, uma nova dimensão na reatividade dos sólidos, não presente em outros estados da matéria. Em outras palavras, a reatividade química é determinada pela estrutura do cristal e pela estrutura de defeitos do sólido³⁷.

Reações no estado sólido são complexas, sendo que diferentes caminhos de reação podem ter lugar, dentre eles: i) nucleação de uma nova fase; ii) reação química em escala atômica; iii) adsorção de espécies gasosas na superfície do sólido e, o mais importante, iv) difusão através do sólido^{37,38}. Entende-se por mecanismo de difusão o transporte local da massa pela ação de um gradiente de potencial químico, como no caso de difusão de íons³⁹.

A difusão dos reagentes, através das camadas do produto, depende da temperatura, da atmosfera ambiente, da estrutura de defeitos dos mesmos, do contato dos grãos, da presença de impurezas, e da eficiência do contato entre as fases

(morfologia). Não é, portanto, difícil depreender-se que este tipo de reação sofre forte influência da área superficial requerendo, assim, grandes distâncias difusionais (cerca de 10^5 Å) para que as espécies reajam. Considera-se, no entanto, que estas distâncias podem ser minimizadas através da redução do tamanho das partículas dos reagentes³⁶⁻³⁹.

A formação do produto tende a reduzir a área de contato entre os reagentes e a taxa de reação, de modo que sua extensão é influenciada pela área de contato interfacial e a facilidade da difusão através das camadas do produto. Usualmente, a moagem contínua entre os ciclos de aquecimento facilita a reatividade entre as fases sólidas. Não apenas a área superficial da mistura reacional é mantida, mas também superfícies novas dos reagentes são formadas³⁷⁻³⁹.

No processo de reação no estado sólido para que a cristalização proceda, o cristal final deve possuir energia livre de formação do produto mais baixa que os reagentes, portanto, em geral, estas reações são exotérmicas. O processo de formação de um cristal envolve dois caminhos: i) formação de novos núcleos e ii) crescimento destes para obtenção de partículas de tamanho apreciável³⁷⁻³⁹.

1.6.2 Troca iônica

As reações de troca iônica proporcionam uma rota à baixa temperatura (*chimie-douce*) para a síntese de novos compostos que não poderiam ser sintetizados por métodos usuais envolvendo tratamentos térmicos a elevadas temperaturas.

Em geral, a troca iônica pode ser esquematizada de forma simplificada, como apresentado na Figura 6. Um trocador iônico contendo contra íons móveis do tipo (A) é posto em contato com uma solução contendo contra íons (B). Alguns contra íons da solução irão migrar para dentro do trocador promovendo a substituição. No equilíbrio, ambas as fases irão conter os dois contra íons, porém em razões diferentes⁴⁰. Vale destacar que as considerações apresentadas ilustram a reação de troca iônica em

estruturas negativamente carregadas contendo cátions monovalentes como contra íons, sendo análogas para a situação inversa.

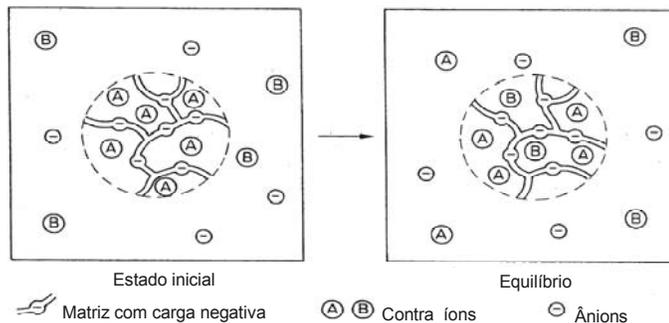


Figura 6. Representação esquemática de uma troca iônica binária⁴⁰.

Uma maior razão de troca pode ser obtida pelo deslocamento deste equilíbrio na direção dos produtos através, por exemplo, de renovações sucessivas do meio reacional com soluções contendo apenas o íon B.

Nesta visão simplificada, a troca iônica é apresentada como uma redistribuição de contra íons móveis, sendo associada mais a um fenômeno de transferência de massa do que a uma reação química. Ao todo quatro diferentes etapas de transferência de massa estão envolvidas:

- I. a do íon A no interior do trocador até a superfície;
- II. do íon da superfície para o meio da solução;
- III. a do íon B do meio da solução para a superfície do trocador;
- IV. do íon da superfície para o interior do trocador⁴⁰.

No entanto, o fluxo dos dois íons está acoplado, pois a eletroneutralidade deve ser conservada. Com base nesta exigência intrínseca, a transferência de carga realizada por um íon é compensada por uma transferência, equivalente, na direção oposta. Deste modo, passam a ser consideradas apenas duas etapas de transferência de massa do íon: i) no interior do sólido e ii) no líquido⁴⁰.

Quando a região, do sólido, na qual ocorre a troca é microscópica, o fenômeno de convecção é suprimido e a ocorrência da troca é atribuída basicamente à difusão. Por outro lado, ambos os fenômenos influenciam a transferência de massa no líquido, que pode ser modelada como uma difusão através de um “filme líquido aderente”⁴⁰.

Quando o composto trocador iônico é um sólido lamelar, uma série de considerações devem ser feitas, principalmente em relação às características das lamelas. O processo de troca iônica em sólidos lamelares, apesar de ser altamente influenciado pela interação hospedeiro-convidado da qual provém parte da energia necessária ao processo, também é, em alguns casos, fortemente influenciado pela rigidez das lamelas^{17,19}.

Tais processos envolvem a separação das lamelas, através do fornecimento da energia necessária para suplantar as forças de coesão interlamelares e eventuais deformações intralamelares, resultando em uma considerável energia de ativação envolvida em todos estes passos. A energia de ativação deve ser tanto maior quanto maior for o caráter rígido do sistema. Por outro lado, esta tende a ser menor quanto mais flexíveis as lamelas, pelo fato da extensão a ser aberta ou deformada, para que o processo ocorra, possa ser minimizada por esta característica. Contudo, tal flexibilidade confere ao processo uma dependência energética maior por todo o percurso da reação^{17,19}.

Com relação aos compostos trocadores iônicos, vale destacar, que o primeiro trocador iônico disponível comercialmente foi um gel de alumino-silicato não cristalino. A estabilidade deste gel frente às soluções ácidas e seu comportamento variável levou os químicos a buscarem novas alternativas. Esta busca acabou resultando na síntese de resinas de troca iônica orgânicas, que rapidamente dominaram este campo devido a sua uniformidade, estabilidade química e controle das propriedades de troca iônica por métodos sintéticos⁴¹.

Com o advento da tecnologia nuclear na era pós Segunda Guerra Mundial iniciou-se a busca por materiais trocadores iônicos que pudessem ser mais estáveis que as resinas orgânicas. Neste contexto, o interesse por trocadores iônicos inorgânicos teve seu auge quando da descoberta da alta estabilidade à radiação e à temperatura apresentada por estes compostos. Além do mais, a maioria destes trocadores pode ser preparada mais facilmente que as resinas de troca iônica orgânicas, e podem exibir excelente seletividade a certos íons ou grupo de íons. Inicialmente a atenção esteve concentrada nos oxi-hidróxidos que conduziram à descoberta dos géis do tipo fosfato, molibdato, tungstato e antimoniato. Este campo foi ampliado por Clearfield e Stynes que

demonstraram que o fosfato de zircônio poderia ser cristalizado. Subseqüentemente, um mono cristal foi obtido e a estrutura do polimorfo α -fosfato de zircônio foi determinada. Isto permitiu que o comportamento de troca iônica observado fosse explicado com base em conceitos estruturais^{40,41}.

Embora a intenção original do estudo dos oxi-hidróxidos e dos sais de ácidos polivalentes tenha sido a exploração de suas propriedade de troca iônica para o uso em tecnologia nuclear, hoje fica claro o reconhecimento de que o comportamento de troca iônica está difundido numa extensa gama de compostos inorgânicos⁴¹.

No presente trabalho foram avaliadas as propriedades de troca iônica do composto HTaWO₆ apresentando as estruturas trirrutilo (lamelar) e pirocloro (com canais). Para o último, os resultados indicam que o composto estudado apresenta-se como um promissor trocador iônico inorgânico.

2 Objetivos

Os objetivos desta Dissertação de Mestrado inserem-se num Projeto de maior abrangência do Laboratório de Química do Estado Sólidos (LQES) voltado ao estudo de materiais sólidos cristalinos em seu espectro mais amplo. Quanto ao histórico de pesquisa do laboratório, ressaltando os trabalhos que estabelecem uma estrita relação com os objetivos desta Dissertação, podemos citar os estudos envolvendo a preparação de compostos isoestruturais ao mineral pirocloro, a obtenção de óxidos mistos bi- e tridimensionais, como também trabalhos envolvendo processos de troca iônica e intercalação em matrizes diversas. Mais recentemente, foram desenvolvidos no laboratório estudos relacionados os conceitos de engenharia de cristais e processos de auto-organização, como também trabalhos que tratam das transformações entre estruturas bi→tridimensionais.

Inicialmente, os objetivos gerais deste trabalho estiveram voltados à obtenção de estruturas do tipo pirocloro e trirrutilo, avaliando possíveis reduções de tempo e temperatura das reações no estado sólido, e a avaliação do comportamento destas estruturas frente às reações de intercalação/inserção e troca iônica.

Com relação aos objetivos específicos deste trabalho, podemos destacar:

- *Síntese e caracterização, acompanhada do estudo da evolução das estruturas cristalinas, dos compostos precursores $KTaWO_6$ (pirocloro - tridimensional) e $LiTaWO_6$ (trirrutilo - bidimensional);*
- *Obtenção dos compostos ácidos sólidos $HTaWO_6$ (pirocloro e trirrutilo) via reações de troca iônica nos compostos precursores;*
- *Obtenção dos nanocompósitos n -butilamina/ $HTaWO_6$, a partir de reações de intercalação da amina nos compostos hospedeiros protonados;*
- *Obtenção de fases do tipo $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ nas estruturas bi- e tridimensional.*

3 Materiais e métodos

3.1 Reagentes utilizados

Na Tabela 1 são apresentados os reagentes utilizados na preparação das fases precursoras, nas reações de troca iônica e nas reações de intercalação.

Tabela 1. Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Óxido de tântalo (V)	Ta ₂ O ₅	Alfa	99
Óxido de tungstênio (VI)	WO ₃	Aldrich	99
Carbonato de Lítio	Li ₂ CO ₃	Synth	99
Carbonato de Lítio	Li ₂ CO ₃	Vetec	99
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	Cinética	99
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	Riedel	99
Nitrato de prata	AgNO ₃	Merck	99,8
n-Butilamina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	Riedel	98
n-Dodecilamina	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	Aldrich	98
Ácido nítrico	HNO ₃	Merck	65*
Ácido clorídrico	HCl	Synth	36,5-38*

* Concentração em solução aquosa.

3.2 Metodologia

3.2.1 Síntese do precursor com estrutura pirocloro (KTaWO₆)

O precursor apresentando estrutura pirocloro foi sintetizado via reação de estado sólido a partir de quantidades estequiométricas dos reagentes, como pode ser visualizado na reação esquematizada a seguir:

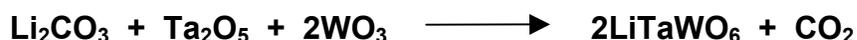


O procedimento utilizado é uma adaptação do procedimento descrito por Mari⁴². Os reagentes foram triturados e homogeneizados em almofariz de ágata durante dez minutos, a seguir, a mistura foi transferida para um cadinho de platina e introduzida no

forno já aquecido a 850°C. O controle da temperatura foi feito com um termopar colocado no centro do forno. O sistema permaneceu sob aquecimento durante 45 h, sendo que a cada 15 h a reação foi interrompida para trituração e homogeneização da mistura.

3.2.2 *Síntese do precursor com estrutura trirrutilo (LiTaWO₆)*

A síntese do precursor apresentando estrutura trirrutilo foi baseada no procedimento descrito por Catti²⁴, utilizando quantidades estequiométricas dos reagentes:



Os reagentes foram triturados e homogeneizados em almofariz de ágata durante dez minutos, a seguir, a mistura foi transferida para um cadinho de platina e introduzida no forno já aquecido a 850°C. O sistema permaneceu sob tratamento térmico durante 24 h, sofrendo uma interrupção, após 12 h, para trituração e homogeneização da mistura.

3.2.3 *Estudo da evolução das estruturas dos precursores*

O estudo da evolução das estruturas dos compostos precursores (pirocloro e trirrutilo) foi conduzido pela análise da ordem à curta e longa distância dos produtos sintetizados, de acordo com os métodos descritos acima, a diferentes temperaturas no intervalo entre 350 e 1000°C.

3.2.4 *Estudo in situ da evolução das estruturas dos precursores*

Para o estudo *in situ* da evolução das estruturas precursoras foram preparadas misturas reacionais seguindo o mesmo procedimento utilizado no estudo *ex situ*, descrito acima. Os reagentes foram triturados e homogeneizados em almofariz de ágata durante dez minutos, a seguir, a mistura foi transferida para um cadinho de alumina e introduzida no forno acoplado ao difratômetro de raios X. A mistura foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C, para o estudo da formação da estrutura pirocloro e

até 850°C para a estrutura trirrutilo. Sendo realizadas pausas de 30 minutos em patamares de temperatura pré-estabelecidos para cada um dos compostos.

Paralelamente às análises por DRX *in situ* foi realizada a análise térmica (DTA-TG) das misturas reacionais, com o intuito de identificar os pontos de ocorrência de eventos térmicos relacionadas às mudanças de fase. Ou seja, avaliar o comportamento térmico da mistura reacional durante a reação de estado sólido.

3.2.5 Síntese do $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ com estruturas pirocloro e trirrutilo

O composto $HTaWO_6 \cdot nH_2O$, apresentando a estrutura pirocloro, foi obtido a partir da reação de troca iônica entre o $KTaWO_6$ e uma solução de HCl 12 mol.L⁻¹. O sistema permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 48 h, sendo realizadas duas trocas da solução sobrenadante após o recolhimento do sólido por centrifugação.

O precursor $LiTaWO_6$ apresentando a estrutura trirrutilo foi submetido à reação de troca iônica em solução de HNO₃ 4 mol.L⁻¹ por 48 h, a 80°C. A solução sobrenadante foi trocada de maneira análoga ao procedimento descrito para o pirocloro.

Os ácidos utilizados e os parâmetros experimentais são baseados em procedimentos descritos na literatura^{9,24}.

3.2.6 Síntese do $AgTaWO_6 \cdot nH_2O$ com estruturas pirocloro e trirrutilo

Os compostos protonados, apresentando as duas estruturas distintas, foram submetidos a novas reações de troca iônica, desta vez o próton foi trocado por íons Ag⁺. As reações foram conduzidas com base nos procedimentos utilizados no LQES para compostos análogos^{43,44}. Nesta etapa do trabalho as reações foram otimizadas para a obtenção da troca máxima do próton pela prata.

Os compostos foram imersos em solução de AgNO₃ com concentração de 10⁻³ e 10⁻² mol L⁻¹ e agitados magneticamente a temperatura ambiente durante 48 h.

Foram realizados ensaios paralelos com o objetivo de promover a troca dos metais alcalinos pela prata diretamente nos precursores $KTaWO_6$ e $LiTaWO_6$. Utilizando as mesmas condições aplicadas aos compostos protonados.

3.2.7 Síntese do $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$

Os compostos protonados, apresentando as duas estruturas distintas, foram novamente submetidos a reações de troca iônica, desta vez o próton foi trocado por íons Ag^+ . As reações foram conduzidas com base nos procedimentos utilizados no LQES para compostos análogos^{43,44}. Nesta etapa do trabalho as reações foram realizadas com variação da razão molar H:Ag de: 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 e 1:8.

Os compostos foram imersos em soluções aquosas de $AgNO_3$ e agitados magneticamente à temperatura ambiente durante 48 h. A seguir, os sólidos foram separados por centrifugação e lavados com água deionizada. O processo de lavagem e centrifugação foi repetido por três vezes.

3.2.8 Síntese dos nanocompósitos organo-inorgânicos

Ambos os sólidos protonados, obtidos na forma de pó, foram submetidos a reações de intercalação/inserção de aminas lineares. As reações foram conduzidas com base em procedimentos análogos utilizados no LQES⁴⁵.

Os compostos $HTaWO_6 \cdot H_2O$, apresentando as estruturas pirocloro e trirrutilo, foram imersos em soluções aquosas 5 mol L^{-1} das aminas lineares (*n*-butilamina e *n*-dodecilamina). As misturas permaneceram sob agitação à temperatura ambiente durante 48 horas. Em seguida, os sólidos foram isolados por centrifugação, lavados com água deionizada para remoção da amina não intercalada, e secos em linha de vácuo por 6 horas.

3.3 Métodos de caracterização

3.3.1 Difratometria de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando em modo varredura com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de $2^\circ/\text{min}$ em 2θ , com acumulações para leitura a cada 0,6 s. Foram utilizadas as fendas: divergente de 1,0mm e de coleta de 0,3 mm. A calibração do ângulo de varredura foi feita com silício policristalino e as amostras foram analisadas na forma de pó.

3.3.2 *Difratometria de raios X in situ*

Os difratogramas de raios X *in situ* foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 1° min^{-1} em 2θ , com acumulações para leitura a cada 0,6 s. As medidas *in situ* foram conduzidas no intervalo de temperatura entre 25 e 1000°C , com a utilização de um forno de alta temperatura HA 1001 – Shimadzu. A razão de aquecimento foi de $5,0^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.3.3 *Fluorescência de raios X (XRF)*

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos no espectrômetro Shimadzu EDX-700, equipado com tubo de raios X de Rh, trabalhando com voltagem de 5 até 50 kV e corrente de 1 até 1000 mA. O detector é do tipo de Si(Li), resfriado com nitrogênio líquido, e a faixa de elementos analisados vai de Na até U.

3.3.4 *Espectroscopia infravermelho (FTIR)*

Os espectros infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em espectrofotômetro Bomem ABB-FTLA2000, no intervalo de 4000 a 250 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações. As amostras foram estudadas na forma de pastilhas de KBr e a partir da dispersão em Fluorolube, para os espectros na região de 4000 a 1300 cm^{-1} , e em Nujol, para a região de 1300 a 250 cm^{-1} , utilizando janelas de iodeto de césio.

3.3.5 *Espectroscopia Raman com resolução espacial*

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de $1,5 \mu\text{m}$, tendo como fonte de excitação um laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Foram utilizadas acumulações espectrais de 5 a 10 e diferentes potências: 8, 4, 1,8, 0,7 e $0,07 \text{ mW}$, de acordo com a estabilidade da amostra frente à fonte de excitação. Todas as amostras foram analisadas na forma de pó.

3.3.6 Análise térmica (TG e DTA)

As medidas foram realizadas em um equipamento Thermal TA Instruments SDT-Q600, utilizando ~5 mg de amostra, sob atmosferas de gás inerte (Ar) e ar sintético com vazão de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.3.7 Análise Elementar

As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400.

3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-6360LV. As amostras foram dispostas em fita de carbono (Ted Pella, Inc.) sobre porta-amostras de latão e recobertas com uma camada de ouro depositada por um equipamento Bal-Tec MED 020.

3.3.9 Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

A composição de alguns sólidos foi estimada por espectroscopia de dispersão de raios X em uma microsonda Noran System SIX modelo 6714A-1SUS-SN (Thermo Electron Corporation) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6360LV. As amostras foram preparadas por compactação do sólido e acondicionamento em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de latão.

4 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados na seqüência em que os experimentos foram realizados. Inicialmente serão apresentados os resultados das análises envolvendo os reagentes utilizados nas reações de estado sólido e a caracterização das estruturas precursoras. A seguir serão apresentados os resultados obtidos no estudo da evolução das estruturas precursoras. E, finalmente, serão apresentados os resultados dos experimentos relacionados às reações de troca iônica e intercalação.

4.1 Análise por XRD das fases precursoras

Nas reações no estado sólido, diferentemente das reações onde o meio reacional é um fluido homogêneo, além da composição química dos reagentes a estrutura cristalina, ou seja, o arranjo dos constituintes químicos no cristal introduz uma nova dimensão na reatividade. Em outras palavras, a reatividade química dos sólidos é fortemente influenciada pela estrutura do cristal. Deste modo, todos os reagentes utilizados no trabalho foram analisados em relação à ordem a longa distância por difratometria de raios X. A Figura 7 apresenta os difratogramas dos óxidos de tungstênio (WO_3) e tântalo (Ta_2O_5) utilizados nas reações de estado sólidos.

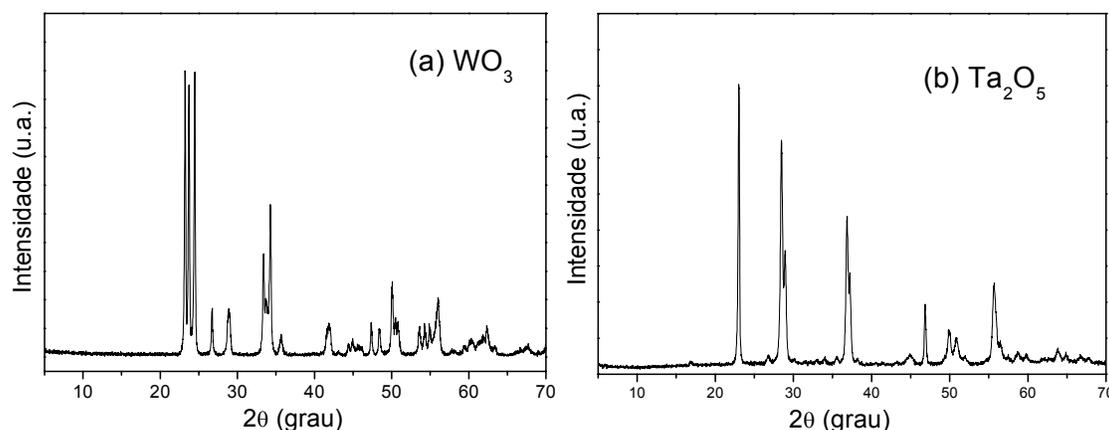


Figura 7. Difratograma de raios X do (a) WO_3 e do (b) Ta_2O_5 .

Para o primeiro, a análise por XRD permitiu a indexação dos picos de difração a um sistema cristalino monoclinico. Enquanto, para o óxido de tântalo, a análise

comparativa com os dados disponível na base de dados que acompanha o difratômetro conduziu à indexação de um sistema cristalino ortorrômbico.

Do mesmo modo, foram analisados os diferentes carbonatos utilizados nas reações de estado sólido. Para o carbonato de lítio (Li_2CO_3) foram analisados dois reagentes de origens distintas. A Figura 8 apresenta os difratogramas dos carbonatos de lítio das marcas Synth e Vetec.

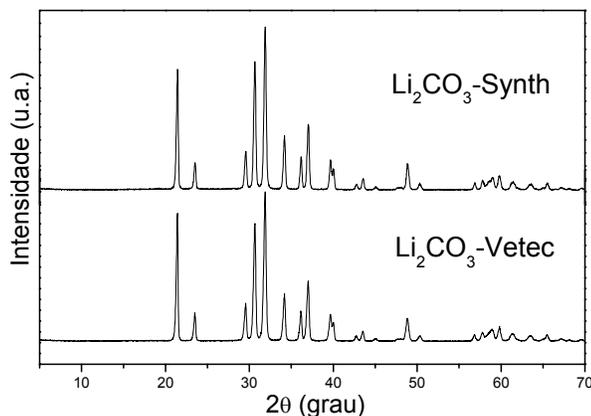


Figura 8. Difratograma de raios X do Li_2CO_3 (a) Vetec e (b) Synth.

Os dois carbonatos analisados apresentam a mesma estrutura cristalina e pertencem ao sistema cristalino monoclinico. As reações no estado sólido, utilizando ambos os carbonatos, conduziram à formação da fase de interesse do LiTaWO_6 . No entanto, a análise por XRD de dois carbonatos de potássio (K_2CO_3), de origens distintas, revelou a existência de diferenças estruturais entre os reagentes (Figura 9).

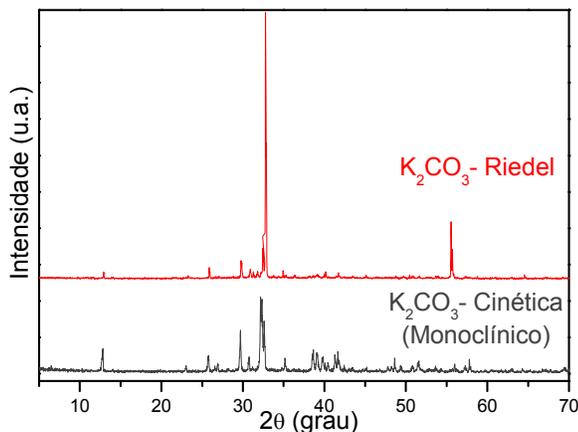


Figura 9. Difratograma de raios X do K_2CO_3 (a) Cinética e (b) Riedel.

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas dos carbonatos de potássio das marcas Cinética e Riedel. Através da análise por XRD verificamos que o carbonato de potássio Riedel, ao contrário do carbonato Cinética, apresenta determinados picos de difração que não são indexados ao sistema cristalino monoclinico. As reações no estado sólido, utilizando ambos os carbonatos, conduziram à formação de compostos apresentando diferenças estruturais. Mais especificamente, o carbonato de potássio da marca Riedel não conduziu à formação do KTaWO_6 com pureza de fase, como pode ser verificado nos difratogramas abaixo (Figura 10).

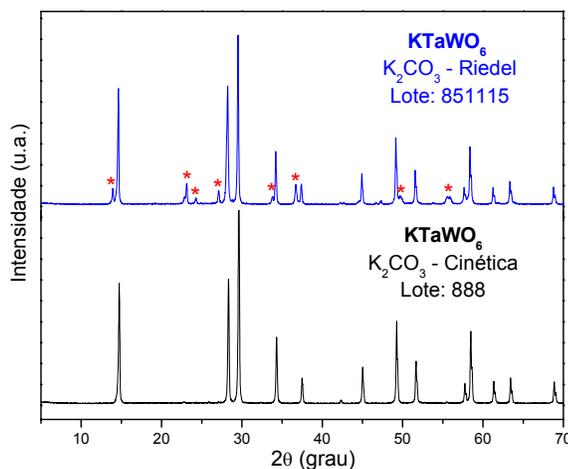


Figura 10. Difratogramas do KTaWO_6 utilizando carbonatos de potássio distintos.

A presença de picos de difração adicionais (indicados com asterisco) no difratograma do composto KTaWO_6 indica o desvio da condição de pureza de fase quando utilizamos, na reação de estado sólido, reagentes com estruturas cristalinas distintas. Com tais evidências experimentais é possível comprovar que a reatividade química nas reações no estado sólido é fortemente influenciada pela estrutura cristalina do cristal.

Após a análise dos reagentes e a avaliação da reprodutibilidade das sínteses, os compostos precursores KTaWO_6 e LiTaWO_6 foram obtidos na forma de um pó branco finamente dividido, sendo submetidos aos métodos de caracterização apresentados a seguir.

4.2 Síntese e caracterização do KTaWO_6 (pirocloro)

4.2.1 Difratometria de raios X

A Figura 11 apresenta o difratograma do KTaWO_6 , o composto pertence ao sistema cristalino cúbico, grupo espacial $Fd3m$, contendo oito moléculas por cela unitária. A constante de cela calculada é $a = 10,48 \text{ \AA}$. O difratograma obtido é característico da estrutura pirocloro, com seus picos podendo ser indexados às reflexões de planos típicos desta estrutura⁴².

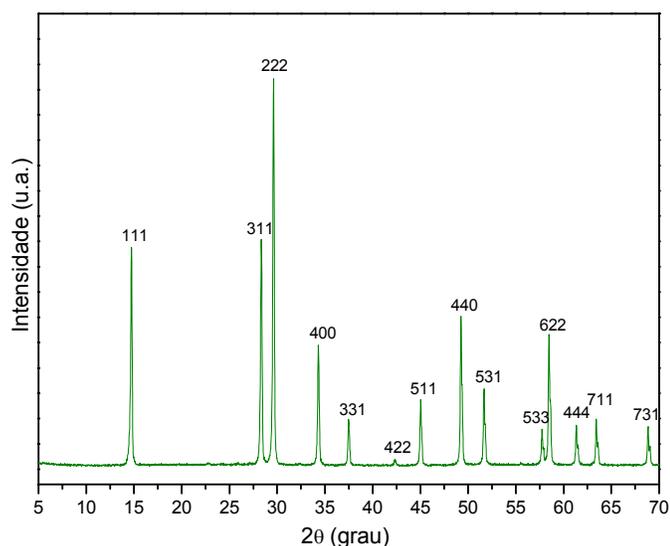


Figura 11. Difratograma de raios X do KTaWO_6 com estrutura pirocloro.

A forma dos picos (estreitos) e as características da linha de base do difratograma do KTaWO_6 são bons indicadores de que o composto formado é altamente cristalino.

4.2.2 Espectroscopia infravermelho

Existem escassas informações na literatura a respeito das atribuições dos modos vibracionais do composto pirocloro com composição KTaWO_6 . Deste modo, foi feito o estudo de compostos análogos com o objetivo de apresentar uma atribuição tentativa dos modos ativos no infravermelho^{46,47}.

A Figura 12 apresenta o espectro obtido no intervalo de 1330 a 500 cm^{-1} . Devido à presença, no Nujol[®], de uma banda em 720 cm^{-1} correspondente à deformação angular H-C-H, foi utilizada, para este intervalo, a técnica de pastilha de KBr.

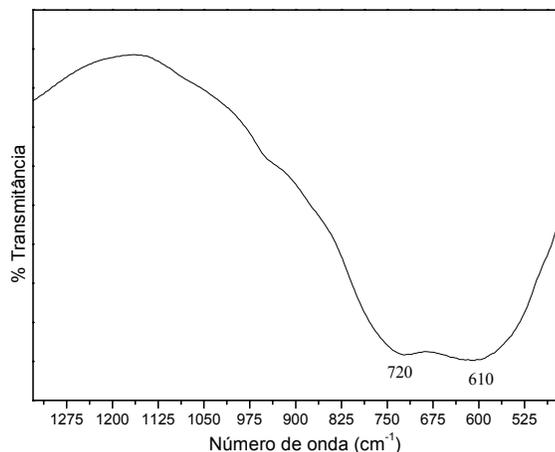


Figura 12. Espectro FTIR do KTaWO_6 , na região de 1330 a 500 cm^{-1} .

Apenas os modos de alto número de onda, relativos ao estiramento B-O (B = Ta e W) são observados nesse intervalo. A banda de número de onda mais alto exibe um ombro que pode ser o resultado de distorções nos octaedros BO_6 , uma vez que as ligações B-O, que em princípio apresentariam comprimentos de ligação próximos, podem sofrer efeitos de simetria diferentes⁴⁶. Os acoplamentos entre os modos de estiramento B-O e deformação angular O-B-O, são esperados entre 500 e 250 cm^{-1} (Figura 13).

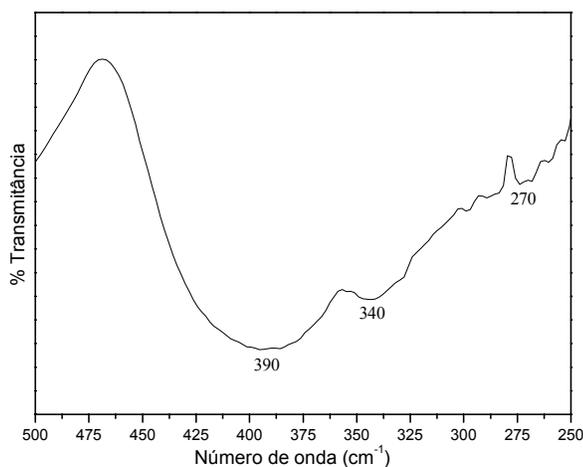


Figura 13. Espectro FTIR do KTaWO_6 , na região de 500 a 250 cm^{-1} .

Para a análise deste intervalo foi utilizada a técnica de dispersão do sólido em Nujol[®], utilizando janelas de Csl. Devido às interações intermoleculares, a simetria de uma molécula é geralmente mais baixa no estado cristalino. Esta alteração na simetria pode separar as vibrações degeneradas e ativar as vibrações inativas no infravermelho. Adicionalmente, o espectro obtido no estado cristalino exibe modos do retículo, que são vibrações devidas aos movimentos translacionais e rotacionais de uma molécula no retículo cristalino⁴⁸. Geralmente, esses modos são observados na região abaixo de 300 cm^{-1} . O espectro IR do KTaWO_6 disperso em Fluorolube (4000 a 1330 cm^{-1}) é apresentado na Figura 14.

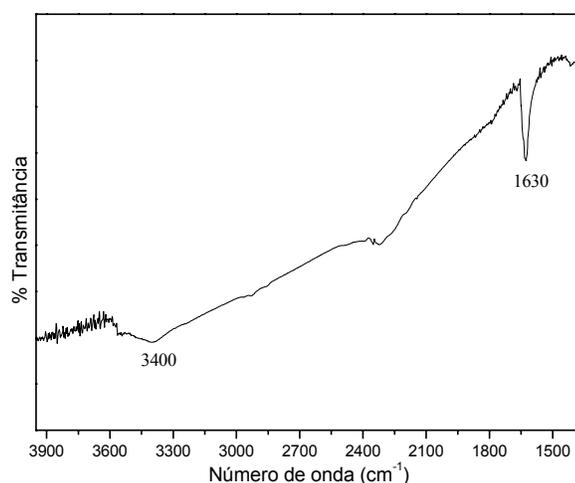


Figura 14. Espectro FTIR do KTaWO_6 , na região de 4000 a 1330 cm^{-1} .

A banda larga, compreendida entre 3300 e 3500 cm^{-1} , pode ser atribuída aos modos de estiramento simétrico e assimétrico O-H de moléculas de água de hidratação. A forma alargada e assimétrica da banda pode estar associada à interação das moléculas de água com o metal alcalino localizado no sítio 16d da estrutura pirocloro (ver Figura 4).

A interação K- H_2O tem sido apontada como a interação que determina a energia envolvida no processo de desidratação do $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴². A banda em 1620 cm^{-1} , encontrada em vários sistemas inorgânico, entre 1600 e 1630 cm^{-1} , é atribuída à deformação angular H-O-H⁴⁸.

4.2.3 Análise termogravimétrica

O sólido apresentando estrutura pirocloro se hidrata ao ar, à temperatura ambiente, levando ao composto formulado como $\text{KTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. De acordo com a curva TG obtida para o composto, a variação de massa de 3,5 % corresponde à perda de um mol de água (Figura 15). Após a perda de água, a aproximadamente 100°C, nenhuma outra mudança é observada na curva termogravimétrica do composto.

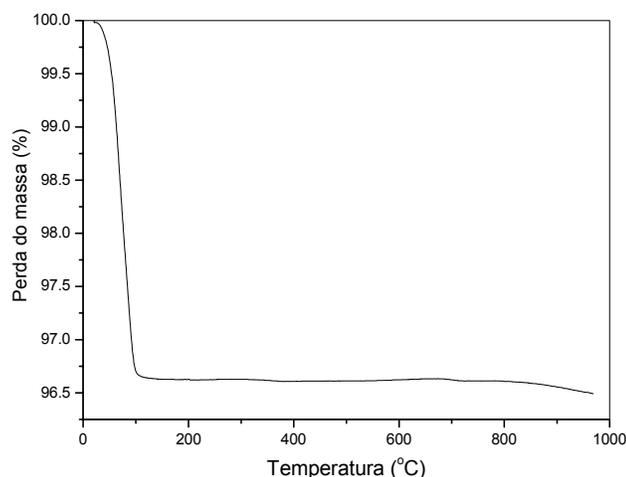


Figura 15. Curva termogravimétrica do $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

De acordo com a literatura, a desidratação pode ocorrer a 80°C no processo isotérmico e a 125°C no tratamento dinâmico, mostrando que as moléculas de água estão fracamente ligadas. O modelo cinético de difusão, que tem sido apresentado, é consistente com o modelo estrutural, no qual as moléculas de H_2O ocupam posições definidas das quais elas podem ser liberadas sem provocar mudanças substanciais na estrutura⁴⁹.

O processo de hidratação ao ar é reversível, impossibilitando a obtenção do KTaWO_6 na forma de peça rígida. Quando o composto sinterizado esfria, ele volta a ser hidratado, sofrendo uma expansão de 4% do volume, que é suficiente para causar microrupturas que conduzem à ruptura total da peça⁵⁰.

4.3 Síntese e caracterização do LiTaWO_6 (trirrutilo)

4.3.1 Difratometria de raios X

A Figura 16 apresenta o difratograma do LiTaWO_6 . O composto pertence ao sistema cristalino tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$, com parâmetros $a = 4,68 \text{ \AA}$ e $c = 9,27 \text{ \AA}$, contendo duas moléculas por cela unitária. O difratograma obtido é característico da estrutura trirrutilo, com seus picos podendo ser indexados às reflexões de planos típicos desta estrutura²⁰.

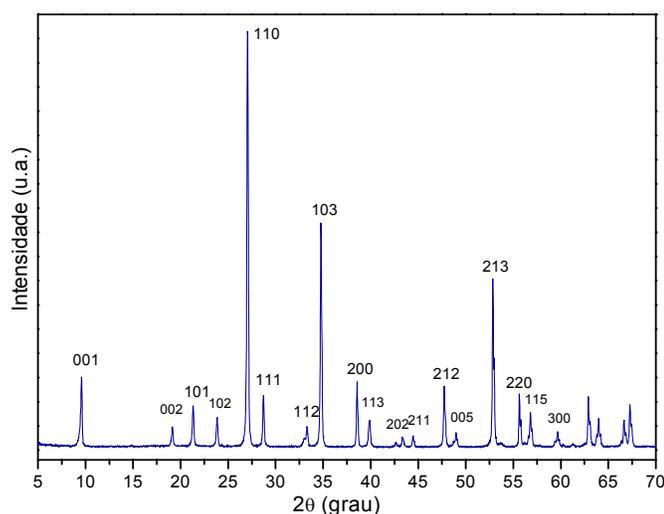


Figura 16. Difrátograma de raios X do LiTaWO_6 com estrutura trirrutilo.

4.3.2 Espectroscopia infravermelho

De modo semelhante ao relatado para o composto com estrutura pirocloro, existem escassas informações na literatura a respeito das atribuições dos modos vibracionais do composto trirrutilo, LiTaWO_6 .

A Figura 17 apresenta o espectro obtido no intervalo de 1330 a 550 cm^{-1} . Devido à presença da banda do Nujol[®] em 720 cm^{-1} , correspondente à deformação angular H-C-H, foi utilizada, para este intervalo, a técnica de pastilha de KBr.

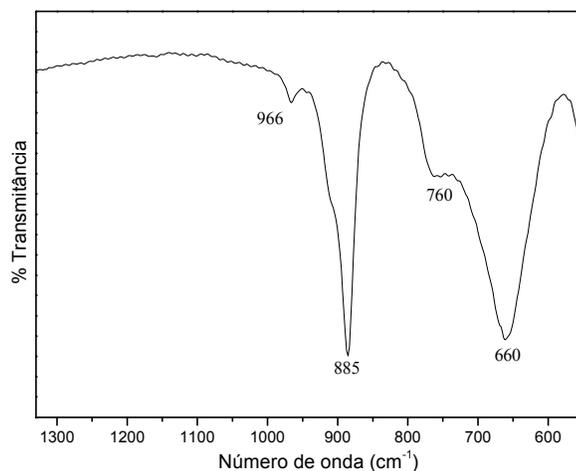


Figura 17. Espectro FTIR do LiTaWO_6 , na região de 1330 a 550 cm^{-1} .

As bandas observadas entre 980 e 650 cm^{-1} são devidas aos modos vibracionais dos octaedros MO_6 ($\text{M} = \text{Ta}$ e W) formadores das lamelas do composto⁵ (ver Figura 5). As bandas, contidas neste intervalo, são atribuídas aos modos: $\nu(\text{M}=\text{O})$ em 966 cm^{-1} , $\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$ em 885 cm^{-1} , e $\nu(\text{M}-\text{O})$ em 760 e 660 cm^{-1} .

Os acoplamentos vibracionais entre os modos de estiramento M-O e deformação angular O-M-O, são observados abaixo de 500 cm^{-1} (Figura 18).

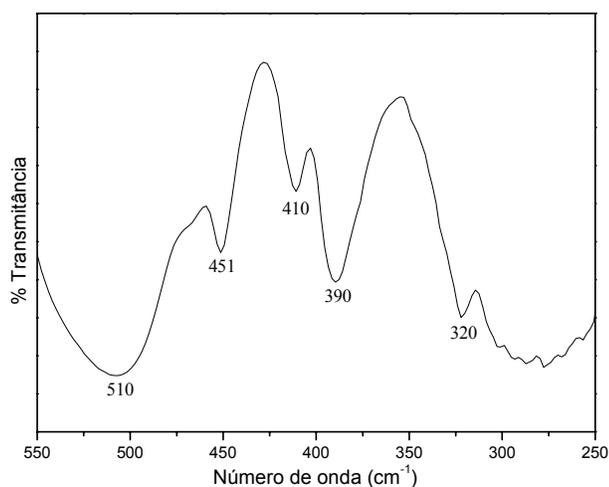


Figura 18. Espectro FTIR do LiTaWO_6 , na região de 550 a 250 cm^{-1} .

O espectro FTIR do LiTaWO_6 disperso em Fluorolube (4000 a 1330 cm^{-1}) não apresentou as bandas de absorção em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, relativas aos modos de estiramento O-H e deformação angular H-O-H da água, o que sugere que o composto não está hidratado nas condições ambientes (Figura 19).

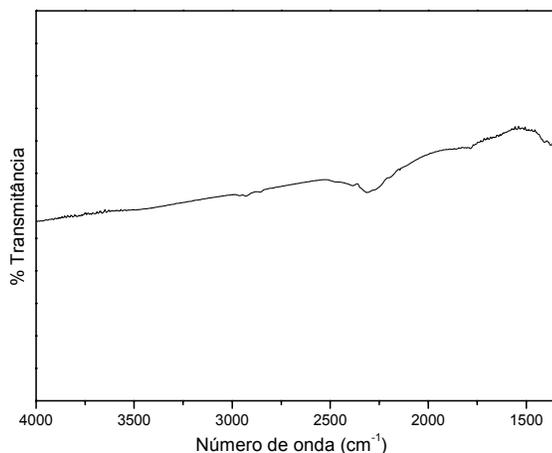


Figura 19. Espectro FTIR do LiTaWO_6 , na região de 4000 a 1330 cm^{-1} .

4.3.3 Análise termogravimétrica

O resultado da análise termogravimétrica do LiTaWO_6 confirmou a inexistência de água no composto, como pode ser observado na Figura 20. No intervalo entre 28 e 1000°C não ocorre perda de massa da amostra.

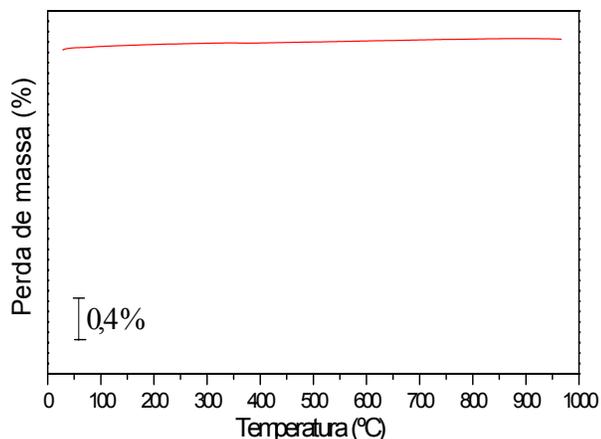


Figura 20. Curva termogravimétrica do LiTaWO_6 .

Deste modo, contrariamente ao composto com estrutura pirocloro (KTaWO_6), o sólido apresentando estrutura trirrutilo (LiTaWO_6) não sofre hidratação nas condições ambientes o que sugere a possibilidade de sinterização do composto contendo lítio.

4.4 Estudo da evolução das estruturas dos precursores

O estudo da evolução das estruturas (pirocloro e trirrutilo) dos compostos precursores foi conduzido pela análise da ordem a longa distância por difração de raios X e pela análise da ordem à curta distância pelas espectroscopias infravermelho e Raman, dos produtos sintetizados em diferentes temperaturas no intervalo entre 350 e 1000°C. Adicionalmente, foram realizadas análises por difração de raios X *in situ* da formação das duas estruturas.

4.4.1 Difractometria de raios X

A Figura 21 apresenta a seqüência de difratogramas obtidos na evolução da estrutura pirocloro do KTaWO_6 . À temperatura ambiente o difratograma corresponde apenas à mistura dos reagentes. No entanto, entre 350 e 450°C podem ser observadas transições de fases sofridas pelos reagentes e a 550°C observa-se o início da formação de picos relativos às reflexões de planos da estrutura pirocloro (indicados com asterisco).

Finalmente, a 650°C a formação da estrutura pirocloro está completa, permanecendo estável até 1000°C.

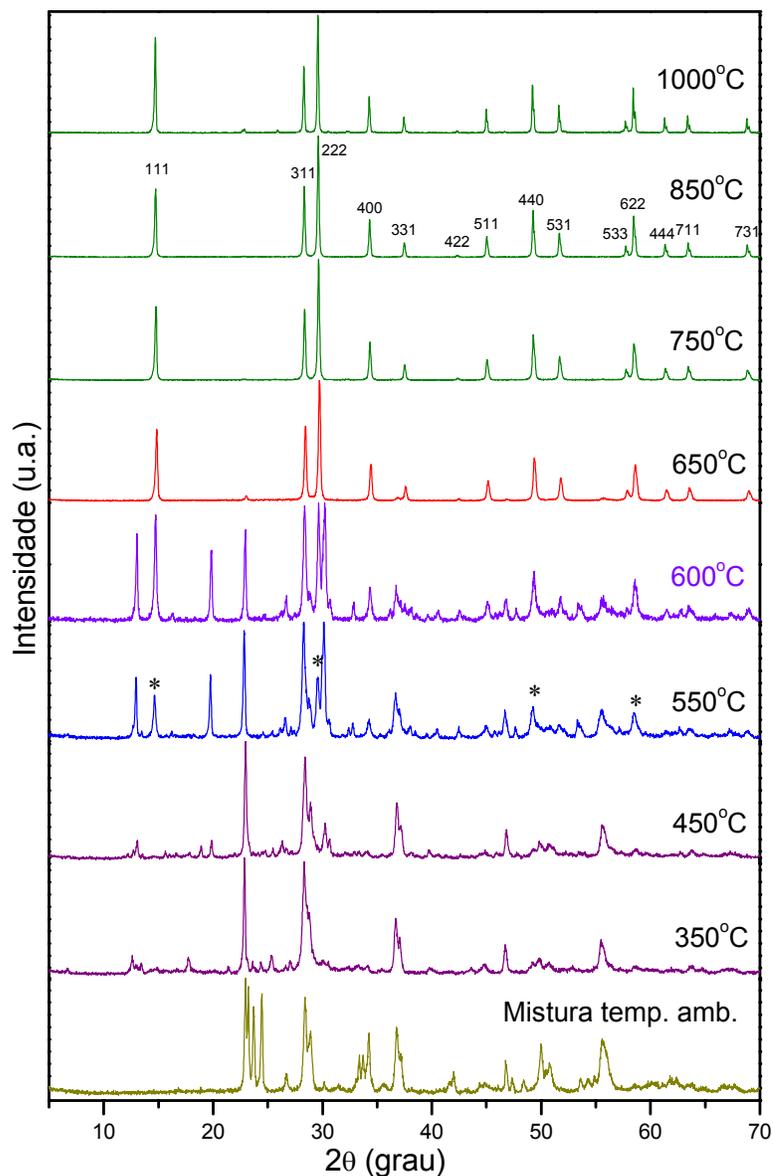


Figura 21. Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura pirocloro.

A Figura 22 apresenta a seqüência de difratogramas obtidos na evolução da estrutura trirrutilo do LiTaWO_6 . À temperatura ambiente e a 350°C, os difratogramas correspondem a uma mistura dos reagentes. Entre 450 e 650°C podem ser observadas transições de fases sofridas pelos reagentes, sendo que a 650°C também é observado o início da formação de picos relativos às reflexões de planos da estrutura trirrutilo

(indicados com asterisco). A formação da fase ocorre a 800°C. Para a estrutura trirrutilo o aquecimento em temperatura de 1000°C, ou superiores, provoca a decomposição do material.

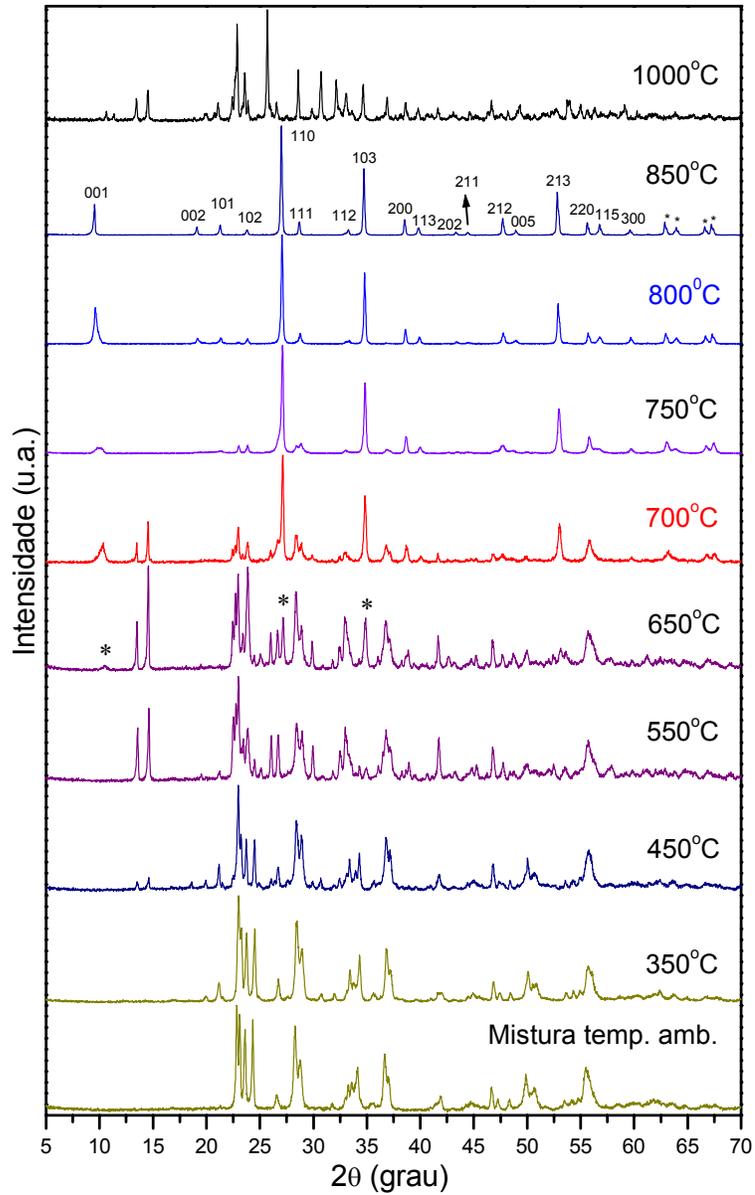


Figura 22. Evolução dos difratogramas de raios X para a formação do composto com estrutura trirrutilo.

A diferença observada entre as temperaturas iniciais de formação das fases é de aproximadamente 150°C (800°C para o LiTaWO_6 e 650°C para o KTaWO_6).

Como a única diferença, entre os dois sistemas, é a presença de íons com tamanhos diferentes ($K = 1,38 \text{ \AA}$ e $Li = 0,76 \text{ \AA}$) é possível que exista uma relação entre: a formação da estrutura trirrutilo (lamelar) e a maior mobilidade do lítio. Ou seja, o íon menor conduziria à formação da estrutura lamelar, enquanto o maior levaria à disposição dos octaedros formadores de modo a formar canais nos quais esses íons estariam alocados.

Ainda não existem, na literatura, trabalhos que apresentem modelos para a formação das fases, sendo a relação entre as estruturas um tema pouco abordado. Apenas um trabalho trata da transição pirocloro-trirrutilo, para os compostos protonados, provocada por irradiação do composto pirocloro com laser em 488 nm e potência de 500 mW^{27} .

Na evolução das estruturas, a difratometria de raios X foi a técnica que, inicialmente, permitiu a identificação das fases formadas, servindo como sonda para o acompanhamento da evolução das estruturas. No entanto, por se tratar de uma técnica de longa distância, não permitiu uma maior diferenciação entre os dois processos de formação. Neste sentido foram realizadas análises complementares pelas técnicas espectroscópicas FTIR e Raman, apresentadas a seguir.

4.4.2 Espectroscopia infravermelho

Na análise da ordem à curta distância, utilizando a espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier, foi considerada a região de 1330 a 250 cm^{-1} , onde são esperados os modos vibracionais de estiramento e deformação angular das ligações constituintes dos octaedros formadores das estruturas pirocloro e trirrutilo.

A Figura 23 apresenta a seqüência de espectros FTIR, da estrutura pirocloro do KTaWO_6 , obtidos no intervalo de 1330 a 500 cm^{-1} .

De modo complementar à análise da ordem a longa distância (XRD), a análise à curta distância revela as significativas alterações sofridas pelos compostos reagentes durante a formação da estrutura pirocloro. Mais especificamente, é possível observar que a temperatura de 650°C , para a reação no estado sólido, é suficiente para

desencadear a seqüência de quebra e formação de ligações que irão conduzir às unidades octaédricas básicas da estrutura pirocloro.

Finalmente, a diminuição do número de manifestações espectrais observadas no intervalo entre 550 e 650°C confirma alto grau de ordenamento que marca a passagem da condição de mistura para a formação de uma fase única.

Neste intervalo são observados os modos de alto número de onda, relativos ao estiramento B-O (B = Ta e W).

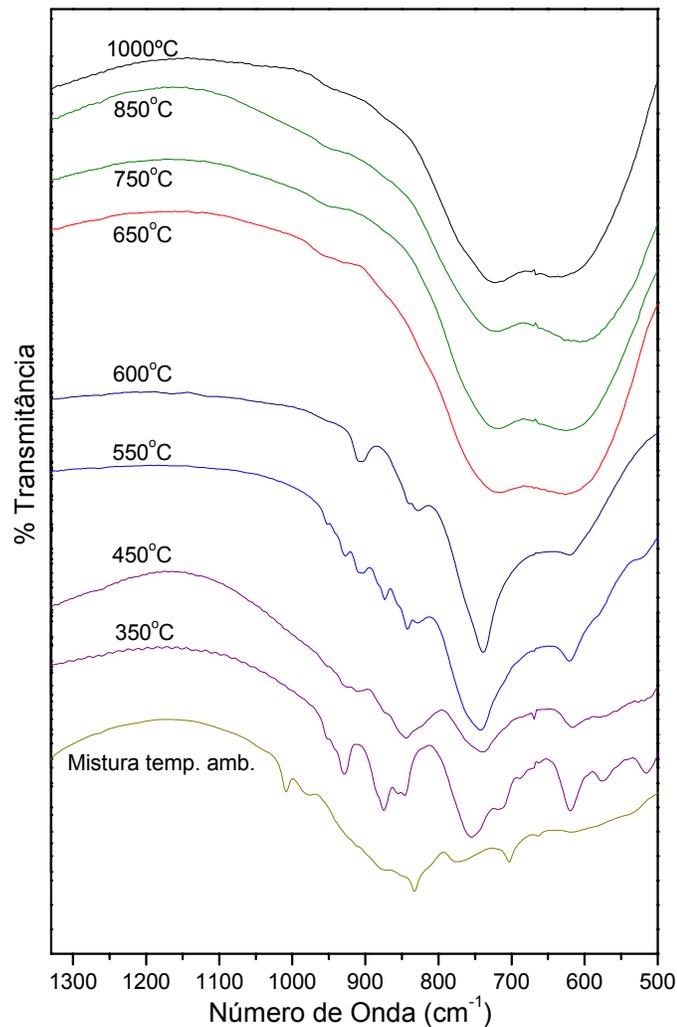


Figura 23. Espectros FTIR, na região de 1330 a 500 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura pirocloro.

Os acoplamentos entre os modos de estiramento B-O e deformação angular O-B-O, que são esperados na região entre 500 e 250 cm^{-1} , também são observados nos espectros dos produtos sintetizados a partir de 650°C (Figura 24).

Para a análise deste intervalo foi utilizada a técnica de dispersão do sólido em Nujol[®], utilizando janelas de CsI.

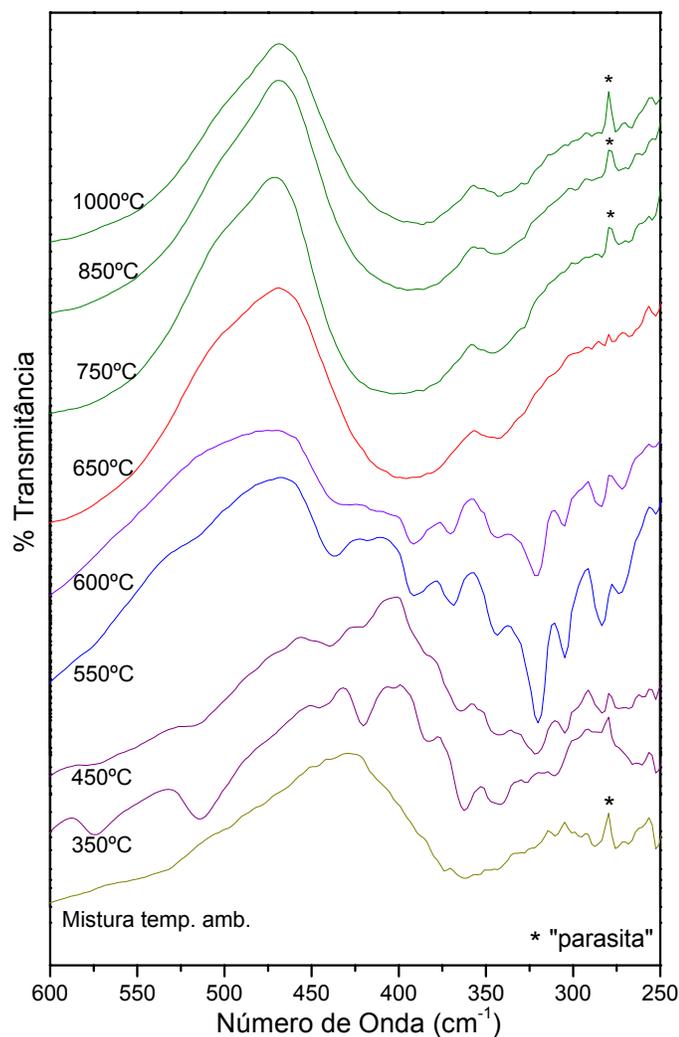


Figura 24. Espectros FTIR, na região de 600 a 250 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura pirocloro.

A Figura 25 apresenta a seqüência de espectros FTIR da estrutura trirrutilo do LiTaWO_6 , obtidos no intervalo de 1330 a 550 cm^{-1} , utilizando a técnica de pastilha de KBr.

Ao contrário do que fora observado para o composto com estrutura pirocloro, não há uma exata correlação entre a temperatura correspondente à formação das unidades básicas octaédricas e a formação da estrutura trirrutilo. Mais especificamente, a partir de 700°C são observadas as manifestações espectrais relativas aos modos vibracionais das unidades octaédricas, enquanto apenas a 750°C é observada a formação da estrutura trirrutilo, por XRD.

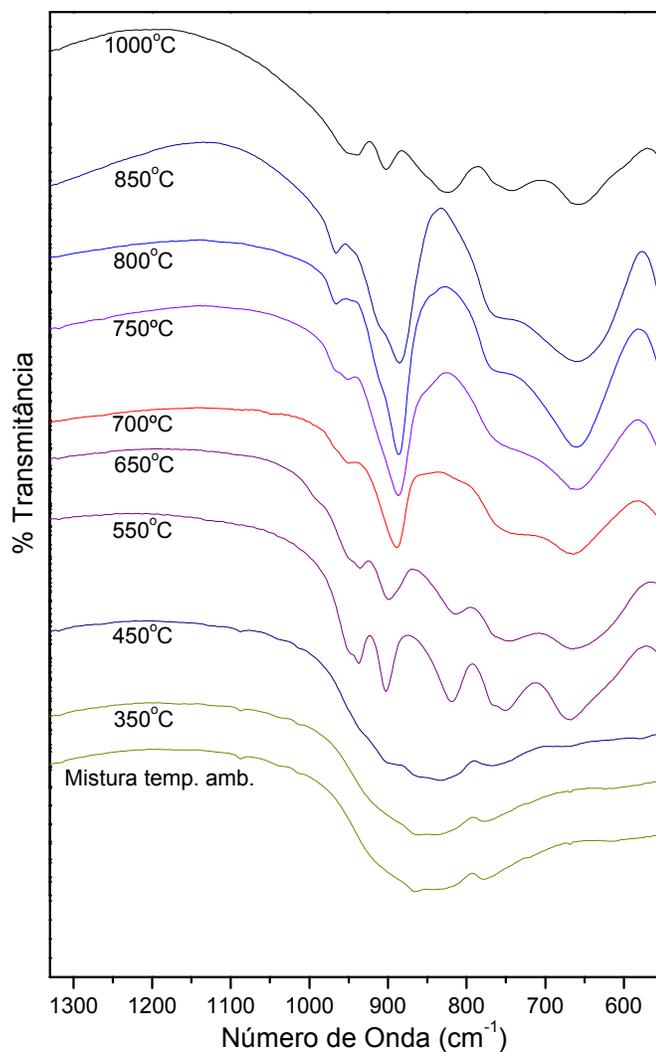


Figura 25. Espectros FTIR, na região de 1330 a 550 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura trirrutilo.

As bandas observadas entre 980 e 650 cm^{-1} , para os compostos sintetizados a partir de 700°C, são devidas aos modos vibracionais dos octaedros MO_6 (M = Ta e W)

formadores das lamelas do composto. As absorções, contidas neste intervalo, podem ser atribuídas aos seguintes modos: $\nu(M=O)$ em 966 cm^{-1} , $\nu(M-O-M)$ em 885 cm^{-1} , e $\nu(M-O)$ em 760 e 660 cm^{-1} .

Os espectros da região abaixo de 500 cm^{-1} (Figura 26) estão relacionados aos acoplamentos entre os modos de estiramento M-O e deformação angular O-M-O.

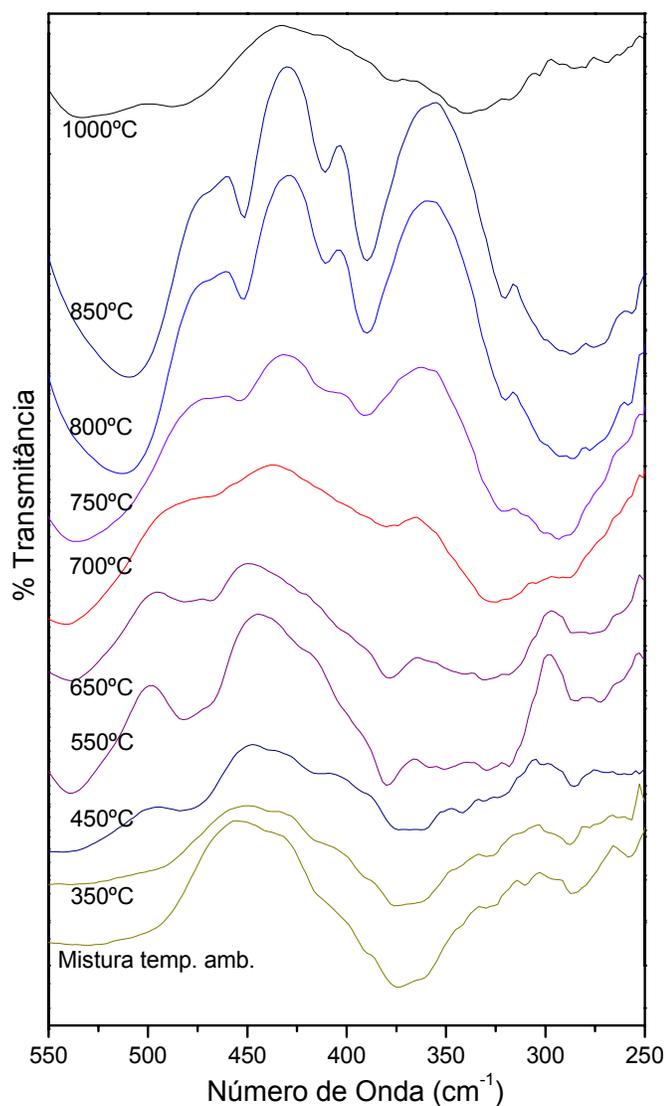


Figura 26. Espectros FTIR, na região de 550 a 250 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura trirrutilo.

Em ambas as regiões espectrais analisadas, os espectros do composto submetido à síntese a 1000°C apresentam boa concordância com os resultados de XRD, correspondente à decomposição do material com formação de uma mistura de fases.

4.4.3 Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman foi analisado o intervalo de 100 a 1200 cm^{-1} , no qual são encontrados os modos de vibração do retículo cristalino (modos de rede) e também os modos internos de vibração nas estruturas pirocloro e trirrutilo (Figuras 27 e 28).

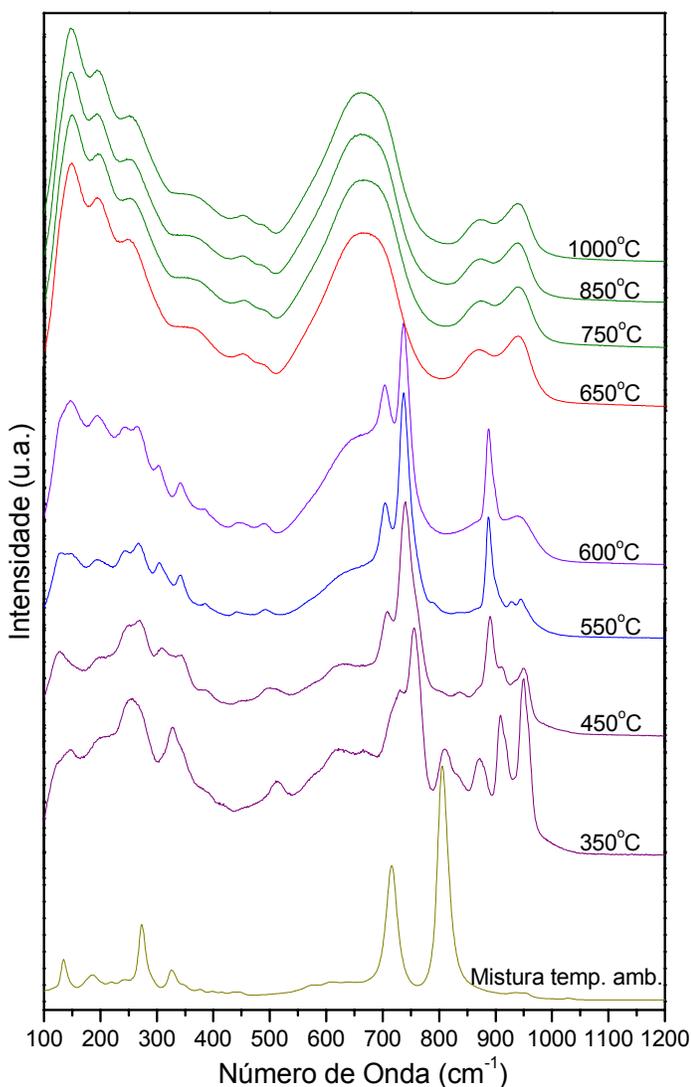


Figura 27. Espectros Raman, na região de 100 a 1200 cm^{-1} , dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura pirocloro.

Na Figura 27, os espectros Raman correspondentes ao intervalo de temperatura no qual pode ser observada a formação da estrutura pirocloro (650-1000°C), apresentam uma variedade de bandas que, provavelmente, refletem a contribuição de diferentes modos normais aproximadamente degenerados. Além disso, uma linha de base difusa, que pode estar associada à sobreposição entre os modos de deformação angular e os modos de rede da estrutura pirocloro, é observada na região abaixo de 500 cm^{-1} . Uma análise preliminar sobre a origem destas bandas pode ser conduzida pela comparação com o espectro do composto isoestrutural $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ⁴⁶.

As bandas em 250 e 350 cm^{-1} correspondem às observadas em 245 e 333 cm^{-1} no $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ e são atribuídas às vibrações dos octaedros TaO_6 . Outra correlação pode ser feita para as bandas em 180 e 720 cm^{-1} que também aparecem nos nossos compostos, embora com diferentes intensidades. Tais bandas não são atribuídas por Vandenborre⁴⁶, porém, foram relacionadas aos modos vibracionais dos octaedros MO_6 por Catti²⁴ e estão presentes em diversos compostos que apresentam estrutura pirocloro. As intensidades Raman do $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são bastante fortes, particularmente para os modos de baixo número de onda, independente de seu estado de hidratação. O processo de desidratação induz severos efeitos observáveis no espectro Raman, tais como deslocamento de bandas e o aparecimento de sinais distintos. De um modo geral, observa-se que as propriedades dos compostos pirocloro dependem da complexa influência de todas as espécies presentes no material.

A Figura 28 apresenta a seqüência de espectros Raman dos compostos analisados no estudo da evolução da estrutura trirrutilo. De modo complementar ao observado na espectroscopia FTIR, o intervalo entre 700 e 850°C marca a formação das unidades octaédricas básicas da estrutura trirrutilo do composto LiTaWO_6 . Os espectros Raman, relativos a tal intervalo, são caracterizados por um grande número de picos e sua forma estreita, o que sugere uma estrutura cristalina bastante ordenada. Contudo, uma atribuição completa dos modos normais ainda não foi reportada na literatura, possivelmente devido à dificuldade em se obter um monocristal.

O pico de alta intensidade em 960 cm^{-1} , juntamente com os sinais existentes no intervalo entre 880 e 900 cm^{-1} , não são observados no espectro do composto isoestrutural MTa_2O_6 ^{51,52}.

Para esse composto, os modos de estiramento dos octaedros TaO₆ são reportados para a região de 700 cm⁻¹. Por outro lado, picos semelhantes de altos números de onda são apresentados pelo TiTa₂O₇⁵³, que apresenta grupo espacial diferente, e são atribuídos aos modos de estiramento de octaedros TaO₆, que compartilham arestas²⁴.

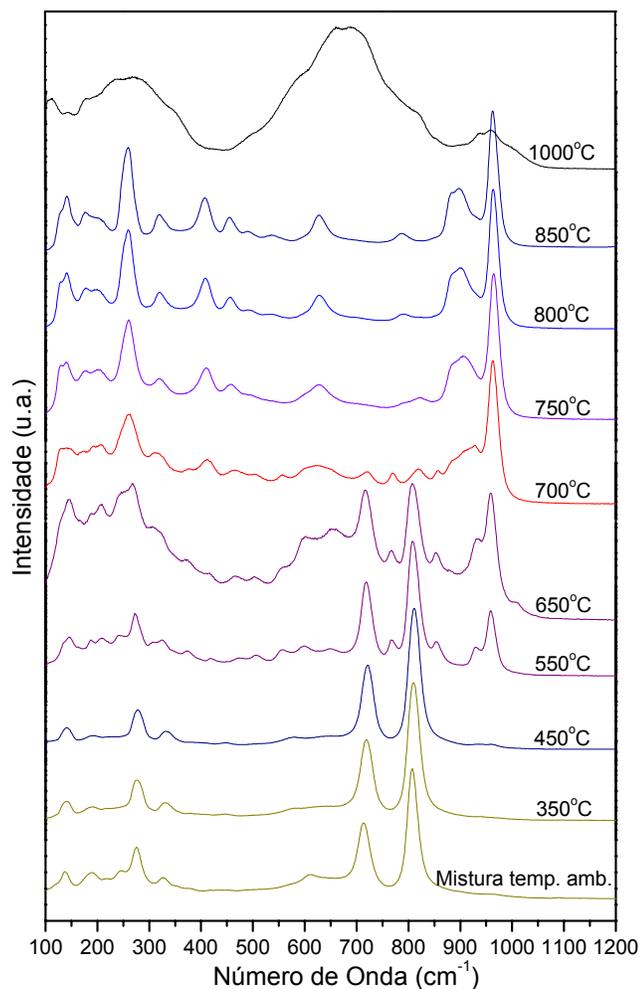


Figura 28. Espectros Raman, na região de 100 a 1200 cm⁻¹, dos compostos sintetizados no estudo da evolução da estrutura trirrutilo.

A comparação entre as análises à curta (FTIR e Raman) e à longa distância (XRD) revelou que a formação das unidades octaédricas, com o compartilhamento de arestas e vértices, precede a completa formação da estrutura trirrutilo em aproximadamente 100°C.

Este fato não é observado para a estrutura pirocloro, uma vez que as análises da ordem a longa e a curta distância revelaram que tanto a formação das unidades

octaédricas quanto a formação do arranjo espacial tridimensional ocorrem no mesmo intervalo de temperatura. De modo mais específico, é possível observar que a temperatura de 650°C, para a reação no estado sólido, é suficiente para conduzir à completa formação da estrutura pirocloro.

4.5 Estudo *in situ* da evolução das estruturas.

Após o estudo da evolução das estruturas precursoras, conduzido pela análise dos produtos das reações no estado sólido a diferentes temperaturas, foram realizados experimentos com o intuito de avaliar a influência do tempo sobre estas reações. Inicialmente, foram propostas duas sínteses com a alteração dos tempos de reação descrito na literatura: i) síntese do trirrutilo LiTaWO_6 com 45 h de reação, ao invés de 24 h e ii) síntese do pirocloro KTaWO_6 com 24 h, ao invés de 45 h. Ambos os experimentos conduziram à formação das estruturas de interesse (Figura 29).

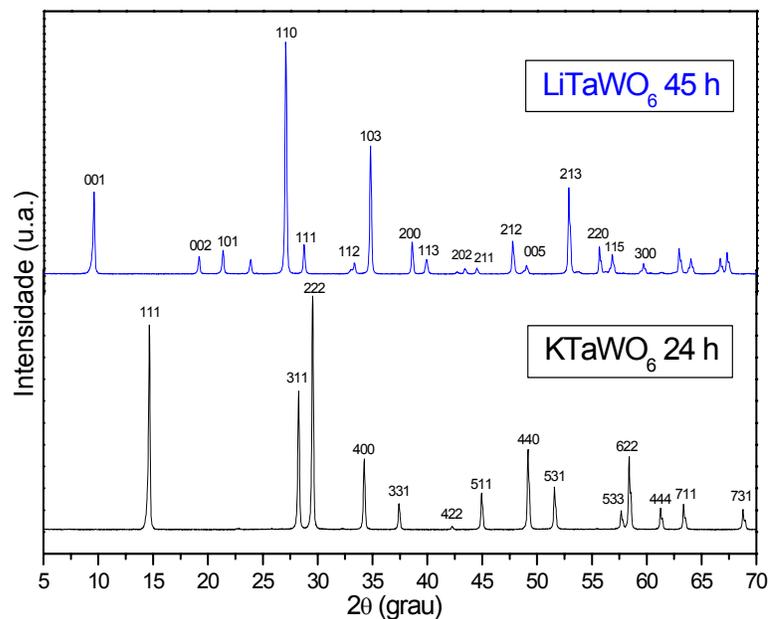


Figura 29. Difratogramas de raios X do KTaWO_6 piroclo e do LiTaWO_6 trirrutilo.

A obtenção dos compostos pirocloro e trirrutilo, nos experimentos descritos acima, despertou o interesse pelo acompanhamento *in situ* da formação das estruturas. Este modo de trabalho permite que sejam realizadas medidas sem a interrupção da reação

no estado sólido, possibilitando assim, a determinação do tempo de reação necessário à formação dos precursores.

Deste modo, foram realizadas análises da evolução das estruturas precursoras por difratometria de raios X *in situ* e análise térmica (DTA-TG).

Inicialmente, a mistura reacional foi preparada de maneira análoga ao procedimento utilizado para a reação no estado sólido convencional, em seguida ela foi introduzida diretamente no forno acoplado ao difratômetro de raios X. Na análise *in situ* o forno aquece a mistura a uma taxa constante e realiza as medidas em patamares de temperatura pré-estabelecidos. As Figuras 30 e 31 apresentam os difratogramas obtidos no estudo das fases pirocloro e trirrutilo dos compostos KTaWO_6 e LiTaWO_6 , respectivamente.

A análise por XRD *in situ* indicou o aparecimento dos picos de difração característicos da estrutura pirocloro do KTaWO_6 entre 600 e 650°C (Figura 30), sendo observados apenas alguns picos remanescentes das fases precursoras (indicados com asterisco). A temperatura mais baixa, em relação aos valores reportados na literatura, é um indício da forte tendência à formação da estrutura pirocloro considerando a composição KTaWO_6 .

Para os difratogramas obtidos nos patamares de temperatura anteriores e posteriores à formação da estrutura pirocloro não são observadas alterações significativas entre a medida convencional e a realizada *in situ*. A principal diferença observada entre estes dois modos de análise está relacionada ao tempo de reação no estado sólido.

Enquanto, no método convencional, são descritas sínteses por até 96 h de reação⁸, na técnica *in situ* o patamar de temperatura de 750°C foi atingido com apenas 7 h de reação.

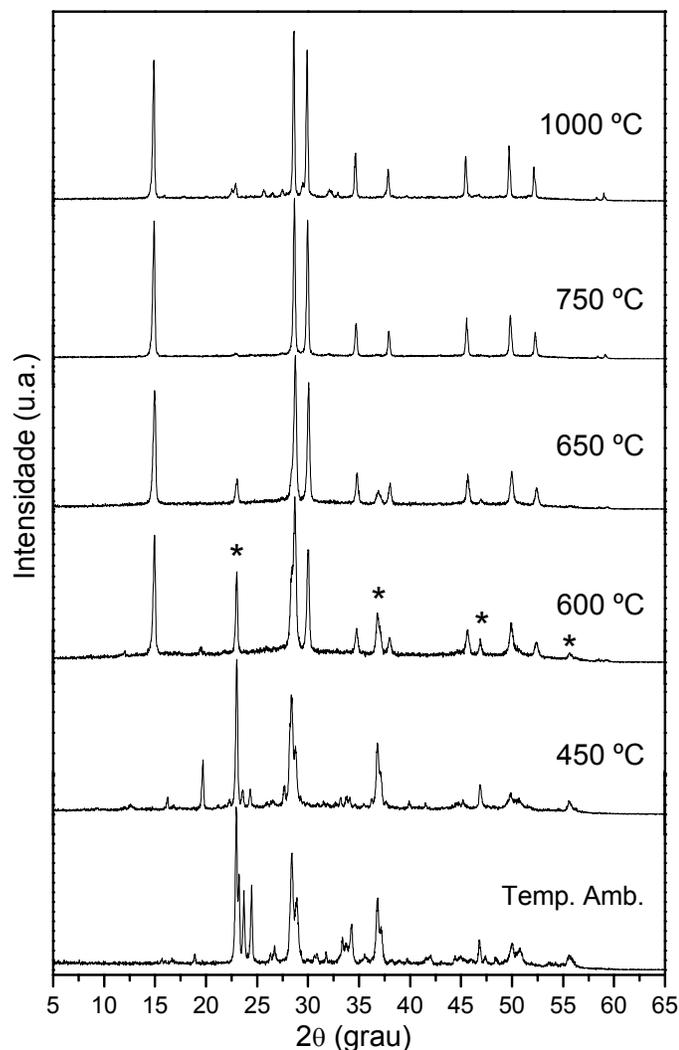


Figura 30. Evolução dos difratogramas de raios X para a análise *in situ* da formação do composto com estrutura pirocloro.

Para a análise por XRD *in situ*, da formação do composto trirrutilo LiTaWO_6 , observa-se que à temperatura ambiente e a 450°C os difratogramas correspondem a uma mistura dos reagentes (Figura 31). Entre 450 e 650°C podem ser observadas transições de fases sofridas pelos reagentes, sendo que a 650°C é observado o início da formação de picos relativos às reflexões de planos da estrutura trirrutilo (indicados com asterisco). A formação quase total da estrutura pode ser observada entre 750 e

800°C. Não foram realizadas medidas em patamares de temperatura superiores ao da formação da estrutura trirrutilo, pois análises anteriores revelaram a decomposição do material a altas temperaturas. Para o método *in situ*, de modo semelhante ao descrito para o composto pirocloro, a formação total da estrutura trirrutilo ocorre com redução significativa do tempo de reação em relação ao método convencional. Com o patamar de temperatura de 800°C podendo ser atingido com apenas 8 h de reação.

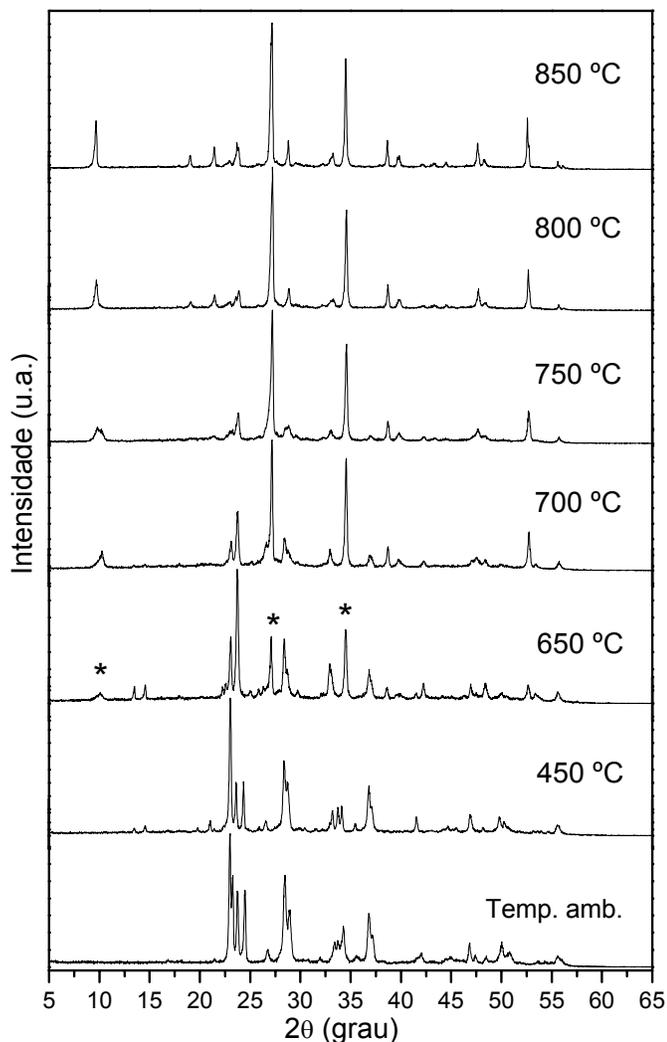


Figura 31. Evolução dos difratogramas de raios X para a análise *in situ* da formação do composto com estrutura trirrutilo.

Como descrito anteriormente, nas sínteses em estado sólido diferentes caminhos de reação podem ter lugar, dentre eles: i) nucleação de uma nova fase; ii) reação química em escala atômica; iii) adsorção de espécies gasosas na superfície do sólido e,

o mais importante, iv) difusão através do sólido. Sendo, a difusão dos reagentes através das camadas do produto, depende da temperatura, da atmosfera ambiente, da estrutura de defeitos, do contato dos grãos, da presença de impurezas e da eficiência do contato entre as fases (morfologia). Deste modo, este tipo de reação sofre forte influência da área superficial das espécies reagentes. Considera-se, no entanto, que estas áreas podem ser maximizadas através da redução do tamanho das partículas dos reagentes. Adicionalmente, a formação do produto tende a reduzir a área de contato entre os reagentes e, conseqüentemente, a taxa de reação. Usualmente, a moagem contínua entre os ciclos de aquecimento facilita a reatividade entre as fases sólidas, pois não apenas a área superficial da mistura reacional é mantida, mas também superfícies novas dos reagentes entram em contato.

Para o caso específico das reações apresentadas, ocorridas dentro do forno acoplado ao difratômetro, as fases foram formadas independentemente das triturações intermediárias indicadas pela literatura. Tal fato sugere que para os dois sistemas estudados ocorre uma alta difusão das fases reagentes através das camadas do produto, que são constantemente formadas. A relativa facilidade de obtenção destes dois sistemas pode viabilizar trabalhos futuros envolvendo a preparação de quantidades maiores dos compostos.

Em paralelo com as análises por XRD *in situ* foram realizados ensaios de análise térmica (DTA-TG) das misturas reacionais. A Figura 32 apresenta tanto os eventos térmicos, relacionados às trocas de calor, como as perdas de massa das fases reagentes ocorridas durante a formação da estrutura pirocloro do KTaWO_6 . Por se tratar de uma mistura reacional (K_2CO_3 , Ta_2O_5 e WO_3) não serão feitas considerações sobre as alterações sofridas pelos compostos individualmente.

Em relação à curva de perda de massa (tracejada), observa-se que entre 114 e 152°C ocorre a perda da água adsorvida pela mistura; com a troca de calor podendo ser observada na forma de dois eventos endotérmicos nas temperaturas de pico de 125 e 140°C. Entre 150 e 650°C a curva TG evidencia perda de massa devido à liberação do CO_2 , que é indicada na curva DTA pela variação da linha de base no sentido endotérmico. Esse resultado indica que a espécie KTaWO_6 forma-se completamente em 650°C, considerando um aquecimento com razão de 10°C/min. Não sendo

observadas outras alterações acima desta temperatura, como já era esperado de acordo com os dados de difratometria de raios X.

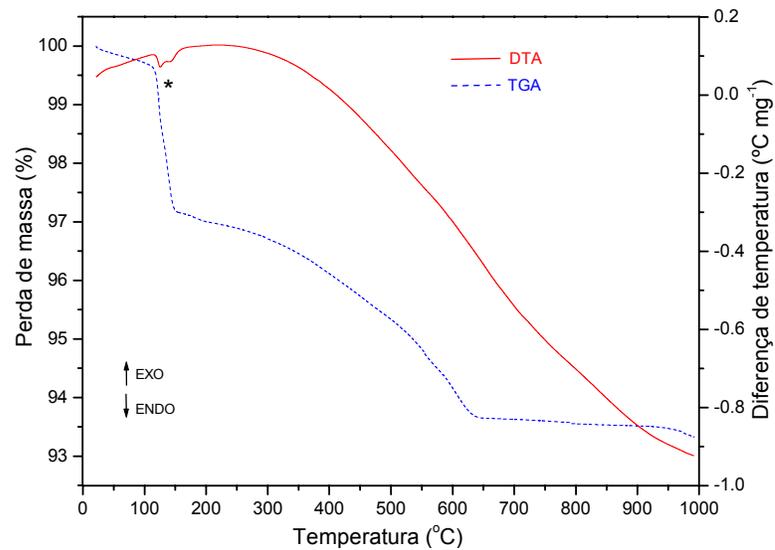


Figura 32. Curvas TG/DTA da mistura reacional do KTaWO₆.

As curvas TG/DTA da mistura reacional do composto trirrutilo LiTaWO₆ (Li₂CO₃, Ta₂O₅ e WO₃) estão ilustradas na Figura 33. A curva TG (tracejada) evidencia perda de massa até, aproximadamente, 250°C devido à liberação de água fisicamente adsorvida.

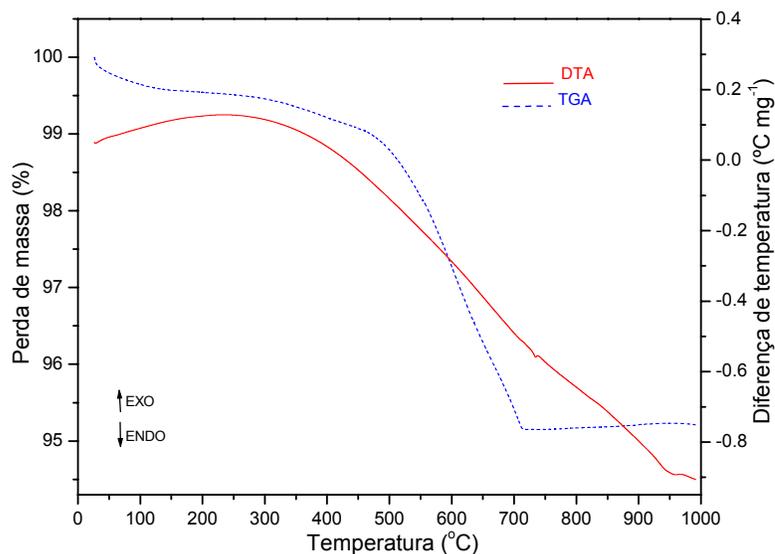


Figura 33. Curvas TG/DTA da mistura reacional do LiTaWO₆.

Entre 300 e 720°C ocorre perda de massa de 4,3%, em duas etapas, devido à liberação de CO₂. A curva DTA (linha contínua) apresenta uma variação no sentido endotérmico a partir da temperatura em que se inicia a liberação de CO₂, podendo ser observado um evento endotérmico em 730°C. O resultado da análise termogravimétrica indica que a espécie LiTaWO₆ forma-se a 720°C, considerando uma razão de aquecimento de 10°C/min.

4.6 Síntese do HTaWO₆.nH₂O - pirocloro e trirrutilo

As reações de troca iônica (K⁺ e Li⁺)/H⁺, nos precursores (K⁺ e Li⁺)TaWO₆, deram origem aos compostos protonados HTaWO₆.nH₂O apresentando as estruturas: pirocloro e trirrutilo, respectivamente. Os compostos protonados foram analisados de forma comparativa com os respectivos precursores. Para o composto com estrutura pirocloro foi utilizada, adicionalmente, a técnica de Fluorescência de raios X, a fim de monitorar a troca do potássio pelo próton.

4.6.1 Pirocloro – HTaWO₆.nH₂O

Na Figura 34 são apresentados os difratogramas do precursor KTaWO₆.H₂O e do composto protonado.

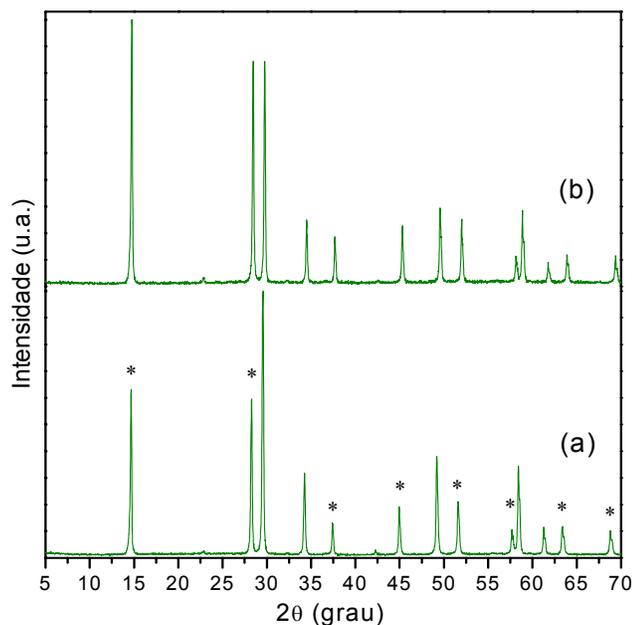


Figura 34. Difratograma do (a) precursor KTaWO₆.H₂O e do (b) composto protonado.

A troca K^+/H^+ não altera a estrutura do composto pirocloro, como pode ser verificado pela posição dos picos no difratograma. Entretanto, significativas variações ocorrem nas intensidades relativas de determinados picos (indicados com asterisco).

O aumento na intensidade desses picos está associado à substituição do átomo de potássio pelo átomo mais leve na posição A (sítio de Wyckoff 16d) do pirocloro, ver Figura 35. Os átomos nas posições estruturais 16c (Ta e W) e 16d, para o grupo espacial $Fd3m$, difratam em fases opostas para as reflexões dos planos cuja soma dos índices de Miller ($h+k+l$) é um número ímpar. Deste modo, a presença do H^+ , com fator de espalhamento de raios X muito baixo, causa uma redução nas interações destrutivas entre essas reflexões, aumentando o sinal para os planos cuja soma dos índices é ímpar⁵⁴.

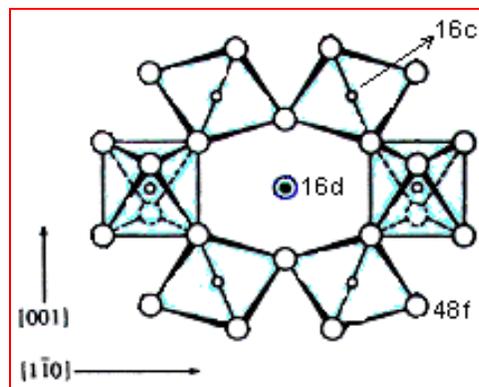


Figura 35. Sítios de Wyckoff 16c e 16d da estrutura pirocloro do $KTaWO_6$.

A reação de troca iônica foi confirmada pela análise dos espectros de fluorescência de raios X do precursor $KTaWO_6 \cdot H_2O$ e do composto protonado (Figura 36).

Após a reação observa-se o desaparecimento das linhas $K\alpha = 3,28 \text{ keV}$ e $K\beta = 3,58 \text{ keV}$, características do átomo de potássio.

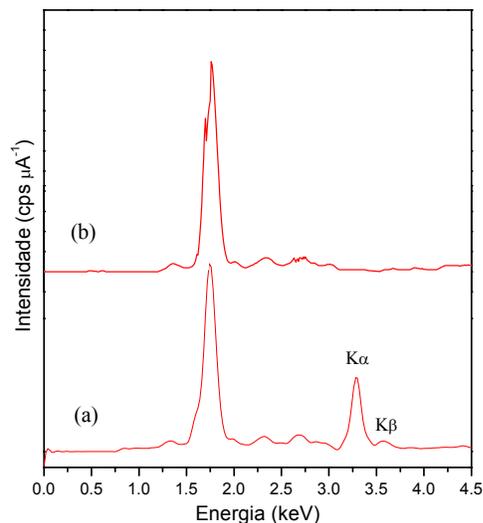


Figura 36. Espectro de fluorescência de raios X do (a) precursor $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) composto protonado.

Os espectros FTIR do precursor e do composto protonado, na região de 1330 a 500 cm^{-1} , (Figura 37) apresentam diferenças na posição das bandas de absorção relativas aos estiramentos B-O (B = Ta e W).

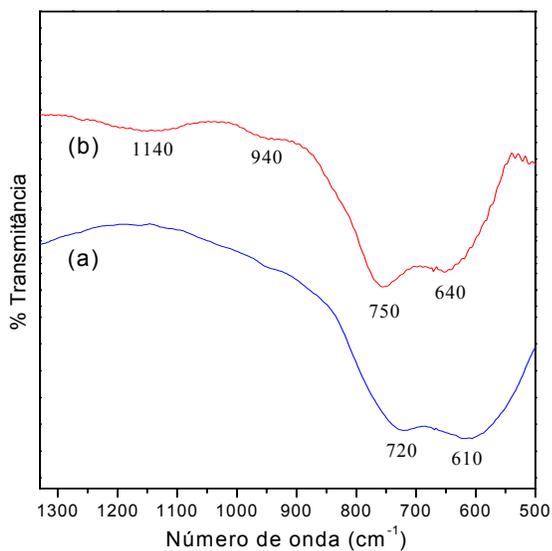


Figura 37. Espectro FTIR do (a) precursor $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) composto protonado na região de 1330 a 500 cm^{-1} .

O deslocamento para a região de número de onda maior pode estar associado a uma pequena variação nas constantes de força das ligações metal-oxigênio, provocada pela substituição do contra-íon K^+ pelo H^+ nos canais da estrutura pirocloro.

Os espectros IR do precursor e do composto protonado, analisados na região de 500 a 250 cm^{-1} , são apresentados na Figura 38. Após a reação de troca iônica, observa-se a alteração no formato das bandas de absorção relativas ao acoplamento entre os modos de estiramento B-O e deformação angular O-B-O.

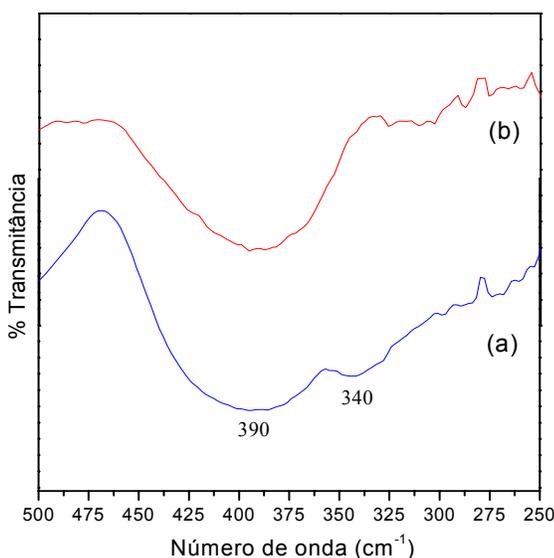


Figura 38. Espectro FTIR do (a) precursor $KTaWO_6 \cdot H_2O$ e do (b) composto protonado na região de 500 a 250 cm^{-1} .

O espectro FTIR do composto protonado, disperso em Fluorolube[®] (4000 a 1330 cm^{-1}), não apresentou modificações, tanto no formato, quanto na posição das bandas correspondentes aos modos de estiramento O-H (3400 cm^{-1}) e deformação angular H-O-H (1630 cm^{-1}) da água de hidratação. A semelhança como o espectro do composto precursor $KTaWO_6 \cdot H_2O$ (ver Figura 14) pode ser um indicativo da ausência de espécies H_3O^+ no sistema. A presença do H_3O^+ provoca o deslocamento da banda correspondente à deformação angular H-O-H para números de ondas maiores, como tem sido observado em vários sistemas sólidos^{55,56}. Nesses sistemas, a banda de deformação angular é assimétrica e apresenta um ombro em ~ 1740 cm^{-1} , que é atribuído à deformação angular degenerada da espécie H_3O^+ .

A perda da água de hidratação ocorre no intervalo entre 30 e 230°C, como pode ser observado na curva TG do HTaWO₆.H₂O (Figura 39). Outras duas perdas de massa são observadas nos intervalos de 340 a 460°C e de 520 a 600°C.

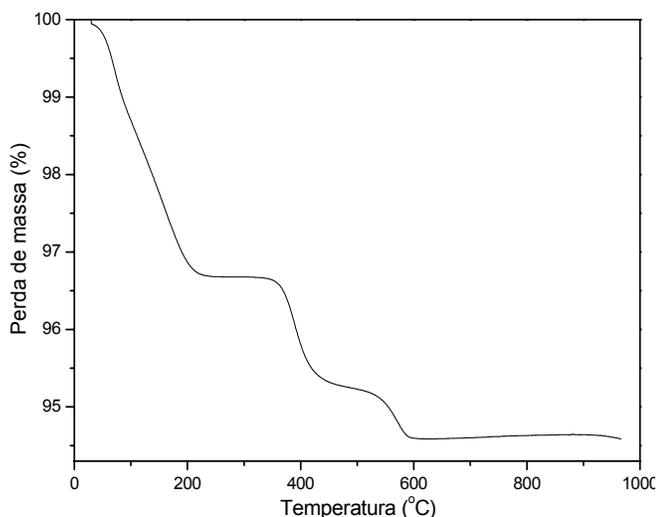
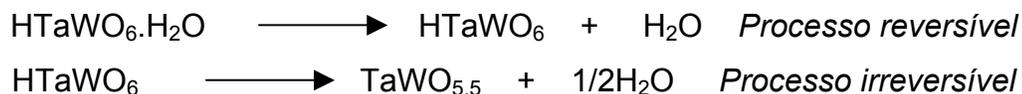


Figura 39. Curva termogravimétrica do HTaWO₆.H₂O.

As transformações sofridas pelo composto, de acordo com a literatura, se referem a reações de perda de água que são reversíveis no intervalo entre 25 e 270°C e irreversíveis entre 370 e 470°C, com perda de prótons e, conseqüente formação do óxido TaWO_{5,5}^{9,57}. As reações a seguir apresentam as etapas de perda de massa do composto:



4.6.2 Trirrutilo – HTaWO₆.nH₂O

Na Figura 40 são apresentados os difratogramas do precursor LiTaWO₆ e do composto protonado. A troca iônica Li⁺/H⁺ na estrutura trirrutilo, sistema cristalino tetragonal, provoca a expansão da cela na direção de c, de 9,24 Å para 25,62 Å, como pode ser verificado pelo deslocamento dos planos com índice de Miller 00l. Apesar do considerável deslocamento do pico 002 a posição do pico de difração 110 permanece inalterada.

Para a maioria dos autores, esta é a principal evidência da manutenção da cela tetragonal após as reações de troca iônica^{23,30,58}.

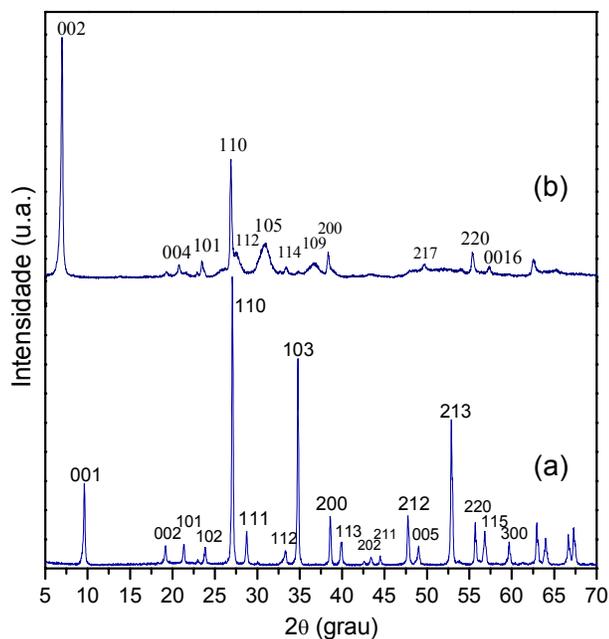


Figura 40. Difratoograma do (a) precursor trirutilo e do (b) composto protonado.

A formação da supercela pode ser atribuída à translação de camadas interlamelares de moléculas de água, perpendiculares ao eixo c, que se orientam para otimizar as pontes de hidrogênio que conectam as lamelas adjacentes³⁰. Uma análise minuciosa das características desta reação de troca iônica tem sido apresentada por alguns autores que consideram que o processo de troca Li^+/H^+ é acompanhado por uma alteração na cela unitária do composto, de tetragonal primitivo (LiTaWO_6) para tetragonal de corpo centrado ($\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)²³.

A troca Li^+/H^+ , gerando o óxido lamelar $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com manutenção da estrutura, revela a alta mobilidade 2D do lítio no precursor, confirmada por estudos que envolvem medidas do seu coeficiente de difusão³¹.

Tanto a alta mobilidade do Li^+ , quanto a forte acidez do $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, têm sido exploradas na síntese de nanocompósitos, como por exemplo, polianilina- HTaWO_6 que apresenta, como já comentamos, a possibilidade de inserção eletroquímica de lítio⁵.

Na análise por espectroscopia IR do precursor e do composto protonado, no intervalo de 1330 a 550 cm^{-1} (Figura 41), observa-se a variação na intensidade e o deslocamento, para a região de maior número de onda, das bandas atribuídas aos modos vibracionais: $\nu(\text{M}=\text{O})$ em 988 cm^{-1} e $\nu(\text{M}-\text{O}-\text{M})$ em 916 cm^{-1} . Entretanto, não são observadas alterações nas bandas atribuídas ao estiramento $\nu(\text{M}-\text{O})$ em 760 e 660 cm^{-1} .

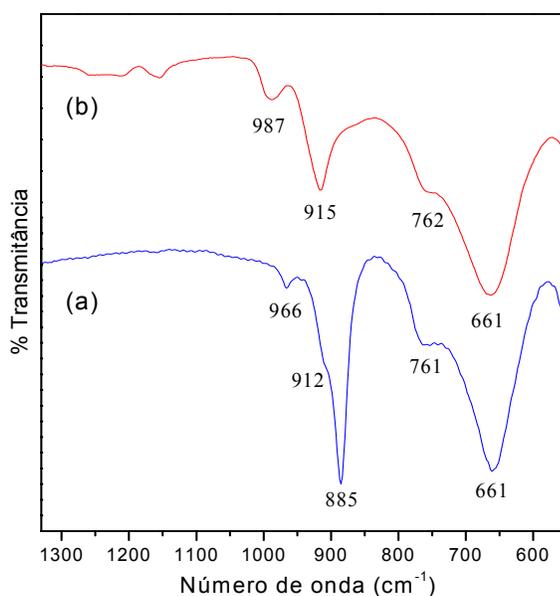


Figura 41. Espectro FTIR do (a) precursor LiTaWO_6 e do (b) composto protonado na região de 1330 a 550 cm^{-1} .

As alterações observadas, nos espectros FTIR, indicam a ocorrência de mudanças na conformação dos octaedros MO_6 , formadores das lamelas, com a troca iônica. No entanto, não são observadas quebras das ligações M-O, como pode ser confirmado pela manutenção das bandas em 760 e 660 cm^{-1} .

Nos espectros FTIR do precursor e do composto protonado, analisados na região de 550 a 250 cm^{-1} (Figura 42), são observadas alterações significativas na intensidade e na posição das bandas do precursor localizadas entre 510 e 390 cm^{-1} .

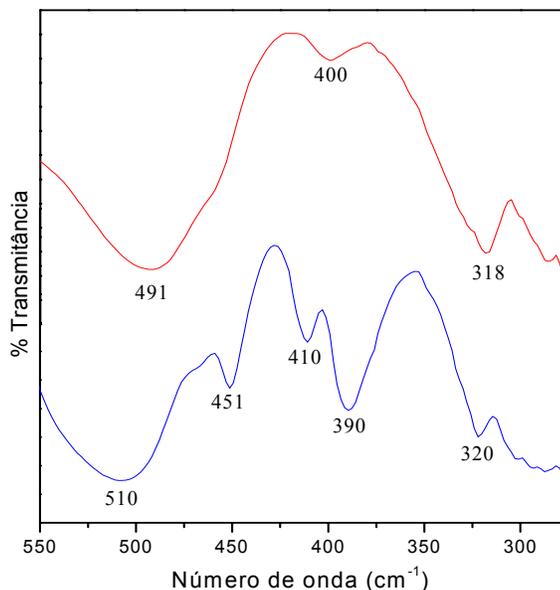


Figura 42. Espectro FTIR do (a) precursor LiTaWO_6 e do (b) composto protonado na região de 550 a 250 cm^{-1} .

As alterações observadas pela análise espectral, tanto na região de maior número de onda, quanto na região em questão, não são reportadas na literatura. Até o momento, têm sido apresentados apenas estudos envolvendo a mudança da estrutura trirrutilo para a estrutura tipo- ReO_3 , provocada pela reação de troca iônica em H_2SO_4 sob refluxo²⁰. Em tais condições ocorre a alteração no arranjo do empacotamento tetragonal para o empacotamento hexagonal do LiTaWO_6 , que converte ao HTaWO_6 apresentando a estrutura tipo- ReO_3 .

O espectro FTIR do composto protonado, na região de 4000 a 1330 cm^{-1} , é apresentado na Figura 43. Entre 3000-3650 cm^{-1} observa-se uma banda larga, que é atribuída aos modos de estiramento simétrico e assimétrico O-H da água. A forma alargada e a posição do mínimo da banda indicam a presença de ligações de hidrogênio. A 1690 cm^{-1} observa-se uma banda relativa à deformação angular H-O-H da água. Esta banda é encontrada entre 1600 e 1630 cm^{-1} para vários sistemas inorgânicos⁴⁸, o seu aparecimento em números de onda maiores é um forte indício da

presença de espécies H_3O^+ no sistema. Este fato é evidenciado ainda pela assimetria da banda, que pode ser causada pela deformação degenerada da espécie H_3O^+ .

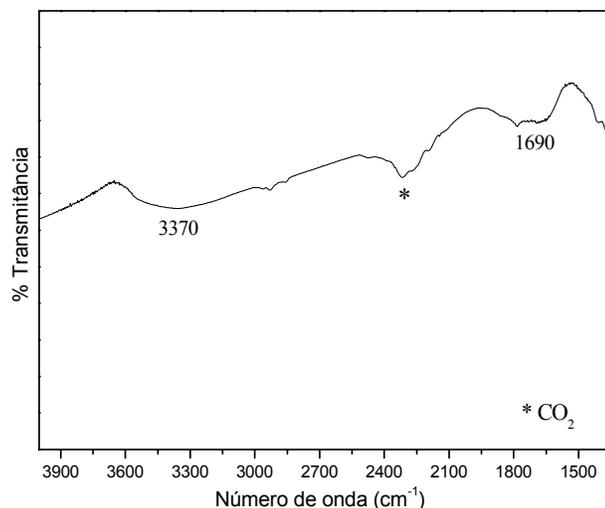


Figura 43. Espectro FTIR do $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na região de 4000 a 1330 cm^{-1} .

De acordo com o resultado de termogravimetria (Figura 44) a perda da água fisiosorvida ocorre entre 25 e 80°C ($\Delta m = 1,9\%$) com a formação do composto parcialmente hidratado $\text{HTaWO}_6 \cdot 3/8\text{H}_2\text{O}$. Na segunda etapa (80-310°C) ocorre a liberação de 3/8 mols de H_2O de hidratação e a formação do composto HTaWO_6 . O terceiro processo de perda de massa (310 - 600°C) está associado à perda dos prótons ácidos e conseqüente formação do óxido $\text{TaWO}_{5,5}$.

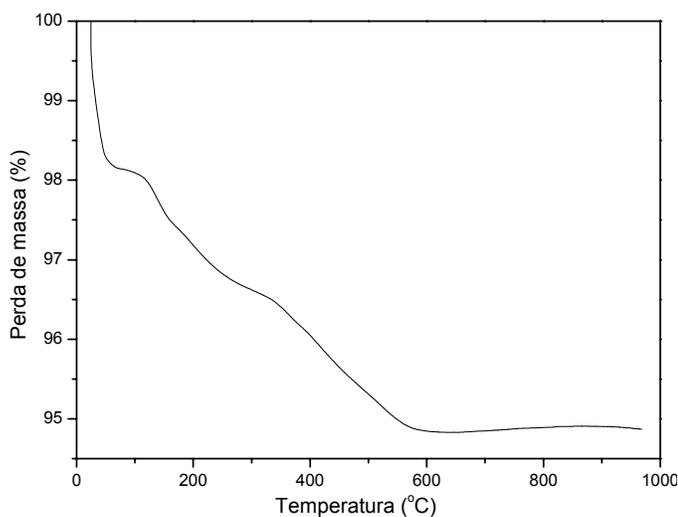
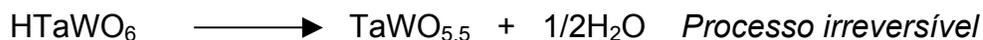


Figura 44. Curva termogravimétrica do $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

As reações de perda de massa podem ser sumarizadas do seguinte modo:



4.7 Síntese do $\text{AgTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - pirocloro e trirrutilo

Os compostos $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, apresentando as estruturas pirocloro e trirrutilo, foram submetidos a reações de troca iônica, com o objetivo de promover a troca topotática do próton pelo íon Ag^+ . Os produtos das reações de troca iônica foram analisados de forma comparativa com os compostos protonados e seus respectivos precursores.

Adicionalmente, foram realizados ensaios complementares com o objetivo de promover a troca dos metais alcalinos pela prata diretamente nos precursores KTaWO_6 e LiTaWO_6 , utilizando as mesmas condições aplicadas aos compostos protonados.

4.7.1 Pirocloro – $\text{AgTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 45 são apresentados os difratogramas do precursor $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, do composto protonado e do composto contendo o íon Ag^+ . De modo semelhante ao observado para a troca K^+/H^+ , não ocorre alteração na estrutura do composto pirocloro com a troca H^+/Ag^+ , como pode ser verificado pela posição dos picos no difratograma.

Contudo, significativas variações ocorrem nas intensidades relativas de determinados picos (indicados com asterisco).

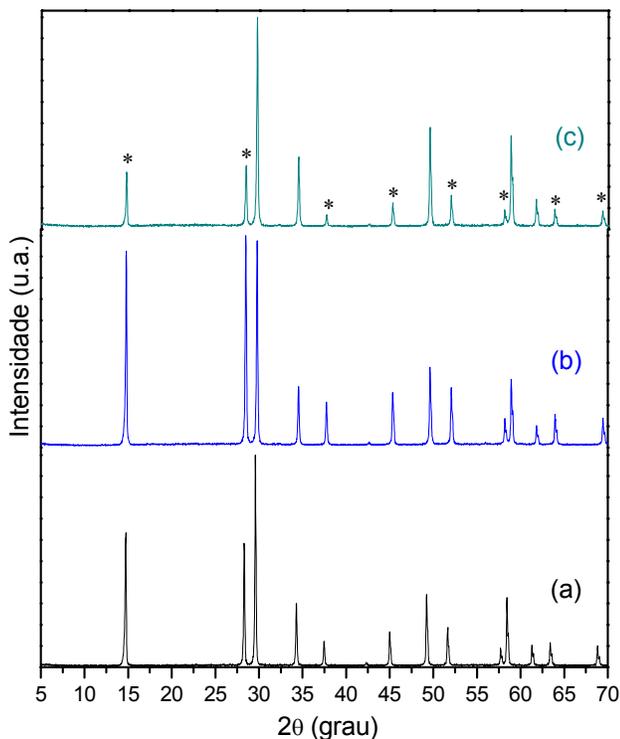


Figura 45. Difratoograma do (a) $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+ .

A diminuição na intensidade desses picos está associada à substituição do H^+ pelo átomo com fator de espalhamento de raios X mais alto, na posição A (16d) do pirocloro. Como os átomos nas posições estruturais 16c (Ta e W) e 16d, para o grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, difratam em fases opostas para as reflexões dos planos cuja soma dos índices de Miller ($h+k+l$) é um número ímpar, a presença do Ag^+ causa um aumento nas interações destrutivas entre essas reflexões, diminuindo o sinal para os planos cuja soma dos índices é ímpar⁵⁴.

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada com a finalidade de monitorar a reação de troca iônica H^+/Ag^+ .

A presença da prata no composto com estrutura pirocloro pode ser confirmada pela presença das linhas: $L\alpha = 2,96$ keV, $K\alpha = 22,16$ keV, $K\beta = 24,94$ keV e $K\beta_2 = 25,48$ keV, no espectro de fluorescência de raios X do composto $AgTaWO_6 \cdot nH_2O$ (Figura 46).

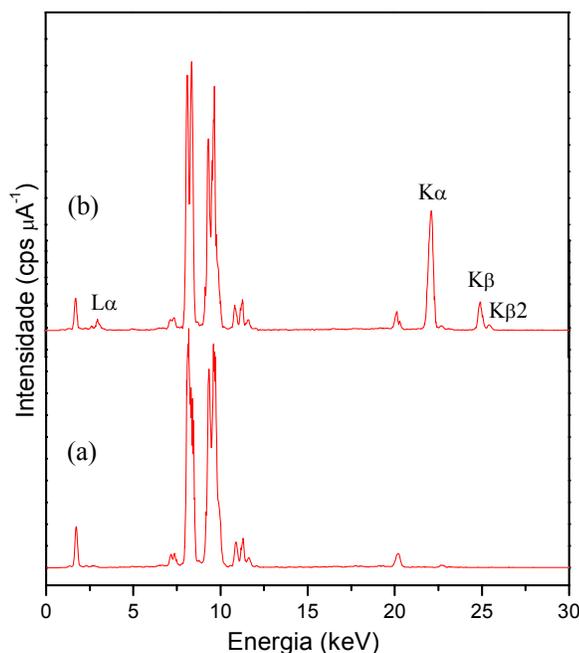


Figura 46. Espectro de fluorescência de raios X do (a) composto protonado e do (b) composto contendo o Ag^+ .

Para a análise da ordem à curta distância dos produtos das reações de troca iônica envolvendo o íon Ag^+ foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman. Na Figura 47 são apresentados os espectros Raman do precursor alcalino $KTaWO_6 \cdot H_2O$ e dos produtos das reações de troca iônica (K^+/H^+ e H^+/Ag^+). Como era esperado, não são observadas alterações espectrais significativas para os modos, ativos no Raman, dos octaedros formadores da estrutura pirocloro. De fato, os modos internos das unidades octaédricas apresentam, aproximadamente, o mesmo padrão geral.

Esta semelhança entre as manifestações espectrais que são observadas para os compostos com estrutura pirocloro esta relacionada à especificidade da troca iônica, que ocorre no sítio cristalográfico 16d da estrutura.

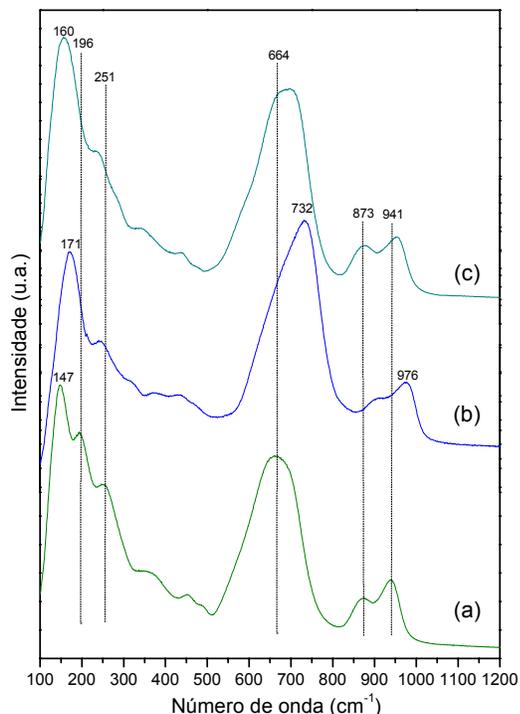


Figura 47. Espectro Raman do (a) $KTaWO_6 \cdot H_2O$, do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+ .

No entanto, algumas alterações podem ser observadas em relação à posição das bandas no espectro. Este deslocamento das bandas pode estar associado a pequenas perturbações nos modos vibracionais causadas pela presença do cátion Ag^+ , que é maior e mais pesado que o próton. Devido a estas características do contra-íon, os espectros do precursor alcalino e do composto contendo a prata são qualitativamente semelhantes e, conseqüentemente, levemente distintos em relação ao composto protonado. De acordo com a literatura a fase hidratada do $HTaWO_6$ apresenta bandas em 1600 e 3500 cm^{-1} atribuídas às deformações e estiramentos da água. Para as amostras hidratadas os modos translacionais e libacionais das moléculas de água são esperados na região das vibrações da estrutura pirocloro. De fato, nenhuma diferença tem sido reportada entre as formas anidra e hidratada. Tais bandas devem ser muito fracas e degeneradas com relação às bandas fortes originadas pela estrutura do

hospedeiro²⁵. No sistema protonado a interação das moléculas de água com o resto da estrutura é mais complexa do que no precursor contendo o potássio. De acordo com os trabalhos que investigaram os espectros Raman nas regiões de estiramento e deformação do grupamento OH, nenhuma evidência de vibrações devidas às ligações entre os oxigênios da estrutura e os prótons ácidos foi encontrada, para todas as composições analisadas¹⁴. Dentre os compostos estudados, o HTaWO₆.H₂O exibe a mínima interação entre a estrutura de octaedros BO₆ e as moléculas convidadas. Tal descoberta experimental contribui para o melhor entendimento da condução protônica. Além disso, a evidência espectroscópica acerca das fracas ligações de hidrogênio da água não suportam a formação dos íons H₃O⁺, que são um requisito crucial para a existência do mecanismo do tipo Grotthus para a difusão de íons H⁺. Esta interpretação dos resultados da espectroscopia Raman é consistente com as evidências estruturais²² e de NMR²⁶, as quais não descrevem a interação dos prótons ácidos com as moléculas de água, em termos da formação do cátion hidrônio¹⁴.

A reação de troca iônica promovida diretamente no precursor contendo o potássio conduziu à formação do AgTaWO₆.nH₂O com manutenção da estrutura pirocloro, como pode ser observado pela posição dos picos no difratograma (Figura 48).

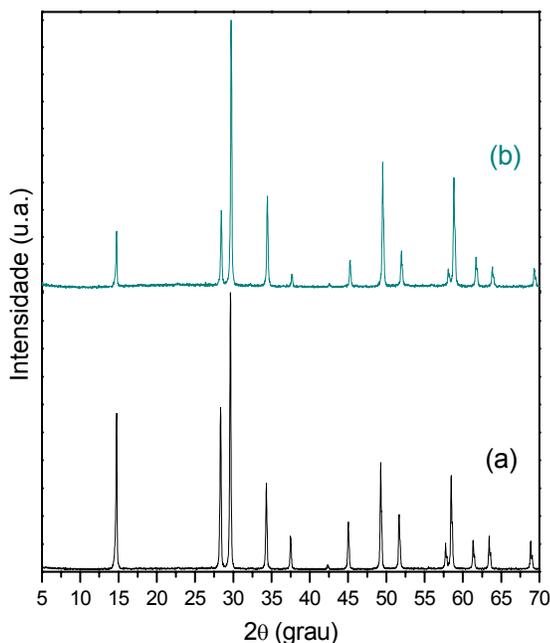


Figura 48. Difratograma do (a) KTaWO₆.H₂O e do (b) composto contendo o Ag⁺.

A reação ocorre topoquimicamente, de modo idêntico ao ocorrido na reação de troca H^+/Ag^+ .

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada com a finalidade de monitorar a troca do potássio pela prata (Figura 49). Após a reação observa-se o desaparecimento das linhas referentes ao potássio: $K\alpha = 3,28$ keV e $K\beta = 3,58$ keV (região indicada com o asterisco); e o surgimento das linhas referentes ao átomo de prata: $L\alpha = 2,96$ keV, $K\alpha = 22,16$ keV, $K\beta = 24,94$ keV e $K\beta2 = 25,48$ keV.

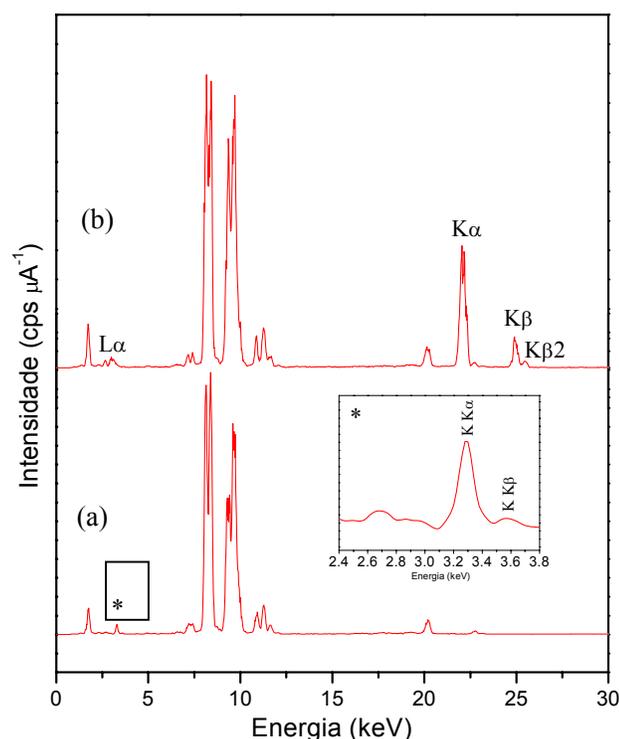


Figura 49. Espectro de fluorescência de raios X do (a) precursor $KTaWO_6 \cdot H_2O$ e do (b) composto contendo o Ag^+ .

4.7.2 Trirrutilo – $AgTaWO_6 \cdot nH_2O$

Na Figura 50 são apresentados os difratogramas do precursor $LiTaWO_6$, do composto protonado e do composto contendo o íon Ag^+ . As reações de troca iônica nos compostos lamelares se processam de forma que uma parte da estrutura original é mantida, o que permite classificá-las como reações topoquímicas.

A troca iônica H^+/Ag^+ provoca uma contração da cela no sentido de c , que está associada a uma diminuição na distância interlamelar do composto trirrutilo. Esta, por

sua vez, pode estar relacionada aos diferentes graus de hidratação dos compostos em função das características de cada contra íon (Li^+ , H^+ e Ag^+).

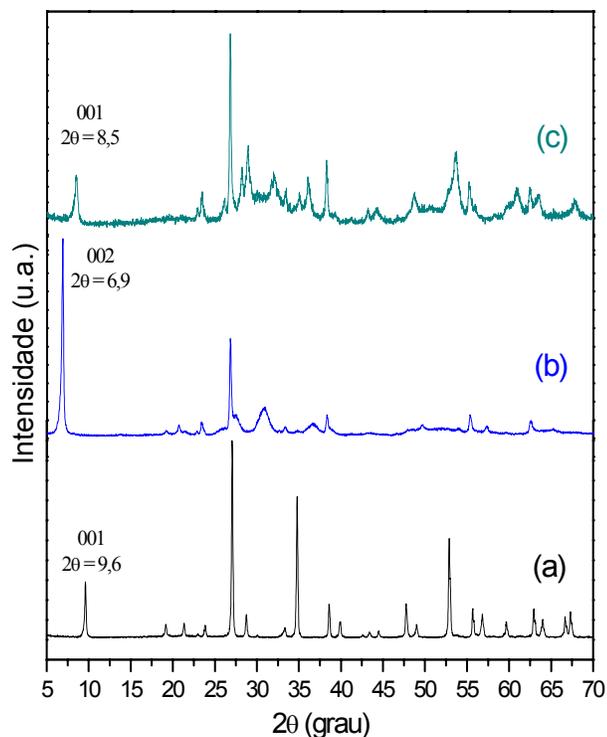


Figura 50. Difratograma do (a) LiTaWO_6 , do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+ .

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para monitorar a troca iônica H^+/Ag^+ . A presença da prata no composto com estrutura trirrutilo pode ser confirmada pela presença das linhas: $\text{L}\alpha = 2,96$ keV, $\text{K}\alpha = 22,16$ keV, $\text{K}\beta = 24,94$ keV e $\text{K}\beta_2 = 25,48$ keV, no espectro de fluorescência do produto da reação de troca iônica (Figura 51).

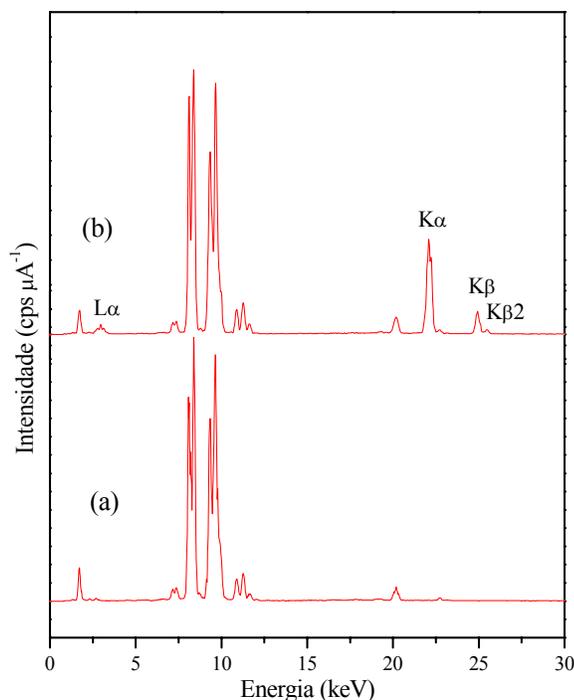


Figura 51. Espectro de fluorescência de raios X do (a) composto protonado e do (b) composto contendo o Ag^+ .

De modo análogo ao composto pirocloro, a análise da ordem à curta distância foi conduzida pela espectroscopia Raman. Na Figura 52 são apresentados os espectros do precursor alcalino LiTaWO_6 e dos produtos das reações de troca iônica (Li^+/H^+ e H^+/Ag^+). Com a troca Li^+/H^+ observa-se um alargamento em algumas bandas do espectro, se comparadas às do precursor contendo o Li^+ . Adicionalmente, a seqüência de bandas é mantida, apresentando apenas um sistemático deslocamento para números de onda menores (downshift), de aproximadamente 10 cm^{-1} , e um deslocamento para números de onda maiores (upshift), de aproximadamente 35 cm^{-1} , para a maioria dos modos de baixo e alto número de onda, respectivamente.

A forma trirrutilo do $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresenta um espectro Raman relativamente simples, qualitativamente diferente do espectro do composto com estrutura pirocloro, em especial na região de baixos números de onda. De acordo com o estudo apresentado por Cazzanelli²⁷, uma banda forte em aproximadamente 60 cm^{-1} , com um ombro pouco resolvido em aproximadamente 80 cm^{-1} , pode ser associada às bandas em 45 e 70 cm^{-1} do pirocloro. Outras manifestações espectrais podem ser observadas em aproximadamente 910 e 990 cm^{-1} , sendo mais similares às do correspondente

composto com estrutura pirocloro, uma vez que estas bandas de alto número de onda são esperadas para os modos internos de estiramento das unidades octaédricas básicas MO_6 .

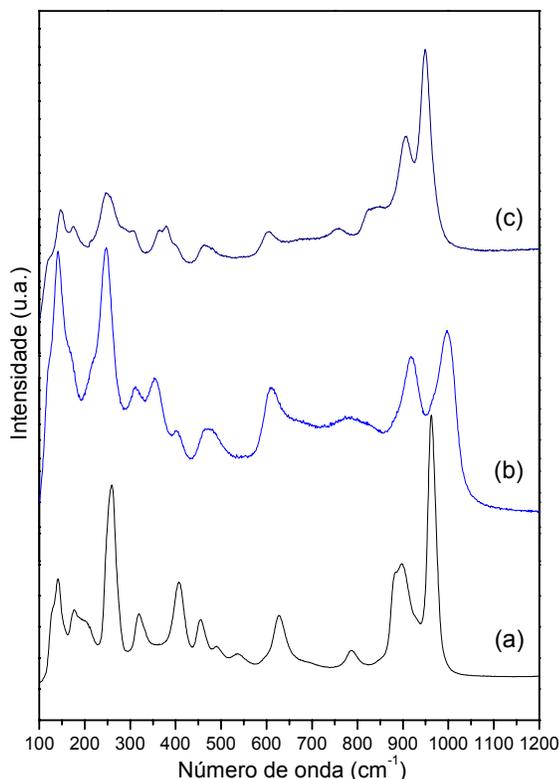


Figura 52. Espectro Raman do (a) LiTaWO_6 , do (b) composto protonado e do (c) composto contendo o Ag^+ .

Com a troca do próton pela prata (Figura 52c) parte da seqüência de bandas é mantida, no entanto ocorrem algumas alterações tanto na intensidade quanto na largura de determinadas bandas e uma nova manifestação espectral é observada em 840 cm^{-1} . A região de maior número de onda, relacionada aos modos vibracionais dos octaedros MO_6 ($M = \text{Ta}$ e W) formadores das lamelas do composto, apresenta uma semelhança qualitativa com o espectro do precursor alcalino contendo o Li^+ (Figura 52a). De um modo geral, podemos observar que existe uma maior interação entre o contra íon e os octaedros formadores da estrutura trirrutilo, se comparada à estrutura rígida do composto pirocloro. Com relação aos modos de baixo número de onda, de modo complementar ao observado na análise por XRD, observamos que a troca iônica H^+/Ag^+ provoca alterações na cristalinidade do composto trirrutilo.

De maneira análoga ao composto pirocloro, a reação de troca iônica Li^+/Ag^+ foi promovida diretamente no precursor LiTaWO_6 . Na Figura 53 são apresentados os difratogramas do precursor LiTaWO_6 e do composto contendo o Ag^+ .

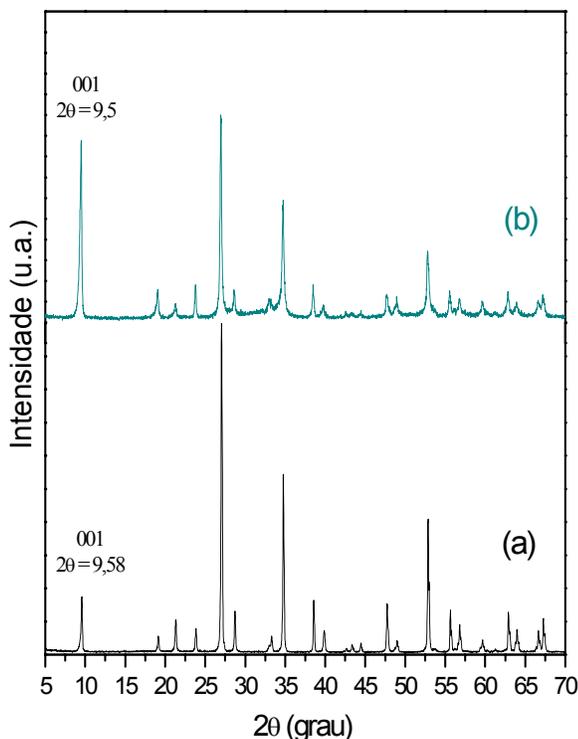


Figura 53. Difratograma do (a) LiTaWO_6 e do (b) composto obtido na troca Li^+/Ag^+ .

A posição dos picos no difratograma indica que a reação de troca iônica ocorre com manutenção da estrutura trirutilo. No entanto, são observadas variações significativas nas intensidades relativas de alguns picos. Esta variação na intensidade pode estar associada à presença do átomo com fator de espalhamento de raios X mais alto na região anteriormente ocupada pelo lítio.

Adicionalmente, a técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para monitorar a troca iônica Li^+/Ag^+ .

A presença da prata no composto com estrutura trirutilo foi confirmada pela presença das linhas: $K\alpha = 22,16 \text{ keV}$, $K\beta = 24,94 \text{ keV}$ e $K\beta_2 = 25,48 \text{ keV}$, no espectro de fluorescência (Figura 54).

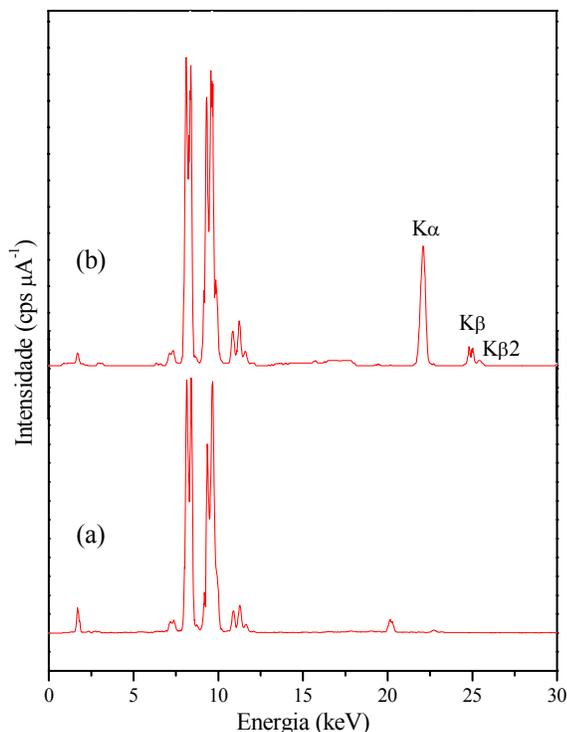


Figura 54. Espectro de fluorescência de raios X do (a) precursor LiTaWO_6 e do (b) composto contendo o Ag^+ .

Devido à diminuição da cristalinidade, observada por XRD, e às alterações observadas nas análises da ordem à curta distância (FTIR e Raman) para o composto trirrutilo $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, não será dado enfoque ao estudo das reações de troca iônica, com variação dos teores de Ag^+ , para este composto. Por outro lado, os esforços serão concentrados nas reações de intercalação envolvendo as matrizes hospedeiras do $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trirrutilo – lamelar) e monoaminas alifáticas.

4.7.3 $\text{Ag}_x\text{H}_{1-x}\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com estrutura pirocloro

Devido à possibilidade de manutenção total da estrutura e às demais características favoráveis às reações de troca iônica, para o pirocloro HTaWO_6 , foi dado enfoque ao estudo de reações com variação da razão molar H^+/Ag^+ , apenas para esta estrutura.

A seqüência de difratogramas dos produtos dessas reações é apresentada na Figura 55.

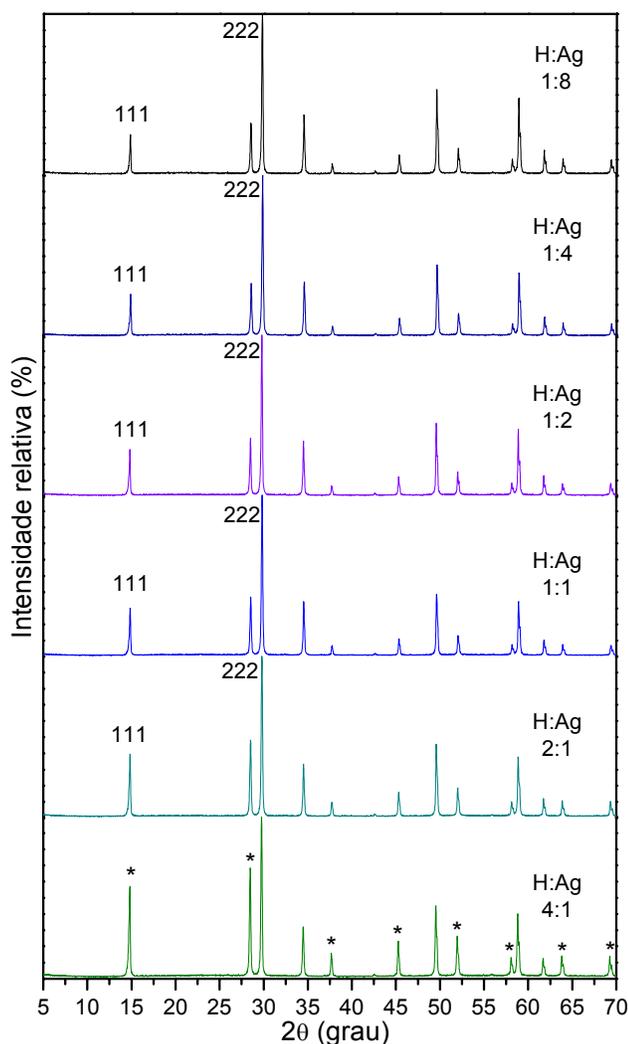


Figura 55. Difratogramas dos compostos $Ag_xH_{1-x}TaWO_6.H_2O$ com estrutura pirocloro

As posições dos picos nos difratogramas permanecem inalteradas após a mudança do contra-íon, indicando que a estrutura pirocloro mantém-se com a troca iônica. Todos os compostos obtidos pertencem ao sistema cristalino cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, característico da estrutura pirocloro, com seus picos podendo ser indexados às reflexões de planos típicos desta estrutura⁴².

Este resultado é esperado, uma vez que a mudança do contra-íon não modifica o arranjo tridimensional, responsável pela coesão da estrutura. Todavia, ocorrem diminuições significativas nas intensidades relativas dos picos cuja soma dos índices de

Miller é um número ímpar (indicados com asterisco). Tal diminuição nas intensidades está associada à substituição dos átomos de H^+ por Ag^+ na posição 16d do pirocloro. A Figura 56 apresenta a relação entre a diminuição da intensidade do pico de difração 111 e a porcentagem atômica relativa de Ag^+ no composto.

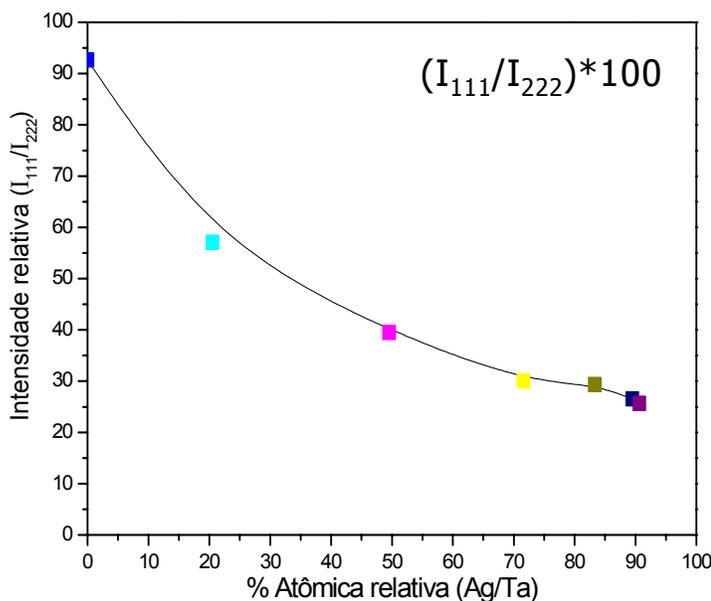


Figura 56. Relação entre a intensidade relativa do pico 111 e a porcentagem atômica de Ag^+ .

A intensidade do pico de difração, cuja soma dos índices de Miller é ímpar, estabelece uma relação aproximadamente exponencial com o teor de prata no composto. A quantidade de Ag^+ nos produtos das reações de troca iônica foi determinada por EDS, os resultados são apresentados no Anexo 01.

4.8 SEM dos produtos das reações de troca iônica

Os compostos precursores e os respectivos produtos das reações de troca iônica foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (SEM), com um aumento de 10000 vezes. Na Figura 57 é apresentada a seqüência de micrografias obtidas para os compostos apresentando a estrutura pirocloro. Inicialmente observa-se que o precursor $KTaWO_6 \cdot H_2O$, obtido por reação no estado sólido a $850^\circ C$ (Figura 57a), apresenta

morfologia semelhante à de compostos submetidos a processos de sinterização, com partículas arredondadas levemente unidas e o aparecimento dos típicos “pescoços”.

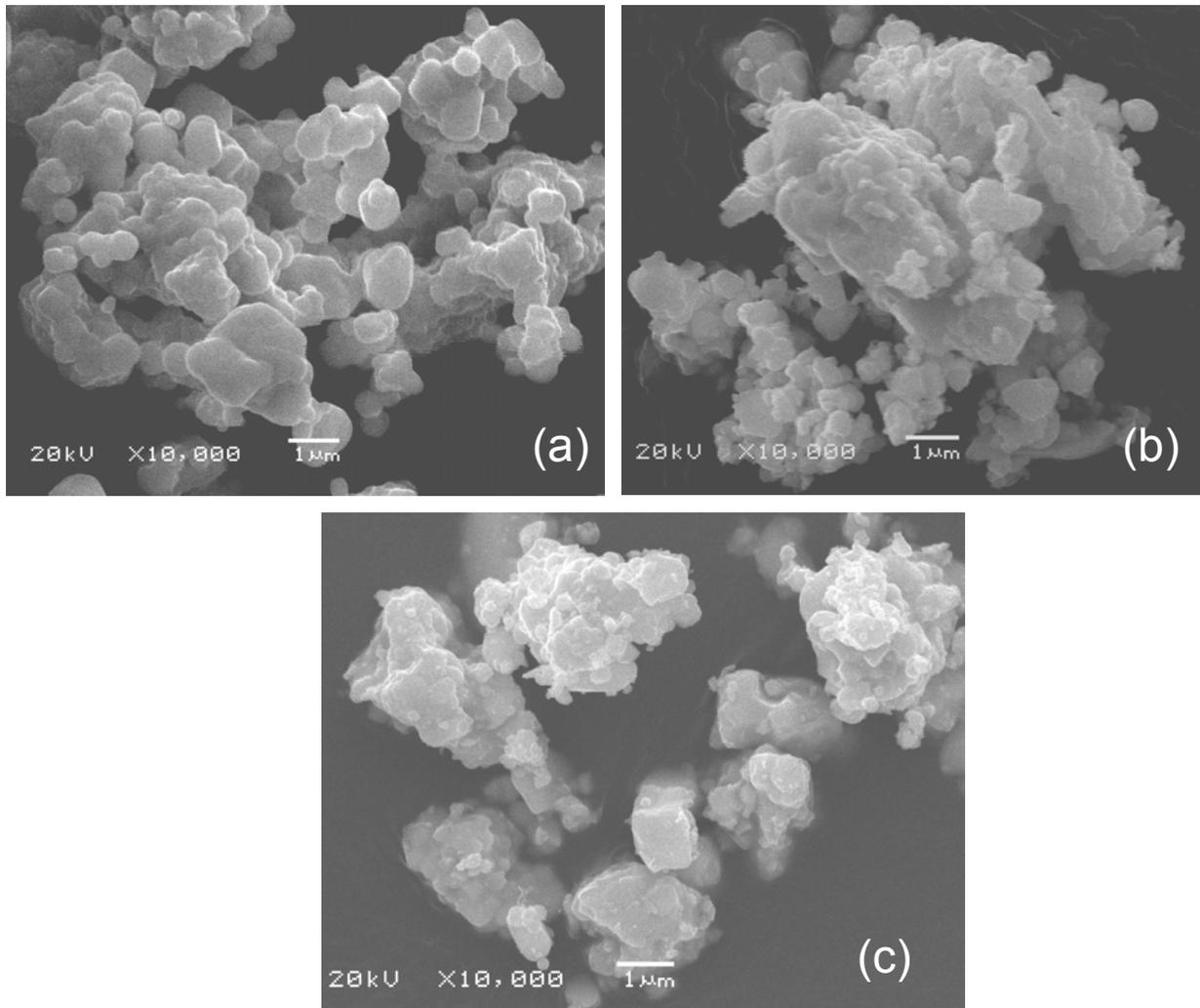


Figura 57. Micrografias dos compostos (a) $KTaWO_6.H_2O$, (b) composto protonado e (c) composto contendo o Ag^+ .

Nas micrografias dos produtos das reações de troca iônica (Figuras 57b e 57c) observa-se que parte da morfologia do composto precursor é mantida, no entanto também são observados alguns aglomerados e partículas menores. Deste modo, pode-se afirmar que não ocorrem alterações significativas na morfologia dos compostos pirocloro submetidos às reações de troca iônica com H^+ e Ag^+ .

Na Figura 58 são apresentadas as micrografias do precursor de lítio e dos produtos das reações de troca iônica envolvendo os compostos com estrutura trirrutilo.

A presença de placas sobrepostas pode ser observada em todas as imagens, sendo mais pronunciada na micrografia do composto protonado (Figura 58b). De modo análogo ao composto pirocloro, as reações de troca iônica não provocam alterações significativas na morfologia dos compostos apresentando estrutura trirrutilo.

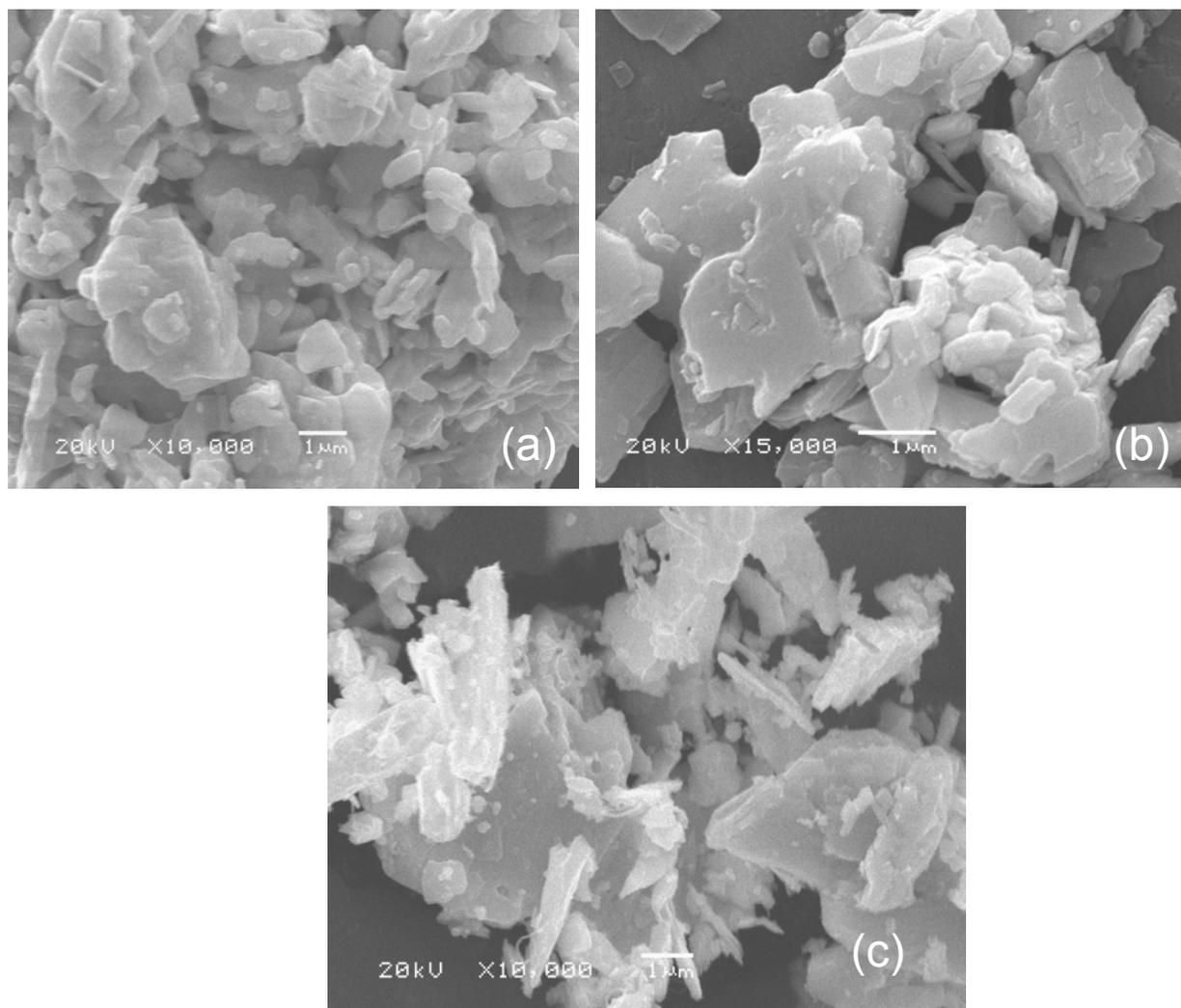


Figura 58. Micrografias dos compostos (a) LiTaWO_6 , (b) composto protonado e (c) composto contendo o Ag^+ .

Na Figura 59 são apresentadas duas micrografias correspondentes à ampliação - 30000 vezes - de dois pontos da imagem 58b, nestas micrografias é possível observar que o composto $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta-se na forma de placas sobrepostas. Uma analogia poderia ser feita com a macroestrutura do mineral Mica.

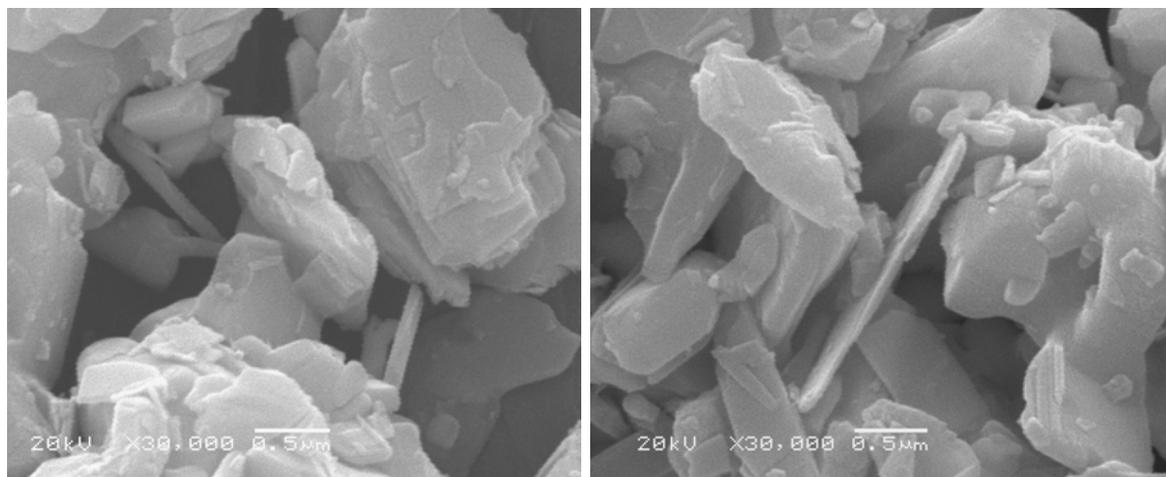


Figura 59. Micrografia do composto $HTaWO_6 \cdot H_2O$, com estrutura trirrutilo.

4.9 Intercalação de monoaminas alifáticas

A tendência de uma determinada espécie a ser intercalada é dependente do quão forte será a sua interação com os sítios ativos presentes na região interlamelar do hospedeiro. Na ausência de interações fortes, os fatores de maior importância sobre o arranjo assumido pelo convidado na região interlamelar são as dimensões e a geometria da molécula. Tal situação é descrita pelo “postulado de preenchimento dos espaços”, que estabelece para estes casos, em particular, que a natureza das interações hospedeiro-convidado serão formadas de acordo com a ocupação mais “econômica possível” do espaço interlamelar¹⁷.

Por outro lado, nos sistemas onde as interações hospedeiro-convidado são fortes, ocorrendo por meio de ligações covalentes ou Coulômbicas, o fator dirigente sobre o arranjo do convidado na região interlamelar é a distribuição dos sítios ativos e, uma vez estabelecidas as interações, faz-se valer o “postulado do preenchimento dos espaços”, de maneira que o arranjo dependerá das dimensões e da geometria da molécula, bem como da estequiometria do composto de intercalação¹⁷.

Espécies orgânicas podem ser intercaladas na região interlamelar de compostos lamelares, especialmente se estes forem óxidos protonados exibindo sítios ácidos de Brønsted e se as espécies orgânicas forem bases de Lewis⁵⁹. Alguns trabalhos têm

reportado a intercalação de bases de Lewis e de monômeros, com a posterior polimerização *in situ*, nos óxidos lamelares $\text{HMWO}_{6.1,5}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ta}$ ou Nb)^{5,23,59}.

As monoaminas alifáticas são bases de Lewis fortes, apresentando valores de pK_a variando pouco com o crescimento da cadeia alifática, estando compreendidos entre 10,5 e 10,8 (água - 20 °C)⁶⁰. Portanto, devido à sua grande tendência à protonação, tais espécies são facilmente intercaladas em materiais lamelares contendo sítios ácidos. A força dirigente para este processo é justamente a reação ácido-base entre o hospedeiro e o convidado, descrita pela equação abaixo¹⁷.



Em última instância, pode-se observar que, formalmente, a intercalação de monoaminas alifáticas no óxido lamelar $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é um processo análogo à troca iônica, no qual o próton original é trocado por cátions R-NH_3^+ , onde R representa a cadeia alifática.

A seguir serão apresentados os resultados das reações de intercalação das monoaminas alifáticas n-butilamina ($\text{pK}_a = 10,77$)⁶⁰ e n-dodecilamina ($\text{pK}_a = 10,63$)⁶⁰, na região interlamelar do $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresentando a estrutura trirrutilo.

Para o composto $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresentando a estrutura pirocloro, a reação de inserção da n-butilamina não conduziu à formação do nanocompósito organo-inorgânico. Possivelmente, a rigidez da estrutura pirocloro e as dimensões dos canais, com área média de $13,9 \text{ \AA}^2$, impediram a intercalação da n-butilamina, cuja área da sessão transversal das cadeias na conformação trans-trans é avaliada em aproximadamente $18,6 \text{ \AA}^2$ ^(9,61).

4.9.1 Nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /butilamina

O composto $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresentando estrutura trirrutilo, foi submetido à reação de intercalação com a n-butilamina ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$). A variação na distância interlamelar do composto protonado foi acompanhada pela difração de raios X do composto de intercalação (Figura 60). Com a intercalação da n-butilamina observa-se um

deslocamento do pico de difração referente à organização lamelar, de 6,98 para 4,48 em 2θ , indicando um aumento na distância interlamelar do hospedeiro de 12,8 Å para 19,6 Å.

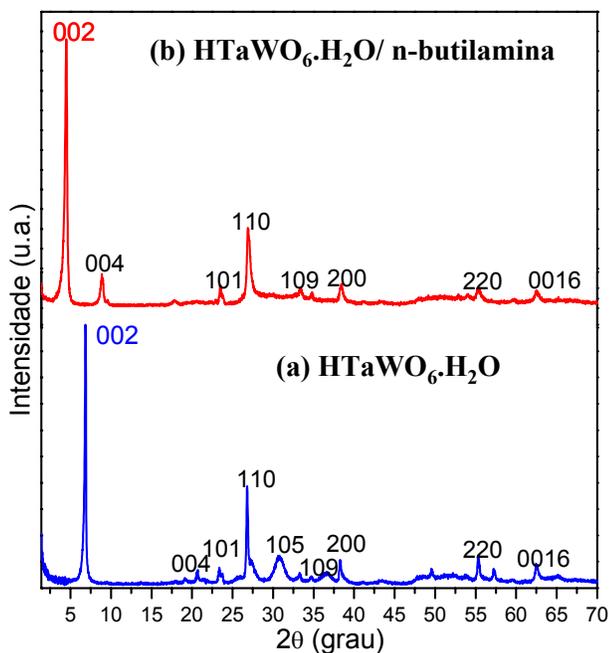


Figura 60. Difratograma do (a) HTaWO₆.H₂O trirrutilo e do (b) nanocompósito HTaWO₆.H₂O/n-butilamina.

Esta variação na distância interlamelar pode estar associada à incorporação de uma dupla camada de moléculas de amina não interpenetradas, em uma disposição perpendicular ao plano da lamela. A Figura 61 apresenta uma esquematização simplificada da disposição das aminas na região interlamelar do hospedeiro.

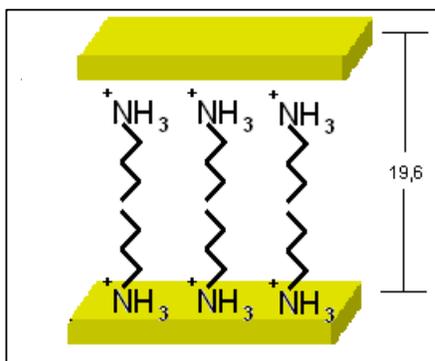


Figura 61. Esquematização do composto de intercalação HTaWO₆.H₂O/n-butilamina.

A presença da amina intercalada pode ser confirmada pela espectroscopia infravermelho, que é de grande importância para a caracterização de compostos de intercalação envolvendo aminas protonadas. A formação do cátion alquilamônio ($R-NH_3^+$) é evidenciada no espectro pelo surgimento de um novo modo de deformação angular (H-N-H), que ocorre em virtude da alteração do número de átomos e da simetria local sobre o grupo amina, influenciando os seus modos de vibração fundamentais. O grupo NH_2 , com simetria local C_{2v} na molécula, deve apresentar três modos ativos no infravermelho, os estiramentos (N-H) simétrico e assimétrico, e uma deformação angular (H-N-H) duplamente degenerada. Por outro lado, o grupo NH_3^+ , com simetria local C_{3v} na molécula, deve apresentar, além dos estiramentos simétrico e assimétrico (N-H), dois modos de deformação angular (H-N-H), ambos ativos no espectro infravermelho, um simétrico e um assimétrico⁶².

O modo de deformação angular assimétrica do grupo NH_3^+ em aminas protonadas é encontrado em aproximadamente 1600 cm^{-1} , enquanto o modo simétrico apresenta-se entre 1550 e 1500 cm^{-1} . Uma vez que a banda referente à deformação assimétrica do grupo NH_3^+ manifesta-se na mesma região espectral que a referente à deformação degenerada do grupo NH_2 de aminas não-protonadas (1600 cm^{-1}), tal banda, por si só, não nos permite concluir sobre a presença de grupos NH_3^+ . No espectro referente ao composto de intercalação encontrado na Figura 62b observa-se ainda que nesta mesma região encontra-se a banda associada ao modo de deformação angular (H-O-H) das moléculas de água de hidratação, impedindo a observação de uma eventual banda de deformação (H-N-H) de grupos NH_3^+ . A água presente no composto de intercalação é a resultante do processo de desprotonação das espécies H_3O^+ da matriz hospedeira, que ocorre em função da formação do $R-NH_3^+$.

Para a água na forma de cátion hidrônio, a banda atribuída às deformações degeneradas da espécie H_3O^+ apresenta-se assimétrica e deslocada para a região de maior número de onda (Figura 62a)⁶².

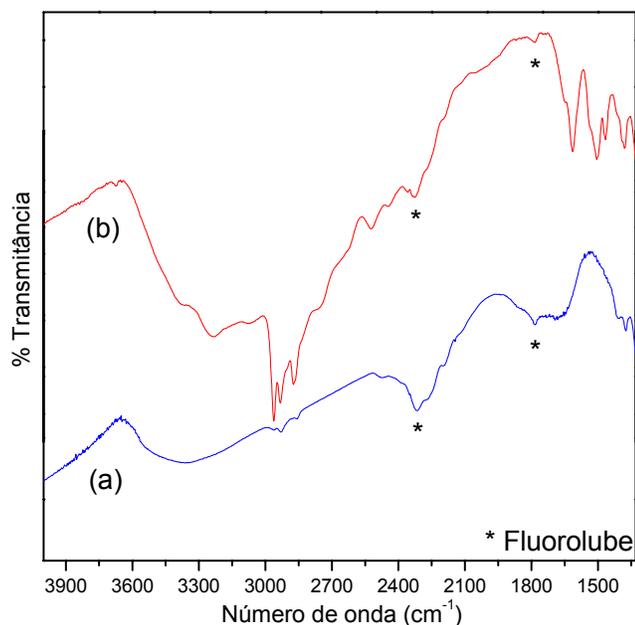


Figura 62. Espectro FTIR do (a) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trirutilo e do (b) nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/n$ -butilamina.

Não obstante, observa-se nos espectros referentes aos compostos de intercalação a presença de uma banda em aproximadamente 1500 cm^{-1} , que não ocorre no espectro da matriz não intercalada. Esta banda é encontrada na região esperada para o modo de deformação angular simétrica do grupo NH_3^+ e, portanto, caracteriza a natureza protonada da amina intercalada.

Nota-se ainda nos espectros dos compostos de intercalação (Figura 62b) as bandas na região compreendida entre 2800 e 2500 cm^{-1} , que também caracterizam a formação do n -butilamônio, sendo atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos NH_3^+ . São observadas também as bandas relacionadas aos modos vibracionais dos grupos CH_2 e CH_3 , cujos estiramentos (C-H) encontram-se na região entre 2950 e 2850 cm^{-1} , e as bandas atribuídas a suas deformações angulares em 1480 e 1390 cm^{-1} ⁽⁶³⁾.

A quantidade de amina intercalada foi determinada por termogravimetria e análise elementar. Para a primeira, a curva termogravimétrica do nanocompósito revela uma perda de massa total de 12,65 %, devido à saída de água e butilamina (Figura 63). Como o teor de água no hospedeiro protonado é de 5,16 %, a quantidade de amina intercalada corresponde a 7,49 %. Deste modo, o cálculo da estequiometria do composto de intercalação conduz a uma fórmula mínima correspondente a $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,53\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, caracterizando uma ocupação parcial dos sítios ácidos do hospedeiro trirrutilo pela amina.

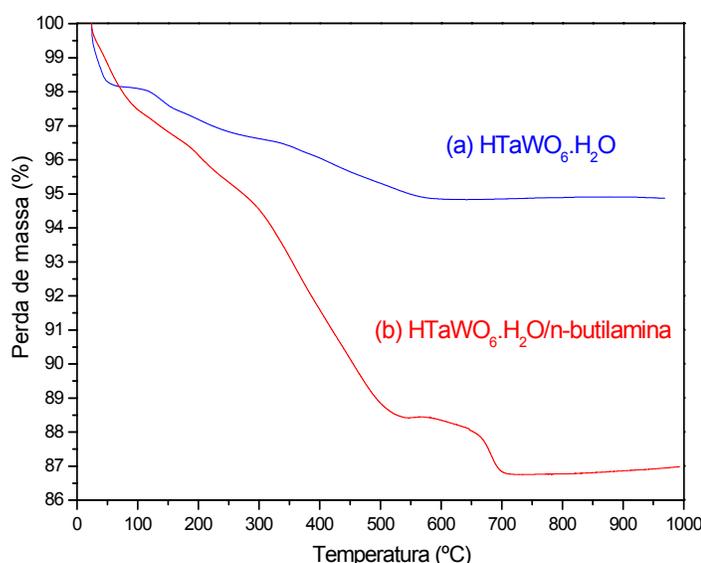


Figura 63. Curva termogravimétrica do (a) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} / n\text{-butilamina}$.

Adicionalmente, os nanocompósitos foram submetidos à análise elementar. A partir desta técnica, as quantidades de carbono e nitrogênio existentes na amostra foram determinadas em 5,91 e 1,48 %, respectivamente. Com os dados obtidos foi calculada a estequiometria do composto de intercalação, sendo obtida a fórmula mínima $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,54\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.

4.9.2 Nanocompósito $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ /dodecilamina

Com a intercalação da n-dodecilamina ($C_{12}H_{25}NH_2$) observa-se um deslocamento do pico de difração, referente à organização lamelar do composto trirrutilo $HTaWO_6 \cdot H_2O$, de 6,98 para 2,9 em 2θ , indicando um aumento na distância interlamelar do hospedeiro de 12,8 Å para 30,6 Å (Figura 64).

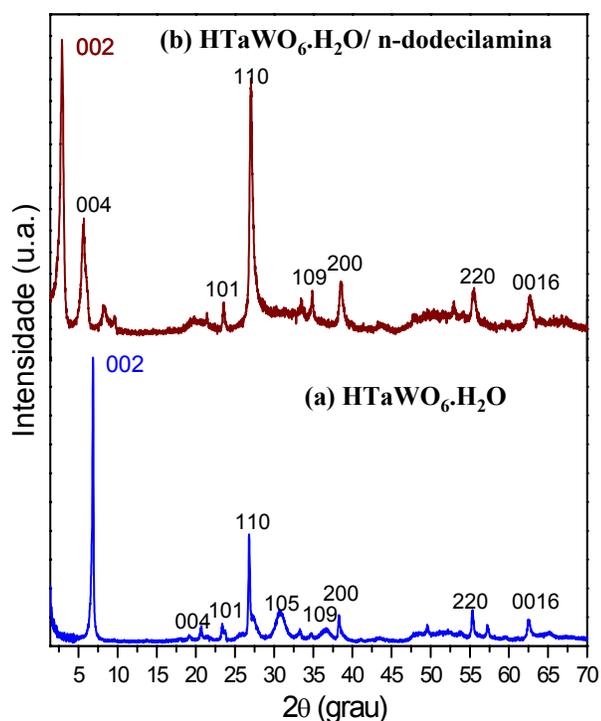


Figura 64. Difractograma do (a) $HTaWO_6 \cdot H_2O$ trirrutilo e do (b) nanocompósito $HTaWO_6 \cdot H_2O$ /n-dodecilamina.

Esta variação na distância interlamelar pode estar associada à incorporação da amina no hospedeiro em duas diferentes conformações i) dupla camada de moléculas de n-dodecilamina parcialmente interpenetradas, em uma disposição perpendicular ao plano da lamela, e ii) dupla camada de moléculas de n-dodecilamina não interpenetradas, inclinadas em $\sim 50^\circ$ em relação ao plano da lamela.

A Figura 65 apresenta de forma esquematizada as duas diferentes conformações.

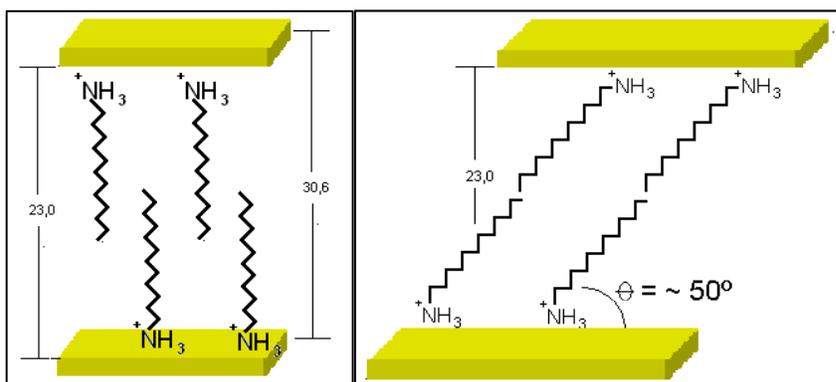


Figura 65. Esquematização das duas conformações possíveis para o composto de intercalação $HTaWO_6 \cdot H_2O/n$ -dodecilamina.

Como discutido no item 4.9.1, a formação do cátion alquilamônio ($R-NH_3^+$) é evidenciada no espectro infravermelho pelo desdobramento do modo de deformação angular (H-N-H). Tal como a n-butilamina, a n-dodecilamina protonada apresenta uma banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} atribuída à deformação angular assimétrica (H-N-H), enquanto o modo simétrico apresenta-se entre 1550 e 1500 cm^{-1} (Figura 66b).

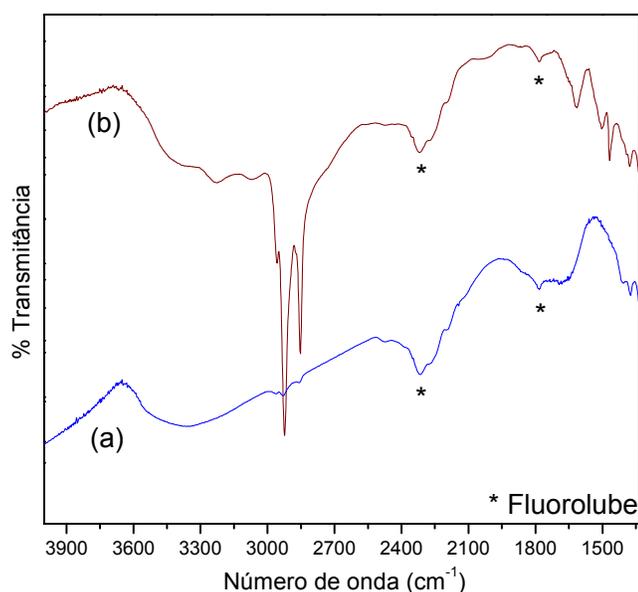


Figura 66. Espectro FTIR do (a) $HTaWO_6 \cdot H_2O$ trirrutilo e do (b) nanocompósito $HTaWO_6 \cdot H_2O/n$ -dodecilamina.

Sendo assim, as bandas encontradas nesta região do espectro do composto de intercalação podem ser atribuídas à natureza protonada da amina intercalada, indicando que suas unidades mantêm interações Coulômbicas com os sítios ativos interlamelares da matriz.

Por se tratarem de reações utilizando a mesma matriz hospedeira e duas aminas alifáticas, podem ser feitas as mesmas considerações, feitas para a n-butilamina, também ao processo de desprotonação das espécies H_3O^+ na formação do R-NH_3^+ . Justificando assim a alteração espectral observada na região de 1700 cm^{-1} do $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 66b).

Ainda no espectro do composto de intercalação, podemos identificar as bandas finas e intensas referentes aos modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 observadas na região entre 2950 e 2850 cm^{-1} , assim como as bandas atribuídas aos seus modos de deformação angular, em 1470 e $1390\text{ cm}^{-1(63)}$.

A quantidade de amina intercalada foi determinada por termogravimetria e análise elementar. A curva termogravimétrica do nanocompósito revela uma perda de massa total de 21,3 %, devido à saída de água e dodecilamina (Figura 67). Como o teor de água no hospedeiro protonado é de 5,16 %, a quantidade de amina intercalada corresponde a 16,14 %.

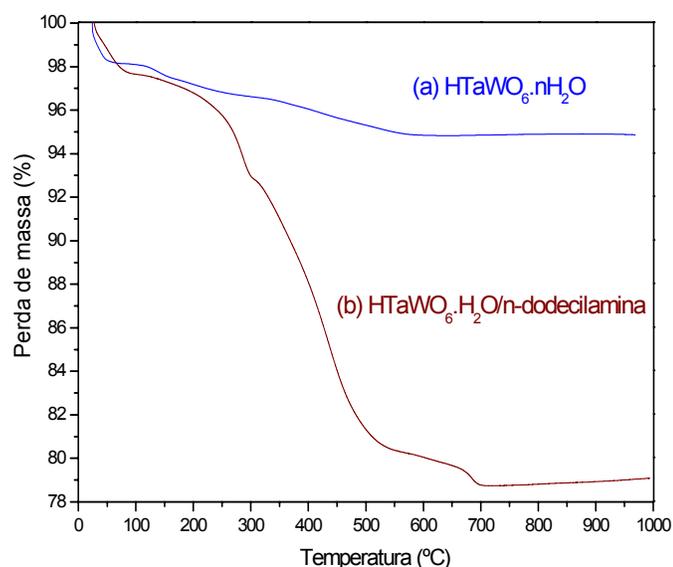


Figura 67. Curva termogravimétrica do (a) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do (b) nanocompósito $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/n\text{-dodecilamina}$.

O cálculo da estequiometria do composto de intercalação conduz a uma fórmula mínima correspondente a $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,50\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$ caracterizando, de maneira análoga ao nanocompósito com n-butilamina, uma ocupação parcial dos sítios ácidos do hospedeiro trirrutilo pela n-dodecilamina.

Os nanocompósitos foram então submetidos à análise elementar e as quantidades de carbono e nitrogênio existente na amostra foram determinadas em 13,53 e 1,32 %, respectivamente. Com os dados obtidos foi calculada a estequiometria do composto de intercalação, sendo obtida a fórmula mínima $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0,55\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$.

O composto $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lamelar apresenta-se como o ácido de Brønsted mais forte quando comparado a uma série de materiais hospedeiros, sendo capaz de promover a intercalação de base de Lewis extremamente fracas. Para este composto são descritas reações topoquímicas de intercalação com a razoavelmente rígida molécula de *p*-aminoazobenzeno e algumas bases de Lewis no intervalo de pK_a de *n*-alquilaminas, até bases heterocíclicas substituídas e quinoxalina ($\text{pK}_a = 0,56$)⁵⁹.

5 Conclusões

Com relação à primeira etapa do trabalho, vale ressaltar que ficou evidenciada a estreita relação entre a estrutura cristalina dos compostos reagentes e a formação da fase de interesse, para as reações no estado sólido. Quanto à análise das condições experimentais relacionadas às reações no estado sólido, foi possível observar que a estrutura pirocloro do KTaWO_6 pode ser obtida com redução de 21h e 250°C no modo *ex-situ* e com redução de 38h e 100°C no modo *in-situ*, em relação aos valores reportados na literatura. Para o composto trirrutilo LiTaWO_6 a estrutura foi formada a 800°C e com redução de 16h no tempo de reação (*in-situ*). As reduções de tempo e temperatura, em relação aos valores reportados na literatura, indicam a grande tendência à formação das duas estruturas e viabilizam trabalhos futuros envolvendo quantidades maiores dos compostos. Também vale ressaltar, que pela primeira vez ambos os compostos foram obtidos sem a necessidade da interrupção das reações para a trituração e homogeneização da mistura reacional.

Na segunda etapa do trabalho, foram verificados os comportamentos distintos das duas estruturas (pirocloro e trirrutilo) frente às reações de troca iônica. Para a estrutura pirocloro, as reações de troca iônica K^+/H^+ , H^+/Ag^+ e K^+/Ag^+ se processam com a manutenção total da estrutura do composto. Estes resultados evidenciam que a estrutura pirocloro do KTaWO_6 apresenta-se promissora para estudos envolvendo demais íons. Por outro lado, a troca iônica provoca alterações na cristalinidade do composto trirrutilo. Devido à especificidade da reação de troca iônica no composto pirocloro, pôde ser estabelecida uma relação aproximadamente exponencial entre a intensidade de determinados picos de difração e o teor de Ag^+ nos compostos do tipo $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6$. Deste modo, a difratometria de raios X pode ser utilizada como uma espécie de sonda para o monitoramento das reações de troca iônica envolvendo o composto com estrutura pirocloro.

Com relação à última etapa do trabalho, envolvendo a intercalação das aminas lineares n-butilamina e n-dodecilamina, as reações se processaram com manutenção da estrutura trirrutilo do composto HTaWO_6 . Como era esperado, não foram observadas as reações de inserção das aminas nos canais da estrutura pirocloro; possivelmente

devido à diferença entre a área da sessão transversal das aminas e a área dos canais da estrutura rígida do composto pirocloro HTaWO₆. Para o composto trirrutilo, a *driving force* do processo de intercalação está relacionada à interação das bases com os sítios ácidos presentes no interior das lamelas.

6 Referências bibliográficas

- 1 - KAR, T., CHOUDHARY, R.N.P. Structural dielectric and electrical conducting properties of KB'B''O₆ (B' = Nb, Ta; B'' = W, Mo) ceramics. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 62, p. 1149-1161, 2001.
- 2 - SCHAACK, R., MALLOUK, T.E. Exfoliation of layered rutile and perovskite tungstates. **Chem. Commun.**, p. 706-707, 2002.
- 3 - KAR, T., CHOUDHARY, R. N. P. Structural, dielectric and electrical conducting properties of CsB'B''O₆ (B' = Nb, Ta; B'' = W, Mo) ceramics. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 90, p. 224-233, 2002.
- 4 - WU, J., UCHIDA, S., FUJISHIRO, Y., YIN, S., SATO, T. Synthesis and photocatalytic properties of HTaWO₆/(Pt, TiO₂) and HTaWO₆/Fe₂O₃ nanocomposites. **Inorg. Mater.**, v. 1, p. 253-258, 1999.
- 5 - KOENE, B.E., NAZAR, L.F. Synthesis and eletrochemical lithium insertion in polyaniline / HMWO₆ (M = Ta, Nb) nanocomposites. **Solid State Ionics**, v. 89, p. 147-157, 1996.
- 6 - YIN, S., MAEDA, D., ISHITSUKA, M., WU, J., SATO, T. Synthesis of HTaWO₆/(Pt, TiO₂) nanocomposite with high photocatalytic activities for hydrogen evolution and nitrogen monoxide destruction. **Solid State Ionics**, v. 151, p. 377-383, 2002.
- 7 - LIAN, J., WANG, L.M., WANG, S.X., CHEN, J., BOATNER, L.A., EWING, R.C. Nanoscale manipulation of pyrochlore: new nanocomposite ionic conductors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 87, nº 14, p. 145901/1-145901/4, 2001.
- 8 - BUTLER, M.A., BIEFELD, R.M. NMR study of proton motion in the defect pyrochlores HTaWO₆ and HTaWO₆.H₂O. **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 19, p. 5455-5462, 1979.
- 9 - MARI, C.M., BONINO, F., CATTI, M., PASINETTI, R., PIZZINI, S. Electrical conductivity of HTaWO₆.H₂O and HTaWO₆. **Solid State Ionics**, v. 18-19, p. 1013-1019, 1986.

- 10 - Kemnitz, E. from Berlin Adlershof: banco de dados. Disponível em: <<http://images.google.com/images>>. Acesso em 20 nov. 2002.
- 11 - GARCIA-MARTIN, S., VEIGA, M.L., JEREZ, A., PICO, C. Analisis de las propiedades de conductividad ionica em la estructura tipo pirocloro. **An. Quim. Int.** Ed., v. 87, p. 982-985, 1991.
- 12 - ZHUIYKOV, S. Hydrogen sensor based on a new type of proton conductive ceramic. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.21, nº 9, p. 749-759, 1996.
- 13 - CATTI, M., MARI, C.M., VALERIO, G. Potencial energy maps and H⁺ conduction mechanism in HTaWO₆.xH₂O pyrochlore. **J. Solid State Chem.**, v.98, p. 269-277, 1992.
- 14 - CAZZANELLI, E., MARIOTTO, G. Raman spectroscopy of HTaWO₆.xH₂O (M = W and Te) pyrochlores and their potassium precursors. **Solid State Ionics**, v.46, p. 135-140, 1991.
- 15 - MARI, C.M., ANGHILERI, A., CATTI, M. Thermal and water vapor pressure dependence of electrical conductivity in HTaWO₆.xH₂O (0<x<1). **Solid State Ionics**, v.28-30, p. 642-646, 1988.
- 16 - SCHOLLHORN, R. Intercalation chemistry. **Physica B & C**, v. 99, n. 1-4, p. 89-99, 1980.
- 17 - ALBERTI, G., COSTANTINO, U. Layered Solids and Their Intercalation Chemistry, ATWOOD, J. L., DAVIE, L. E. D., MACNIO, D. D., VOGTLE, F. (eds), **Comprehensive Supramolecular Chemistry**, New York: Pergamon, v. 7, 1996, 813 p.
- 18 - MAIA, D. J., DE PAOLI, M. A., ALVES. O. L., ZARBIN, A. J. G. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. **Quim. Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- 19 - ALBERTI, G., COSTANTINO, U., **Intercalation chemistry**, WHITTINGHAM, M. S., JACOBSON, A. J. (eds), New York: Academic press, v. 5, p. 147-180, 1982.
- 20 - BHAT, V., GOPALAKRISHNAN, J. HNbWO₆ and HTaWO₆: novel oxides related to ReO₃ formed by ion exchange of rutile - type LiNbWO₆ and LiTaWO₆. **J. Solid State Chem.**, v.63, p.278-283, 1986.
- 21 - MICHEL, C., GROULT, D., RAVEAU, B. Proprietes d'echange d'ions des pyrochlores AB₂O₆-I. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.37, p. 247-250, 1975.
- 22 - GROULT, D., PANNETIER, J., RAVEAU, B. Neutron diffraction study of the defect pyrochlores TaWO_{5.5}, HTaWO₆, H₂Ta₂O₆, and HTaWO₆.H₂O. **J. Solid State Chem.**, v.41, p.277-285, 1982.

- 23 - BHAT, V., GOPALAKRISHNAN, J. HNbWO₆ and HTaWO₆: novel layered oxides related to the rutile structure. Synthesis and investigation of ion-exchange and intercalation behaviour. **Solid State Ionics**, v. 26, p. 25-32, 1988.
- 24 - CATTI, M., CAZZANELLI, E., MARI, C.M., MARIOTTO, G. Trirutile phases of HTaWO₆.xH₂O: vibrational properties and electrical conductivity. **J. Solid State Chem.**, v.107, p. 108-116, 1993.
- 25 - CATTI, M., MARI, C.M. Raman study and electrical conductivity of HTaWO₆.H₂O (M = W and Te). **Solid State Ionics**, v. 40-41, p. 900-902, 1990.
- 26 - FLOCH, M.D., PANNETIER, J., DOREMIEUX-MORIN, C., ARRIBART, H. 1H NMR structural rigid lattice and dynamical study of the defect pyrochlores H₂Ta₂O₆, HTaWO₆, and their hydrates. **J. Chem. Phys.**, v. 84, n° 9, p. 4760-4768, 1986.
- 27 - CAZZANELLI, E., MARIOTTO, G. Photo-induced transformations in pyrochlore and trirutile phases of HTaWO₆. **Solid State Ionics**, v.53-56, p. 383-390, 1992.
- 28 - GOODENOUGH, J.B., HONG, H. Y-P., KAFALAS, J.A. Fast Na⁺ - ion transport in skeleton structures. **Mater. Res. Bull.**, v.11, p.203-220, 1976.
- 29 - BLASSE, G., PAUW, A.D.M. Crystal structure of some LiMe₅+Me₆+O₆ compounds. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.32, p. 3960-3961, 1970.
- 30 - KUMADA, N., HORIUCHI, O., MUTO, F., KINOMURA, N. A new layered type compound, HTaWO₆.nH₂O (n = 0.5 - 1.5) prepared from LiTaWO₆ by ion exchange reaction. **Mater. Res. Bull.**, v.23, p. 209-216, 1988.
- 31 - SEBASTIAN, L., GOPALAKRISHNAN, J. Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective. **J. Mater. Chem.**, v.13, p. 433-441, 2003.
- 32 - RUIZ-HITZKY, E. Conducting polymers intercalated in layered solids. **Adv. Mater.**, v. 5, n° 5, p. 334-340, 1993.
- 33 - Yin, S.; Wu, J.; Ito, D.; Ohba, T.; Sato, T. Synthesis and photochemical properties of HTaWO₆/(Pt, TiO₂) nanocomposite under visible light irradiation. **Composite Interfaces**, v. 11, n. 2, p. 195-204, 2004.
- 34 - WANG, L., WU, J., HUANG, M., LIN, J. Synthesis and photocatalytic properties of layered intercalated materials HTaWO₆/(Pt, Cd_{0.8}Zn_{0.2}S). **Scr. Mater.**, v.50, p. 465-469, 2004.
- 35 - WEST, A. R. **Basic Solid State Chemistry**. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 1999. 480 p.

- 36 - RAO, C.N.R., GOPALAKRISHNAN, J. Synthesis of complex metal oxides by novel routes. **J. Am. Chem. Soc.**, v.20, p. 228-235, 1987.
- 37 - RAO, C. N. R., GOPALAKRISHNAN, J. **New Directions in Solid State Chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 1986. 516 p.
- 38 - WOLD, A. The preparation and characterization of materials. **J. Chem. Educ.**, v. 57, nº 8, p. 531-536, 1980.
- 39 - HANNAY, N. B. **Treatise on Solid State Chemistry**, v. 4. New York: Plenum Press, 1976. 195 p.
- 40 - WILLIAMS, P. A., HUDSON, M. J. **Recent developments in ion exchange**. New York: Elsevier Applied Publishers Ltd. 1987. 423 p. CLEARFIELD, A. **Inorganic ion exchange materials**. Florida: CRC Press INC. 1982. 290 p.
- 41 - CLEARFIELD, A., **New ion exchange materials: their synthesis, structure and ion exchange properties**. ABE, M., KATAOKA, T., SUZUKI, T. (eds), **New Developments in Ion Exchange**, Tokio: Elsevier, 1991, 636 p.
- 42 - MARI, C.M., CATTI, M., CASTELLI, A. Characterization of KTaWO₆.H₂O. **Mater. Res. Bull.**, v.21, p.773-778, 1986.
- 43 - ZARBIN, A.J.G., ALVES, O.L., AMARILLA, J.M., ROJAS, R.M., ROJO, J.M. Silver antimonates with pyrochlore -like structure prepared by thermal treatment of silver proton-exchange antimonate acid: formation process and structural characterization. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 1652-1658, 1999.
- 44 - GALEMBECK, A., ALVES, O.L. Thermal behavior of alfa-Ba(FeS₂)₂ and AgFeS₂:quasi-unidimensional and 3D network compounds prepared from ion-exchange on the same precursor. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 3275-3280, 1999.
- 45 - Romano, R. **Fosfatos ácidos de metais tetravalentes: intercalação de espécies orgânicas e potencialidades na preparação de nanocompósitos com polianilina e nylon-6**. Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (2001).
- 46 - VANDENBORRE, M.T., HUSSON, E. Comparison of the force field in various pyrochlore families. The A₂B₂O₇ oxides. **J. Solid State Chem.**, v. 50, p. 362-371, 1983.
- 47 - VANDENBORRE, M.T., HUSSON, E. Comparison of the force field in various pyrochlore families. Phases presenting structural defects. **J. Solid State Chem.**, v.53, p. 253-259, 1984.
- 48 - NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 3rd ed. New York: Wiley & Sons, 1977. 448 p.

- 49 - SUBRAMANIAN, M. A., SUBRAMANIAN, R., CLEARFIELD, A. Fast ion conduction in the defect pyrochlore system $\text{KBxW}_2\text{-xO}_6$ ($b = \text{Al, Ti and Ta}$). **Solid State Ionics**, v.15, p. 15-19, 1985.
- 50 - SPECHT, R. W., BRUNNER, D. G., TOMANDL, G. A new proton-conducting ceramic: Part I, preparation of RbTaWO_6 and RbNbWO_6 . **Adv. Ceram. Mater.** v. 2, n° 4, p. 789-793, 1987.
- 51 - HUSSON, E., REPELIN, Y., BRUSSET, H. Vibration-spectra and calculation of force-field of antimonates and tantalates with trirutile structure. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 35, n. 10, p. 1177-1187, 1979.
- 52 - HAEUSELER, H. Infrared and Raman-spectra and normal coordinate calculations on trirutile-type compounds. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 37, n. 7, p. 487-495, 1981.
- 53 - EROR, N. G., BALACHANDRAN, U. Vibrational spectroscopic study of the compound TiTa_2O_7 . **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 39, n. 3, p. 261-263, 1983.
- 54 - BURMISTROV, V.A., KLESHCHEV, D.G., KONEV, V.N., PLETNEV, R.N. The change in the proton structure of hydrated antimony pentoxide during thermal decomposition and ion exchange. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 30, n° 8, p. 1112-1114, 1985.
- 55 - COLOMBAN, P., LUCAZEAU, G., MERCIER, R., NOVAK, A. Vibrational-spectra and structure of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -beta alumina. **J. Chem. Phys.**, v. 67, n. 11, p. 5244-5251, 1977.
- 56 - SIQUEIRA Jr., J. M. **Química do estado sólido: contribuição ao estudo da fase gama do fosfato Zr (IV)**, Tese de mestrado, Unicamp, 1991.
- 57 - GROULT, D., MICHEL, C., RAVEAU, B. Sur l'évolution thermique des pyrochlores d'hydroxonium et d'ammonium H_3OMWO_6 , $\text{H}_4\text{OM}_2\text{O}_6$ et NH_4MWO_6 ($M = \text{Nb, Ta}$). **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.36, p. 61-66, 1974.
- 58 - KUMADA, N., TAKESHITA, M., MUTO, F., KINOMURA, N. Ion exchange of $\text{TaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.5 - 1.5$) white a layered structure. **Mater. Res. Bull.**, v.23, p.1053-1060, 1988.
- 59 - KINOMURA, N., KUMADA, N. Intercalation of weak Lewis bases into $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. **Solid State Ionics**, v.51, p. 1-5, 1992.
- 60 - **Handbook of Chemistry and Physics**, D. R. Lide (ed.), CRC Press, 76th ed., Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1995-1996.

- 61** - MENENDEZ, A., BARCENA, E., JAIMEZ, J. R., GARCIA, J. Intercalation of n-alkylamines by gamma - titanium phosphate - syntesis of new materials by thermal treatmente of the intercalation compounds. **Chem. Mater.** v. 5, n. 8, p. 1078-1084, 1993.
- 62** - NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordenation Compounds.** 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1970. 448 p.
- 63** - CROSS, A. D. **An Introduction to Infra-Red Spectroscopy.** London: Butterworths Publications Limited, 1960. 65 p.