

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA
DO ÁCIDO ANTIMÔNICO CRISTALINO
E DERIVADOS

Aldo José Gorgatti [Zarbin *n/25*]
Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz [Alves *k*]

08.2.1993

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DE MESTRADO DE ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN, DEFENDIDA EM 08/02/1993, E APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA COMPOSTA POR:

PROF. DR. MITSUKIMI TSUNOA

IQ (UFSCAR)

PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

IQ (UNICAMP)

PROF. DR. OSWALDO LUIZ ALVES

IQ (UNICAMP)



PROF. DR OSWALDO LUIZ ALVES

PRESIDENTE DA BANCA

CURRICULUM VITAE

ALDO JOSE GORGATTI ZARBIN

I. DADOS PESSOAIS

II. Nome: Aldo José Gorgatti Zarbin

II2. Filiação: Arlindo Zarbin

Leyle Gorgatti Zarbin

II3. Data de Nascimento: 01 de agosto de 1968

II4. Naturalidade: Matão - São Paulo

II5. Nacionalidade: Brasileira

II6. Estado Civil: Solteiro

II7. Carteira de Identidade: 15 724 581- SSP/SP

II8. CIC: 137 683 838 - 90

II9. Título de Eleitor: 571 741 901-91 (18/09/86) Matão - SP

II10. Documento Militar: 635688 - H (5ª CSM)

II11. Endereço Residencial: Rua José Bonifácio, 560

CEP 15990 - Matão - SP

Telefone (0162) 82-1598

II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

II1. Primeiro Grau - Escola Estadual de Primeiro e Segundo
Grau Professor Henrique Morato - Matão-SP

1ª - 4ª séries (1975/1978)

5ª-8ª séries (1979/1982)

II2. Segundo Grau - Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau

Professor Henrique Morato - Matão-SP

1ª e 2ª séries (1983/1984) -

- Centro Educacional Objetivo - Araraquara-SP

3ª série (1985)

II3. Graduação - Universidade Estadual de Campinas.

Bacharel em Química com atribuições Tecnológicas.

Diploma registrado no MEC sob número 176972, livro

FMQ-6, Fls 368 Proc. nº 5531/90, 25/08/1990.

Registro no CRQ IV nº 04228933, 10/08/92

II4. Pós-Graduação - Universidade Estadual de Campinas.

Mestre em Química Inorgânica, aprovado com
distinção e louvor.

IQ/UNICAMP, sob Orientação do Prof. Dr. Oswaldo
Luiz Alves.

II5. Cursos de extensão universitária:

"Química de Fronteira II"- Prof. Inés Joeques-
Universidade Estadual de Campinas - Fevereiro/89

III. PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

III1. VII Encontro Nacional dos Estudantesb de Química (ENEQUI) -
Universidade Federal da Bahia - Salvador/BA - Tema: Química e
Tecnologia (1-10/Fev/1988).

III2. VIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química (ENEQUI) -
Universidade Estadual de Campinas - Campinas-SP - Tema: Universidade e
Sociedade (15-23/Fev/1989).

III3. IX Encontro Nacional dos Estudantes de Química (ENEQUI) -
Universidade Federal de Viçosa - Viçosa-MG - Tema: Química e Meio
Ambiente (12-19/Jan/1990).

III4. 39^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da
Ciência (SBPC)- Universidade Federal de Brasília - Brasília-DF - Julho
1987

III5. 40^a Reunião anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da
Ciência (SBPC) -Universidade de São Paulo - Julho 1988

III6. 1^o Encontro Nacional de Química Ambiental- Diagnósticos e
Perspectivas para a Próxima Década - Universidade Estadual de Campinas
- Campinas-SP - Fevereiro 1990.

III7. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ),
Caxambu-MG, maio/1991.

III8. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ),
Caxambu-MG, maio/1992.

IV. PARTICIPAÇÕES ACADÊMICAS

IV1.Representante suplente da graduação na congregação do instituto de
química da Unicamp durante o ano de 1989.

IV2.Representante titular da graduação na congregação do instituto de
química da Unicamp durante o ano de 1990.

IV3. Representante titular da pós-graduação na congregação do instituto de química da Unicamp durante o ano de 1991.

IV4. Membro da comissão organizadora do VIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química (ENEQUI), realizado na Unicamp em fevereiro de 1989.

V. ATIVIDADES DIDÁTICAS, ACADÊMICAS E PROFISSIONAIS

V1. Executor do projeto de iniciação científica "Síntese, Caracterização e Troca Iônica envolvendo Antimoniato de Ferro III", realizado no departamento de química inorgânica do instituto de química da Unicamp, sob orientação do Prof. Dr. Cláudio Airoidi, no período de novembro/1987 a julho/1989, com bolsa patrocinada pelo CNPq.

V2. Professor de química na Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Prof. Carlos Lencastre - Jardim Garcia - Campinas - SP durante o ano letivo de 1989.

V3. Professor de química no Curso e Colégio Boa Vista - Sistema Anglo de ensino - Matão - SP, durante o ano letivo de 1990.

V4. Executor do projeto "Química do Estado Sólido: Estudo das Propriedades do Ácido Antimônico Cristalino e de seus Derivados", tema da tese de mestrado em execução no LQES-IQ/UNICAMP.

V5. Cursos realizados durante o programa de mestrado:

- Métodos físicos em química inorgânica II- 4 créditos - conceito

A

- Métodos avançados de caracterização de sólidos - 2 créditos - conceito A

- Microscopia em química - 4 créditos - conceito A

- Química do estado sólido - 4 créditos - conceito A

- Química do estado sólido avançado - 4 créditos - Conceito A

- Química Inorgânica avançada - 4 créditos- em andamento

IV3. Representante titular da pós-graduação na congregação do instituto de química da Unicamp durante o ano de 1991.

IV4. Membro da comissão organizadora do VIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química (ENEQUI), realizado na Unicamp em fevereiro de 1989.

V. ATIVIDADES DIDÁTICAS, ACADÊMICAS E PROFISSIONAIS

V1. Executor do projeto de iniciação científica "Síntese, Caracterização e Troca Iônica envolvendo Antimoniato de Ferro III", realizado no departamento de química inorgânica do instituto de química da Unicamp, sob orientação do Prof. Dr. Cláudio Airoidi, no período de novembro/1987 a julho/1989, com bolsa patrocinada pelo CNPq.

V2. Professor de química na Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Prof. Carlos Lencastre - Jardim Garcia - Campinas - SP durante o ano letivo de 1989.

V3. Professor de química no Curso e Colégio Boa Vista - Sistema Anglo de ensino - Matão - SP, durante o ano letivo de 1990.

V4. Executor do projeto "Química do Estado Sólido: Estudo das Propriedades do Ácido Antimônico Cristalino e de seus Derivados", tema da tese de mestrado em execução no LQES-IQ/UNICAMP.

V5. Cursos realizados durante o programa de mestrado:

- Métodos físicos em química inorgânica II- 4 créditos - conceito

A

- Métodos avançados de caracterização de sólidos - 2 créditos - conceito A

- Microscopia em química - 4 créditos - conceito A
- Química do estado sólido - 4 créditos - conceito A
- Química do estado sólido avançado - 4 créditos - Conceito A
- Química Inorgânica avançada - 4 créditos- em adamento

VI. TRABALHOS REALIZADOS

VII. Espectroscopia Eletrônica de Moléculas Diatômicas - Trabalho realizado no primeiro semestre de 1989, em co-autoria com André Galembeck, durante o curso de físico-química experimental II, sob orientação do Prof. Edivaldo Sabadini - IQ-Unicamp.

VI2. Enxertia Mecanoquímica em Poliestireno - Orientação do Prof. Dr. Fernando Galembeck - Segundo semestre de 1989.

VII. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

VIII. Zarbin, A.J.G e Alves, O.L., "Nova Rota de Síntese de Cerâmicas Semicondutoras do Tipo II-V : CdSb_2O_6 e $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ ", 15^a Reunião Anual da SBQ, Caxambu-MG, maio 1992.

VIII. PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS

VIII. A.J.G. Zarbin e O.L. Alves, "New Route For Obtention of Cadmium Antimony Oxide Semiconducting Ceramics Powders", *J. Mater. Sci. Lett.*, aceito em 5/2/93.

IX. CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

IX1. Difractometria de Raios-X

IX2. Espectroscopia Infravermelho com Transformadas de Fourier

IX3. Análise Termogravimétrica

IX4. Calorimetria Diferencial de Varredura

IX5. Microscopia Eletrônica de Varredura

X. LINGUAS : Leitura em Inglês e Espanhol.

Campinas, de de 19

Aldo José Gorgatti Zarbin

AGRADECIMENTOS

- 1) Ao prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela orientação, dedicação, conselhos e amizade;
- 2) À srta. Cássia Regina Rigoletto, pela obtenção dos dados de ATG e CDV;
- 3) À sra. Maria Helena Almeida da Silva, pelo auxílio com os difratogramas de raios-X;
- 4) Ao prof. Dr. Lisandro P. Cardoso, do IFGW, e ao José M. Sazaki, pelo programa Lazy-Pulverix e pelas valiosas discussões sobre difratometria de raios-X;
- 5) À sra. Manuela Teixeira, pelos dados de análise CHN;
- 6) À srta. Márcia Cristina Branciforti, pela obtenção das fotomicrografias no MEV;
- 7) Aos colegas de grupo: Chico, Zé Márcio, Marta, Lizete, Giácoma, André, Aranha, Flávio e Ralpo, pelas discussões e apoio, e à Ercília, pela amizade;
- 8) À todos os amigos da UNICAMP, pelos insubstituíveis momentos de lazer;
- 9) Aos "maninhos" Flávio, Marcão e André, companheiros de moradia, pela convivência diária, apoio, paciência, compreensão e amizade;
- 10) Ao CNPq e ao Projeto de Química para Materiais Eletrônicos, pelo auxílio financeiro.

À Fernanda, minha namorada,
ao meu irmão, Paulo, e
aos meus pais, Arlindo e Leyle,
dedico este trabalho.

ABREVIATURAS

Å - Angstrom

a.c. - Corrente alternada

AAC - Ácido antimônico cristalino ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$)

AAC/Ag - Derivado obtido pela troca iônica do ácido antimônico cristalino com ions Ag^+ ($\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$)

AAC/Cd - Derivado obtido pela troca iônica do ácido antimônico cristalino com ions Cd^{2+} ($\text{H}_{0,73}\text{Cd}_{0,635}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$)

AAC/Cd/Ag - Derivado obtido pela co-troca iônica do AAC/Cd com ions Ag^+ ($\text{Ag}_{0,73}\text{Cd}_{0,635}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$)

AAC/EA - Derivado obtido pela reação de inclusão de etil-amina no AAC

AAC/Fe - Derivado obtido pela troca iônica do ácido antimônico cristalino com ions Fe^{3+} ($\text{H}_{1,34}\text{Fe}_{0,22}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$)

AAC/Fe/Ag - Derivado obtido pela co-troca iônica do AAC/Fe com ions Ag^+ ($\text{Ag}_{1,34}\text{Fe}_{0,22}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$)

AAC/MA - Derivado obtido pela reação de inclusão da metil-amina no AAC

AAC/ NH_3 - Derivado obtido pela reação de inclusão de amônia no AAC

AAC/Pb - Derivado obtido pela troca iônica do ácido antimônico cristalino com ions Pb^{2+} ($\text{PbSb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$)

ATG - Análise termogravimétrica

°C - Graus Celsius

calc. - Calculado

CDV - Calorimetria diferencial de varredura

cm - centímetros

col. - Colaboradores

d - distância interplanar

d.c. - Condutividade direta

DRX - Difractometria de raios-X

EIV - Espectroscopia infravermelho

eV - eletron-volts

Fig. - Figura

g - Gramas

G.E. - Grupo espacial

h - horas

(H) - Hexagonal

I/I₀ - Intensidade relativa
IV - Infravermelho
K - Kelvin
Kv - Kilovolts
M - Molar
mA - Miliampere
meq - Miliequivalentes
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
mg - Miligramas
ml - Mililitros
min - Minutos
obs - Observado
(P) Pirocloro
p/p - Partes por peso
t - Tempo
T - Temperatura
U.A. - Unidades arbitrárias

RESUMO

Neste trabalho o Ácido Antimônico Cristalino (AAC), caracterizado como $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, foi sintetizado pela oxidação do Sb_2O_3 por uma solução de H_2O_2 . Este composto comporta-se como trocador iônico e, através de dados obtidos por difração de raios-X, observou-se que ele possui a estrutura do tipo do mineral pirocloro. Tal estrutura é característica de compostos com estequiometria $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$, onde A e B são metais. Através de espectroscopia infravermelho, concluiu-se que a espécie trocável do AAC apresenta-se na forma de H_3O^+ , e ocupa a posição estrutural do átomo A.

Foram realizadas reações de troca iônica do AAC com íons Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} , sendo os compostos obtidos foram caracterizados por análise química, difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia infravermelho (EIV), análise termogravimétrica (ATG), calorimetria diferencial de varredura (CDV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos a partir de todas estas técnicas indicaram que a troca iônica ocorre com diferentes seletividades para estes íons, de tal maneira que Ag^+ e Pb^{2+} ocorrem com troca total, e Cd^{2+} e Fe^{3+} apresentam troca parcial. A estrutura tipo pirocloro não é destruída com a troca iônica, e comparações realizadas entre os difratogramas de raios-X de compostos obtidos por troca iônica com diferentes proporções de íons Ag^+ e os calculados, pelo programa Lazy-Pulverix, indicaram que a troca iônica no AAC ocorre topoquimicamente, no sítio A da estrutura pirocloro.

Os compostos trocados com Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} foram caracterizados, respectivamente, como: $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ (AAC/Ag), $\text{H}_{0,73}\text{Cd}_{0,635}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (AAC/Cd), $\text{PbSb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ (AAC/Pb) e $\text{H}_{1,34}\text{Fe}_{0,22}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (AAC/Fe). A ausência de troca total no AAC/Cd e AAC/Fe permitiu que os sítios não ocupados pelo íon metálico fossem submetidos à nova reação de troca (co-troca iônica), com íons Ag^+ , formando compostos mistos originais de cádmio e prata e de ferro e prata. A estequiometria dos produtos formados foi determinada como sendo $\text{Ag}_{0,73}\text{Cd}_{0,635}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (AAC/Cd/Ag) e $\text{Ag}_{1,34}\text{Fe}_{0,22}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (AAC/Fe/Ag). Os dados obtidos permitiram-nos considerar uma correlação entre a extensão da troca iônica e as características estruturais dos compostos.

Foram realizadas, ainda, reações de inclusão de NH_3 , CH_3NH_2 e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ no AAC. Através das técnicas já citadas, observou-se que estas aminas, quando colocadas em contacto com o AAC, no estado gasoso, são protonadas pelos sítios ácidos do AAC, ficando ligadas quimicamente à sua estrutura.

O AAC, bem como todos os seus derivados obtidos por troca iônica e reações de inclusão, foram tratados à várias temperaturas, e as fases formadas foram caracterizadas. Os resultados obtidos indicaram que materiais com características interessantes e variadas, como pós cerâmicos semicondutores, condutores iônicos e catalisadores, são obtidos pelo aquecimento dos derivados do AAC. Quando comparado com os métodos tradicionais de obtenção destes materiais, tais preparações apresentaram várias vantagens. Além disso, detectou-se a formação de compostos com aplicação potencial, pelo aquecimento dos derivados mistos AAC/Cd/Ag e AAC/Fe/Ag.

As fases formadas pela decomposição térmica dos derivados do AAC revelou uma nova rota de síntese para materiais, além de permitir uma boa compreensão dos fatores estruturais envolvidos no processo de troca iônica do AAC com os cátions estudados.

ABSTRACT

In this work, Crystalline Antimonic Acid (CAA), characterized as $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, was synthesized through the oxidation of Sb_2O_3 by a solution of H_2O_2 . This substance behaves as an ionic exchanger, and it has been determined by X-ray diffraction that it has a structure similar to that of the mineral pyrochlore, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, where A and B are metals. From infrared spectroscopy, it was shown that the exchangeable species in CAA is H_3O^+ , occupying the A structural position.

Ion exchange reactions of CAA were performed with the ions Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+} , and the resulting products were characterized using the following techniques: chemical analysis, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IS), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM).

All the results indicate that ion exchange occurs with different selectivities depending on the exchanged cation. Ag^+ and Pb^{2+} represents total exchanges, while for Cd^{2+} and Fe^{3+} , partial exchanges were observed. The pyrochlore structure is not affected by the exchange, and the comparison between experimental X-ray diffractograms of the Ag^+ exchanged products with different Ag^+ quantities and calculated obtained using the Lazy-Pulverix program indicates that the exchange occurs topochemically at the A sites of the pyrochlore structure.

The Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+} exchanged compounds were characterized respectively as: $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ (CAA/Ag), $\text{H}_{0.73}\text{Cd}_{0.635}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (CAA/Cd), $\text{PbSb}_2\text{O}_6 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ (CAA/Pb) and $\text{H}_{1.34}\text{Fe}_{0.22}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (CAA/Fe). The absence of total exchange in CAA/Cd and CAA/Fe permitted that co-exchange reactions be performed on the unoccupied acid sites, with Ag^+ ions, forming novel mixed cadmium-silver and iron-silver compounds. These compounds had their stoichiometry determined as $\text{Ag}_{0.73}\text{Cd}_{0.635}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (CAA/Cd/Ag) and $\text{Ag}_{1.34}\text{Fe}_{0.22}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (CAA/Fe/Ag). Our results show the existence of correlations between the extension of ionic exchange and the structural characteristics of the compounds.

Inclusion reactions of NH_3 , CH_3NH_2 and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ were

also performed with CAA. These amines become protonated when they are put to contact with CAA in their vapour state, and studied by the techniques mentioned previously. It is concluded that these amines become chemically bonded to the pyrochlore structure.

CAA, the ion-exchange and inclusion compounds, were heated at various temperatures, and the resulting products were characterized. The results indicate that these products have interesting characteristics, such as semiconducting ceramic powders, ionic conductors and catalysts. When compared to traditional obtention routes, these preparations show various advantages. Compounds with potential technological applications were also obtained by thermal treatment of the mixed compounds CAA/Cd/Ag and CAA/Fe/Ag.

The products formed in the thermal decomposition of the ion exchange obtained compounds reveal a new synthetic route for new materials. All these results have given us a better comprehension about the structural factors that act in the process of ion exchange between CAA and the different cations studied.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
PRELIMINARES.	1
INTRODUÇÃO.	2
1) ESTRUTURA DO ÁCIDO ANTIMÔNICO.	2
2) TROCA IÔNICA	9
3) CONDUTIVIDADE.	12
4) APLICAÇÕES	17
5) COMENTÁRIOS GERAIS	19
OBJETIVOS	20
PARTE EXPERIMENTAL.	22
1) SÍNTESE DO AAC	22
2) REAÇÕES DE INCLUSÃO.	22
3) REAÇÕES DE TROCA IÔNICA.	22
4) TRATAMENTO TÉRMICO	24
5) ANÁLISE QUÍMICA.	25
6) CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.	26
6.1) Difractometria de Raios-X.	26
6.2) Espectroscopia Infravermelho.	26
6.3) Análise Termogravimétrica	26
6.4) Calorimetria Diferencial de Varredura	26
6.5) Microscopia Eletrônica de Varredura	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO.	28
1) SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AAC	28
1.1) Difractometria de Raios-X.	30
1.2) Espectroscopia Infravermelho.	34
1.3) Comportamento Térmico	38
1.3.1 - Análise Termogravimétrica	38
1.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura	40

1.3.3 - Espectroscopia Infravermelho.	41
1.3.4 - Difractometria de Raios-X.	44
1.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura . . .	47
2) REAÇÕES DE INCLUSÃO.	49
2.1) ESPECTROSCOPIA INFRVERMELHO.	50
2.2) TRATAMENTO TÉRMICO.	53
3) REAÇÕES DE TROCA IÔNICA.	59
3.1) ESPECTROSCOPIA INFRVERMELHO.	61
3.2) DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.	66
3.3) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	74
3.4) CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	78
3.5) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	78
3.6) CO-TROCA IÔNICA	78
3.7) SELETIVIDADE.	85
4) TRATAMENTO TÉRMICO	88
4.1) AAC/Ag.	88
4.1.1 - Difractometria de Raios-X.	88
4.1.2 - Espectroscopia Infravermelho.	90
4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura . . .	90
4.1.4 - Etapas de Decomposição Térmica e comentários Sobre o Sistema	90
4.2) AAC/Cd.	93
4.2.1 - Difractometria de Raios-X.	93
4.2.2 - Espectroscopia Infravermelho.	95
4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura . . .	97
4.2.4 - Etapas de Decomposição Térmica e comentários Sobre o Sistema	97
4.3) AAC/Fe.	99
4.3.1 - Difractometria de Raios-X.	99
4.3.2 - Espectroscopia Infravermelho.	101
4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura . . .	103
4.3.4 - Etapas de Decomposição Térmica.	103
4.4) AAC/Pb.	105
4.4.1 - Difractometria de Raios-X.	105
4.4.2 - Espectroscopia Infravermelho.	107

4.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura . . .	109
4.4.4 - Etapas de Decomposição Térmica.	109
4.5) AAC/Cd/Ag e AAC/Fe/Ag	109
4.5.1 - Difractometria de Raios-X.	109
4.5.2 - Espectroscopia Infravermelho.	111
4.5.3 - Etapas de Decomposição Térmica e comentários Sobre o Sistema	116
5) COMENTÁRIOS FINAIS	117
CONCLUSÕES.	120
TRABALHOS FUTUROS	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	123

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Polímeros de ácido antimônico.	2
FIGURA 2 - Cella unitária do ácido poliantimônico.	3
FIGURA 3 - Estrutura proposta para o ácido antimônico cristalino.	4
FIGURA 4 - Estrutura superficial proposta para os ácidos antimônicos amorfo e vítreo.	5
FIGURA 5 - (a) Estrutura tipo pirocloro; (b) Posições dos átomos na estrutura pirocloro	6
FIGURA 6 - Separação de metais alcalinos com coluna de AAC.	12
FIGURA 7 - Representação esquemática da estrutura do $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	13
FIGURA 8 - Condutividade protônica de diferentes espécies $\text{HMO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comparada com outros condutores.	15
FIGURA 9 - Mecanismo de condução tipo Grotthus.	16
FIGURA 10 - Condutividade de amostras de AAC tratadas a várias temperaturas, em função da umidade relativa	18
FIGURA 11 - Esquema de preparação do AAC	23
FIGURA 12 - Fotomicrografias do AAC obtido com diferentes tempos de reação. (a)4 horas; (b)30 horas e (c)45 horas	29
FIGURA 13 - Difrátogramas de raios-X. (a) Sb_2O_3 ; (b) $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	31
FIGURA 14 - Difrátogramas de raios-X do $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. (a)calculado; (b)experimental.	32
FIGURA 15 - Espectros IV do AAC. (a)4000-1300 cm^{-1} ; (b)1300-400 cm^{-1}	35
FIGURA 16 - Análise termogravimétrica do AAC	39
FIGURA 17 - Calorimetria diferencial de varredura do AAC	40
FIGURA 18 - Espectros IV (4000-1300 cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do AAC. (a)AAC; (b)300°C; (c)600°C; (d)800°C e (e)1000°C	42
FIGURA 19 - Espectros IV (1300-400 cm^{-1}) dos produtos de decomposição térmica do AAC. (a)AAC; (b)300°C; (c)600°C; (d)800°C e (e)1000°C	43
FIGURA 20 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC. (a)AAC; (b)300°C; (c)500°C; (d)600°C; (e)800°C; (f)1000°C.	45
FIGURA 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos produtos de	

decomposição térmica do AAC. (a) AAC; (b) 600°C; (c) 1000°C. 48

- FIGURA 22 - Espectros IV dos compostos de inclusão no AAC: (a) AAC; (b) AAC/NH₃; (c) AAC/MA e (d) AAC/EA 51
- FIGURA 23 - Curvas ATG: (a) AAC; (b) AAC/NH₃; (c) AAC/MA e (d) AAC/EA. 54
- FIGURA 24 - Curvas CDV: (a) AAC; (b) AAC/NH₃; (c) AAC/MA e (d) AAC/EA. 55
- FIGURA 25 - Espectros IV do AAC/NH₃ tratado a várias temperaturas. (a) AAC/NH₃; (b) 200°C; (c) 300°C; (d) 400°C. 56
- FIGURA 26 - Espectros IV (4000-1300 cm⁻¹) dos produtos de troca iônica do AAC. (a) AAC; (b) AAC/Ag; (c) AAC/Pb; (d) AAC/Cd; (e) AAC/Fe. 62
- FIGURA 27 - Espectros IV (1300-400 cm⁻¹) dos produtos de troca iônica do AAC. (a) AAC; (b) AAC/Ag; (c) AAC/Cd; (d) AAC/Fe (e) AAC/Pb. 64
- FIGURA 28 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de troca iônica do AAC. (a) AAC; (b) AAC/Ag; (c) AAC/Cd; (d) AAC/Pb (e) AAC/Fe. 67
- FIGURA 29 - Difrátogramas de raios-X do $H_{2-x}Ag_xSb_2O_6 \cdot 1,5H_2O$ (experimentais): (a) x = 0; (b) x = 0,4; (c) x = 0,8 (d) x = 1,2; (e) x = 1,6 e (f) x = 2,0 70
- FIGURA 30 - Difrátogramas de raios-X do $H_{2-x}Ag_xSb_2O_6 \cdot 1,5H_2O$ (calculados): (a) x = 0; (b) x = 0,4; (c) x = 0,8 (d) x = 1,2; (e) x = 1,6 e (f) x = 2,0 71
- FIGURA 31 - Difrátogramas de raios-X: (a) AAC; (b) AAC aquecido a 600°C; (c) AAC/Ag e (d) AAC/Cd 73
- FIGURA 32 - Análise Termogravimétrica: (a) AAC; (b) AAC/Fe; (c) AAC/Cd; (d) AAC/Ag e (e) AAC/Pb. 75
- FIGURA 33 - Calorimetria diferencial de varredura para o AAC e derivados: (a) AAC; (b) AAC/Fe; (c) AAC/Cd; (d) AAC/Ag (e) AAC/Pb. 77
- FIGURA 34 - Microscopia eletrônica de varredura dos derivados do AAC: (a) AAC/Ag; (b) AAC/Fe; (c) AAC/Pb e (d) AAC/Cd. . 79
- FIGURA 35 - Difrátograma de raios-X dos compostos: (a) AAC/Cd (b) AAC/Cd/Ag; (c) AAC/Ag; (d) AAC/Fe/Ag; (e) AAC/Fe. . 81
- FIGURA 36 - Espectros IV: (a) AAC; (b) AAC/Fe/Ag; (c) AAC/Cd/Ag . . 82
- FIGURA 37 - Curvas de ATG dos compostos: (a) AAC; (b) AAC/Cd/Ag

e (c)AAC/Fe/Ag83

- FIGURA 38 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Ag. (a)AAC/Ag; (b)300°C; (c)600°C; (d)800°C e (e)1100°C89
- FIGURA 39 - Espectros Infravermelhos dos produtos de decomposição térmica do AAC/Ag. (a)AAC/Ag; (b)600°C; (d)1100°C. . .91
- FIGURA 40 - Microscopia eletrônica de varredura dos produtos de decomposição térmica do AAC/Ag. (a)AAC/Ag; (b)1000°C; (c)1100°C.92
- FIGURA 41 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd. (a)AAC/Cd; (b)400°C; (c)600°C; (d)800°C ; (e)900°C ; (f)1000°C e (g)1100°C94
- FIGURA 42 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd. (a)AAC/Cd; (b)400°C; (c)800°C; (d)1000°C e (e)1100°C.96
- FIGURA 43 - Microscopia eletrônica de varredura dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd; (a)600°C ; (b)1000°C; (c)1000°C e (d)1100°C.98
- FIGURA 44 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe. (a)AAC/Fe; (b)700°C; (c)800°C; (d)900°C ; (e)1000°C ; (f)1100°C100
- FIGURA 45 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe. (a)AAC/Fe; (b)800°C; (c)1000°C; (d)1100°C. . . 102
- FIGURA 46 - Microscopia eletrônica de varredura dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe; (a)1000°C; (b)1100°C . 104
- FIGURA 47 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Pb. (a)AAC/Pb; (b)300°C; (c)400°C; (d)500°C; (e)700°C; (f)800°C; (g)1000°C; (h)1100°C. . .106
- FIGURA 48 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Pb. (a)AAC/Pb; (b)300°C; (c)500°C; (d)800°C e (e)1100°C108
- FIGURA 49 - Microscopia eletrônica de varredura dos produtos de decomposição térmica do AAC/Pb; (a)400°C ; (b)800°C; (c)1000°C e (d)1100°C.110

- FIGURA 50 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd/Ag. (a) AAC/Cd/Ag; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 1100°C 112
- FIGURA 51 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe/Ag. (a) AAC/Fe/Ag; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 1000°C; (e) 1100°C. 113
- FIGURA 52 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd/Ag. (a) AAC/Cd/Ag; (b) 600°C; (c) 1100°C 114
- FIGURA 53 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe/Ag. (a) AAC/Fe/Ag; (b) 400°C; (c) 800°C; (d) 1000°C; (e) 1100°C. 115
- FIGURA 54 - Sumário geral dos resultados obtidos para o sistema AAC ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) e derivados 118

LISTA DE TABELAS

TABELA I - Estruturas conhecidas para o ácido antimônico, e respectivos métodos de preparação	8
TABELA II - Principais classes de trocadores iônicos inorgânicos. . .	9
TABELA III - Condutividade protônica de vários óxidos hidratados. .	14
TABELA IV - Condutividade protônica de várias espécies $\text{HMO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. .	14
TABELA V - Resultados dos difratogramas de raios-X experimental e calculado do $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	33
TABELA VI - Atribuição tentativa do espectro IV do AAC.	37
TABELA VII - Número de onda (cm^{-1}) e atribuição tentativa para os compostos de inclusão de NH_3 e aminas alifáticas no AAC.	52
TABELA VIII - Atribuição tentativa das perdas de massa do AAC/ NH_3 . .	57
TABELA IX - Condições para a máxima troca iônica do AAC	59
TABELA X - Compostos formados pela reação de troca iônica do AAC. .	61
TABELA XI - Número de onda e atribuição tentativa para os espectros IV do AAC e derivados obtidos por troca iônica .	63
TABELA XII - Distâncias interplanares ($\text{\AA}$) e intensidades relativas dos difratogramas de raios-X do AAC e derivados obtidos por troca iônica	68
TABELA XIII - Intensidade relativa observada e calculada dos picos (111) e (311) para os compostos $\text{H}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. .	72
TABELA XIV - Atribuição tentativa das perdas de massa do AAC e derivados	76
TABELA XV - Dados selecionados de ATG, DRX e EIV para compostos mistos formados por co-troca iônica do AAC/Cd e do AAC/Fe com íons Ag^+	

PRELIMINARES

O ácido antimônico, $\text{HSbO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ou $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, é uma das denominações do composto também conhecido como ácido poliantimônico, pentóxido de antimônio ou óxido de antimônio (V) hidratado ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$). Tal composto pertence à classe dos chamados "óxidos hidratados", um grupo de óxidos de metais polivalentes que contém moléculas de H_2O estrutural e comportam-se como trocadores iônicos, podendo virtualmente apresentar condutividade iônica via movimento de prótons (1,2).

Segundo Clearfield, esta classe de compostos pode ser dividida em dois grupos principais : i) compostos do tipo dos óxidos de zircônio e estanho, nos quais a troca iônica ocorre somente na superfície, e ii) compostos do tipo dos óxidos de antimônio, tântalo e manganês, que contém cavidades ou túneis estruturais nos quais as espécies trocáveis estão contidas. Para o primeiro grupo é proposta a terminologia de hidratos-partícula ("Particle Hydrates"), e para o segundo grupo, ao qual pertence o ácido antimônico, de hidratos-retículo ("Framework Hydrates") [2].

Muitos estudos foram realizados sobre as propriedades de absorção e de troca iônica nestes óxidos. Entretanto, muito pouco tem se discutido sobre o seu caráter químico, como estrutura, cristalinidade, grau de hidratação, etc., o que torna quase impossível a realização de comparações entre os dados obtidos pelos diferentes laboratórios (1,2,3).

Dentre tais óxidos, o ácido antimônico tem merecido grande atenção, graças, principalmente, à sua alta capacidade de troca e seletividade para certos íons. Além disso, o ácido antimônico é um dos poucos trocadores iônicos desta família cuja estrutura cristalina é conhecida. Mesmo assim, poucas correlações têm sido feitas entre suas propriedades, estrutura cristalina e estequiometria.

INTRODUÇÃO

1) ESTRUTURA DO ÁCIDO ANTIMÔNICO

A primeira tentativa de compreensão da estrutura do ácido antimônico foi feita por Baetsle e Huys (4), em 1968. Segundo estes autores, o composto sintetizado era semicristalino, com composição $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e foi denominado ácido poliantimônico. Através de difratometria de raios X observaram que o composto possuía estrutura cúbica, com um parâmetro de cela de 10,25 Å.

A estrutura proposta era constituída basicamente de duas estruturas poliméricas baseadas em octaedros de composição $\text{Sb}(\text{OH})_6$, sendo uma estrutura trimérica e, outra, uma estrutura pentamérica como representada na Figura 1. A cela unitária seria, portanto, formada por 14 átomos de antimônio (Figura 2), e teria um peso molecular de 2800 g.mol^{-1} .

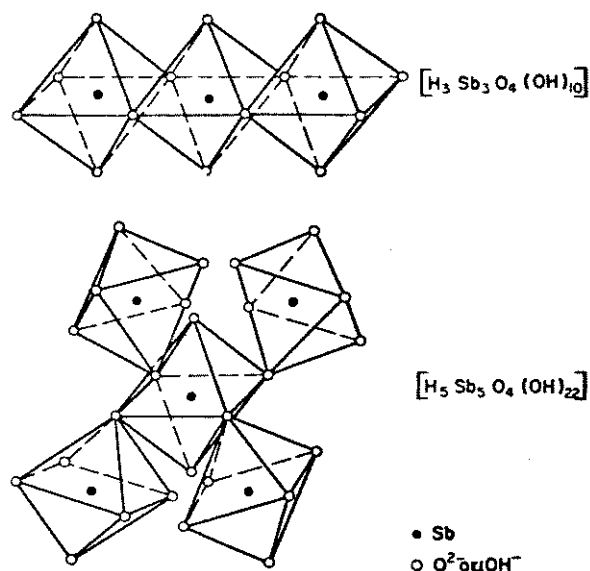


FIGURA 1 - Polímeros de Ácido Antimônico (Adaptado da Ref. 4)

A fórmula empírica da cela unitária pode ser descrita como $\{[\text{H}_3 \text{Sb}_3 \text{O}_5 (\text{OH})_8]_3 [\text{H}_5 \text{Sb}_5 \text{O}_6 (\text{OH})_{18}]\}$. Ainda, segundo os autores, a

principal razão para a ocorrência da troca iônica seria devida à condensação e polimerização dos grupos SbO_6 . A quantidade total de cátions trocáveis seria proporcional ao número de trimeros condensados e ao número de pentâmeros polimerizados, por cela unitária.

Finalmente, as 4 moléculas de água, que são associadas aos grupos Sb_2O_5 , seriam constituintes da estrutura cristalina, não podendo, conseqüentemente, ser removidas sem alteração das propriedades.

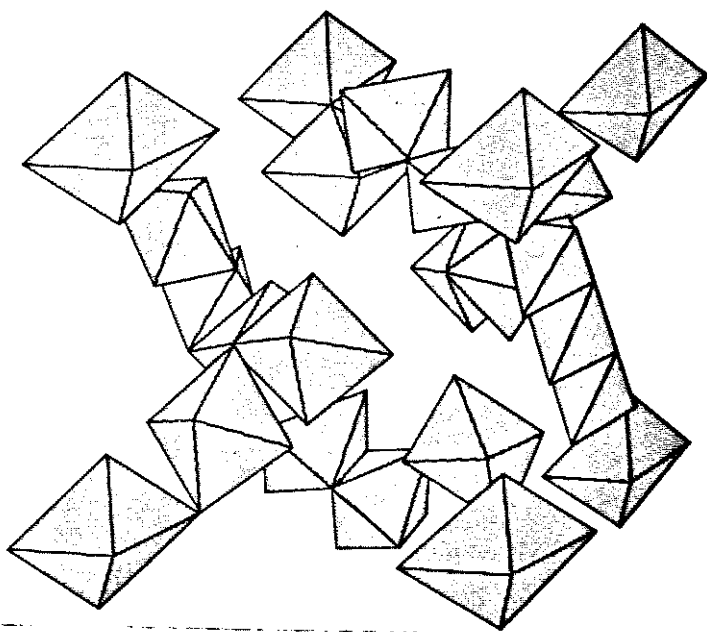


FIGURA 2 - Cella Unitária do Ácido Poliantimônico (A partir da Ref. 4)

Ainda na década de 60, Abe e Ito descreveram a obtenção do ácido antimônico nas formas amorfa, cristalina e vítrea. Estes compostos foram obtidos através da hidrólise do SbCl_5 , em grande quantidade de H_2O , à 25°C (5,6). Isolando-se o precipitado após 4 horas de agitação com a água-mãe, obtém-se o ácido antimônico amorfo. A amostra cristalina era obtida agitando-se o precipitado inicial na água-mãe, a 30°C , por 20 dias. Por outro lado, a amostra vítrea foi obtida dissolvendo-se o composto amorfo em água quente, seguindo-se de resfriamento rápido, com posterior eliminação da água.

Observou-se que todas as características dos compostos, tais como: troca iônica, comportamento químico, grau de hidratação, etc., eram dependentes do tipo de estrutura.

Através de dados obtidos por difratometria de raios X, os autores concluíram que o ácido antimônico cristalino (representado como $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) era formado com alto grau de cristalinidade, pertencendo ao sistema cúbico, G.E. O_h^7 (Fd3m), com uma constante de cela de 10,38 Å. A partir destes dados, os autores propuseram que a estrutura seria similar à do trióxido de antimônio cúbico (Sb_2O_3), ilustrada na Figura 3. O composto seria melhor representado pela fórmula $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, já que os íons hidrogênio na estrutura poderiam estar combinados na forma de H_3O^+ .

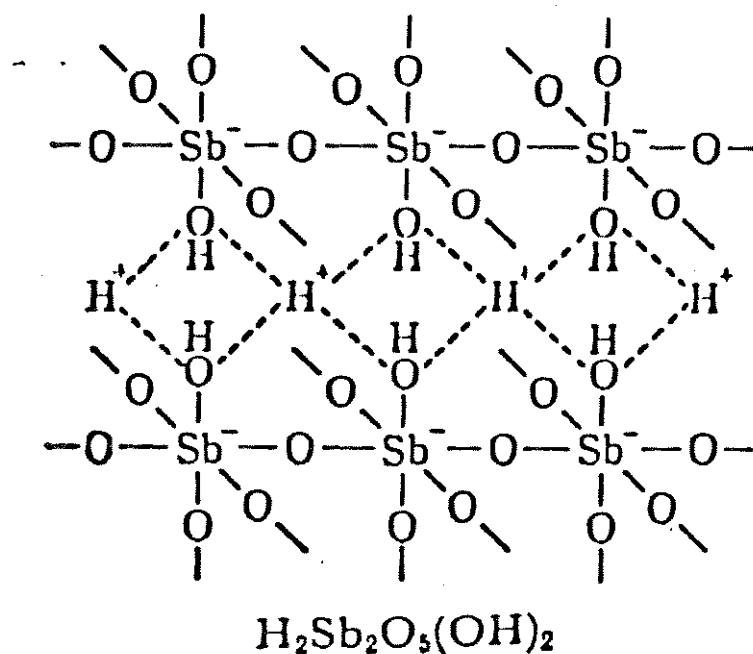


FIGURA 3 - Estrutura proposta por Abe e Ito para o Ácido Antimônico Cristalino (Ref. 6)

No que se refere às amostras amorfa e vítrea, a diferença existente entre elas estaria somente relacionada ao tamanho das partículas, uma vez que a estrutura da superfície destes compostos seria similar, podendo ser representada de acordo com a Figura 4.

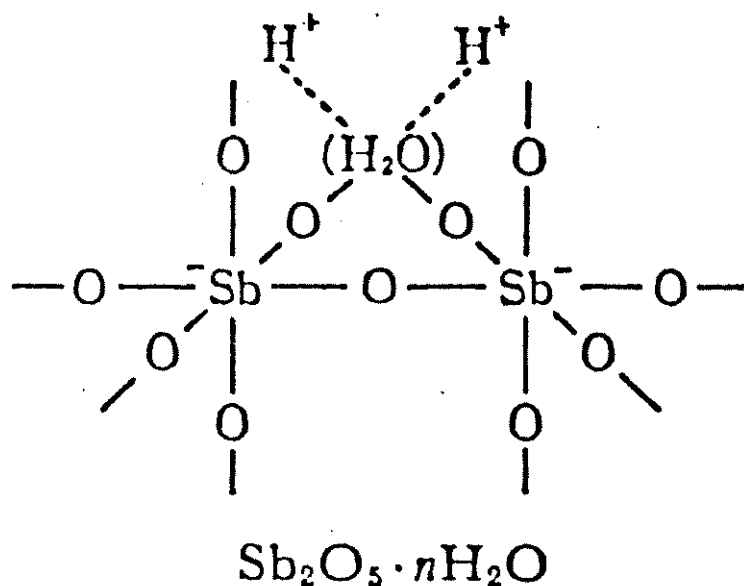


FIGURA 4 - Estrutura superficial dos Ácidos Antimônicos Amorfo e Vítreo, proposta por Abe e Ito (Ref. 6)

Apesar dos dados cristalográficos de Abe e Ito estarem corretos, a estrutura por eles proposta não era satisfatória. Novikov e col. (3), em 1969, demonstraram que o ácido antimônico cristalino, seu derivado contendo sódio, o composto NaSbO_3 , preparado por aquecimento do $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ a 480°C , e o produto obtido após o tratamento térmico do NaSbO_3 tinham as mesmas figuras de difração de raios-X. Stewart e col. (7) observaram ainda que o aquecimento do ácido antimônico cristalino (AAC) até 750°C não alterava significativamente o perfil do difratograma de raios-X. Todos estes compostos apresentavam estrutura do tipo do mineral pirocloro.

Antes de começarmos a tecer considerações sobre o ácido antimônico e a estrutura pirocloro, julgamos importante discutir com algum detalhe esta estrutura-tipo. Compostos com fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, sendo A e B metais, representam uma família de fase isoestrutural ao mineral pirocloro, $(\text{Na,Ca})(\text{Nb,Ta})\text{O}_6\text{F/OH}$ (8). Estes compostos possibilitam uma grande variedade de substituições químicas nas posições A, B e O, desde que a neutralidade das cargas seja

satisfeita.

A fórmula geral dos óxidos tipo pirocloro pode ser melhor representada por $A_2B_2O_6O'$, sendo assim formada por 4 tipos de átomos cristalograficamente não equivalentes, cristalizando-se no sistema cúbico de face centrada, G.E. $Fd3m$, com 8 moléculas por cela unitária ($Z=8$)[8-10]. A estrutura caracteriza-se por uma rede tridimensional B_2O_6 , construída a partir de infinitas cadeias de octaedros BO_6 , ligados pelos vértices, formando cavidades estruturais, como mostrado na Figura 5a. O átomo A está situado na entrada da cavidade, sendo coordenado por 6 átomos de oxigênio da posição O, que formam o anel hexagonal de entrada da cavidade, e 2 átomos O' , em posição normal ao plano do hexágono (8). A unidade de coordenação do átomo A é, portanto, uma bipirâmide hexagonal ($AO_6O'_2$). A posição dos átomos na estrutura pirocloro pode ser observada na Figura 5b.

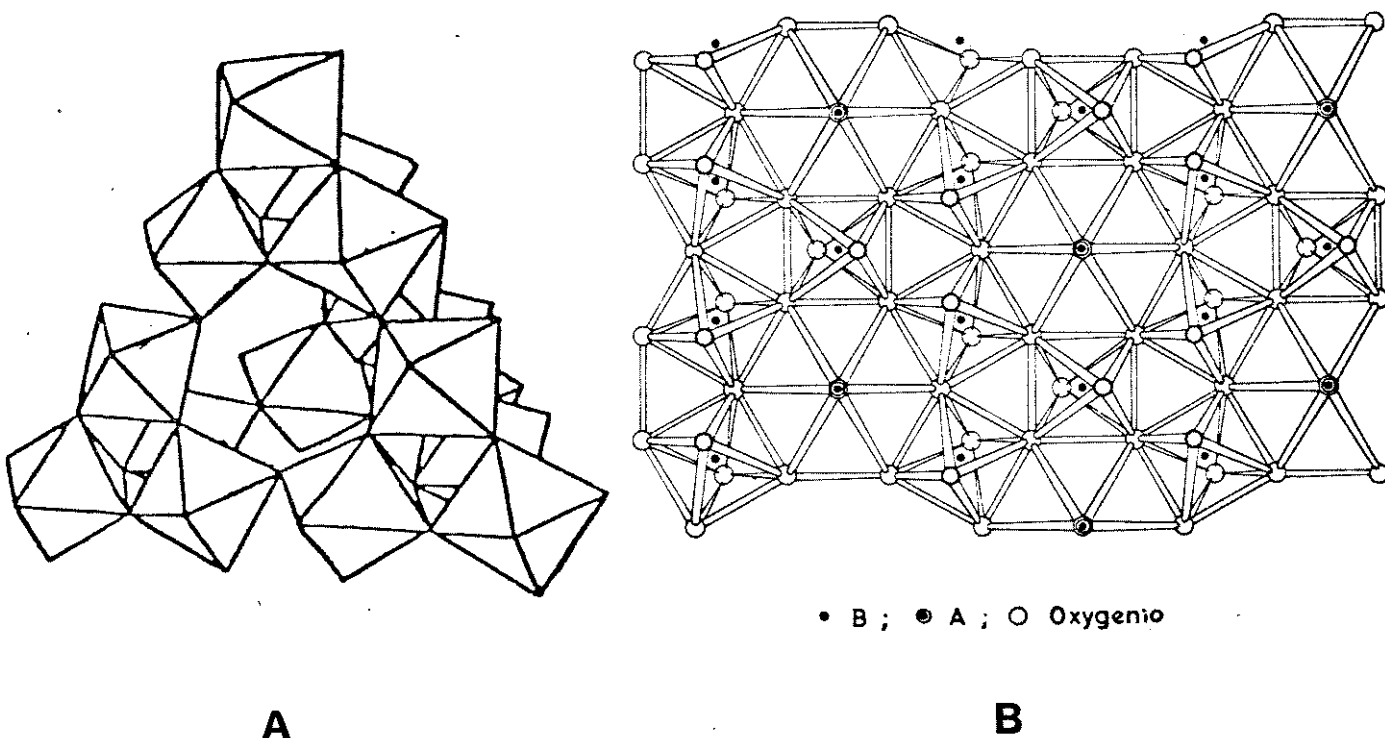


FIGURA 5 - (a) Estrutura tipo Pirocloro (Ref. 13) ; (b) Posições dos átomos na estrutura Pirocloro (Ref. 8)

A rede formada pelos octaedros BO_6 é essencial para a coesão do cristal. Esta afirmação é evidenciada pelos altos valores das constantes de força das ligações B-O ($1,3$ a $1,5 \text{ N.cm}^{-1}$), em comparação com os valores das ligações A-O e A-O' ($0,12$ a $0,35 \text{ N.cm}^{-1}$) (11). Isto faz com que a condição básica para a formação de compostos com estrutura tipo pirocloro seja a ausência de defeitos regulares nas posições B e O. Contudo, estes defeitos são factíveis nas posições A e O' (8-11).

Retornando ao ácido antimônico, Olen'kova e col. (12) sugeriram que a estrutura tipo pirocloro do $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fosse representada como uma estrutura vacante na posição A, ou seja, $\square_2\text{Sb}_2(\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$. A posição O' também seria vacante, de modo que a água ocuparia a posição do sexto oxigênio O, fundamental para a coesão do cristal. Segundo os autores, a vacância na posição A seria a responsável pelas "propriedades adsorventes" do AAC.

Finalmente, em 1980, England e col (13) e Belinskaya e Militsina (3) postularam que no AAC a posição A seria ocupada por íons H^+ ou H_3O^+ . A estrutura tipo pirocloro para o AAC apresenta-se, então, como uma rede tridimensional $(\text{Sb}_2\text{O}_6)^{2-}$, correspondente à estrutura B_2O_6 , com íons H^+ ocupando a posição A. O átomo O' é vacante e sua posição estrutural é ocupada pelo oxigênio da água. O interior da cavidade pode comportar moléculas de H_2O . Sendo assim, a espécie hidrogeniônica que atua como contra-íon pode ser melhor representada por $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$. Esta espécie é a responsável pela propriedade de troca iônica no AAC. Tais afirmações foram confirmadas por Burmistrov e col. (14), que representaram o composto formado por troca iônica do AAC com íons Ag^+ por $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

De acordo com as considerações feitas, notamos que a representação $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é a mais coerente para o composto, ao invés de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Apesar disto, ambas as fórmulas, bem como $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ continuam sendo utilizadas na literatura.

Além da fase pirocloro, Chowdhry e col. (15) demonstraram que a estrutura cristalina do Ácido Antimônico pode ainda ocorrer em outras duas fases distintas: i) uma fase lamelar, com estrutura tipo Ilmenita, preparada a partir de troca iônica da forma ilmenita do KSbO_3 , e ii) uma fase cúbica, preparada a partir de troca iônica da estrutura cúbica do KSbO_3 . Os autores denominaram tais

fases como $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Arribart e col. (16) apresentaram uma quarta estrutura cristalina para o ácido antimônico, do tipo $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este composto pertence ao G.E. C2/m, com uma estrutura tridimensional formada de canais, ao invés de cavidades, como anteriormente descrito. Esta fase foi preparada a partir de troca iônica do $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Um sumário das possíveis formas do ácido antimônico, e respectivos métodos de preparação encontrados na literatura são listados na Tabela I. Deve-se ressaltar que todas as características do ácido antimônico, como cristalinidade, estrutura, grau de hidratação, condutividade e troca iônica, são fortemente dependentes do método pelo qual é preparado e armazenado (1,3).

TABELA I - Estruturas conhecidas para o Ácido Antimônico e respectivos métodos de preparação.

Estrutura	Método de Preparação	Referência
Amorfa	$\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$, 25°C, 4hs agit.	1,2,3,5,6
	$\text{SbCl}_3 + \text{HCl}$ ou HNO_3 ou H_2O_2	3
Vítrea	Dissolução do composto amorfo em H_2O quente e resfriamento rápido	5,6
Tipo Pirocloro	$\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$, 30°C, 20d agit.	5,6
	$\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$, 80°C	3
	$\text{Sb}^\circ + \text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5,6
	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	18
	tratamento ácido de KSb(OH)_6	17
	$\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$, 25°C, por 18 horas	15
Lamelar	tratamento ácido do KSbO_3 (Ilmenita)	15
Cúbico	tratamento ácido do KSbO_3 (cúbico)	15
$\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	tratamento ácido do $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$	16

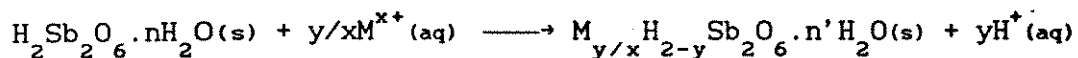
2) TROCA IÔNICA

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 grupos de íons (1). Uma listagem parcial dos tipos de compostos utilizados como trocadores iônicos inorgânicos, bem como de sua capacidade de troca, está listada na Tabela II.

TABELA II - Principais classes de trocadores iônicos inorgânicos (2)

Tipo	Exemplo	Capacidade de troca (meq.g ⁻¹)
1. Argilas	$M_{x/n}^{n+} [Al_{4-x} Mg_x] (Si_8) O_{20} (OH)_4$ (montmorolonitas)	0,5 - 1,5
2. Zeólitos	$Na_x (AlO_2)_x (SiO_2)_y . zH_2O$	3 - 7
3. Aluminofosfato substituído	$(M_x^{n+} Al_{1-x} O_2) (PO_2) (OH)_{2x/n}$	varia c/ x
4. Óxidos hidratados	a) $SiO_2 . xH_2O$; $ZrO_2 . xH_2O$ b) $(H_3O)_2 Sb_2 O_6 . nH_2O$	1 - 2 2 - 5
5. Fosfatos grupo IV	$Zr(HPO_4)_2 . 2H_2O$, $Sn(HPO_4)_2 . H_2O$	4 - 8
6. Outros fosfatos	fosfatos de uranila, antimônio	8
7. Sais de hetero-poliácidos	$M_n XY_{12/40} O_{40} . xH_2O$ ($M=H^+, Na^+, NH_4^+$, $X=P, As, Ge, Si, B$; $Y=Mo, W$)	0,2-1,5
8. Titanatos	$Na_2 Ti_n O_{2n+1}$ (n = 2-10)	2 - 9
9. Troc. aniônicos	hidrotalcita	2 - 4
10. Condutores iônicos rápidos	a) β -Alumina b) NASICON	1,5 - 3 2 - 7

Dentre todas as formas do ácido antimônico, a forma cristalina é a que apresenta uma maior capacidade de troca (6). A ocorrência da cavidade estrutural (estrutura pirocloro), onde estão situadas as espécies H_3O^+ , faz com que o AAC seja citado por alguns autores como sendo um trocador tipo zeolítico (19). A troca iônica, portanto, pode ser representada por:



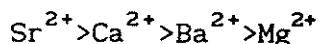
Diferentes seletividades foram descritas por vários autores. Comparações entre dados obtidos por diferentes laboratórios tornam-se muito difíceis, porque as características de troca iônica do AAC são extremamente dependentes da maneira pela qual o composto é preparado, e do modo pelo qual a reação de troca iônica é conduzida. Alguns resultados, entretanto, têm sido alvo de observação comum, como por exemplo, a ocorrência de troca máxima com íons Ag^+ e Pb^{2+} (3,4,12,20).

Abe e col, em uma série de trabalhos, reportaram a seletividade de seu ácido antimônico cristalino para vários grupos de cátions inorgânicos e orgânicos. As ordens de seletividade obtidas foram as seguintes:

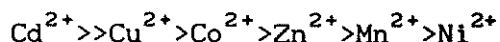
a) Metais alcalinos (21):



b) Metais alcalino-terrosos (22):



c) Metais de transição (23):

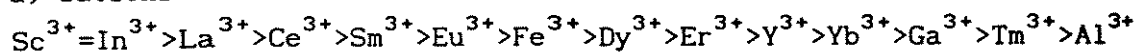


Nesta última série os autores obtiveram uma troca com Cd^{2+} maior do que a capacidade teórica do AAC. Fato similar já havia sido descrito na troca do ácido poliantimônico com Tl^+ (4). A explicação encontrada foi a de formação de espécies polinucleares que eram adsorvidas pelo trocador, e que podem ser representadas de acordo com as equações:

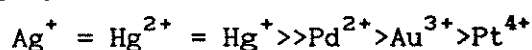


onde as barras indicam que a espécie está no trocador;

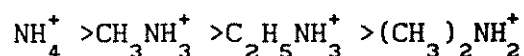
d) Cátions trivalentes (24):



e) Metais nobres (25):



f) Cátions orgânicos (19):



Tais seletividades são explicadas com base no conceito de raio iônico efetivo. Dado o AAC não apresentar inchaço em sua estrutura cristalina quando colocado em solução aquosa, o efeito estérico do íon entrando na cavidade seria o responsável pelas diferentes seletividades conferidas ao AAC (1, 19, 21-25). Cátions com um raio iônico efetivo de aproximadamente 1,0 Å penetrariam no trocador com o mínimo efeito estérico (24), e seriam os preferidos. Cátions pequenos (Li^+ , Mg^{2+} e Al^{3+}) são fortemente hidratados em solução aquosa, causando um grande efeito estérico na estrutura rígida do AAC.

Os mesmos autores realizaram uma série de trabalhos sobre a separação de íons metálicos através de colunas preenchidas com AAC (26-29). Uma separação satisfatória de metais alcalinos foi observada usando-se soluções de HNO_3 e NH_4NO_3 como eluentes, de acordo com a figura 6 (26). Foram também reportadas separações de Ni^{2+} e Cd^{2+} de Zn^{2+} e Cu^{2+} (27, 28), bem como separações de Mg^{2+} e Ba^{2+} ; Mg^{2+} , Cs^{2+} e Ba^{2+} ; e Mg^{2+} , Cs^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} (29), usando-se diversas concentrações de soluções de HNO_3 como eluente.

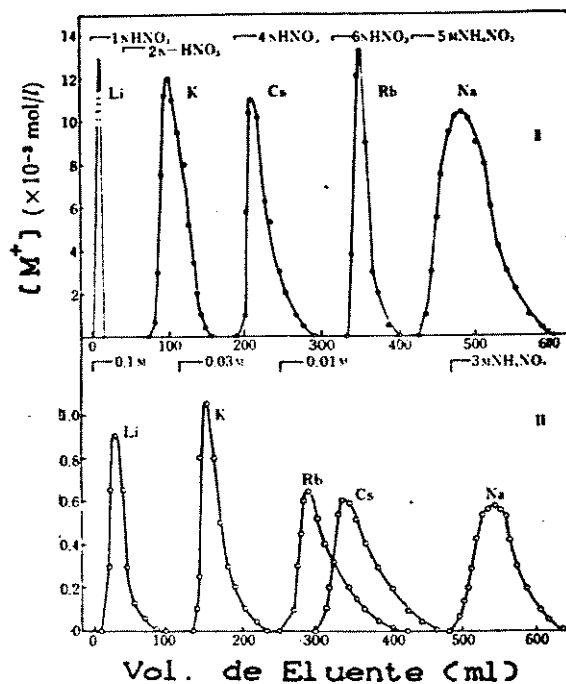


FIGURA 6 - Separação de metais alcalinos com coluna de AAC (Ref. 26)

3) CONDUTIVIDADE

A condutividade protônica em sólidos, dentro de uma faixa adequada para possíveis aplicações ($\sigma > 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), tem sido observada em muito poucos compostos. Alguns exemplos de materiais que possuem este tipo de propriedade são o ácido fosfotungstênico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o poliácido perfluorocarbono sulfônico (NAFION), os hidrogenofosfatos de Uranila e de Zircônio ($\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a β'' -alumina hidratada (13).

Todos os compostos apresentados anteriormente apresentam 3 fatores em comum: i) comportamento clássico de troca iônica, ii) contém cátions de alta valência e iii) são hidratados.

Segundo England e col. (13), a classificação dos principais condutores protônicos conhecidos é a mesma classificação dada aos trocadores iônicos inorgânicos, presente na Tabela II. Entre os óxidos hidratados, a classificação também é a mesma: Os "framework hydrates", como o ácido antimônico cristalino, que possui um arranjo

tridimensional cristalino onde as espécies móveis (H_2O , H_3O^+ , OH^-) estão contidas (Fig. 5a); e os compostos tipo "particle hydrates", que são formados por partículas carregadas, separadas por uma região aquosa, na qual estão as espécies móveis. Um exemplo desta última classe de compostos é o óxido de estanho hidratado ($\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), cuja estrutura é ilustrada na Figura 7.

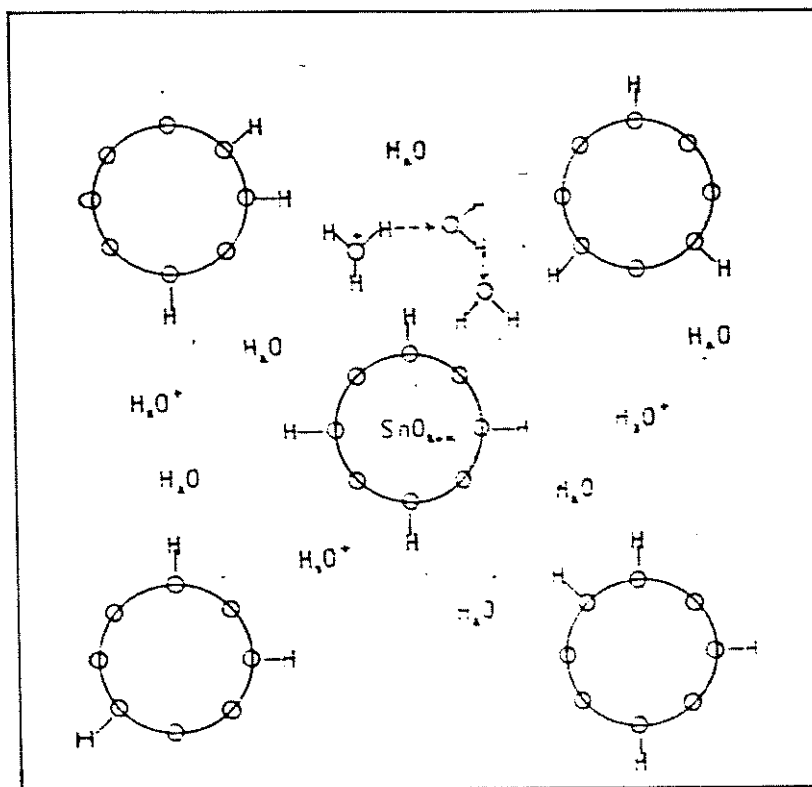


FIGURA 7 - Representação esquemática da estrutura do $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (13)

O ácido antimônico, por seu lado, também apresenta propriedade de condutividade, a qual é fortemente dependente do método de preparação empregado. Assim, Dzimitrowick e col. (30) observaram uma condutividade de $7,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, à 293K, para o seu $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Os autores estudaram a condutividade de uma série de óxidos hidratados e observaram uma grande variação nos valores, de acordo com a Tabela III. Os materiais estudados eram fracamente cristalinos, sendo que o ácido antimônico seria formado por regiões amorfas com pequenas partículas cristalinas. A diferença observada entre os valores de condutividade para os diferentes óxidos seria devido a um compromisso entre a cristalinidade e a eletronegatividade do metal.

TABELA III - Condutividade protônica A.C. de vários óxidos hidratados
(Ref. 30)

Composto	Condutividade ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 293K) ^(a)
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{In}(\text{OH})_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{ThO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$

(a) método a. c.

Visando a obtenção de dados de condutividade protônica em compostos do tipo $\text{HMO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Chowdhry e col. (15) estudaram as fases pirocloro, cúbica e lamelar do $\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bem como as fases pirocloro dos compostos $\text{HTaO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HNbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela IV.

TABELA IV - Condutividade protônica de diferentes espécies $\text{HMO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
(Ref. 15)

Composto	Condutividade ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 30°C) ^(a)
$\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (cúbico)	$8,7 \cdot 10^{-4}$
$\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (lamelar)	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pirocloro)	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{HNbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pirocloro)	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{HTaO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pirocloro)	$1,4 \cdot 10^{-4}$

(a) método a. c.

A condutividade protônica destas espécies, comparada com a de outros condutores protônicos conhecidos é apresentada na Figura 8.

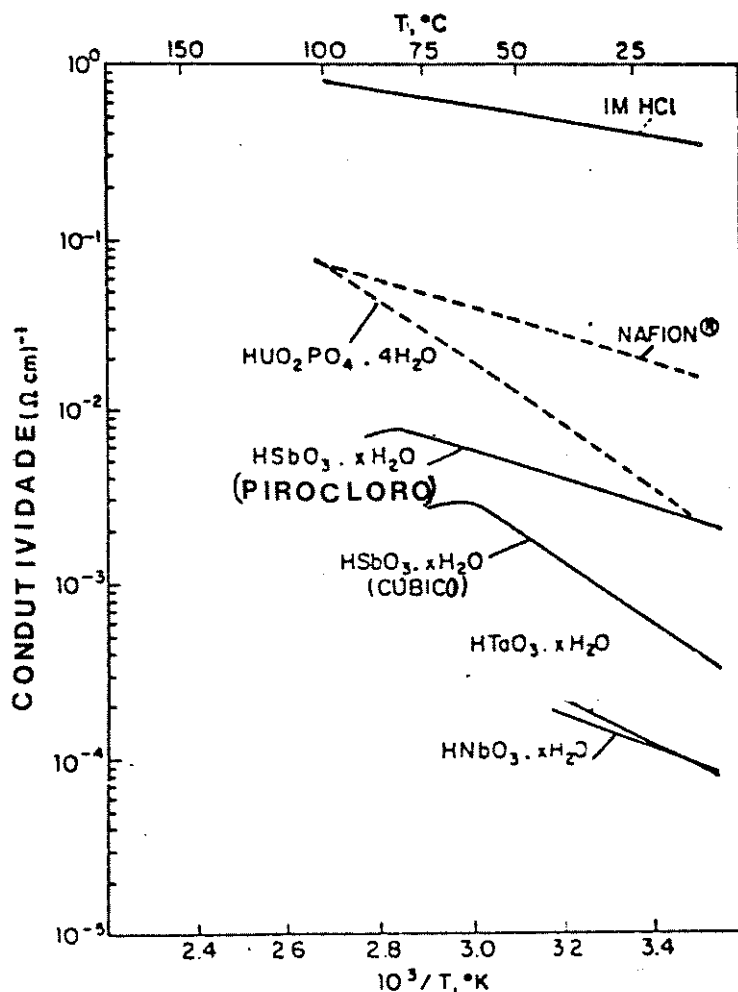


FIGURA 8 - Condutividade protônica de diferentes espécies $\text{HMO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comparada com outros condutores (Ref. 15)

A Tabela IV mostra que, entre os compostos estudados, o ácido antimônico, com estrutura pirocloro, apresenta a maior condutividade. Este fato tem sido explicado devido à presença de espécies H_3O^+ e H_2O ocupando respectivamente os sítios A e O' da estrutura, favorecendo a condutividade. Além disso, dentre todos os pirocloros o ácido antimônico é aquele que apresenta a maior condutividade em comparação com os similares de Nb e Ta. Isto seria devido à maior eletronegatividade do antimônio (1,9) em relação à do nióbio (1,6) e do tântalo (1,5). Esta diferença de eletronegatividade

fez com que os compostos contendo antimônio sejam mais ácidos de Brönsted que os demais, de maneira que a delocalização protônica nestes materiais seria favorecida (15).

A condutividade nestes compostos dar-se-ia por um mecanismo tipo Grotthus, como no mecanismo de condução observado em meio aquoso. A transferência de prótons seria a partir de uma espécie H_3O^+ para uma de H_2O , via "hopping motion" ou tunelamento quântico. Uma condição imprescindível para a ocorrência deste tipo de mecanismo é que a molécula de H_2O e o íon H_3O^+ estejam em configurações favoráveis um em relação ao outro (Figura 9).

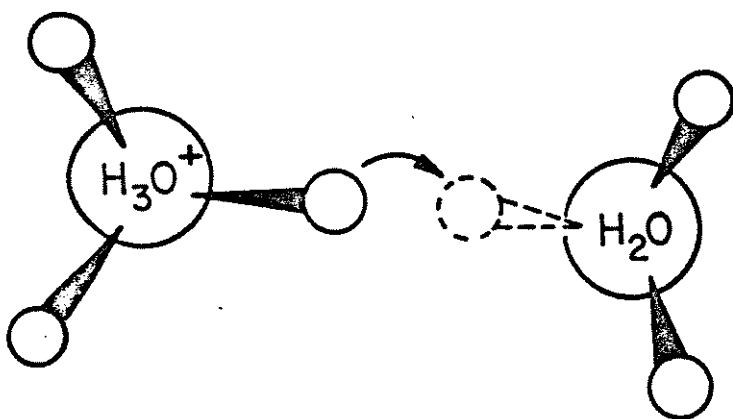


FIGURA 9 - Mecanismo de condução tipo Grotthus (Ref. 15)

Com os resultados obtidos os autores concluem que os melhores condutores protônicos inorgânicos são os compostos hidratados. Entre os óxidos, os que apresentam estrutura tipo "framework hydrates" são os mais eficientes (15).

O AAC mostrou-se também como ótimo condutor protônico em temperaturas elevadas. Ozawa e col. (18) mostraram que a condutividade protônica no AAC pode ser mantida até 893K, desde que a atmosfera seja formada por uma alta pressão parcial de H_2O . Isto se deve ao fato de que a estrutura pirocloro não se destrói quando do aquecimento do composto até esta temperatura. Os autores trataram amostras de AAC à 513K (240°C), 593K (320°C), 773K (500°C) e 893K (620°C), e depois

mediram a condutividade protônica a.c. destas amostras, a 300K, sobre diferentes porcentagens de umidade atmosférica. Os resultados obtidos nestas experiências são apresentados na Figura 10. Nota-se que a máxima condutividade obtida é para a amostra tratada à 773K, com 83% de umidade relativa. Estes resultados conferem uma grande vantagem tecnológica ao AAC, como condutor protônico a altas temperaturas.

A influência da umidade relativa na condutividade do AAC, bem como do $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, foi também estudada por Yde-Andersen e col.(31), que concluíram que a condutividade d.c. do AAC a 20% e a 100% de umidade relativa é, respectivamente, $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ e $5,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Matiyasevich e Karaneseva (32) estudaram a influência da condução eletrônica na condutividade do AAC tipo pirocloro, e concluíram que a condutividade eletrônica neste composto é menor que 0,01% da condutividade protônica, ou seja, o composto apresenta condutividade preponderantemente iônica.

A condutividade do $\text{H}_2\text{SbO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ foi determinada como sendo de $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, à 298K, (16) e seu mecanismo de condução foi sugerido como sendo também do tipo Grotthus (33,34). Entretanto, Colomban e col. (35) sugerem que a condução neste composto se dê a partir de sucessivos "jumppings" de espécies H_3O^+ e H_2O de um a outro fragmento da estrutura. O mecanismo tipo Grotthus teria, desta maneira, um efeito secundário.

4) APLICAÇÕES

As propriedades de troca iônica e de condutividade protônica têm conferido ao AAC a possibilidade de diversas aplicações. Entre elas, podemos citar:

1) Sensor de gases

Condutores protônicos podem ser usados como sensores de gases que reagem com o hidrogênio (36,37). O mecanismo de detecção se dá pela migração, através do condutor protônico, de H^+ produzido pela reação: $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, em um eletrodo, e seu consumo, no outro eletrodo, através de: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Sensores utilizando o AAC como condutor protônico foram descritos para detectar pequenas quantidades de H_2 (37-40), CO (37,39), O_2 (41,44,45) e NH_3 (36,42,43).

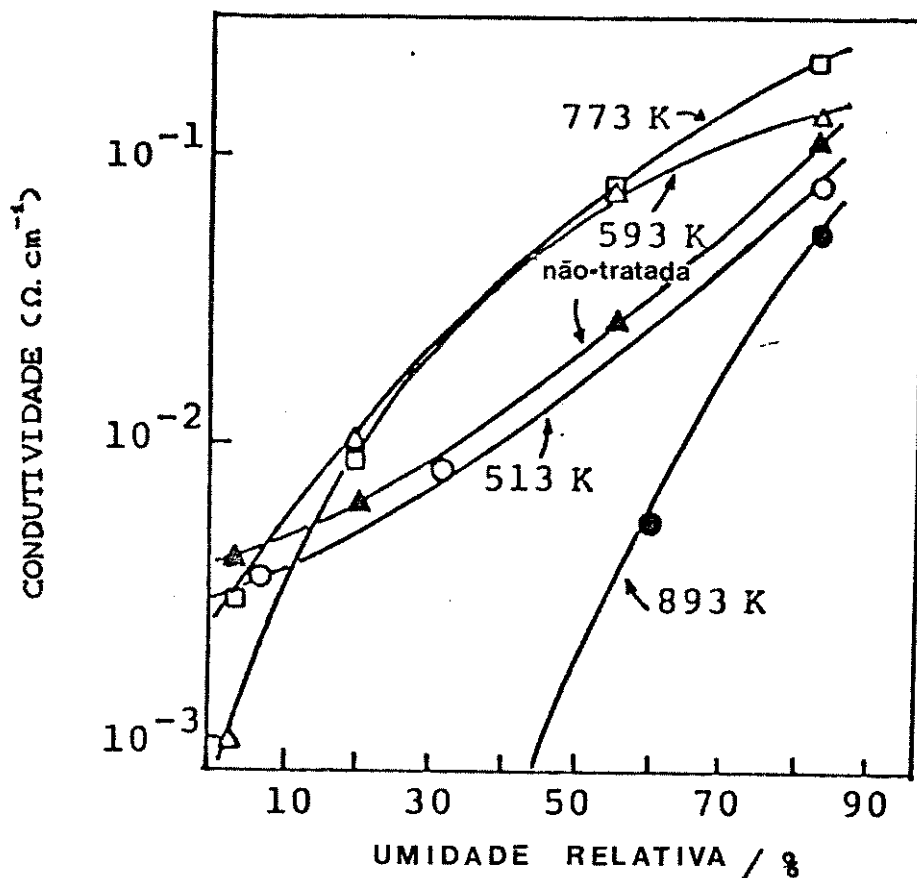


FIGURA 10 - Condutividade de amostras de AAC tratadas a várias temperaturas, em função da umidade relativa (Ref. 18).

ii) Eletrolise de água

Vários dispositivos para eletrólise de água alcalina têm sido reportados, utilizando-se o AAC como membrana condutora iônica para separar os produtos formados (46-49). A estabilidade a soluções alcalinas e a temperaturas relativamente altas fornecem uma grande vantagem para o AAC em relação a outros condutores protônicos.

iii) Separação de resíduos nucleares e poluentes

A propriedade de troca iônica do AAC tem sido utilizada para descontaminação de resíduos, como eliminação de urânio radioativo (50), remoção de Cs, Sr, Co, Np e Pu radioativos (51-53), separação de Mg-28 de reatores nucleares (54) e descontaminação de resíduos contendo Ru, Cs, Sb, Mo, Am, Eu, Ce, Co e materiais orgânicos (55).

Além das aplicações mencionadas, é importante destacar aquelas do AAC em dispositivos semicondutores (56,57), dispositivos eletrocromicos (49,58,59), sensores de glicose (60), dispositivos anti-corrosão (61) e como membrana para reações eletroquímicas (62).

5) COMENTÁRIOS GERAIS

De acordo com as considerações apresentadas anteriormente, as propriedades do ácido antimônico são fortemente influenciadas pela cristalinidade e pela estrutura com a qual o composto se apresenta, que são funções da maneira como o material é preparado. Isto ficou evidenciado nos estudos realizados sobre a condutividade, cujos resultados são explicados a partir de sua estrutura. Entretanto, no que diz respeito à troca iônica, muito poucas correlações deste tipo têm sido realizadas. As possíveis perturbações causadas na estrutura do composto pela alteração do contra-íon, o mecanismo e a posição estrutural na qual ocorrem as reações de troca iônica, bem como uma completa caracterização dos compostos formados após a reação não têm sido reportadas. O comportamento dos materiais policristalinos trocados frente a tratamentos térmicos praticamente não tem sido considerado.

OBJETIVOS

Nos últimos anos o Laboratório de Química do Estado Sólido vem se preocupando não só com o estudo das modificações químicas que ocorrem em uma matriz, através de reações de intercalação, inclusão ou troca iônica, mas também com a consolidação de uma metodologia de caracterização de compostos no estado sólido (63-65). De maneira geral, este trabalho enquadra-se dentro destas preocupações, e visa à obtenção de resultados que serão correlacionados e adicionados aos já existentes no Laboratório.

Visa, ainda, estudar a possibilidade de utilização destes compostos, modificados quimicamente, como precursores para a obtenção de materiais, via tratamento térmico. Trata-se, portanto, da busca de novas rotas de síntese de materiais, utilizando-se como precursores compostos obtidos através de reações de troca iônica. Tal possibilidade cria uma nova perspectiva para compostos com estas propriedades, e, mais especificamente, para a troca iônica de maneira geral.

Dentro destes aspectos, o ácido antimônico cristalino foi escolhido como objeto de estudo, considerando-se não só o fato de tratar-se de um possível sistema-modelo interessante, como também as implicações científicas e tecnológicas que o entendimento dos fenômenos pode aportar. Fazem parte dos objetivos pontuais deste trabalho a síntese e caracterização do AAC, bem como a realização de reações de troca iônica deste com íons Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} , ou com uma combinação deles, além de reações de inclusão de NH_3 , CH_3NH_2 e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Todos os compostos formados serão caracterizados por Difratometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (EIV), Análise Termogravimétrica (ATG), Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química (AQ). Estas técnicas, somadas ao programa Lazy-Pulverix, que calcula os difratogramas de raios-X teóricos de um composto, a partir de seus dados cristalográficos, serão utilizadas para compreendermos a natureza das reações de troca iônica no AAC, no que diz respeito fundamentalmente ao seu caráter estrutural e topoquímico.

Uma vez obtidos e caracterizados, tais compostos serão

submetidos a ação da temperatura (tratamento térmico), e, através das técnicas de caracterização supra-mencionadas, cada fase formada será caracterizada e correlacionada com a estrutura original.

PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho está dividida nas seguintes etapas: 1) síntese do ácido antimônico, 2) reações de inclusão, 3) reações de troca iônica, 4) tratamentos térmicos, 5) análise química e 6) caracterização física.

1) SÍNTESE DO AAC

O AAC foi sintetizado com base no procedimento proposto por Ozawa e col. (18). Aproximadamente 12g de Sb_2O_3 (Merck) foram adicionados em um balão de fundo redondo, de 125 ml, juntamente com 60 ml de uma solução 31% (p/p) de H_2O_2 (Merck). A suspensão foi agitada magneticamente por um tempo t , que variou de 2 a 45 horas, a uma temperatura de 65°C . O sólido branco resultante foi então separado por centrifugação, lavado várias vezes com água deionizada, até apresentar pH neutro, e seco sob pressão reduzida à 40°C , por aproximadamente 8 horas. Tal procedimento está esquematizado na Figura 11.

2) REAÇÕES DE INCLUSÃO

Nas reações de inclusão de aminas alifáticas, cerca de 0,5g de AAC foi colocado em um balão de 50 ml, que estava conectado através de um tubo de vidro a outro balão, de 125 ml, contendo 50 ml da amina neutra ou NH_4OH concentrado, de modo a que se tivesse um sistema fechado, saturado de vapor dos reagentes. Foram realizadas reações com NH_3 , CH_3NH_2 e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. Após 20 dias, o sólido foi retirado e seco sob pressão reduzida ($\sim 10^{-3}$ mm de Hg), por 8 horas.

3) REAÇÕES DE TROCA IÔNICA

Foram realizadas reações de troca iônica do AAC com os seguintes íons metálicos: Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} . O procedimento

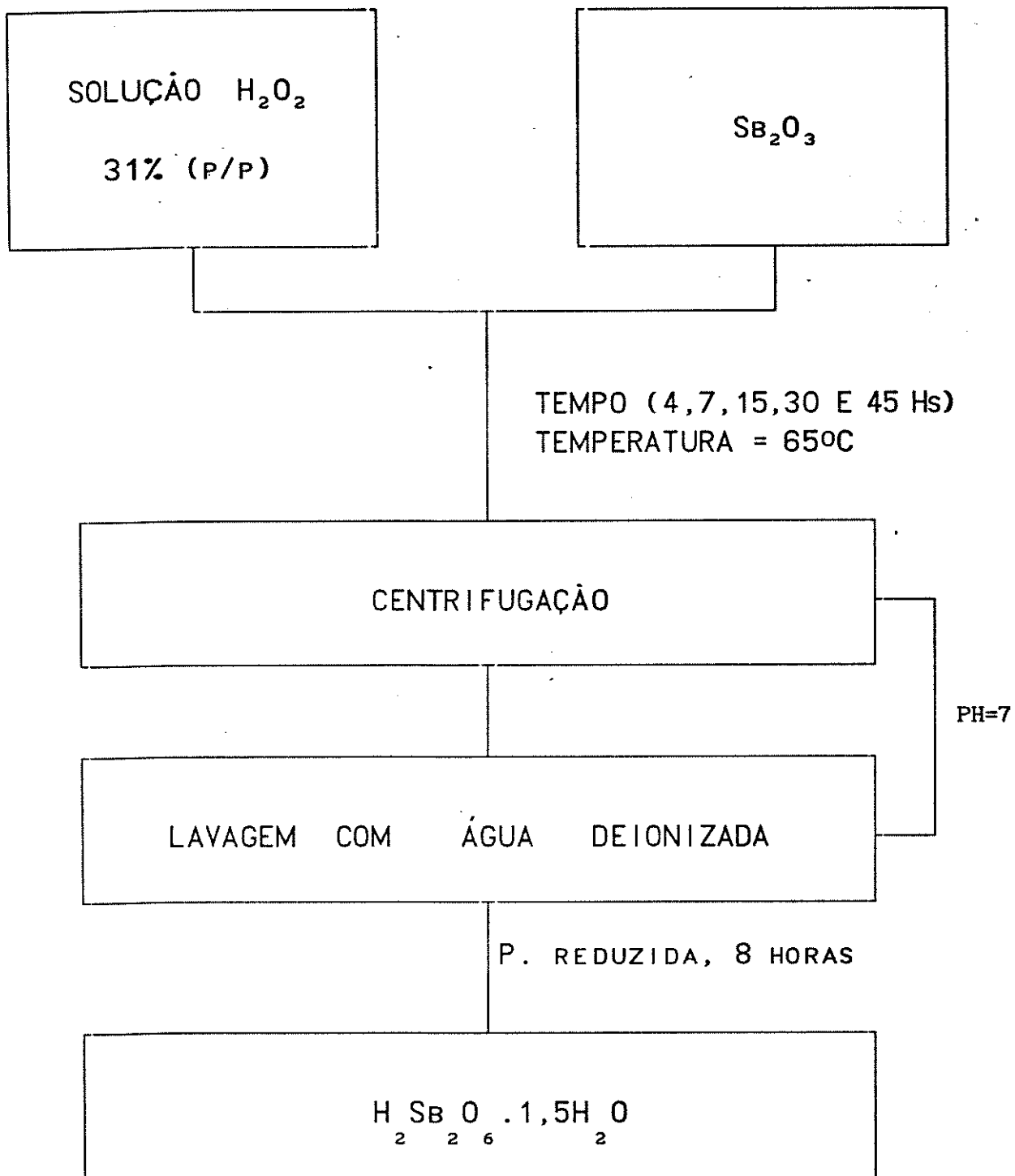


FIGURA 11 - Esquema de preparação do AAC

utilizado foi o seguinte: em um balão de fundo redondo de 150 ml foram adicionados aproximadamente 1g de AAC e 100 ml de uma solução ácida ($10^{-3}M$ de HNO_3) de nitrato do metal a ser trocado, com uma concentração de $5.10^{-2}M$. O sistema foi agitado magneticamente por um tempo t , que variou de uma hora a um mês, a uma temperatura T , que variou da temperatura ambiente à $60^{\circ}C$, de acordo com cada metal, de modo que as reações foram otimizadas para a obtenção da troca máxima com menores tempo e temperatura.

Completada a reação, o sólido foi separado por centrifugação, lavado várias vezes com água deionizada até que a água de lavagem apresentasse um pH neutro, e seco sob pressão reduzida ($\sim 10^{-3}$ mm de Hg), por 8 horas.

Na preparação do composto misto contendo Fe^{3+} e Ag^{+} , foram adicionados em um balão de 125 ml, 0,3g do composto obtido após a reação do AAC com íons Fe^{3+} (AAC/ Fe) e 50 ml de uma solução $4.10^{-2}M$ de $AgNO_3$, sob agitação magnética por 24 horas, à temperatura ambiente. O sólido resultante foi isolado por centrifugação, lavado várias vezes com água deionizada e seco sob pressão reduzida por 8 horas.

Para a obtenção do composto misto com Cd^{2+} e Ag^{+} , 0,3g do composto formado pela troca iônica do AAC com Cd^{2+} (AAC/ Cd) foram adicionados em um balão de 125 ml, juntamente com uma solução $4.10^{-2}M$ de $AgNO_3$. O sistema foi agitado magneticamente por 24 horas, à temperatura ambiente. O isolamento e a secagem foram feitos de acordo com o procedimento citado para o caso anterior.

4) TRATAMENTO TÉRMICO.

O tratamento térmico do AAC, e de todos os seus derivados obtidos através das reações de troca iônica e de inclusão, foi realizado da seguinte maneira: cerca de 0,3g da amostra, em cadinhos de alumina ou de porcelana, foram colocadas em uma mufla previamente estabilizada na temperatura de aquecimento, que variou de 100 a $1100^{\circ}C$, com incrementos de $100^{\circ}C$. Após 2 horas de aquecimento, as amostras foram retiradas e transferidas para um dessecador, onde permaneceram até atingir o equilíbrio térmico. A variação da temperatura no aquecimento foi de $3^{\circ}C$ para $T < 300^{\circ}C$ e de $5^{\circ}C$ para

$T > 300^{\circ}\text{C}$ (controle feito por um termopar introduzido na mufla).

5) ANÁLISE QUÍMICA

A concentração de íons H^{+} na solução sobrenadante das reações de troca iônica foi realizada através de titulação com NaOH padronizado (0,1007 M) utilizando-se um pHmetro digital da marca Micronal, modelo B 374.

A determinação de Ag^{+} foi realizada via titulação com uma solução padrão de KSCN. Em um erlenmeyer de 50 ml foram adicionadas 5 ml da solução a ser determinada, 1 ml de HNO_3 6M e 1 ml de uma solução saturada de sulfato férrico amoniacal, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, que atua como indicador. Trata-se o titulante de uma solução previamente padronizada de KSCN 0,1M, que foi adicionada através de uma bureta de 25 ml. O ponto final da titulação ocorre quando da detecção de uma coloração vermelha, devido à formação do complexo solúvel $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Todas as titulações foram feitas em duplicata, tanto para as soluções de nitrato de prata utilizadas para as reações de troca iônica, como nas soluções sobrenadantes.

As determinações de Fe^{3+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} , antes e após as reações de troca iônica, foram realizadas através de medidas de absorção atômica, em um espectrômetro de absorção atômica Zeiss, modelo FMD 3.

As dosagens de antimônio e de metal trocado nas amostras sólidas foram realizadas pela firma Puriquima S.A., através de medidas de absorção atômica.

A quantidade de amina incluída foi determinada através de um analisador elementar CHN, da marca Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN, equipado com uma auto balança Perkin-Elmer modelo AD-6.

A quantidade de H_2O nos compostos foi determinada através de medidas de análise termogravimétrica e de análise elementar CHN.

6) CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física dos compostos foi realizada visando-se obter informações no que diz respeito à ordem a curta e a longa distância, comportamento térmico e à morfologia. Para isto foram utilizadas as seguintes técnicas: Difratometria de Raios-X, Espectroscopia Infravermelho, Análise Termogravimétrica, Calorimetria Diferencial de Varredura e Microscopia Eletrônica de Varredura.

6.1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um Difratometro marca Shimadzu, modelo XD-3A, composto de um goniômetro modelo VG-108R e um tubo gerador de raios X modelo A-40 Cu. A radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) filtrada por um filtro de níquel, utilizando-se voltagem de 30 KV e corrente de 20 mA. As amostras policristalinas foram suportadas sobre um porta-amostra de vidro.

6.2 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros IV foram obtidos em um espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo 1600 FT-IR, séries 40, com 16 acumulações por espectro, usando-se a técnica de dispersão em fluorolube para os espectros na região de $4000 \text{ a } 1300 \text{ cm}^{-1}$, e em nujol, para os espectros na região de $1300 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$, em janelas de haletos alcalinos.

6.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas foram realizadas em um termoanalisador Du Pont, modelo 9900, sob fluxo de N_2 de 75 ml.min^{-1} , utilizando-se do "software" Du Pont General V2.2. Os termogramas foram registrados num intervalo de temperatura de 20 a 950°C , com uma taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} . A quantidade de material utilizada variou de 5 a 12 mg.

6.4 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas no mesmo sistema de análise térmica citado, acoplado a um calorímetro diferencial de varredura, modelo 910. As condições de

medida foram as mesmas descritas no item anterior, e os registros obtidos em um intervalo de temperatura de 20 a 600°C.

6.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1) SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DO AAC

Várias reações para a obtenção do AAC foram realizadas, com diferentes tempos de duração. Observou-se que na faixa de temperatura utilizada (65°C) o produto se forma a partir de 4 horas de reação. Este dado está de acordo com os apresentados por Sergun'kin e col., que estudaram o tempo necessário para que todo Sb_2O_3 fosse oxidado pelo H_2O_2 , numa relação de 2 moles de H_2O_2 para cada mol de Sb_2O_3 (66). É importante ressaltar que esta oxidação se dá em fase heterogênea, sem dissolução do óxido de partida.

Os compostos formados nos tempos de reação de 4, 7, 15, 30 e 45 horas apresentaram-se como pós brancos bastante finos, totalmente insolúveis em água. Frente às técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e análise química, mostraram-se idênticos. Tais compostos podem ser representados pela fórmula $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, apresentando, portanto, um peso molecular de 368,5 g.mol^{-1} .

Apesar de serem idênticos com relação à estrutura cristalina, composição química e maneira pela qual se decompõem em relação à temperatura, os resultados de microscopia eletrônica de varredura indicam que os mesmos apresentam-se com diferentes morfologias.

A Figura 12 apresenta as fotomicrografias do AAC obtido com os tempos de 4 horas (Figura 12-a), 30 horas (Figura 12-b) e 45 horas (Figura 12-c) de reação. Nota-se que com o menor tempo de reação o composto formado apresenta-se em grandes placas, lisas, com aproximadamente 200 μ^2 de área (Fig. 12-a), e vai tornando-se rugoso com o progressivo aumento do tempo no qual a reação ocorre. Como a nova fase já é formada a partir de 4 horas, esta alteração morfológica pode ser atribuída a um processo de dissolução-recristalização (ripening de Ostwald) do composto na água-mãe, já que não deve existir mais água oxigenada no sistema a partir de 15 horas de reação. Quanto maior o tempo de digestão, maior a área da superfície do composto,

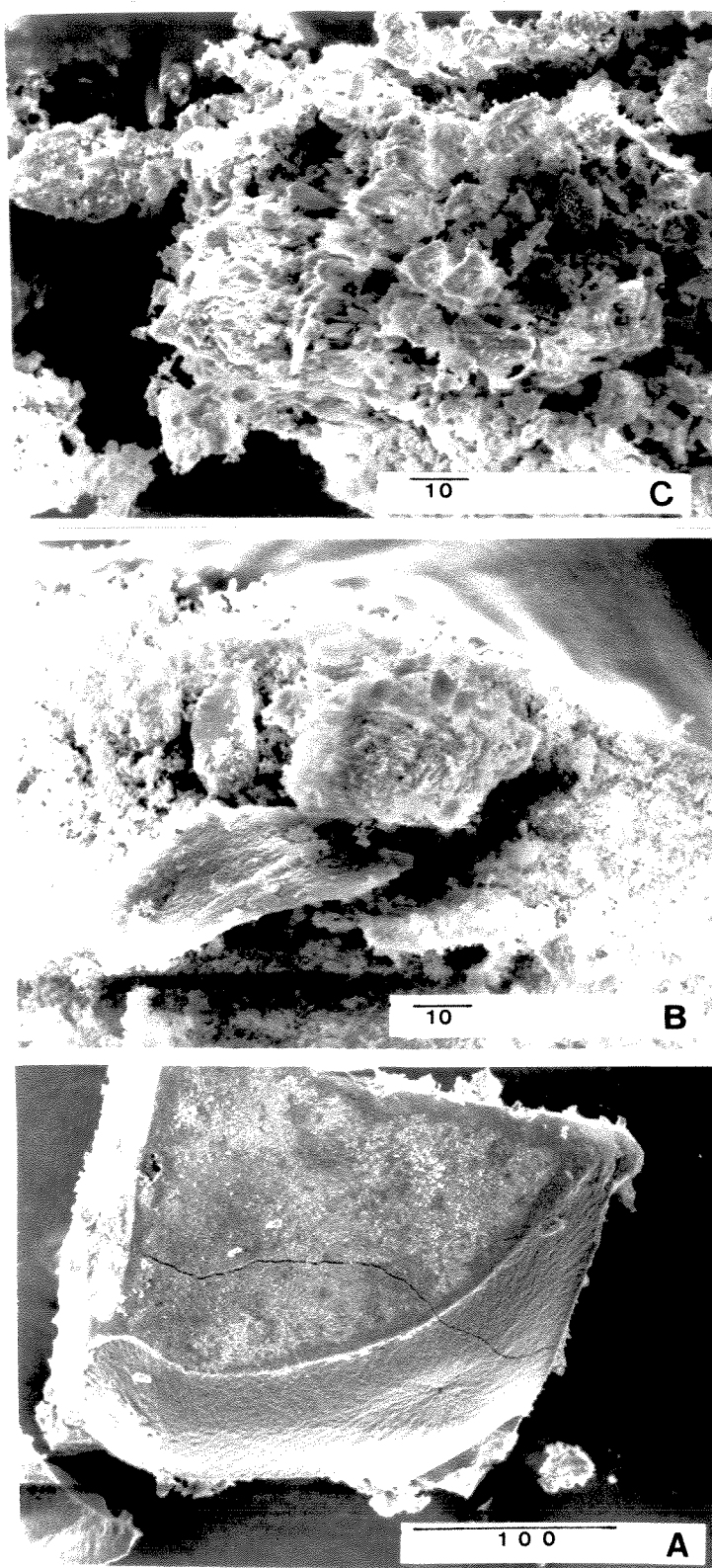


FIGURA 12 - Fotomicrografias do AAC obtido com diferentes tempos de reação. (a)4 horas; (b)30 horas e (c)45 horas.

evidenciada pela morfologia esponjosa, observável nas fotomicrografias. A prática de envelhecer o composto na água-mãe jáfora utilizada, para garantir a cristalinidade do AAC, quando da síntese deste via hidrólise do SbCl_5 (3,5,6).

Com base nestes resultados, resolveu-se escolher o composto formado com 30 horas de reação para realizar todo o trabalho constante desta tese.

Devemos ressaltar que, como foi dito anteriormente, a cristalinidade e várias outras propriedades do AAC, inclusive a seletividade e a extensão com que ocorre a troca iônica, são funções do método pelo qual o composto é preparado e armazenado (1,3,5,6). Desta maneira, cautela é fundamental na correlação dos dados obtidos por diferentes pesquisadores.

1.1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Figura 13 mostra os difratogramas do Sb_2O_3 , utilizado como precursor, e do AAC, obtido no final de 30 horas de reação. Nota-se, claramente, pela figura, que existe a formação de uma nova fase, caracterizada por uma profunda mudança estrutural em relação ao composto de partida

O Sb_2O_3 , utilizado como precursor, apresenta um sistema cristalino ortorrômbico, pertencente ao G.E. Pccn (D2h), com 4 moléculas por cela unitária (67). O difratograma do AAC formado é característico da estrutura pirocloro (sistema cúbico, G.E. Fd3m, Z = 8), com seus picos podendo ser indexados às reflexões de planos típicos desta estrutura.

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

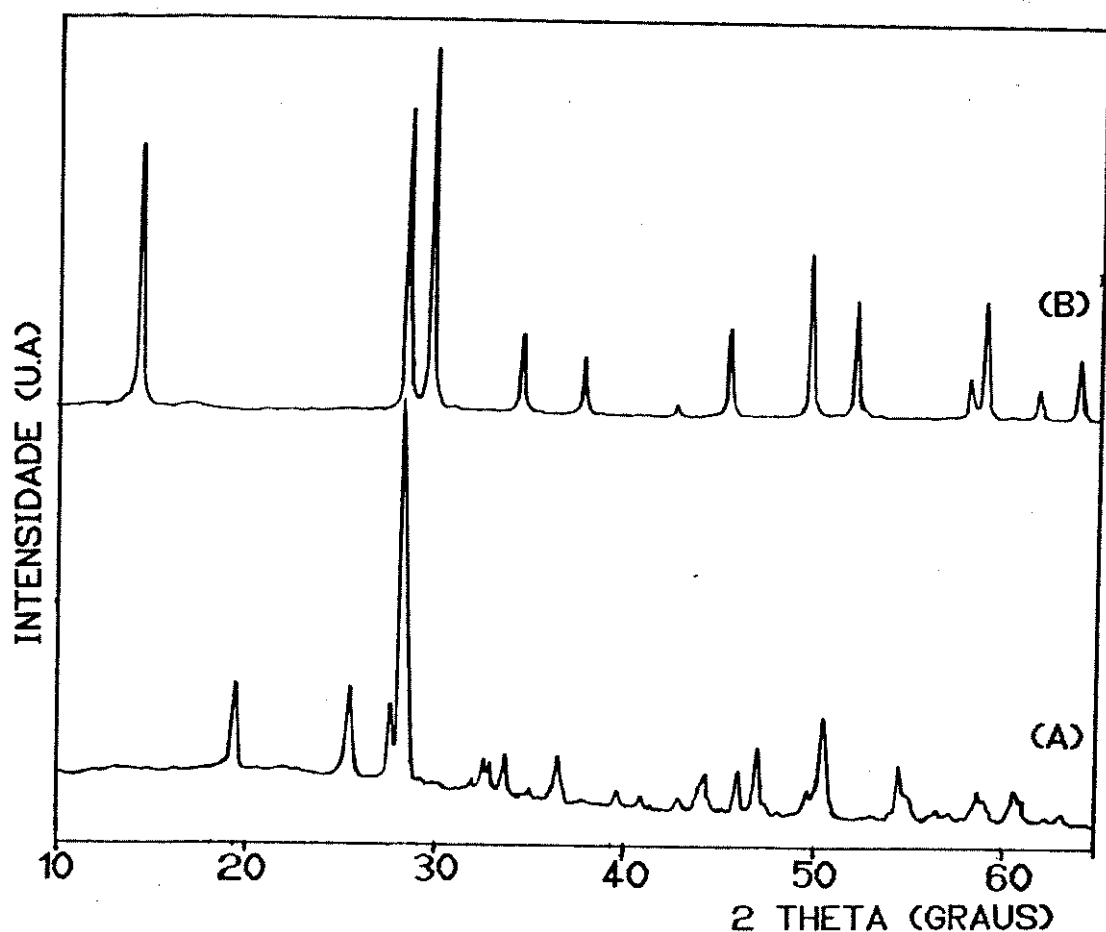


FIGURA 13 - Difrátogramas de raios-X. (a) Sb_2O_3 e (b) $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Utilizando-se o programa Lazy-Pulverix (68) foi possível calcular o difratograma do AAC e sua indexação, e compará-lo com o obtido experimentalmente. Para os cálculos do programa foram utilizados os dados cristalográficos para átomos na estrutura pirocloro (8), supondo-se H na posição A, Sb^{5+} na posição B e O^{2-} nas posições O e O'. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 14 e Tabela V.

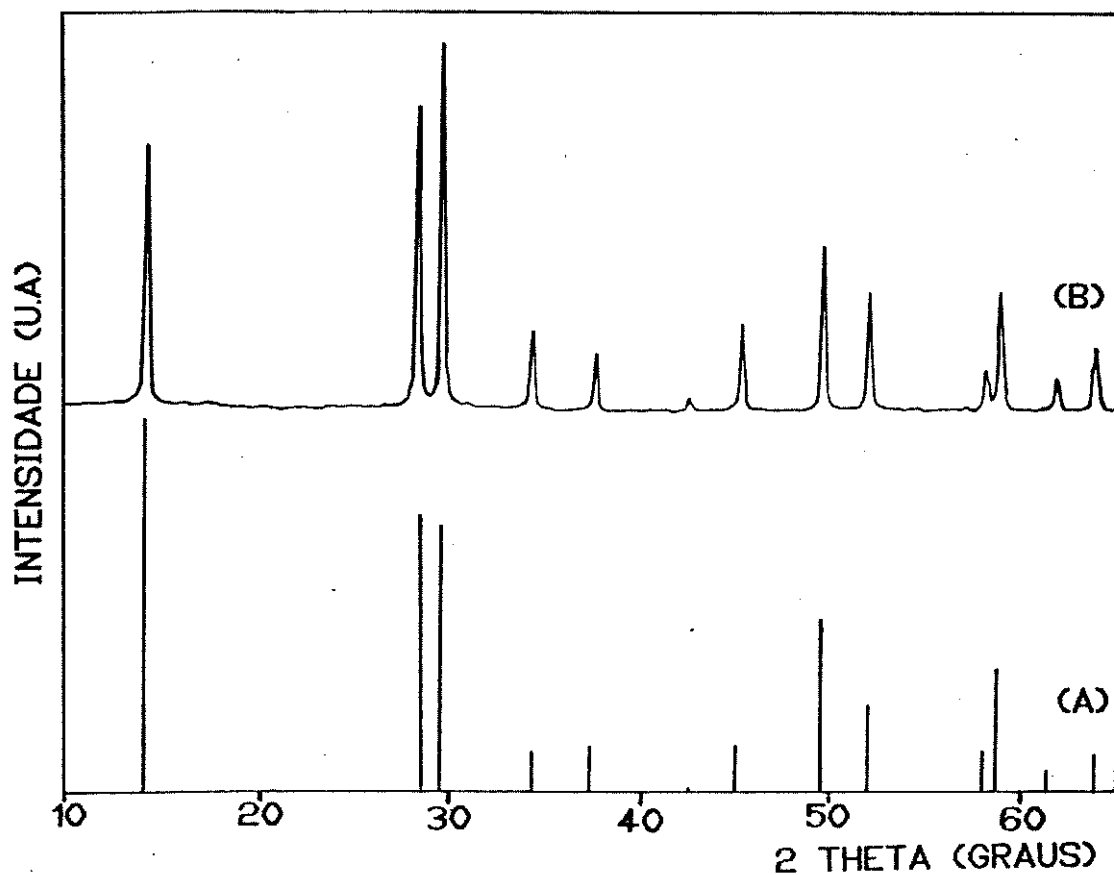


FIGURA 14 - Difrátogramas de raios-X do $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. (a)calculado; (b)experimental.

Indexando-se a distância interplanar aos seus respectivos hkl, podemos calcular a constante de cela do composto através da seguinte relação, válida para o sistema cúbico (69):

$$1/d^2(hkl) = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot 1/a^2 \quad [1]$$

O valor obtido foi de $a = 10,38 \text{ \AA}$.

TABELA V - Dados dos Difratomogramas de Raios X experimental e calculado do $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

hkl	d obs. (Å)	I/Io obs.	d calc. (Å)	I/Io calc.
111	5,99	72	5,99	100
311	3,14	84	3,13	75
222	3,00	100	2,99	72
400	2,60	22	2,60	12
331	2,40	16	2,38	12
422	2,13	4	2,12	1
333	2,00	24	2,00	13
440	1,83	45	1,83	46
531	1,76	40	1,75	23
533	1,58	11	1,58	11
622	1,56	32	1,56	33
444	1,50	8	1,50	6
551	1,43	17	1,45	10

Os resultados apresentados na Figura 14 e Tabela V mostram que o difratograma observado para o AAC tem um acordo muito bom com o calculado, considerando-se a estrutura pirocloro. As diferenças verificadas nas intensidades relativas de alguns picos (principalmente os picos relativos aos planos 111, 311 e 222) observadas entre o difratograma experimental e o calculado, considerando-se as coordenadas fracionárias dos átomos, podem ser atribuídas ao fato de que, neste cálculo, a posição A da estrutura pirocloro foi ocupada por átomos de hidrogênio. Em realidade, no AAC, esta posição está ocupada por espécies $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, como veremos nas discussões dos espectros IV. As diferenças entre os fatores de espalhamento de raios X destas espécies podem ser o fator responsável por estas variações na intensidade relativa dos picos mencionados.

Apesar de todos os difratogramas presentes na literatura para o AAC com estrutura pirocloro apresentarem o mesmo perfil, existe grande variação no que diz respeito às intensidades relativas dos picos, fundamentalmente nos 3 primeiros, referentes aos planos 111, 311 e 222. Estas variações podem, em princípio, ser devidas às características de cada composto, extremamente específicas para cada método de preparação utilizado, e como será evidenciado posteriormente, sofrem grande influência da espécie que está atuando como contra-íon (espécie presente no sítio A da estrutura pirocloro).

1.2 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros IV do AAC disperso em Fluorolube (4000 a 1300 cm^{-1}) e Nujol (1300 a 400 cm^{-1}) estão ilustrados na Figura 15. Na região de maior número de onda (Figura 15-a) o espectro apresenta uma banda larga entre 2500 e 3500 cm^{-1} , atribuída aos modos de estiramento simétrico e assimétrico OH da H_2O . A forma alargada e a posição do mínimo da banda (3088 cm^{-1}) indicam a presença de um sistema forte de pontes de hidrogênio (70).

A 1661 cm^{-1} observa-se uma banda relativa à deformação angular da H_2O . Esta banda, em vários sistemas inorgânicos, costuma ocorrer entre 1600 - 1630 cm^{-1} (71). O fato de no AAC ela ocorrer em números de ondas maiores é um forte indício da presença de espécies H_3O^+ no sistema. Este fato é evidenciado ainda pelo formato assimétrico, no qual pode ser observado um pronunciado ombro em aproximadamente 1747 cm^{-1} . Tal ombro pode, em princípio, ser atribuído à deformação degenerada da espécie H_3O^+ , reportada para vários sistemas sólidos, como β -Alumina (72,73), $4\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (74) e $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_{2-2x}\text{Na}_x \cdot \text{YH}_2\text{O}$ (63). Nas diferentes formas do ácido antimônico, esta hipótese da presença do cátion hidrônio também tem sido aventada (3,35,75-77).

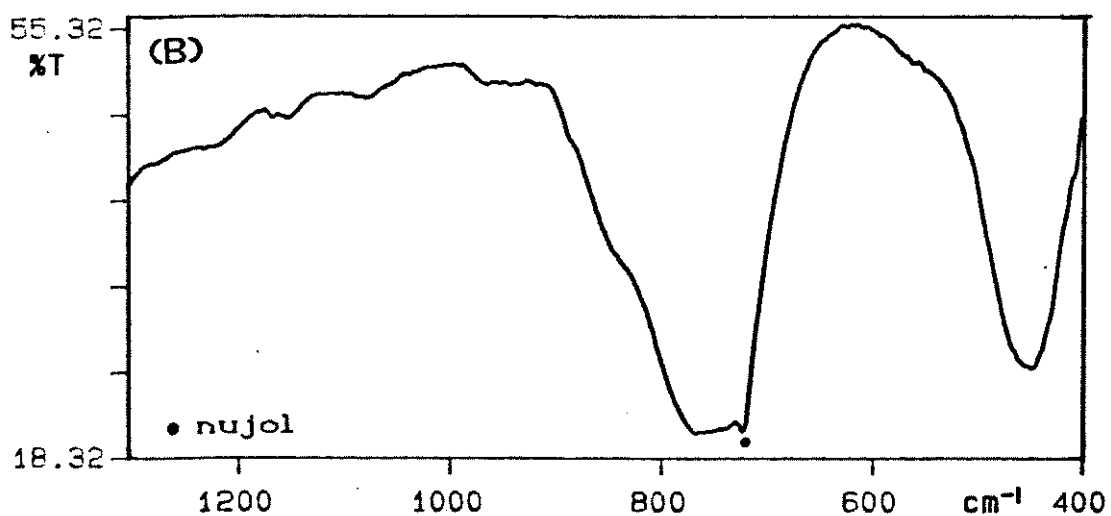
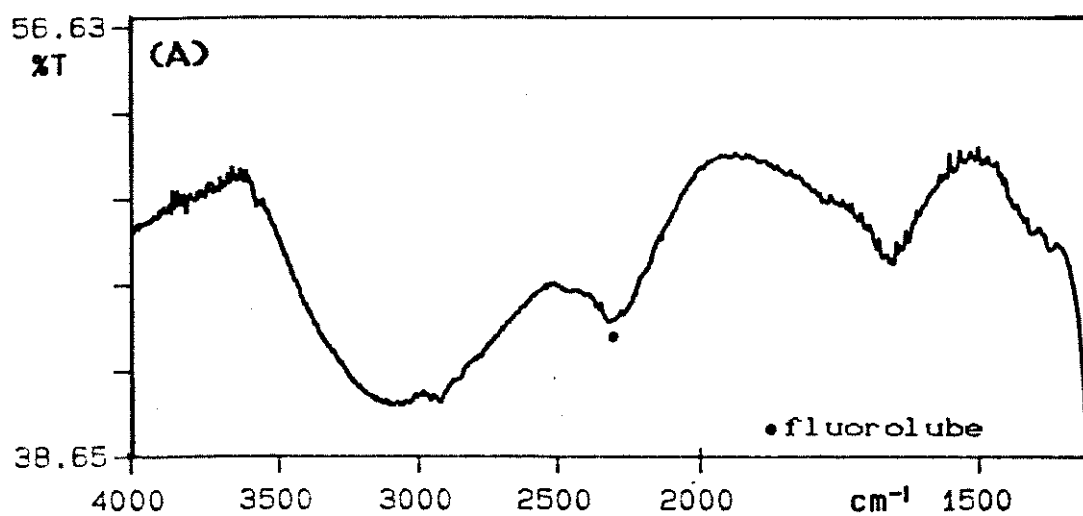


FIGURA 15 - Espectros IV do AAC. (a) $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ e (b) $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

Entretanto, o espectro IV do ácido antimônico preparado por alguns outros pesquisadores não apresentou sinais da presença de H_3O^+ (1,3,6). Ao invés disso, foram observadas bandas de absorção, com intensidades apreciáveis, na região de $1030-1300\text{ cm}^{-1}$, que foram atribuídas aos modos vibracionais de grupamentos OH em ponte (Sb-OH-Sb) e terminal (Sb-OH). Abe e Ito (6) observaram que após a troca iônica do AAC com íons K^+ esta banda desloca-se para números de onda menores, assumindo que o hidrogênio dos grupamentos Sb-OH seriam os responsáveis pela troca iônica. Alguns autores ainda detectaram a presença de ambas as espécies protônicas na mesma amostra de AAC, levantando a hipótese da existência de dois sítios nos quais poderiam ocorrer a troca iônica (35,76,78).

A ausência de tais bandas em nossas preparações é uma forte indicação da não existência, pelo menos em quantidades detectáveis, de grupamentos Sb-OH. Este dado, em adição aos argumentos apresentados anteriormente, evidenciam que o balanço de cargas no AAC é feito exclusivamente por espécies H_3O^+ , ou mais especificamente, $H(H_2O)_n^+$, com H ocupando a posição estrutural A do pirocloro, e o oxigênio ocupando a posição O'. A presença ou não de espécies H_3O^+ e/ou de espécies OH fortemente ligadas ao esqueleto estrutural é mais uma evidência das diferenças que podem existir entre as várias amostras de Ácido Antimônico, decorrentes principalmente da maneira pela qual são preparadas.

A Figura 15-a apresenta, ainda, uma banda de fraca intensidade, em 3589 cm^{-1} . Tal banda poderia estar associada aos seguintes eventos:

i) Estiramentos OH devido à interações fracas entre o hidrogênio atuante como contra-íon (sítio A) e os oxigênios do esqueleto estrutural (sítio O);

ii) Estiramento OH terminal de moléculas de H_2O livres ou ocupando sítios estruturais bem definidos, fracamente ligadas por pontes de Hidrogênio (63,72,76);

iii) Estiramentos OH de espécies $H(H_2O)_n^+$ livres ou sob fraca ação de pontes de hidrogênio (35,79). Tais considerações, bem como uma atribuição tentativa para esta banda, serão discutidas posteriormente.

Na região de $1300-400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 15-b), estão presentes os modos vibracionais associados aos grupamentos Sb-O. A

banda à 775 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação Sb-O, enquanto que a banda à 450 cm^{-1} tem sido atribuída ao acoplamento entre o estiramento Sb-O e a deformação O-Sb-O (1,3,6,11).

As vibrações acima mencionadas são modos característicos das vibrações B-O e O-B-O para todos os compostos que apresentam estrutura pirocloro, variando ligeiramente de posição, de acordo com o átomo metálico B presente (11,80,81). Por exemplo, no composto $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ as vibrações Nb-O e O-Nb-O ocorrem à 550 e 390 cm^{-1} , respectivamente (80). Devido à pequena magnitude das forças de ligações A-O e A-O', as bandas relativas à estas vibrações normalmente ocorrem em números de onda baixos ($350\text{--}100\text{ cm}^{-1}$), estando fora dos limites experimentais utilizados (11,80).

As absorções observadas no espectro IV do AAC, bem como suas atribuições tentativas estão sumarizadas na Tabela VI.

TABELA VI - Atribuição Tentativa do Espectro IV do AAC.

número de onda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição Tentativa
3589	om	ν OH de H_2O ou $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ livres
2500-3500	F,lg	ν OH (H_2O)
1747	om	δ (H_3O^+)
1661	m	δ (H_2O)
775	F	ν (Sb-O)
450	F	$\nu + \delta$ (O-Sb-O)

ν = estiram., δ = def., om = ombro, F = forte, lg = larga, m = média

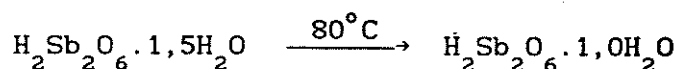
1.3 - COMPORTAMENTO TÉRMICO

O comportamento térmico do AAC foi estudado através das técnicas de análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura. Além disso, o composto foi aquecido a várias temperaturas e o produto formado foi caracterizado por DRX e EIV.

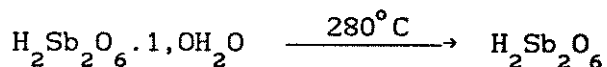
1.3.1 - Análise Termogravimétrica

O termograma do AAC está ilustrado na Figura 16. Observa-se uma perda de massa aproximadamente contínua até 600°C, sendo, aí, é formado um patamar, que mantém-se até 850°C, quando nova perda de massa é verificada. Tal comportamento pode ser esquematizado, considerando-se 4 etapas:

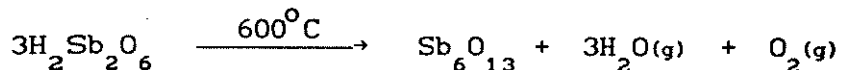
i) Perda de massa de 2%, até 80°C, atribuída a uma primeira etapa de desidratação:



ii) Perda de massa de ~ 5%, entre 80 e 280°C, relativa à saída da água estrutural:

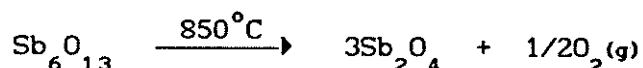


iii) Perda de massa de ~ 8,5% entre 280 e 600°C, relativa à nova saída de H_2O e oxigênio molecular, que é formado devido à redução parcial do Sb^{V} para Sb^{III} :



A espécie formada Sb_6O_{13} pode ser representada por $\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Sb}_4^{\text{V}}\text{O}_{13}$.

iv) Perda de massa de ~ 1,3%, a partir de 850°C, devida à nova eliminação de oxigênio molecular, decorrente de outra redução parcial do antimônio:



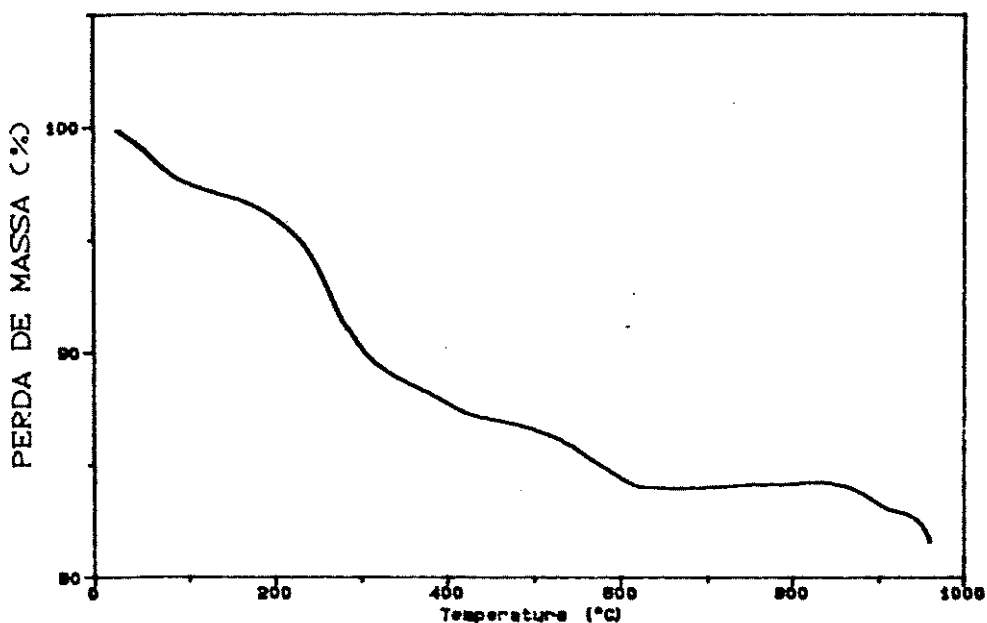


FIGURA 16 - Análise Termogravimétrica do AAC

Os estágios nos quais têm lugar as etapas de desidratação do AAC são muito discutidos na literatura. Alguns autores referem-se à formação do óxido anidro Sb_2O_5 , antes da formação de Sb_6O_{13} (1,3,6,82,83). Stewart e col. reportaram a inexistência da espécie Sb_2O_5 anidra, afirmando, inclusive, que a amostra comercial de Sb_2O_5 anidro é na verdade $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,61\text{H}_2\text{O}$ (7). Natta e Baccaredda já haviam reportado há muitos anos a inexistência de Sb_2O_5 sem que estivesse presente, pelo menos, uma molécula de H_2O .

O composto formado a 600°C havia sido descrito por

alguns autores como sendo $\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$ (1,3,6,85). Entretanto, hoje é consensual de que trata-se realmente da espécie Sb_6O_{13} (7,12,82,86-89).

1.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura

A curva de CDV do AAC apresenta 4 picos endotérmicos até 600°C , como mostra a Figura 17. À 76°C , devido à primeira desidratação; à 275°C , relativo à segunda etapa de desidratação, e à 402°C e aproximadamente 600°C , relativos à eliminação de O_2 e da terceira etapa de desidratação, quando da formação de Sb_6O_{13} .

O comportamento observado na curva de CDV do AAC está de acordo com o mecanismo proposto para a decomposição térmica deste composto.

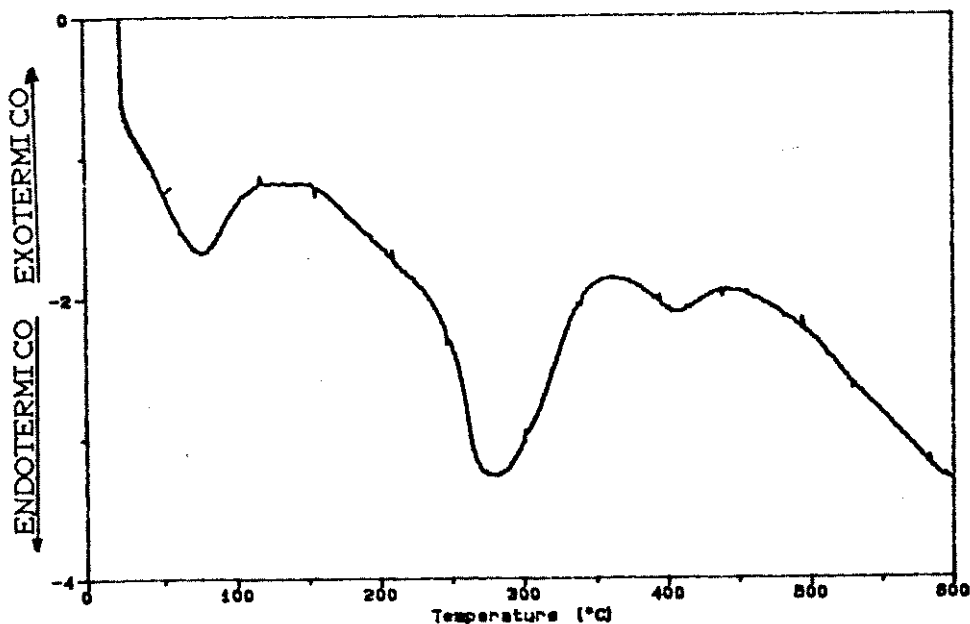


FIGURA 17 - Calorimetria Diferencial de Varredura do AAC

1.3.3 - Espectroscopia Infravermelho

Os compostos formados pelo aquecimento do AAC foram caracterizados por EIV nas regiões de $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ (Figura 18) e $1300-400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 19).

Na Figura 18 observamos que as bandas relativas às vibrações OH da água estão presentes nos compostos aquecidos até 600°C , sendo um primeiro indicativo de que nenhuma espécie completamente anidra é formada nesta faixa de temperatura. Acima de 600°C tais bandas desaparecem, confirmando a formação de Sb_6O_{13} e não de $\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$, como haviam afirmado alguns autores (1,3,6,85).

Nota-se, ainda, que a banda relativa aos estiramentos simétricos e assimétricos do OH da água desloca-se de 3088 cm^{-1} no AAC para 3436 cm^{-1} (aproximadamente 350 cm^{-1}) quando este é aquecido a 300°C . Este fato mostra um acentuado enfraquecimento nas pontes de hidrogênio do sistema, associado à saída da água estrutural.

O pequeno ombro à 3589 cm^{-1} mantém-se à 300°C , com um pequeno deslocamento, mostrando que sua presença deve ser atribuída à vibrações OH presentes na espécie $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$. O composto aquecido entre 300 e 500°C é amarelo, provavelmente devido à formação da vacância na posição O', com a saída da H_2O . À 600°C , o composto volta a apresentar a coloração branca.

Na região de 1300 a 400 cm^{-1} (Figura 19), notamos que as duas bandas associadas às vibrações Sb-O, características da estrutura pirocloro, mantem-se com o aquecimento até praticamente 800°C , indicando que, provavelmente, esta estrutura é mantida até esta temperatura. Observa-se também o aparecimento de uma banda a aproximadamente 580 cm^{-1} , quando o composto é aquecido acima de 300°C . Tal banda poderia estar relacionada a uma possível assimetria, causada em alguns octaedros SbO_6 constituintes do esqueleto estrutural, quando da saída da água estrutural.

O espectro do composto aquecido à 1000°C apresenta um forte desdobramento das bandas relativas às vibrações Sb-O. Este espectro é característico do composto $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$, que cristaliza no sistema monoclinico, G.E. C2/c (90). Neste tipo de composto, as distâncias das ligações entre o oxigênio e o antimônio (V) variam entre $1,956$ e $1,990\text{ \AA}$, ao contrário do AAC e do Sb_6O_{13} , que apresentam

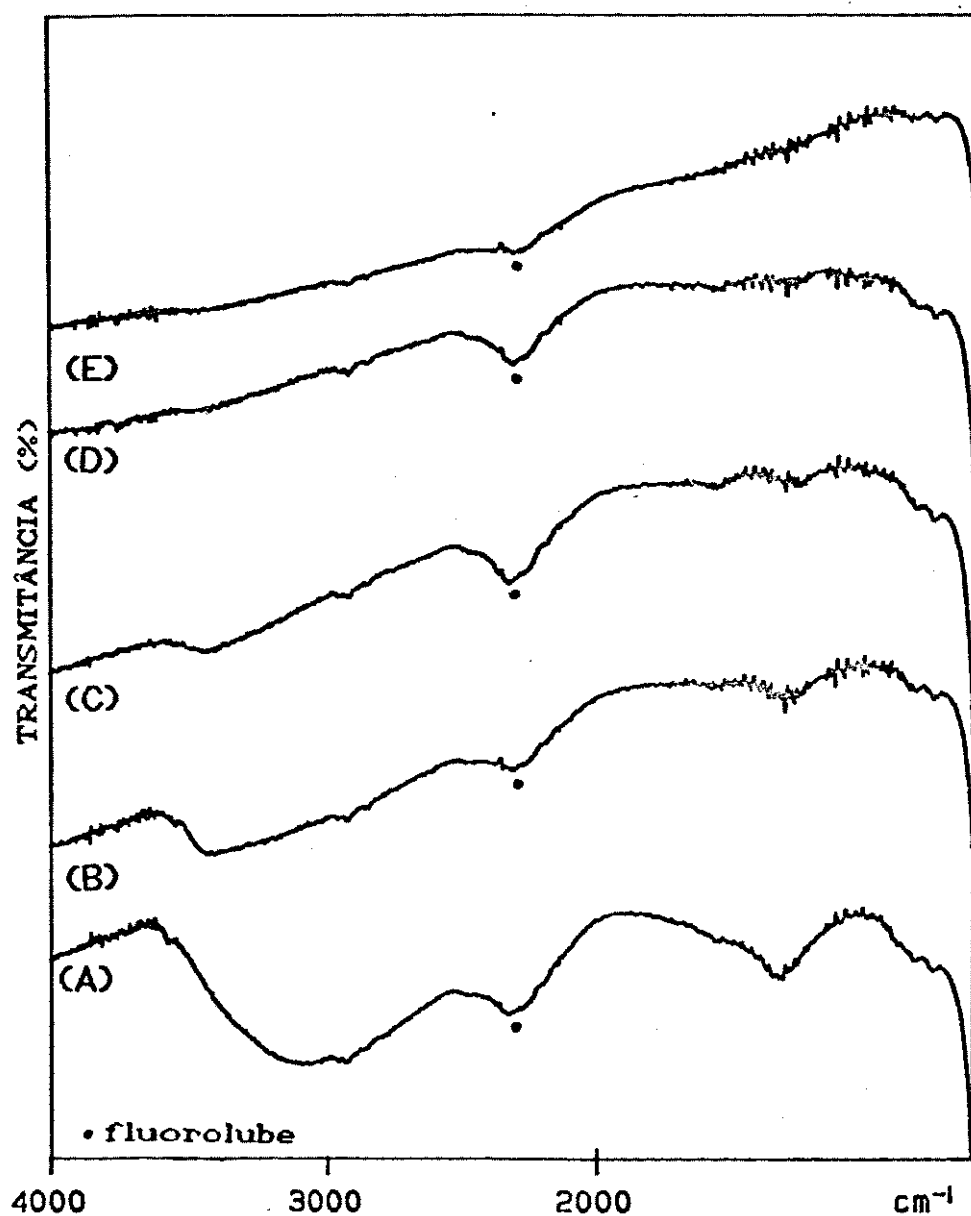


FIGURA 18 - Espectros IV (4000-1300 cm⁻¹) dos produtos de decomposição térmica do AAC. (a)AAC ; b)300°C ; (c)600°C ; (d)800°C e (e)1000°C.

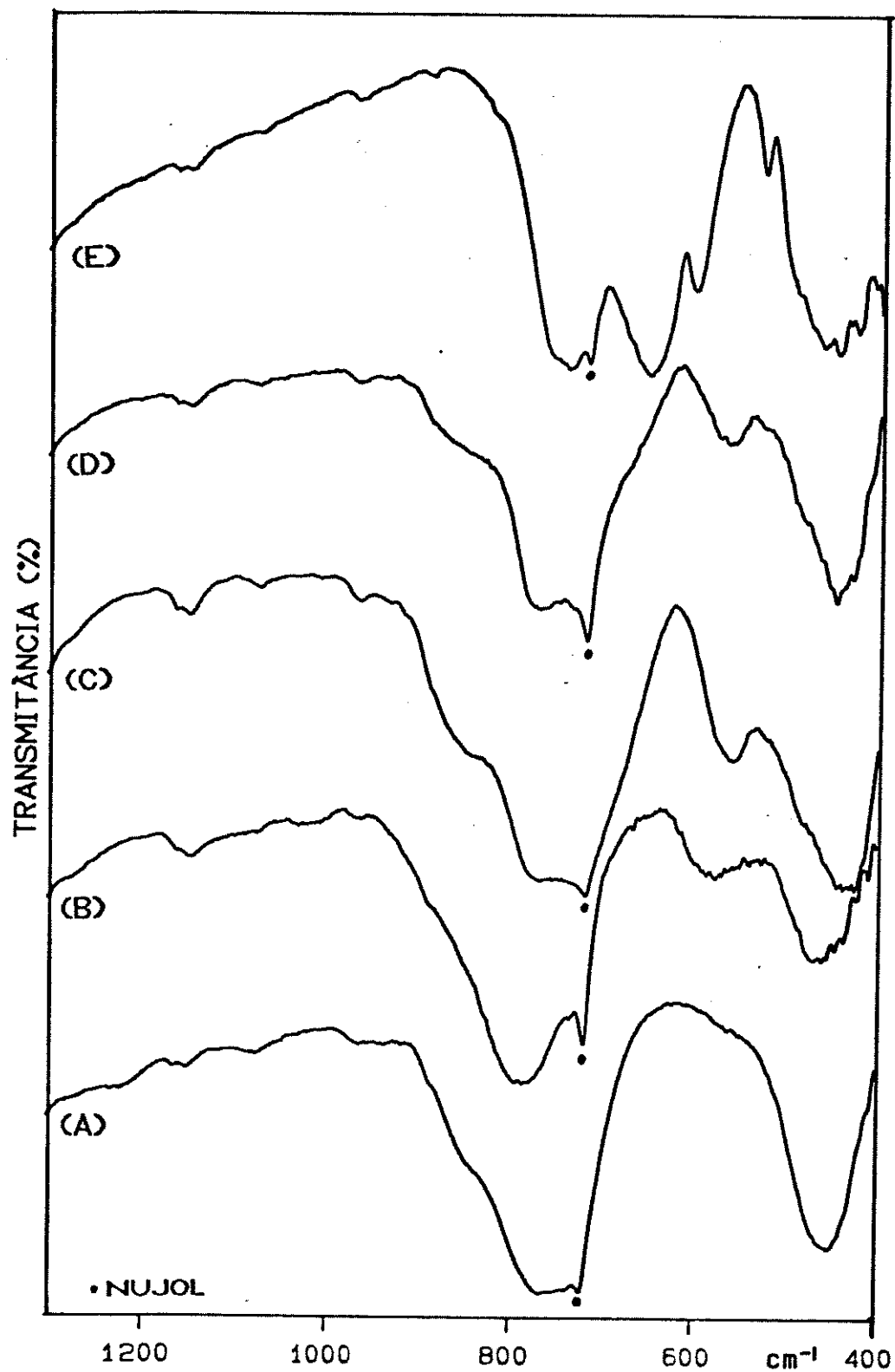


FIGURA 19 - Espectros IV (1300-400 cm⁻¹) dos produtos de decomposição térmica do AAC. (a) AAC ; b) 300°C ; (c) 600°C ; (d) 800°C e (e) 1000°C.

todas as ligações $\text{Sb}^{\text{V}}\text{-O}$ do mesmo tamanho (7). O ambiente assimétrico ao redor do átomo de Sb^{V} , ou seja, o abaixamento da simetria, poderia ser o responsável pelo desdobramento das bandas relativas às vibrações $\text{Sb}^{\text{V}}\text{-O}$, no espectro do $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$.

1.3.4 - Difratomia de raios-X

Muitas das informações obtidas através da espectroscopia no infravermelho são confirmadas pelos difratogramas destes compostos. Os resultados são apresentados na Figura 20.

A figura indica que, como supunha-se pelas observações dos espectros IV, a estrutura pirocloro mantém-se com o aquecimento do AAC até praticamente 800°C , onde começa a desestruturar-se, colapsando totalmente à 1000°C , com a formação do composto Sb_2O_4 monoclinico. Este fato põe por terra o argumento da possibilidade da existência da espécie anidra Sb_2O_5 , dado não ser possível a existência desta espécie com estrutura pirocloro. Para que isto ocorresse seria necessário que houvesse um defeito regular na posição O, o que não é possível. Olen'kova e Plyasova afirmaram que, caso existisse a espécie anidra Sb_2O_5 , esta, certamente, não apresentaria estrutura pirocloro (12).

Todavia, apesar dos difratogramas dos compostos aquecidos até 800°C ainda apresentarem o perfil da estrutura pirocloro, observa-se algumas variações nas intensidades relativas de alguns picos, com o aumento progressivo da temperatura. Mais especificamente: todos os picos relativos aos planos cuja soma dos índices de Miller seja um número ímpar, têm sua intensidade relativa diminuída com o aumento da temperatura.

Tal diminuição de intensidade pode ser atribuída à redução do antimônio. O antimônio reduzido ocupa uma posição diferente no retículo cristalino, que é exatamente aquela ocupada anteriormente pelo H^+ , ou seja, a posição do átomo A da estrutura pirocloro (3,7,88,89). A presença de um átomo pesado neste sítio (Sb^{III}) dá origem a uma diminuição na intensidade destes picos, devido ao fato dos átomos nas posições estruturais B (16c) e A (16d), para o grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, difratarem em fases opostas para as reflexões dos

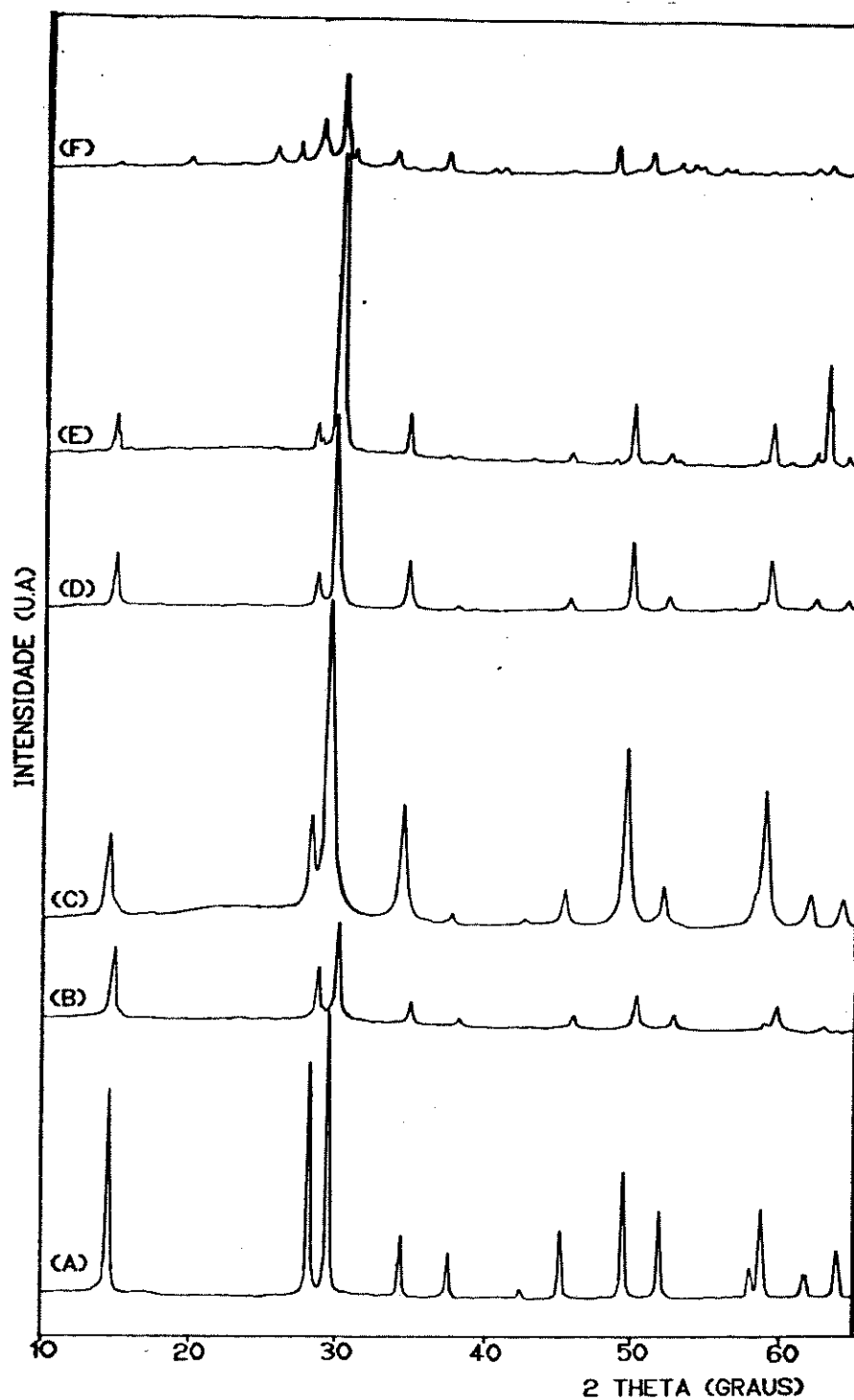


FIGURA 20 - Difratoogramas de Raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC. (a)AAC ; (b)300°C ; (c)500°C ; (d)600°C ; (e)800°C ; (f)1000°C.

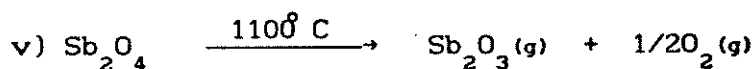
planos com índices de Miller ímpares (88). Como a posição A estava ocupada por hidrogênio, que tem um fator de espalhamento de raios-X muito baixo, isto seria notado para o AAC. Assim, com a redução do Sb^{V} para Sb^{III} , este último passa a ocupar o sítio que anteriormente estava ocupado pelo hidrogênio, causando um aumento de átomos pesados nesta posição (alto fator de espalhamento de raios-X), levando a uma interação destrutiva entre os feixes espalhados pelo Sb^{V} (posição B) e o Sb^{III} (posição A), o que acarreta numa diminuição das intensidades das reflexões relativas aos planos com índices de Miller ímpares.

Com todos estes dados, podemos concluir, então, que a espécie formada à 600°C, Sb_6O_{13} , pode ser representada por $\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Sb}_4^{\text{V}}\text{O}_{13}$ ou $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}_2^{\text{V}}\text{O}_{6,5}$, que é condizente com a estrutura pirocloro, com defeito do tipo $\square\text{AB}_2\text{O}_6\text{O}'_{0,5}$.

Segundo Kleschev, o mecanismo pelo qual ocorre a redução do antimônio é concertado com a saída de H_2O e O_2 . Com a mudança da posição do Sb, de B para A, uma vacância é gerada na posição B. Como a condição necessária para a existência da estrutura pirocloro é a ausência de defeitos regulares nas posições B e O, esta vacância difunde-se, juntamente com um hidrogênio, do "bulk" para a superfície do cristal. O oxigênio da camada superficial, que se coordena com o sítio vacante, é instável e interage com o hidrogênio, formando moléculas de H_2O que passam para o estado gasoso. A destruição do poliedro de coordenação levaria à formação de cavidades superficiais (89).

Se este mecanismo estiver correto, a área superficial do Sb_6O_{13} deve ser maior que a do AAC. Isto foi confirmado, observando-se uma área de 6,67 m^2/g para o AAC e de 16,12 m^2/g para o Sb_6O_{13} formado pelo aquecimento do AAC à 600°C.

Nenhum resíduo foi encontrado no cadinho após o aquecimento do AAC a 1100°C, indicando que houve sublimação do produto formado. Esta última etapa de decomposição pode ser representada por:



1.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Da análise das fotomicrografias do AAC (Figura 21-a) e do AAC aquecido a 600°C (Figura 21-b) e 1000°C (Figura 21-c), podemos notar que o tratamento térmico exerce uma forte influência sobre a morfologia destes compostos. A morfologia porosa do AAC torna-se mais evidente no Sb_6O_{13} , formado pelo aquecimento deste à 600°C. A espécie Sb_2O_4 , formada pelo aquecimento do AAC à 1000°C, apresenta uma morfologia completamente diferente, notabilizada por agregados de pequenas placas, lisas, formando uma massa compacta. Neste caso, a formação do novo composto é acompanhada também do aparecimento de uma nova morfologia.

Os dados presentes na literatura para a decomposição térmica das várias formas de AAC são muito confusos e, muitas vezes, conflitantes. Isto deve-se, principalmente, como já mencionado, às diferentes características de cada composto preparado, e, algumas vezes, à falta de correlação dos fenômenos observados com a estrutura do composto estudado.

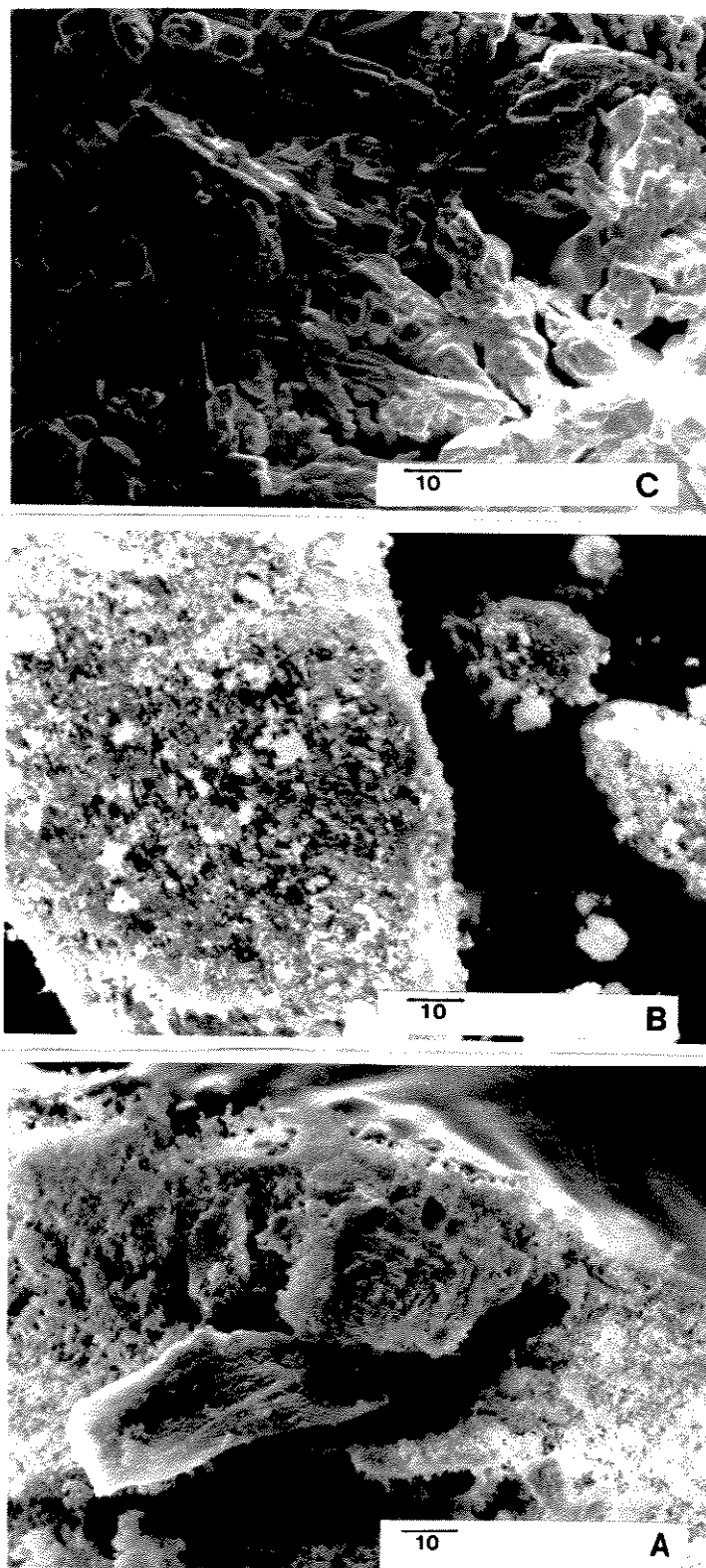


FIGURA 21 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos produtos de decomposição térmica do AAC. (a)AAC; (b)600°C e (c)1000°C.

2) REAÇÕES DE INCLUSÃO

Existem várias descrições na literatura sobre troca iônica de AAC com íons NH_4^+ , realizadas de maneira análoga às reações de troca iônica com íons metálicos (1,3,6,17). São, ainda, descritas reações de troca iônica com cátions orgânicos, tais como CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, entre outros (19). Todavia, nenhuma descrição a respeito do comportamento do AAC frente a aminas neutras havia sido reportada até o início deste trabalho. Durante sua realização, Veneduti e col. descreveram um método para detectar os sítios ácidos de Brönsted e a mobilidade protônica do AAC, via Espectroscopia Infravermelho, usando piridina como sonda (91).

Considerando que o AAC possui sítios ácidos de Brönsted, localizados dentro da cavidade estrutural, imaginamos que estes sítios seriam capazes de protonar aminas neutras - que atuariam como bases de Brönsted -, desde que houvesse o acesso destas a tais sítios. As aminas, então protonadas, ficariam quimicamente ligadas ao "esqueleto", ocupando a cavidade estrutural, ou seja, ficariam incluídas na estrutura rígida do composto. Tais reações serão tratadas, assim, como reações de inclusão de aminas.

Foram realizadas reações de inclusão com amônia (NH_3), metil e etil amina (CH_3NH_2 e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), em fase gasosa e em solução. Os sólidos isolados foram caracterizados por DRX, EIV, ATG, CDV e análise elementar (CHN).

De maneira geral observou-se que as reações de inclusão ocorrem para as três aminas testadas, e, em maior quantidade, quando estas interagem com o AAC no estado gasoso, ao invés de em solução. Tal comportamento tem sido constantemente observado em nosso Laboratório, em reações de intercalação de aminas em compostos lamelares (92).

A ocorrência das reações de inclusão está limitada a fatores geométricos: ocorrendo tais reações no interior da cavidade estrutural, os compostos incluídos devem ter um tamanho compatível com o interior da cavidade.

Uma vez realizada reação, o sólido obtido foi submetido a vácuo (10^{-3} Torr), por aproximadamente 8 horas e, após este tratamento, a presença das aminas ainda era detectada. Como será mencionado nos ítems que se seguem, dados de EIV, ATG e CDV confirmam

que, nos sólidos obtidos, as aminas encontram-se quimicamente ligadas à estrutura do AAC, e não simplesmente adsorvidas na superfície do mesmo. Os compostos formados pela interação do AAC com vapores de amônia, metil e etil amina serão tratados, a partir de agora, por AAC/NH₃, AAC/MA e AAC/EA, respectivamente.

2.1 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

A espectroscopia IV foi a primeira confirmação da ocorrência das reações de inclusão. A Figura 22 representa os espectros IV, na região de 4000 a 1300 cm⁻¹, do AAC (Fig. 22-a) e dos compostos formados após contacto, e posterior tratamento a vácuo, com vapores de NH₃ (Fig. 22-b), CH₃NH₂ (Fig. 22-c) e CH₃CH₂NH₂ (Fig. 22-d). Observamos uma profunda mudança no espectro, com a inclusão das aminas. Observamos, ainda, que os perfis dos espectros tornam-se muito parecidos, independente de qual amina esteja incluída.

O espectro do composto incluído com NH₃ (Fig. 11-b) é formado por bandas características da formação de espécie NH₄⁺ (71,93-96). A banda a 3171 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento assimétrico N-H(ν₃), a banda a 2997 cm⁻¹ ao estiramento simétrico N-H(ν₂) e a banda a 1412 cm⁻¹ à deformação degenerada do íon NH₄⁺ (ν₄). Além disso, a presença da banda a 1837 cm⁻¹ pode ser atribuída a uma combinação entre a deformação degenerada NH₄⁺ (ν₄) e a libração (ν₆) inativa desta espécie, como geralmente é observada em haletos de amônio onde o íon amônio não roda livremente no retículo, devido à presença de um forte sistema de pontes de hidrogênio (71,93). A banda a 2787 cm⁻¹ pode ser atribuída ao harmônico da banda relativa à deformação degenerada do íon NH₄⁺ (2ν₄). Esta manifestação foi observada também em sais de amônio do tipo NH₄NO₃ (94) e NH₄F (95).

A 1667 cm⁻¹, observamos a banda de deformação da água, deslocada para números de onda mais altos provavelmente devido à perturbação causada pela deformação degenerada ν₂ do íon NH₄⁺, que é

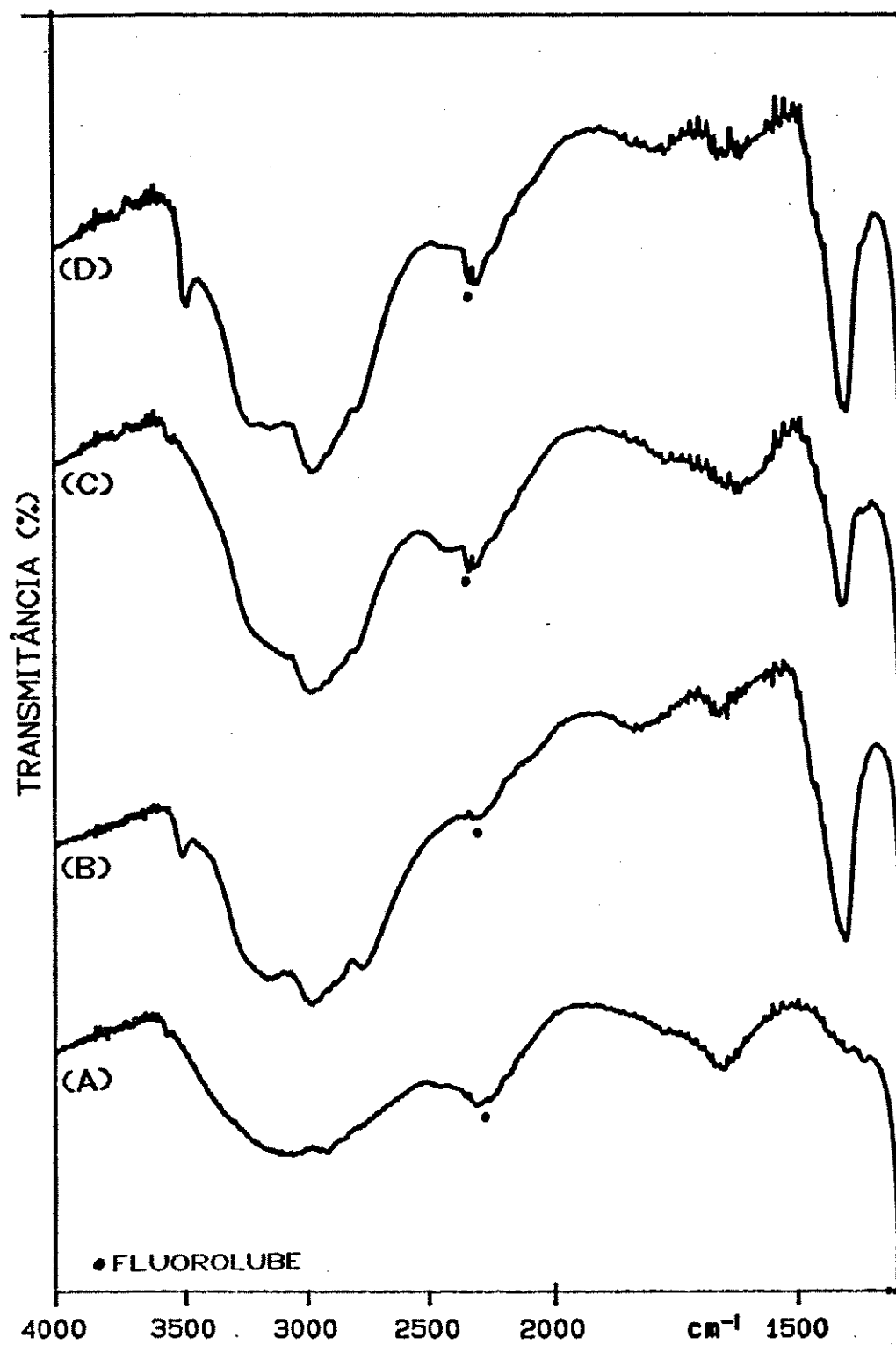


FIGURA 22 - Espectros IV dos compostos de inclusão no AAC. (a) AAC ;
(b) AAC/NH₃ ; c) AAC/MA ; (d) AAC/EA

ativa apenas quando ocorre alguma distorção na simetria tetraédrica deste íon, e costuma apresentar-se na região de 1670 cm^{-1} (96). Nos outros compostos de inclusão esta manifestação não é observada, e tal banda ocorre a 1631 (AAC/MA) e $1638\text{ cm}^{-1}\text{ (AAC/EA)}$.

Devido à presença de bandas IV características da espécie NH_4^+ pode-se concluir que a amônia é realmente protonada pelo AAC, sendo que, após a inclusão, o íon NH_4^+ passa a ser o novo contra-íon do sistema. A similaridade entre os espectros IV dos compostos incluídos com amônia, metil e etil amina indica que a protonação ocorre para todas estas amins, com a formação de espécies R-NH_3^+ .

Na região de $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ não foi observada nenhuma mudança significativa no espectro do AAC após as inclusões.

Os resultados provenientes dos espectros IV dos compostos obtidos de inclusão do AAC estão resumidos na Tabela VII.

TABELA VII- Número de onda (cm^{-1}) e atribuição tentativa para os compostos de inclusão de NH_3 e amins alifáticas no AAC.

NH_3	CH_3NH_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Atribuição Tentativa
3528	3550	3515	$\nu\text{ OH (H}_2\text{O)}$
3172	-	-	$\nu_a\text{ NH (NH}_4^+)$
-	3150	3172	$\nu\text{ NH (RNH}_3^+)$
2997	-	-	$\nu_s\text{ NH (NH}_4^+)$
-	3004	2997	$\nu\text{ NH (RNH}_3^+)$
2787	2816	2816	$2\delta_d\text{ HNH}$
1838	-	-	$\delta_d\text{ HNH} + \rho_w\text{ (NH}_4^+)$
1667	1631	1638	$\delta_d\text{ HOH}$
1413	1420	1416	$\delta_d\text{ HNH}$

ν_s =estiram. sim.; ν_a =estiram. assim.; δ_d =def. deg.; ρ_w =freq. libração

2.2 - Tratamento Térmico

A ocorrência das reações de inclusão foi confirmada através de medidas de ATG e CDV. Tais técnicas mostraram-se complementares à EIV na elucidação destes sistemas.

As curvas ATG para os compostos de inclusão são mostradas na Figura 23. Podemos notar que a cinética de decomposição térmica dos compostos incluídos é diferente daquela do AAC, caracterizada por uma pronunciada perda de massa na faixa de 380-430°C, seguida de um patamar até aproximadamente 850°C.

A abrupta perda de massa verificada entre 380 e 430°C pode ser atribuída à saída da parte incluída do sistema. Trata-se, portanto, de mais uma forte indicação de que a parte incluída está firmemente ligada à estrutura do composto, sendo necessárias temperaturas superiores à 350°C para liberá-las. Desta maneira, novamente, a hipótese de adsorção superficial pode ser descartada.

Na Figura 24 estão presentes as curvas de CDV para estes compostos. A mudança de comportamento dos compostos de inclusão em relação ao AAC é clara, evidenciada pelo aparecimento de picos exotérmicos na região de temperatura entre 350-450°C. Em paralelo com os dados obtidos por ATG, estes picos podem estar relacionados com a eliminação da parte incluída no sistema. Apesar destas atribuições, deve-se, contudo, comentar o aspecto complexo destas curvas.

Visando compreender um pouco melhor o comportamento térmico destes sistemas, submetemos o composto AAC/NH₃ a tratamento térmico (2 horas), à várias temperaturas, fazendo o monitoramento de sua evolução através da técnica de EIV. Os resultados são ilustrados na Figura 25. A banda relativa à deformação degenerada do íon amônio (1413 cm⁻¹) está presente no espectro do composto aquecido até 300°C, o que significa que a amônia incluída ainda não foi eliminada nesta temperatura. Atente-se para a relação de intensidades.

No espectro do composto aquecido à 400°C, tal banda característica não foi mais detectada. Portanto, a amônia deixa o sistema a uma temperatura superior a 300°C e inferior a 400°C, confirmando que os eventos que ocorrem no ATG e no CDV, nesta faixa de temperatura, estão, sobretudo, relacionados com a liberação da parte incluída no sistema.

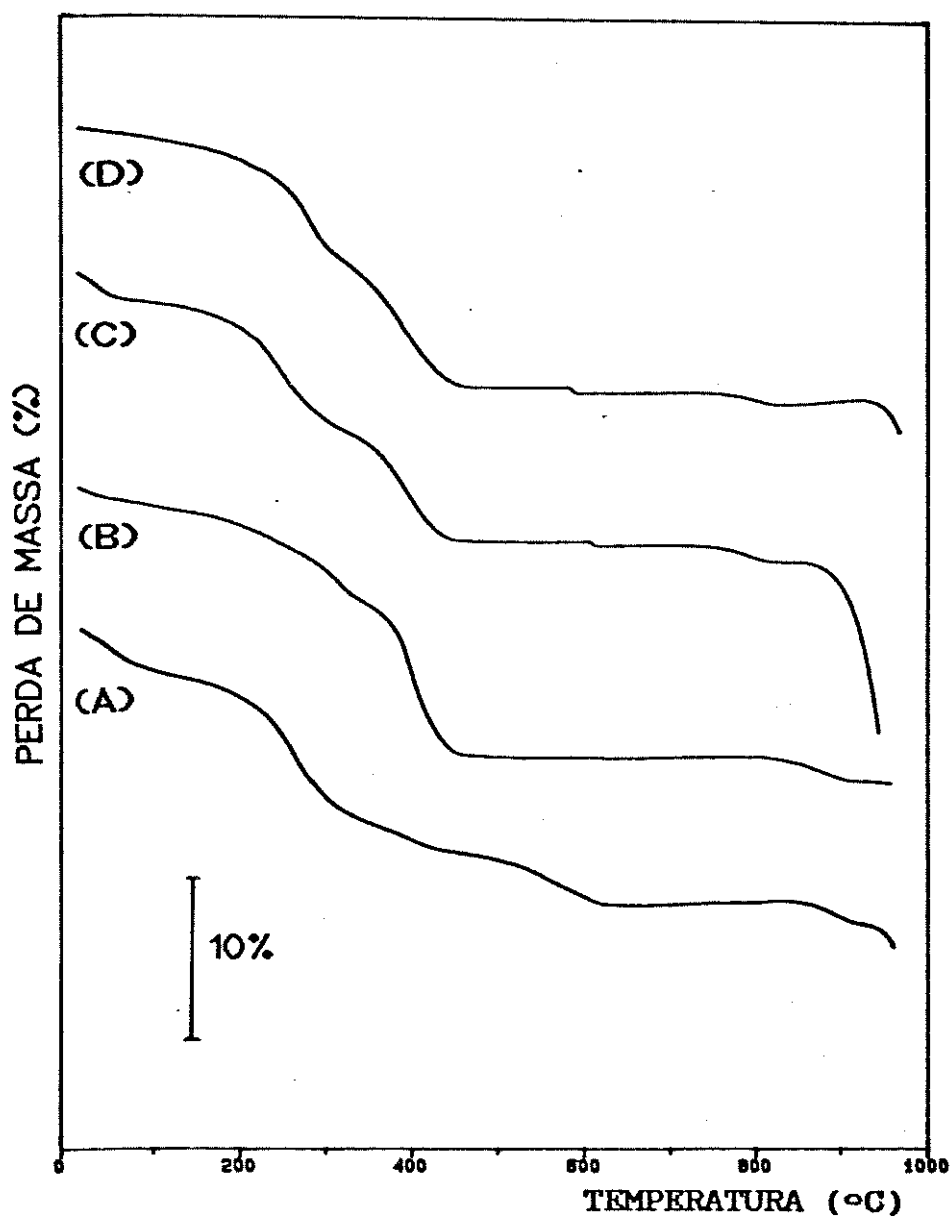


FIGURA 23 - Curvas ATG: (a) AAC ; (b) AAC/ NH_3 ; (c) AAC/ CH_3NH_2 e (d) AAC/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

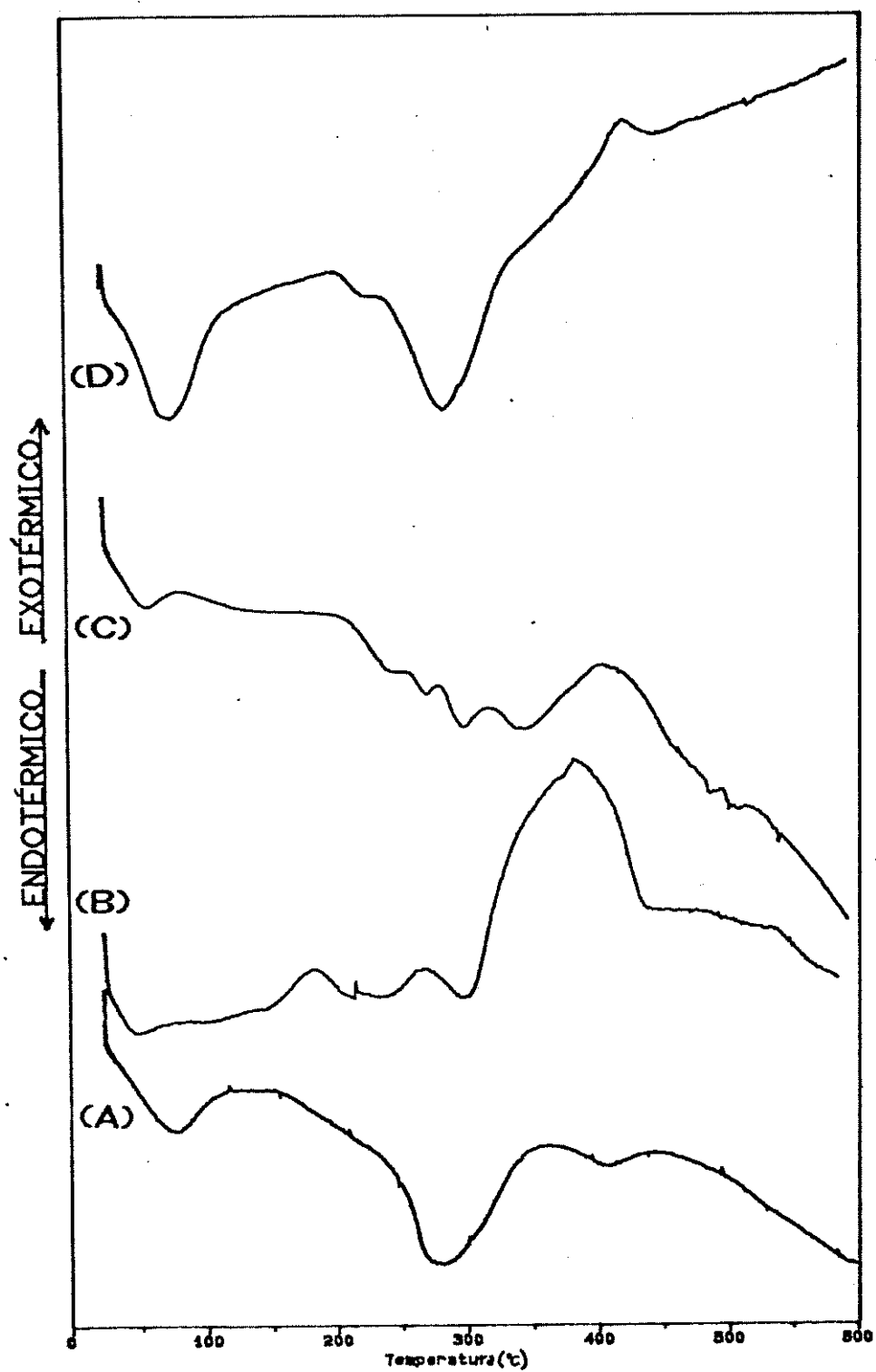


FIGURA 24 - Curvas CDV: (a) AAC (b) AAC/NH₃ ; (c) AAC/ CH₃NH₂ e (d) AAC/CH₃CH₂NH₂.

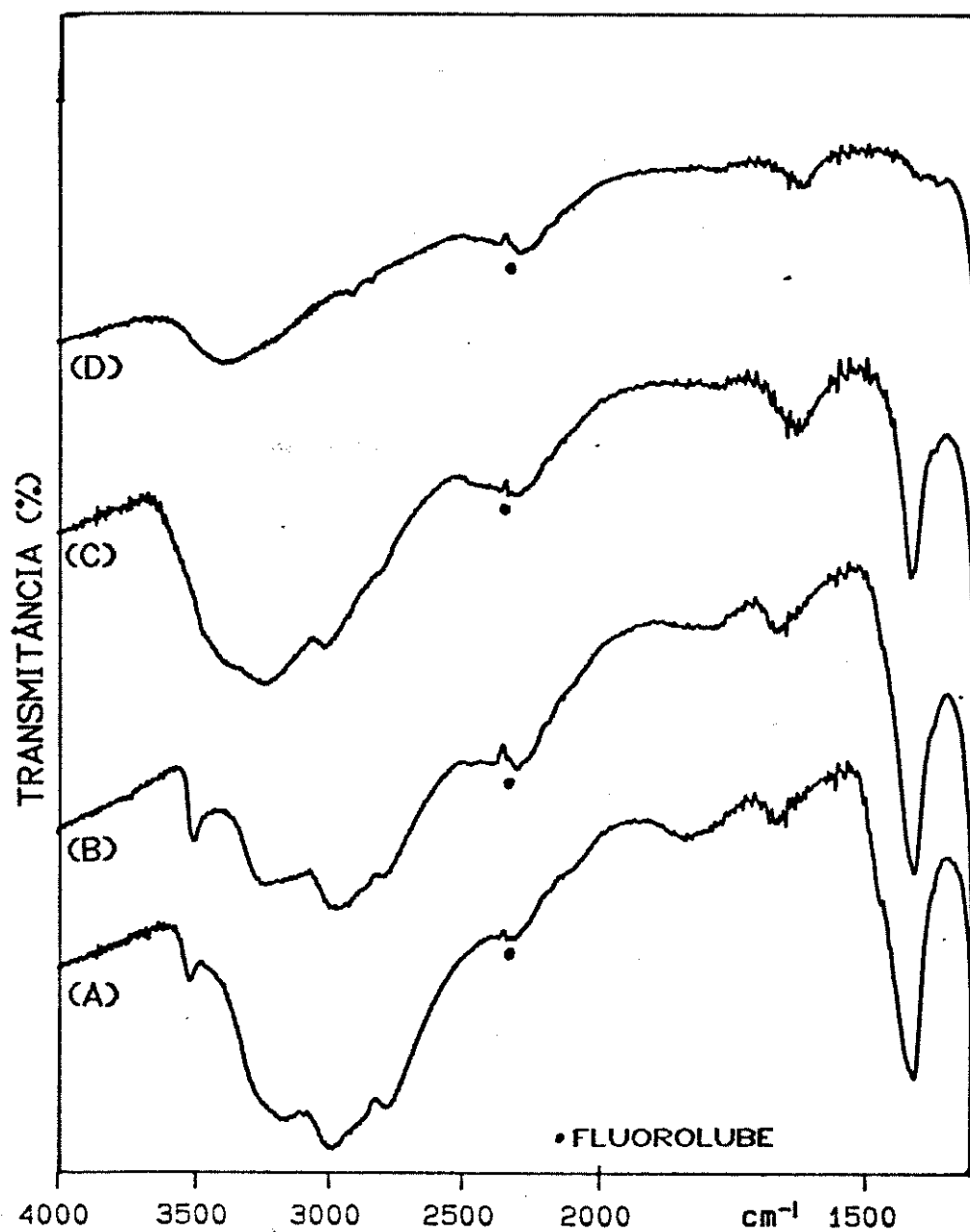


FIGURA 25 - Espectros IV do AAC/NH₃ tratado a várias temperaturas.
(a) AAC/NH₃ ; (b) 200°C ; (c) 300°C e (d) 400°C.

O aparecimento de um patamar com início a aproximadamente 430°C, no ATG, indica que, possivelmente, a espécie Sb_6O_{13} já esteja se formando nesta temperatura. Portanto, a eliminação de H_2O , NH_3 e O_2 , e a redução parcial do antimônio estaria ocorrendo concomitantemente neste sistema, em uma pequena faixa de temperatura (360-430°C). No AAC, os processos que resultam na formação do composto Sb_6O_{13} ocorrem vagarosamente, em um grande intervalo de temperatura (300-600°C). A presença do íon NH_4^+ , então, estaria modificando a sequência de decomposição do AAC.

Após a eliminação do contra-íon, com a formação do Sb_6O_{13} , a decomposição térmica dos compostos incluídos, em princípio, segue a do AAC.

Resultados provenientes da análise elementar, juntamente com os das análises termogravimétricas, indicam que a amônia foi protonada por 44% dos sítios ácidos do AAC, a metil amina por 21% e a etil amina por 41%.

Os eventos presentes na curva de ATG do AAC/ NH_3 podem ser sumarizados segundo a Tabela VIII. As etapas de decomposição do AAC/MA e do AAC/EA podem se relacionadas de maneira similar, considerando a formação de outros produtos devido à presença do radical orgânico.

TABELA VIII - Atribuição tentativa das perdas de massa do AAC/ NH_3

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Atribuição Tentativa
0-100	2	saída de H_2O_a
100-320	5	saída de H_2O_e
320-430	9	saída H_2O_e , O_2 e NH_3
850-950	1,5	saída de O_2

H_2O_a = água adsorvida ; H_2O_e = água estrutural

Os difratogramas de raios-X dos compostos de inclusão mostraram-se muito semelhantes aos do AAC.

Um comentário final, que consideramos importante, é que o reconhecimento e a complexação de moléculas neutras por receptores abióticos constitui-se, hoje, em área importante na pesquisa química, visando principalmente a obtenção de sensores (96). A sensibilidade do AAC a vapores de aminas neutras pode abrir perspectivas interessantes para este composto.

3) REAÇÕES DE TROCA IÔNICA

Foram realizadas reações de troca iônica no AAC com os seguintes cátions metálicos: Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} . Para isto, um grande número de experiências, variando a relação tempo/temperatura, foi feito, visando a obtenção do composto com máxima troca, com o menor tempo e temperatura possíveis. As condições otimizadas experimentalmente para a máxima troca iônica com cada cátion estão listadas na Tabela IX.

TABELA IX - Condições para a máxima troca iônica do AAC

Íon	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)
Ag^+	25	1
Cd^{2+}	60	24
Pb^{2+}	25	24
Fe^{3+}	60	168

Notou-se que a seletividade do AAC aos vários cátions é bem diferenciada, de maneira que Ag^+ e Pb^{2+} são os que trocam em maior quantidade, e Fe^{3+} o que apresenta o menor índice de troca. A quantidade trocada e a estequiometria dos produtos formados foi verificada basicamente por três maneiras: i) determinação da concentração de H^+ na solução sobrenadante, uma vez que no processo de troca iônica este íon é liberado do AAC para a solução (vide equação página 10); ii) determinação do metal na solução antes e após a reação; iii) análise química do metal trocado e do antimônio no sólido formado. Para todos os compostos, os resultados obtidos por estes três métodos mostraram uma boa concordância entre si.

O composto formado pela troca iônica do AAC com Ag^+ (AAC/Ag) ocorre com troca total, e pode ser representado por $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$. Tal composto é amarelo. Observa-se que a seletividade do AAC para com os íons Ag^+ é notável, pois o máximo de troca possível foi obtido com apenas uma hora de reação, à temperatura ambiente.

Outro composto obtido com troca total foi aquele com íons Pb^{2+} (AAC/Pb), representado por $\text{PbSb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ e que apresenta uma coloração amarela pouco intensa.

Os produtos formados pela troca iônica do AAC com cádmio (AAC/Cd) e com ferro (AAC/Fe) apresentaram troca parcial, tendo as estequiometrias $\text{H}_{0,73}\text{Cd}_{0,635}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_{1,34}\text{Fe}_{0,22}\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. O composto trocado com Cd^{2+} é branco, e aquele com Fe^{3+} é marrom-avermelhado.

Os dados acima apresentados, no que diz respeito à seletividade e à extensão das reações de troca iônica, são característicos desta amostra, pois como já colocado anteriormente, estas propriedades estão diretamente relacionadas com as suas condições de preparação e grau de cristalinidade. Geralmente, um aumento na seletividade e uma diminuição na capacidade de troca é observada com o aumento da cristalinidade do AAC (3).

O aparecimento de diferentes cores nos derivados do AAC pode ser atribuído à transferência de carga e/ou transições d-d.

Os resultados obtidos pelas reações de troca iônica, nas condições apresentadas na Tabela IX, encontram-se sumarizados na Tabela X.

Uma vez obtidos, os compostos derivados do AAC foram caracterizados através de EIV, DRX, MEV, ATG e CDV, visando um maior conhecimento dos aspectos estruturais, térmicos e morfológicos dos compostos formados, uma vez que praticamente nenhuma atenção a este enfoque é dada na literatura. Depois de caracterizados, tais compostos foram utilizados como precursores para a obtenção de materiais, via tratamento térmico, vindo tal estudo a constituir a seção 4 deste capítulo.

TABELA X - Compostos formados pela reação de troca iônica do AAC

Íon	Fórmula do Composto	Cor do Composto	Troca Iônica ^(a) (meq M/g AAC)
H ⁺	H ₂ Sb ₂ O ₆ · 1,5H ₂ O	branco	-
Ag ⁺	Ag ₂ Sb ₂ O ₆ · 1,5H ₂ O	amarelo	5,3
Pb ²⁺	PbSb ₂ O ₆ · 1,0H ₂ O	creme	5,3
Cd ²⁺	H _{0,73} Cd _{0,635} Sb ₂ O ₆ · 1,5H ₂ O	branco	3,44
Fe ³⁺	H _{1,34} Fe _{0,22} Sb ₂ O ₆ · 1,5H ₂ O	marrom	1,79

(a) Condições descritas na Tabela IX

3.1 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros IV dos compostos obtidos após a troca iônica são ilustrados nas Figuras 26 (4000-1300 cm⁻¹) e 27 (1300-400 cm⁻¹). Na Tabela XI estão listados os valores dos números de onda e as atribuições tentativas.

Observando-se a Figura 26 verifica-se que a banda larga, centrada em 3088 cm⁻¹, atribuída aos modos da água, muda de perfil com a realização da troca iônica, e tem seu mínimo deslocado, sempre para maiores números de onda, com a introdução do contra-íon metálico. Estas mudanças são bastante evidenciadas, por exemplo, no composto trocado com cádmio, onde nota-se um estreitamento na banda, com seu mínimo deslocado de 214 cm⁻¹, em relação ao AAC em sua forma ácida.

As modificações na posição e no perfil desta banda indicam uma profunda mudança no sistema de pontes de hidrogênio do composto. De acordo com Novak (70), quanto maior o número de onda no qual esta banda ocorre, e quanto mais fina ela se apresentar, mais fracas são as pontes de hidrogênio presentes. Portanto, a análise dos

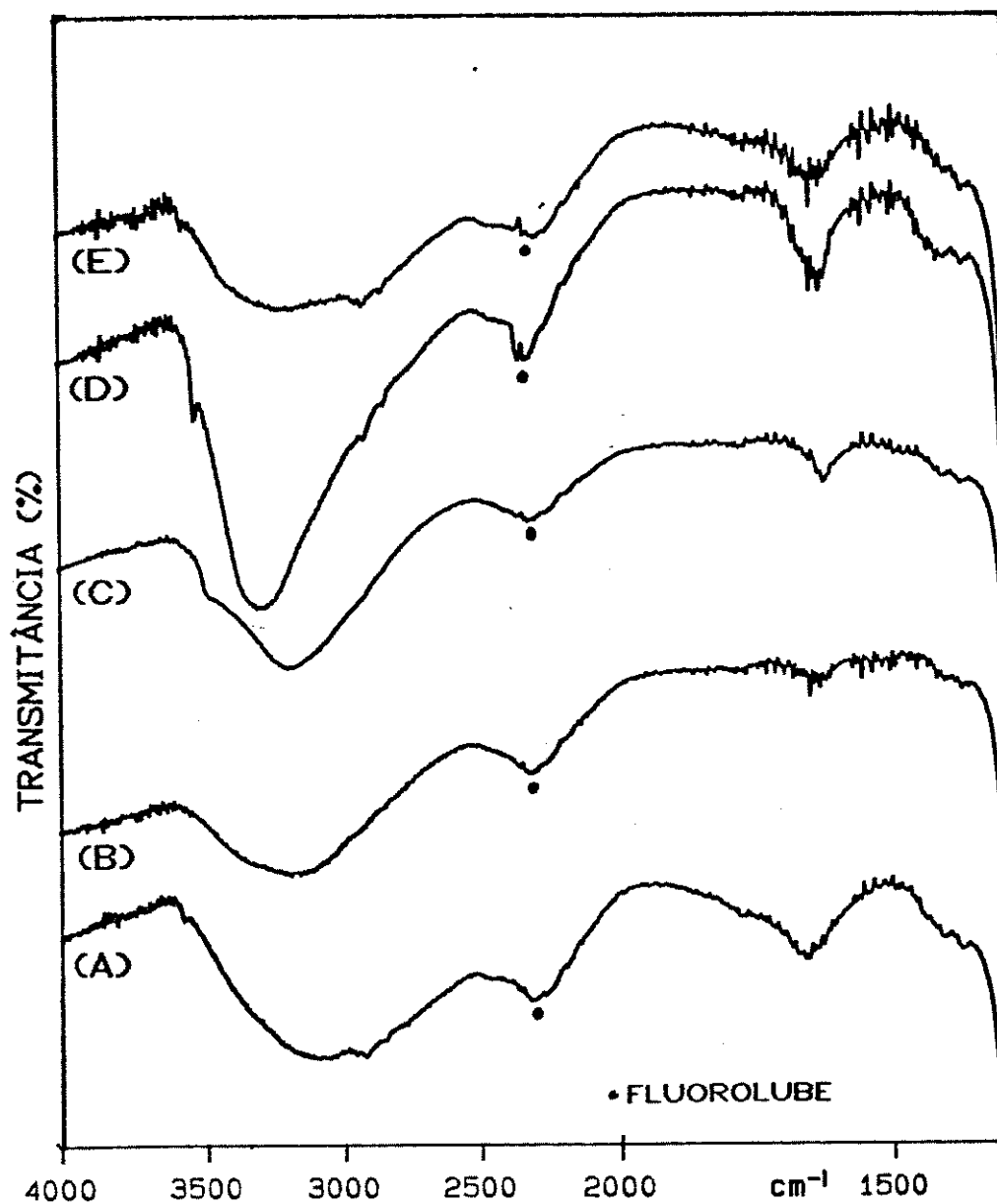


FIGURA 26 - Espectros IV (4000-1300 cm⁻¹) dos produtos de troca iônica do AAC. (a) AAC ; (b) AAC/Ag ; (c) AAC/Pb ; (d) AAC/Cd ; (e) AAC/Fe.

TABELA XI - Número de onda e atribuição tentativa para os espectros IV do AAC e derivados.

atrib. tentativa	contra-íon	H ⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
ν OH(1)		3589	-	3542	-	3589
ν OH(2)		3088	3193	3302	3237	3244
δ HOH		1661	1641	1637	1634	1655
ν Sb-O		775	746	766	730	766
$\nu + \delta$ O-Sb-O		450	448	461	430	450

espectros IV dos compostos na região de 4000 a 1300 cm^{-1} (Fig.26) é indicativa de que a presença de um contra-íon diferente do H⁺ enfraquece o sistema de pontes de hidrogênio presentes no AAC, o que é esperado, uma vez que a espécie hidrogeniônica, que atua como contra-íon no AAC, deve formar pontes de hidrogênio muito mais fortes com a água e com os oxigênios presentes nos vértices da entrada da janela estrutural, do que um cátion metálico.

O ombro presente no espectro IV do AAC, a 3589 cm^{-1} , desaparece nos compostos obtidos com troca total (AAC/Ag e AAC/Pb). Quando do aquecimento do AAC à 300°C, formando a espécie $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, ele ainda está presente (Item 1.3.3). Portanto, este ombro pode ser atribuído à vibrações envolvendo os oxigênios presentes nos vértices da janela estrutural e o hidrogênio que atua como contra-íon, ou seja, o oxigênio da posição O e o hidrogênio da posição A da estrutura pirocloro, sob fraca perturbação de pontes de hidrogênio. Quando ocorre a troca total, 100% da posição A passa a ser ocupada pelo cátion metálico, fazendo com que esta manifestação desapareça. No caso de troca parcial, ela ainda está presente, com pequenos deslocamentos.

Os resultados obtidos através da EIV, na região de 4000 a 1300 cm^{-1} , podem ser um indicativo de que os deslocamentos e mudanças de perfil observados nas bandas nesta região, com a ocorrência da troca iônica, estão relacionados com a maior ou menor

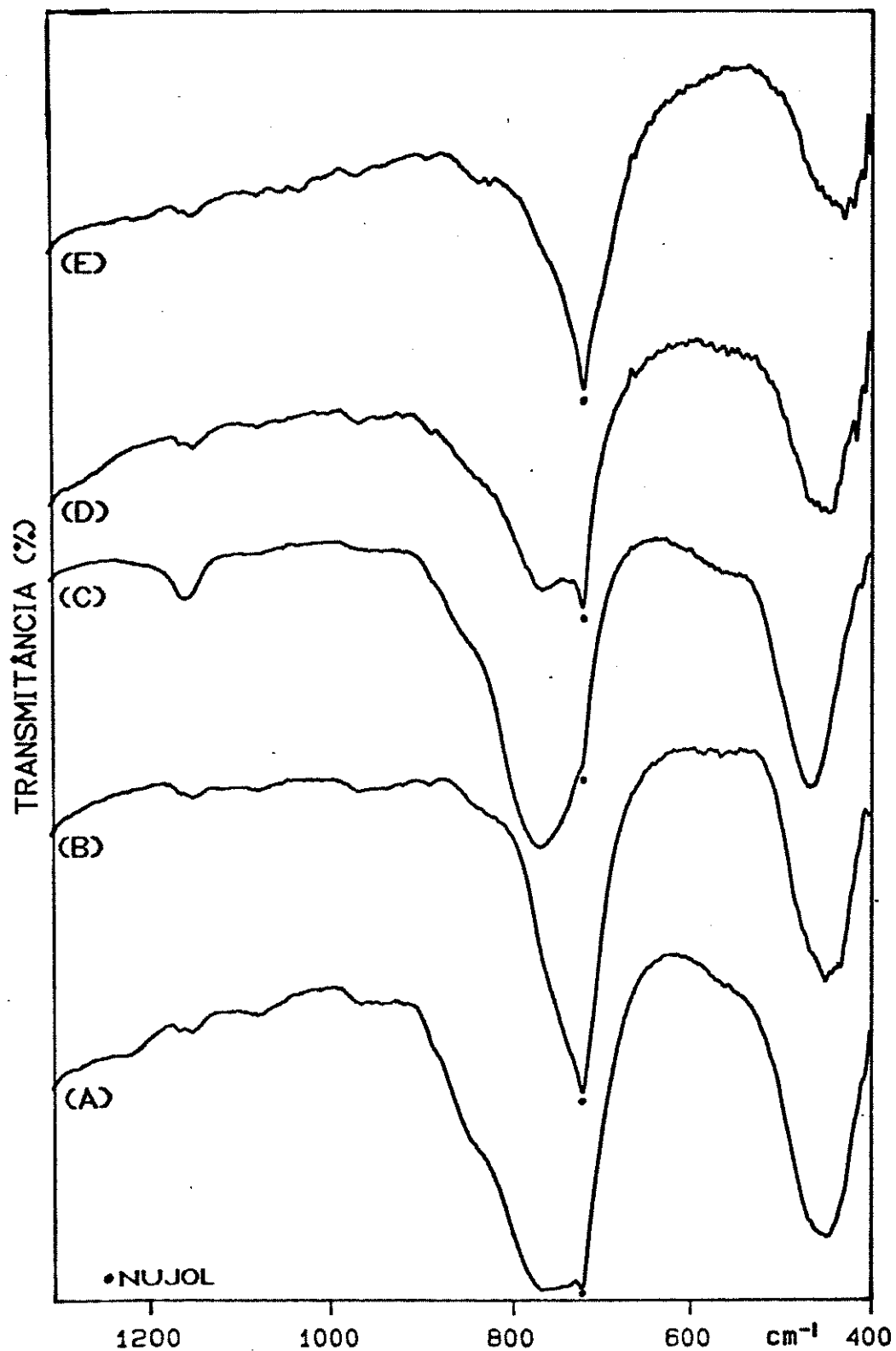


FIGURA 27 - Espectros IV (1300-400 cm⁻¹) dos produtos de troca iônica do AAC: (a) AAC ; (b) AAC/Ag ; (c) AAC/Cd ; (d) AAC/Fe ; (e) AAC/Pb.

assimetria na ocupação e distribuição de cargas nos sítios de troca, ou seja, com a distribuição dos contra-íons no retículo.

É possível observar-se, ainda na Fig. 26, que a banda ao redor de 1661 cm^{-1} - relativa à deformação angular da água, perturbada pela presença de H_3O^+ , diminui de intensidade de acordo com a quantidade trocada. Além disso, o número de onda desloca-se para menores valores com a troca (Tabela XI), aproximando-se do esperado para uma situação onde a presença de H_3O^+ deve ser pequena. Trata-se, portanto, de mais um indício da presença de H_3O^+ no AAC, e de sua eliminação durante o processo progressivo de troca iônica.

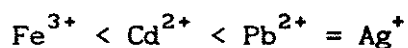
Na região de 1300 a 400 cm^{-1} (Figura 27), observa-se, inicialmente, que as bandas de vibração Sb-O, características da estrutura pirocloro, ainda estão presentes, sendo um indicativo de que a mudança do contra-íon não destrói a estrutura. Todavia, é possível observar que, com a troca iônica, ocorre uma mudança significativa no formato das bandas, principalmente aquela a 775 cm^{-1} , caracterizada por um afinamento e uma diminuição na assimetria na qual esta se apresenta, de acordo com o grau de troca. Assim, tal banda apresenta-se bastante larga e assimétrica no AAC (Fig. 27-a), comportamento este que também é observado para o AAC/Fe (Fig. 27-d), que tem o menor grau de troca. Para o AAC/Cd, a assimetria é menor e a banda é um pouco mais fina (Fig. 27-c), e para o AAC/Ag (Fig. 27-b) e AAC/Pb (Fig. 27-e), que são realizados com troca total, a banda é bem mais fina e simétrica.

Os eventos anteriormente citados podem estar relacionados com a simetria das ligações Sb-O nos octaedros SbO_6 . No AAC, no qual uma espécie hidrogeniônica atua como contra-íon, esta interage, via pontes de hidrogênio, com os oxigênios da entrada da cavidade estrutural. Esta interação - manifesta no espectro IV pelo ombro a 3589 cm^{-1} -, apesar de fraca, é suficiente para fazer com que as vibrações Sb-O, envolvendo estes oxigênios, seja ligeiramente diferente das vibrações nas quais os outros oxigênios do octaedro estejam envolvidos. Isto significa que dos seis oxigênios que formam o octaedro, dois deles (que estão voltados para o interior da cavidade), apresentam constantes de forças de ligação com o antimônio ligeiramente diferentes dos demais, causando uma pequena assimetria no octaedro SbO_6 , que é manifestada pela forma alargada e assimétrica na

qual apresenta-se a banda relativa à estas vibrações, no espectro IV do AAC (Fig. 27-a). Com a troca iônica, o contra-íon deixa de ser uma espécie hidrogeniônica e passa a ser um metal, o que significa que a interação com os oxigênios na entrada da cavidade diminui bastante, causando um aumento na simetria dos octaedros SbO_6 . Este aumento de simetria reflete-se no espectro, causando um afinamento nas bandas. Desta maneira, tal afinamento é proporcional à diminuição das espécies hidrogeniônicas do sistema, ou seja, à extensão da troca iônica.

3.2 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios-X dos compostos obtidos por troca iônica estão ilustrados na Figura 28. Como era previsto, as posições dos picos nos difratogramas permanecem praticamente as mesmas após a mudança dos contra-íons, indicando que a estrutura pirocloro mantém-se com a troca. Este resultado é esperado, uma vez que a mudança do contra-íon não modifica o arranjo tridimensional, responsável pela coesão da estrutura. Entretanto, significativas variações ocorrem nas intensidades relativas de alguns picos. Especificamente, de maneira análoga àquela em que submetemos o AAC à ação da temperatura, os picos relativos aos planos cuja soma dos índices de Miller for ímpar diminuem de intensidade, sendo que tal diminuição é proporcional à extensão da troca iônica, de acordo com a seguinte ordem de contra-íons:



Os dados de DRX estão listados na Tabela XII. A variação no parâmetro de cela (a) em função da troca iônica foi calculada utilizando-se, como costumeiramente, o valor da reflexão d_{222} , de acordo com a equação 1.

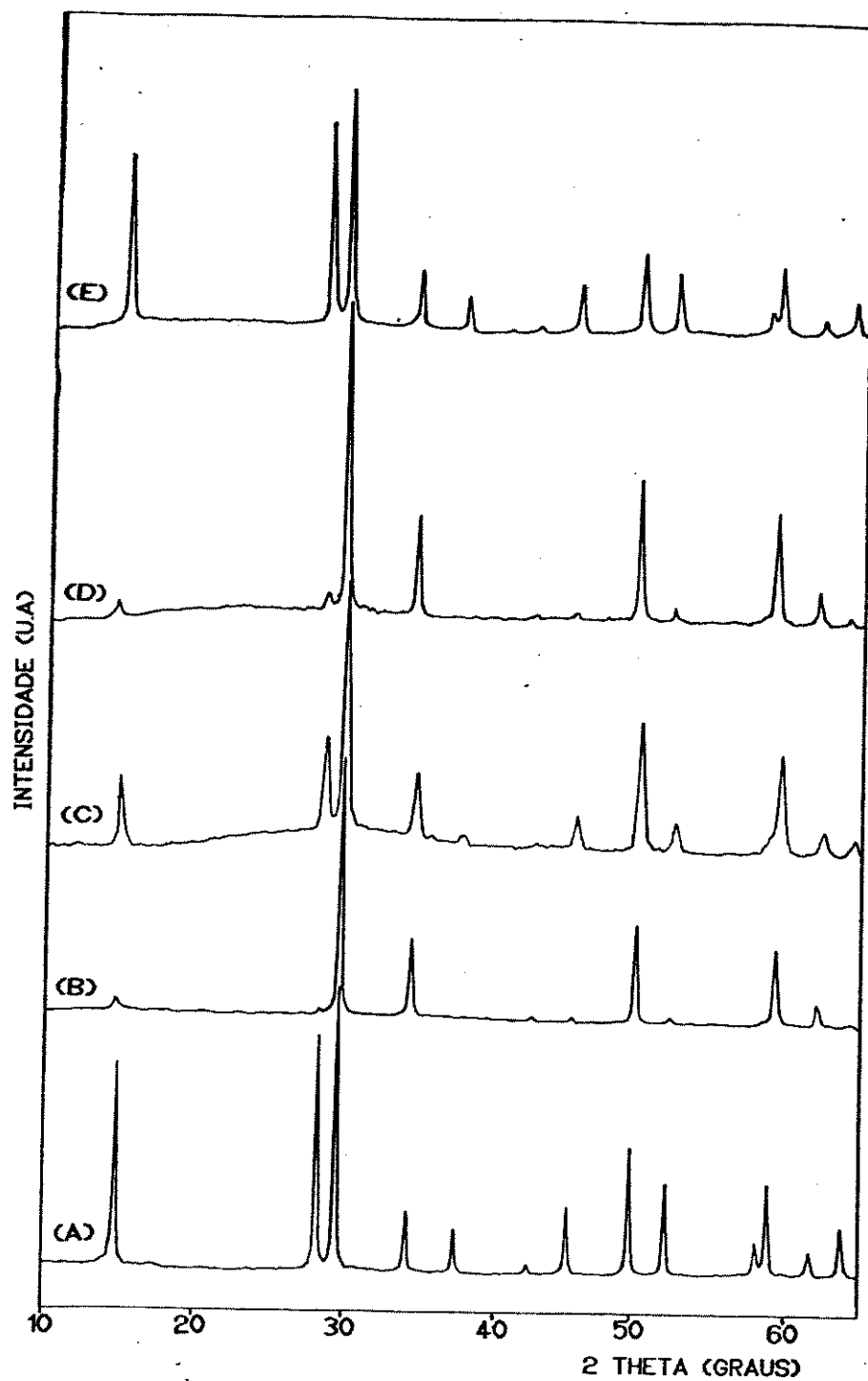


FIGURA 28 - Difratoigramas de raios-X dos produtos de troca iônica do AAC: (a)AAC ; (b)AAC/Ag ; (c)AAC/Cd ; (d)AAC/Pb ; (e) AAC/Fe.

TABELA XII - Distância interplanar (Å) e intensidade relativa dos difratogramas do AAC e derivados obtidos por troca iônica.

contra ion hkl	H ⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
111	5,99 (72) *	5,99 (3)	5,94 (29)	6,03 (3)	6,05 (90)
311	3,14 (84)	3,10 (2)	3,11 (40)	3,15 (8)	3,13 (90)
222	3,00 (100)	2,99 (100)	2,98 (100)	2,99 (100)	2,99 (100)
400	2,60 (22)	2,57 (35)	2,57 (26)	2,60 (31)	2,60 (24)
331	2,40 (16)	-	2,36 (5)	-	2,38 (14)
422	2,13 (4)	2,11 (2)	-	-	2,12 (3)
333	2,00 (24)	1,98 (1)	1,98 (14)	-	1,99 (21)
440	1,83 (45)	1,81 (43)	1,82 (53)	1,83 (40)	1,84 (35)
531	1,75 (40)	1,74 (3)	1,74 (12)	1,76 (4)	1,75 (27)
533	1,58 (11)	1,57 (2)	1,56 (7)	-	1,58 (10)
622	1,56 (32)	1,55 (32)	1,55 (41)	1,57 (31)	1,56 (29)
444	1,50 (8)	1,49 (10)	1,48 (10)	1,50 (9)	1,59 (7)
551	1,43 (17)	1,44 (2)	1,44 (7)	1,45 (3)	1,45 (15)
a (Å)	10,38	10,36	10,33	10,37	10,37

* Os valores entre parenteses correspondem às intensidades relativas.

A diminuição regular da intensidade relativa de picos, obedecendo à regra mencionada, com a introdução dos contra-ions metálicos, pode ser explicada levando-se em conta as mesmas considerações feitas anteriormente quando do aquecimento do AAC (item 1.3.4). Tendo-se em mente que a troca iônica ocorre em sítio estrutural bem definido (sítio A da estrutura pirocloro), a introdução de um átomo pesado neste sítio causa uma diminuição na intensidade de alguns picos, devido à interferência destrutiva existente entre a difração de raios X dos átomos no sítio A (contra-íon) e dos átomos no sítio B (Sb^V) [3,89].

Para confirmar esta afirmação, foi realizada uma experiência onde quantidades bem definidas de íons Ag⁺ foram trocadas

no AAC, obtendo-se compostos do tipo $H_{2-x}Ag_xSb_2O_6.nH_2O$, com valores de x iguais a 0,4 , 0,8 , 1,2 , 1,6 e 2,0. Com isto, variamos gradativamente o grau de ocupação do sítio A por um átomo pesado (Ag^+). Os compostos obtidos foram caracterizados por DRX, e o resultado pode ser observado na Figura 29.

O comportamento delineado na Figura 29 foi exatamente o esperado, conforme a hipótese colocada anteriormente, ou seja: ocorre uma gradual diminuição dos picos relativos a planos com índices de Miller ímpares, marcadamente os picos (111) e (311), proporcional à quantidade de Ag^+ presente no sistema.

Os difratogramas mostrados na Figura 29 apresentam excelente concordância com os calculados pelo programa Lazy-Pulverix, dentro das mesmas condições. Para o cálculo destes difratogramas usou-se os parâmetros cristalográficos do AAC, variando-se gradativamente o grau de ocupação do sítio A por íons Ag^+ . A Figura 30 ilustra os resultados obtidos e a Tabela XIII mostra uma comparação entre os difratogramas calculados e os obtidos experimentalmente para este sistema.

Os dados obtidos demonstram que as modificações causadas no difratograma do AAC, quando da troca iônica, são devidas a um compromisso entre dois fatores : i) o fator de espalhamento de raios-X do(s) contra-íon(s) e, ii) seu grau de ocupação no sítio A. Átomos pesados usados como contra-íon (Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+}), bem como o antimônio reduzido (Sb^{III}), têm alto fator de espalhamento de raios-X. Quanto maior o grau de ocupação destes átomos no sítio A, da estrutura do AAC, maior será a diminuição da intensidade relativa dos picos com índices de Miller ímpares.

Uma conclusão importante que provém destes resultados é que a reação de troca iônica no AAC é efetivamente uma reação topoquímica. Esta conclusão deriva do fato de os difratogramas calculados apresentarem uma excelente concordância entre os obtidos experimentalmente. Nos cálculos do programa Lazy-Pulverix o átomo de Ag^+ foi posicionado especificamente nas coordenadas cristalográficas da posição A (sítio 16d). Portanto, este íon prata realmente ocupa esta posição. Trata-se, pois, de um exemplo bastante elucidativo e inequívoco de um processo de troca iônica topoquímica numa matriz

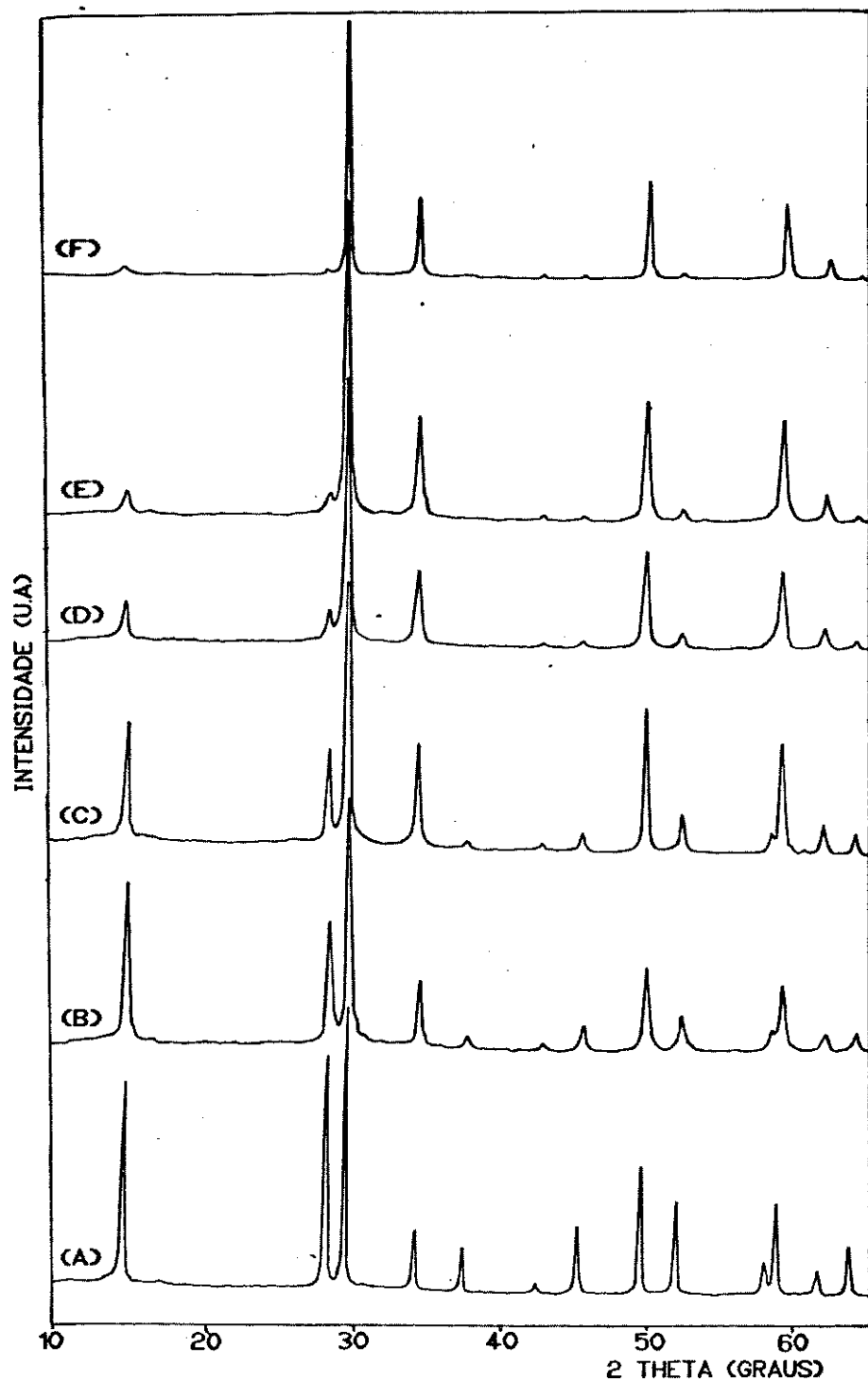


FIGURA 29 - Difratoogramas de raios-X do $H_{2-x}Ag_xSb_2O_6 \cdot 1,5H_2O$ (experimentais): (a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$; (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$ e (f) $x = 2,0$.

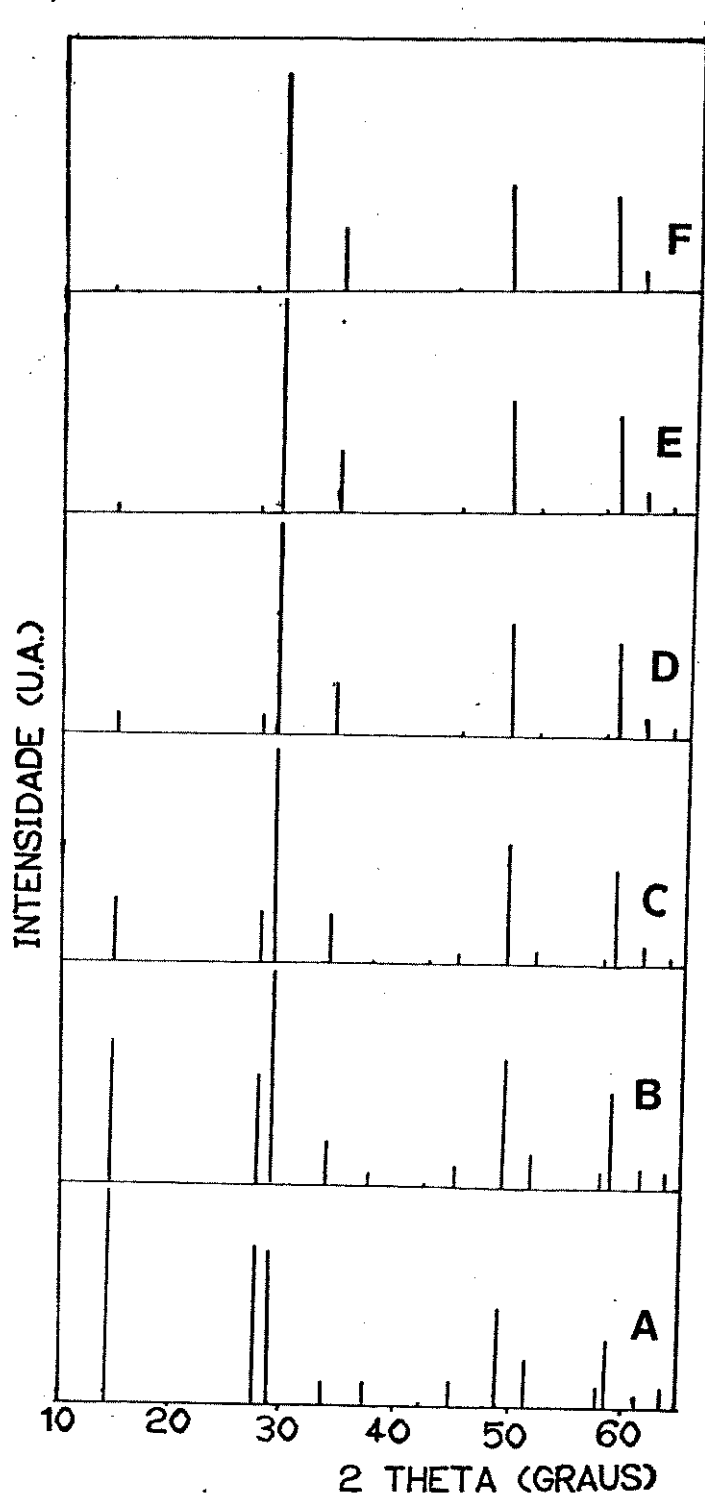


FIGURA 30 - Difrátogramas de raios-X do $H_{2-x}Ag_xSb_2O_6 \cdot 1,5H_2O$
 (calculados): a) $x = 0$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,8$;
 (d) $x = 1,2$; (e) $x = 1,6$; (f) $x = 2,0$

TABELA XIII - Intensidade relativa observada e calculada dos picos (111) e (311) para os compostos $H_{2-x}Ag_xSb_2O_6 \cdot 1,5H_2O$.

x	I/I _o (111)	I/I _o (111)	I/I _o (311)	I/I _o (311)
	obs.	calc.	obs.	calc.
0	72	100	64	74
0,4	66	67	50	52
0,8	29	31	24	25
1,2	15	13	12	11
1,6	6	4	6	4
2,0	3	1	2	1

cristalina.

A similaridade entre a perda de intensidade das mencionadas reflexões no difratograma do AAC trocado e do AAC submetido ao tratamento térmico é uma confirmação de que o contra-íon e o antimônio reduzido ocupam a mesma posição na estrutura cristalina do AAC, ou seja, a posição do átomo A da estrutura do pirocloro (3). Isto pode ser comprovado na Figura 31, onde o DRX do AAC aquecido a 600°C é comparado aos DRX dos compostos obtidos por troca total com prata e por troca parcial com cádmio.

É importante ressaltar que a DRX pôde servir como um indicativo qualitativo da ocorrência da troca iônica. Se o difratograma do produto obtido após a reação apresentar-se com a intensidade relativa de alguns picos diminuída, significa que a troca ocorreu. Mais ainda: pela proporção da redução destas intensidades pode-se estimar, comparativamente, a extensão na qual ocorreu a troca iônica. Uma inspeção visual na Figura 31 nos revela, de pronto, o comportamento mencionado para estes sistemas.

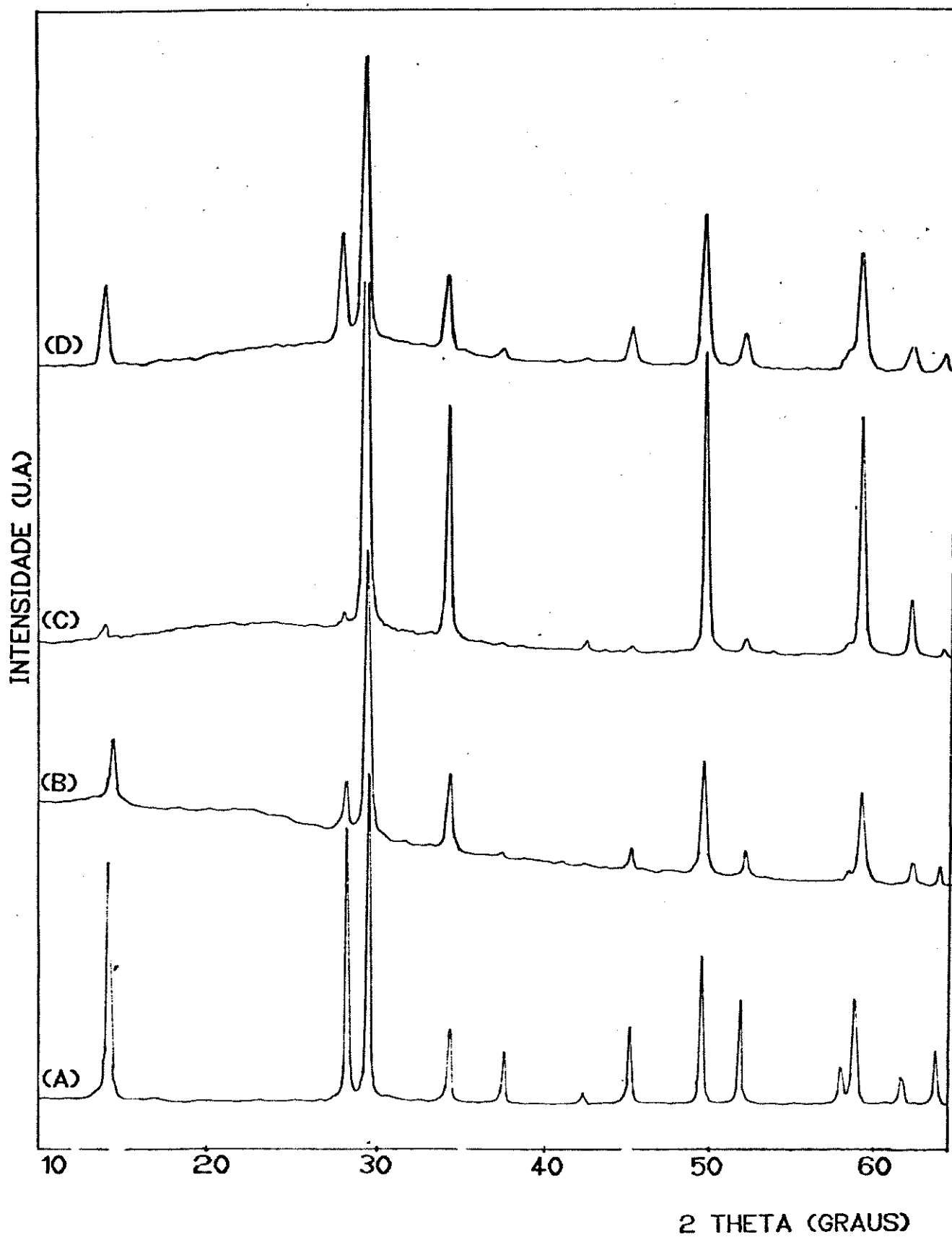


FIGURA 31 - Difrátogramas de raios-X: (a)AAC ; (b)AAC aquecido a 600° C ; (c)AAC/Ag e (d)AAC/Cd.

3.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas de ATG dos compostos obtidos por troca iônica mostraram-se bastante interessantes, com informações complementares às já obtidas por DRX e EIV. A Figura 32 mostra os termogramas para os referidos compostos. Como pode ser observado, o comportamento térmico destes materiais sofre grande variação com a mudança do contra-íon.

Os compostos trocados com prata e chumbo, formados por troca total, apresentam uma grande estabilidade térmica. Para tais compostos, nota-se uma perda de massa de aproximadamente 3% para o AAC/Ag (Fig. 32-d) e aproximadamente 4% para o AAC/Pb (Fig. 32-e), até 300° C, relativa à saída da água estrutural. A partir desta temperatura não são mais observadas perdas de massa até 1000°C.

Para os compostos trocados com cádmio e ferro (Fig. 32-c e 32-b, respectivamente), observa-se uma cinética de decomposição bem parecida com a do AAC na sua forma ácida, mas com uma perda de massa muito menor. Deve-se lembrar que o AAC trocado com Cd^{2+} e Fe^{3+} não apresentam troca total, o que significa que sítios estruturais relativos ao átomo A da estrutura pirocloro estão preenchidos pelo cátion metálico e por íons H^+ . O hidrogênio ainda presente é eliminado na forma de H_2O em temperaturas entre 300 e 600°C, acompanhado de saída de O_2 e proporcional redução $\text{Sb (V)} \rightarrow \text{Sb (III)}$, de acordo com o mecanismo proposto para o AAC na sua forma ácida. Todavia, como a quantidade de H^+ presente nestes compostos é bem menor do que no composto original, a perda de massa relativa à sua eliminação também será menor. Estes dados indicam que as curvas de ATG podem também servir como uma boa indicação qualitativa da ocorrência da troca iônica, e em que extensão, ou seja, quanto menor a perda de massa observada, principalmente entre 300 e 600°C, maior a extensão na qual ocorreu a troca.

Para o AAC/Cd e AAC/Fe observamos ainda uma grande queda na curva de perda de massa, aproximadamente a 850°C, devido à sublimação do Sb_2O_3 .

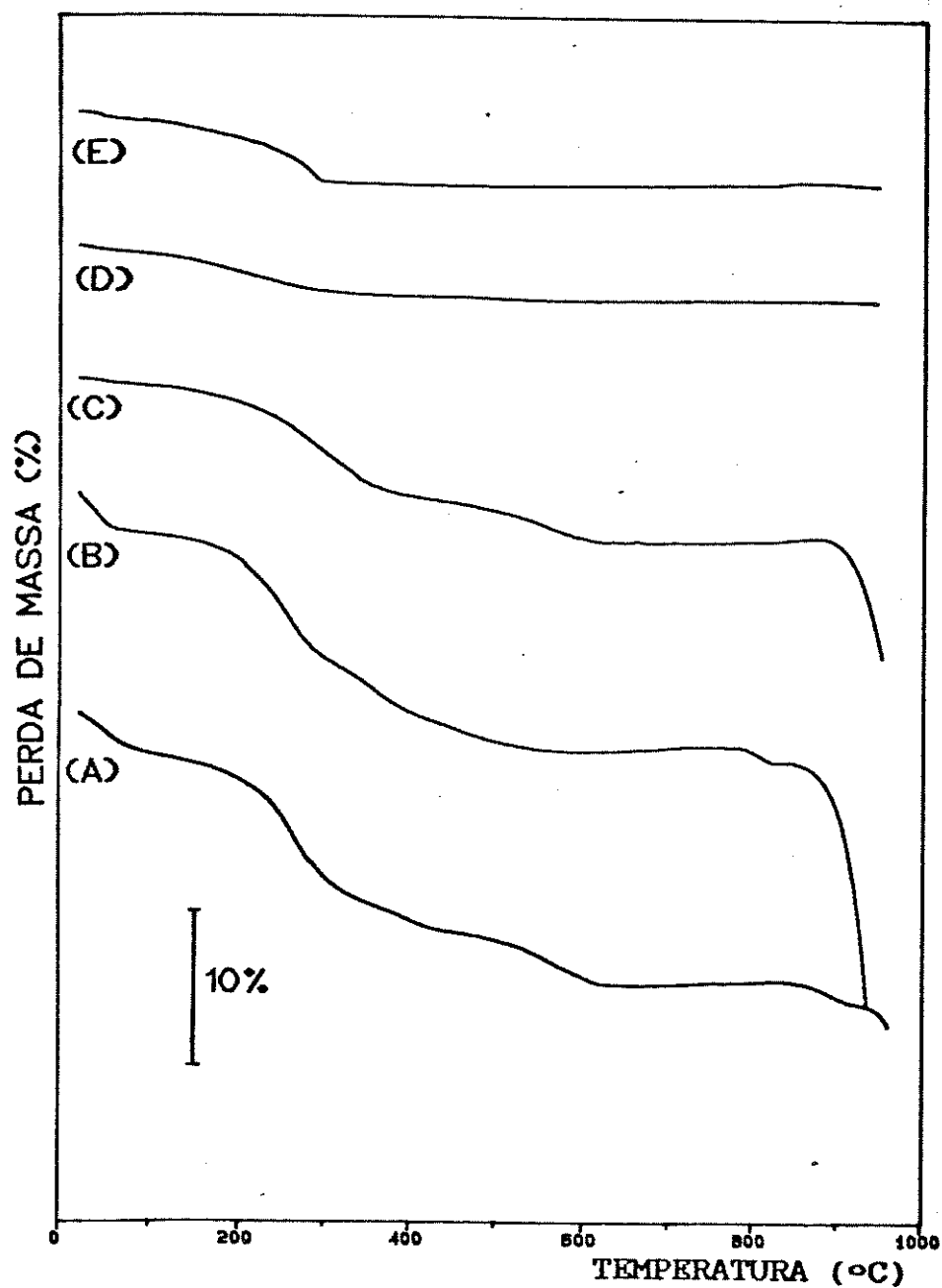


FIGURA 32 - Análise Termogravimétrica: (a) AAC ; (b) AAC/Fe ; (c) AAC/Cd ; (d) AAC/Ag e (e) AAC/Pb.

Na Tabela XIV apresentamos um sumário dos eventos observados nas experiências de ATG. A discussão das diferentes espécies formadas pelo aquecimento dos derivados do AAC será retomada na secção 4.

TABELA XIV - Atribuição tentativa das perdas de massa do AAC e derivados

Composto	Temperatura/Perda de massa	Atrib. Tentativa
AAC	20-280°C / 2%	Saída $H_2O_a + H_2O_e$
	280-600°C / 8,5%	Saída $H_2O_e + O_2$
	850-950°C / 1,3%	Saída O_2
AAC/Ag	0-290°C / 3%	Saída $H_2O_a + H_2O_e$
AAC/Pb	0-290°C / 4,3%	Saída $H_2O_a + H_2O_e$
AAC/Cd	0-350°C / 7,9%	Saída $H_2O_a + H_2O_e$
	350-600°C / 3%	Saída $H_2O_e + O_2$
	A partir de 900°C	Saída $Sb_2O_3 + O_2$
AAC/Fe	0-340°C / 9%	Saída $H_2O_a + H_2O_e$
	340-600°C / 5,5%	Saída $H_2O_e + O_2$
	A partir de 900°C	Saída $Sb_2O_3 + O_2$

H_2O_a = água adsorvida ; H_2O_e = água estrutural

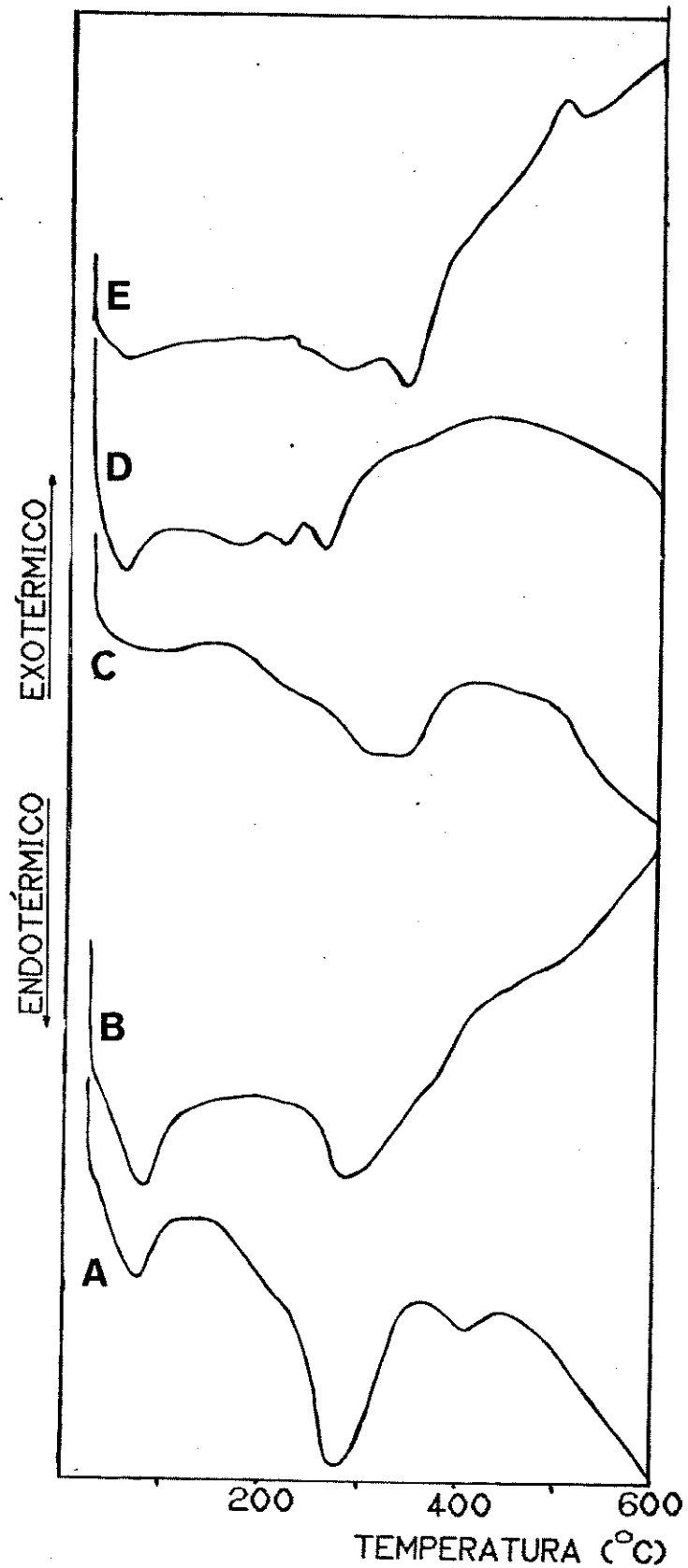


FIGURA 33 - Calorimetria Diferencial de Varredura para o AAC e derivados: (a)AAC ; (b)AAC/Fe ; (c)AAC/Cd ; (d)AAC/Ag ; (e) AAC/Pb.

3.4 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As curvas de CDV para os sistemas apresentados estão ilustradas na Figura 33. Podemos observar que o perfil dos compostos obtidos por troca parcial (cádmio e ferro) segue a mesma tendência, até pelo menos 400°C, do CDV do AAC na sua forma ácida.

Para o AAC/Ag, os eventos presentes ocorrem em temperaturas inferiores a 300°C, e estão relacionados à saída de água. Após esta temperatura, praticamente nenhum outro evento é verificado.

Entretanto, no CDV do AAC/Pb observamos um evento endotérmico à 340°C e um evento exotérmico que tem início acima de 450°C, com um máximo ao redor de 500°C. Nestas temperaturas a curva de ATG é estável, sem nenhuma perda de massa, indicando que as manifestações detectadas por CDV devem-se, provavelmente, à transições de fase que estão ocorrendo no sistema.

3.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Como pode ser observado na Figura 34, o aspecto superficial do AAC não é muito alterado com a mudança do contra-íon. Isto indica que as reações de troca iônica não alteram significativamente a morfologia esponjosa do AAC.

3.6 - CO-TROCA IÔNICA

Como vimos nos itens anteriores, algumas reações de troca iônica do AAC envolvendo diferentes íons são totais, ou seja, todos os possíveis sítios de troca são acessados, enquanto que, em outros casos, são apenas parcialmente. Esta situação abre uma possibilidade interessante, ou seja, realizarmos as reações de troca iônica em duas ou mais etapas, envolvendo íons diferentes, até a ocupação máxima possível dos sítios. Neste processo certamente estarão em jogo compromissos de seletividade, tamanho do íon, condições de reação, etc. Teoricamente, através deste processo, poderiam ser

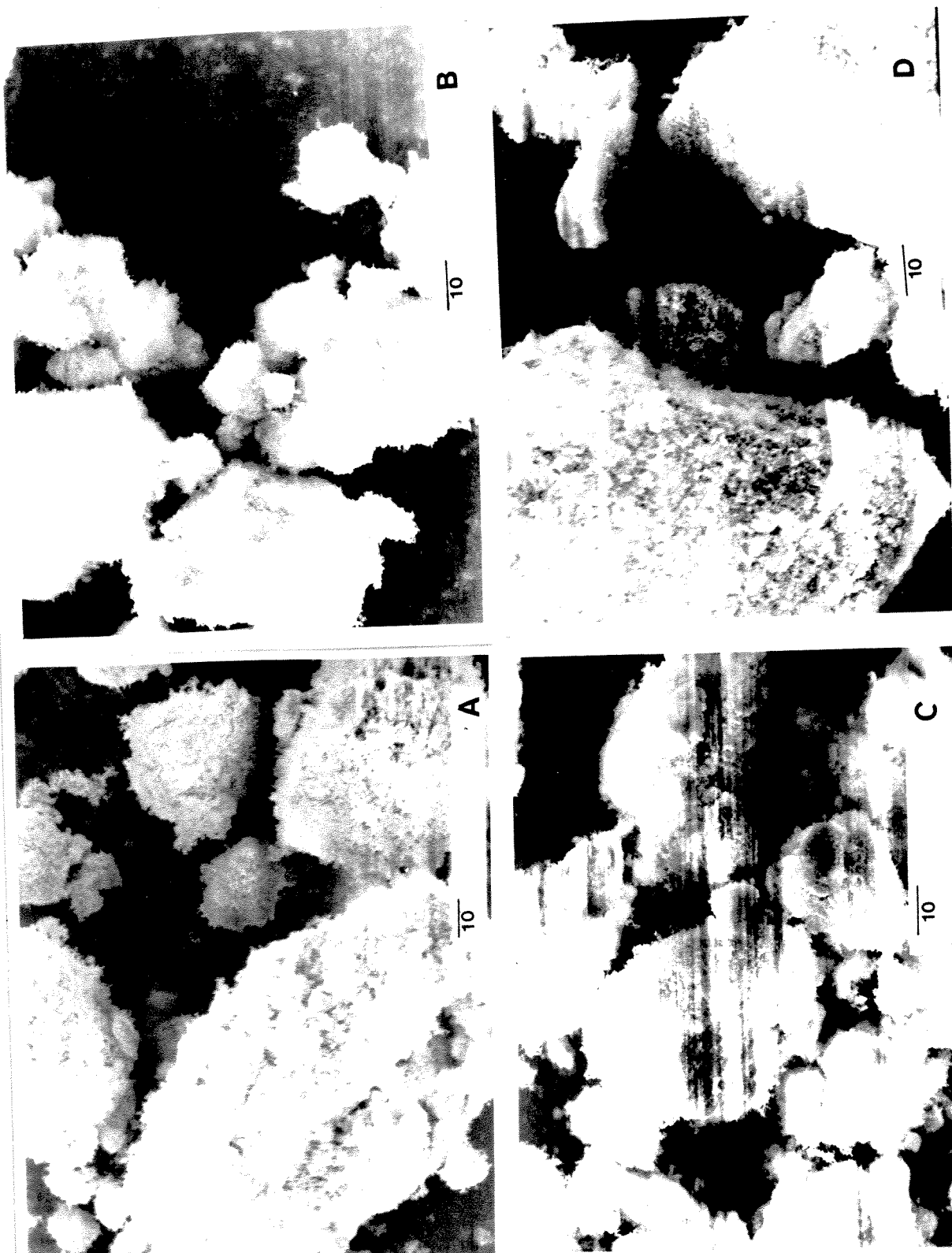
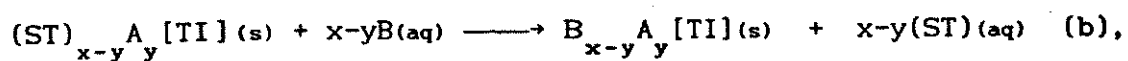
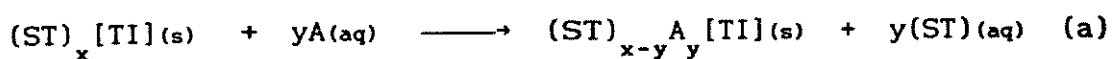


FIGURA 34 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos derivados do AAC.
(a)AAC/Ag ; (b)AAC/Fe ; (c)AAC/Pb ; (d) AAC/Cd.

obtidos compostos mistos envolvendo dois ou mais íons trocáveis. Tal processo pode ser representado esquematicamente nas etapas abaixo:



onde:

$(ST)_x [TI](s)$ = trocador iônico;

(ST) = sítio de troca;

A = primeira espécie trocável;

$(ST)_{x-y} A_y [TI](s)$ = trocador com y sítios de troca ocupados por A ;

B = segunda espécie de troca;

$B_{x-y} A_y [TI](s)$ = trocador com todos os sítios de troca ocupados pelas espécies A e B .

O termo co-troca iônica, não constante na literatura até o momento, é por nós proposto para a qualificação de tal fenômeno. Desta maneira, com os dados apresentados nesta secção, poder-se-ia prever a obtenção de compostos mistos do tipo $H_x Ag_y Cd_z Sb_2 O_6 \cdot nH_2 O$ e $H_x Ag_y Fe_z Sb_2 O_6 \cdot nH_2 O$, entre outros.

Os sólidos resultantes da co-troca iônica do AAC/Cd e do AAC/Fe com íons Ag^+ foram caracterizados por DRX, EIV, ATG e análise química. Além disso, foram realizadas determinações de Ag^+ e Cd^{2+} na solução sobrenadante da reação de AAC/Cd com Ag^+ , e determinações de Fe^{3+} e Ag^+ na solução sobrenadante da reação de AAC/Fe com Ag^+ . Nestas soluções foram, ainda, determinadas as concentrações de H^+ resultante do processo de co-troca iônica.

Os resultados obtidos através de todas as determinações citadas anteriormente, bem como da análise química dos sólidos isolados, indicam que novos compostos foram formados por troca com Ag^+ dos H^+ remanescentes, sem que houvesse deslocamento do contra-íon metálico presente. O AAC/Cd trocado com prata (AAC/Cd/Ag) pode ser representado por $Ag_{0,73} Cd_{0,635} Sb_2 O_6 \cdot 1,0H_2 O$ e o AAC/Fe trocado com prata (AAC/Fe/Ag) por $Ag_{1,34} Fe_{0,22} Sb_2 O_6 \cdot 1,0H_2 O$.

Através dos difratogramas de raios-X (Figura 35) observamos que os compostos também apresentam estrutura tipo

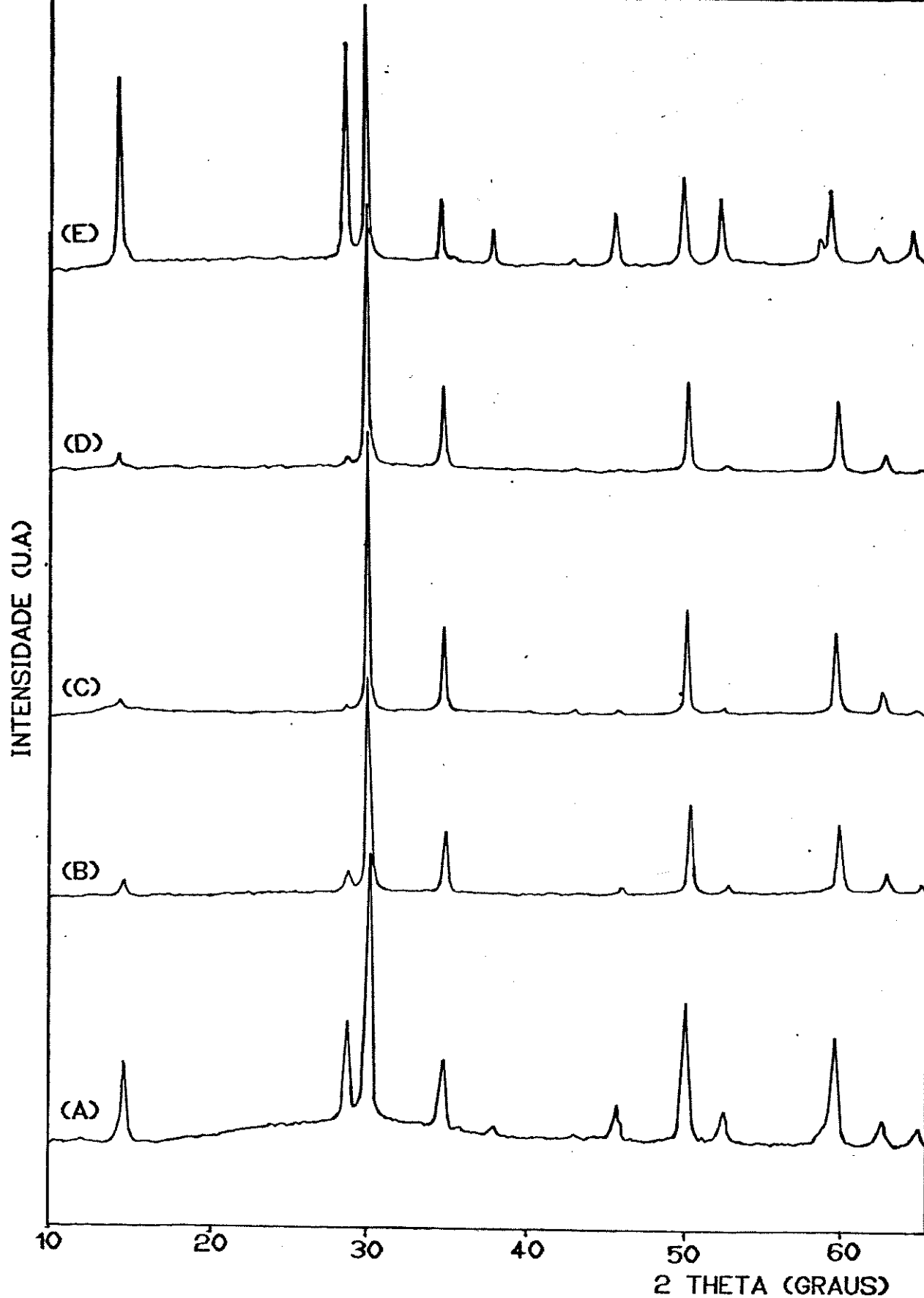


FIGURA 35 - Difrátogramas de raios X dos compostos: (a)AAC/Cd ;
(b)AAC/Cd/Ag ; (c)AAC/Ag ; (d)AAC/Fe/Ag ; (e)AAC/Fe.

pirocloro, analogamente aos seus precursores. De acordo com os argumentos já apresentados, os difratogramas destes pirocloros mistos indicam que existe uma total ocupação do sítio A por átomos pesados, caracterizado pela grande diminuição da intensidade dos picos relacionados com planos de índices de Miller ímpares.

Os espectros IV destes compostos (Figura 36) apenas confirmam que os compostos mistos têm a estrutura pirocloro, devido à presença das bandas de vibração Sb-O e O-Sb-O, características desta estrutura. Além disso, de acordo com os argumentos já apresentados, a forma simétrica e afinada na qual tais bandas se apresentam é um forte indicio da total ocupação dos sítios A por átomos metálicos.

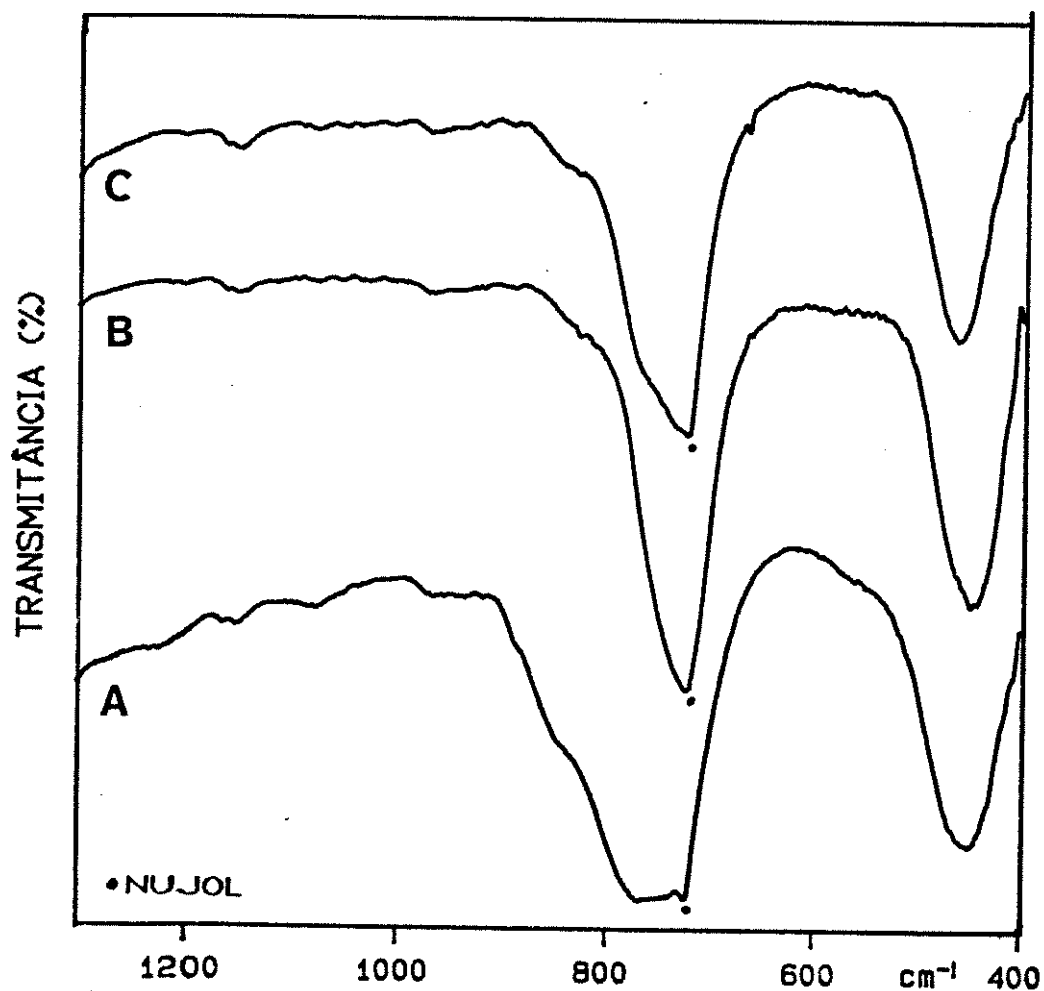


FIGURA 36 - Espectros IV: a) AAC ; b) AAC/Fe/Ag ; c) AAC/Cd/Ag

Uma outra maneira de confirmarmos a formação da fase mista foi através das curvas de ATG, ilustradas na Figura 37. A perda de massa até 600°C para o AAC/Cd/Ag é de 3,60%, e para o AAC/Fe/Ag é de 3,55%. Estas porcentagens são relativas à saída da água estrutural. Nenhuma outra perda de massa é observada, devido à inexistência de sítios contendo H⁺. A queda abrupta na curva de ATG do AAC/Fe/Ag a 900°C é devida à sublimação de Sb₂O₃, como nos casos do AAC/Cd e do AAC/Fe, (Figura 32). Os estudos de decomposição térmica destes compostos serão mencionados na secção 4.

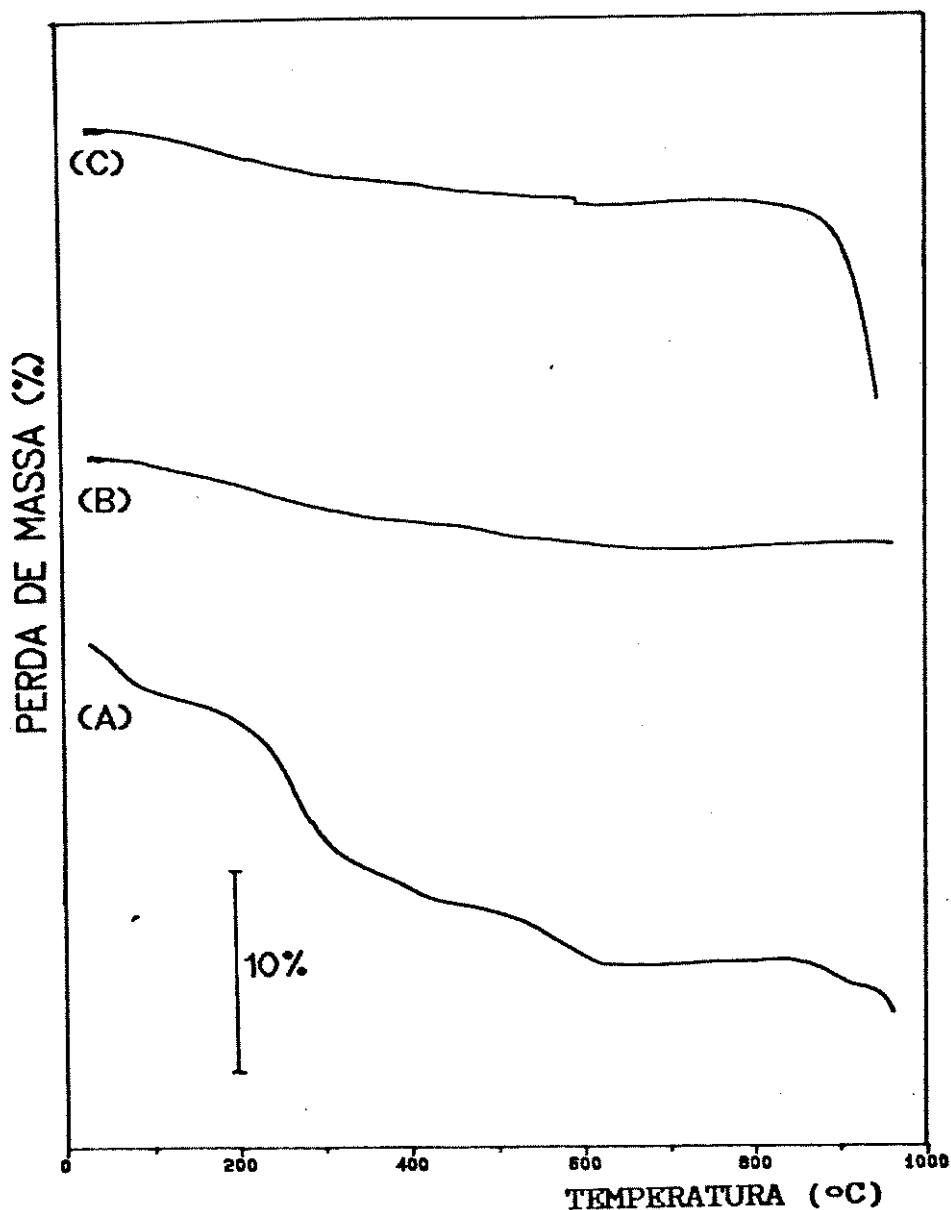


FIGURA 37 - Curvas de ATG dos compostos : (a)AAC ; (b)AAC/Cd/Ag ;
(c)AAC/Fe/Ag

É interessante notar que o perfil do DRX, EIV e ATG dos mistos AAC/Cd/Ag e AAC/Fe/Ag é bastante similar ao dos compostos que ocorrem com troca total. Todas as manifestações típicas da troca total, observadas com cada técnica para o AAC/Ag e AAC/Pb (diminuição na intensidade dos picos nos difratogramas de raios-X, afinamento das bandas nos espectros IV, pequena perda de massa no ATG), também são observadas para os compostos mistos, confirmando a estequiometria sugerida pelos resultados obtidos através da análise química.

É importante também frisar que não existe nenhuma descrição na literatura de compostos com a estrutura pirocloro contendo estas composições. Sua ocorrência notabiliza a alta afinidade do AAC por íons Ag^+ . As principais características dos compostos mistos são apresentadas na Tabela XV.

TABELA XV - Dados selecionados de DRX, EIV e ATG dos compostos mistos formados por co-troca iônica do AAC/Cd e AAC/Fe com íons Ag^+ .

Composto	Perda de massa até 600°C (%)	I/Io		ν (Sb-O) (cm^{-1})	ν (O-Sb-O) (cm^{-1})
		(111)	(311)		
AAC/Cd/Ag	3,60	6,2 [72] ^a	7,5 [64]	744	461
AAC/Fe/Ag	3,55	4,2	3,6	725	446

^(a) Os valores em colchetes correspondem aos I/Io para o AAC.

Foram realizadas, ainda, experiências iguais com íons Pb^{2+} , na tentativa de formar mistos de Cd/Pb e de Fe/Pb. Para o caso do AAC/Cd, não houve co-troca com os íons Pb^{2+} , e após a reação o sólido isolado foi o próprio AAC/Cd. No AAC/Fe, a co-troca foi realizada, com deslocamento de ambos os contra-íons (Fe^{3+} e H^+), formando um composto, que não foi caracterizado, do tipo $\text{H}_x\text{Pb}_y\text{Fe}_z\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.7 - SELETIVIDADE

Como já fora mencionado anteriormente, várias características do ácido antimônico são funções da maneira pela qual o composto é preparado. Esta é a principal razão pela qual a literatura reporta seletividades diferentes frente aos mesmos cátions. Além disso, as reações de troca iônica dependem de vários fatores, tais como: a natureza da espécie catiônica a ser trocada, temperatura, concentração do cátion em solução, co-íons presentes, pH da solução, etc. (1).

Belinskaya e Militsina (3), bem como diversos outros autores, observaram troca total de Ag^+ e Pb^{2+} em suas matrizes. Abe e col. detectaram uma troca superior à capacidade teórica para o Cd^{2+} , e uma ocupação de 60% dos sítios por íons Fe^{3+} (23,98).

Várias tentativas para compreender a seletividade do AAC frente a diversos cátions têm sido apresentadas na literatura, baseadas geralmente nos conceitos de raio iônico e raio iônico hidratado (1-3,19,23,24,98)

Segundo Clearfield (2), como os íons vão ocupar a cavidade da estrutura pirocloro, eles precisariam estar parcialmente desidratados. A ordem de seletividade representaria um compromisso entre o tamanho do cátion e a energia de hidratação. De acordo com Abe (1,23), o efeito estérico do íon hidratado tentando ocupar a cavidade seria um dos responsáveis pela sua escala de seletividade para metais de transição. Desta maneira, para Abe, a alta seletividade encontrada para a troca com cádmio seria devida à existência de diferentes sítios de troca e/ou da formação de espécies polinucleares catiônicas, como já mencionado na Introdução. Além disso, a grande seletividade aos íons Pb^{2+} estaria ligada ao fato de este íon poder ser classificado como um ácido mole. Ácidos moles geralmente não são muito hidratados em solução aquosa, devido à sua fraca habilidade de interação com a água (1). Abe e col. (24,98) propuseram uma correlação entre a seletividade com metais trivalentes e os raios iônicos efetivos destes íons.

Retornando ao nosso caso, no que diz respeito à seletividade e ao grau de troca, alguns dados por nós obtidos estão de acordo com a literatura (Ag^+ e Pb^{2+}), enquanto que outros se

diferenciam (Cd^{2+} e Fe^{3+}). Nossos resultados permitem apresentar a seguinte sequência para o grau de troca:



Considerando esta sequência, podemos fazer os comentários a seguir:

i) $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ apresenta uma estrutura pirocloro bastante estável (99). Portanto, a troca iônica do AAC com íons Ag^+ seria favorecida;

ii) A troca total com íons Cd^{2+} levaria à formação do composto CdSb_2O_6 hidratado. Tal composto, como veremos mais adiante, não se cristaliza com estrutura pirocloro (100,101). O composto com estrutura pirocloro estável, tendo a posição do átomo A ocupada por Cd^{2+} e a posição do átomo B ocupada por Sb^{5+} , descrito, seria o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (101-103). O AAC não possui o sétimo oxigênio para neutralizar as cargas, consequentemente, a quantidade de Cd^{2+} trocada no AAC representaria o máximo compatível com este tipo de estrutura;

iii) Estruturas tipo pirocloro contendo átomos de Fe^{3+} na posição A, e Sb^{5+} na posição B, não são descritas na literatura. Talvez resida aí o fato da baixa troca do AAC com íons Fe^{3+} , sem destruição da estrutura;

iv) Análogamente ao Cd^{2+} , o composto PbSb_2O_6 não apresenta estrutura pirocloro, sendo que o pirocloro estável com Pb^{2+} na posição A e Sb^{5+} na posição B é $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (101,102). Entretanto, o composto obtido por troca iônica com chumbo é o $\text{PbSb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$. Portanto, devido talvez à sua grande polarizabilidade, os íons Pb^{2+} conseguem formar uma estrutura pirocloro, via troca iônica. Uma hipótese provável para esta ocorrência seria a presença das moléculas de H_2O na posição estrutural O', que estabilizariam o composto. Como será visto posteriormente, a presença das moléculas de água é fundamental para a existência desta fase com estrutura pirocloro, já que sua eliminação causa o colapso desta estrutura. Outros compostos já foram descritos adotando a estrutura pirocloro somente em estado hidratado, como, por exemplo, o $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, que apresenta a estrutura tipo ilmenita, quando anidro, e pode adotar a tipo pirocloro, quando hidratado (99,104)

Mediante estas considerações, pode-se admitir que, entre outros fatores, a troca iônica no AAC descrito nesta tese é fortemente

dominada por fatores estruturais, ou seja, a quantidade trocada seria o máximo de cada cátion que a estrutura tridimensional suportaria sem que houvesse profundas distorções ou destruição da mesma. A não existência de outro sítio de troca e a alta cristalinidade do AAC fortalecem esta hipótese.

4) TRATAMENTO TÉRMICO

Como tivemos oportunidade de verificar, o estudo do comportamento térmico do AAC livre é muito rico, sendo formadas fases e até novos compostos nas diferentes etapas do processo. Nos pareceu interessante empreender, de posse destes resultados, um estudo térmico das fases trocadas, visando compreender até que ponto a presença de outros íons que não o H^+ poderia modificar o comportamento térmico das fases parcialmente ou totalmente trocadas.

Todos os compostos obtidos por troca iônica do AAC foram aquecidos, em atmosfera ambiente, por duas horas, à várias temperaturas, e caracterizados por DRX, EIV, MEV e análise química. Nos itens a seguir serão discutidos os resultados obtidos para os diferentes materiais trocados.

4.1 - AAC/Ag

4.1.1 - Difractometria de Raios-X

Pela evolução do difratograma de raios-X do AAC/Ag em relação à temperatura (Figura 38) verificamos que a alta estabilidade térmica, observada para este composto pela técnica de ATG (Figura 32), também é notada a nível estrutural. O difratograma do AAC/Ag não apresenta nenhuma alteração quando este composto é aquecido até $1100^{\circ}C$. Assim, a estrutura pirocloro permanece inalterada até esta temperatura, indicando que nenhuma transição de fase ocorre, e que a espécie formada a partir de $300^{\circ}C$, onde ocorre a saída da H_2O estrutural, mantém a mesma estrutura até $1100^{\circ}C$. Resultado semelhante foi também observado recentemente por Burmistrov e col. para o sistema $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ trocado com prata até a temperatura de $1100^{\circ}C$.

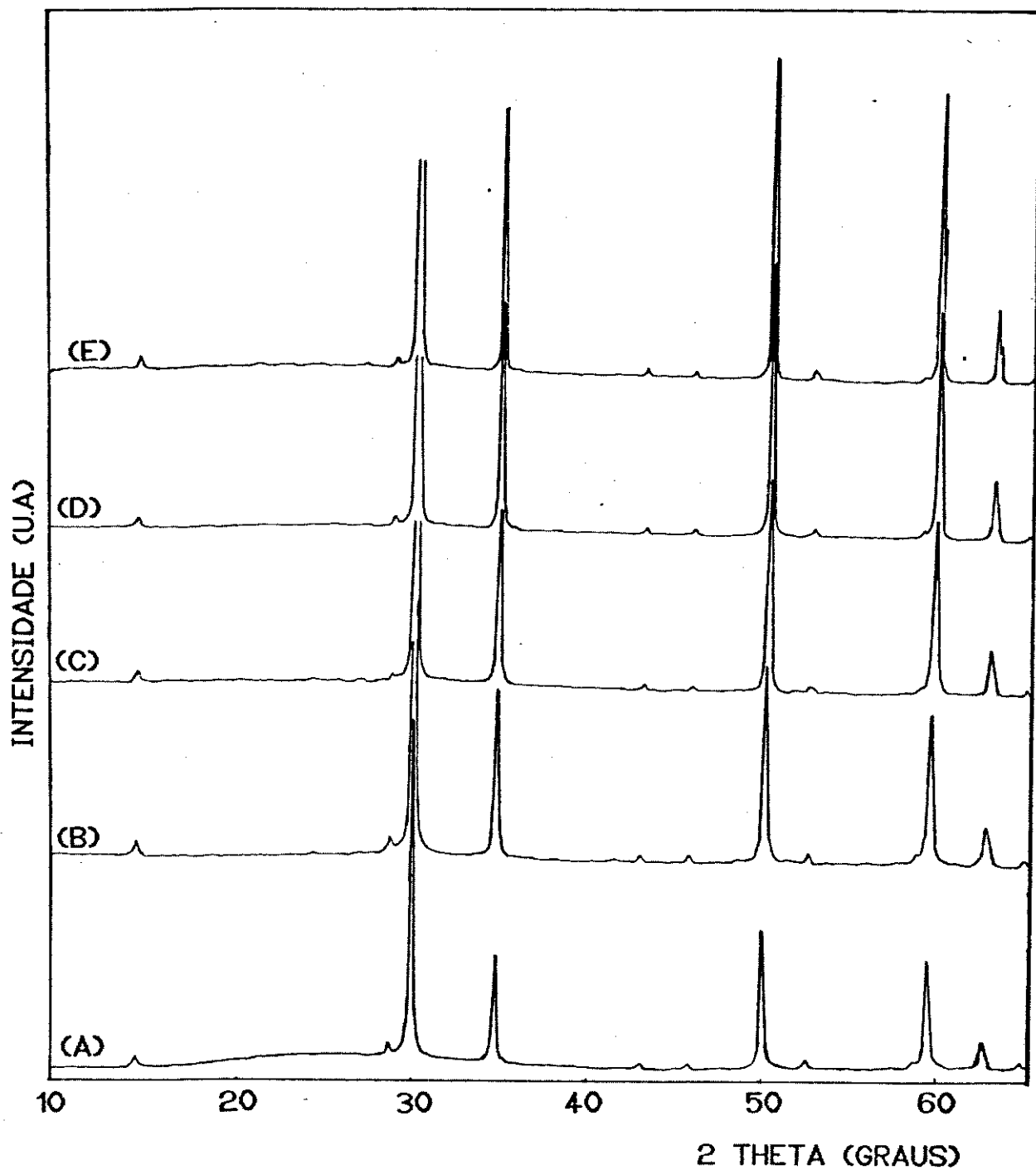


FIGURA 38 - Difrátogramas de Raios X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Ag: (a) AAC/Ag; (b) 300°C; (c) 600°C; (d) 800°C e (e) 1100°C.

4.1.2- Espectroscopia Infravermelho

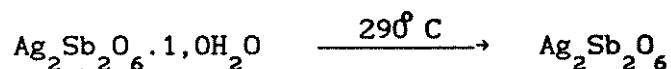
A espectroscopia infravermelho fornece um suporte às conclusões obtidas por DRX para este sistema. Como pode ser observado, na Figura 39, o perfil do espectro IV do AAC/Ag na região de 1300 a 400 cm^{-1} permanece praticamente inalterado até 1100°C, com a manutenção das bandas relativas aos estiramentos e deformações envolvendo as ligações Sb-O, características da estrutura pirocloro. Na região de maior número de onda, como era de se esperar, todas as absorções relativas aos modos de vibração da espécie H_2O desaparecem a partir de 300°C.

4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A alta estabilidade térmica do AAC/Ag é observável também a nível morfológico. Sua morfologia mantém-se praticamente inalterada até 1000°C, como pode ser observado na Figura 40. Entretanto, a 1100°C, temos importantes modificações caracterizadas pela variação da forma e tamanho das partículas. A massa disforme dá origem a grãos lisos, aproximadamente esféricos, apresentando uma distribuição de tamanho não muito larga, com um diâmetro médio de aproximadamente 1,8 μ .

4.1.4 - Etapas de Decomposição Térmica e Comentários Sobre o Sistema

De acordo com as informações complementares obtidas pelas várias técnicas, podemos sugerir a seguinte decomposição para o AAC/Ag:



A espécie $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ é estável até 1100°C. É importante ressaltar neste ponto que o material $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ com estrutura pirocloro apresenta condutividade iônica, devido ao movimento dos íons Ag^+ , de $6,7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, à temperatura ambiente (106). A princípio, a

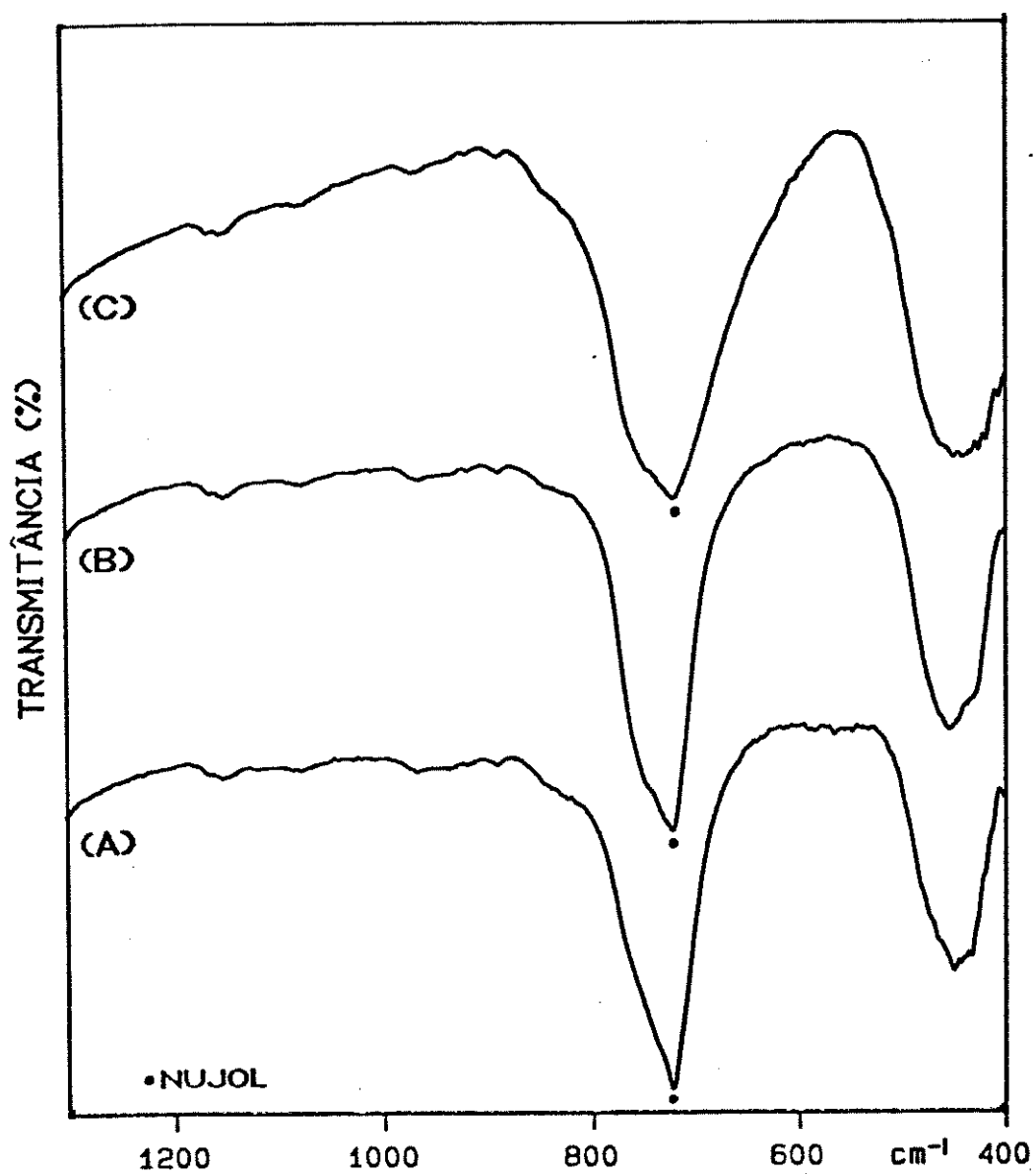


FIGURA 39 - Espectros Infravermelho dos produtos de decomposição térmica do AAC/Ag: (a) AAC/Ag ; (b) 600°C ; (c) 1100°C.

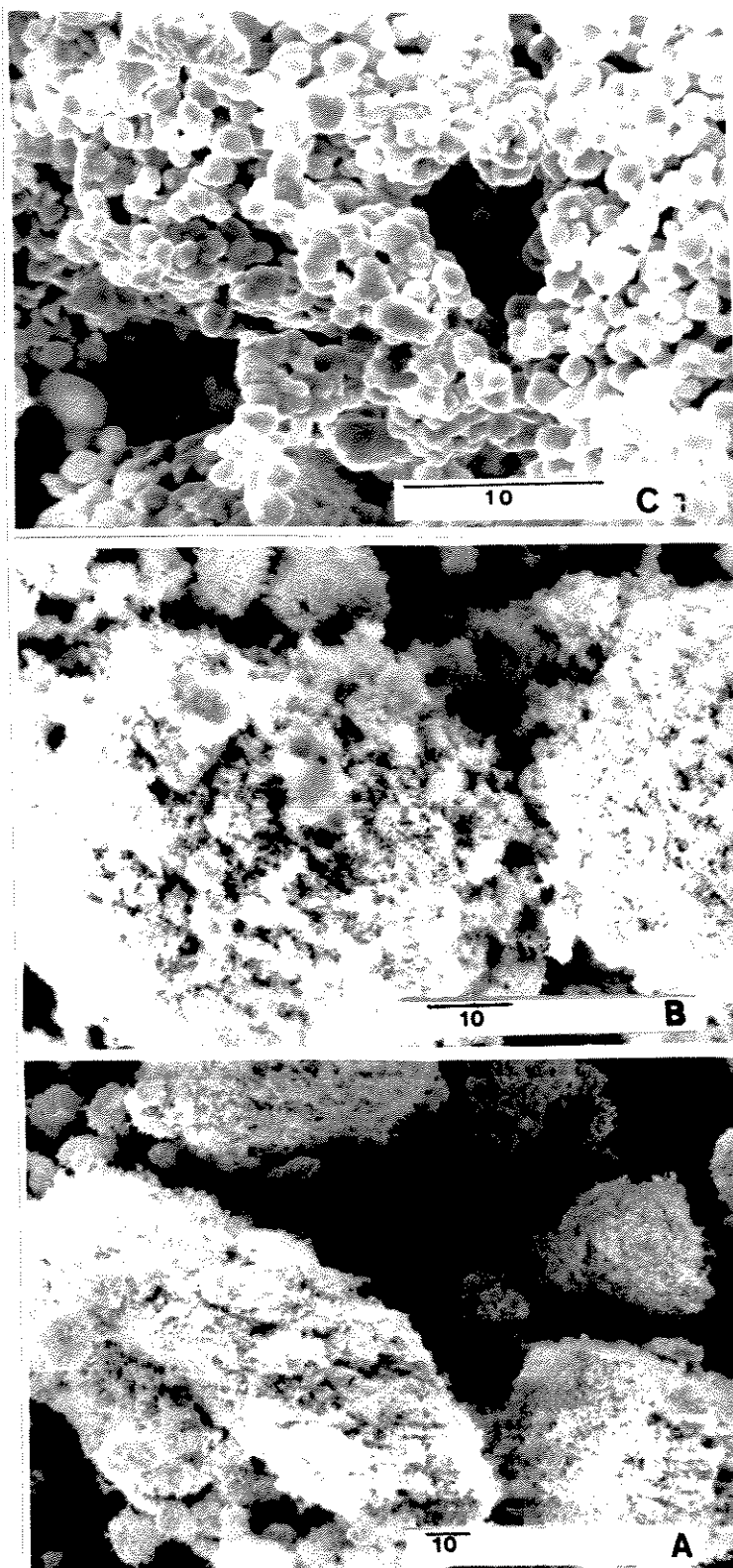


FIGURA 40 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos produtos de decomposição térmica do AAC/Ag: (a) AAC/Ag ; (b) 1000°C e (c) 1100°C .

estrutura pirocloro tem um papel importante nesta propriedade. A estabilidade térmica deste material abre a possibilidade de aproveitamento da mesma para uso à altas temperaturas, onde a grande mobilidade dos íons Ag^+ pode ser favorecida, como no caso do AgI (107). Assim, $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ é um candidato em potencial a superiônico com respostas em temperaturas elevadas. Compostos com esta propriedade, como o LiI, o AgI, a β -Alumina, e aqueles do tipo Nasicon, entre outros, têm sido bastante utilizados como sensores eletroquímicos, celas de combustível, baterias, componentes em circuitos eletroquímicos, etc. (107). Para muitas destas aplicações, a manutenção dos aspectos estruturais, responsáveis pelas propriedades de interesse, com o aumento da temperatura, tem um papel fundamental.

4.2 - AAC/Cd

4.2.1 - Difractometria de Raios-X

O AAC/Cd não é formado por troca total, e os hidrogênios não trocados abandonam o sistema entre 300 e 600°C, como observado na curva de ATG (Figura 32). Durante este processo ocorre uma redução proporcional de antimônio, que passa a ocupar os sítios A que ficaram vazios com a saída de H^+ (ou seja, aqueles que não estão ocupados por átomos de cádmio). Esta redução do antimônio é perceptível nos DRX do AAC/Cd aquecido acima de 400°C. Como pode ser observado na Figura 41, as intensidades dos picos com índices de Miller ímpares diminuem a 400°C (Figura 41-b) e tornam-se muito pouco intensos a partir de 600°C (Figura 41-c).

O AAC/Cd apresenta estrutura pirocloro até 800°C. Na amostra aquecida à 900°C (Figura 41-e), entretanto, pode-se observar o aparecimento de novos picos, estranhos à estrutura pirocloro. Tais picos tornam-se intensos à 1000°C (Fig. 41-f) e desaparecem à 1100°C (Fig. 40-g), indicando a formação de uma nova fase, além da fase pirocloro. Esta nova fase, contudo, decompõe-se a 1100°C.

Os picos novos, detectados a partir de 900°C, podem ser indexados àqueles reportados por Castro e col. (100) para o

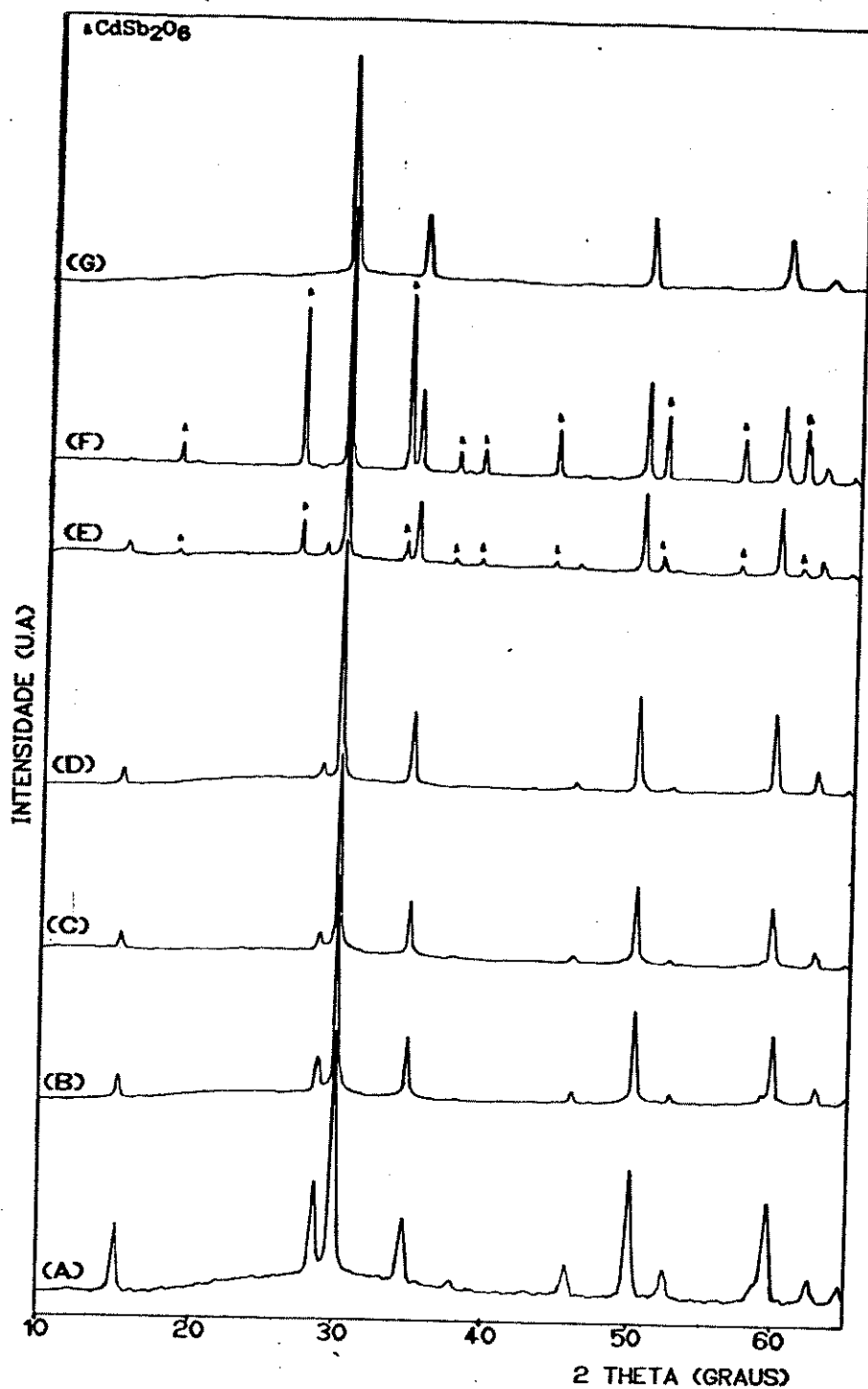


FIGURA 41 - Difrátogramas de Raios X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd: (a) AAC/Cd ; (b) 400°C ; (c) 600°C ; (d) 800°C ; (e) 900°C ; (f) 1000°C e (g) 1100°C.

composto CdSb_2O_6 . Logo, o AAC/Cd aquecido à 1000°C converte-se em uma mistura de dois compostos : CdSb_2O_6 e um composto com a estrutura pirocloro. A 1100°C , somente a estrutura pirocloro é detectada. A análise química deste produto indica uma estequiometria que pode ser representada pela fórmula $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$, com $0 < x < 0,3$. O material apresenta uma coloração verde nesta temperatura.

O composto $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ cristaliza-se com a estrutura pirocloro, e tem sido constantemente reportado na literatura com a ocorrência de vacâncias regulares de oxigênio. Compostos deste tipo são pós cerâmicos, com propriedades semicondutoras. Nas espécies não-estequiométricas, cada átomo de oxigênio ausente leva à redução de um átomo de Sb^{V} para Sb^{III} . O antimônio (III) atua como um doador, intensificando as propriedades semicondutoras (tipo n) do composto (108,109).

A síntese de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ é geralmente realizada por aquecimento de uma mistura de CdO e Sb_2O_3 , em temperaturas superiores a 1200°C (102,108,109), ou via aquecimento de uma mistura de CdSb_2O_6 e CdO a 1100°C , por 24 horas (102). A decomposição do AAC/Cd a 1100°C , por duas horas, constitui-se, portanto, em uma nova rota de síntese para tais pós cerâmicos não-estequiométricos.

A 1000°C , como já mencionado, ocorre uma mistura da fase pirocloro $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ e CdSb_2O_6 . O material apresenta uma coloração cinza. CdSb_2O_6 também é um pó cerâmico com propriedade semicondutora, que se cristaliza no sistema hexagonal, G.E. $\text{P}\bar{3}1\text{m}$, obtido através de uma reação sólido-sólido envolvendo CdO e 15% de excesso de Sb_2O_3 , a 1000°C (100). A mistura formada pelo aquecimento do AAC/Cd a 1000°C pode revelar-se como um material com propriedades semicondutoras interessantes.

4.2.2 - Espectroscopia Infravermelho

Os espectros IV, na região de 1300 a 400 cm^{-1} , dos compostos formados pelo aquecimento do AAC/Cd estão ilustrados na Figura 42. Pode-se observar que os espectros apresentam as características da estrutura pirocloro, até 800°C . À 1000 e 1100°C , com a formação das fases semicondutoras, os espectros (obtidos em pastilhas de KBr) são mal resolvidos, apresentando anomalias que não

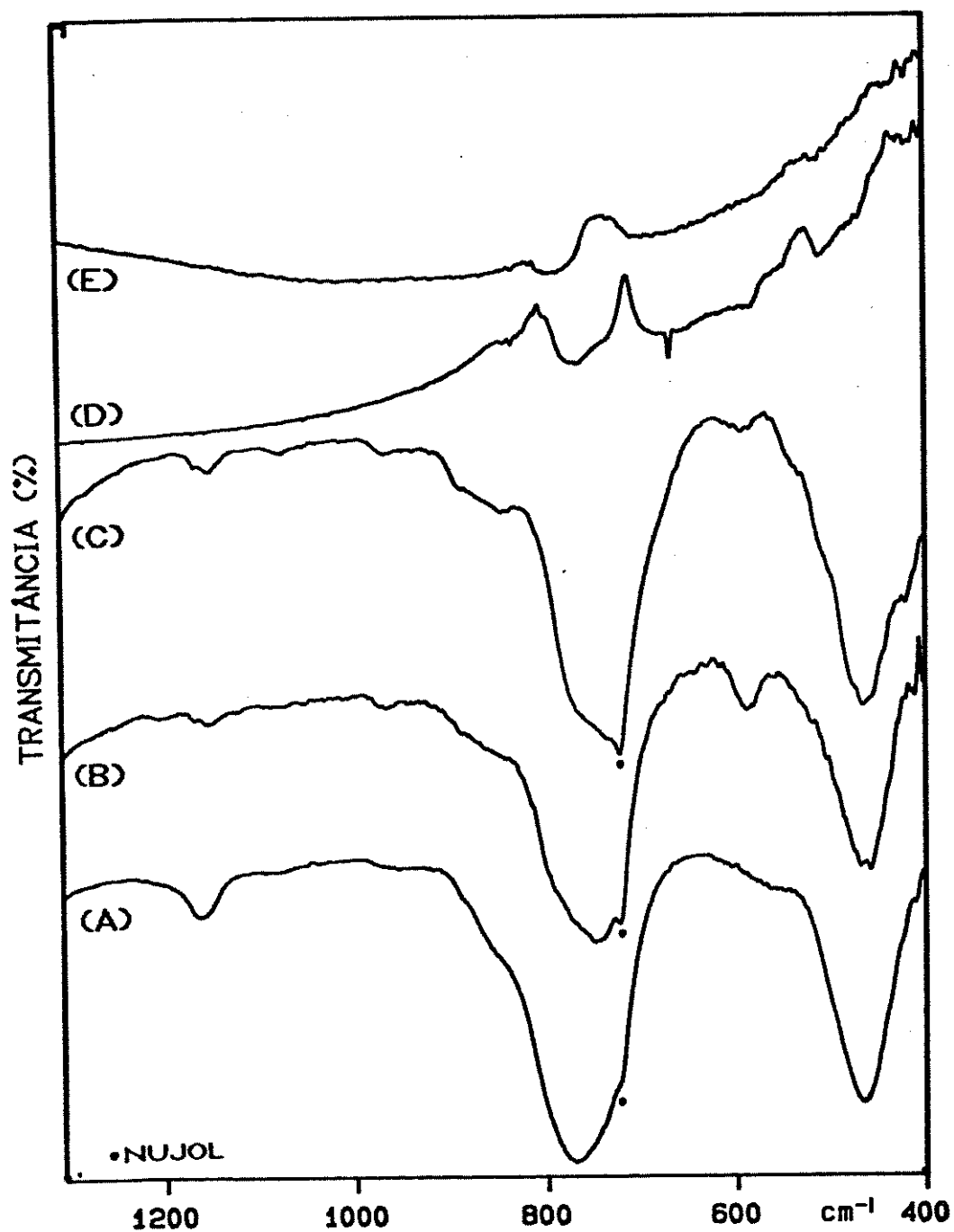


FIGURA 42 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd: (a) AAC/Cd ; (b) 400°C ; (c) 800°C ; (d) 1000°C (e) 1100°C. Os espectros (d) e (e) foram obtidos em pastilhas de KBr

se assemelham a um espectro convencional. Este comportamento pode ser, em princípio, atribuído à transições excitônicas típicas de semicondutores. Tais transições seriam as responsáveis pelas baixas transmitâncias observadas nestes espectros (<10%).

4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

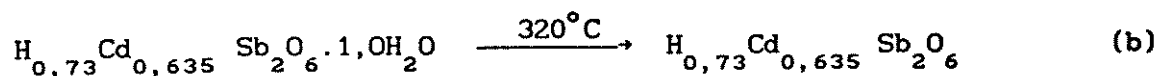
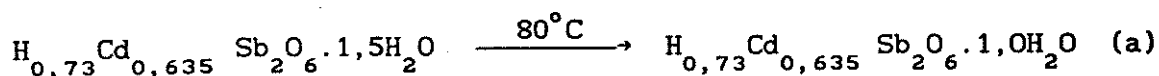
A formação de uma mistura de fase no AAC/Cd aquecido a 1000°C pôde ser nitidamente observada por MEV. Na Figura 43 estão ilustradas as fotomicrografias do AAC/Cd aquecido a 600°C, 1000°C e 1100°C.

Notamos que a morfologia porosa do AAC/Cd mantém-se até 600°C. À 1000°C, porém, observamos claramente a presença de duas fases distintas, com morfologia bastante diferente. A espécie CdSb_2O_6 apresenta-se como "bastonetes" contendo ranhuras, com aproximadamente 7,6 μm de comprimento, embebidos em uma fase de aglomerados porosos, atribuída à fase pirocloro (Fig. 43-b). A Figura 43-c mostra detalhadamente um dos "bastonetes" relativos ao composto CdSb_2O_6 .

À 1100°C basicamente o composto com morfologia porosa é detectado, evidenciando que CdSb_2O_6 converteu-se em $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$. Uma inspecção fina da fotomicrografia do AAC/Cd aquecido à 1100°C (Fig. 43-d), permite-nos identificar pequenos fragmentos do composto CdSb_2O_6 , não detectáveis por DRX, que ainda não foram convertidos.

4.1.4 - Etapas de Decomposição Térmica e Comentários sobre o Sistema

Baseados nos dados apresentados para o AAC/Cd, podemos propor as seguinte etapas de decomposição para este composto:



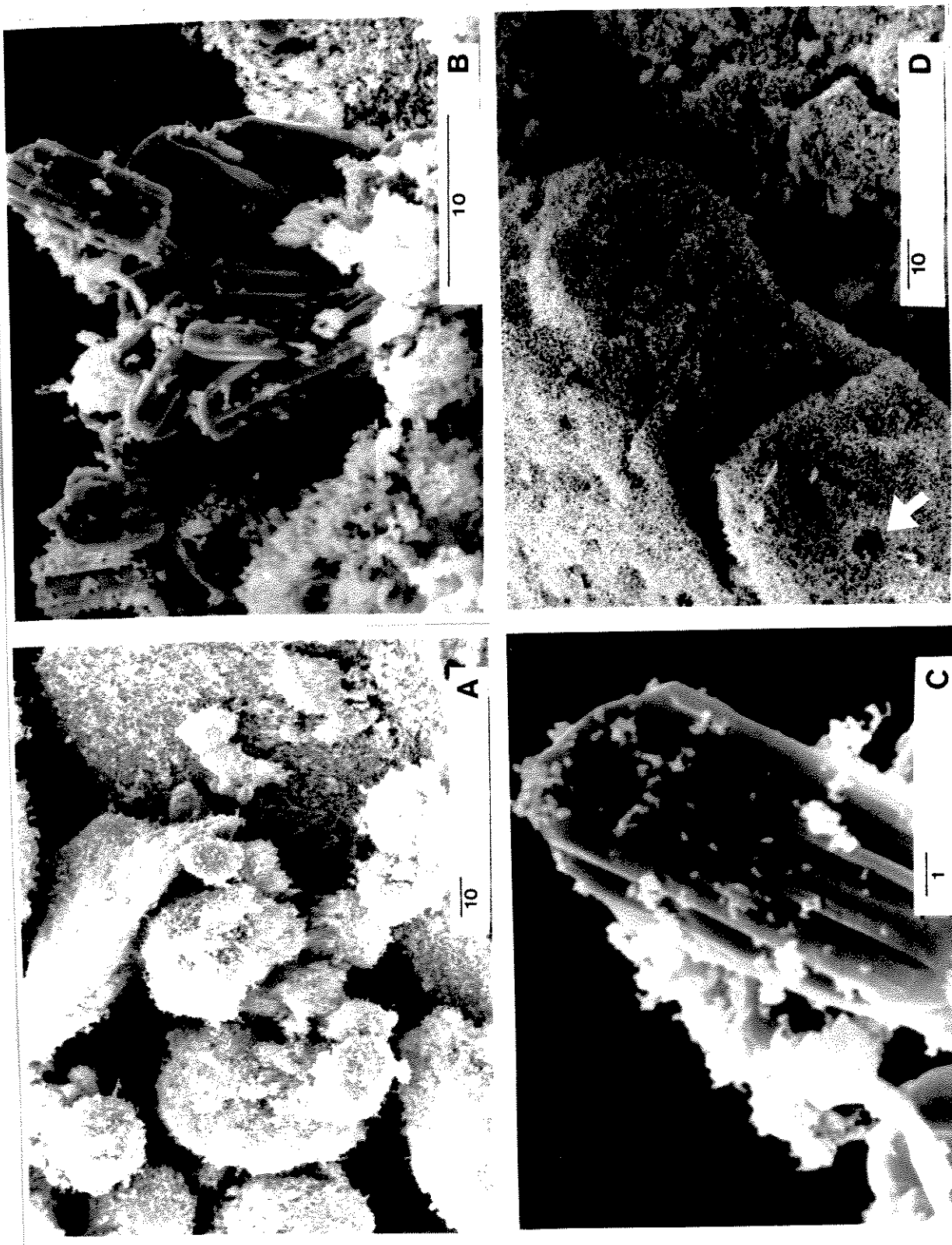
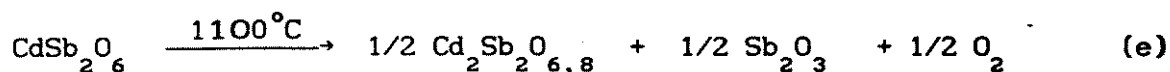
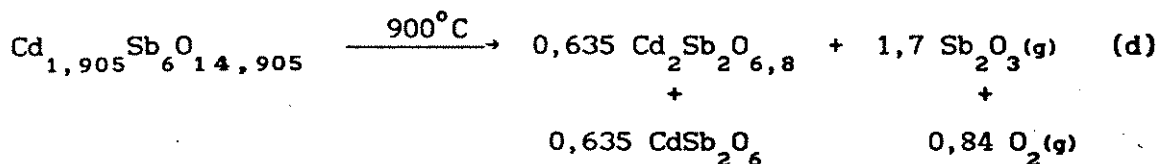
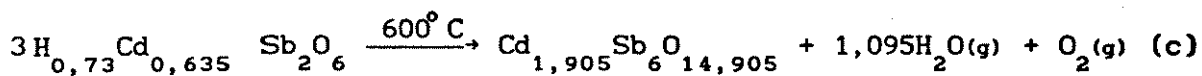


FIGURA 43 - Microscopia eletrônica de varredura dos produtos da decomposição térmica do AAC/Cd: (a) 600°C ; (b) 1000°C ; (c) 1000°C (detalhe da morfologia do CdSb_2O_6) e (d) 1100°C.



Quando da formação da mistura de óxidos, a partir de 900°C, o antimônio restante é convertido em Sb_2O_3 , que se sublima abandonando o sistema juntamente com O_2 . Este fato explicaria a queda observada na curva de ATG deste composto, a partir de 900°C (Fig. 32).

A pesquisa de cerâmicas com propriedades semicondutoras tem se revelado como um novo ramo da ciência dos materiais, uma vez que estes compostos podem apresentar propriedades interessantes, que não são similares às aquelas de semicondutores mais comuns (108,110). Dentro desta perspectiva, os sistemas de óxidos de cádmio e antimônio têm sido bastante estudados nos últimos anos (100,102,108,109). A obtenção de tais compostos, através de precursores preparados por troca iônica, constitui-se numa nova rota de síntese, que combina as vantagens de menores tempos e temperaturas em relação aos métodos convencionais.

4.3 - AAC/Fe

4.3.1.- Difractometria de Raios-X

Dentre todas as trocas iônicas realizadas com o AAC, aquela com íons Fe^{3+} é a que ocorre em menor extensão. Por isso o difratograma deste composto é o que mais se aproxima daquele do AAC, e sua evolução com a temperatura tem um comportamento bastante similar à do AAC.

Os difratogramas do AAC/Fe aquecido à várias temperaturas são mostrados na Figura 44. A estrutura pirocloro é estável até 700°C (Fig. 44-b), começando a colapsar-se à 800°C (Fig.



FIGURA 44 - Difrátogramas de Raios X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe: (a) AAC/Fe; (b) 700°C; (c) 800°C; (d) 900°C; (e) 1000°C e (f) 1100°C.

44-c). À 900°C (Fig. 44-d) e 1000°C (Fig. 44-e) são perceptíveis os picos referentes à espécie Sb_2O_4 , que se forma também no aquecimento do AAC a esta temperatura. Nota-se, entretanto, uma outra fase presente, além de Sb_2O_4 , que é isolada quando o composto é aquecido à 1100°C. Esta nova fase pôde ser identificada como sendo relativa ao composto FeSbO_4 (111).

À 1100°C todo Sb_2O_4 converte-se a Sb_2O_3 , que sublima. O difratograma, então, apresenta somente os picos relativos ao FeSbO_4 (Fig. 44-f).

FeSbO_4 é um catalisador muito utilizado em oxidação seletiva de olefinas (111-114). Este composto cristaliza-se no sistema tetragonal (tipo rutilo), G. E. $P4_2/mnm$ (115,116), e pode ser preparado através de misturas entre Sb_2O_3 e óxidos ou nitratos de ferro, ou do próprio ferro metálico, seguido de tratamento térmico (111-114). Zenkovets e col. e Sergunk'in e col. citaram a formação de catalisadores pela calcinação do composto formado pela interação do $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (117,118) e do ácido hidroxioantimônico (66) com íons Fe^{3+} , respectivamente.

É interessante notar que, para algumas reações, a seletividade do catalisador e o rendimento da reação aumentam significativamente quando o FeSbO_4 está misturado em alguma proporção com Sb_2O_4 (111,112). Esta é exatamente a condição existente quando do aquecimento do AAC/Fe à 900 e 1000°C, o que torna o procedimento por nós utilizado bastante interessante para a obtenção destes materiais.

4.3.2 - Espectroscopia Infravermelho

Através dos espectros IV do AAC/Fe aquecido (Figura 45) podemos confirmar a manutenção da estrutura pirocloro até praticamente 800°C. À 1000°C já é possível perceber o desdobramento das bandas relativas às vibrações Sb-O, devido à formação de Sb_2O_4 , como no caso do aquecimento do AAC.

À 1100°C o espectro obtido é característico da espécie FeSbO_4 , confirmando que nesta temperatura somente esta espécie está presente no sistema (111,119).

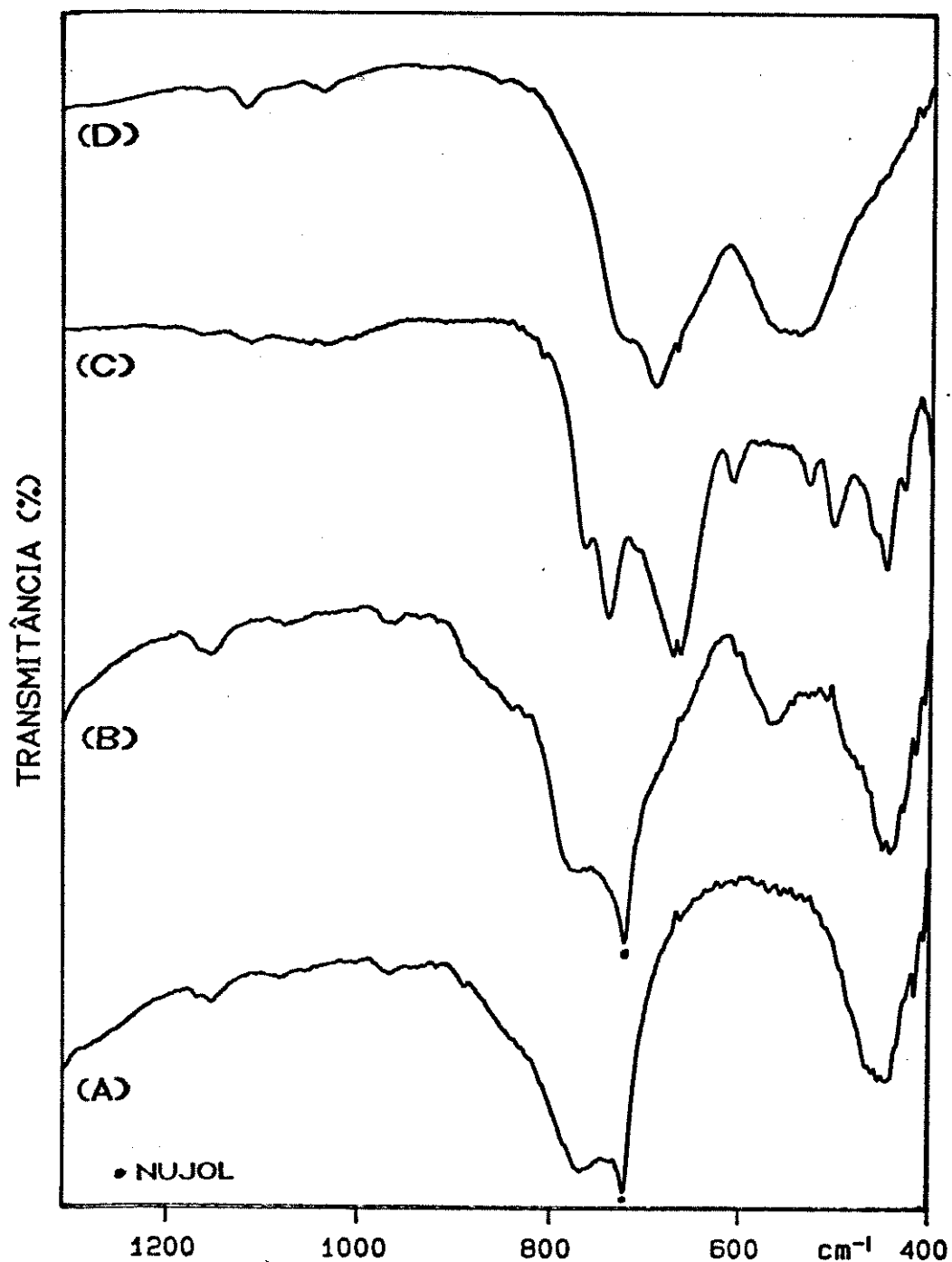


FIGURA 45 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe: (a) AAC/Fe ; (b) 800°C ; (c) 1000°C e (d) 1100°C. Espectros (c) e (d) obtidos em pastilhas KBr.

4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

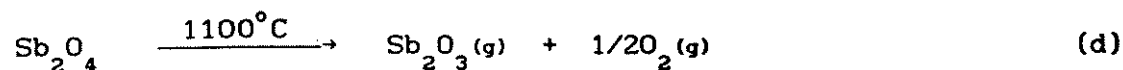
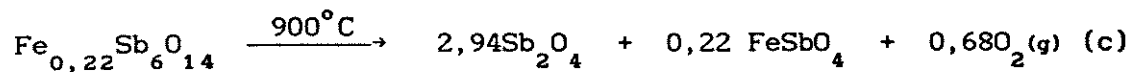
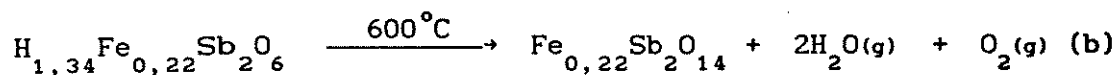
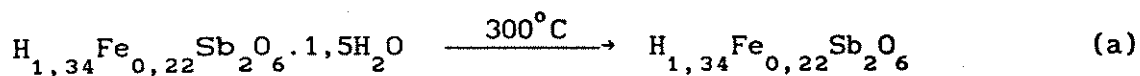
Como no caso do aquecimento do AAC/Cd, a mistura de fase formada pelo Sb_2O_4 e FeSbO_4 , quando do aquecimento do AAC/Fe à 1000°C , pode ser observada também por MEV. Na Figura 46 observamos as fotomicrografias do AAC/Fe aquecido a 1000°C e 1100°C .

As duas espécies formadas à 1000°C apresentam morfologias diferentes entre si, como visto na Figura 46-a. O composto Sb_2O_4 possui uma morfologia esponjosa, enquanto que FeSbO_4 apresenta-se como grandes placas. Pela Figura 46-a podemos notar que as duas fases coexistem no AAC/Fe aquecido à 1000°C .

No produto aquecido à 1100°C , somente o composto que apresenta-se em placas é detectado (Fig. 46-b), indicando que a única fase presente nesta temperatura é FeSbO_4 .

4.3.4 - Etapas de Decomposição Térmica

As etapas de decomposição propostas para o AAC/Fe são:



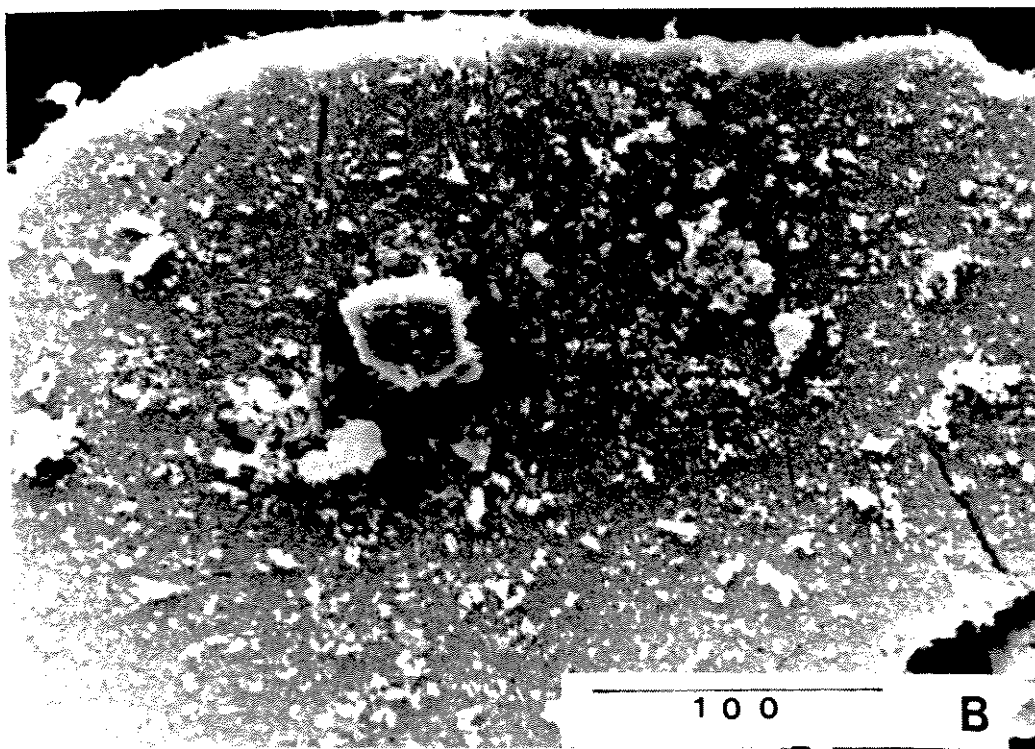
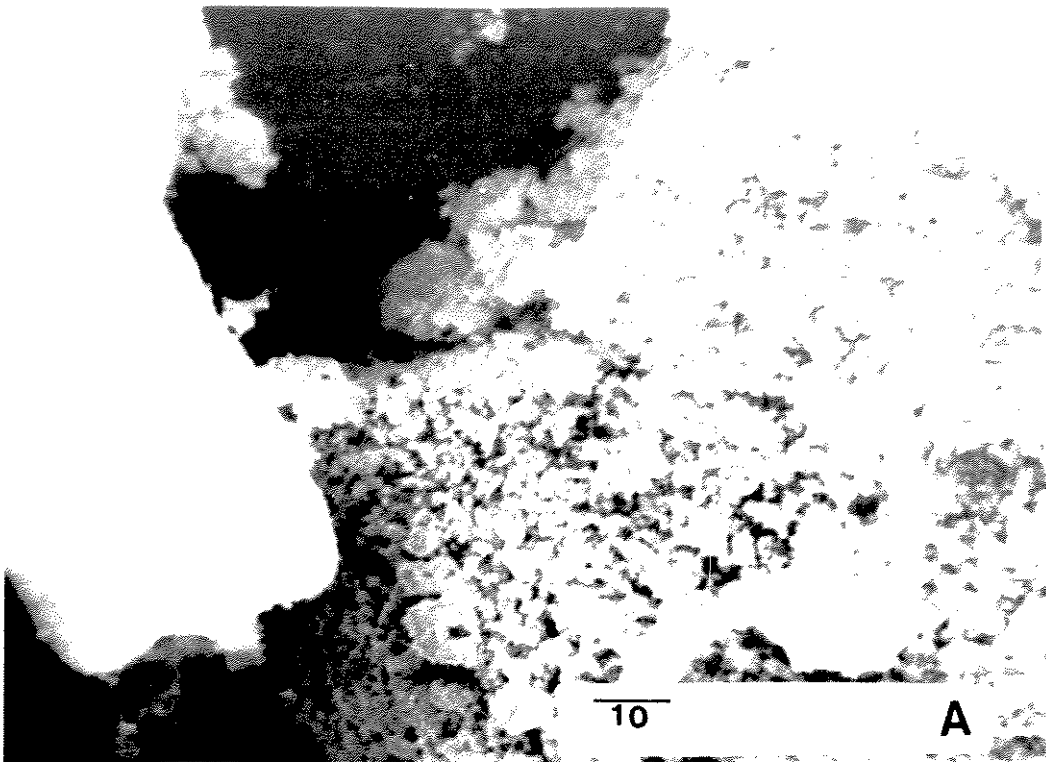


FIGURA 46 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe. (a)1000°C ; (b)1100°C.

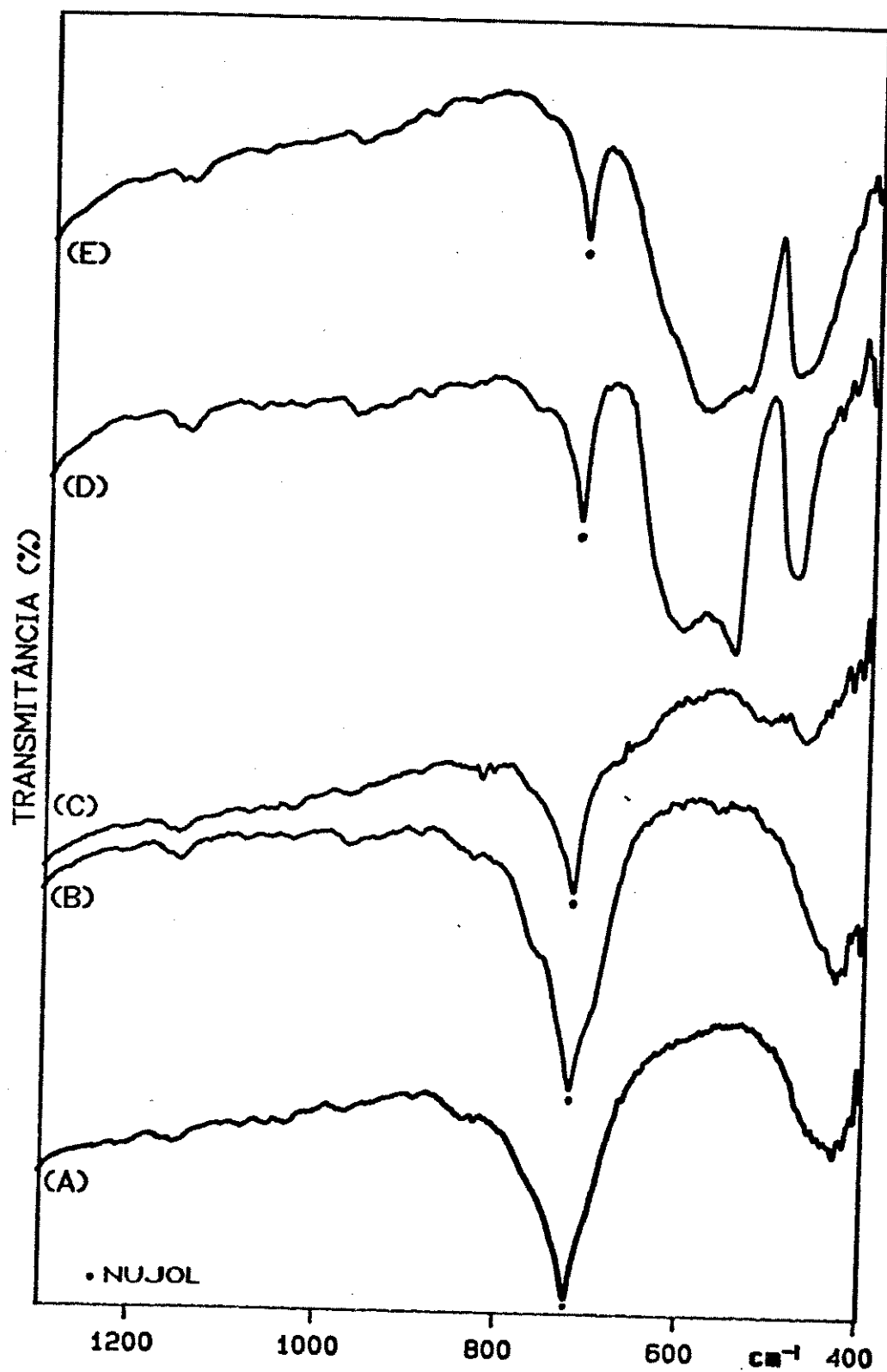


FIGURA 48 - Espectros IV dos produtos de aquecimento do AAC/Pb:
(a) AAC/Pb ; (b) 300°C ; (c) 500°C ; (d) 800°C e (e) 1100°C.

tratar-se de um método mais geral de preparação de materiais, com maior controle da estequiometria, homogeneidade química e pureza de fases, que são, certamente, fatores de importância na modulação de diferentes propriedades.

4.4 - AAC/Pb

4.4.1 - Difractometria de Raios-X

O AAC/Pb ocorre com troca total e apresenta uma única perda de massa, até 300°C, devido à saída da água estrutural (Fig.32). Entretanto, a análise da curva CDV deste composto (Fig. 33) apresenta eventos acima desta temperatura, indicando a possibilidade de estar ocorrendo transição de fase. Este comportamento pode ser compreendido ao analisarmos os difratogramas de raios-X dos produtos de aquecimento (Figura 47).

A estrutura pirocloro mantém-se até 300°C, sendo completamente destruída acima desta temperatura. O difratograma do AAC/Pb, aquecido à 400°C (Figura 47-c) é bastante complexo, aparentando ser o de um composto com baixa cristalinidade. A transição observável entre 300 e 400°C ocorre sem perda de massa, justificando os eventos presentes na curva de CDV.

A estrutura formada a 400°C mantém-se inalterada até 700°C. Os picos presentes nos difratogramas, nesta faixa de temperatura, não puderam ser indexados à nenhuma estrutura conhecida de óxido de antimônio e chumbo, bem como a nenhuma mistura de óxido de antimônio e óxido de chumbo. Segundo Burmistrov e col (105), os difratogramas dos produtos formados pelo aquecimento do $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ trocado com Pb^{2+} , acima de 400°C, apresentam uma variação na razão I/I_0 de cada pico com o aumento da temperatura. Estes autores detectaram, nesta faixa de temperatura, a formação de uma mistura de fase entre $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e Sb_6O_{13} . Tais dados não estão de acordo com aqueles por nós obtidos, uma vez que a razão I/I_0 não varia entre 400 e 700°C, e que os picos presentes nestes difratogramas não podem ser indexados às espécies $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e Sb_6O_{13} , e nem a quaisquer outras já descritas.

Entre 700 e 800°C, uma nova transição de fase é observada no sistema, novamente sem perda de massa. A estrutura formada mantém-se até 1100°C, e pode ser indexada à estrutura hexagonal (G.E. $\text{P}\bar{3}1\text{m}$), característica da espécie PbSb_2O_6 . Este composto é isoestrutural à espécie CdSb_2O_6 formada juntamente com $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ no aquecimento do AAC/Cd a 900°C (119,120).

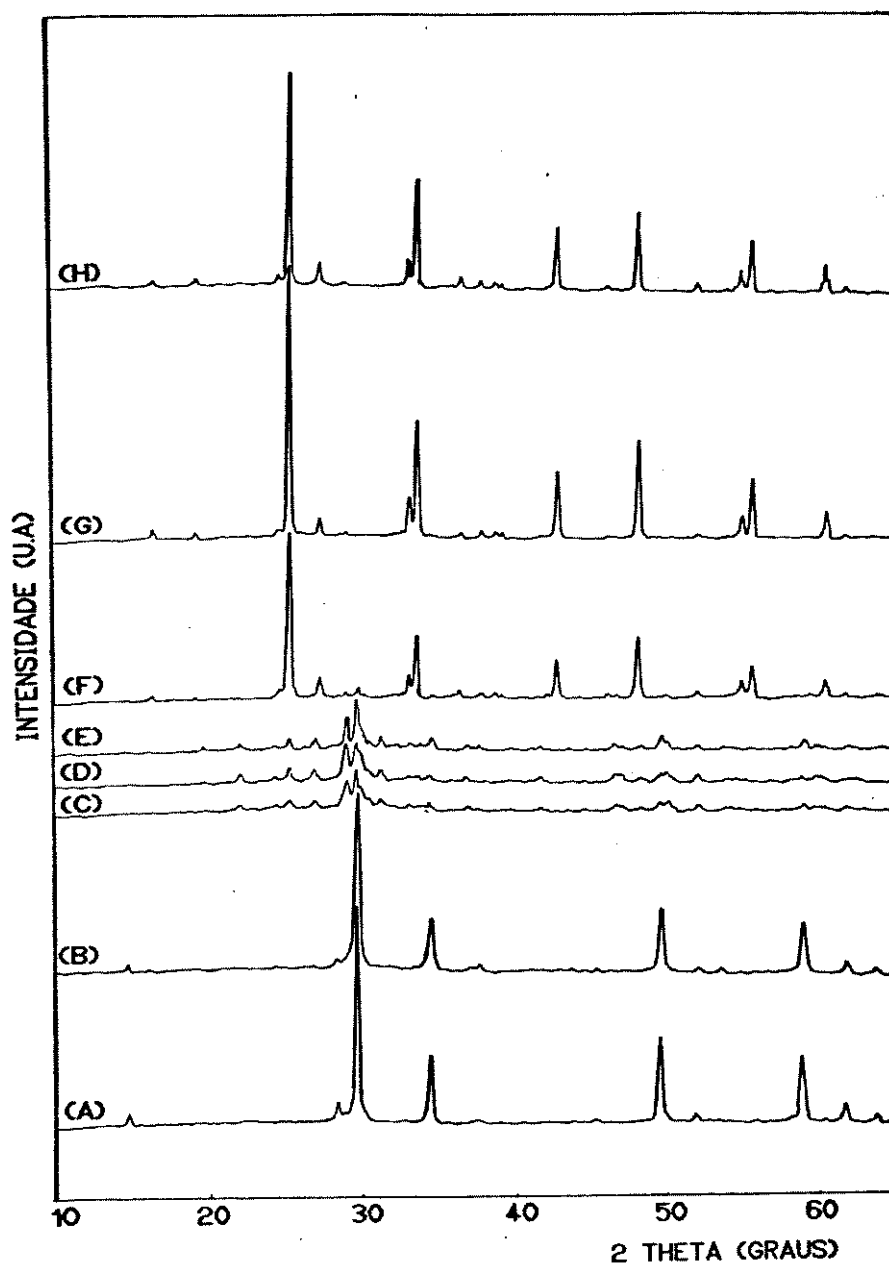


FIGURA 47 - Difratoogramas de Raios X dos produtos de aquecimento do AAC/Pb: (a)AAC/Pb ; (b)300°C ; (c)400°C ; (d)500°C ; (e)700°C ; (f)800°C ; (g)1000°C e (h)1100°C.

Os eventos observáveis por DRX para os produtos de aquecimento do AAC/Pb podem ser compreendidos da seguinte maneira: a espécie PbSb_2O_6 não é descrita como apresentando estrutura pirocloro (101,120,121). Entretanto, na troca do AAC com íons Pb^{2+} , a presença das moléculas de H_2O na posição estrutural O' estabilizam esta estrutura, e a espécie formada $\text{PbSb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ ocorre com estrutura pirocloro. Efeito similar já fora observado para o composto $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, que só apresenta estrutura pirocloro se estiver na forma hidratada, $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ (103,104). Tal fato já foi mencionado na secção 3.6.

Com o aquecimento do AAC/Pb, as moléculas de água são eliminadas a partir de 300°C . Como estas moléculas são as responsáveis pela estabilidade da estrutura, sua saída causa um colapso na mesma, resultando na transição de fase observada entre 300 e 400°C . Acima de 700°C , esta fase intermediária sofre um reordenamento e/ou cristalização, formando o PbSb_2O_6 , com sua estrutura hexagonal típica.

Burmistrov e col. (105) não observaram a existência desta segunda transição de fase.

4.4.2 - Espectroscopia Infravermelho

Os espectros IV dos compostos formados pelo aquecimento do AAC/Pb encontram-se na Figura 48. Como pode ser visto, apresentam características da estrutura pirocloro até 300°C . O espectro a 500°C (Fig. 48-c) já mostra modificações na região entre 500 e 400 cm^{-1} .

Após a segunda transição de fase os espectros são bem resolvidos, conforme mostram as Figuras 48-d (800°C) e 48-e (1100°C). Tais espectros apresentam bandas a 610, 550 e 480 cm^{-1} , devidas às vibrações do octaedro distorcido SbO_6 , características do composto hexagonal PbSb_2O_6 (122). Pela espectroscopia IV pode-se notar, ainda, - como nos difratogramas de raios-X -, que o composto formado à 800°C mantém-se até 1100°C .

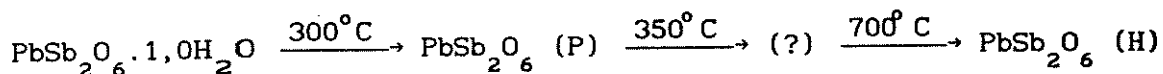
4.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias dos produtos de aquecimento do AAC/Pb estão presentes na Figura 49. Observa-se que a morfologia do composto não sofre alterações significativas quando aquecido à 400°C, -onde já ocorreu a primeira transição de fase-, e à 800°C, após a segunda transição.

Todavia, à 1000 e 1100°C, nota-se uma significativa mudança no aspecto morfológico do composto, onde, de maneira similar ao comportamento do AAC/Ag, grãos lisos e aproximadamente esféricos são formados.

4.3.4 - Etapas de Decomposição Térmica

Uma possível representação para a decomposição térmica do AAC/Pb é:



Onde (P) significa estrutura pirocloro e (H) estrutura hexagonal.

4.5 - AAC/Cd/Ag e AAC/Fe/Ag

4.5.1 - Difractometria de Raios-X

Observou-se por DRX que os compostos mistos com estrutura pirocloro, obtidos por co-troca iônica do AAC apresentam comportamentos térmicos não apenas diferentes dos seus precursores mas também entre si.

O composto formado com cádmio e prata (AAC/Cd/Ag) apresenta uma grande estabilidade térmica, como pode ser observado na Figura 50. A estrutura tipo pirocloro é mantida até 1100°C, indicando que a presença dos íons Ag^+ estabiliza o composto formado. Com a introdução da prata, como segundo contra-íon, o aquecimento do

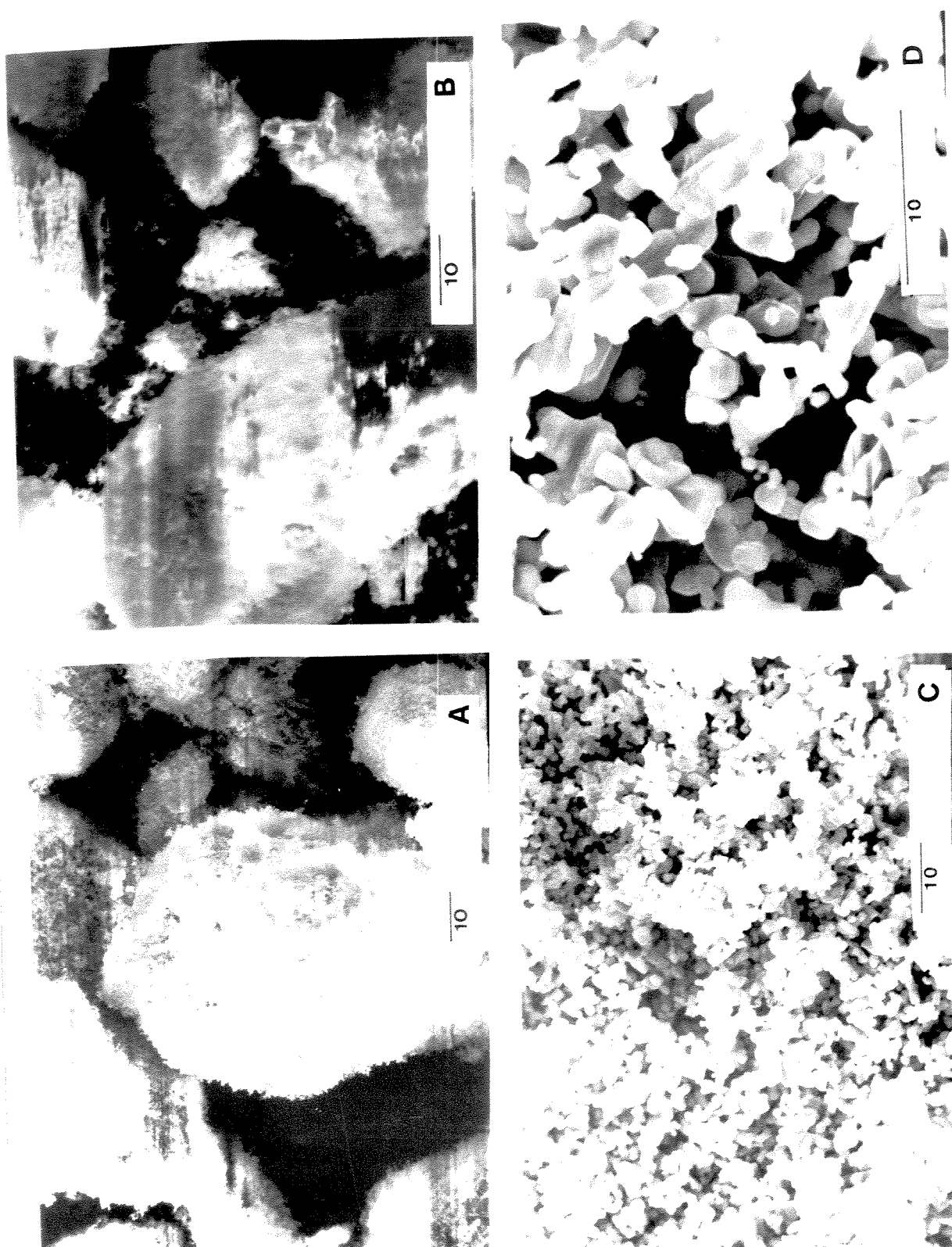


FIGURA 49 - Microscopia eletrônica de varredura dos compostos de decomposição térmica do AAC/Pb: (a) 400°C ; (b) 800°C ; (c) 1000°C e (d) 1100°C.

composto não leva à formação das espécies semicondutoras, como no caso do aquecimento do AAC/Cd, mostrando que a presença de sítios não trocados no AAC/Cd é a responsável pela formação destas últimas.

Tal comportamento, entretanto, não é observado para o AAC/Fe/Ag. A evolução de seu DRX com a temperatura está ilustrada na Figura 51. Neste caso, a estrutura pirocloro do composto misto é estável somente até 600°C. A partir desta temperatura já começam a ser detectados picos referentes à espécie FeSbO_4 . À 1000 e 1100°C os difratogramas são devidos à uma mistura entre FeSbO_4 e $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$.

Como já mencionado, o FeSbO_4 é o produto final da decomposição do AAC/Fe, e o $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ da decomposição do AAC/Ag. O aquecimento do AAC/Fe/Ag leva à formação de uma mistura destes dois compostos. Uma comparação dos resultados do aquecimento do AAC/Cd/Ag, que forma uma fase estável até 1100°C, indica que o ferro realmente não tem "afinidade" com posição A da estrutura pirocloro, reforçando, assim, a idéia de que são os fatores estruturais que regem o processo de troca iônica no AAC.

Os produtos formados pelo aquecimento do AAC/Fe/Ag apresentam-se muito coloridos: marrom até 600°C, violeta muito escuro à 800°C, verde oliva à 1000°C e ocre à 1100°C. As misturas formadas nestas diferentes temperaturas devem apresentar várias propriedades interessantes, que ao nosso ver merecem ser investigadas.

4.5.2 - Espectroscopia Infravermelho

Os espectros IV destes compostos confirmaram as predições realizadas pelas análises de seus difratogramas. Para o AAC/Cd/Ag (Figura 52) os espectros IV não se alteram até 1100°C, apresentando as bandas características da estrutura pirocloro.

No AAC/Fe/Ag, (Figura 53), podemos observar as bandas da estrutura pirocloro até 600°C (Fig.53-c). A partir desta temperatura notamos que as bandas do pirocloro ainda mantém-se, juntamente com aquelas devidas à presença da espécie FeSbO_4 .

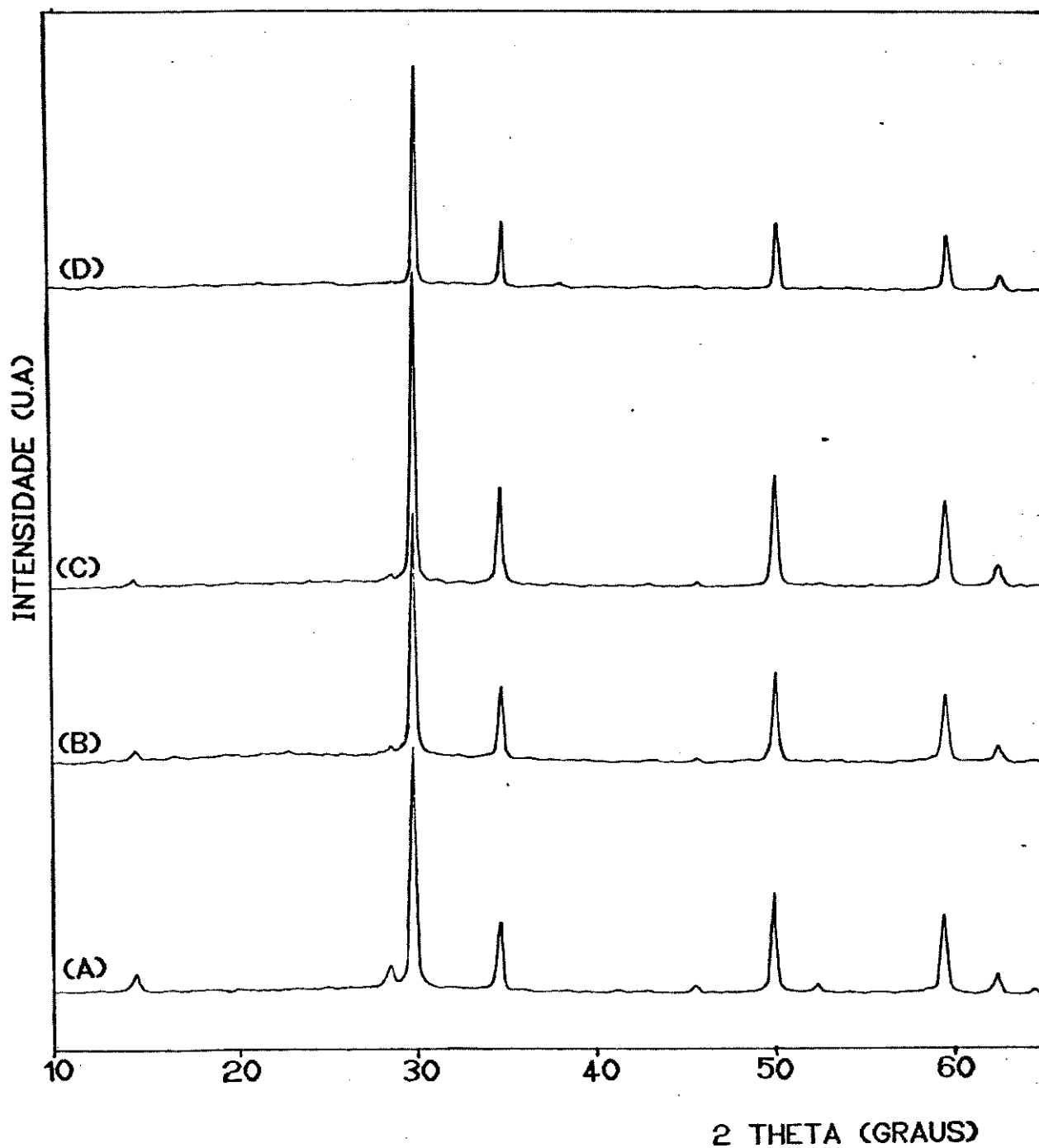


FIGURA 50- Difratomogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd/Ag: (a)AAC/Cd/Ag; (b)600°C; (c)800°C ; (d)1100°C.

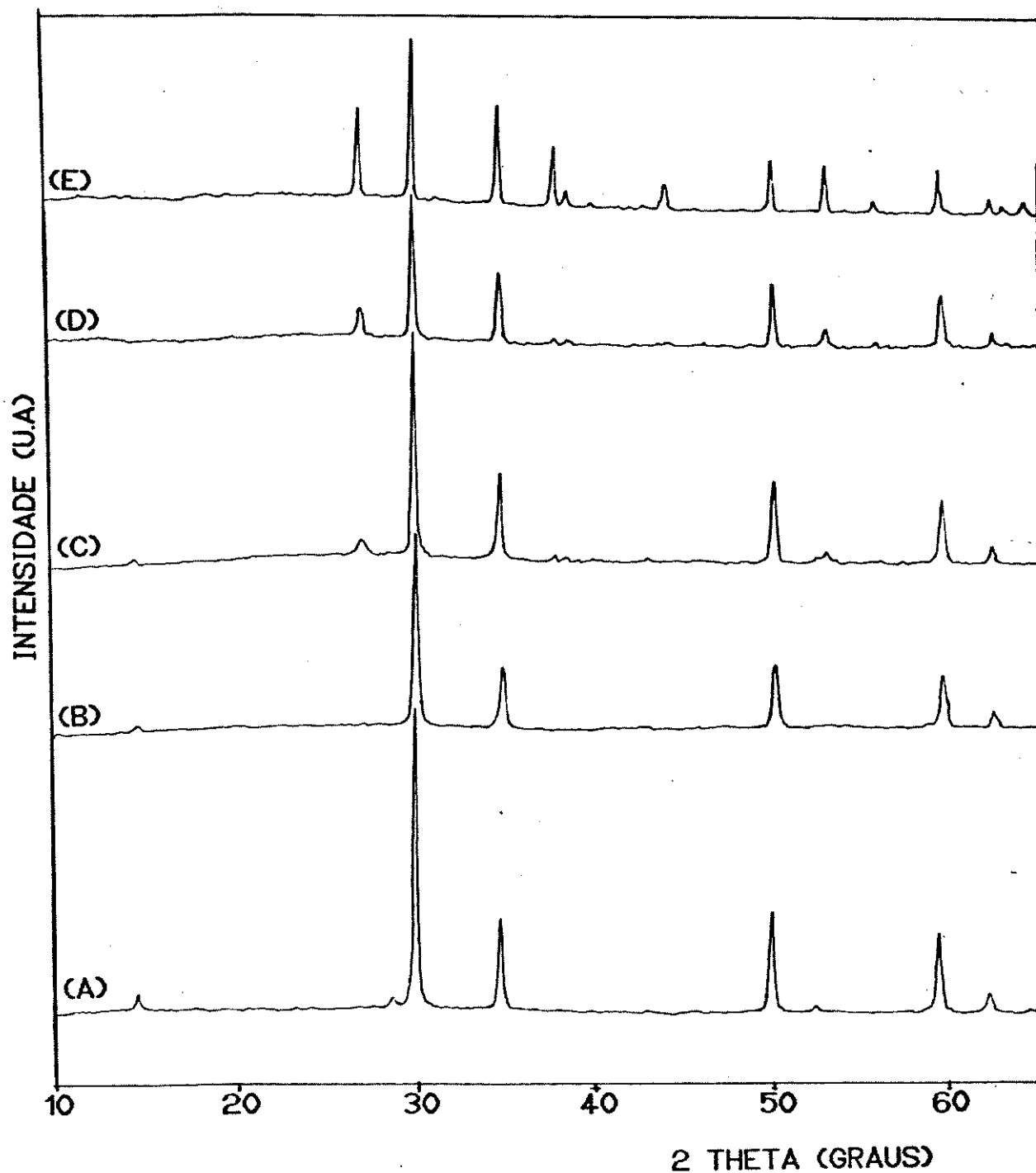


FIGURA 51- Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe/Ag: (a)AAC/Fe/Ag; (b)600°C ; (c)800°C ; (d)1000°C ; (e)1100°C.

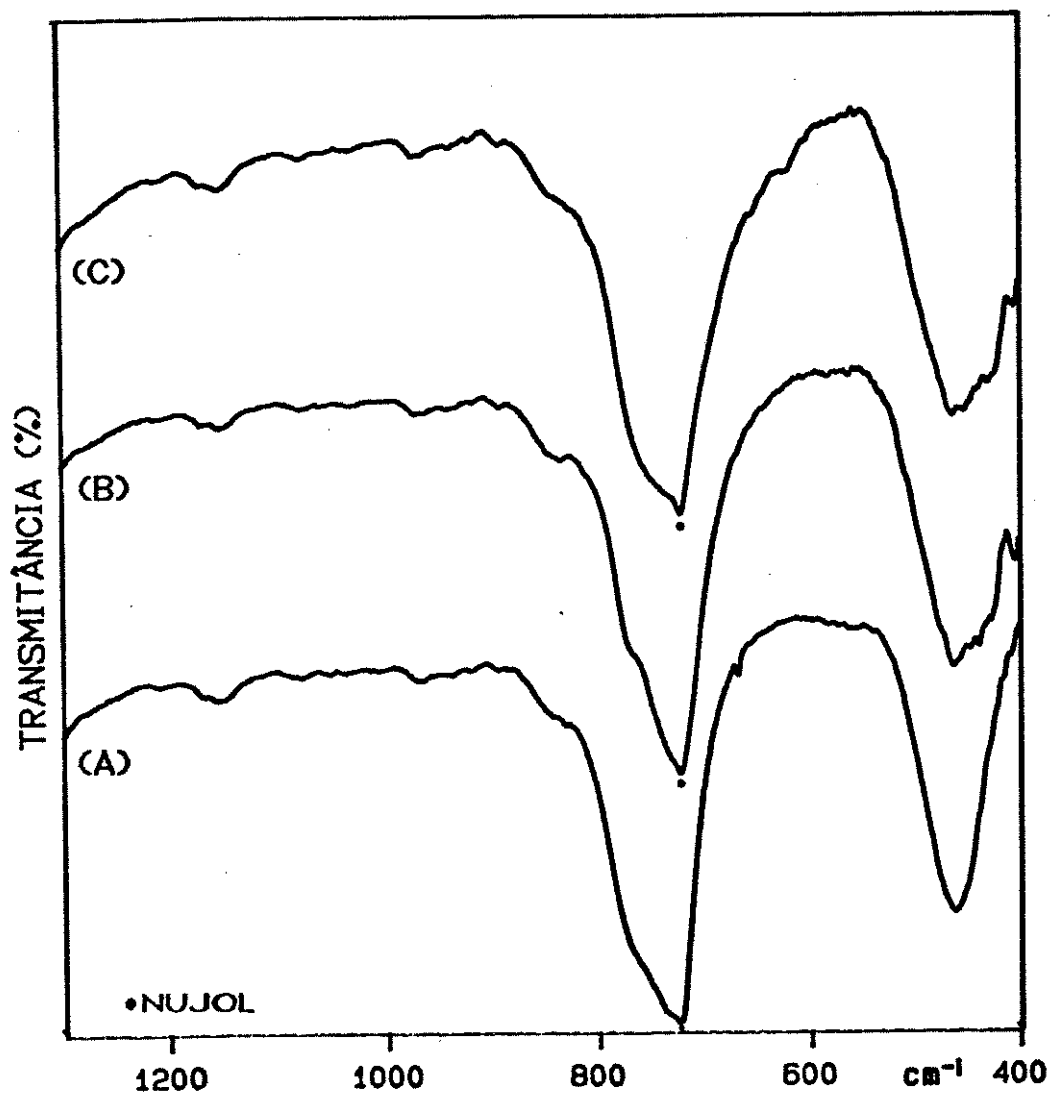


FIGURA 52 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Cd/Ag. (a) AAC/Cd/Ag ; (b) 600°C e (c) 1100°C.

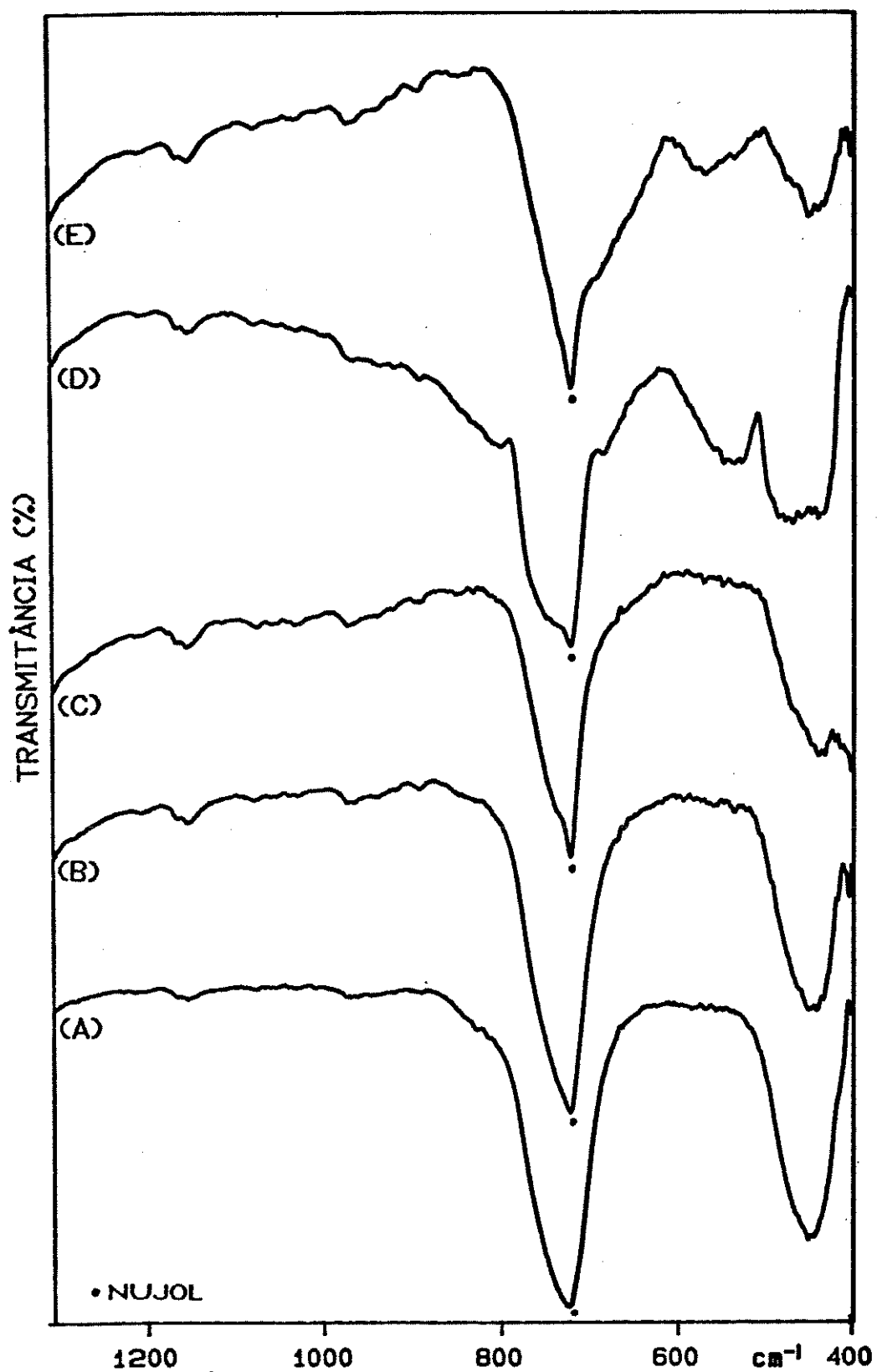
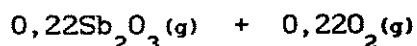
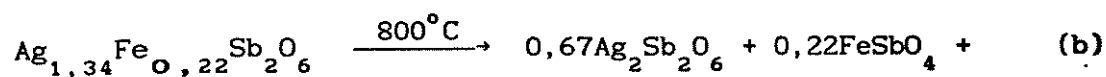
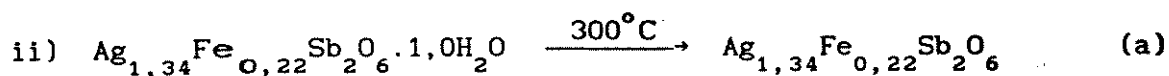
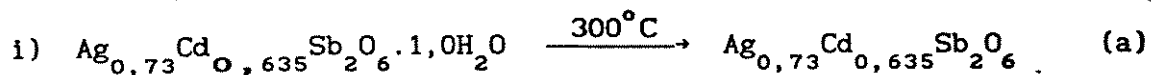


FIGURA 53 - Espectros IV dos produtos de decomposição térmica do AAC/Fe/Ag: (a) AAC/Fe/Ag ; (b) 400°C; (c) 800°C; (d) 1000°C ; (e) 1100°C.

4.5.3 - Etapas de Decomposição Térmica e Comentários Sobre o Sistema

Através dos dados obtidos por ATG, DRX e EIV, juntamente com os de análise química, podemos propor as seguinte etapas de decomposição:



Desta maneira, cada mol de FeSbO_4 formado origina um mol de Sb_2O_3 e um mol de O_2 , ambos na forma gasosa. Esta é a razão da pronunciada perda de massa observada no ATG do AAC/Fe/Ag a partir de 890°C .

Na vasta literatura sobre compostos com estrutura pirocloro, não existe nenhuma referência a compostos com composição similar aos derivados mistos aqui apresentados, tratando-se, portanto, de compostos originais.

5) COMENTÁRIOS FINAIS

Um sumário dos resultados obtidos da troca iônica no AAC, e subsequente tratamento térmico, é apresentado na Figura 54. Estes resultados indicam que o aquecimento do AAC trocado com alguns metais permite novas rotas de obtenção de certos materiais, os quais classicamente são obtidos via aquecimento de uma mistura de óxidos.

As novas rotas de síntese, pelo aquecimento dos derivados do AAC, apresentam algumas vantagens importantes sobre os métodos convencionais, dentre as quais destacamos:

i) os materiais são obtidos em temperaturas de aquecimento, geralmente menores, evidenciando um ganho de energia sobre os métodos tradicionais;

ii) o tempo de aquecimento do AAC trocado é muito menor do que aquele necessário para a formação destes compostos via mistura de óxidos;

iii) os materiais são formados a partir de um só composto (AAC trocado), e não de uma mistura, o que elimina etapas de obtenção da mistura íntima entre os reagentes, efeitos de hábito cristalino ou polimorfos menos reativos;

iv) Permite obter produtos finais, com maior homogeneidade química e de fases, com conseqüente implicação nas propriedades.

Além disso, os indícios são muito fortes de que o efeito da estrutura da matriz tem um papel muito importante sobre os compostos formados.

A grande afinidade pelos mais diversos cátions, bem como a possibilidade de formação de compostos mistos, abre uma perspectiva viável ao emprego do AAC modificado (troca iônica ou co-troca iônica) como precursor para materiais com as mais diversas funcionalidades.

Gostaríamos de reafirmar nossa convicção de que a concepção de modificação de estruturas hospedeiras pode ser usada visando a obtenção de precursores, que poderão dar origem a novos materiais ou novas rotas de preparação daqueles já conhecidos. Esta possibilidade, certamente, não se restringe ao caso do AAC, devendo

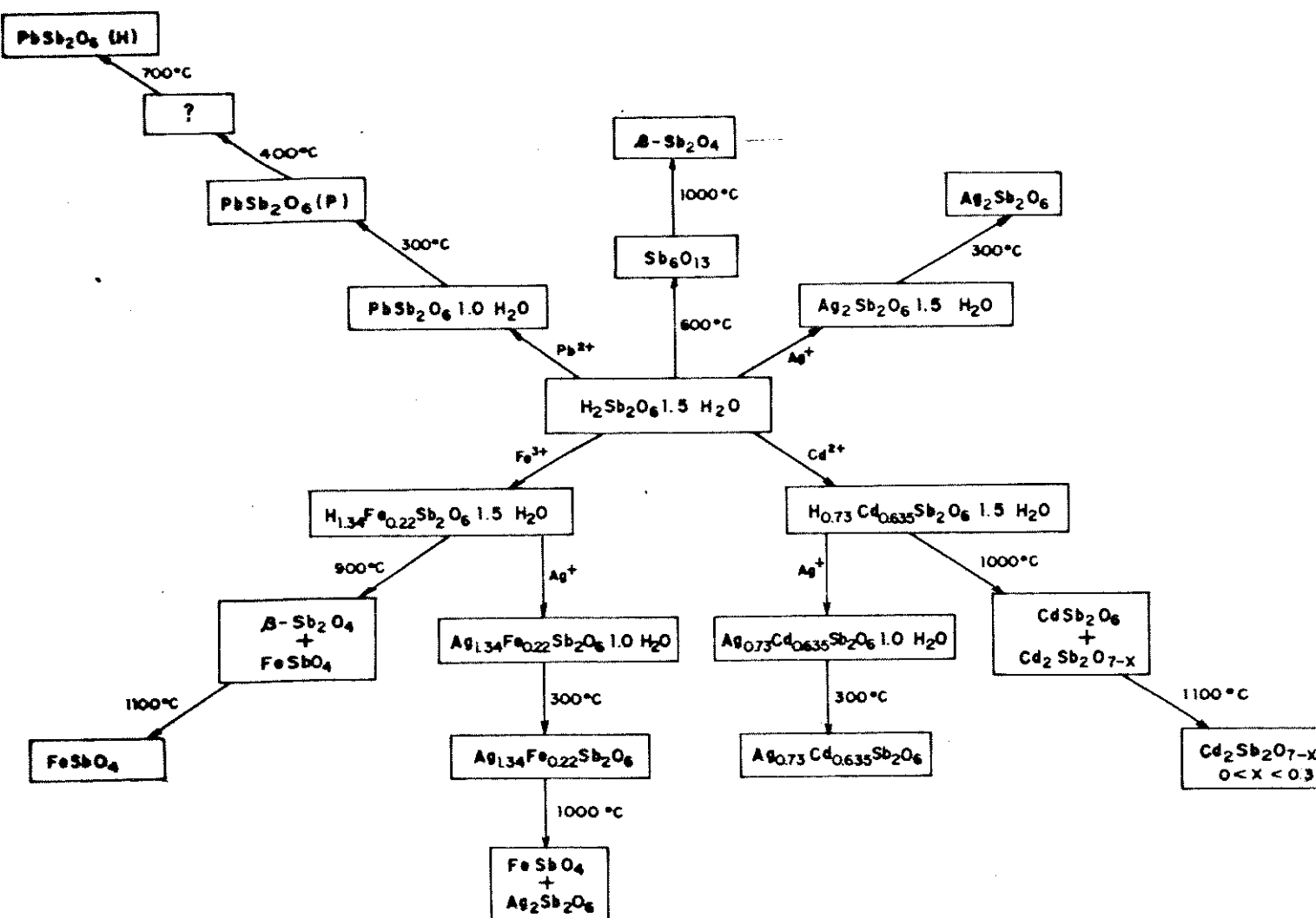


FIGURA 54 - Sumário geral dos resultados obtidos para o sistema AAC ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) e derivados.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, podemos destacar as seguintes conclusões gerais:

i) O AAC se forma a partir de 4 horas de reação de Sb_2O_3 com H_2O_2 , a 65°C , podendo ser representado por $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. O composto formado apresenta alta cristalinidade e uma estrutura tipo pirocloro, com moléculas de H_2O ocupando a posição estrutural O' e a espécie trocável H_3O^+ ocupando a posição A;

ii) o NH_3 e as aminas CH_3NH_2 e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ podem ser incluídas no AAC. Tais substâncias comportam-se como bases de Brönsted, sendo protonadas pelos sítios ácidos do AAC, ficando quimicamente ligadas à sua estrutura, e não simplesmente adsorvidas. O tamanho das aminas é um fator limitante para este tipo de reação, uma vez que elas são incluídas nas cavidades estruturais do AAC;

iii) nas reações de troca iônica, o AAC apresenta comportamento diferenciado frente aos íons Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} . Os resultados de seletividade obtidos para estes cátions diferem, em alguns casos, aos reportados na literatura, e podem ser relacionados com fatores estruturais. Tais resultados confirmam que todas as características do ácido antimônico são particulares, definidos, principalmente, pelo método de preparação;

iv) as reações de troca iônica no AAC são topoquímicas, e ocorrem especificamente no sítio A da estrutura pirocloro. A introdução de novos contra-íons não destrói a estrutura, mas causa uma profunda mudança no sistema de pontes de hidrogênio;

v) é possível a obtenção de compostos contendo estruturas tipo pirocloro com 2 átomos metálicos diferentes ocupando a posição estrutural A, via co-troca iônica do AAC/Cd e do AAC/Fe com íons Ag^+ ;

vi) O aquecimento dos derivados trocados do AAC revelou-se como uma nova rota de síntese de materiais. A grande afinidade do AAC pelos mais diferentes cátions metálicos, e a possibilidade de formação dos

compostos mistos abre grandes possibilidades nesta direção.

TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade do trabalho, podemos propor os seguintes tópicos:

i) substituição isotópica H/D, visando um estudo aprofundado do sistema de pontes de hidrogênio do AAC;

ii) estudo das espécies trocáveis no AAC e derivados, através da técnica de RMN de sólidos, com rotação em ângulo mágico;

iii) Estudo da condutividade em função da temperatura, do AAC e derivados;

iv) estudo do ambiente químico ao redor do átomo de ferro, no AAC/Fe e AAC/Fe/Ag, e nos seus produtos de decomposição térmica, através das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e/ou Espectroscopia Mössbauer;

v) avaliar a formação de materiais via aquecimento do AAC trocado com terras raras, acompanhando sua evolução por fluorescência.

vi) verificar a formação de microcristalitos dos semicondutores CdS e PbS, via reação de AAC/Cd e AAC/Pb com H_2S , visando sistemas que apresentem efeito quântico de tamanho (quantum size effect).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Abe, M., "Inorganic Ion Exchange Materials, editado por Clearfield, A., CRC Press, Florida, 1982, pg.161-273.
- 2) Clearfield, A., *Chem. Rev.* 88, 125-48 (1988).
- 3) Belinskaya, F.A. e Militsina, E.A., *Usp. Khim.*, 49, 1904-36 (1980).
- 4) Baetsle, L.H. e Huys, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 639-49 (1968).
- 5) Abe, M. e Ito, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 333 (1968).
- 6) Abe, M. e Ito, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 2366 (1968).
- 7) Stewart, D.J., Knop, O. e Ayasse, C., *Can. J. Chem.*, 50, 690-700 (1972).
- 8) Subramanian, M.A., Aravamudan, G. e Subba Rao, G.V., *Prog. Solid St. Chem.*, 15, 55-143 (1983).
- 9) McCauley, R., *J. Appl. Phys.*, 51(1), (1980).
- 10) Harry N., Andersson, S., Hyde, B.G. e O'Keef, M., *J. Solid State Chem.*, 26, 123 (1978).
- 11) Vandenborre, M.T. e Husson, E., *J. Solid State Chem.*, 53, 239-59 (1984).
- 12) Olen'ova, I.P. e Plyasova, L.M., *Zh. Strukt. Khim.*, 19, 1040 (1978).
- 13) England, W.A., Cross, M.G., Hamnet, A., Eisman, P.J. e Goodenough, J.B., *Solid State Ionics*, 1, 231-49 (1980).
- 14) Burmistrov, V.A., Kleshev, D.G., Konev, V.N. e Pletnev, R.N., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 261, 366-68 (1981).

- 15) Chowdhry, U., Barkley, J.R., English, A.D. e Sleight, A.W., *Mat. Res. Bull.*, 17, 917-33 (1982).
- 16) Piffard, Y., Dion, M. e Tournoux, M., *C.R. Sceances Acad. Sci., Ser.C*, 290 (23), 437-40 (1980).
- 17) Lefebvre, J., *C.R. Acad. Sci. Paris*, 260, 5575 (1965).
- 18) Ozawa, Y., Miura, N., Yamazoe, N. e Seyama, T., *Chem. Lett.*, 1741-42 (1982).
- 19) Abe, M., Yoshigazaki, K. e Sugiura, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1753-57 (1980).
- 20) Lefebvre, J. e Gaymard, F., *C.R. Acad. Sci. Paris*, 260, 6911 (1965).
- 21) Abe, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 85-89 (1979).
- 22) Abe, M. e Sudoh, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 2537 (1981).
- 23) Abe, M. e Sudoh, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1051 (1980).
- 24) Abe, M., Hirata, M. e Tsuji, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3801-07 (1989).
- 25) Abe, M. e Akimoto, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1), 121-4 (1980).
- 26) Abe, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 2683 (1969).
- 27) Abe, M. e Kasai, K., *Sep. Sci. Technol.*, 14 (10), 895 (1979).
- 28) Abe, M., *Chem. Lett.*, 561 (1979).
- 29) Abe, M. e Uno, K., *Sep. Sci. Technol.*, 14 (4), 355 (1979).

- 30) Dzimitrowicz, D.J., Goodenough, J.B. e Wiseman, P.J., *Mater. Res. Bull.*, 17, 971 (1982).
- 31) Yde-Andersen, S., Lundsgaard, J.S., Malling, J. e Jensen, J., *Solid State Ionics*, 13, 81 (1984).
- 32) Matiyasevich, A.M. e Karaseva, T.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 63, 1077 (1989).
- 33) Doremieux-Morin, C., Fraissard, J. P., Besse, J. P. e Chevalier, R., *Solid State Ionics.*, 17, 93 (1985).
- 34) Arribart, H., Piffard, Y. e Doremieux-Morin, C., *Solid State Ionics*, 7, 91 (1982).
- 35) Colonban. Ph., Doremieux-Morin, C., Piffard, Y., Limage, M.H. e Novak, A., *J. Molc. Struct.*, 213, 83 (1989).
- 36) Miura, N. e Worrel, W.L., *Chem. Lett.*, 319-22 (1987).
- 37) Miura, N., Harada, T. e Yamazoe, N., *J. Electrochem. Soc.*, 136 (4), 1215-19 (1989).
- 38) Miura, N., Harada, T. e Yamazoe, N., *Proc. Electrochem. Soc.* 87-9, 163-71 (Proc. Symp. Chem. Sens.) (1987). C.A. 108:15341j
- 39) Miura, N., Kato, H., Kaneko, H. e Yamazoe, N., *Nip. Kag. Kai.*, 3, 435-40 (1986). C.A. 105:53582j
- 40) Miura, N., Kaneko, H. e Yamazoe, N., *J. Electrochem. Soc.*, 134 (7), 1874-6 (1987).
- 41) Miura, N., Kaneko, H. e Yamazoe, N., *Denki Kagaku Oyobi Kogio Butsuri Kagaku*, 52 (6), 376-7 (1984). C.A. 101:122053u
- 42) Alberti, G., Casciola, M. e Palombari, R., *Eur. Pat. Appl.* EP432,840 (Cl.G01N27/416), 19 jun 1991, Appl. 89/22,663, 12 Dec.

1989. C.A. 115:197271m

- 43) Miura, N., Worrel, W.L., *Solid State Ionics*, 27 (3), 175-9 (1988).
- 44) Miura, N., Yoshida, N., Matayoshi, N., Shimizu, Y., Kuwata, S. e Yamazoe, N., *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 97, 1300-3 (1989). C.A. 111:224260h
- 45) Kuvata, S., Yamazoe, N., Miura, N. e Kato, H., *Jpn. Kokai Tokkio Koho*, JP 6367,562 [8867,562] (Cl GO1N27/46), 26 mar 1988, Appl. 86/211, 747, 10 sep 1986. C.A. 109:121722q
- 46) Vandenborre, H. e Leysen, R., *Electrochem. Acta* 23, 803-4 (1977).
- 47) Vandenborre, H. e Baetsle, L.H., *Comm. Eur. Communities*, [Rep.] EUR 1982, EUR 7626. C.A. 96:207410m
- 48) Vandenborre, H., Leysen, R., Nackaerts, H. e Van Asbroeck, P. *Adv. Hydrogen. Energy*, 1982, 3 (Hydrogen Energy Progress 4, Vol.1), 107-16. C.A. 97:225555n
- 49) Dzimitrowicz, D., Wiseman, P.J., England, W.A. e Cross, M.G., *Brit. UK Pat. Appl.* GB 2,097,773 (Cl. C01B13/00), 10 nov. 1982,, Appl. 81/13,364, 30 apr. 1981. C.A. P169390m
- 50) Murthy, T.S., Ananthakrishnan, M., Mayankutty, P.C., Mani, V.V.S., e Nadkarni, M.N., *Proc. Chem. Symo.* 1, 209-15 (1972). C.A. 81:162479n
- 51) Turner, A.D. e Dozol, J.F., *Comm. Eur. Communities*, [Rep] EUR 1987, EUR 10163, *Radioact. Waste Manege Disposal* 53-70. C.A. 107:85798
- 52) Narbutt, J., Bilewicz, A. e Bartos, B., *Chem. Anal.* 33 (2-3), 399-410 (1988).
- 53) Zonad, S., Neskovic-Loss, C. e Fedoroff, M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 111(2), 337-49 (1987) .

- 54) Kolar, Z. I., Van der Velden, J.A., Vollinga, R.C., Zandergen, P. e De Golijs, J.J.M., *Radiochim. Acta*, 54 (4), 167-70 (1991) .
- 55) Faubel, W., Menzler, P.M. e Ali, S.A., *KFK-Nachr.*, 20 (2), 132-6 (1988). C.A. 109:217780h
- 56) Kitayama, A., Venishi, S., Ito, T. e Suzuki, H., *Jpn. Kokai Tokkio Koho* JP 63,245,949 [88,245,949] (cl. H01L23/30), 13 oct.1988, Appl. 87/88, 700, 31 mar 1987. C.A. 111:79486e
- 57) Adachi, J., Venishi, S., Ito, T. e Suzuki, H., *Jpn. Kokai Tokkio Koho* JP 63,252,451 [88,252,451] (Cl. H01L23/30), 19 oct. 1988, Appl. 87/87,759, 08 Apr 1987. C.A. 110:174749f
- 58) Toppan Printing Co, Ltd., *Jpn. Kokai Tokkio Koho*, JP 57,139,721 [82,139,721] (Cl. G02F1/17), 28 Aug 1982, Appl 81/26,358, 25 Feb 1981. C.A. 99:185039e
- 59) Yoshiike, N e Kondo, S., *Jpn. Kokai Tokkio Koho*, JP 61,211,848 [86,211,848] (Cl. G11B7/24), 19 Sep 1986, Appl. 85/53,110, 15 mar 1985. C.A. 106:147170w
- 60) Matayoshi, N., Miura, N. e Yamazoe, N., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 30 (9A), 1594-7 (1991). C.A. 115:178380
- 61) Haruta, Y. e Kato, H., *Jpn. Kokai Tokkio Koho*, JP 02,147,333 [90,147,333] (Cl B32B15/08), 06 jun 1990, Appl. 88/300, 30 nov 1988. C.A. 114:239029a
- 62) Toa Gosei Chemical Industry Co, Ltd., *Jpn. Kokai Tokkio Koho*, JP 58,193,384 [90,147,333] (Cl. C25B13/04), 11 nov 1983, Appl. 82/73, 412, 04 may 1982. C.A. 100:147515p
- 63) Siqueira Jr., J.M., Tese de Mestrado, Unicamp, 1990.
- 64) Medeiros, M.E., Tese de Mestrado, Unicamp, 1991.

- 65) Vichi, F.M., Tese de mestrado, Unicamp, 1992.
- 66) Sergun'kin, V.N., Pugachev, Y.V. e Popov, I.G., *Zh. Prikl. Khim.* 55 (7), 1500-05 (1982).
- 67) Bergnerand, H., *J. Chem. Phys.*, 5, 600 (1937).
- 68) Yvon, K., Jeitschko, W. e Parthe, E., programa computacional Lazy-Pulverix, 1977.
- 69) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Chapman and Hall, N.Y., 1953.
- 70) Novak, A., *Structure and Bonding*, 18, 177 (1974).
- 71) Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2^a Edição, N.Y., 1970.
- 72) Colonban, Ph., Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1979.
- 73) Colonban, Ph., Lucazeau, G., Mercier, R. e Novak, A., *J. Chem. Phys.* 67 (11), 5244-51 (1977).
- 74) Pham Thi, M., Herzog-Cance, M.H., Potier, A. e Potier, J., *J. Raman Spect.*, 11 (2), 96 (1981).
- 75) Mioc, V., *J. Mol. Struct.*, 218, 123 (1990).
- 76) Herzog-Cance, M.H., Herzog, J.F., Potier, A., Potier, J., Arribart, H., Doremieux-Morin, C. e Piffard, Y., *J. Mol. Struct.*, 143, 67-70 (1986).
- 77) Novikov, B.G., Belinskaya, F.A. e Materov, E.A., *Vestnik. Leningrad. Univ. Ser Fiz. Khim.* 2, 97 (1969). C.A. 72:116333b

- 78) Bourrely, I.N., *Anal. Chim. Acta*, 94, 323-36 (1977).
- 79) Martseniuk-Ku Kharuk, A.P., Tel'biz, G.M., e Karaseva, T.A., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 300, 896-898 (1988).
- 80) Vandenborre, M.T., Husson, E. e Fourquet, J.L., *Spectrochim. Acta*, 38 (A), 997-1003 (1982).
- 81) Vandenborre, M.T. e Husson, E., *J. Solid State Chem.*, 50, 326-371 (1983).
- 82) Abe, M. e Sudoh, K.m *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 615-16 (1982).
- 83) Swanson, H.E., Cook, M.I., Evans, E.H. e Groot, J.H., *Natl. Bur. Stand. U.S. Circ.* 539, 10, 10 (1969).
- 84) Natta, G. e Baccareda, M., *Gazz. Chim. Ital.*, 66 , 308 (1936).
- 85) Novikov, B.G., Materova, E.A. e Belinskaya, F.A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20 (6), 876-80 (1975).
- 86) Burmistrov, V.A., Kleshev, D.G., Konev, V.N. e Kleshev, G.V., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 18 (1), 91-93 (1982).
- 87) Cody, C.A., Dicarlo, L. e Darlington, R.K., *Inorg. Chem.* 18(6), 1572-76 (1979).
- 88) Burmistrov, V.A., Kleshev, D.G., Konev, V.N. e Pletnev, R.N., *Zh. Neorg. Khim.* 30, 1959-62 (1985).
- 89) Kleshev, D.G., *Izav. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 23 (70, 1171-74 (1987)).
- 90) Powder Diffraction Files, I-43 F-12, USA, 1973.
- 91) Benvenutti, E.V., Gushiken , Y. e Davanzo, C.U., *Appl. Spect.*, 46 (10), 1474-76 (1992).

- 92) Reis, R.R. e Alves, O.L., anais do encontro da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, 1991.
- 93) Mathieu, J.P e Poulet, H., *Spectrochim. Acta*, 16, 696-703 (1960).
- 94) Penot, D., Poulet, H e Mathieu, J.P., *C.R. Acad. Sci. Paris* 1303 (1956).
- 95) Plumb, R.C., Horning, D., *J. Chem. Phys.*, 23 (5), 947-53 (1955).
- 96) Paukshtis, E.A., Pankrat'ev, Yu.D., Pel'menshchikov, A.G., Burgina, E.B., Turkov, V.M., Yurchenko, E.N. e Zhidomirov, G.M., *Kinet. Katal.*, 27 (6), 1440-4 (1986).
- 97) Edmonds, T.E., *Chemical Sensors*, Chapman and Hall, NY, pg 60, 1988.
- 98) Abe, M., Tsuji, M., Kimura, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 130-34 (1981).
- 99) Stewart, D.J. e Knop, A., *Can J. Chem.*, 48, 1323-32 (1970).
- 100) Castro, H., Rasines, I., Sanches-Martos, M.C. e Garcia-Casado, P., *Pow. Diff.*, 3 (4), 219 (1988).
- 101) Jean-Yves, M., Pannetier, J. e Lucas, J., *C.R, Acad. Sciences Paris*, 271, 403-5 (1970).
- 102) Brisse, F., Stewart, D.J., Seidl, V. e Knop, O., *Can. J. Chem.*, 50, 3648-66 (1980).
- 103) Knop, O., Demazeau, G. e Hagenmuller, P., *Can. J. Chem.*, 58, 2221-24 (1980).
- 104) Sleight, A.W., *Mater. Res. Bull.*, 4, 377 (1969).

- 105) Burmistrov, V.A., Ryabishev, Y.M., Sheykman, A.I e hmon'kina, N.I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 27 (1), 50-52 (1991).
- 106) Wallet, H., Besse, J.P., band, G. e Chevalier, R., *Mater. Res. Bull.*, 15, 875-79 (1980).
- 107) Ingrand, M.D. e Vincent, C.A., *Chem. Brit.* 235 (1984).
- 108) Biao-rong, L., *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C-78-C-81 (1988).
- 109) Li, B.R. e Zhang, J.L., *J. Mat. Sci. Lett.*, 9, 109-11 (1990).
- 110) Jarzebski, Z.M., *Oxide Semiconductors*, Perg. Press, Oxford, 1973.
- 111) Carbucicchio, M., Centi, G. e Trifiro, F., *J. Catal.*, 91, 85-92 (1985).
- 112) Straguzzi, G.I., Bischoff, K.B., Koch, T.A. e Schuit, G.C.A., *J. Catal.*, 104, 47-58 (1987).
- 113) Aso, I., Furukawa, S., Yamazoe, N., Seyama, T., *J. Catal.*, 64, 29-37 (1980).
- 114) Straguzzi, G.I., Bischoff, K.B., Koch, T.A. e Schuit, G.C.A., *J. Catal.*, 103, 357-65 (1987).
- 115) Berry, F.J., Holden, J.G., Loretto, M.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, 83, 615-26 (1987).
- 116) Berry, F.J., Holden, J.G., Loretto, M.H., *Solid State Commun.*, 59, 397-99 (1986).
- 117) Zenkovets, G.A., Tarasova, D.V., Nikoro, T.A e Gadzhieva, F.S., *Kin. Kat.* 25(5), 1243-48 (1984).
- 118) Zenkovets, G.A., Tarasova, D.V., Anifrienko, V.F., Paukshtis,

E.A., Khomisheva, S.Ya., Olen'kova, I.P. e Nikoro, T.A., *Kin. Kat.* 23 (4), 983-87 (1983).

119) Rocchiccioli-Deltcheff, C., Dupruis, T., Frank, R., Harmelin, M. e Wadier, C., *C.R. Acad. Sci. Serie B*, 571 (1970).

120) Hill, R.J., *J. Solid State Chem.*, 71, 12-18 (1987).

121) Coffen, W.W., *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 (4), 154 (1956).

122) Aleshin, E. e Roy, R., *J. Am. Ceram. Soc.* 45, 18 (1962).

123) Vandenborre, M.T., Husson, E., Brusset, H. e Cerez, A., *Spectrochim. Acta*, 36(A), 1045-52 (1980).