

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO FOSFATO DE NÍOBIO (V) LAMELAR

Rafael Alves Allão (IC), João Célio Gervásio da Silva (PQ)

Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense gqijcgs@vm.uff.br

Palavras Chave: fosfato de nióbio, comportamento térmico, aspectos estruturais

Introdução

Neste trabalho foram investigadas as alterações estruturais produzidas no fosfato de nióbio (V) lamelar¹ por aquecimento a 120, 400, 600 e 1000°C. A caracterização dos produtos incluiu DRX, espectroscopias IV e Raman e RMN-MAS de ³¹P. Os programas computacionais PULVER91 e McMAILLE foram empregados para avaliação do sistema cristalino e parâmetros de cela unitária.

Resultados e Discussão

Os resultados de DRX para o fosfato aquecido a 120°C foram compatíveis com o sistema cristalino triclinico e parâmetros de cela unitária: $a = 6,50(1) \text{ \AA}$, $b = 6,45(1) \text{ \AA}$, $c = 16,03(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,2(2)$, $\beta = 85,8(2)$ e $\gamma = 90,37(1)$. A 600°C foi observado sistema monoclinico com parâmetros $a = 6,466(8) \text{ \AA}$, $b = 6,394(9) \text{ \AA}$, $c = 13,84(2) \text{ \AA}$ e $\beta = 88,0(1)$. A 1000°C, a indexação ocorreu para o sistema tetragonal primitivo com parâmetros $a = 6,379(2) \text{ \AA}$, $c = 4,102(2) \text{ \AA}$, similar àquela observada para a fase cristalina α -NbOPO₄. Portanto, os resultados de DRX revelaram mudança na fase cristalina de triclinica para tetragonal, passando por monoclinica, com gradativo decréscimo dos parâmetros a e b . Uma variação acentuada do parâmetro c foi observada até o colapso da estrutura lamelar, o qual foi precedido de decréscimo das distorções angulares na respectiva rede cristalina.

Os espectros de IV obtidos até 600°C revelaram alargamento das bandas entre 900 e 1200 cm⁻¹ associadas aos modos de vibração da ligação P-O, indicando uma significativa desordem estrutural. Acima de 400°C, a desordem observada pode estar associada ao colapso da estrutura lamelar, pois ficou mais evidente a formação da banda em 897 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação Nb=O. A 1000°C, observa-se mudança na posição da banda atribuída ao estiramento do grupo [PO₄] para número de onda maior, indicando aumento da força de interação da ligação P-O. A ligação Nb=O envolve o átomo de nióbio axial do octaedro [NbO₆] e é originada a partir do colapso da estrutura lamelar, resultando na formação da fase cristalina α -NbOPO₄ como um processo de reorganização estrutural.

Nos espectros Raman, o decréscimo de intensidade da banda em 931 cm⁻¹, até sua ausência

a 1000°C, pode estar associado às mudanças químicas provocadas nos grupos POH pela saída de água. O alargamento desta banda e da situada em 236 cm⁻¹, coincide com o início do colapso da estrutura lamelar, que ocorre entre 400 e 600°C. É provável que parte da água removida até 400°C seja da interação direta com o nióbio em ligações Nb-O axiais. Observada somente no espectro a 1000°C, a banda em 801 cm⁻¹ revela o aparecimento da ligação Nb=O. Esta é formada a partir do colapso da estrutura lamelar. As ligações Nb-O não apresentaram acentuada alteração no plano equatorial se comparada com a do eixo axial. Na ligação axial, a diferença observada está associada à existência de ligações interlamelares envolvendo ligações Nb-O e moléculas de água, que podem ser modificadas por aquecimento até a formação de ligações Nb-O-Nb no eixo axial.

No espectro de RMN-MAS de ³¹P a 120°C, foram observados dois picos intensos: -1,8 ppm (fósforo constituinte das lamelas) e -3,3 ppm (fósforo presente no espaço interlamelar). A 600°C, o espectro exibiu pico largo em -6,7 ppm, revelando que o ambiente químico do fósforo é pouco simétrico. Essa desordem estrutural foi observada também por IV e DRX. No espectro a 1000°C ocorreu deslocamento do pico para valor mais negativo (-23,1 ppm), indicando a formação de ambientes químicos onde os núcleos de fósforo estão mais blindados.

Conclusões

O aquecimento do fosfato ácido lamelar de nióbio até 1000°C promove transições de fases cristalinas de triclinica até tetragonal, nas quais as distorções nos ângulos da cela unitária decrescem até a completa eliminação, com formação da fase única α -NbOPO₄. O processo coincide com o de desidratação e de desidroxilação do composto.

Agradecimentos

À Ana Carlota Belizario dos Santos (CENPES-PETROBRÁS) pela colaboração.

¹Silva, J. C. G., Folgueras-Domínguez, Santos, A. C. B.; Reunião da SBQ, 22, QM-125, 1999.