

Síntese e caracterização de oxissulfatos hidratados do tipo $\text{Sn}_{(1-x)}\text{O} \cdot x\text{Cu}_n\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ ou 2)

Tatiana Bárbara Freire Guimarães (IC), Luciana Almeida Silva (PQ), Jailson B. de Andrade (PQ), <las@ufba.br>

¹Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170 290, Salvador – BA)

Palavras Chave: oxissulfato, Rodamina B, valência mista.

Introdução

Os sulfetos mistos contendo estanho e um metal monovalente, denominados calcogenetos multicomponentes, fazem parte de um grupo de compostos obtidos na forma de nanocristais que apresentam propriedades semicondutoras intermediárias de sólidos macrocristalinos e entidades moleculares. Estes compostos são tradicionalmente preparados por reação em fase sólida de uma mistura estequiométrica de S, Cu e Sn elementares, a altas temperaturas. Por outro lado, o estudo do estanho em solução aquosa é mais complexo. Os potenciais de redução de Sn, Cu e S em meio ácido sugerem a possibilidade de um equilíbrio redox envolvendo diversas espécies em estados de oxidação distintos. O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar compostos de Sn e Cu de valência mista a baixas temperaturas, com potenciais propriedades semicondutoras.

Resultados e Discussão

O material foi preparado borbulhando SO_2 em solução aquosa de CuSO_4 até pH ~ 1 . Neste ponto, solução de SnSO_4 em H_2SO_4 15% foi adicionada e a mistura aquecida até 60°C sob agitação constante, seguida da adição de quantidades variadas de Rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, RB) – 0; $1,0 \times 10^{-8}$ mol; $2,5 \times 10^{-8}$ mol e $1,0 \times 10^{-7}$ mol. Os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com água deionizada e éter etílico e secos sob vácuo. A caracterização das amostras foi feita empregando técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e espectroscopia na região do IV.

A técnica de EDX é não destrutiva e fornece valores relativos entre os elementos determinados. Os resultados de análise elementar encontram-se na Tabela 1, considerando apenas três elementos constituintes: Sn, Cu e S. Estes resultados demonstram que quanto maior a quantidade de RB, maior a relação Cu/S, sugerindo a formação de sulfato de cobre em diferentes estados de oxidação, associado à espécie contendo Sn. Para amostra sem RB, a relação Cu/S é ~ 1 , o que sugere a predominância de Cu(II). Já amostras preparadas com RB têm relação Cu/S mais próxima de 2, sugerindo a formação de sulfato de Cu(I).

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Resultados de análise elementar por EDX.

RB / mol	Sn / %	Cu / %	S / %	Cu/S
0	95,478	2,326	2,196	1,059
$1,0 \times 10^{-8}$	97,087	1,751	1,345	1,302
$2,5 \times 10^{-8}$	97,972	1,451	0,850	1,707
$1,0 \times 10^{-7}$	96,351	2,326	1,322	1,759

Os modos ativos das ligações SO e M-O foram avaliados por espectroscopia de absorção na região do IV (Figura 2).

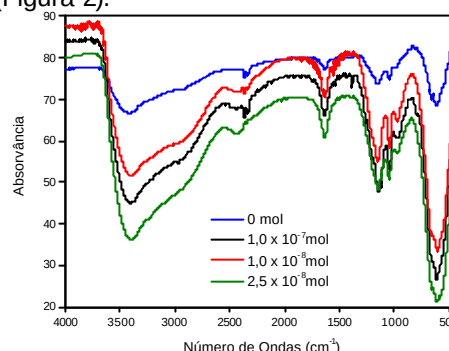


Figura 1. Espectros de IV

Pode-se observar que o perfil dos espectros das diferentes amostras é reproduzido. A banda forte em 1150 cm^{-1} e a fraca em 973 cm^{-1} são características de sulfato com simetria T_d . A presença de SO_4^{2-} também foi confirmada por cromatografia de íons. Já a banda muito forte em 605 cm^{-1} , associada ao estiramento assimétrico da ligação Sn-O-Sn, sugere a presença de óxido de estanho. A banda em 1650 cm^{-1} indica a presença de água de rede. A partir desses resultados foi possível sugerir uma fórmula empírica não estequiométrica, considerando dois estados de oxidação do cobre: $\text{Sn}_{(1-x)}\text{O} \cdot x\text{Cu}_n\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ ou 2). Testes preliminares indicam que esses materiais apresentam E_g na faixa de 3,0 – 3,2 eV, comportando-se como semicondutores de banda larga.

Conclusões

A RB favorece a formação de espécies de Cu(I), levando a formação de oxissulfatos hidratados não estequiométricos de fórmula $\text{Sn}_{(1-x)}\text{O} \cdot x\text{Cu}_n\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ ou 2).

Agradecimentos

PRONEX, CNPq, FAPESB, ANEEL, CAPES e FINEP