

REAÇÕES DE INTERCALAÇÃO EM V_2O_5 LAMELAR: UMA EXPERIÊNCIA DE ESTADO SÓLIDO PARA A GRADUAÇÃO

Aldo José Gorgatti Zarbin e Celso U. Davanzo

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 10/1/94; aceito em 25/5/95

In this paper we describe a simple experiment, tested in the undergraduate inorganic chemistry laboratory course for chemistry students at IQ-UNICAMP. The experiment involved a reductive intercalation of Li^+ and an intercalation of n-butylamine in a V_2O_5 layered structure. The changes in the solid are followed by measuring changes in the electrical resistance, in the solid volume or by determining the amount of intercalated species. When X-ray and infrared analyses are available, a detailed study of the changes in the solid structure, as a result of the intercalation process, is possible. The experiment provides an excellent opportunity for the student to be introduced to the concepts in solid state chemistry.

Keywords: intercalation; solid state chemistry; undergraduate experiment.

INTRODUÇÃO

Uma breve observação sobre o ensino de química do estado sólido

O estado sólido, para a grande maioria dos químicos, constitui-se numa área de conhecimento voltada quase que exclusivamente para a elucidação e compreensão de estruturas. Na química inorgânica este aspecto de interesse é muito importante pela oportunidade de exploração de modelos idealizados e simples que explicam as ligações metálicas e iônicas. Como decorrência desta situação, a maioria dos livros textos¹⁻⁷ apresenta o tópico voltado para a compreensão de estrutura e energética. O tratamento é, basicamente, de empacotamento de esferas, levando ao estudo de estruturas típicas. Daí resultam definições importantes como: coordenação, raio iônico, regra do quociente de raios, etc. No caso de ligação iônica, o estudo da energia reticular tem abordagem consideravelmente elaborada, resultando em definições como: constante de Madelung, equação de Kapustinskii, ciclo de Haber-Born, etc. A partir daí torna-se possível obter informações a respeito de afinidade eletrônica, solubilidade, etc.

Sob a óptica de modelo de sólido ideal, há uma tendência nos livros textos mais recentes^{2,3,8,9} de apresentar teoria de bandas para explicar, principalmente, as propriedades condutoras de diferentes sólidos. É preciso reconhecer, todavia, que Day e Selbin⁵ já apresentavam este tópico em seu livro texto editado em 1969.

Há, entretanto, uma grande gama de propriedades dos sólidos que não podem ser explicadas dentro desta abordagem idealizada. Para muitos sólidos, a condutividade elétrica ou fotoelétrica, os fenômenos de difusão, a atividade catalítica e a reatividade química só podem ser entendidas se for admitido que os sólidos não se constituem de arranjos ideais, mas que apresentam defeitos. Novamente, existem alguns livros textos recentes^{2,3,8,9} que apresentam este tema. Aqui, também, é necessário reconhecer que Emeleus e Sharpe¹ também já haviam tratado de defeitos em sólidos no livro texto editado em 1970. Pode-se ressaltar, ainda mais, que a abordagem adotada por estes autores permaneceu praticamente inalterada nos livros textos mais recentes.

Para que grande parte destes defeitos sejam observados são necessárias condições muito especiais que não são disponíveis na maioria dos laboratórios de química. Esta é a principal razão para que a abordagem deste tema no ensino experimental não seja usual.

Com o intuito de introduzir o aluno de química nos amplos conceitos do estado sólido até aqui referidos, foi elaborada uma experiência, destinada ao ensino de graduação, baseada na referência 10. O experimento envolve o V_2O_5 que sofrerá alterações, ou na sua estrutura de bandas (que poderá ser comparada a produção de defeitos), ou na sua estrutura cristalina. A parte experimental pode ser executada em dois níveis de complexidade, dependendo das condições existentes no laboratório de ensino. Os resultados apresentados foram obtidos pelos alunos do curso QI-542 (Química Inorgânica Experimental II), oferecido pelo Instituto de Química da Unicamp, no primeiro semestre de 1994, quando esta experiência foi realizada pela primeira vez.

Fundamentos teóricos para o entendimento da experiência

i) Aspectos estruturais do V_2O_5

No estado sólido existem muitos compostos chamados de materiais lamelares ou bidimensionais, que se caracterizam pelo fato de que os átomos que os constituem, ligados por forças de natureza covalente, estão arranjados de modo a formar camadas (ou lamelas). Em alguns destes materiais, estas camadas são eletricamente neutras, e estão unidas entre si por forças fracas do tipo Van der Waals. Assim sendo, as forças que mantêm as lamelas unidas (forças interlamelares) são bem mais fracas que as forças existentes entre os átomos presentes na lamela (forças intralamelares), causando uma forte anisotropia ao material¹¹. Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas entrem no espaço interlamelar, fenômeno este conhecido como intercalação^{12,13}. Entre os compostos que apresentam estrutura lamelar podemos citar o grafite, os sulfetos de alguns metais de transição (como o MoS_2 e o TaS_2), os oxihalatos de ferro e cromo ($FeOCl$ e $CrOCl$), etc.

O V_2O_5 é um sólido que pode apresentar-se em vários polimorfos, entre eles o de estrutura lamelar, do tipo descrito pela narração acima. Nesta estrutura, a coordenação do átomo de vanádio é um octaedro distorcido formado por átomos de oxigênio. Uma das ligações V-O é mais curta (formalmente trata-se de uma dupla ligação), e a ligação trans a ela é mais alongada, formando unidades V=O-V, como mostrado na figura 1(a). Assim, cada átomo de vanádio está coordenado a quatro átomos de oxigênio que formam um plano perpendicular às cadeias V=O-V, e estes átomos de oxigênio estão ligados a

outro átomo de vanádio, formando, portanto, lamelas planares¹⁰. Uma representação esquemática da estrutura lamelar do V_2O_5 é mostrada na figura 1(b).

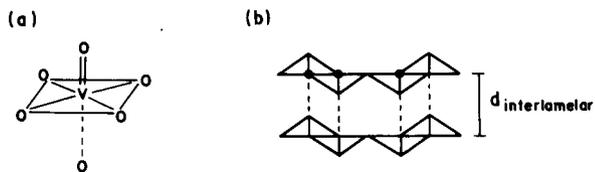


Figura 1. a) Coordenação do átomo de vanádio na estrutura do V_2O_5 . b) Representação esquemática da estrutura lamelar do V_2O_5 . (adaptado da Referência 10).

ii) Reações de intercalação

As reações pelas quais as intercalações são realizadas são chamadas reações de intercalação, e as substâncias envolvidas são tratadas como hospedeiro e convidado¹⁴. Estas reações, que envolvem a ocupação do espaço interlamelar de um material (matriz hospedeira) por uma espécie convidada (íon, átomo ou molécula), podem ser descritas pela equação¹⁴:



onde:

C = espécie convidada;

$\square_y[H]$ = matriz hospedeira;

\square = sítios vazios da matriz hospedeira;

$C_x\square_{y-x}[H]$ = matriz hospedeira contendo x sítios, anteriormente vazios, ocupados pela espécie convidada (composto de intercalação).

Como pode ser observado pela equação acima, os sítios vazios do material lamelar podem ou não ser totalmente ocupados pela espécie convidada, abrindo a possibilidade de formação de compostos não estequiométricos. É necessário ressaltar que a equação 1 trata-se de uma representação esquemática de uma reação de intercalação, onde o espaço interlamelar está indicado na matriz hospedeira como um sítio reticular vazio. Em termos reais estes sítios não são representados, e a equação 1 ficaria:



As reações de intercalação presentes neste trabalho estarão representadas de acordo com a equação 2.

As intercalações são geralmente acompanhadas por um aumento na distância interlamelar da matriz hospedeira, para que haja uma perfeita acomodação da espécie convidada. O gasto energético envolvido na separação das lamelas é compensado pela estabilidade adicional decorrente das interações existentes entre o hospedeiro e o convidado¹¹. Estas interações são geralmente baseadas na transferência de elétrons, o que leva à profundas variações na condutividade elétrica de um material após a intercalação. O interesse nas reações de intercalação está exatamente no fato de que elas modificam as propriedades das espécies envolvidas.

iii) Estados eletrônicos de um sólido

No estado sólido, as propriedades ópticas e elétricas das substâncias são tratadas baseando-se na teoria de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitas espécies no retículo cristalino, característico de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando grandes aglomerados de níveis que recebem o nome de banda. A banda de maior energia ocupada por elétrons é conhecida como banda de valência, e a banda vazia de menor energia é denominada banda

de condução, analogamente aos orbitais HOMO e LUMO, na teoria de orbitais moleculares. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é denominada de "band gap". A condutividade eletrônica de um sólido é função da possibilidade de ocorrer transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde estes elétrons poderão movimentar-se livremente. Esta transferência requer energia suficiente para que os elétrons passem pelo "band gap". Assim sendo, de acordo com a magnitude deste, pode-se definir três tipos de sólidos: i) os condutores, ou metais, cujo valor é igual a zero (ou seja, a banda de valência e a banda de condução estão sobrepostas); ii) os isolantes, cuja banda de valência está totalmente ocupada e o valor do "band gap" é alto (maior que 5 eV | 1 eV = 1,602.10⁻¹⁹ J), e iii) os semicondutores, cuja banda de valência está totalmente ocupada, mas o valor do "band gap" é intermediário (entre 0 e 3 eV). Nesta última classe de compostos, pequenos valores de energia (térmica ou luminosa) possibilitam a transferência de elétrons para a banda de condução, fazendo com que ocorra a condutividade.

O V_2O_5 lamelar é um semicondutor no qual a banda de valência, formada preferencialmente por orbitais 2p do oxigênio, está completamente ocupada, e a banda de condução (orbitais 3dxz e 3dyz do vanádio) completamente vazia¹⁰, segundo o esquema apresentado na figura 2. A presença de uma banda de condução vazia faz com que espécies capazes de doar elétrons sejam as preferidas para intercalarem neste composto, resultando em uma interação hospedeiro/convidado do tipo ácido/base de Lewis. Tal interação modifica o "band gap" do sólido, causando profundas alterações nas propriedades do mesmo.

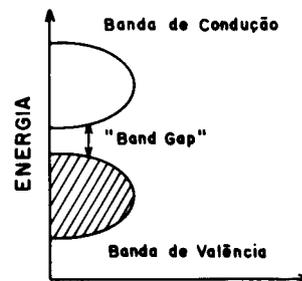


Figura 2. Estrutura de bandas do V_2O_5 . A densidade de estados é o número de níveis de energia por unidade de energia incrementada. Uma boa discussão encontra-se nas páginas 93 a 97 da referência 2. Área hachurada = banda ocupada por elétrons.

OBJETIVOS DA EXPERIÊNCIA

O objetivo principal desta experiência é alterar as propriedades do sólido V_2O_5 de estrutura lamelar:

- 1) intercalando redutivamente o Li^+ de modo a alterar a ocupação das bandas;
- 2) intercalando uma molécula neutra (n-butilamina), de modo a alterar as dimensões estruturais do V_2O_5 .

As mudanças de propriedades serão acompanhadas por métodos físicos e químicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Intercalação de Li^+ em V_2O_5 ¹⁰

Em um becker de 50 ml prepara-se uma suspensão de aproximadamente 0,7g (pesados em balança analítica) de V_2O_5 *

* Por tratar-se de um sólido polimórfico, deve-se verificar se a amostra de V_2O_5 disponível no laboratório apresenta a estrutura lamelar. Nossos experimentos foram realizados com óxido de marca Reagen. Um difratograma de raios-x pode ser utilizado para esta verificação (veja mais adiante em resultados e discussão).

em 10 mL de água destilada. Adiciona-se à suspensão cerca de 3,0 g de LiI*, vagarosamente e sem agitação. Observa-se as alterações visuais ocorridas durante 10 minutos, quando o sistema é ligeiramente agitado e mantido novamente em repouso por mais 10 minutos. A mistura é então filtrada sob pressão reduzida, o filtrado é coletado e transferido para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água. O sólido deve ser seco ao ar. As colorações do sólido e do filtrado devem ser anotadas.

Determinação da quantidade de Li⁺ intercalada

Esta determinação é feita por uma titulação iodométrica. Em um erlenmeyer de 150 mL adiciona-se uma alíquota de 25 mL da solução sobrenadante obtida no item anterior e titula-se com uma bureta de 10 mL, usando-se uma solução de Na₂S₂O₃, de concentração 5.10⁻² M, previamente padronizada com K₂Cr₂O₇¹⁵, utilizando-se solução de amido como indicador.

Medidas da resistência elétrica

Prepara-se pastilhas de V₂O₅ e de V₂O₅ intercalado com lítio no mesmo molde (diâmetro da pastilha ~11 mm) utilizado para preparar amostras para análise por infravermelho, utilizando-se cerca de 0,3 g de cada material e uma pressão de 4 toneladas. A resistência destas pastilhas é medida utilizando-se um multímetro digital, com fundo de escala de 20 MΩ, com os eletrodos posicionados no diâmetro da pastilha.

Reoxidação do V₂O₅

Adiciona-se a pastilha do V₂O₅ intercalado com lítio a uma solução 5% de NaOCl. Observa-se as mudanças na coloração. Pode-se utilizar também soluções vendidas comercialmente como "água de lavadeira".

Intercalação de n-butilamina

Adiciona-se a um balão de fundo redondo de 50 mL cerca de 0,5 g de V₂O₅ e 30 mL de n-butilamina. O balão é fechado e o sistema submetido à agitação magnética, à temperatura ambiente, por 3 horas. As mudanças na coloração e no volume do sólido devem ser observadas. A amostra é filtrada em funil de Buchner e lavada várias vezes com acetona, para retirar o excesso de n-BuNH₂.

Outras medidas físicas

Difratometria de Raios-X

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, utilizando-se uma fonte de CuKα sob tensão de 30 KV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram obtidos entre 5 e 50° (em 2θ), com velocidade da amostra de 4°/min.

Espectroscopia infravermelho

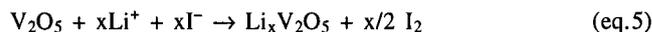
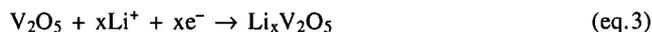
Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR série 1600, com 4 acumulações por espectro, utilizando-se a técnica de dispersão em óleo fluorado (fluorolube), entre janelas de NaCl, na faixa de 4000 a 1300 cm⁻¹.

* O LiI utilizado no experimento foi sintetizado no laboratório a partir de quantidades estequiométricas de Li₂CO₃ e HI, ambos em solução. A água foi removida por evaporação e o sólido resultante seco sob pressão reduzida. IMPORTANTE: O LiI pode ser substituído por NaI, mas o tempo de intercalação é maior do que 24h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Intercalação de Li⁺

A intercalação de Li⁺ no V₂O₅ pode ser descrita de acordo com as seguintes equações:



Os elétrons são fornecidos pela oxidação do I⁻ a I₂, razão pela qual deve ser usado LiI, e ocupam a banda de condução vazia do V₂O₅ puro. Os ions Li⁺ ocupam o espaço interlamelar, em decorrência da redução de um átomo de V⁵⁺ a V⁴⁺ conservando a eletroneutralidade do sólido. O composto formado, portanto, pode ser melhor representado por Li_xV_x^{IV}V_{2-x}^VO₅, ou seja, um elétron é formalmente doado à banda de condução do V₂O₅.

Após a adição de LiI à dispersão de V₂O₅ em água, nota-se gradativamente uma variação na coloração do sólido e do líquido sobrenadante, que são evidências de que a reação de intercalação está ocorrendo. O sobrenadante vai adquirindo uma coloração marrom, devido à presença de I₂ na solução.

A quantidade de Li⁺ intercalada é determinada por uma titulação iodométrica da solução sobrenadante. Segundo as reações das equações (3), (4) e (5) podemos observar que para cada mol de Li⁺ intercalado ocorre a formação de 0,5 mol de I₂, que é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio, segundo a reação¹⁵:



O escurecimento do sólido deve-se ao fato de que, com a intercalação, o valor do "gap" do semicondutor sofre alterações.

A energia do "gap" de um semicondutor pode ser calculado pela fórmula¹⁶: $E = 1240/\lambda$, onde E = energia do "gap", em eV, e λ = comprimento de onda, em nm, detectável por espectroscopia de absorção no UV-vis, cujos detalhes para determinação também se encontram na referência 16. Com a intercalação de Li⁺, a população de elétrons na banda de condução do semicondutor causa uma diminuição no valor do gap e, de acordo com a expressão acima, um aumento em λ, acarretando uma mudança de cor¹⁷.

As evidências visuais relatadas anteriormente podem ser comprovadas pela medida da resistência elétrica*. Uma vez que a intercalação popula a banda de condução do V₂O₅, tais elétrons passam a ter mobilidade, causando um aumento na condutividade do composto (e portanto uma diminuição no valor da resistência). O valor de resistência obtido para o V₂O₅ puro foi próximo de 14MΩ, dependendo, como já assinalado, das condições de preparação da pastilha. Para o Li_xV₂O₅ variou de 0,3 a 2 MΩ (veja mais abaixo). Trata-se, portanto, da diminuição de uma ordem de grandeza no valor da resistência do sólido, caracterizando a ocorrência da intercalação.

A diminuição da resistência do material é proporcional à quantidade de Li⁺ intercalada (x em Li_xV₂O₅), uma vez que, quanto maior esta quantidade, maior o número de elétrons fornecidos e, portanto, maior a condutividade. A variação da resistência do composto em função de x pode ser observada na figura 3. Nela se encontram os valores de resistência encontrados por 6 grupos de alunos que realizaram o experimento no

* O valor obtido para a resistência da pastilha depende da origem do reagente, da massa de material utilizado, do diâmetro da pastilha e da pressão utilizada para confeccioná-la. Também é dependente da posição dos eletrodos durante a realização da medida. Para efeito comparativo, estas condições devem ser bem controladas.

mesmo dia. A dispersão dos valores se deve, basicamente, ao cuidado que cada grupo teve na reação de intercalação. Além disso, há outros fatores que concorrem para esta dispersão, como diferenças de massa e pressão na confecção da pastilha, erros na determinação de x , etc.

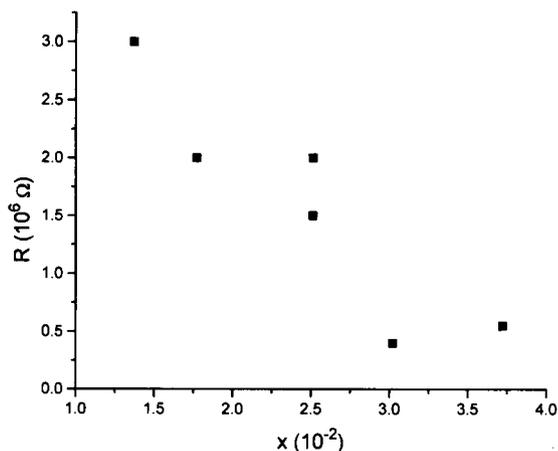
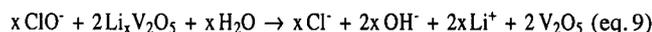
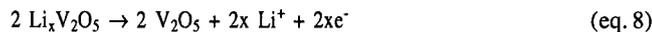
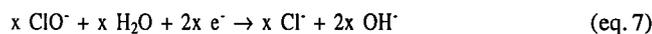


Figura 3. Variação da resistência de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ em função de x .

Para ilustrar a reversibilidade da reação de intercalação, o $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ pode ser reoxidado, causando a saída do lítio da estrutura. Para isto, basta adicioná-lo a uma solução 5% de NaOCl , que atua como agente responsável pela reoxidação do V^{4+} , de acordo com as reações:



Neste caso, os átomos de Li^+ saem do composto e voltam à solução, regenerando o sólido V_2O_5 . Este fato pode ser comprovado visualmente, pela volta da coloração laranja original do sólido. Uma medida de resistência do composto reoxidado também pode ser realizada, obtendo-se valores próximos ao do V_2O_5 utilizado no início do experimento. Como a reação de intercalação não causa alterações na estrutura do sólido, este pode ser estável a vários ciclos de oxidação e redução.

Os resultados mostrados até aqui permitem que os alunos sejam informados a respeito de similaridades entre este sistema e outros. Alguns exemplos são: i) existência de defeitos em silício com dopantes doadores de elétrons formando semicondutores do tipo n (pg. 100 da ref. 2); ii) defeitos não estequiométricos em sólidos (pg. 582 da ref. 2); iii) intercalação de metais alcalinos em grafite (pg. 343 da ref. 2); iv) intercalação de lítio em estruturas de MS_2 lamelares ($M = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Ta}$, etc.) dando origem às conhecidas "pilhas de alta energia" (pg. 596 da ref. 2), etc.

INTERCALAÇÃO DE n-BUTILAMINA

Como já foi mencionado, na intercalação de $n\text{-BuNH}_2$ em V_2O_5 a interação hospedeiro/convidado é do tipo ácido/base de Lewis, entre o par de elétrons não ligante do nitrogênio da amina e a banda de condução vazia do V_2O_5 . Esquematicamente, tal intercalação pode ser representada por:



As moléculas de $n\text{-BuNH}_2$ são grandes, e para que ocorra a ocupação do espaço interlamelar do V_2O_5 a distância entre os

planos da lamela deve aumentar. Isto causa uma significativa variação nas dimensões da cela unitária do sólido, acarretando no seu aumento do volume. Como consequência, pode ser observado no decorrer da reação, um inequívoco "inchaço" do sólido de acordo com o andamento da intercalação.

A variação do volume do sólido (o "inchaço") após a intercalação pode ser obtida, medindo-se o volume do sólido, antes e após a reação, em uma proveta de 10 mL. Em nossos experimentos obtivemos um volume de 5 mL antes e 5,8 mL após a intercalação. A variação é bastante significativa, principalmente se levarmos em consideração as perdas decorrentes dos processos de filtragem e lavagem do material, pois após a intercalação o sólido se torna bastante aderente, difícil de secar, sendo necessário várias prensagens entre papéis de filtro.

OUTRAS MEDIDAS FÍSICAS

Difratometria de raios-X

Através da difratometria de raios-X (DRX) é possível acompanhar uma reação de intercalação, monitorando a variação na distância interlamelar quando da entrada da espécie convidada, pelo deslocamento do pico referente ao plano das lamelas¹².

A figura 4 representa o difratograma de raios-X do V_2O_5 (a), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (b) e $(n\text{-BuNH}_2)_x\text{V}_2\text{O}_5$ (c). A montagem da figura 4 foi feita com os resultados obtidos por apenas um grupo de alunos, mas é representativo dos obtidos pelos demais. O difratograma presente na figura 4 (a) é típico do V_2O_5 com estrutura lamelar¹⁸. Em compostos com este tipo de estrutura, o pico que ocorre em menores valores de 2θ corresponde à distância entre os planos da lamela. Assim, obtemos um valor da distância interlamelar do V_2O_5 de 5,74 Å (a distância d da figura 1).

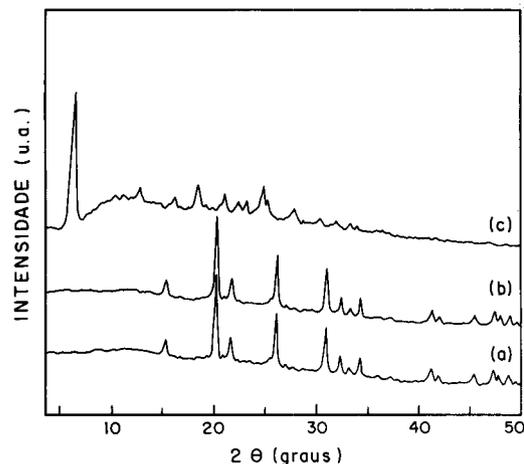


Figura 4. Difratogramas de raios-X. a) V_2O_5 ; b) $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$; c) $(n\text{-BuNH}_2)_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Com a intercalação de Li^+ nenhuma mudança é observada no DRX do composto em relação ao do V_2O_5 puro. Tratando-se de um íon pequeno, o Li^+ consegue acomodar-se no espaço interlamelar sem causar alterações na estrutura cristalina do sólido, coordenando-se aos átomos de oxigênio apontados para a lamela.

Na intercalação de $n\text{-BuNH}_2$, entretanto, deve ocorrer um aumento na distância interlamelar para que as moléculas convidadas se acomodem. Este fato, que já foi observado visualmente pelo inchaço do composto intercalado, é comprovado por DRX. Como pode ser observado na figura 4 (c), o perfil do DRX do $(n\text{-BuNH}_2)_x\text{V}_2\text{O}_5$ é totalmente diferente dos demais, com o pico relativo à distância interlamelar deslocado para $2\theta = 6,19^\circ$, o que confere um novo valor de 14,28 Å para

a distância entre os planos da lamela. As outras alterações observadas no DRX são devidas ao fato de que, com a intercalação, ocorre um enfraquecimento das interações existentes entre as lamelas (devido ao aumento da distância entre elas), fazendo com que ocorram deslocamentos das mesmas em uma nova posição de equilíbrio, criando novos planos de difração. Para o conjunto de alunos o valor médio de d foi 14,28 Å, com variação de 0,3 Å.

Na figura 5 estão listadas algumas possíveis orientações assumidas por aminas quando intercaladas em materiais lamelares¹⁹. Para todas estas orientações deve ocorrer uma variação na distância lamelar original do composto. Entretanto, pelo valor desta variação, pode-se estimar qual foi a orientação assumida pela amina. Por exemplo, se a variação na distância interlamelar após a intercalação for compatível com o tamanho da amina, pode-se supor que a amina está orientada perpendicularmente ao plano das lamelas, de acordo com a figura 5 (a).

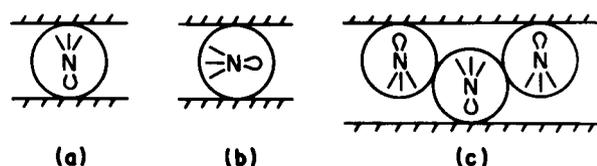


Figura 5. Possíveis orientações assumidas por aminas no interior do espaço interlamelar.

A variação na distância interlamelar de um composto após intercalação (Δd) pode ser calculada subtraindo-se o valor da distância interlamelar do material intercalado do valor desta distância do lamelar puro. O valor de Δd encontrado pelos alunos foi de 8,52 Å, com pequenas variações entre as equipes.

O tamanho de uma amina alifática e não-ramificada pode ser calculada pela seguinte fórmula²⁰:

$$d = [(n-1) \cdot 1,26 + 1,25 + 1,50 + 2,00] \text{ \AA}$$

onde n é o número de átomos de carbono presentes na amina. Para a $n\text{-BuNH}_2$ obtemos um valor de 8,53 Å, que está muito próximo ao valor de Δd obtido após a intercalação. Tais resultados indicam que a orientação representada na figura 5 (a) é a mais provável para a $n\text{-BuNH}_2$ no espaço interlamelar do V_2O_5 .

Espectroscopia infravermelho

A espectroscopia infravermelho (EIV) pode fornecer informações adicionais e comprobatórias àquelas obtidas por DRX. Através dela podemos detectar modos de vibração da espécie convidada, que não eram observadas antes da intercalação.

Na figura 6 estão presentes os espectros IV, de 4000 a 1300 cm^{-1} , dos compostos V_2O_5 (a), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (b) e $(n\text{-BuNH}_2)_x\text{V}_2\text{O}_5$ (c). Como pode ser observado, o V_2O_5 e o $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ não apresentam, como esperado, nenhuma banda nesta região do espectro. Entretanto, na figura 6 (c), pode-se detectar os modos de vibração relativos à butilamina (Tabela 1), comprovando a ocorrência da reação.

Tabela 1. Dados de espectroscopia infravermelho do $(n\text{-BuNH}_2)_x\text{V}_2\text{O}_5$.

observado (cm^{-1})	Atribuição tentativa	literatura ²¹ (cm^{-1})
3300-2400	ν N-H + ν C-H	3500 - 2900
1595	δ NH_2	1600
1464	δ CH_2	1470
1377	ρ C- CH_3	1360

ν = estiramento; δ = deformação, ρ = "rocking".

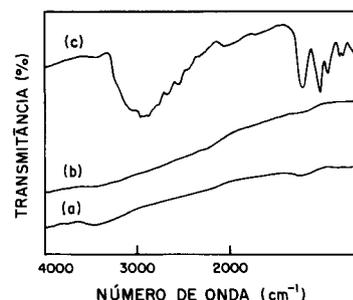


Figura 6. Espectros infravermelho. a) V_2O_5 ; b) $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$; c) $(n\text{-BuNH}_2)_x\text{V}_2\text{O}_5$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta experiência, que é dirigida ao curso de graduação em química, foram abordados aspectos importantes da química do estado sólido. Através de um experimental relativamente simples, conceitos como teoria de bandas, estrutura cristalina de sólidos, criação de defeitos e reações de intercalação foram apresentados.

O experimento pode ser realizado em dois níveis de complexidade, de acordo com o tempo de aula e com as condições de instrumentação acessíveis ao laboratório. A impossibilidade do uso da difratometria de raios-X e da espectroscopia infravermelho não compromete a compreensão e interpretação dos resultados obtidos. Neste contexto, é importante ressaltar que a difratometria de raios-X e a espectroscopia infravermelho, que apontam mudanças drásticas no material intercalado com n -butilamina, não detectam alterações no V_2O_5 intercalado com Li^+ . As mudanças, neste caso, podem ser notadas por uma simples medida de resistência e por análise química.

A experiência foi executada em dois dias, não consecutivos e, ao final, era exigido um relatório. Os alunos eram agrupados em pares, mas apenas 6 grupos executavam o experimento nestes dois dias. Um total de 24 grupos executaram a prática. Com esta distribuição, o experimento não é barato. Todavia, pode-se realizá-lo de uma maneira demonstrativa, ou simplesmente agrupando-se os alunos em maior número.

No primeiro dia, cada grupo de alunos realizava as reações de intercalação, além de proceder a análise química, a medida de resistência elétrica e a medida de volume do sólido intercalado com a amina. Esta etapa era precedida de uma exposição envolvendo os aspectos teóricos que fazem parte da introdução deste artigo.

No segundo dia cada grupo de alunos obtinha os difratogramas de raios-X e os espectros de infravermelho. Esta etapa também era iniciada com uma exposição onde se expunha os fundamentos de difratometria de raios-X e de espectroscopia no infravermelho. Ao final desta parte experimental os alunos eram reunidos e orientados para a interpretação dos dados físicos, que se encontram na parte "Resultados e Discussão" deste artigo. Também era solicitado aos alunos que, na confecção do relatório, incluíssem os dados de todos os grupos que realizaram o experimento naqueles dois dias.

Os relatórios apresentados pelos grupos de alunos, em geral, foram bons. Neles os estudantes mostraram que haviam adquirido um novo conhecimento, evidenciado, principalmente, pelo uso de uma linguagem bastante satisfatória. Vários relatórios continham uma estrutura muito similar ao que foi apresentado neste artigo sob o título "Resultados e Discussões".

Depreende-se da apresentação dos resultados e de sua discussão que há um grande número de tópicos de conhecimento que são necessários para o entendimento dos objetivos deste experimento. Portanto, é preciso ressaltar aspectos relacionados aos pré-requisitos para a sua realização.

Os alunos que participaram desta prática já haviam cursado

um semestre de disciplinas de química inorgânica teórica e de experimental, além de terem passado pela disciplina de química analítica quantitativa. No entanto, possuíam um restrito conhecimento de espectroscopia infravermelho e nenhum de difratometria de raios-X e dos fundamentos teóricos de estado sólido. Estes fatos justificam o procedimento adotado para o andamento do experimento. Foi notado que é preciso balancear bem a abordagem das técnicas de caracterização adotadas para que não sejam demasiadamente enfatizadas e com isso os alunos percam de vista o objetivo central da prática, que são os conceitos de estado sólido. Neste sentido, foram toleradas imprecisões de linguagem e uso inadequado de conceitos envolvendo difratometria de raios-X e espectroscopia infravermelho. Vale aqui ressaltar que num outro extremo alguns grupos de alunos erraram a determinação de x , seja no cálculo, seja na análise, obtendo resultados de resistência incompatíveis.

Como observação final, os autores do artigo notaram um grande entusiasmo dos alunos durante a execução do experimento, especialmente pela aprendizagem de novos conceitos e também pela sua ligação com outros fatos da química do estado sólido.

AGRADECIMENTOS

AJGZ gostaria de agradecer à Pró-Reitoria de Graduação e ao Fundo de Apoio ao Ensino e Pesquisa da Unicamp (FAEP-UNICAMP), pela concessão do estágio de capacitação docente junto ao IQ-UNICAMP.

REFERÊNCIAS

1. Emeleus, H. J.; Sharpe, A. G.; "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", Routledge e Kegan Paul, London, 4ª edição, 1978.
2. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 1ª edição, 1990.
3. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; "Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"; Harper Collins Ed.; New York; 4ª edição, 1993.
4. Barros, L. C.; Química Inorgânica, uma Introdução"; Editora UFMG/UFOP, Belo Horizonte/Ouro Preto, 1ª edição, 1992.
5. Day, M. C. Jr.; Selbin, J.; "Theoretical Inorganic Chemistry", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 2ª edição, 1969.
6. Cotton, F. A.; Wilkson, G.; Gaus, P. L.; "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons Inc., New York, 2ª edição, 1987.
7. Douglas, B. E.; McDaniel, H.; Alexander, J. J.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons Inc., New York, 1983.
8. Lee, J. D.; "Concise Inorganic Chemistry", Chapman and Hall, 4ª edição, 1991.
9. Porterfield, W. W.; "Inorganic Chemistry-A Unifield Approach", Adilson-Wesley, 2ª edição, 1993.
10. Keller, S. W.; Mallouk, T. E.; *J. Chem. Educ.* (1993), **70**, 855.
11. Reis, R. R.; Tese de Mestrado, Instituto de Química/Unicamp, 1994. Esta referência, de acesso limitado, apresenta um excelente resumo sobre materiais lamelares e reações de intercalação, baseado principalmente nas referências 12, 13 e 14, que podem ser facilmente encontradas.
12. Dines, M. B.; *J. Chem. Educ.* (1974), **51**, 221.
13. Whittingham, M. S.; *Prog. Solid State Chem.* (1978), **12**, 41.
14. Schöllhorn, R.; *Physica* (1980), **98B**, 89.
15. Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; "Química analítica Quantitativa Elementar", Editora Edgar Blukner Ltda, 2ª edição, 1985.
16. Ibanez, J. G.; Solorza, O.; Gomez-del-Campo, E.; *J. Chem. Educ.* (1991), **68**, 872.
17. Para uma discussão mais detalhada relacionando região de absorção da luz e cor observada pode-se consultar: Ohlweiler, O. A., "Química Analítica Quantitativa", vol. 3, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1974, 647-650.
18. Power Diffraction Files Search, I-33, MF 9-387, 1973.
19. Herber, R. H.; Malda, Y.; *Inorg. Chem.* (1981), **20**, 1409.
20. Jacobson, A. J. in "Intercalation Chemistry", editado por Whittingham, M. S.; Jacobson, A. J.; Academic Press, New York (1982).
21. Vogel, A. J.; "Practical Organic Chemistry", Longman Scientific & Technical, 5ª edição, 1989.

Publicação financiada pela FAPESP