

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SELENATOS DUPLOS DE CÁLCIO, DE BERÍLIO E DE AMÔNIO

Ademir Geraldo Cavallari COSTALONGA*
Marisa SPIRANDELI CRESPI**
Clóvis Augusto RIBEIRO**

■ **RESUMO:** O preparo e o estudo do comportamento térmico de selenatos duplos tem-se intensificado ultimamente. No entanto, não se encontram na literatura dados referentes à termodecomposição dos selenatos duplos de cálcio, de berílio e de amônio. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) até 1.200°C e 900°C para os compostos de cálcio e de berílio, respectivamente, foram utilizadas no estudo e caracterização desses compostos, objetivando a proposição dos mecanismos de termodecomposição sob atmosferas de ar sintético e de nitrogênio.

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Selenatos duplos; selenato de amônio; Termogravimetria; Análise Térmica Diferencial; cálcio; berílio.

Introdução

A preparação e termodecomposição do selenato de amônio,¹² selenato de cálcio^{4,10} e selenato de berílio^{8,9,11} já foram reportados previamente. Entretanto, nenhuma informação sobre decomposição térmica dos selenatos duplos de cálcio, de berílio e de amônio encontra-se disponível na literatura.

A termodecomposição destes compostos foi estudada através de métodos térmicos de análise, Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), obtidos sob atmosferas inerte e reativa. Os resultados foram comparados com os obtidos por métodos convencionais e através destes procurou-se estabelecer a estequiometria, a estabilidade térmica e sugerir o mecanismo de termodecomposição dos sais.

* Aluno de Iniciação Científica do Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

** Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

Parte experimental

Prepararam-se os selenatos duplos de cálcio, de berílio e de amônio misturando-se quantidades equimolares dos respectivos selenatos simples, 9, 12 em solução, deixando-os evaporar em dessecador sob vácuo contendo cloreto de cálcio anidro e armazenando-os ao abrigo da luz.

Os compostos foram analisados através da complexometria com EDTA, empregando calcon como indicador⁷ (Ca), absorção atômica⁸ (Be), iodometria⁵ (Se), Kjeldhal¹ (NH₃) e curvas TG^{3, 13} (H₂O). Os teores de Ca, Be, Se e NH₃ foram determinados também através das curvas TG. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados analíticos e termoanalíticos

Compostos	Componentes	Teor (%)		Curva TG
		Teórico	An. Quantitativa	
Ca(NH ₄) ₂ (SeO ₄) ₂ · 3H ₂ O	Ca	9,63	9,65	9,63
	Se	38,0	38,4	37,5
	NH ₃	8,19	8,24	8,06
	H ₂ O	13,0	-	13,0
Be(NH ₄) ₂ (SeO ₄) ₂ · 2H ₂ O	Be	2,46	2,49	2,61
	Se	43,0	43,0	42,9
	NH ₃	9,28	9,12	9,46
	H ₂ O	9,82	-	9,49

As curvas TG do selenato duplo de cálcio e amônio foram obtidas no equipamento Derivatograph, modelo Q-1500D, capaz de operar até 1.500°C. Utilizou-se massa de amostras da ordem de 60 mg, razão de aquecimento de 15°C min⁻¹, velocidade de registro de 2,5 mm min⁻¹, atmosfera de ar sintético e de nitrogênio com fluxo de 150 mL min⁻¹ e suporte de platina para amostra.

As curvas TG do selenato duplo de berílio e de amônio foram obtidas no equipamento da Perkin-Elmer Corporation, modelo TGS-2, capaz de operar até 1.000°C. Utilizou-se massa de amostras da ordem de 7-8 mg, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, velocidade de registro de 5 mm min⁻¹, atmosfera de ar sintético e nitrogênio com fluxo de 150 mL min⁻¹ e suporte de platina para amostra.

As curvas DTA foram obtidas no sistema DTA-1700, da Perkin Elmer Corporation, capaz de operar até 1.500°C. Utilizaram-se condições idênticas às descritas para as curvas TG obtidas no equipamento TGS-2.

As curvas TG e DTA estão representadas através das Figuras 1 a 6 e os seus resultados, nas Tabelas 2 e 3.

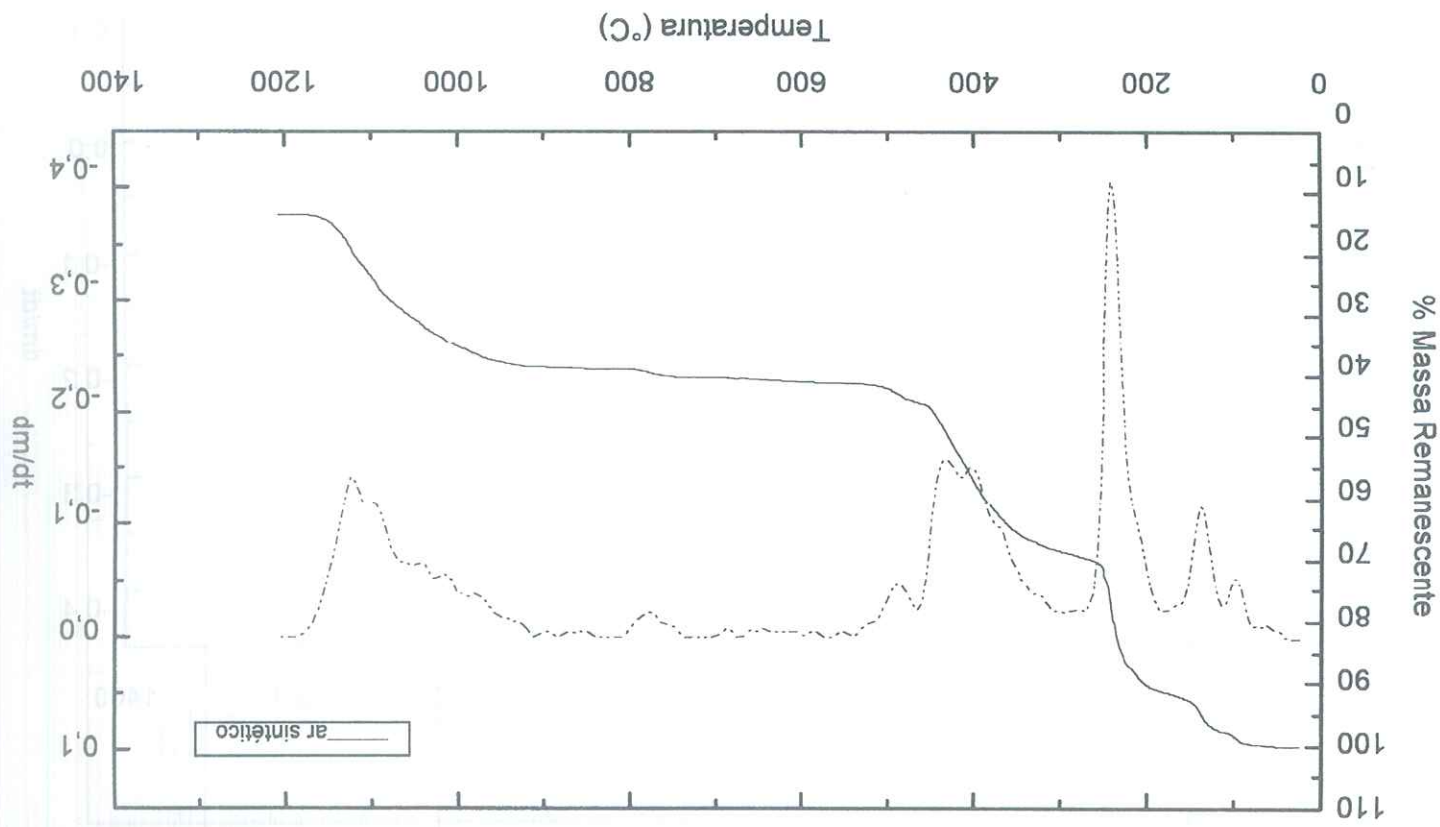


FIGURA 1 - Curvas TG e DTA para o Ca(NH₄)₂(SeO₄)₂ · 3H₂O, m_p = 61,0 mg.

FIGURA 3 - Curvas DTA para o $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

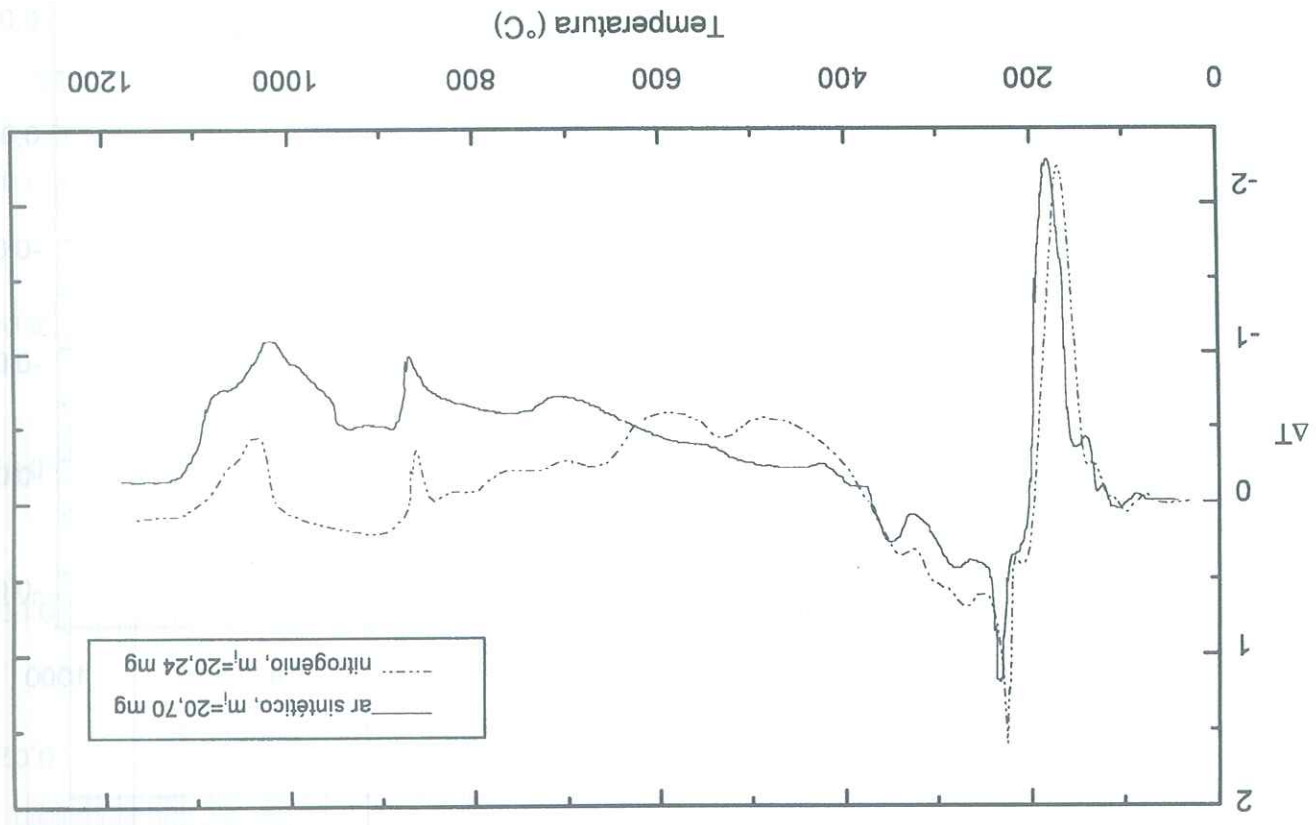


FIGURA 2 - Curvas TG e DTG para o $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $m_1 = 57,8 \text{ mg}$.

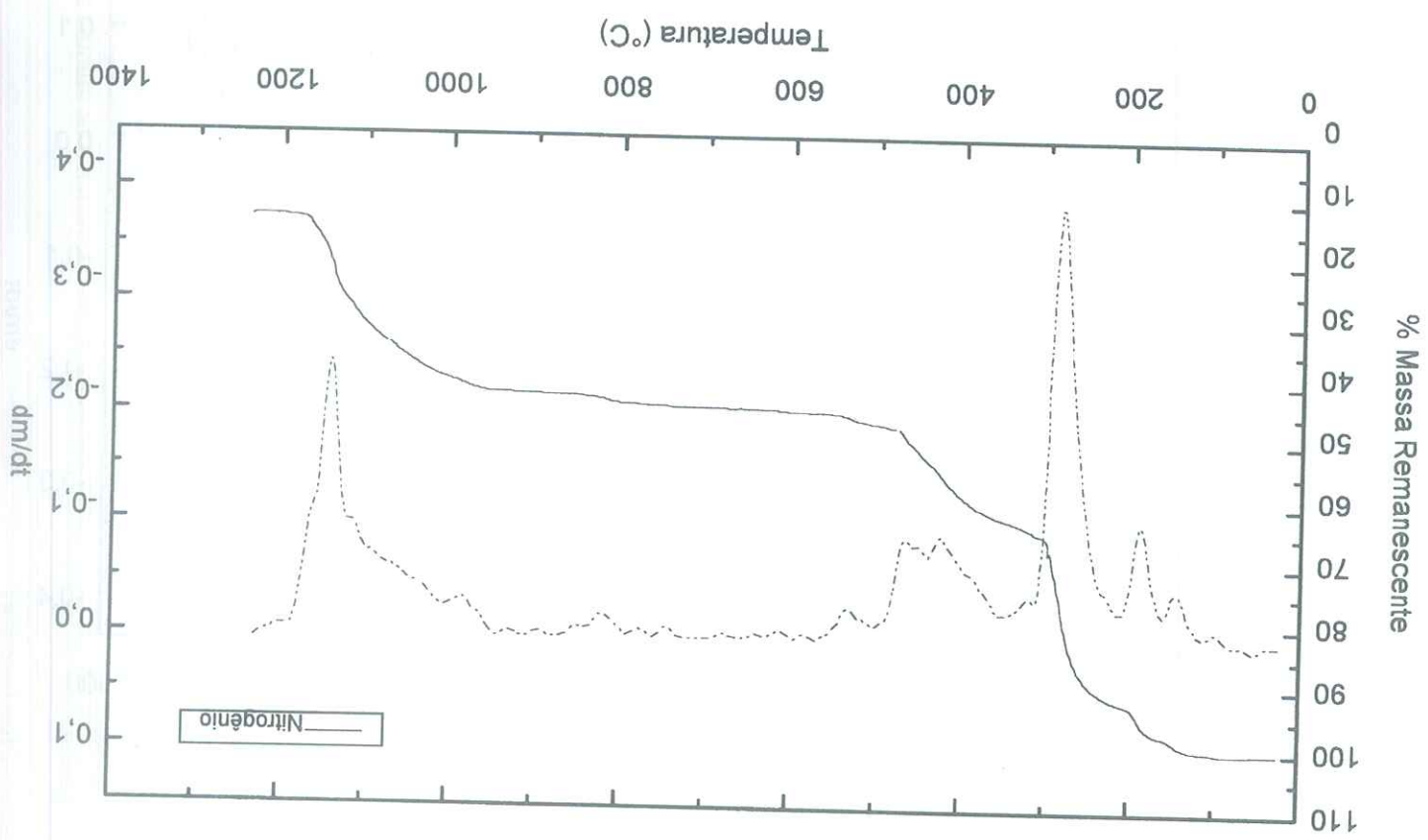


FIGURA 5 - Curvas TG e DTG para o $\text{Be}(\text{NH}_4)_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $m_i = 8,41 \text{ mg}$.

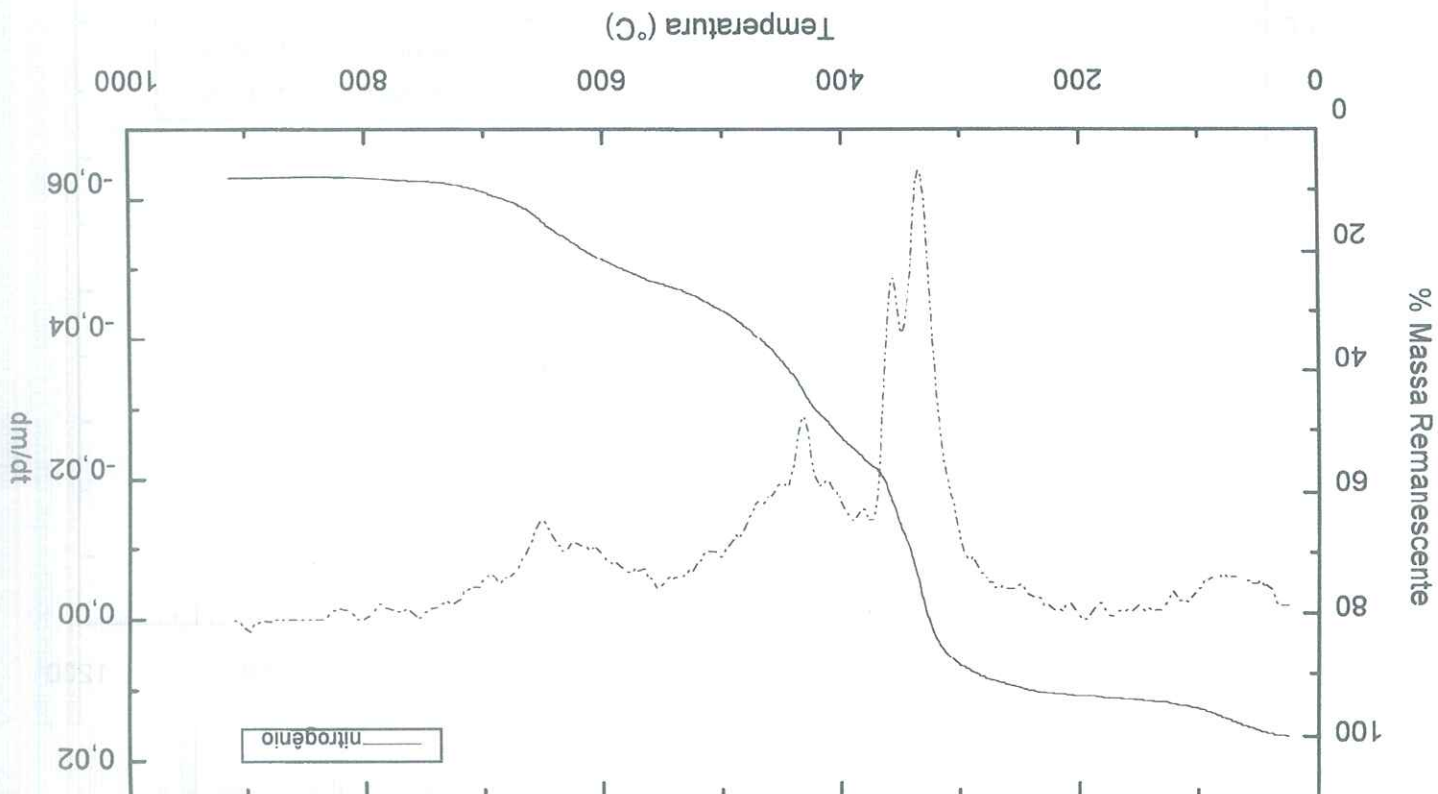


FIGURA 4 - Curvas TG e DTG para o $\text{Be}(\text{NH}_4)_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $m_i = 8,45 \text{ mg}$.

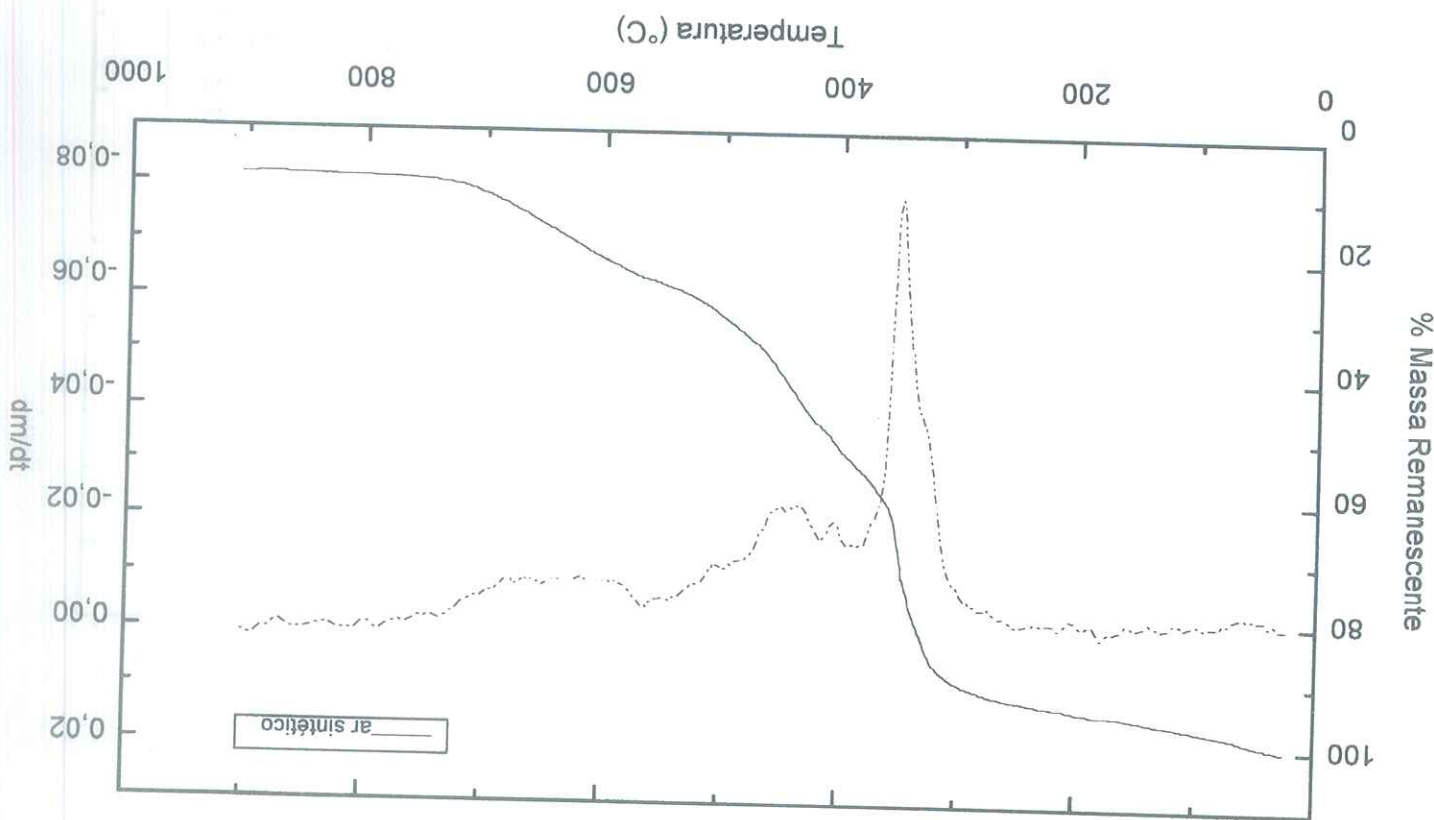


Tabela 2 - Variação de massa, intervalos de temperatura e correspondentes perdas parciais obtidas das curvas TG e temperatura associada dos picos obtidos das curvas DTA para o selenato duplo de cálcio e amônio

Atmosfera	Δm (mg)	ΔT (°C)	Perdas parciais		Natureza dos picos (°C)	
					endo	exo
N_2 $m_i = 57,8\text{mg}$	1,25	100-153	$1/2 H_2O$		80, 111, 134	225
	3,76	153-229	$1 1/2 H_2O$		171, 215, 327	270
	27,90	228-780	$1 H_2O + (NH_4)_2 SeO_4$		389-532	
	1,09	780-966	$1/4 O_2$		532-666, 704	
	16,02	966-1200	$SeO_2 + 3/4 O_2$		770, 823, 864, 1034	
ar sintético $m_i = 61,0\text{mg}$	1,32	100-120	$1/2 H_2O$		88, 124, 142	234
	3,98	150-183	$1 1/2 H_2O$		181, 329, 378	279
	29,45	183-472	$1 H_2O + (NH_4)_2 SeO_4$		425, 541	
	2,31	472-745	$1/2 O_2$		589-751	
	1,21	745-929	$1/4 O_2$		870, 988	
	14,46	929-1200	$SeO_2 + 1/4 O_2$		1020, 1075	

Tabela 3 - Variação de massa, intervalos de temperatura e correspondentes perdas parciais obtidas das curvas TG e temperatura associada aos picos obtidos das curvas DTA para o selenato duplo de berílio e amônio

Atmosfera	Δm (mg)	ΔT (°C)	Perdas parciais		Natureza dos picos (°C)	
					endo	exo
N_2 $m_i = 8,41\text{mg}$	0,40	30-150	$1 H_2O$		96	
	0,20	150-230	$1/2 H_2O$			132-390
	0,20	230-289	$1/2 H_2O$		410-450	
	4,13	289-440	$(NH_4)_2 SeO_4$		547	
	2,81	440-800	$SeO_2 + 1/2 O_2$		589-900	
ar sintético $m_i = 8,45\text{mg}$	0,40	30-120	$1 H_2O$		132	
	0,20	120-220	$1/2 H_2O$			144-410
	0,22	220-293	$1/2 H_2O$			
	4,15	293-443	$(NH_4)_2 SeO_4$		410-646	
	2,84	443-810	$SeO_2 + 1/2 O_2$		646-900	

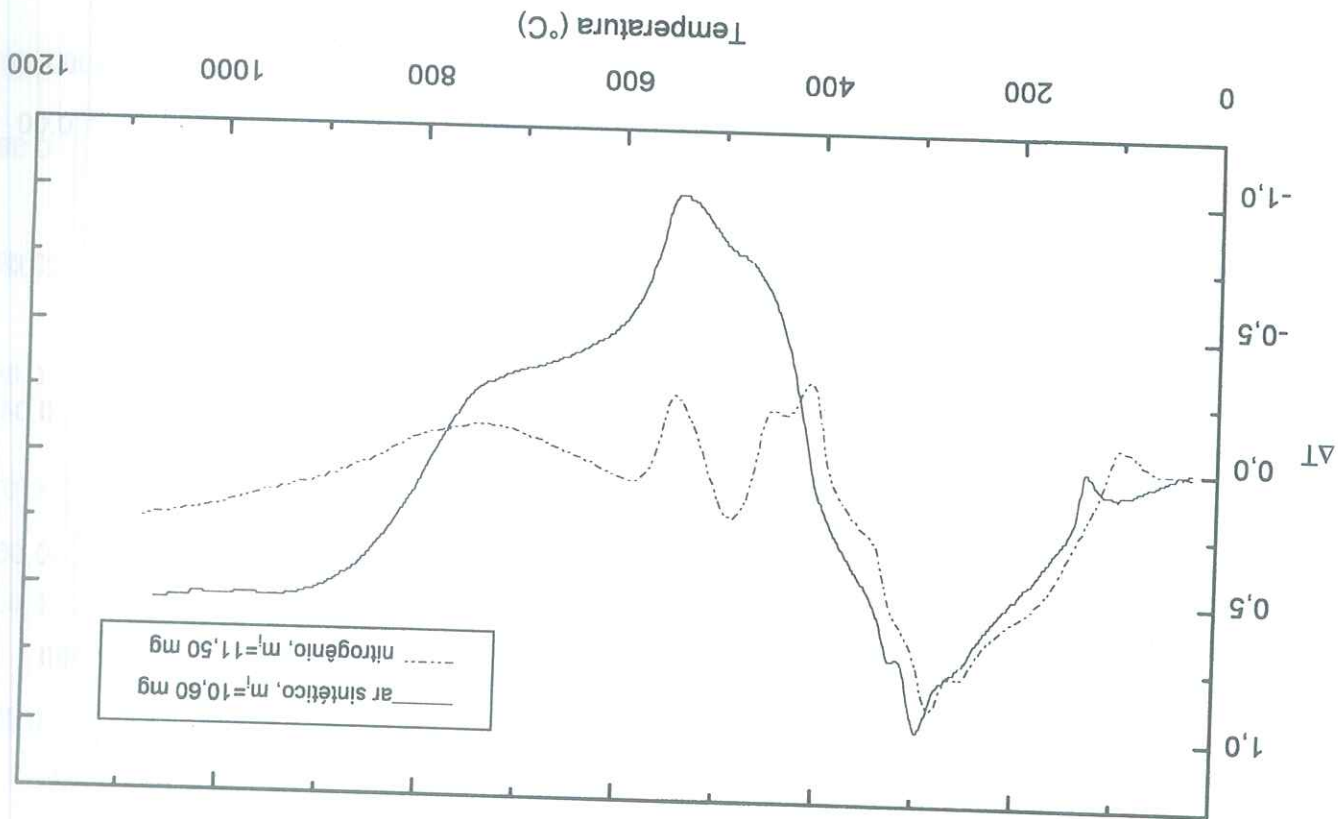


FIGURA 6 - Curvas DTA para o $Be(NH_4)_2(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

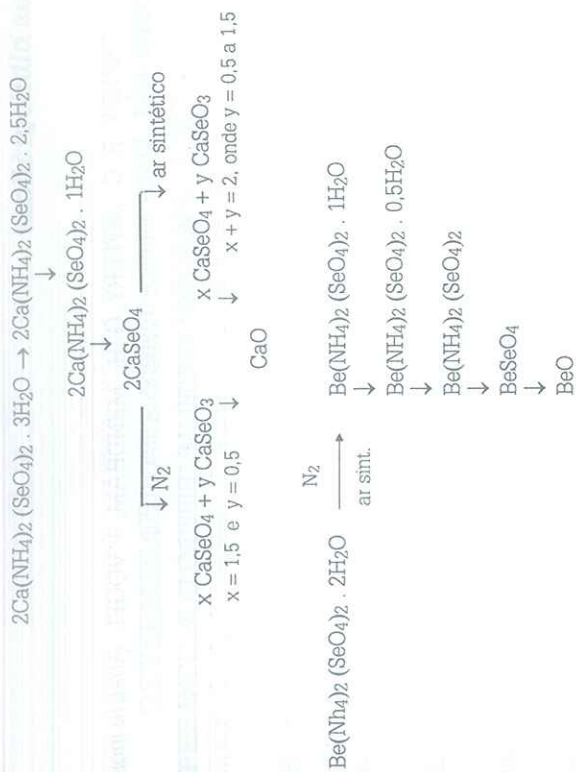
As curvas TG (ar sintético e N₂), Figuras 1 e 2 do Ca(NH₄)₂SeO₄·3H₂O, mostram as perdas de 0,5 e 1,5 molécula de H₂O até 120°C e 183°C, respectivamente. A perda de 1 molécula de H₂O restante ocorreu simultaneamente ao início da termod decomposição do selenato de amônio. A termod decomposição do (NH₄)₂SeO₄ ocorreu em duas etapas de perdas de massa (de 183°C até 472°C) com proporções diferentes para curvas sob atmosfera de ar sintético e N₂, e que corresponde provavelmente à redução do selenato de amônio juntamente com termod decomposição, originando a formação de Se (cinzento), Se (vermelho), SeO₂ e a oxidação do NH₄⁺ a N₂ e formação de H₂O, seguido de posterior sublimação do Se (cinzento) e de SeO₂.¹²

As últimas etapas de perda de massa correspondem à perda de 0,5 O₂ (745°C) com formação de CaSeO₄, CaSeO₃ sob atmosfera de ar sintético, posteriormente com mais formação de CaSeO₃ e finalmente originando CaO em 1.200°C. Na curva sob atmosfera de N₂ há pequena variação entre CaSeO₄ e CaSeO₃, porém a termod decomposição final origina CaO em 1.200°C. As curvas DTG indicam a presença de mais etapas de termod decomposição que as observadas para as curvas TG. As curvas DTA (ar sintético e N₂), conforme Figura 3, apresentam três picos endotérmicos até a 200°C referentes à desidratação, um pico exotérmico, seguido de picos endotérmicos até a 450°C, de acordo com a termod decomposição do selenato de amônio observado nas curvas TG e picos endotérmicos de 450°C a 1.200°C referentes à termod decomposição do selenato de cálcio a selenito correspondente e finalmente a CaO.

As curvas TG (ar sintético e N₂) do Be(NH₄)₂SeO₄·2H₂O (Figuras 4 e 5) apresentam perda lenta das duas moléculas de água de hidratação até 300°C, seguido da termod decomposição do selenato de amônio (em única etapa) até 450°C, com redução do selenato a selênio (cinzento), selênio (vermelho) e SeO₂, e oxidação de NH₄⁺ a N₂ e formação de H₂O, seguido de sublimação do Se (cinzento) e SeO₂.¹² Consecutiva a esta etapa, temos a termod decomposição até aproximadamente 800°C do selenato de berílio com formação do BeO.

As curvas DTA (ar sintético e N₂), conforme Figura 6, apresentam um pico endotérmico até aproximadamente 140°C, referente à desidratação, seguido de pico exotérmico em temperatura de aproximadamente 300°C devido à termod decomposição do selenato de amônio. Consecutivo ao final da termod decomposição do selenato de amônio verifica-se um pico endotérmico largo (ar sintético) com máximo em 572°C, e picos endotérmicos (N₂) em 464°C, 500°C e 588°C referentes ao final da termod decomposição anterior e início da termod decomposição do selenato de berílio com formação de BeO.

Os mecanismos de termod decomposição sugeridos através das informações das curvas TG e DTA estão esquematizados a seguir:



Conclusão

Através do método proposto, os selenatos duplos dos respectivos metais e amônio foram formados e, através das curvas TG e DTA, estabeleceu-se a estequiometria dos compostos. A atmosfera teve maior influência no comportamento do composto de cálcio, sobretudo na etapa de termod decomposição do selenato de amônio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, pelo auxílio financeiro (Processo n. 850853-1 e Processo n. 90/4884-7).

COSTALONGA, A. G. C., SPIRANDELI CRESPI, M., RIBEIRO, C. A. Preparation, characterization and thermal behavior of double selenates of calcium, beryllium and ammonium. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v.21, p.49-60, 1996.

■ **ABSTRACT:** The preparation and thermal decomposition of ammonium selenate and calcium and beryllium selenates have been reported previously. However, there are not any information in the literature concerning the thermal decomposition of double selenates of calcium, of beryllium and ammonium. *Thermogravimetry (TG), Differential Thermal Analysis (DTA) were used in the studies and characterisation of these compounds.*

■ **KEYWORDS:** Double selenates; ammonium selenate; thermogravimetry; differential thermal analysis; calcium; beryllium.

- 1 BASSET, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J. VOGEL. *Análise inorgânica quantitativa*. 4.ed., Rio de Janeiro, Guanabara, 1981. 690p.
- 2 COSTALONGA, A. G. C., SPIRANDELI CRESPI, M., RIBEIRO C. A., IONASHI-RO, M. Preparação e estudo da decomposição térmica do selenato duplo de magnésio e amônio. *Química Nova*, v.14, n.4, p.61. 1991.
- 3 GARN, P. D. *Thermoanalytical Methods of Investigation*. New York: Academic, 1965
- 4 DE ÁVILA AGOSTINI, P. R., DE CASTILHO AGOSTINI, E., GIOLITO, I., IONASHIRO, M. Thermal decomposition of magnesium and calcium selenate. *Thermochemica Acta*, v.145, p.367-71, 1989.
- 5 GIOLITO, I. *Contribuição ao estudo dos selenatos de terras raras*. São Paulo, 1968, 75p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Farmácia e Bioquímica, Universidade de São Paulo.
- 6 MÉTODOS e especificações analíticas para espectrofotometria de absorção atômica. Varian., Intralab. (Manual de Equipamento).
- 7 OHLEWEILER, O. A. *Química analítica quantitativa*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974. v.2., 501p.
- 8 RIBEIRO, C. A. *Preparação, caracterização e estudo dos selenatos duplos de lantanídeos, de ítrio e berílio*. Araraquara, 1988, 69p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.
- 9 RIBEIRO, C. A. *Contribuição ao estudo do comportamento térmico de alguns selenatos e selenatos duplos de metais de transição e alcalino terrosos*. São Paulo, 1993. 152p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- 10 SELIVANOVA, N. M., SCHNEIDER, V. A., STOL'TSOV, I. The thermal decomposition of calcium selenate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v.4, n.7, p.667, 1959.
- 11 ———. Thermal decomposition of beryllium selenate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v.5, n.10, p.1101, 1960.
- 12 SPIRANDELI CRESPI, M., RIBEIRO, C. A., IONASHIRO, M. Studies on double selenates. Part 12. Thermal decomposition of ammonium selenate and of double selenates of lanthanide, and yttrium, and ammonium. *Thermochemica Acta*, v.239, p.157-69, 1994.
- 13 WENDLANDT, W. W. *Thermal Methods of Analysis*. 3.ed. New York: Wiley-Interscience, 1986, 848p.

Recebido em 6.2.1996.

Aceito em 5.3.1996.