

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde
a redação final da Tese defendida
pela Comissão Julgadora e aprovado
Campinas, 19/12/91
H. Gushikem"

PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE NIÓBIO(V)

ENXERTADO SOBRE A SUPERFÍCIE

DA SÍLICA GEL

Silvia Denofre

Tese de Mestrado

Orientador: Yoshitaka Gushikem

BC/103377

- 1991 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos Leitores

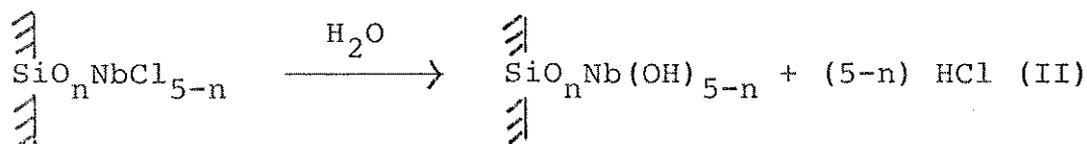
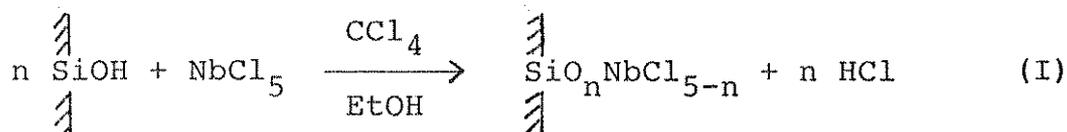
*Neste trabalho encontram-se:
670 dias de esperança, mais de 5.360 horas
de dedicação, muitos momentos alegres e
algumas frustrações.*

*Mas, acima de tudo neste trabalho, es
tã a certeza de que "VALEU A PENA".*

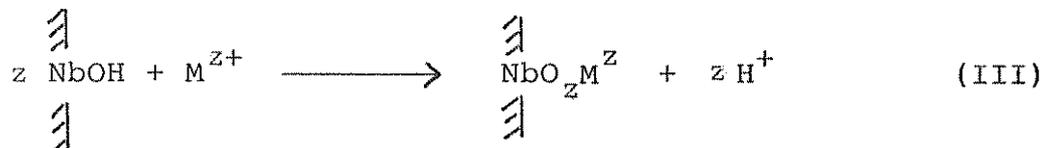
Silvia

RESUMO

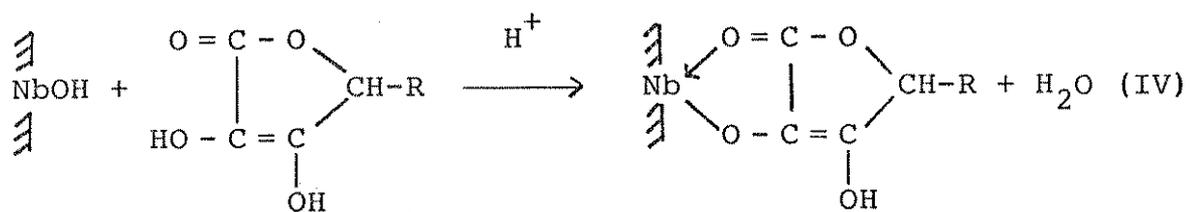
A sílica gel possuindo área superficial específica de $242 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho de partícula entre $0,063 - 0,200 \text{ mm}$ foi quimicamente modificada com Nb(V) através das reações:



A sílica modificada, SiNb, foi usada para adsorver vários íons metálicos ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e Hg) de uma solução aquosa a 298 K e diferentes valores de pH. O processo de troca iônica no presente caso pode ser representado através da equação:



A pH menores, foi também observado que SiNb forma complexo estável com ácido ascórbico, de acordo com a equação:

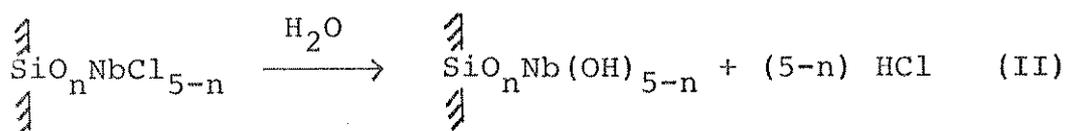
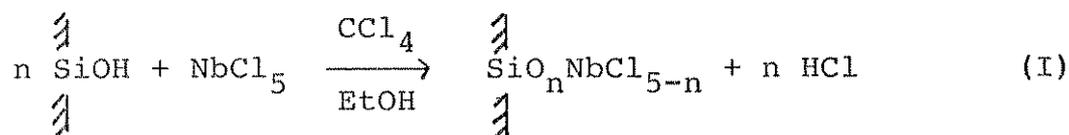


onde, $\text{R} = \text{CHOHCH}_2\text{OH}$

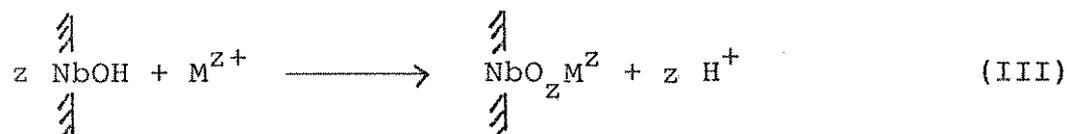
O ácido ascórbico imobilizado na superfície da SiNb foi empregado para a redução de Fe(III), Cr(VI) e Cu(II).

SUMMARY

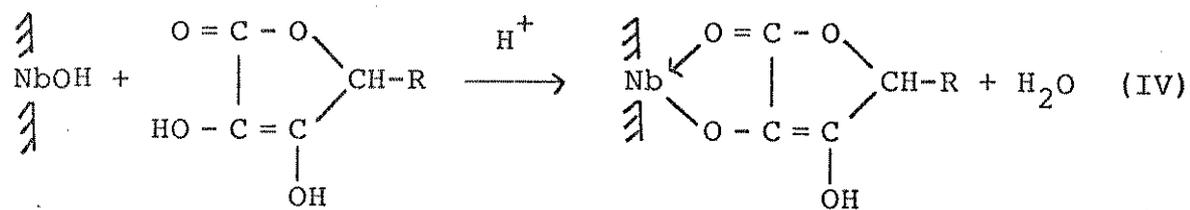
Silica gel having specific surface area of $242 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and particle size between $0.063 - 0.200 \text{ mm}$ was chemically modified with Nb(V) through the reactions:



The modified silica, SiNb, was used to absorb various metal ions ($\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ and Hg) from an aqueous solution at 298 K and variable pH. The exchange process can be represented in the present case through the reaction equation:



At lower pH, it was also observed that SiNb was able to form stable complex with ascorbic acid, according with the reaction:



where, $\text{R} = \text{CHOHCH}_2\text{OH}$

The immobilized ascorbic acid on the SiNb surface was used to reduce Fe(III), Cr(VI) and Cu(II).

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À minha mãe, Lourdes, minha irmã, Silvana, e ao meu sobrinho, Aron pelo amor e carinho recebidos ao longo desses anos e pelo exemplo de coragem e espírito de luta que eles me passaram.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, por sua paciência, amizade, atenção, pelo respeito a minhas opiniões e pela orientação sempre segura e constante.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro recebido.

Aos amigos do Departamento de Química da UNICAMP que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos amigos: Margarida, Elza, Wânia, Lilian, Edilson, Gunther, Carlos (Gaúcho), Lauro, Rita, Júnior, Silvana, Edésio, Sirlei, Reinaldo, Evanise, Geraldo, Aluísio, Carlos (Paraguai), Neusa, Walda, Missao, Conceição e Mari que muito me ensinaram nesses anos de convivência.

À Patrícia, minha velha amiga, que vem acompanhando as minhas batalhas desde a muito tempo, pela paciência e compreensão diante das minhas neuroses e pela alegria compartilhada frente às vitórias.

Ao Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo, pelo inestimável auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Sandra de Castro, pelas facilidades concedidas e disponibilidade para obtenção do X.P.S..

À Sílvia e Iveraldo pelos eficientes trabalhos datilográficos e desenhos.

MEUS AGRADECIMENTOS.

ÍNDICE

	Página
I - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Modificação da Superfície com Compostos Inor- gânicos.....	03
1.2 - Considerações Gerais sobre o Óxido de Nióbio (V).....	04
1.3 - Considerações sobre Algumas Técnicas de Carac <u>ter</u> zação.....	06
1.3.1 - Infravermelho por transformada de Fou- rier (FT-IR).....	06
1.3.2 - Espectroscopia fotoelétrica de Raio X (XPS).....	06
II - OBJETIVO.....	08
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	10
3.1 - Solventes.....	10
3.2 - Reagentes.....	10
3.3 - Soluções.....	12
3.4 - Ativação da Sílica Gel.....	13
3.5 - Purificação do Pentacloreto de Nióbio.....	14
3.6 - Modificação da Superfície da Sílica Gel.....	14

3.7 - Caracterização da Sílica Funcionalizada com Óxido de Nióbio(V).....	16
3.7.1 - Análise do metal.....	16
3.7.2 - Medida de Área Superficial (S_{BET})....	16
3.7.3 - ESCA.....	17
3.7.4 - Análise termogravimétrica (TGA).....	17
3.7.5 - Espectros na região do infravermelho	17
3.8 - Cinética de Adsorção de Íons Metálicos pela Sílica Funcionalizada (SiNb).....	18
3.9 - Isotermas de Adsorção de Íons Metálicos para SiNb.....	19
3.10 - Isotermas de Adsorção de Íons Metálicos para SiNb em Diferentes pH.....	21
3.11 - Complexação do Ácido L(+) Ascórbico com SiNb	22
3.12 - Coluna de Redução.....	23
3.12.1 - Íon Fe(III).....	23
3.12.2 - Íon Cr(VI).....	25
3.12.3 - Íon Cu(II).....	25
IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1 - Modificação da Superfície da Sílica Gel com Óxido de Nióbio(V).....	28
4.2 - Caracterização da Sílica Funcionalizada com Óxido de Nióbio(V).....	30
4.2.1 - Análise do metal.....	30

4.2.2 - Medida de área superficial específica (S_{BET}).....	30
4.2.3 - Espectroscopia fotoelétrica de Raio X (XPS).....	31
4.2.4 - Espectros de infravermelho.....	31
4.2.5 - Análise termogravimétrica (TGA).....	37
4.3 - Coluna de Redução.....	39
4.4 - Adsorção de Íons Metálicos pela SiNb.....	43
V - CONCLUSÕES.....	60
VI - BIBLIOGRAFIA.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Desenho esquemático do sistema utilizado na sublimação do pentacloreto de nióbio.....	15
Figura 2 - Sistema de agitação mecânica termostatizado..	20
Figura 3 - Sistema utilizado na redução de íons metálicos.....	24
Figura 4 - Espectro de emissão: a) pentóxido de nióbio; b) pentóxido de nióbio suportado sobre sílica gel (SiNb).....	32
Figura 5 - Espectro de emissão da SiNb.....	33
Figura 6 - Espectros de infravermelho: 1) sílica gel pura (Sip); 2) sílica inorganofuncionalizada (SiNb); 3) espectro obtido da razão entre os espectros 2 e 1 (Nb_2O_5 e $Nb(OC_2H_4)_5$]; 4) espectro da SiNbAAsc e 5) espectro obtido da razão entre os espectros 4 e 3 (ácido ascórbico).....	34
Figura 7 - Ácido ascórbico complexado com SiNb.....	36

Figura 8 - Curvas termogravimétricas.....	38
Figura 9 - Isoterma de adsorção em meio aquoso de íons metálicos (pH 5) da SiNb.....	45
Figura 10 - Isoterma de adsorção em meio aquoso de íons metálicos em diferentes pH da SiNb.....	59

I - INTRODUÇÃO

Existe atualmente um grande interesse em se modificar a superfície de óxidos metálicos através de técnicas de impregnação, processo de filmes e reações químicas [1-6].

Neste sentido, um dos materiais mais utilizados tem sido a sílica gel, que se apresenta como um sólido amorfo de composição $\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, que possui diferentes áreas específicas e diâmetro de poros (d_p) que variam entre $10 < d_p < 10.000 \text{ \AA}$ [7]. A escolha da sílica gel como matriz para modificação química tem sido definida devido às suas características tais como: a) estabilidade mecânica e química; b) ausência de inchamento em presença de solventes e c) estabilidade térmica.

A adsorção de reagentes químicos pela superfície da sílica pode ser dificultada pela presença de água. Existe mais de um tipo de ligação envolvendo a molécula de água com a superfície da sílica, 1) molécula de água ligada aos grupos hidroxilas por pontes de hidrogênio e 2) moléculas ligadas através de ligações coordenadas que se dão entre um par de elétrons livres do oxigênio da molécula de água e os orbitais d vazios do átomo de silício [8].

Esta água adsorvida fisicamente ou ligada por pontes de hidrogênio aos grupos silanóis pode ser removida por aquecimento entre 373 a 473 K, conseguindo-se, desta forma, a ativação da superfície da sílica gel sem afetar o número de grupos silanóis presentes na superfície [9-10].

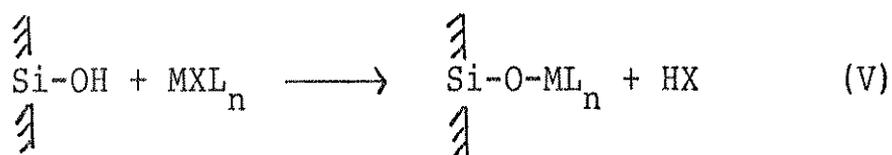
Quando ocorre uma variação na natureza química da superfície, há uma alteração na adsorbabilidade não apenas de substâncias cuja sorção é determinada por interações eletrotáticas, mas também, para aqueles compostos cuja sorção é comandada por ação de forças de dispersão. Portanto, a modificação da superfície da sílica por grupos orgânicos e inorgânicos com propriedades ácidas ou básicas, levam a obtenção de adsorventes específicos para os quais tais grupos são ativos [7, 11]. Sendo assim, um grande número de sílica quimicamente modificada tem sido sintetizada e suas propriedades de adsorção específica (seletividade) e troca iônica estudadas [4 - 6].

Considerando o excelente desempenho demonstrado pela sílica gel organofuncionalizada, a qual tem sido amplamente utilizada em análises inorgânicas [11 - 12], pré-concentração de íons [13 - 15], em cromatografia [16 - 18], imobilização de enzimas [17], suporte de catalisadores [19 - 21] e na adsorção de íons metálicos de soluções aquosas e não aquosas [22 - 23], alguns pesquisadores iniciaram estudos no campo da inorganofuncionalização mostrando que o uso de materiais obtidos pela modificação química de superfícies sólidas (óxidos) por compostos inorgânicos é muito amplo ganhando destaque as aplicações no campo de ciências de materiais, microeletrônica e catálise [24].

1.1 - Modificação da Superfície com Compostos Inorgânicos

Os principais métodos de modificação da superfície da sílica e outros óxidos metálicos por compostos inorgânicos podem ocorrer como resultado:

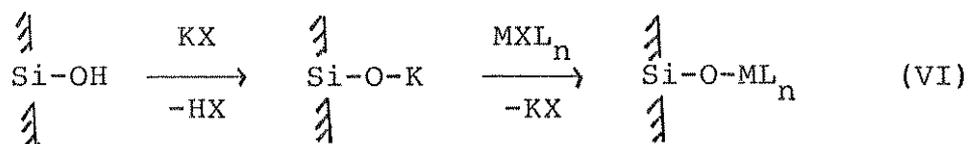
1) de uma interação química de grupos ativos da superfície com moléculas do agente modificador:



onde, X = grupo de saída

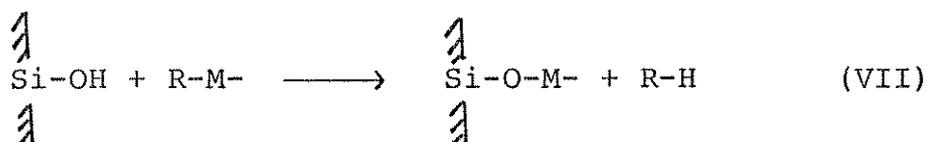
L = ligante ou grupamento inorgânico

2) da ativação química da superfície em relação às reações envolvendo modificações químicas por compostos inorgânicos:



onde, K = íon metal alcalino

3) e da fixação na superfície da sílica gel de um composto organometálico:

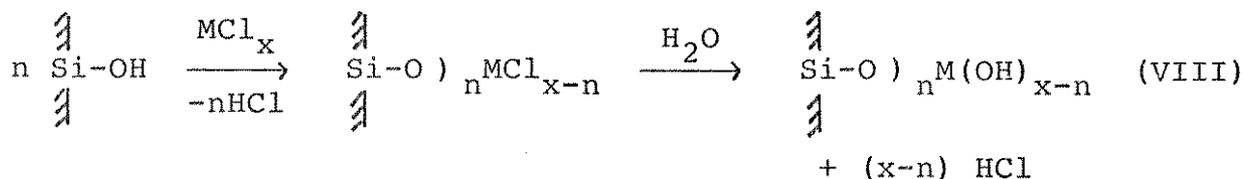


onde, R = hidrocarboneto

Este método é mais abrangente que o método 1, uma vez que a variedade de compostos organometálicos prontamente hidrolisados por grupos hidroxilas são consideravelmente maiores do que os compostos inorgânicos clássicos [24].

O método 1 vem sendo amplamente utilizado e pode ser empregado para modificação de materiais orgânicos e inorgânicos [24].

A modificação da superfície da sílica ou outros óxidos (Al_2O_3 e TiO_2) por haletos de metais de transição prontamente hidrolisados com a superfície hidroxilada do óxido pode ocorrer com a formação de mono e policamadas. Estas modificações podem ser efetuadas com o haleto do metal de transição na fase gasosa, em temperaturas elevadas, ou na presença de um solvente orgânico no qual este haleto é solúvel.



1.2 - Considerações Gerais sobre o Óxido de Nióbio (V)

Óxido de nióbio(V) é um sólido estável de difícil redução que apresenta dois tipos distintos de acidez em sua superfície. O primeiro tipo é a acidez de Lewis, que ocorre em átomos do metal coordenativamente insaturados, podendo aceitar um par de elétrons. O segundo é a acidez de Bronsted, que ocorre

em sítios que podem doar prótons para uma base. Os sítios ácidos de Bronsted são importantes na quebra catalítica [25 - 27]. O óxido de nióbio apresenta um forte caráter ácido de Bronsted quando aquecido em temperaturas moderadas entre 323 - 423 K. Este óxido tem sido empregado como catalisador para inúmeras reações como: redução de NO com NH_3 , metátese de propeno, dehidrogenação de etanol [2, 19, 28].

Egorov V.Yu e Sukhrev I.Yu estudaram a utilização de pentóxido de nióbio hidratado na obtenção de materiais orgânicos trocadores de íons com sorções características pré-determinadas [29 - 30]. Kimura e colaboradores também estudaram a síntese e a propriedade de troca do óxido de nióbio(V) hidratado [31].

Além disso, o óxido de nióbio(V) apresenta grande afinidade por moléculas orgânicas que contenham grupos carboxílicos em sua estrutura, formando complexos estáveis com estas moléculas [32 - 34, 80 - 83].

A síntese e caracterização de óxido de nióbio(V) suportado sobre a superfície da sílica gel tem sido objeto de investigações por parte de muitos pesquisadores nos últimos anos [1 - 6]. Este material, que pode ser encontrado ligado quimicamente à superfície da sílica formando uma monocamada, tem sido empregado com fins catalíticos no estudo de inúmeros processos [35 - 37], demonstrando alta atividade e seletividade.

Óxidos de nióbio(V) suportados, também são obtidos pelo modelo de filmes finos [3, 38] que são utilizados, principalmente, para conseguir informações a respeito das estruturas

desses materiais e de como elas podem ser influenciadas por interações óxido-óxido o que é importante para o entendimento das propriedades catalíticas.

1.3 - Considerações sobre Algumas Técnicas de Caracterização

1.3.1 - Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As vantagens em se fazer espectroscopia vibracional, no infravermelho, utilizando-se transformada de Fourier são inumeráveis. Este equipamento possui interferômetros no lugar de grades como os espectrômetros convencionais, o que permite receber a informação do espectro total durante uma varredura inteira, enquanto que o instrumento de grade recebe apenas a informação de uma banda estreita para um dado intervalo de tempo.

Na espectroscopia de transformada de Fourier, medidas de transmitâncias muito baixas podem ser feitas, logo, esta técnica pode ser empregada em análise de materiais que apresentam sinal de baixa intensidade [39].

1.3.2 - Espectroscopia fotoelétrica de raio X (XPS)

Para os experimentos de XPS as amostras são geralmente analisadas no estado sólido. Existem diferentes tipos de fonte para o fóton raio X, as quais apresentam energias variadas.

Esta técnica é basicamente de análise superficial, pois a penetração do raio X não é muito grande (aproximadamente 30 Å) portanto, é importante garantir a representatividade da amostra utilizada na análise.

O XPS é muito utilizado em análise qualitativa para identificação de todos os elementos presentes na amostra, indicar o raio atômico, mostrar se os átomos de um dado elemento es tão em posição equivalente ou não e para indicar o estado de oxidação de um elemento dentro da molécula. Em análise quanti tativa, as áreas dos picos no espectro de XPS é considerada diretamente proporcional ao número de átomos do elemento do qual ele deriva, portanto, pode-se obter a porcentagem atômica de ca da elemento na amostra [40].

II - OBJETIVO

Nos últimos anos, um grande número de pesquisadores tem dedicado atenção especial para a obtenção de superfícies modificadas através da imobilização de grupos orgânicos e inorgânicos, sendo que o material mais utilizado como matriz para as modificações químicas é sílica gel [1 - 3, 49 - 52].

Vários trabalhos a respeito de óxidos de nióbio(V) suportado sobre a sílica gel podem ser encontrados na literatura [53]. A sílica gel modificada com óxido de nióbio(V) foi empregada nestes estudos, como trocador iônico, como catalisador para uma série de reações, tais como: hidrogenação de CO, reação de metátese de propeno, onde demonstrou excelente desempenho [19 - 21].

O óxido de nióbio(V) também demonstra grande afinidade por moléculas orgânicas que contenham grupos carboxílicos em sua estrutura [32 - 34].

Tendo em vista o desempenho deste material nos diferentes experimentos, resolveu-se estudar as propriedades do óxido de nióbio(V) disperso em monocamada sobre a superfície da sílica gel.

Neste trabalho, a sílica gel inorganofuncionalizada com óxido de nióbio(V) que doravante será representada por SiNb foi preparada e caracterizada para ser utilizada com as seguintes finalidades:

- Determinar a capacidade de troca da SiNb pelos íons

metálicos Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) em meio aquoso.

- Determinar a formação do complexo entre a SiNb com ácido ascórbico que será representado por SiNbAAsc.

- Estudar a reatividade do complexo SiNbAAsc, frente à redução de íons metálicos. Os íons estudados foram Fe(III), Cr(VI) e Cu(II).

III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Solventes: procedência e tratamento

a) Tetracloreto de carbono (Merck) - o solvente foi utilizado após o mesmo ter sido seco com peneira molecular ativada (4 A°, Merck).

b) Álcool etílico (comercial) - o produto foi utilizado após ter sido: 1) tratado com óxido de cálcio e 2) mantido sob refluxo com uma mistura de iodo e magnésio por 4 horas e destilado [41].

3.2 - Reagentes: procedência e tratamento

a) Sílica gel (Merck) - utilizou-se a sílica gel 100 (com tamanho das partículas de 70 - 230 mesh com diâmetro médio dos poros de 100 A°, e área superficial específica de $242\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

b) Pentacloroeto de nióbio (Inlab) - ver o procedimento de purificação mais adiante.

c) EDTA (Carlo Erba) - foi utilizado após ter sido seco em estufa a 383 K por 12 horas e resfriado em dessecador. O reagente foi usado como padrão primário [42].

d) Hidróxido de sódio (Quimis).

e) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Merck); $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Nuclear); ZnCl_2 (Ecibra); CdCl_2 (Baker); HgCl_2 (Baker) e $\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba).

f) Ácido L (+) - Ascórbico (Merck).

g) Oxalato de sódio (Merck) - ampola contendo solução padrão 0,1 N.

h) Permanganato de potássio (Anidrol).

i) Filamento de Fe(II) e Fe(III) padrão - foi utilizado após ter sido devidamente lixado, lavado com água destilada e seco com acetona.

j) Nitrato de cobre (Quimis).

l) Dicromato de potássio (Vetec).

m) Cloreto férrico (Carlo Erba).

n) Soluções tampões - pH = 1 e 2 KCl/HCl e $\text{KNO}_3/\text{HNO}_3$; pH = 3 biftalato de potássio/ HCl ; pH = 4, 5 e 6. NaAc/HAc ; pH = 7 ácido [1,4-piperazina bis etano sulfônico] (pipes) e pH = 10 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$.

o) Indicadores - murexida, xilenol orange e negro de eriocromo T necessários para determinação de cada íon metálico [43, 44].

p) Agentes complexantes - 1,10-fenantrolina (Sigma) - utilizado para complexar Fe(II) e 1,5-difenilcarbazida (Merck) utilizado para complexar Cr(VI) [42].

3.3 - Soluções

a) Soluções estoque dos íons metálicos - foram preparadas soluções aquosas, com concentração em torno de $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ soluções dos íons metálicos Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) as quais foram padronizadas com solução padrão de EDTA (0,01 M) [43, 44]. As diluições para estas soluções foram feitas, quando necessárias, transferindo-se alíquotas de 5,0, 7,0, 10,0, 12,0, 15,0, 20,0, 25,0, 30,0, 35,0, 38,0, 40,0 e 45,0 mL para balão volumétrico de 50 mL e completando-se o volume com água bidestilada.

b) Soluções padrões Fe(II) e Fe(III)

Padrão de Fe(II) - foi preparada uma solução 500 ppm dissolvendo-se 0,25 g de Fe metálico em ácido clorídrico concentrado a quente e diluindo-se à 500 mL.

Padrão de Fe(III) - foi preparada uma solução 1002 ppm dissolvendo-se 0,5011 g de Fe metálico em uma solução de ácido nítrico em água (2:1) e diluído à 500 mL com uma concentração final do meio ácido de 0,1 M.

c) Soluções dos agentes complexantes

1,10-fenantrolina - foi preparada em água bidestilada a 0,25% (m/v) [42].

1,5-difenilcarbazida - foi preparada uma solução a 0,25% (m/v) em uma mistura 50% (v/v) de acetona e água [42].

d) Solução estoque de dicromato de potássio - foi pre

parada uma solução $9,95 \times 10^{-5}$ M pesando-se 0,0293 g de $K_2Cr_2O_7$ e dissolvendo-se em 1000 mL de água bidestilada.

e) Solução estoque de nitrato de cobre - foi preparada em água bidestilada, com concentração $4,71 \times 10^{-4}$ M. A padronização da solução foi feita com EDTA (0,01 M) usando-se, como indicador, murexida em pH = 10. Diluiu-se a solução estoque a uma concentração de $1,89 \times 10^{-4}$ M antes de sua utilização.

f) Solução estoque de cloreto férrico - preparou-se uma solução $5,21 \times 10^{-3}$ M em ácido clorídrico (0,05 M). Padronizou-se a solução com EDTA (0,01 M), utilizando-se tiocianato de potássio como indicador. Esta solução foi diluída a concentração de $1,60 \times 10^{-3}$ M antes de sua utilização.

g) Solução de ácido L (+) - Ascórbico - foi preparada, uma solução do ácido de concentração igual a 0,084 M, a qual, foi padronizada utilizando-se permanganato de potássio (0,0198 M) em meio de ácido sulfúrico (1:1) [84]. Esta solução foi preparada no momento de sua utilização.

3.4 - Ativação da Sílica Gel

A sílica gel 100 foi inicialmente ativada através de aquecimento a 423 K, a vácuo, por 2 horas [45, 46].

Este tratamento tem como finalidade expor os grupos silanóis (Si-OH) da superfície da sílica ao agente modificador através da remoção das moléculas de água.

3.5 - Purificação do Pentacloroeto de Nióbio

O NbCl_5 foi sublimando na linha de vácuo a uma temperatura de 413 K.

O material depositava-se na parede do dedo frio do sublimador (temperatura mantida baixa com nitrogênio líquido) e, posteriormente, era recolhido em um frasco sob atmosfera inerte. Para esta transferência, as operações foram feitas em "saco de nitrogênio" (ver Figura 1).

3.6 - Modificação da Superfície da Sílica Gel

Inicialmente, cerca de 22 g ($8,14 \times 10^{-2}$ mol) de pentacloroeto de nióbio, suspenso em 300 mL de tetracloreto de carbono e 40 mL de etanol seco foram colocados para refluxar por 30 minutos até a completa dissolução do pentacloroeto de nióbio. Em seguida, adicionou-se à mistura 75 g de sílica gel ativada e a mistura resultante foi submetida ao aquecimento durante 52 horas em atmosfera de nitrogênio seco e constante agitação na temperatura de refluxo do solvente.

A sílica funcionalizada, obtida como produto do meio reacional descrito acima, foi filtrada e lavada várias vezes com tetracloreto de carbono sob atmosfera de nitrogênio e depois com álcool etílico seco até eliminar todo o HCl adsorvido. O material foi então aquecido em alto vácuo por 4 horas a uma temperatura de 413 K.

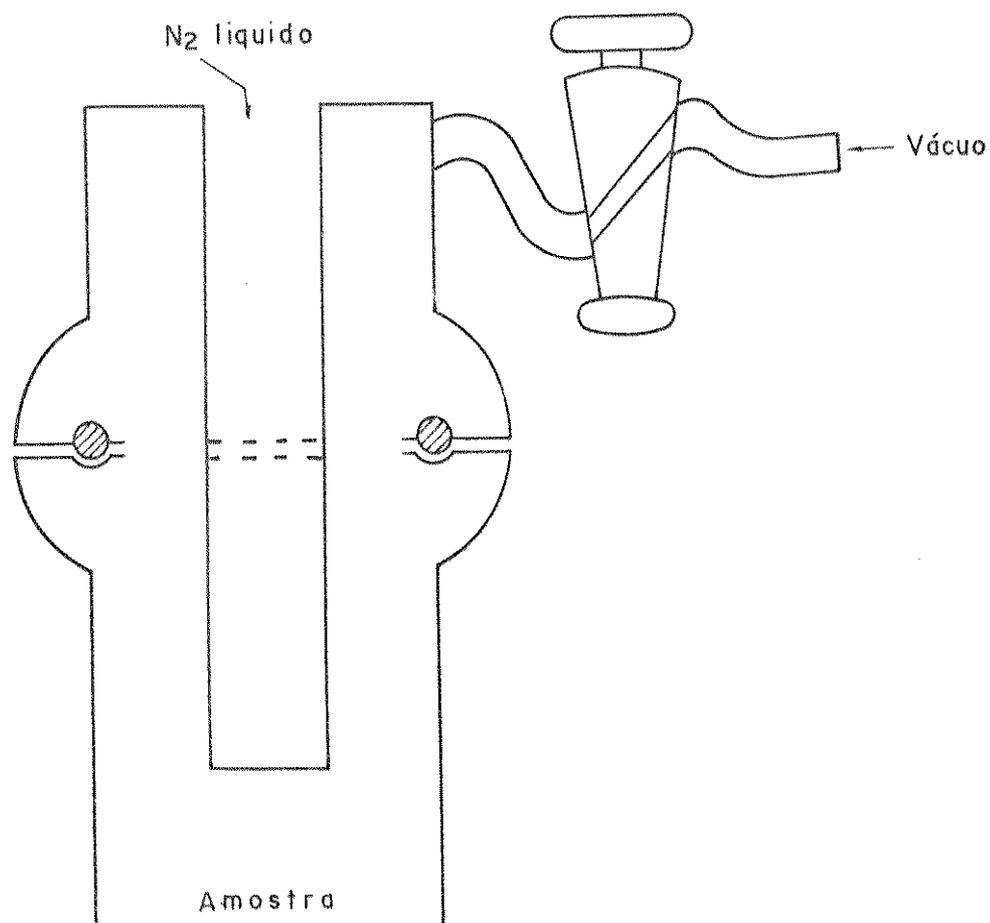


Figura 1 - Desenho esquemático do sistema utilizado na sublimação do pentacloreto de nióbio.

Hidrolisou-se o material colocando-o em contato com água bidestilada. A sílica funcionalizada com óxido de nióbio (V) foi seca em estufa a 373 K e posteriormente guardada em um frasco.

3.7 - Caracterização da Sílica Funcionalizada com Óxido de Nióbio (V)

3.7.1 - Análise do metal

A quantidade de metal fixada ao suporte foi determinada conforme procedimento:

A uma massa de aproximadamente 100 mg de SiNb, adicionou-se 50 mL de uma solução de hidróxido de sódio (0,15 M) e aqueceu-se durante 30 minutos, necessário para completa dissolução da sílica. O precipitado resultante em solução, foi então recolhido através de filtração e o material retido no filtro foi levado para calcinar inicialmente à 573 K por meia hora, seguido por aquecimento à 1273 K. Pela diferença entre a massa pesada inicialmente e a massa obtida no final do processo, tem-se a quantidade de nióbio na superfície da sílica.

3.7.2 - Medida de área superficial (S_{BET})

Utilizou-se do método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) [47 - 48] para se obter a medida de área superficial específica para a sílica funcionalizada com óxido de nióbio (V).

3.7.3 - ESCA

Esta técnica foi empregada com a finalidade de se estimar a porcentagem de óxido de nióbio (V) disperso sob a superfície da sílica gel [40].

As medidas foram feitas com o aparelho espectrofotômetro ESCA - 36 de McPherson Co.. Como fonte para excitação da amostra utilizou-se a radiação $AlK\alpha$ de energia igual a 1486,6 eV mantendo-se a pressão na câmara de análise de 10^{-7} Torr.

3.7.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada utilizando-se o equipamento Termo analisador Dupont modelo 1090. As amostras de sílica pura (Sip), sílica funcionalizada (SiNb) e sílica funcionalizada complexada com ácido ascórbico (SiNbAAsc) foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até 1.228 K.

Para essas análises foram utilizadas entre 3 - 7 mg das amostras.

3.7.5 - Espectros na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para sílica pura (Sip), sílica funcionalizada (SiNb) e sílica funcionalizada complexada com ácido ascórbico (SiNbAAsc) foram obtidos após trituração das amostras em almofariz de ágata e di

luição em KBr com concentrações relativas de 10 e 15% (em peso). As amostras foram colocadas em cela de reflectância difusa, modelo DR-81 da Japan Spectroscopic Co. Ltda., e os espectros registrados na região de $2.100 - 1.200 \text{ cm}^{-1}$ utilizando-se o equipamento Nicolet modelo 60 SXB FT-IR, adquirido através do projeto PADTC/CNPq 700075/84) [39].

3.8 - Cinética de Adsorção de Íons Metálicos pela Sílica Funcionalizada (SiNb)

Fez-se um estudo da cinética de adsorção de íons metálicos pela SiNb utilizando-se o íon Cu(II) . A técnica utilizada foi a de batelada. Pesou-se seis amostras, cada uma contendo cerca de 200 mg de SiNb, as quais foram transferidas para tubos de agitação em presença de uma alíquota de 25 mL de uma solução $1,05 \times 10^{-3} \text{ M}$ de íon Cu(II) (manteve-se constante o número de mol adicionado do íon metálico para os seis tubos de agitação) seguida de 5 mL de uma solução tampão ($\text{pH} = 5$) e completou-se o volume para 50 mL. Os tubos foram colocados para agitar em banho termostaticado a 298 K variando-se o tempo de agitação de 1 a 6 horas.

Após o período de agitação, o sólido foi separado do líquido por decantação e o metal presente no líquido sobrenadante analisado utilizando-se EDTA (0,01 M) como titulante e murexida como indicador a $\text{pH} = 10$.

Analisando os resultados observou-se que o sistema atingiu o equilíbrio em 3 horas.

3.9 - Isotermas de Adsorção de Íons Metálicos pela SiNb

Foram estudadas as isotermas de adsorção para os íons Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) em meio aquoso pela técnica de batelada.

Várias amostras foram pesadas, cada uma contendo aproximadamente 200 mg do material funcionalizado e transferidas para tubos de agitação em presença de 5 mL da solução tampão (pH=5) e diferentes alíquotas do íon metálico e o volume final ajustado para 50 mL. Os tubos foram colocados no agitador, com banho termostaticado, e agitados durante 3 horas a 298 K (ver Figura 2).

Nota: Utilizou-se um sistema de agitação mecânica como mostrado na Figura 2 para evitar a abrasão da SiNb.

Após a agitação, o sólido foi separado do líquido por decantação e o metal presente no líquido sobrenadante analisado pelos métodos convencionais de titulação complexométrica com EDTA (0,01 M).

A quantidade de íon metálico adsorvido, N_f , na superfície da SiNb pode ser, então, calculado através da seguinte expressão:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{W} \quad (A)$$

onde: W = massa da SiNb (em g)

N_a = número de mol adicionado (quantidade inicial do metal na solução)

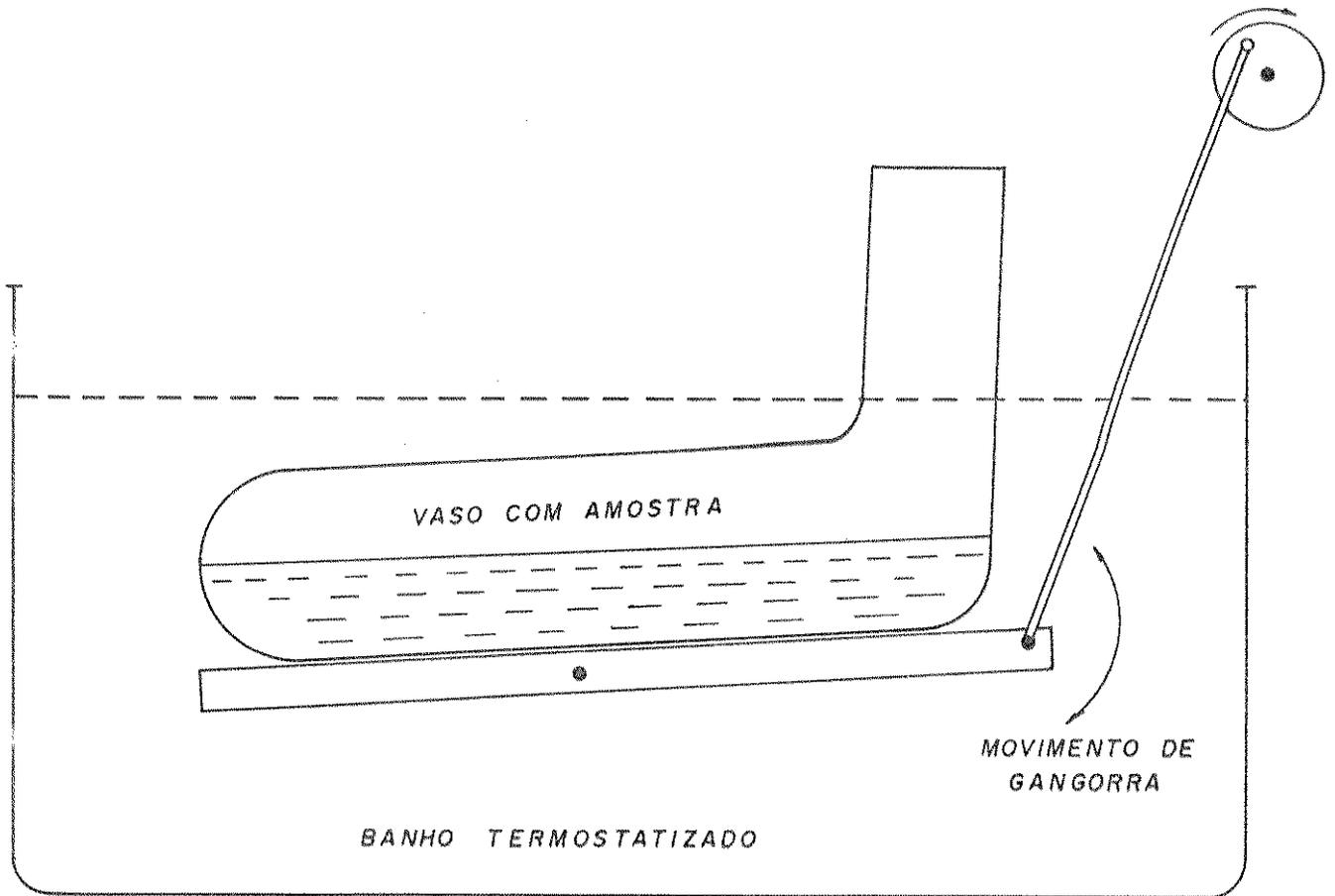


Figura 2 - Sistema de agitação mecânica termostatizado.

N_s = número de mol na solução sobrenadante (quantidade de metal em solução em equilíbrio com a fase sólida).

e, as grandezas N_a e N_s podem ser definidas como:

$$N_a = V_a \times C_e \quad (B)$$

onde: V_a = volume da alíquota (em mL) do íon metálico

C_e = concentração do íon na solução estoque.

e,

$$N_s = \frac{V_t \times C_t \times V_f}{V_a} \quad (C)$$

onde: V_t = volume adicionado do titulante

C_t = concentração da solução titulante

V_f = volume final da diluição (tubo de agitação)

V_a = volume da alíquota da solução sobrenadante utilizada na titulação.

3.10 - Isotermas de Adsorção de Íons Metálicos pela SiNb em Diferentes pH

Os íons metálicos estudados nestas isotermas foram os mesmos utilizados anteriormente, ou seja, Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II).

Neste estudo também foi utilizada a técnica de batelada. Preparou-se sete tubos de agitação contendo, cada um, cerca

de 200 mg da SiNb, 5 mL da solução tampão, com os respectivos valores dos pH variando de 1 - 7 e uma alíquota do íon metálico de tal modo, a manter fixo o número de mol adicionado para cada metal. Ajustou-se o volume final em cada um dos tubos para 50 mL. Os tubos foram levados para agitar durante 3 horas a 298 K.

Terminada a agitação, separou-se o sólido do líquido por decantação e analisou-se o metal presente no líquido sobrenadante pelos métodos convencionais de titulação complexométrica com EDTA.

3.11 - Complexação do Ácido L(+) Ascórbico com SiNb

Sabemos que o ácido ascórbico forma um complexo estável de coloração alaranjada com óxido de nióbio(V) quando em solução ácida [32]. Baseando-se nesta informação, foi verificado se o mesmo ocorria quando o óxido de nióbio(V) estava ancorado na superfície da sílica gel. Então, aproximadamente, 2,0 g da SiNb foi pesada e transferida para um recipiente de vidro. Em seguida, adicionou-se 25 mL de uma solução de HCl (0,5 M) e igual volume de uma solução saturada de ácido ascórbico. Agitou-se a mistura e o material obtido foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada. Secou-se o sólido a temperatura de 313 K por 1 hora sob vácuo.

O material resultante foi caracterizado por espectroscopia na região de infravermelho.

A seguir, analisou-se a quantidade de ácido ascórbico presente no sólido com permanganato de potássio (0,0198 M) em meio de ácido sulfúrico (1:1) [84].

3.12 - Coluna de Redução

Como sabemos, o ácido ascórbico é um agente redutor, e, uma vez que este formou um complexo estável com a superfície modificada da sílica gel pensou-se na possibilidade de se utilizar o material na construção de uma coluna de redução para íons metálicos.

Para tal experimento, utilizou-se uma coluna de vidro com diâmetro interno de 0,5 cm e 11 cm de altura. Esta coluna foi recheada com cerca de 1,20 g de SiNbAAsc e, através dela, foram percoladas alíquotas de 10 mL de soluções padronizadas dos íons metálicos utilizados a uma vazão de $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A seguir, passaram-se consecutivamente soluções de HCl diluído (0,01 M) ou HNO_3 diluído (0,01 M) e água bidestilada de acordo com o íon metálico estudado. O esquema utilizado neste experimento pode ser encontrado na Figura 3.

Os íons metálicos empregados neste estudo foram: Fe(III), Cr(VI) e Cu(II).

3.12.1 - Íon Fe(III)

Recolheram-se as alíquotas percoladas em um balão volumétrico de 50 mL que continha 15 mL de solução de 1,10 fenantrolina (0,25% m/v). A seguir a coluna foi lavada com HCl diluído (0,01 M).

A quantidade de Fe(II) foi determinada espectrofotometricamente utilizando-se o equipamento espectrofotômetro Mi-

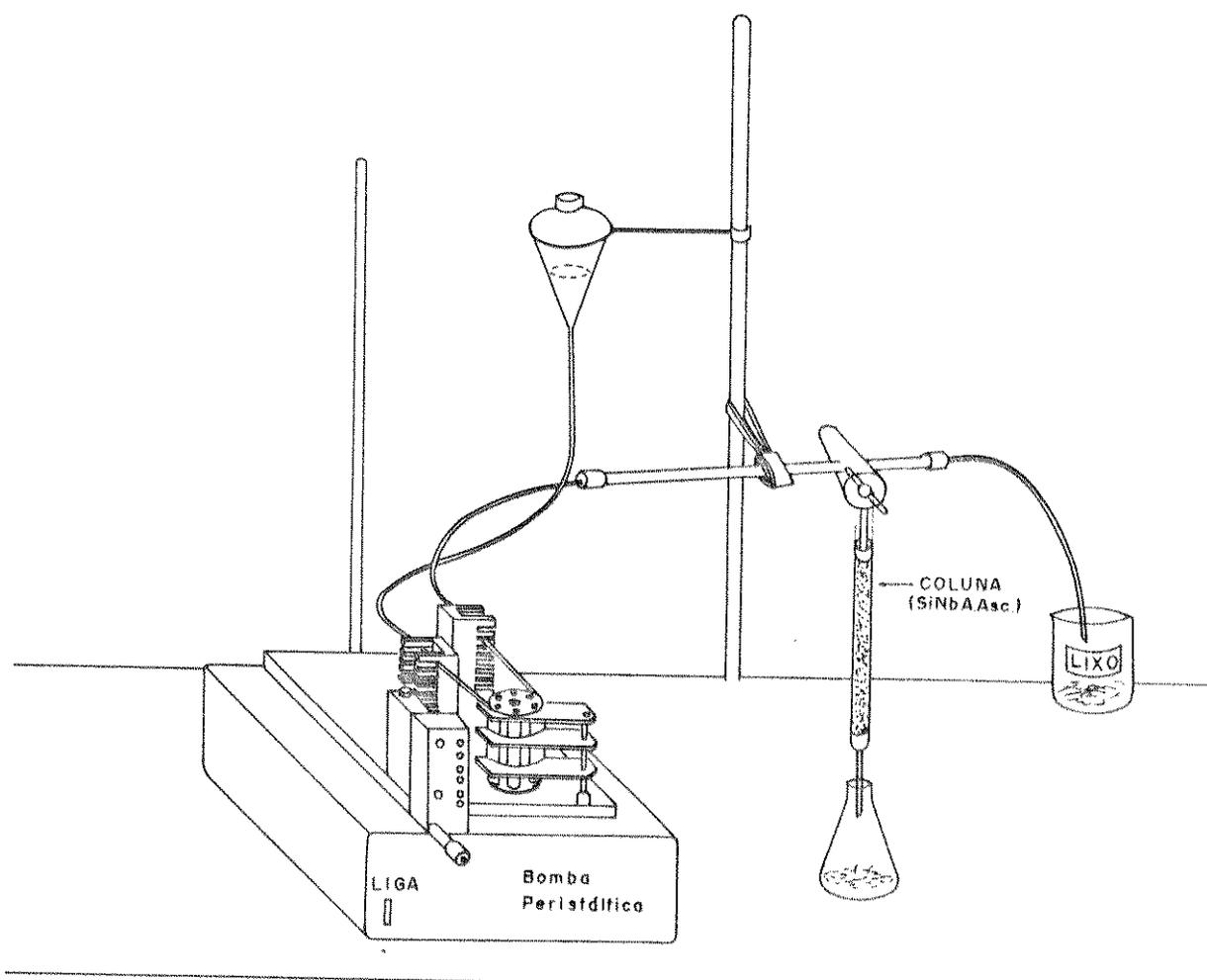


Figura 3 - Sistema utilizado na redução dos íons metálicos.

cronal modelo 380, fazendo-se a leitura da absorvância do complexo em comprimento de onda de 510 nm e comparando-a com a absorvância do padrão de Fe(II). O padrão foi preparado transferindo-se uma alíquota de 10 mL da solução de Fe(II) ($1,60 \times 10^{-3}$ M) juntamente com 15 mL da solução de 1,10 fenantrolina (0,25% m/v) para um balão volumétrico de 50 mL e completando o volume com HCl diluído (0,01 M).

3.12.2 - Íon Cr(VI)

As alíquotas foram recolhidas em balões volumétricos de 100 mL contendo 1 mL de 1,5 difenilcarbazida (0,25% m/v) e 2 mL de H₂SO₄ (3 M). Completou-se o volume com água bidestilada e determinou-se a porcentagem de Cr(VI) reduzido, fazendo a leitura da absorvância do complexo formado em um comprimento de onda de 540 nm, utilizando-se do equipamento citado anteriormente, comparando-a com a absorvância do padrão de Cr(VI) preparado, transferindo-se uma alíquota de 10 mL da solução padronizada de Cr(VI) ($9,95 \times 10^{-5}$ M), 1 mL de 1,5 - difenilcarbazida (0,25%) e 2 mL de H₂SO₄ (3,0 M) para um balão volumétrico de 100 mL e completando-se com água bidestilada.

3.12.3 - Íon Cu(II)

O processo de redução do íon Cu(II) foi executado em atmosfera inerte. À coluna descrita anteriormente adaptou-se um sistema de fluxo contínuo de borbulhamento de nitrogênio o qual

passava através do líquido contido no reservatório antes da passagem pela coluna e no recipiente que recolhia a amostra após ter sido percolada. Com este sistema, e lavando exaustivamente a coluna com água bidestilada fervida e borbulhada com nitrogênio, antes de percolar cada amostra, tentou-se evitar o máximo a presença de oxigênio.

As alíquotas de Cu(I) foram recolhidas em erlenmeyer de 125 mL contendo 10 mL de uma solução de Fe(III) ($5,36 \times 10^{-4}$ M). Após eluição das amostras com HNO₃ diluído até um volume aproximado de 50 mL adicionou-se 15 mL de 1,10 fenantrolina (0,25% m/v) e fez-se a leitura do complexo formado em um comprimento de onda de 510 nm utilizando-se do aparelho já citado e comparando com a absorbância do padrão.

O padrão, neste caso, foi preparado percolando-se uma alíquota de 10 mL da solução padrão de Fe(II) ($5,30 \times 10^{-4}$ M), através da coluna e recolhendo-a num erlenmeyer de 125 mL contendo 15 mL de 1,10 fenantrolina (0,25% m/v). Completou-se o volume para, aproximadamente 50 mL eluindo-se através da coluna HNO₃ diluído.

Procedeu-se, desta forma, a fim de garantir que somente íons Fe(II) estariam presentes no padrão e também para submetê-lo às mesmas condições de borbulhamento de nitrogênio das amostras.

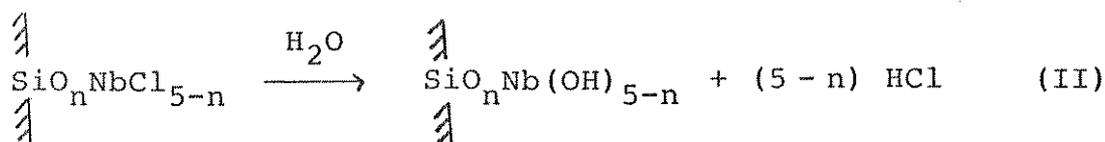
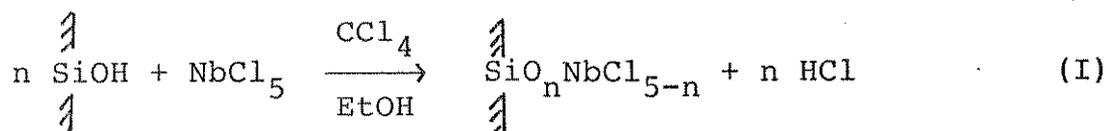
Notas: 1) A coluna de redução utilizada neste estudo foi ativada e regenerada pela passagem de uma solução de HCl (0,5 M) seguida da solução saturada do ácido ascórbico após eluição de cada uma das amostras de Cr(VI) e Cu(II). Para o Fe(III) as amostras foram eluídas com regeneração da coluna somente no final.

2) As soluções dos íons Fe(II), Fe(III), Cr(VI) e Cu(II) usadas no experimento foram preparadas de maneira que, em cada alíquota de 10 mL destas soluções apresentassem em torno de 0,1 - 0,3 mg dos íons.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Modificação da Superfície da Sílica Gel com Óxido de Nióbio(V)

A funcionalização da sílica gel 100 com tamanho das partículas entre 0,063 - 0,200 mm e possuindo uma área específica de $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pelo óxido de nióbio(V) covalentemente ligado à superfície foi realizada conforme reações:



Antes de iniciarmos a reação, fez-se uma estimativa da quantidade do agente modificador necessário para reagir com 75 g da sílica gel ativada. Para tanto, determinou-se a quantidade de mol de grupos silanóis (n_{OH}) disponíveis para reagir na sílica.

Sabe-se que a concentração de grupos silanóis (SiOH) na superfície da sílica é cerca de 4 a 5 grupos por nm^2 [7, 17, 54 - 56] e, conhecendo-se ainda, o valor da área superficial (S_{BET}) da sílica gel 100 foi possível calcular a quantidade de

mol de grupos silanóis presentes na superfície da sílica através da seguinte equação:

$$\frac{n_{\text{OH}}}{W} = \frac{S_{\text{BET}} \times B_{\text{OH}}}{N} \quad (\text{D})$$

onde, S_{BET} = área superficial específica, dada em $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

B_{OH} = número de grupos silanóis por nm^2

n_{OH} = quantidade de mol de grupos silanóis por g

W = massa da sílica, em g

N = número de Avogadro

Executando estes cálculos obteve-se que em 75 g da sílica gel existiriam 0,12 mol de grupos silanóis disponíveis para reagir com o agente modificador.

No experimento, foram utilizados 22 g de pentacloreto de nióbio, ou seja, 50% a mais do necessário. Isto foi feito para garantir o máximo de modificação da superfície.

O óxido de nióbio(V) apresenta-se ligado à superfície da sílica através da ligação O-Nb, a qual é bastante estável e resistente ao tratamento ácido e básico.

4.2 - Caracterização da Sílica Inorganofuncionalizada com Óxido de Nióbio(V)

4.2.1 - Análise do metal

A quantidade de metal fixada a matriz obtida através de análise elementar do material sintetizado (SiNb) foi de $0,38 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$.

4.2.2 - Medida de área superficial específica (S_{BET})

A sílica gel modificada com óxido de nióbio(V) apresentou uma área superficial específica de $164 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Isto corresponde a uma variação de $78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na área superficial específica do material de partida (sílica gel 100; $S_{\text{BET}} = 242 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Esta diminuição obtida para a área superficial da SiNb pode ser atribuída ao recobrimento dos poros mais finos da superfície da sílica gel pura pelo óxido de nióbio(V), o que impede o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida de área [57].

Sabemos que o grau de funcionalização da superfície da sílica gel pode ser expressado em termos da quantidade de átomos ligados a superfície por unidade de área, ou seja, a densidade superficial de átomos [56]. Então, conhecendo-se a área superficial da SiNb e a quantidade de átomos enxertados por grama de sílica, obtém-se que a densidade de átomos ligados à matriz é da ordem de $1,39 \text{ mol.nm}^{-2}$, o que corresponde a uma distância média de 0,85 nm.

4.2.3 - Espectroscopia fotoelétrica de raio X (XPS)

O espectro de XPS do material inorganofuncionalizado (SiNb) (ver Figura 4), mostra claramente dois picos distintos com energias entre 210,3 e 207,5 ev. Pela literatura, estas energias de ligação são atribuídas aos níveis $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ do nióbio como óxido de nióbio(V) (Nb_2O_5) [58 - 59]. Portanto, verifica-se a presença de óxido de nióbio(V) ligado a superfície da sílica gel. Se compararmos o espectro obtido para a SiNb com o espectro do óxido de nióbio(V) notamos que houve um alargamento dos picos no espectro da SiNb. Esta deformação dos picos verificada com relação ao óxido livre atribui-se ao fato do mesmo estar suportado sobre a superfície da sílica gel na SiNb.

As concentrações atômicas encontradas na superfície do material foram: O = 65%, Si = 34% e Nb = 1%. Estas concentrações foram obtidas calculando-se a área sob o pico correspondente a cada átomo (ver Figura 5).

4.2.4 - Espectros de infravermelho

Os espectros de FT-IR obtidos para caracterização do material podem ser encontrados na Figura 6.

O espectro 1 corresponde ao espectro da Sip, à banda de absorção encontrada em 1626 cm^{-1} é atribuída a banda de deformação da água, já em 1984 e 1870 cm^{-1} são bandas da sílica. O espectro para SiNb é o espectro 2 o qual, aparentemente, não indica grandes alterações nas frequências das bandas quando com

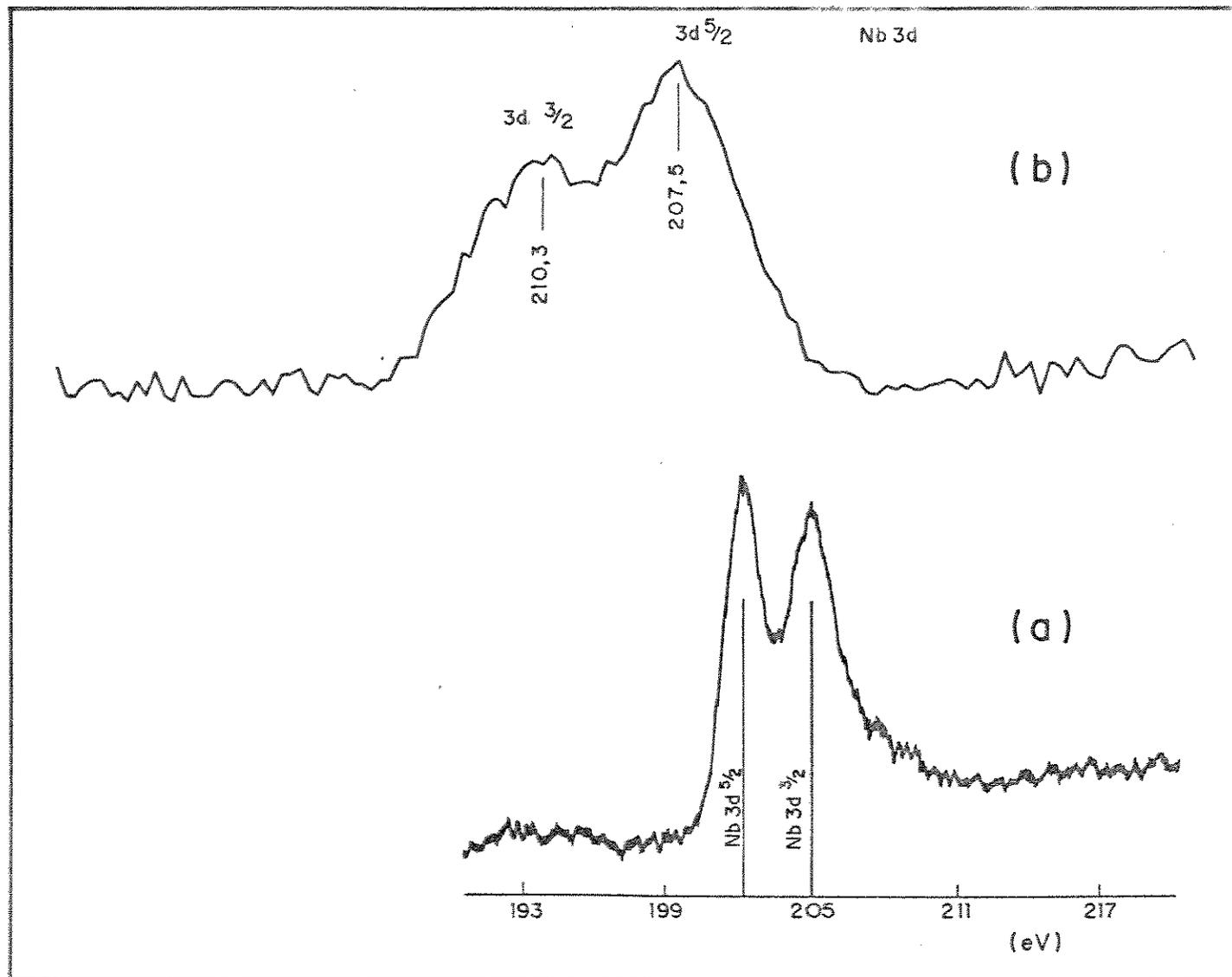


Figura 4 - Espectro de emissão: a) pentóxido de nióbio (Nb_2O_5); b) pentóxido de nióbio suportado sobre sílica gel (SiNb).

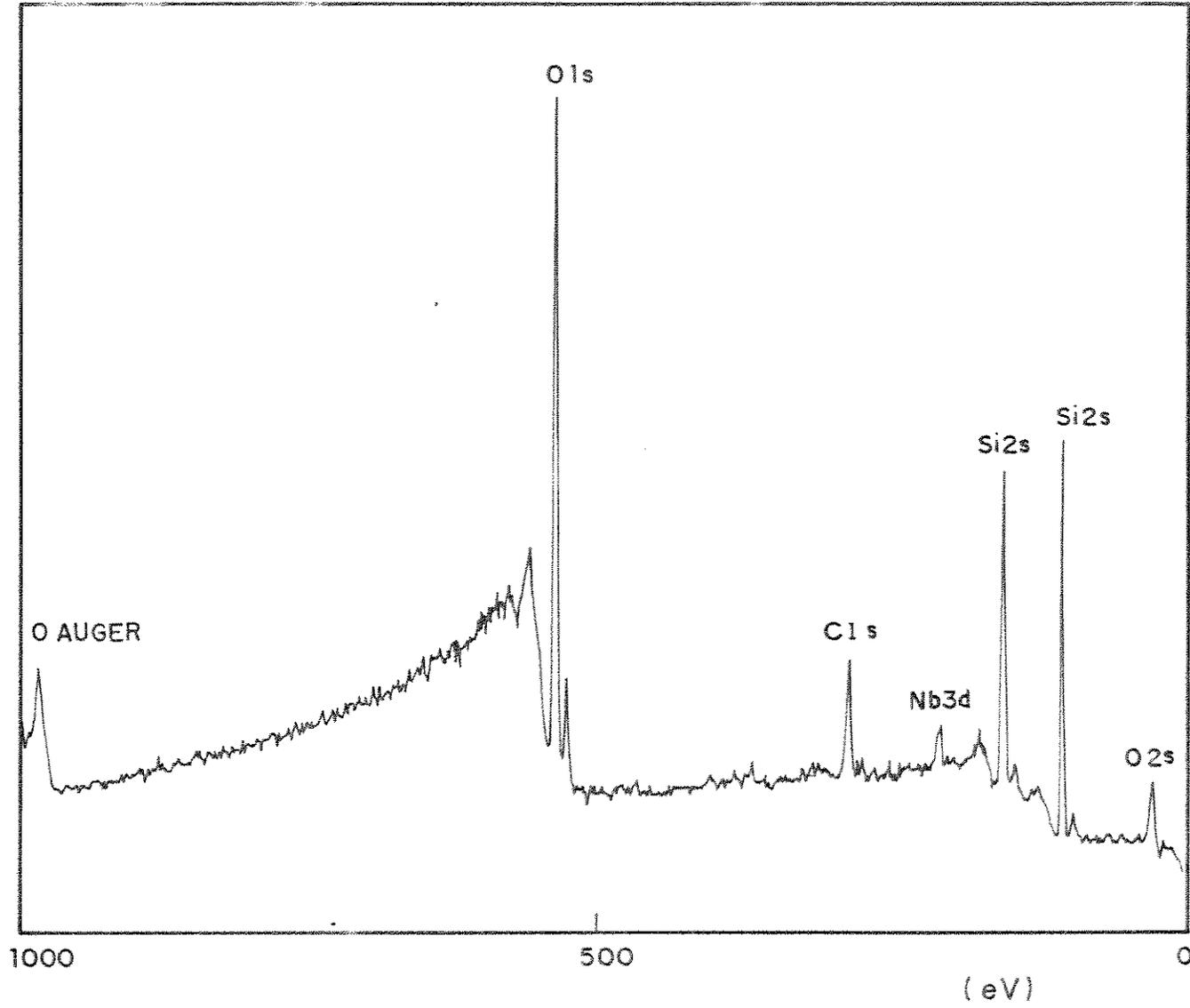


Figura 5 - Espectro de emissão da SiNb.

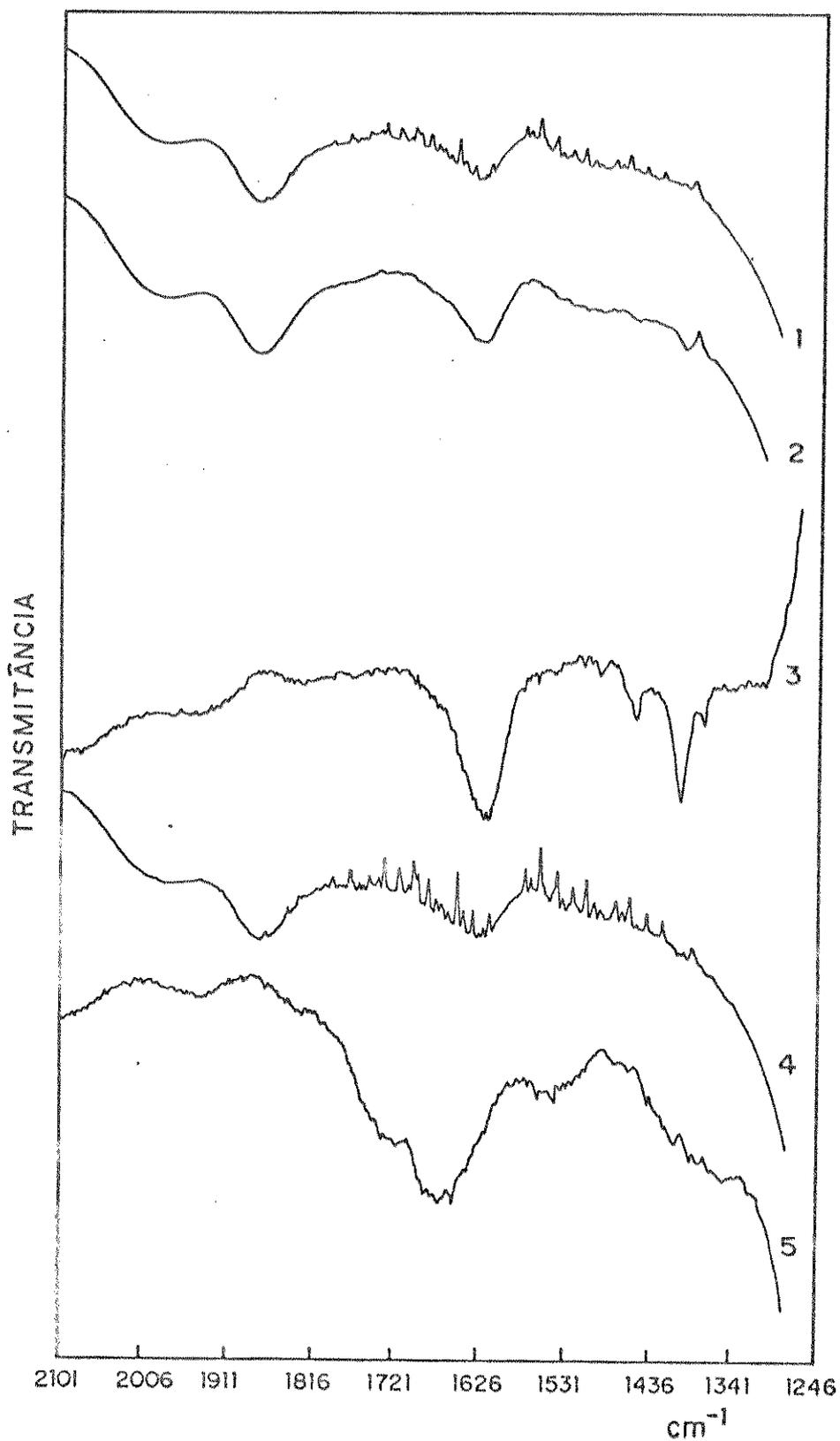


Figura 6 - Espectros de infravermelho: 1) Sílica gel pura (Sip); 2) Sílica gel inorganofuncionalizada (SiNb); 3) Espectro obtido da razão entre os espectros 2 e 1 [Nb_2O_5 e $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5$]; 4) Espectro da SiNbAAsc e 5) Espectro obtido da razão entre os espectros 4 e 3 (ácido ascórbico).

paradas ao espectro 1. Contudo, fazendo-se a razão entre o espectro 2 e 1 obtêm-se o espectro 3 cujas bandas encontradas em 1449, 1397 e 1370 cm^{-1} foram atribuídas ao deformação de CH_2 e deformação de CH de grupos orgânicos (alcóxidos de nióbio) que não foram totalmente eliminados durante a hidrólise do material.

No espectro 4, temos bandas de absorção do complexo SiNbAAAsc , sendo que essas bandas praticamente correspondem às obtidas para os espectros originais da Sip e SiNb .

O espectro 5 surge, então, da razão entre o espectro 4 e 3 e nele aparecem somente as bandas correspondentes ao ácido ascórbico. O ácido ascórbico livre apresenta bandas de absorção de grupos carbonílicos em 1750 e 1670 cm^{-1} ; no complexo, a banda a 1750 cm^{-1} do ácido livre desloca-se para 1719 cm^{-1} e a de 1670 cm^{-1} permanece inalterada.

Portanto, através da análise destes espectros observa-se que houve a modificação da superfície pelo óxido de nióbio (V) como também a complexação do ácido ascórbico sobre a superfície modificada.

A formação do complexo SiNbAAAsc foi também verificada pela mudança de coloração da superfície (SiNb), a qual passou de branca (antes do ácido ascórbico) para alaranjada (depois do ácido ascórbico).

Pode-se atribuir a coloração à presença no ácido ascórbico, de um grupo carbonil conjugado com um grupo hidroxila em posição α e sua estabilidade à formação de um anel de cinco membros ligado pela função carboxilato α -hidroxil que promove uma ligação forte [62].

Considerando o que foi dito acima, podemos supor que o ácido ascórbico encontra-se preso à superfície da SiNb da seguinte maneira: (ver Figura 7)

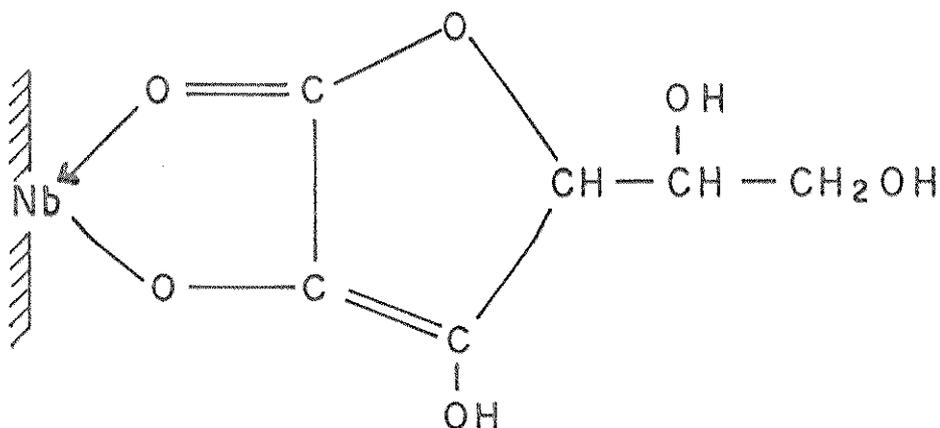


Figura 7 - Ácido ascórbico complexado com SiNb.

Esta conclusão é semelhante a obtida em um trabalho mais antigo onde os autores estudaram o complexo formado entre o ácido ascórbico e o pentóxido de nióbio [32].

A quantidade de ácido ascórbico complexada com SiNb determinada através de titulação foi de $0,44 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$.

4.2.5 - Análise termogravimétrica (TGA)

Analisando-se as curvas termogravimétricas obtidas (ver Figura 8) para Sip, SiNb e para SiNbAAsc, tem-se uma idéia da porcentagem de perda de massa em função da temperatura e, conseqüentemente, da estabilidade do material.

Nota-se, pela figura, que as três amostras apresentam uma perda de massa inicial a temperatura média de 347 K, o que corresponde à remoção de água da camada mais externa (fisicamente adsorvida) a qual, está fracamente presa e pode ser totalmente removida a essa temperatura. Por volta de 678 K ocorre novamente perda de massa mas, desta vez, atribuída à remoção de água que se encontra fortemente presa a superfície por ligações de hidrogênio aos grupos silanóis (SiOH) sendo removidas da superfície por temperaturas superiores a 480 K. Acima de 750 K, para a sílica gel pura, começa a ocorrer condensação de grupos silanóis e a formação de grupos siloxanos [60 - 61].

Observando a figura pode-se dizer que as três curvas assemelham-se. Considerando a Sip e SiNb pode-se atribuir este acontecimento ao fato do óxido de nióbio(V) ancorado sobre a superfície da sílica gel não alterar, significativamente, a camada de hidratação da superfície. Comparando a SiNb com SiNbAAsc sabe-se que, a porcentagem em massa de ácido ascórbico na superfície da SiNb é de 0,08%. Verifica-se que há muito pouco ácido ascórbico por grama de SiNb sendo assim, é de se esperar que não haja variações significativas entre esses termogramas, uma vez que a quantidade do material complexante, bem como a do agente modificador são tão pequenas.

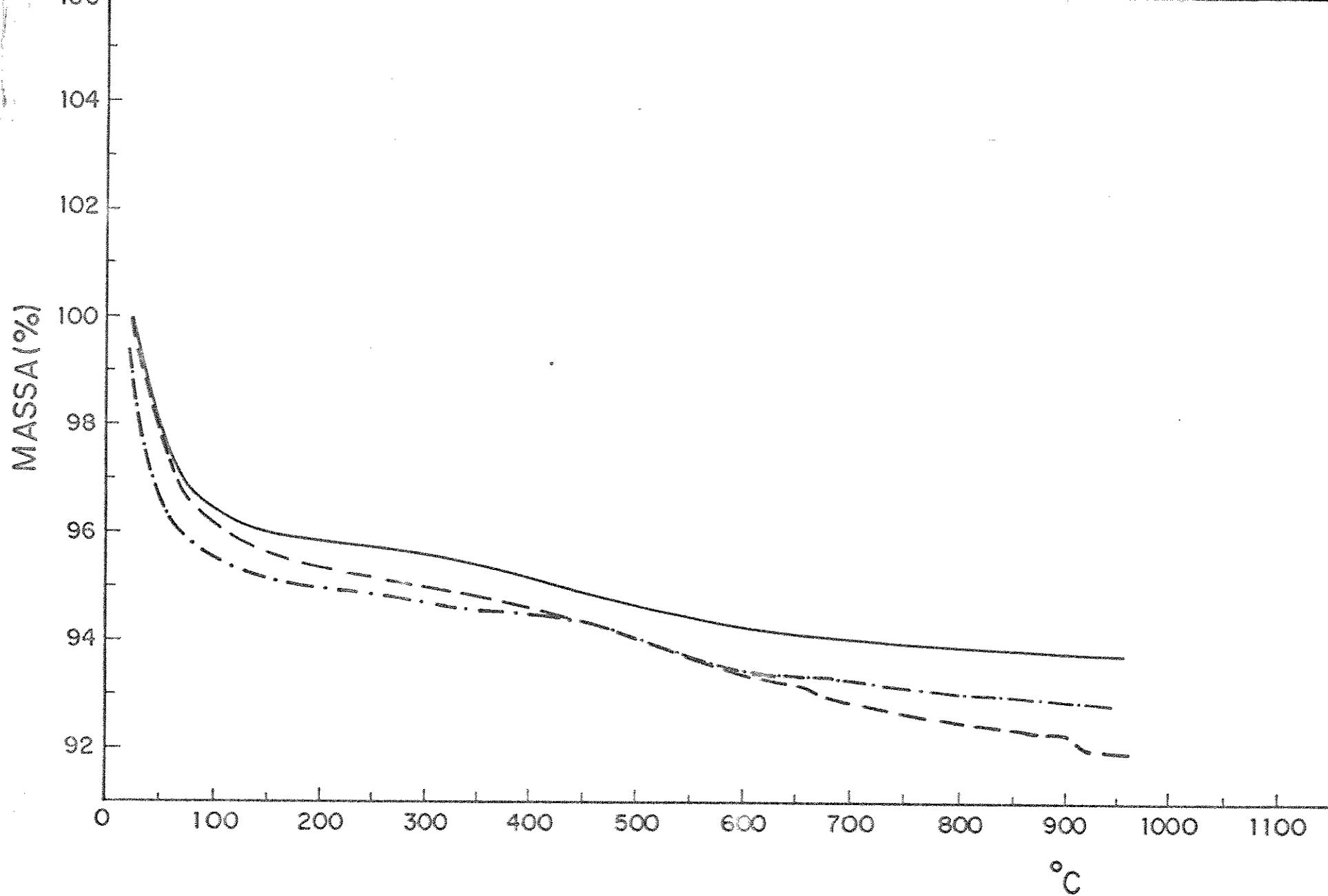


Figura 8 - Curvas termogravimétricas

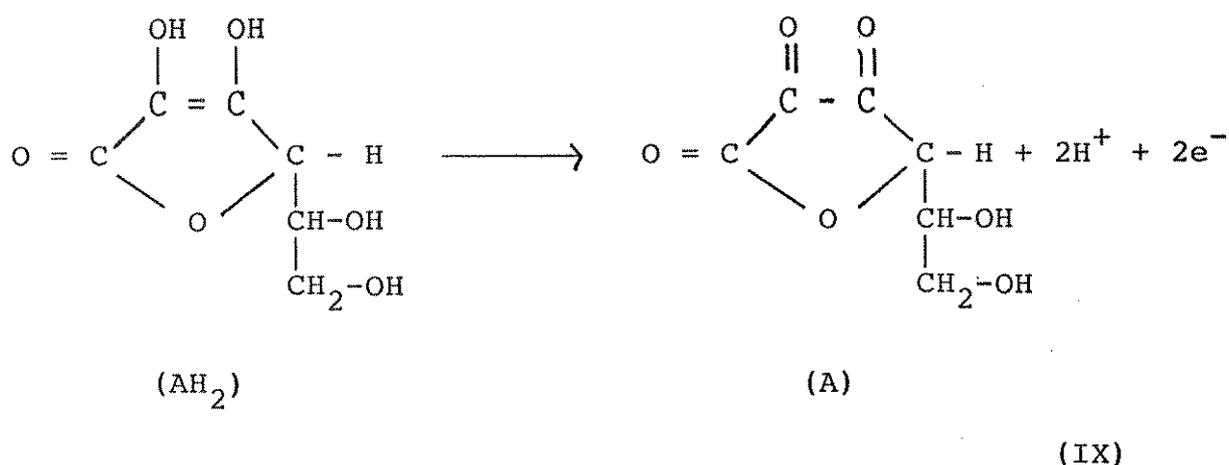
— Sílica gel pura (Sip)

-.- Sílica funcionalizada com óxido de nióbio (V)

--- Sílica funcionalizada complexada com ácido ascórbico (SiNbAAsc)

4.3 - Coluna de Redução

O ácido ascórbico atua como um agente redutor forte em solução aquosa. Agentes oxidantes brandos oxidam o ácido ascórbico (AH_2) ao ácido dehidroascórbico (A) de acordo com a equação:



O potencial de oxidação deste sistema é de 0,185 V a 21°C. e pH 7. A ação redutora deste ácido tem sido muito utilizada para determinações diretas e indiretas de várias substâncias orgânicas e inorgânicas [63 - 65].

Mushran e Agrawal verificaram que a auto-oxidação do ácido ascórbico é fortemente catalisada por íons metálicos como o Cu(II), Fe(III), Hg(II), Pd(II), etc. [66].

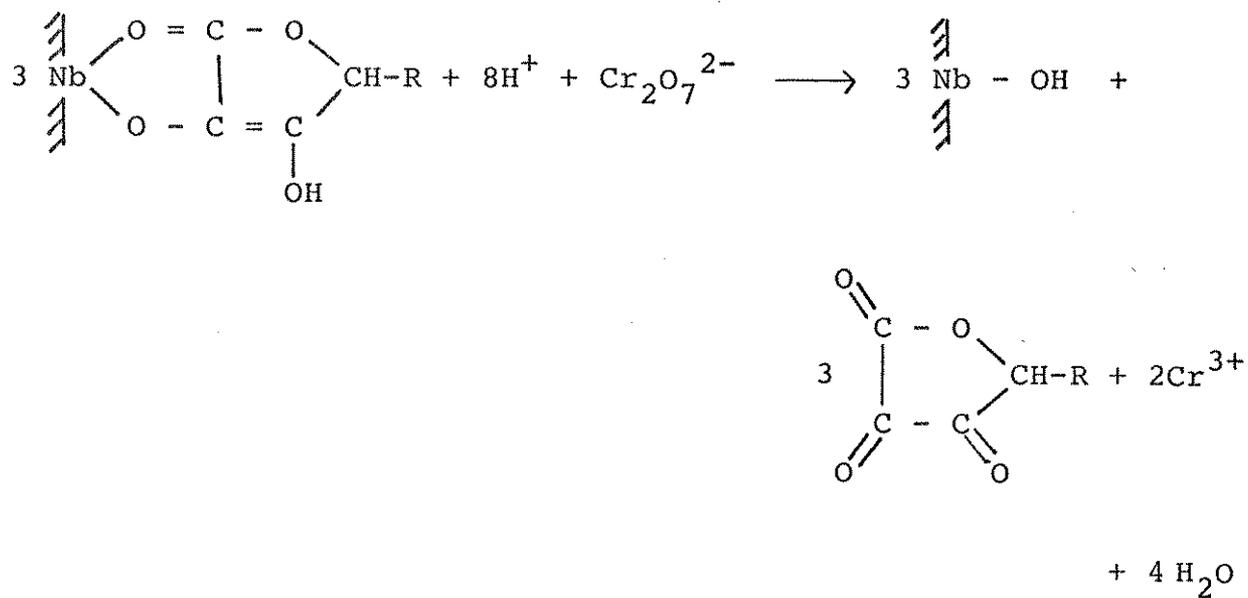
No presente trabalho estudou-se a capacidade de redução do ácido ascórbico complexado a matriz inorganofuncionalizada (SiNb) para os íons metálicos Fe(III), Cr(VI) e Cu(II).

Os resultados obtidos neste estudo podem ser encontrados na Tabela I.

Tabela I - Capacidade de redução da SiNbAAsc

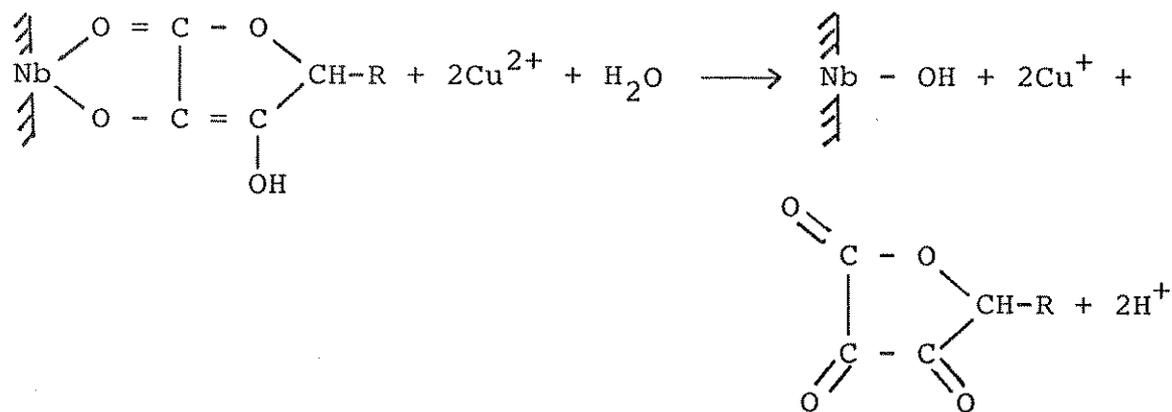
Íon Metálico	Absorbância Padrão	Absorbância Amostra	% de Redução
Fe(III)	0,308	0,294	95,4
Cr(VI) ^a	0,701	0,000	100
Cu(II)	0,222	0,198	89,2

^a = o zero de absorbância para a amostra de Cr (VI) indica ausência de formação do complexo Cr(VI) - 1,5 difenilcarbazida significando que houve redução do íon metálico. O padrão utilizado tanto para o Fe(III) como para Cu(II) foi o padrão de Fe(II), uma vez que a determinação de Cu(I) foi feita por via indireta.



[66, 70, 71]

(XII)



[72 - 76]

(XIII)

4.4 - Adsorção de Íons Metálicos pela SiNb

Uma partícula de um óxido mineral em suspensão aquosa tende a polarizar e ficar eletricamente carregada. Muitos óxidos são anfóteros. Assim, a natureza e a importância desta carga é função do pH ao redor da partícula.

Por exemplo, num meio ácido, a partícula está carregada positivamente. O princípio da eletroneutralidade implica na presença de uma camada de íons de cargas opostas próximas desta partícula, ocorrendo, então, uma compensação entre as cargas elétricas. Ao contrário, para um meio básico, a partícula está negativamente carregada e, portanto, rodeada por cátions [77].

Se para um dado valor de pH a partícula não se encontra carregada, isto é, a superfície está eletricamente neutra, este valor, que é uma característica do óxido, corresponde ao seu ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico (PIE).

Caso a solução apresente um pH mais básico que o PIE do óxido, íons H^+ serão deslocados pela água adsorvida. Se a solução tem um pH menor que o PIE do óxido, grupos OH^- serão deslocados pela água adsorvida. Contudo, se outros íons (além de H^+ e OH^-) estão presentes em solução, um processo de troca iônica pode ocorrer. Os prótons na superfície do óxido serão deslocados por cátions enquanto que os íons hidroxilas da superfície poderão ser deslocados por ânions em preferência à água [78-79].

O óxido de nióbio(V) quimicamente ligado à superfície da sílica gel foi, então, inicialmente empregado em estudos de reações de troca iônica, sendo que os íons metálicos utiliza

dos nestes estudos foram Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II).

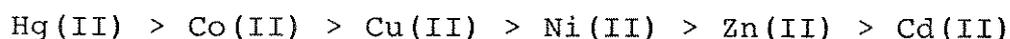
A princípio, o experimento de adsorção dos íons metálicos foi feito em meio tamponado pH = 5. Os resultados obtidos podem ser encontrados nas Tabelas II a VII e na Figura 9, onde (Nf) é a quantidade de mol do metal fixo na superfície, (C) é a concentração de metal em solução, em equilíbrio com a fase sólida e (D) é o coeficiente de distribuição.

O coeficiente de distribuição foi então calculado como mostrado na seguinte equação:

$$D = \frac{Nf}{C} \quad (E)$$

Se observarmos os dados contidos nas Tabelas II a VII verificaremos que o material sintetizado (SiNb) demonstra maior afinidade pelos íons Hg(II) e Co(II); para os outros íons metálicos estudados não foi observada maior seletividade como pode ser visto pela Figura 9.

Pode-se dizer, então, que a ordem de afinidade da SiNb pelos íons metálicos estudados, de acordo com a quantidade máxima adsorvida encontrada, é a seguinte:



A capacidade de troca encontrada para cada íon metálico foi: Hg(II) = 30; Co(II) = 19; Cu(II) = 13; Ni(II) = 11; Zn(II) = 9 e Cd(II) = 7 ($\mu\text{mol/g}$), o que ficou bem abaixo da capacidade de troca esperada pelo material (SiNb).

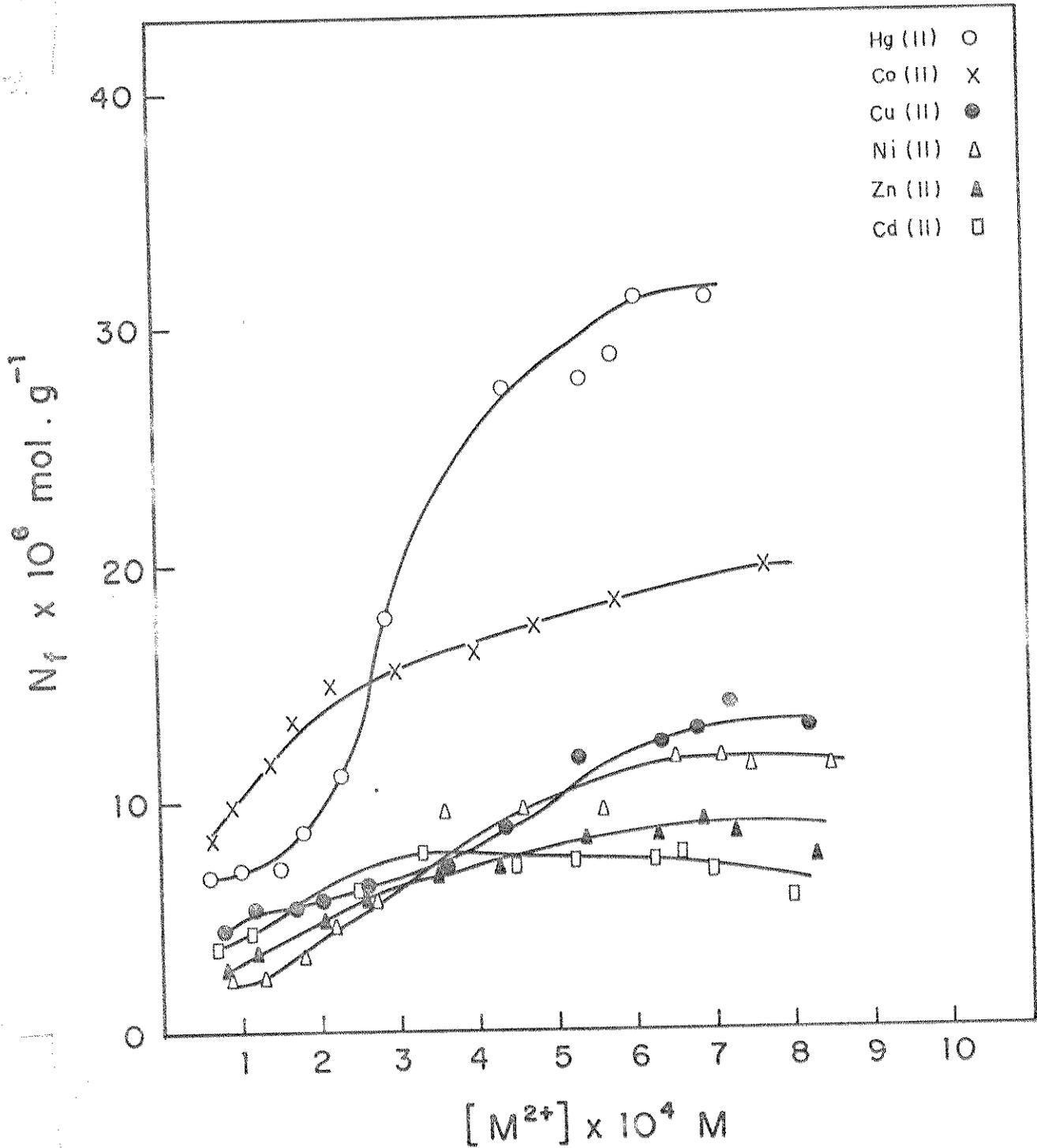


Figura 9 - Isotherma de adsorção em meio aquoso de íons metálicos. pH 5 da SiNb.

Nas Tabelas II a VII encontram-se os dados das isotermas dos diferentes íons metálicos obtidos em pH 5 a 298 K.

Tabela II - Isotherma de adsorção para o íon Cu(II)

Amostra	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0042	0,80	52
2	0,0052	1,15	45
3	0,0054	1,72	31
4	0,0056	2,04	27
5	0,0064	2,64	24
6	0,0070	3,60	19
7	0,0087	4,40	20
8	0,0116	5,34	21,7
9	0,0122	6,30	19,4
10	0,0131	6,80	19,3
11	0,0139	7,20	19,3
12	0,0131	8,20	16,0

Tabela III - Isoterma de adsorção para o íon Co (II)

Amostra	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0083	0,60	138
2	0,0101	0,90	112
3	0,0116	1,40	82,8
4	0,0135	1,70	79,4
5	0,0151	2,20	68,6
6	0,0157	3,00	52,3
7	0,0164	4,00	41,0
8	0,0174	4,80	36,2
9	0,0182	5,80	31,4
10	0,0216	6,60	32,7
11	0,0159	7,20	22,1
12	0,0198	7,60	26,0

Tabela IV - Isoterma de adsorção pra o íon Ni(II)

Amostra	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0024	0,90	27
2	0,0023	1,30	18
3	0,0035	1,84	19
4	0,0047	2,20	21
5	0,0058	2,74	21
6	0,0095	3,60	26
7	0,0093	4,60	20
8	0,0092	5,60	16
9	0,0116	6,50	17,8
10	0,0116	7,10	16,3
11	0,0114	7,50	15,2
12	0,0113	8,50	13,3

Tabela V - Isoterma de adsorção para o íon Zn(II)

Amostra	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0026	0,84	35
2	0,0034	1,20	28
3	0,0027	1,80	15
4	0,0048	2,10	23
5	0,0052	2,64	20
6	0,0068	3,54	19
7	0,0069	4,50	15
8	0,0082	5,40	15
9	0,0084	6,34	13
10	0,0089	6,90	13
11	0,0085	7,30	12
12	0,0073	8,30	9

Tabela VI - Isotherma de adsorção para o íon Cd(II)

Amostra	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0041	0,74	55
2	0,0045	1,10	41
3	0,0057	1,16	49
4	0,0061	1,94	31
5	0,0061	2,50	24
6	0,0077	3,34	23
7	0,0069	4,30	16
8	0,0073	5,20	14
9	0,0074	6,10	12
10	0,0076	6,64	11
11	0,0067	7,04	9
12	0,0058	8,00	7

Tabela VII - Isoterma de adsorção para o íon Hg(II)

Amostra	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0066	0,64	103
2	0,0070	1,00	70
3	0,0070	1,54	45
4	0,0086	1,84	47
5	0,0111	2,30	48,3
6	0,0177	2,94	60,2
7	0,0293	3,40	86,2
8	0,0272	4,40	61,8
9	0,0276	5,40	51,1
10	0,0288	5,80	49,6
11	0,0310	6,10	50,8
12	0,0310	7,00	44,3

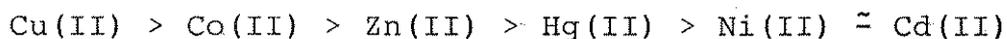
Tendo em vista o acontecido, observou-se que se a solução possui um pH mais básico, os íons H^+ serão deslocados e teremos a presença de uma carga negativa sobre o oxigênio o que favorece a adsorção de cátions pelo material $(\overset{\uparrow}{\text{NbO}}^-)_z M^{z+}$. Caso a solução se apresente mais ácida, os grupos OH^- serão deslocados e, portanto, a carga positiva no metal ligado ao suporte estará exposta, favorecendo a adsorção de ânion $(\overset{\uparrow}{\text{Nb}}^+)_z C^{z-}$ [85].

Para verificarmos este comportamento, construiu-se novas isotermas de adsorção para íons metálicos mas, desta vez, variando-se o pH do meio reacional de 1 a 7.

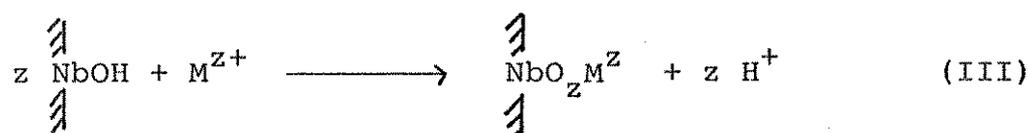
Analisando-se os resultados (ver Tabelas VIII a XIII e Figura 10) nota-se que houve um aumento na capacidade de troca dos íons metálicos pela SiNb a medida em que o meio reacional tornou-se mais básico.

Este aumento na capacidade de troca dos íons metálicos pela SiNb não foi muito acentuado para o Hg(II) como pode ser observado. Atribui-se este comportamento ao fato do Hg(II) hidrolisar-se em pH mais básicos.

Se agora formos estabelecer a ordem de afinidade da SiNb pelos íons metálicos em pH 7, de acordo com a quantidade máxima adsorvida encontrada, teremos:



O processo de troca iônica que ocorre nas condições experimentais deste trabalho foi então representado pela seguinte equação:



Os dados encontrados nas Tabelas de VIII a XIII refe-
rem-se as isotermas obtidas variando-se o pH entre 1 e 7.

Tabela VIII - Isoterma de adsorção para o íon Cu(II)

pH	Nf (mmol/g)	$C \times 10^4$ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0011	6,85	1,6
2	0,0011	6,85	1,6
3	0,0024	6,80	3,5
4	0,0036	6,75	5,3
5	0,0137	6,35	21,5
6	0,0410	5,25	78,1
7	0,0464	4,95	93,8

Tabela IX - Isoterma de adsorção para o íon Co(II)

pH	Nf (mmol/g)	$C \times 10^4$ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0025	6,80	3,7
2	0,0063	6,65	9,4
3	0,0088	6,55	13
4	0,0112	6,45	17,4
5	0,0163	6,25	26,1
6	0,0226	6,00	37,6
7	0,0438	5,15	85,1

Tabela X - Isotherma de adsorção para o íon Ni(II)

pH	NF (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0018	6,82	2,7
2	0,0018	6,82	2,7
3	0,0018	6,82	2,7
4	0,0023	6,80	3,4
5	0,0096	6,75	14,2
6	0,0136	6,35	21,4
7	0,0311	5,65	55,1

Tabela XI - Isoterma de adsorção para o íon Zn(II)

pH	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0035	6,75	5,2
2	0,0035	6,75	5,2
3	0,0035	6,75	5,2
4	0,0060	6,65	9,0
5	0,0098	6,50	15
6	0,0210	6,05	34,7
7	0,0385	5,35	71,9

Tabela XII - Isotherma de adsorção para o íon Cd(II)

pH	Nf (mmol/g)	C x 10 ⁴ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0014	6,85	1,9
2	0,0025	6,80	3,7
3	0,0025	6,80	3,7
4	0,0050	6,70	7,5
5	0,0076	6,60	11
6	0,0163	6,25	26,1
7	0,0313	5,65	55,4

Tabela XIII - Isotherma de adsorção para o íon Hg(II)

pH	Nf (mmol/g)	$C \times 10^4$ (mol/L)	D (mL/g)
1	0,0012	6,85	1,7
2	0,0024	6,80	3,6
3	0,0063	6,65	9,4
4	0,0151	6,30	23,9
5	0,0289	6,00	48,1
6	0,0312	5,65	55,2
7	0,0337	5,55	60,8

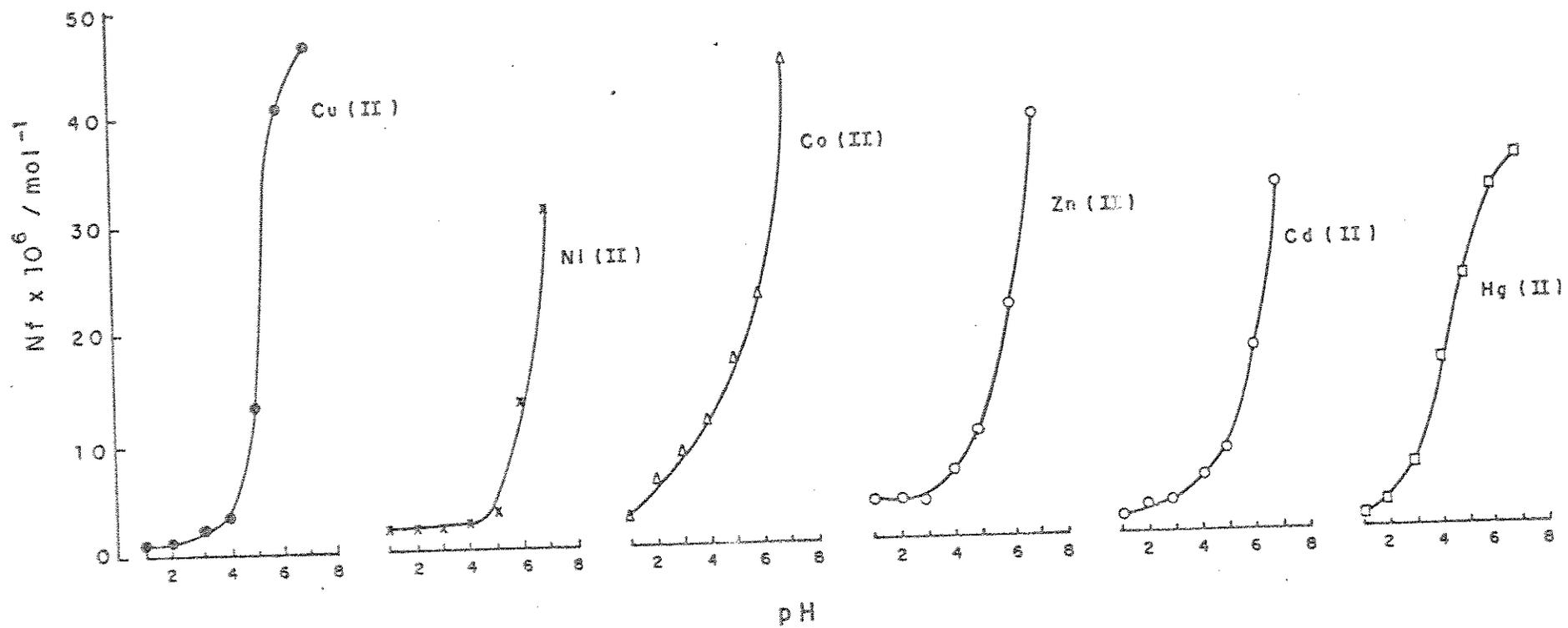


Figura 10 - Isothermas de adsorção em meio aquoso de íons metálicos da SiNb.

V - CONCLUSÕES

As evidências da funcionalização da sílica gel 100 (com tamanho de partículas entre 0,063 - 0,200 mm e área superficial específica de $242 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) pelo óxido de nióbio(V) foram confirmadas pelos métodos de caracterização empregados.

A primeira evidência da modificação da superfície foi obtida através da análise química do material que revelou possuir em torno de $0,38 \times 10^{-3} \text{ mol}.\text{g}^{-1}$ moléculas de óxido de nióbio (V) ancoradas a superfície da sílica gel. O resultado obtido para a medida de área superficial específica (S_{BET}) foi outra evidência da funcionalização da sílica, uma vez que tivemos um decréscimo de $78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na área superficial específica do material obtido comparado ao valor da sílica gel 100 ($242 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Além disso, os espectros de XPS e FT-IR da superfície modificada indicam a presença de óxido de nióbio(V) ligados à superfície da sílica, sendo que, o XPS nos fornece ainda, a concentração de cada átomo nesta superfície.

A formação do complexo SiNbAAsc foi confirmada tanto pela variação da coloração da superfície como também através de espectroscopia no IR.



Este complexo mostrou-se bastante estável, o que foi atribuído à formação de um anel de cinco membros ligado pela

função carboxilato α -hidroxil que gera ligações fortes.

Conclui-se ainda que, o complexo formado pelo ácido ascórbico com óxido de nióbio(V) ancorado na superfície da sílica gel originou uma superfície altamente redutora que foi empregada na redução de íons metálicos (Fe(III), Cr(VI) e Cu(II)) com bons resultados. Este material demonstra possuir grande potencialidade analítica.

O TGA da SiNb e SiNbAAsc não nos forneceu grandes informações a respeito da estabilidade térmica das amostras. Isto deve-se ao fato da pequena quantidade, tanto do agente modificador [óxido de nióbio(V)] quanto do agente complexante (ácido ascórbico) presa a superfície, o que fez com que as curvas obtidas se assemelhassem à da sílica gel pura (Sip).

A inorganofuncionalização da sílica gel é uma área que começou a ser explorada recentemente. Sendo assim, esperamos que os dados aqui relatados possam, mesmo que pouco, contribuir com os estudos desenvolvidos nesta área para um melhor entendimento sobre as propriedades da sílica gel modificada ampliando, desta forma, sua utilização.

VI - BIBLIOGRAFIA

- 1) Itoh, M.; Hattori, H.; Tanabe, K., *J. Catal.*, 35 (1974) 225.
- 2) Okazaki, S.; Okuyama, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 2159.
- 3) Weissman, J.G.; Burke, P.A.; Ko, E.I.; Wynblatt, P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1989) 329.
- 4) Gushikem, Y.; Moreira, J.C., *J. Colloid Interface Sci.*, 107 (1985) 70.
- 5) Airoidi, C.; Gushikem, Y.; Espinola, J.C., *Colloids Surfaces*, 17 (1986) 317.
- 6) Moreira, J.C.; Gushikem, Y., *Anal. Chim. Acta*, 176 (1985) 263.
- 7) Unger, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 267.
- 8) Cadogan, D.F.; Sawyer, D.T., *Anal. Chem.*, 42 (1970) 190.
- 9) Oscik, J., *Adsorption*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 10) Armistead, C.G.; Hockey, J.A., *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 2549.

- 11) Niemark, I.E., Theor. Exp. Chem., 23 (1987) 539.
- 12) Lisichkin, G.V.; Kydryavtsev, G.V.; Nesterenko, P.N., J. Anal. Chem. USSR., 38 (1983) 1288.
- 13) Skopenko, V.V.; Lishko, T.P.; Trofimchuk, A.K.; Sukham, T. A., Soviet. Prog. Chem., 52 (1983) 31.
- 14) Watanesk, S.; Schilt, A.A., Talanta, 33 (1986) 895.
- 15) Andreotti, E.I.S. "Sílica gel funcionalizada com piperazina - Propriedades de adsorção de íons metálicos em meio aquoso. Tese de Mestrado, Instituto de Química da UNICAMP. Campinas, SP, 1989.
- 16) Boumahraz, M.; Davydov, V.Ya; Kiselev, A.V., Chromatographia, 15 (1982) 751.
- 17) Sander, L.C.; Wise, S.A., Crit. Rev. Anal. Chem., 18 (1987) 299.
- 18) Filipov, A.P.; Zyatkoviskii, V.M., Kanpenko, I.A., Theoret. Exp. Chem., 17 (1981) 278.
- 19) Iwasawa, Y.; Nishimura, M.; Asakura, K., J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1660.

- 20) Nishimura, M.; Asakura, K.; Iwasawa, Y., *Chemistry Letters*, (1987) 573.
- 21) Solozhenkim, P.M.; Semikopnyi, A.I.; Sharf, V.Z.; Lisichkin, G.V., *Russian J. Phys. Chem.*, 62 (1988) 218.
- 22) Shinoda, S.; Saito, Y., *Inorg. Chim. Acta*, 63 (1982) 23.
- 23) Iamamoto, M., "Adsorção de ânions complexos sobre a superfície da sílica quimicamente modificada com íons piridínio". Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, (1989).
- 24) Aleskovskii, V.B.; Yuffa, Ya.A., *Zhurnal Vses. Kim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva*, 34 (1989) 29.
- 25) Bernholc, J.; Horsley, A.J.; Murrel, L.L.; Sherman, G. L.; Soled, S., *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 1526.
- 26) Iizuka, T.; Ogasawara, K.; Tanabe, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 2927.
- 27) Lobov, B.I.; Kaminskaya, T.V.; Zhuravleva, G.P.; Rubina, L. A.; Verebeichik, N.M.; Rutkovskii, Yu. I., *Russian J. Inorg. Chem.*, 34 (1989) 1164.
- 28) Asakura, K.; Nishimura, M.; Iwasawa, Y., *J. Mol. Catal.*, 55 (1989) 159.

- 29) Sukharev, I. Yu.; Egorev, V. Yu., *Inorg. Mat.*, 7 (1971) 238.
- 30) Sukharev, I. Yu.; Egorev, V. Yu., *Inorg. Mat.*, 5 (1969) 1843.
- 31) Inoue, Y.; Yamazaki, H.; Kimura, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 2481.
- 32) Gupta, N.R.; Sen, K.B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1548.
- 33) Grigor'eva, V.V.; Golubeva, V.I., *Soviet. Progress. Chem.*, 46 (1980) 19.
- 34) Alekseeva, I.I.; Chernysheva, M.L.; Bobkova, V.M.; Solomonov, A.V., *J. Anal. Chem. USSR*, 42 (1987) 296.
- 35) Asakura, K.; Iwasawa, Y., *Chemistry Letters*, (1986) 859.
- 36) Nishimura, M.; Asakura, K.; Iwasawa, Y., *Chemistry Letters*, (1986) 1457.
- 37) Wada, Y.; Murakami, Y.; Morikawa, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 3839.
- 38) Weissman, J.G.; Ko, E.I.; Wynblatt, P., *J. Catal.*, 108 (1987) 383.

- 39) Bell, R.J., "Introductory Fourier Transform Spectroscopy", Academic Press, New York and London, 1972.
- 40) Straughan, B.P.; Walker, S., "Spectroscopy", Vol. 3, London, Chapman and Hall, 1976.
- 41) Vogel, A.I., "Química Orgânica", Vol. 1, 3ª Ed., Ao Livro Técnico S.A. e EDUSP, Rio de Janeiro, 1971.
- 42) Vogel, A.I., "Análise Inorgânica Quantitativa", 4ª Ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 1981.
- 43) Flaschka, H.A., EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice, 2ª Ed., Pergamon Press, Oxford, 1967.
- 44) Schwarzenbach, G., "Complexometric Titrations", Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
- 45) Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 46) Frye, J.S.; Hawkins, B.L.; Maciel, G.E., J. Catal., 98 (2) (1986) 444.
- 47) Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 3ª Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.

- 48) Iamamoto, M.S.; Gushikem, Y., *J. Colloid Interface Sci.*, 129 (1989) 162.
- 49) Airoid, C.; Gonçalves, A.S., *Colloids and Surfaces*, 28 (1987) 199.
- 50) Moreira, W.C., "Propriedades de troca iônica do cloreto de piridínio imobilizado sobre sílica gel", Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, 1986.
- 51) Gushikem, Y.; Moreira, W.C., *Colloids and Surfaces*, 25 (1987) 155.
- 52) Chen, J.P.; Ko, E.L., *Diss. Abstr. Int.*, 47 (1986) 2071 B.
- 53) Kunimori, K.; Doi, Y.; Ito, K.; Uchijima, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 965.
- 54) Boudart, M., *Chemtech*, (1974) 370.
- 55) Grushka, E.; Kikta Jr., E.J., *Anal. Chem.*, 49 (12) (1977) 1004 A.
- 56) Unger, K.K.; Becker, N.; Roumeliotis, P., *J. Chromat.*, 125 (1976) 115.
- 57) Kitahara, S.; Takada, K.; Sakata, T.; Muraishi, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 84 (1981) 519.

- 58) Fontaine, R.; Caillat, R.; Feve, L.; Guittet, M.J., J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 10 (1977) 349.
- 59) Scofield, J.H., J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 8 (1976) 129.
- 60) Scott, R.P.W.; Traiman, S., J. Chromatog., 196 (1980) 193.
- 61) Scott, R.P.W., Faraday Symp. Chem. Soc., 15 (1980) 49.
- 62) Ryner-Canham, G.W., Polyhedron, 3 (1984) 1029.
- 63) Mushran, S.P.; Agrawal, M.C., J. Scent. Ind. Res., 36 (1977) 276.
- 64) Ogata, Y.; Kosugi, Y.; Morimoto, T., Tetrahedron, 24(1968) 4057.
- 65) Norman, R.E.; Norman, J.R., J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 2905.
- 66) Banás, B., Inorg. Chim. Acta, 53 (1981) L-13.
- 67) Martinez, P.; Uribe, D., J. Chim. Phys., 78 (1981) 47.
- 68) Hynes, M.J.; Kelly, D.F., J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988) 849.

- 69) Rao, P.V.S.; Saradamba, G.V.; Ramakrishna, K.; Rao, K. M.; Subbaiah, K.V., *Indian J. Chem.*, 28 A (1989) 1060.
- 70) Ghosh, S.K.; Gould, E.S., *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1538.
- 71) Ghosh, S.K.; Gould, E.S., *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1948.
- 72) Cox, B.G.; Jedral, W.; Palou, J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988) 733.
- 73) Martinez, P.; Zuluaga, J., *Anales Quim.*, 80 A (1984) 179.
- 74) Davidson, R.S., *Diss. Abstr. Inter. B*, 39 (1979) 3936.
- 75) Hsieh, Y.H.P., *Diss. Abstr. Inter.*, 48 (1987) 609.
- 76) Khan, M.M.T.; Martell, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, (1967) 7104.
- 77) Brunelle, J.P., *Pure & Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211.
- 78) Parks, G.A., *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177.
- 79) Nuffield Foundation, "Chemistry Ion Exchange a Special Study", Nuffield Advanced Science, Penguin Books, 1970.
- 80) Pilipenko, A.T.; Savrankii, L.I.; Samchuk, A.I., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 387.

- 81) Wilkins, J.D., J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 2095.
- 82) Brnicevic, N., J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 719.
- 83) Vlasov, L.G.; Lapitskii, A.V.; Salimov, M.A.; Strizhkov, B. V., Russ. J. Inorg. Chem., 7 (1962) 1314.
- 84) Rao, G.V.; Rajanna, K.C.; Saiprakash, P.K., Z. Phys. Chem. Leipzig, 263 (1982) 622.
- 85) Morrison, S.R., "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York and London, 1977.