

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES  
DO ÓXIDO DE TITÂNIO(IV) ENXERTADO SOBRE  
SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL

TESE DE DOUTORADO

Lauro Tatsuo Kubota <sup>RS</sup>

ORIENTADOR: Yoshitaka Gushikem

Campinas

1993

UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES  
DO ÓXIDO DE TITÂNIO(IV)  
ENXERTADO SOBRE SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL

TESE DE DOUTORADO

LAURO TATSUO KUBOTA

CAMPINAS

1993

BANCA EXAMINADORA

- Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem (Orientador)
- Prof. Dr. Assis Vicenti Benedetti
- Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
- Prof. Dr. Edson Stein
- Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR  
LAURO TATSUO KUBOTA, E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA NO DIA

27-04-93

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem  
(Orientador)

Campinas

-1993-

# C U R R I C U L U M V I T A E

LAURO TATSUO KUBOTA

## 1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento : 20 de junho de 1964
- 1.2. Nacionalidade : Brasileira
- 1.3. Naturalidade : Goio-Erê - Paraná
- 1.4. Estado Civil : Solteiro
- 1.5. Filiação : Pai : Ossamu Kubota  
Mãe : Fuçae Kubota
- 1.6. Profissão : Químico
- 1.7. Documento de Identidade : RG 3 052 488-8
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física : CIC 558 194 279-04
- 1.9. Endereço : R. Buarque de Macedo 1424 - 8  
Vila Nova Campinas - Campinas - SP.  
CEP 18043  
: R. Orlando Ranieri S/N  
Conjunto Residencial Flamboyant  
Bloco 17 - Apto 11  
Jardim Marambá - Bauru - SP.  
17043
- 1.10. Endereço Profissional : Depto de Química da FC - UNESP  
Campus de Bauru  
Av. Luis E. Coube S/N  
CEP 17033  
(0142) 30 2111 Ramal 134  
Bauru - SP.

## 2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

### 2.1. Bacharel em Química

Curso de Química concluído em 1985, na Fundação Universidade Estadual de Londrina (FUEL), Estado do Paraná.

### 2.2. Mestre em Química

Curso de Pós Graduação a nível de Mestrado concluído em 12/12/1988, no Instituto de Química da UNESP de Araraquara - SP.

### 2.3. Doutorado em Química

Curso de Doutorado em andamento, no Instituto de Química da UNICAMP, de Campinas - SP.

## 3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

### 3.1. Kubota, L.T.; Miyazawa, M.; Ishikawa, D.N. e Pavan, M.A.

"Método Modificado de Determinação de Alumínio por Ferron", Pesq. Agropec. Bras., 21(12), 1986, 1297.

### 3.2. Kubota, L.T.; Ionashiro, M. e Moreira, J.C.

"Titulação complexométrica de Cobalto, Níquel e Cobre em meio de etanol absoluto e na presença de ácido cítrico", Ecl. Quim. 11/12(1986/87), 89.

- 3.3. Kubota, L.T.; Moreira, J.C. e Ionashiro, M. "Titulação complexométrica de Zinco(II) e Cádmio(II) em meio de etanol absoluto na presença de ácido cítrico", Ecl. Quim. 13, (1988), 19.
- 3.4. Vollet, D.R.; Moreira, J.C.; Kubota, L.T.; Varella, J.A. & Gushikem, Y. "Study of the structural change in silica gel modified with organofunctional groups by small angle X-ray scattering technique", Colloid and Surfaces, 40, 1989, 1.
- 3.5. Kubota, L.T.; Moreira, J.C. & Gushikem, Y. "Adsorption of metals ions from ethanol on an iminosalicyl-modified silica gel", Analyst, 114, 1989, 1385.
- 3.6. Kubota, L.T.; Moreira, J.C. & Gushikem, Y. "Adsorption of Cr(VI) by Titanium(IV) oxide coated on a silica gel surface", Analyst, 116, (1991), 281.
- 3.7. Kubota, L.T.; Moreira, J.C.; Castro, S.C. & Gushikem, Y. "Preparation and characterization of Ti(IV) oxide grafted on a silica gel surface", Colloids and Surfaces, 57, 1991, 11.
- 3.8. Gushikem, Y.; Peixoto, C.R.M. & Kubota, L.T. "Exchange property of Titanium(IV) and Zirconium(IV) oxides grafted on silica surface. Sorption of Chromium(IV) from an acid solution", New Development in ion Exchange, Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1991, 607.
- 3.9. Zaldivar, G.A.P.; Gushikem, Y. & Kubota, L.T. "Tin(IV) oxide grafted on silica gel surface as

conducting substrate base for Cupric hexacyanoferrate",  
J. Electroanal. Chem., 318, 1991,247.

3.10. Andreotti, E.I.S.; Gushikem, Y. & Kubota, L.T.  
"Determination of ascorbic acid using an electrode of  
silica gel modified with Zirconium(IV) oxide", J. Braz.  
Chem. Soc., 3(1&2), 1992, 21.

3.11. Kubota, L.T. & Gushikem, Y. "Cyclic voltammetry study  
of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , immobilized on silica gel surface  
coated with Titanium(IV) oxide". Electrochimica Acta,  
37, (13), 1991, 2477.

#### 4. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

4.1. Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; Mansanares, A.M.; Vargas,  
H. "Hydrogen peroxide adsorption by Titanium(IV) oxide  
grafted onto silica gel surface", Colloids  
Surfaces, submetido para publicação.

4.2. Souza, A.R.; Kubota, L.T. & Silva, F.L.B.; "Simulação  
de um espectrômetro de massas". Química  
Nova, submetido para publicação.

4.3. Kubota, L.T. & Gushikem, Y.; "Cyclic voltammetry study  
of copper and nickel hexacyanoferrate grafted on Ti(IV)  
oxide dispersed on silica gel surface", J.  
Electroanal. Chem., aceito para publicação.

- 4.4. Fernandes, J.R.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y. & de Oliveira Neto, G.; "A new sensor for perchlorate ion", Anal. Letters, submetido para publicação.

## 5. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- 5.1. Casagrande, O.L. Jr.; Kubota, L.T.; Moreira, J.C. e Mauro, A.E. "Interação de carbonilo polimetálico com sílica funcionalizada". I Encontro de In. Cie. em Química de Materiais, Araraquara, 1987.
- 5.2. Kubota, L.T.; Moreira, J.C. e Gushikem, Y. "Adsorção de  $MCl_2$  (M = Co, Cu, Zn) e  $FeCl_3$  em sílica funcionalizada com grupos iminosalicilaldeído em meio acetônico". 7<sup>o</sup> Encontro Regional de Química, Ribeirão Preto, 1987.
- 5.3. Moreira, J.C.; Vollet, D.R. e Kubota, L.T. "Variações estruturais na fixação de grupos organofuncionais com atividades específicas na superfície da sílica gel". 7<sup>o</sup> Encontro Regional de Química, Ribeirão Preto, 1987.
- 5.4. Kubota, L.T.; Moreira, J.C. e Gushikem, Y. "Adsorção de  $MCl_2$  (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) e  $FeCl_3$  em sílica funcionalizada com grupos iminosalicilaldeído (Si-ISA) em meio alcoólico". 40<sup>o</sup> Reunião Anual da SBPC, 1988.
- 5.5. Kubota, L.T.; Ionashiro, M. e Moreira, J.C. "Titulação complexométrica de Zn(II) e Cd(II) com EDTA, em meio

alcoólico e na presença de ácido cítrico". 40<sup>o</sup> Reunião Anual da SBPC, 1988.

- 5.6. Casagrande, D.L. Jr.; Mauro, A.E.; Kubota, L.T. e Moreira, J.C. "Imobilização de carbonilos heterometálico sem sílica funcionalizada". IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica, Rio de Janeiro, 1988.
- 5.7. Kubota, L.T.; Moreira, J.C. e Gushikem, Y. "Extração de íons metálicos Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) em etanol, através da sílica gel imobilizada com grupos Iminosalicílico (ISSG). 41<sup>o</sup> Reunião Anual da SBPC, 1989.
- 5.8. Kubota, L.T.; Moreira, J.C. e Gushikem, Y. "Imobilização de monocamada de TiO<sub>2</sub> na superfície de sílica gel e sua utilização na extração de Cr(VI)". 13<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1990.
- 5.9. Kubota, L.T.; Gushikem, Y. e Castro, S.C. "Caracterização física do TiO<sub>2</sub> disperso em monocamada sobre a superfície de sílica gel". 13<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1990.
- 5.10. Santos, K.M.O. dos; Kubota, L.T.; Zaldivar, G.A.P.; Gushikem, Y. e Taga, E.M. "Síntese de fase estacionária para cromatografia de afinidades". IX Encontro Regional de Química, São Carlos, 1990.
- 5.11. Souza, A.R.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y. e Politi, M. "Supressão da Fluorescência do pireno por aminas em superfície de sílica". IX Encontro Regional de

Química, São Carlos, 1990.

- 5.12. Kubota, L.T. e Gushikem, Y. "Algumas propriedades e possíveis aplicações da sílica com monocamada de  $\text{TiO}_2$  disperso na superfície". IX Encontro Regional de Química, São Carlos, 1990.
- 5.13. Kubota, L.T.; Gushikem, Y. e Angelo, A. C. D. "Estudo eletroquímico do par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  imobilizado na superfície de sílica gel modificada com monocamada de  $\text{TiO}_2$ ". 14<sup>ª</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1991.
- 5.14. Santos, K.M.O. dos; Kubota, L.T.; Taga, E.M.; Granjeiro, J.M.; Taga, M.S.L.; Blasca, C.J.M. e Negrato, M.L.A.B. "Imobilização da fosfatase ácida de rim bovino". 14<sup>ª</sup> Reunião Anual da SBQ, 1991.
- 5.15. Carvalho, A.C.; Messi, M.T.; Messi, R.B. e Kubota, L. T. "Estudos preliminares para o emprego de rochas naturais para desfluorização parcial da água". 14<sup>ª</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1991.
- 5.16. Fernandes, J.R.; Oliveira, L.A.A.; Gushikem, Y. e Kubota, L.T. "Adsorção de alguns complexos do tipo  $[\text{Ru EDTA L}]$  (L= N-heterocíclicos) em superfície de sílica gel modificada por uma monocamada de óxido de Titânio. 14<sup>ª</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1991.
- 5.17. Gushikem, Y.; Andreotti, E.I.S. & Kubota, L.T. "The use of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  immobilized on Zr(IV) oxide on a silica gel surface as an electron mediator". Proc. of Int. 4<sup>th</sup> Beijing Conf. and Exhib. on Instrum.

Analysis, Beijing-China, 1991.

- 5.18. Kubota, L.T. e Gushikem, Y. "Adsorção de peróxido de hidrogênio pelo óxido de Titânio(IV) enxertado sobre superfície de sílica gel". 15<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1992.
- 5.19. Fernandes, J.R.; Kubota, L.T.; Oliveira Neto, G.; Aleixo, L.M.; Godinho, O.E.S. e Gushikem, Y. "Sílica gel organofuncionalizada - Um sensor potenciométrico para perclorato". 15<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1992.
- 5.20. Gambero, A.; Kubota, L.T.; Taga, E.M., Sousa, A.R.; e Gushikem, Y. "Utilização de sílica gel modificada como fase estacionária de cromatografia de afinidades de íon metálico imobilizado". 15<sup>a</sup>Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1992.
- 5.21. Souza, A.R., Kubota, L.T. e Silva, F.L.B. "Produção de material didático de Química: Simulação de um espectrômetro de massas". 15<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Caxambu, 1992.
- 5.22. Gambero, A.; Kubota, L.T.; Taga, E.M.; Gushikem, Y.; Souza, A.R. & Alcântara, E.F. "Modificação da superfície de sílica gel com grupos  $\beta$ -dicetoamino para utilização em cromatografia de afinidades", IV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Araçatuba-SP, 1992.

- 5.23. Messi, M.T.; Eira, A.F. & Kubota, L.T.; "Determinação polarográfica de cádmio em meio de cultura", X Encontro Regional de Química, Ribeirão Preto-SP, 1992.
- 5.24. Gambero, A.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; Airolidi, C.; Taga, E.M. & Alcantara, E.F.; "Separação da  $\alpha$ -lactoalbumina do soro de leite utilizando sílica gel quimicamente modificada", X Encontro Regional de Química, Ribeirão Preto-SP, 1992.
- 5.25. Kubota, L.T. & Gushikem, Y. "Estudo ciclovoltamétrico do hexacianoferrato de cobre enxertado sobre óxido de titânio(IV) disperso sobre superfície de sílica gel", X Encontro Regional de Química, Ribeirão Preto-SP, 1992.

## 6. EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

- 6.1. Professor de Química Analítica do Departamento de Química da FUEL, nos períodos de 11/08 a 29/09 e 11/11 a 17/12/1986 e 11/07 a 11/09/1987, em regime de substituição.
- 6.2. Professor de Química do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da UNESP do Campus de Bauru, desde 29/05/1989.

Sempre ansiamos por visões de beleza,  
Sempre sonhamos com mundos desconhecidos,  
Mas,  
Nem sempre enxergamos a beleza,  
Nem sempre conhecemos o mundo real.

## AGRADECIMENTOS

-Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela amizade e orientação segura, além da compreensão e incentivo nos momentos de dificuldade.

-Ao Instituto de Química da Unicamp por tornar este sonho em realidade.

-Ao Depto de Química da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru, por me liberar parcialmente para a realização da tese.

-Aos amigos do laboratório, da república, dos esportes, enfim a todos que fizeram parte do meu dia a dia durante a realização do doutorado, me incentivando e apoiando nos momentos de desânimo.

-À CAPES pela bolsa de auxílio deslocamento concedida para as viagens Bauru-Campinas.

-Aos companheiros de viagens, pelas aventuras nas estradas.

-Aos professores da Unicamp que me incentivaram e ensinaram a fazer pesquisa.

-Enfim, a todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

TÍTULO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE TITÂNIO(IV) ENXERTADO SOBRE SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL.

RESUMO

A síntese do óxido de titânio(IV) sobre superfície de sílica gel foi realizada pelo método de reação em via úmida, reagindo-se os grupos silanóis da sílica gel com o tetracloreto de titânio(IV), em meio de solvente orgânico. A reprodutibilidade do método foi altamente satisfatória, para as diversas sílicas empregadas, obtendo sempre uma quantidade média de titânio de  $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ .

Estudos de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X mostraram que a espécie metálica sobre a superfície da sílica é o Ti(IV), na forma similar ao  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MTiO}_3$ , de acordo com a energia de ligação encontrada para o  $\text{Ti}2p^{3/2}$  de 458,7 eV. A desidratação do material a altas temperaturas, leva a um aumento da razão  $\text{O}_{\text{II}}/\text{Ti}$  ( $\text{O}_{\text{II}}$  = oxigênios ligados aos átomos de titânio), isto se deve, provavelmente à reticulação do óxido de titânio hidratado sobre a superfície da sílica durante o tratamento térmico. Entretanto, as áreas superficiais específicas dos materiais não sofreram variações significativas.

O óxido de titânio(IV) hidratado enxertado sobre a superfície de sílica gel foi usado como adsorvente de íons dicromato de soluções ácidas. A capacidade de troca aumentou a medida que o pH foi abaixado, sendo que o tipo de ácido usado influencia a adsorção. O material também foi usado para

pré-concentrar Cr(VI) de soluções ácidas de maneira altamente eficiente, sempre conseguindo 100% de recuperação. Este, ainda apresentou capacidade de adsorver diferentes classes de compostos orgânicos presentes no petróleo.

As espécies eletroativas adsorvidas sobre o material foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e por voltametria cíclica. Estas espécies eletroativas apresentaram um comportamento muito semelhante ao das espécies fora da matriz, tanto no valor do potencial médio como nas formas de resposta, exceto para o caso do hexacianoferrato de níquel. Neste caso foi observado o efeito da matriz no processo de formação das cavidades zeolíticas do complexo de valência mista.

O material também apresentou uma interessante propriedade de gerar radicais livres a partir da adsorção de peróxido de hidrogênio. O radical livre foi caracterizado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, como sendo o radical superóxido,  $O_2^-$ , o qual apresentou uma estabilidade muito boa.

TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SOME PROPERTIES OF THE  
TITANIUM(IV) OXIDE GRAFTED ON SILICA GEL SURFACE.

ABSTRACT

The synthesis of titanium(IV) oxide on silica gel surface was carried out reacting the silanol groups of the silica gel surface with titanium tetrachloride, in organic solvent. The reproducibility of the method was very satisfactory for the different silicas, always resulting in an average quantity of titanium of  $1.5 \text{ mmol g}^{-1}$ .

The X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) study showed that the species on the silica gel surface is the Ti(IV), in a similar form as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MTiO}_3$ , according to the binding energy value found for  $\text{Ti}2\text{p}^{3/2}$  of 458.7 eV. The dehydration of the material at high temperatures leads to an increase of the  $\text{O}_{\text{Ti}}/\text{Ti}$  ratio ( $\text{O}_{\text{Ti}}$  = oxygen bonded to the titanium atoms), due to the reticulation of the hydrated titanium oxide, during the thermal treatment. However, the specific surface area of the material doesn't change significantly.

The hydrated titanium oxide grafted on silica gel surface was used as sorbent of dichromate ions from acid solutions. The exchange capacity increased as the pH was decreased and the acid used to this purpose, affects the adsorption. The material was also used to pre-concentrate Cr(VI) from acid solutions in an efficient manner, always resulting in 100%

recovery. The material was also able to adsorb different species of organic compounds contained in oil.

The adsorbed electroactive species on the material was characterized by IR spectroscopy and cyclic voltammetry. These electroactive species showed a similar behavior as those found in the bulk phase, except in the case of nickel hexacyanoferrate. In the nickel hexacyanoferrate case, the matrix effect on the formation process of the zeolitic cavities was observed.

The material also presented an interesting property to generate free radicals by the hydrogen peroxide sorbed on the surface. The free radical was identified by electron spin resonance (ESR) as the superoxide radical,  $O_2^-$ , which presented a good stability.

## ÍNDICE

|  | Página |
|--|--------|
| I- INTRODUÇÃO GERAL.....   | 01     |
| INTRODUÇÃO.....  | 02     |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 06     |
| II- CAPÍTULO I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TITÂNIO(IV)<br>SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL.....                        | 09     |
| INTRODUÇÃO.....  | 10     |
| PARTE EXPERIMENTAL.....  | 11     |
| -Reagentes utilizados.....   | 11     |
| -Síntese do óxido de titânio na superfície de sílica gel.....  | 12     |
| -Análises químicas dos materiais.....  | 13     |
| -Análise térmica.....  | 13     |
| -Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X.....   | 14     |
| -Espectroscopia Fotoacústica.....  | 14     |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 15     |
| -Reações de síntese e análises químicas.....   | 15     |
| -Área superficial.....   | 18     |
| -Análise térmica.....  | 19     |
| -Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....   | 22     |
| -Espectroscopia fotoacústica.....  | 27     |
| CONCLUSÕES.....  | 31     |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 32     |
| III- CAPÍTULO II: PROPRIEDADES TROCADORAS E ADSORVENTES DO ÓXIDO<br>DE TITÂNIO(IV) ENXERTADO SOBRE SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL..... | 35     |
| INTRODUÇÃO.....  | 36     |

|   |    |
|---|----|
| PARTE EXPERIMENTAL.....   | 37 |
| -Isotermas de adsorção de Cr(VI).....   | 37 |
| -Efeito do pH na adsorção de Cr(VI).....  | 38 |
| -Efeito do tratamento térmico da S <sub>2</sub> T na adsorção de Cr(VI).....  | 38 |
| -Estabilidade química da S <sub>2</sub> T.....  | 38 |
| -Pré-concentração de Cr(VI).....  | 39 |
| -Regeneração da coluna.....   | 39 |
| -Separação de Cr(VI) de Cr(III).....  | 40 |
| -Separação de classe de composto orgânico do petróleo.....  | 40 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 42 |
| -Adsorção de Cr(VI).....  | 42 |
| -Estabilidade química e velocidade de adsorção.....   | 44 |
| -Efeito do tratamento térmico da S <sub>2</sub> T na adsorção de Cr(VI).....  | 45 |
| -Pré-concentração e recuperação de Cr(VI).....  | 48 |
| -Separação de Cr(VI) de Cr(III).....  | 49 |
| -Separação de classe de composto orgânico do petróleo.....  | 50 |
| CONCLUSÕES.....   | 55 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....   | 56 |
| IV- CAPÍTULO III: ESTUDO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO<br>HEXACIANOFERRATO, HEXACIANOFERRATO DE COBRE E DE NÍQUEL ADSORVIDO<br>SOBRE O ÓXIDO DE TITÂNIO ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL..... | 58 |
| INTRODUÇÃO.....   | 59 |
| PARTE EXPERIMENTAL.....   | 60 |
| -Adsorção de hexacianoferrato pela sílica titânio(S <sub>3</sub> T).....  | 60 |
| -Síntese do hexacianoferrato de cobre e de níquel sobre a S <sub>3</sub> T...61   | 61 |
| -Espectroscopia na região do infravermelho.....   | 61 |

|  |     |
|--|-----|
| -Estudos ciclovoltamétricos.....   | 62  |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 62  |
| -Características do material.....  | 62  |
| -Espectros na região do infravermelho.....   | 63  |
| -Estudos de voltametria cíclica.....   | 67  |
| Reposta do eletrodo para o sistema $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .....                             | 67  |
| Sistema $\equiv\text{Ti}^+\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$ .....  | 76  |
| Sistema $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$ .....  | 85  |
| CONCLUSÕES.....  | 94  |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 95  |
| V- CAPÍTULO IV: FORMAÇÃO DE RADICAIS LIVRES SOBRE O ÓXIDO DE TITÂNIO(IV) ENXERTADO SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL..... | 99  |
| INTRODUÇÃO.....  | 100 |
| PARTE EXPERIMENTAL.....  | 101 |
| -Preparação do material.....   | 101 |
| -Adsorção de peróxido de hidrogênio.....   | 101 |
| -Determinação da quantidade de peróxido adsorvido.....   | 102 |
| -Espectroscopia fotoacústica.....  | 102 |
| -Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica(EPR)...  | 102 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 103 |
| -Características do material.....  | 103 |
| -Adsorção de peróxido de hidrogênio.....   | 103 |
| -Espectroscopia fotoacústica.....  | 105 |
| -Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica(EPR)...  | 108 |
| CONCLUSÕES.....  | 114 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 115 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| VI- CONCLUSÕES GERAIS..... | 117 |
|----------------------------|-----|

## INTRODUÇÃO GERAL

## INTRODUÇÃO

A sílica gel tem sido há muitos anos utilizada como fase estacionária para cromatografia[1-3], suporte para enzimas [4-6] e catalisadores homogêneos [7,8], evidentemente de maneira cada vez mais sofisticada. Isto prova a grande qualidade da sílica como suporte para os mais diversos fins. O avanço das técnicas de modificação de superfície de sílica na última década, tem proporcionado a aplicação da mesma para inúmeras finalidades desde catalíticas [9,10] às analíticas [11,12] com sucesso.

Atualmente existem métodos de modificação de superfície de sílica com grupos funcionais orgânicos [13-15] e com substâncias inorgânicas tais como óxidos metálicos [16-19]. Os métodos de modificação de superfície de sílica com grupos orgânicos, chamadas de organofuncionalização, já são conhecidos há mais tempo [15], e os com grupos inorgânicos, denominados de inorganofuncionalização, são mais recentes [18]. Dentre estes métodos de modificação, existem inúmeras formas de ancorar substâncias em sua superfície, tais como a impregnação [20], coprecitação [21], deposição de substância a partir de seu vapor[22], entre outras [23]. Porém, estas formas de modificação de superfícies não são muito reproduzíveis nem muito estáveis. Portanto, a melhor forma de se imobilizar uma espécie na superfície da sílica é através de reação química na qual a mesma é fixada na superfície através de ligações covalentes [24].

A sílica gel apresenta em sua superfície grupos hidroxilas chamados de silanóis, como representado na Figura 1, que são passíveis de sofrerem reações, possibilitando assim a imobilização de diversas substâncias em sua superfície [25]. O

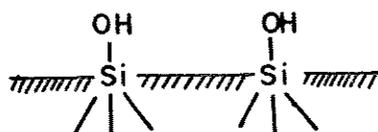
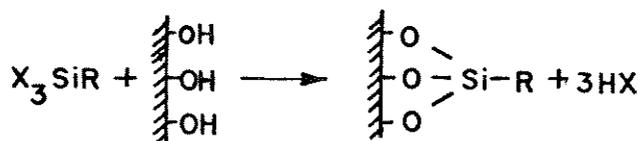


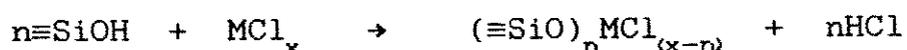
Figura 1. Representação dos grupos silanóis da superfície de sílica gel.

esquema para a organofuncionalização neste tipo de imobilização pode ser representada da seguinte maneira:



onde R representa o grupo funcional da molécula orgânica. Já no caso da inorganofuncionalização a reação de síntese é mais

complicada que no caso da organofuncionalização, e pode ser representada da seguinte maneira:



onde o  $\equiv\text{SiOH}$  representa o grupo silanol,  $\text{MCl}_x$  um cloreto metálico com  $x \geq 3$  [26]. Estes cloretos metálicos são altamente reativos, podendo reagir facilmente com os grupos silanóis. Entretanto, alguns cloretos ainda permanecem apresentando uma grande reatividade na superfície, os quais podem ser facilmente hidrolisados, dando origem ao respectivo óxido hidratado na superfície do material, o qual pode ser representado da seguinte maneira:



Os óxidos hidratados, assim obtidos, apresentam várias características importantes como uma grande área superficial, resistência mecânica, porosidade homogênea, entre outras [27].

Uma importante característica destes materiais é a sua propriedade anfotérica [27]. Esta característica apresentada pelos óxidos possibilita que os mesmos adsorvam várias espécies de maneira seletiva dependendo do pH [28].

Inúmeros trabalhos sobre óxidos metálicos como óxido de titânio(IV), estanho(IV), zircônio(IV), nióbio(V), antimônio(V), são encontrados na literatura [29-35]. A maioria

destes trabalhos relata as propriedades ácidas e as propriedades trocadoras destes materiais. Dentre estes, o de titânio(IV) é um dos que apresenta propriedades mais interessantes como a acidez, propriedades trocadoras, fotoquímicas e estruturais [29]. Baseado nestes fatos escolheu-se o titânio para enxertar sobre a superfície da sílica gel, caracterizar o mesmo e avaliar suas possíveis aplicações para diversas finalidades.

O presente trabalho será apresentado em quatro capítulos, sendo que no primeiro será descrito a parte de síntese e caracterização, no segundo as propriedades trocadoras de íons, no terceiro a parte de aplicação como material para construção de sensores a partir dos estudos eletroquímicos e no quarto as propriedades do material em gerar radicais livres sobre a superfície do material, e no final serão apresentadas as conclusões finais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nagaosa, Y.; Suenaga, T. & Bond, A.M.; *Anal. Chim. Acta*, 235 (1990) 279.
- [2] Howard, A.G.; Volkan, M. & Ataman, Y.; *Analyst* 112 (1987) 159.
- [3] Flurer, C.; Borra, C.; Beale, S. & Novotny, M.; *Anal. Chem.* 60 (1988) 1829.
- [4] Cooper, B.E.; *Process Biochem.* 1 (1980) 9.
- [5] Matsumoto, K.; Kamikado, H.; Matsubara, H. & Osajima, Y.; *Anal. Chem.* 60 (1988) 147.
- [6] Deschler, U.; Kleinschmit, P. & Panster, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 236.
- [7] Hartley, F.R. & Vezey, P.N.; *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 189.
- [8] Tundo, P.; Venturello, P. & Angeletti, E.; *J. Am. Chem. Soc.* 20 (1982) 6551.
- [9] Rebenstorf, B. & Andersson, S.L.T.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2783.
- [10] Slotfeldt-Ellingsen, D.; Dahl, I.M. & Ellestad, O.H.; *J. Molec. Catal.* 9 (1980) 423.
- [11] Andreotti, E.I.S. & Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1991) 97.
- [12] Iamamoto, M.S. & Gushikem, Y.; *Analyst* 114 (1989) 983.
- [13] Iamamoto, M.S. & Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* 129 (1989) 162.

- [14] Kubota, L.T.; Moreira, J.C. & Gushikem, Y.; *Analyst* 114 (1989) 1385.
- [15] Sander, L.C. & Wise, S.A.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 4 (1987) 299.
- [16] Hair, M.L. & Hertl, W.; *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2070.
- [17] Frank, A.J.; Willner, I.; Goren, Z. & Degani, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3568.
- [18] Denofre, S.; Gushikem, Y. & Davanzo, C.U.; *Europ. J. Sol. State Inorg. Chem.* 28 (1991) 1295.
- [19] Asakura, K. & Iwasawa, Y.; *Chem. Lett.* (1986) 859.
- [20] Reichmann, M.G. & Bell, A.T.; *Langmuir* 3 (1987) 111.
- [21] Bjorklund, R.B.; Odenbrand, C.U.I.; Brandin, J.G.M.; Andersson, L.A.H. & Liedberg, B.; *J. Catal.* 119 (1989) 187.
- [22] Kol'tsov, S.I.; *J. Appl. Chem. URSS(Engl. Transl.)* (1970) 1976.
- [23] Brant, P.; Speca, A.N. & Johnston, D.C.; *J. Catal.* 113 (1988) 250.
- [24] Dahl, I.M.; Halvorsen, S. & Ellingsen-Slotfeldt, D.; *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 55.
- [25] Iler, R.K.; *"The Chemistry of Silica"*, John Willey & Sons, New York (1979).
- [26] Drago, R.S. & Getty, E.E.; *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3311.
- [27] Peixoto, C.R.M.; Gushikem, Y. & Baccan, N.; *Analyst* 117 (1992) 1029.
- [28] Strelko, V.V.; Khainakov, S.A.; Kvashenko, A.P.; Belyakov, V.N. & Bortun, A.I.; *J. Appl. Chem. URSS(Engl. Transl.)* 61

(1988) 1922.

- [29] Fitzmaurice, D.J. & Frei, H.; *Langmuir* 7 (1991) 1129.
- [30] Sato, S.; *Langmuir* 4 (1988) 1156.
- [31] Zaldivar, G.A.P.; Gushikem, Y. & Kubota, L.T.; *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 247.
- [32] Gushikem, Y.; Peixoto, C.R.M. & Kubota, L.T.; em "*New Developments in Ion Exchange, Fundamentals and Applications*", Kodansha-Elsevier, Tokyo (1991) 607.
- [33] Benvenuto, E.V.; Gushikem, Y.; Vasquez, A.; Castro, S.C. & Zaldivar, G.A.P.; *J. Chem. Commun.* (1991) 1325.
- [34] Schraml-Marth, M.; Wokaun, A.; Pohl, M. & Krauss, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2635.
- [35] Sclafani, A.; Palmisano, L. & Schiavello, M.; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 829.

## CAPÍTULO I

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE TITÂNIO(IV) SOBRE A  
SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL

## INTRODUÇÃO

Atualmente são conhecidos vários métodos de modificação de superfície de sílica gel como a adsorção física[1,2], precipitação[3,4], adsorção química[5-7] e coprecipitação[8-10]. Entre todos estes métodos, a adsorção química é a que geralmente proporciona a formação de materiais nos quais as espécies ancoradas são menos lixiviadas quando em soluções[11]. Uma das maneiras de se obter superfícies de sílica gel modificadas através de adsorção química é a reação em via úmida[12].

O enxertamento de espécies altamente reativas de haletos metálicos, tais como  $AlCl_3$ [13],  $TiCl_4$ [14,15],  $NbCl_5$ [16],  $SnBr_4$ [17] e  $SbCl_5$ [18], sobre superfície de sílica gel tem sido feito empregando-se o método da reação em via úmida. Nestes casos, os haletos metálicos reagem com os grupos hidroxilas da superfície, formando uma estrutura de monocamada, permanecendo ainda como cloretos altamente reativos. Portanto, estes materiais podem ser facilmente hidrolisados na presença de umidade.

No presente capítulo serão descritas a forma de síntese e sua reprodutibilidade. A caracterização do óxido sobre a superfície, através de análises químicas, térmicas, medidas de área superficial e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, também será discutida.

## PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes utilizados:

Nas preparações, foram empregadas três tipos de sílica gel com as seguintes especificações:

-Sílica gel Merck com diâmetro médio de poros de  $60\text{\AA}$ , área superficial de  $416\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Método BET) e granulometria de partículas de 0,02 a 0,25mm, denominada de  $S_1$ .

-Sílica gel Merck com mesmo diâmetro médio de poros da  $S_1$ , área superficial de  $407\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Método BET) e granulometria de 0,2 a 0,5mm, denominada de  $S_2$ .

-Sílica gel Fluka com mesmo diâmetro médio de poros das anteriores, área superficial de  $492\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Método BET) e mesma granulometria da  $S_1$ , denominada de  $S_3$ .

Além das sílicas, foram utilizados os seguintes reagentes para as sínteses:

-Tetracloroeto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) destilado, gentilmente doado pela Electrocloro.

-Tetracloroeto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) da Merck, padrão analítico.

-Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) de alta pureza da White Martins.

-Ácido clorídrico  $\text{HCl}$  da Merck, padrão analítico.

-Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) da Merck, padrão analítico.

-Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) da Reagen, padrão analítico.

Síntese do óxido de titânio na superfície de sílica gel:

Em aproximadamente 80 gramas de sílica gel, previamente seca a 150°C em linha de vácuo durante 4 horas, foram adicionados 400 mL de tetracloreto de carbono anidro, e em seguida 20 mL de tetracloreto de titânio. Esta mistura foi então refluxada por 10 horas sob atmosfera de nitrogênio e constante agitação mecânica. O sólido resultante foi filtrado e lavado com tetracloreto de carbono num filtro Schlenk sob atmosfera de nitrogênio e em seguida o mesmo foi aquecido a 130°C por 4 horas sob vácuo. Este procedimento foi realizado para as três sílicas, obtendo-se assim os titânios ainda clorados na superfície, sendo que os materiais foram denominados de S<sub>1</sub>TC, S<sub>2</sub>TC e S<sub>3</sub>TC respectivamente, para a S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>.

Numa segunda etapa, os materiais foram colocados em atmosfera saturada de vapor d'água, para proporcionar uma hidrólise lenta, e posteriormente lavados com água desmineralizada até remover todos os íons cloretos. Finalmente os materiais foram secos a 150°C por 4 horas sob vácuo. Os produtos aqui obtidos foram denominados de S<sub>1</sub>T, S<sub>2</sub>T e S<sub>3</sub>T, respectivamente para os S<sub>1</sub>TC, S<sub>2</sub>TC e S<sub>3</sub>TC, obtidos na primeira etapa.

## Análises químicas dos materiais

A análise de cloreto dos materiais clorados foi feita hidrolisando-se cerca de 0,5g dos mesmos, em água desmineralizada e titulando potenciométricamente os cloretos nas soluções sobrenadantes, com nitrato de prata.

A quantidade de titânio nos materiais foi determinada digerindo-se cerca de 0,5g das amostras com ácido clorídrico concentrado, e em seguida coletando o sobrenadante por filtração. No sobrenadante o titânio foi precipitado com adição de uma solução de hidróxido de amônio e calcinado a 800 °C para a análise gravimétrica.

## Área superficial

As medidas de área superficial dos materiais foram realizadas empregando-se cerca de 0,3g do material, e determinadas pelo método BET de multipontos, utilizando-se o equipamento Micromeritics modelo FlowSorb II 2300.

## Análise térmica

A curva de calorimetria diferencial exploratória

(DSC) foi obtida aquecendo-se  $3,13 \cdot 10^{-3}$  g do material, sob atmosfera de nitrogênio, a uma velocidade de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada aquecendo  $5,14 \cdot 10^{-3}$  g do material, sob atmosfera de nitrogênio, a uma velocidade de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . O equipamento utilizado para estas medidas foi o termoanalisador da Dupont modelo 1090.

### Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X

Os espectros fotoeletrônicos de Raios-X (XPS) foram obtidos num espectrômetro da McPherson-30, usando um ânodo de alumínio ( $\text{Al}_{\text{K}\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$ ), e uma pressão menor que  $2,0 \cdot 10^{-7}$  Torr. Os picos experimentais foram ajustados por Gaussianas, e as razões atômicas foram estimadas usando-se as áreas sob os picos e a secção de choque de Scofield[18]. A energia de ligação de referência foi a de silício 2p da sílica (103,4 eV).

### Espectroscopia fotoacústica

O espectro eletrônico de fotoacústica do material foi obtido num espectrômetro de fotoacústica da EDT modelo OAS-400, à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos na região entre 200 e 600 nm. O pó de carbono grafite foi usado como referência.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### -Reações de síntese e análises químicas

A reação entre o tetracloreto de titânio e a sílica gel deve ocorrer principalmente através dos grupos silanóis ( $\equiv\text{SiOH}$ ) da superfície, e pode ser representada pela equação:



As análises química dos íons cloretos nos materiais  $(\equiv\text{SiO})_n\text{TiCl}_{4-n}$  (STC) mostraram que o tetracloreto de titânio reagiu com o grupo silanol na proporção de 1:2, como mostram os resultados da Tabela 1. Portanto, a reação neste caso pode ser representada como:



A espécie  $(\equiv\text{SiO})_2\text{TiCl}_2$  é altamente reativa na presença de umidade, portanto os cloretos podem ser hidrolisados com certa facilidade:



A quantidade de titânio enxertada na superfície, apresentadas na Tabela 1, mostra a eficiência do método de

preparação, comparado com outros trabalhos da literatura[20,21].

Após a hidrólise cuidadosa dos materiais, foram determinados novamente os teores de titânio, sendo agora denominados de S<sub>1</sub>T, S<sub>2</sub>T e S<sub>3</sub>T, respectivamente. Os resultados

Tabela 1. Resultados das análises químicas dos materiais clorados

| Material          | Quantidade de Ti(IV)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | Quantidade de Cl <sup>-</sup><br>(mmol g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|---|--|
| S <sub>1</sub> TC | 1,8 ± 0,2                                       | 3,6 ± 0,2  |
| S <sub>2</sub> TC | 1,5 ± 0,1                                       | 2,9 ± 0,2  |
| S <sub>3</sub> TC | 1,2 ± 0,1                                       | 2,3 ± 0,2  |

estão apresentados na Tabela 2. O decréscimo na quantidade de titânio é atribuído à lixiviação do mesmo durante o processo de hidrólise, devido à formação de ácido clorídrico que pode lixiviar o titânio da superfície. Entretanto, a quantidade que permanece ainda é muito boa, permanecendo cerca de 80%.

A reprodutibilidade do método foi verificada fazendo-se várias sínteses. Como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela 3, a reprodutibilidade foi excelente.

Tabela 2. Resultado das análises de titânio para os materiais hidrolisados

| Material         | Quantidade de Ti(IV)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|
| S <sub>1</sub> T | 1,5 ± 0,2                                       |
| S <sub>2</sub> T | 1,3 ± 0,1                                       |
| S <sub>3</sub> T | 1,0 ± 0,1                                       |

Tabela 3. Resultados das análises de titânio para as diferentes preparações

| Preparação* | Quantidade de Ti(IV)<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---|
| 1           | 1,5 ± 0,2                                       |
| 2           | 1,3 ± 0,1                                       |
| 3           | 1,4 ± 0,1                                       |

\* a sílica usada nestas preparações foi a S<sub>2</sub>

-Área superficial

Os valores das áreas superficiais dos materiais determinados pelo método BET de multipontos, estão apresentados na Tabela 4. Como pode ser observado, os materiais obtidos nas preparações apresentaram um decréscimo nas áreas superficiais em torno de 30 a 40  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Isto pode ser atribuído ao fechamento dos poros menores durante as reações de síntese, que geralmente são observados quando a sílica gel tendo diâmetro médio de poros de 60  $\text{Å}$  é submetida a reações de silanização[22].

Tabela 4. Resultados das áreas superficiais dos materiais determinadas pelo método BET

| Material | Área superficial<br>( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) |
|----------|--|
| $S_1$    | 416 $\pm$ 6  |
| $S_2$    | 407 $\pm$ 8  |
| $S_3$    | 492 $\pm$ 5  |
| $S_1T$   | 374 $\pm$ 4  |
| $S_2T$   | 370 $\pm$ 5  |
| $S_3T$   | 463 $\pm$ 6  |

Os estudos da influência do tratamento térmico na área superficial do material mostraram que até temperaturas de 1000 °C, não foi verificada nenhuma influência significativa, como pode ser observado pelos dados da Tabela 5.

Tabela 5. Dados do efeito do tratamento térmico na área superficial

| Temperatura (°C) | Área superficial*<br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) |
|------------------|---|
| 200              | 374 ± 6   |
| 400              | 370 ± 8   |
| 700              | 379 ± 7   |
| 1000             | 355 ± 9   |

\* o material utilizado foi a S<sub>1</sub>T

#### -Análise térmica

A análise térmica é uma técnica que possibilita medir algumas variações de propriedades físicas como calor e massa, durante o tratamento térmico da amostra. Estas variações podem dar informações sobre estabilidade térmica de materiais,

quantificar substâncias e as vezes, auxiliar a propor estruturas de alguns compostos[23].

De acordo com o que se observa nas curvas de TGA e DSC apresentadas na Figura 1, quando submete-se o material ao aquecimento, ocorre uma perda de massa que é atribuída ao processo de desidratação. Neste processo, a água fisicamente adsorvida, cerca de 10%, é eliminada a 120 °C. As perdas de massa a temperaturas maiores, cerca de 4% até 1000 °C, são atribuídas às perdas de água quimicamente adsorvida, devido aos grupos hidroxilas da sílica e do óxido de titânio. Esta quantidade corresponde a aproximadamente  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  de água, sendo esta bastante razoável se levarmos em conta os grupos hidroxilas livres da sílica e do titânio, pois neste caso teríamos a perda de cerca de 3,4% (cerca de  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ )[24].

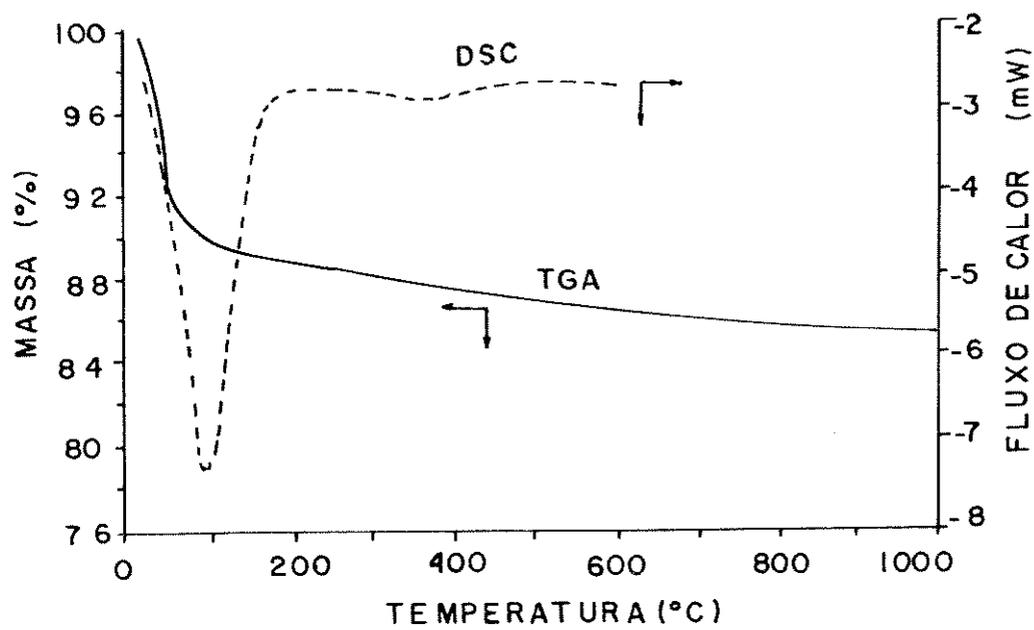


Figura 1. Curvas DSC e TGA da S<sub>1</sub>T

## -Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoeletônica de raios-X (XPS) também chamada de espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), recentemente tem sido muito aplicada nos estudos de sistemas inorgânicos[25]. O princípio básico da técnica de espectroscopia fotoeletrônica é a ionização da molécula ou átomo da amostra através de um feixe de fótons monoenergético e na medida da energia cinética do elétron ejetado. A Figura 2 ilustra a conservação de energia para o processo de fotoemissão, e requer que:

$$E_{h\nu} = E_{EL} + E_{EC} + \phi_{sp}$$

onde  $E_{h\nu}$  é a energia do raio-X,  $E_{EL}$  é a energia de ligação do elétron de um determinado nível de um composto,  $E_{EC}$  é a energia cinética do fotoelétron, e  $\phi_{sp}$  é a função trabalho do espectrômetro. Um analisador de elétrons varre o espectro da energia cinética e fornece os valores das energias cinética dos fotoelétrons. O valor da  $\phi_{sp}$  é conhecido ou assume-se como sendo constante para um dado sistema, e a energia de ligação é calculada usando a equação acima. Devido a necessidade da fonte de energia ser maior em comparação às energias de ligação dos elétrons, Raios-X  $Al_{K\alpha}$  ou  $Mg_{K\alpha}$  são usados para excitar os elétrons do nível subsequentemente abaixo da camada de valência. Quando estas fontes são usadas, o processo é chamado de XPS, mas quando radiação de

He(I) ou He(II) é usada como fonte , a fotoionização ocorre na camada de valência e o processo é chamado de UPS (espectroscopia fotoeletrônica de ultravioleta).

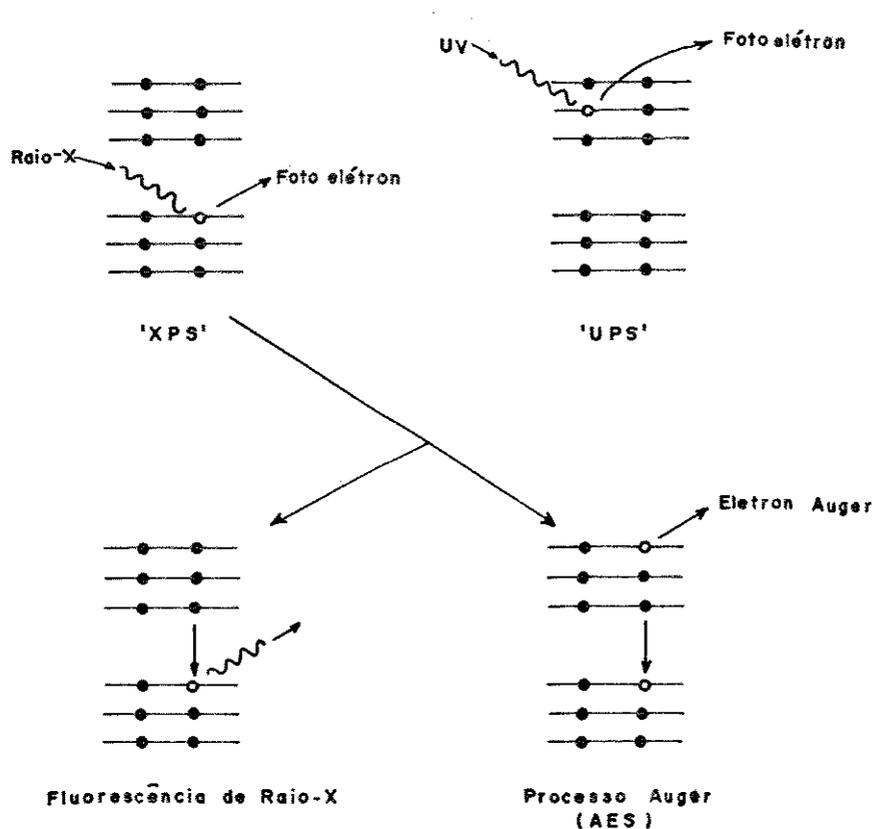


Figura 2. Princípio do ESCA

Após a ionização de um elétron interno, a vacância que é criada pode levar a um processo de dois elétrons. Quando um elétron da camada mais externa salta para a vacância e perde energia, e um outro pode ganhar exatamente a mesma energia e o átomo ou molécula ioniza-se novamente, e este fenômeno é chamado de processo Auger(Figura 1).

Um aspecto que deve ser levado em conta é a profundidade de alcance da técnica devido aos problemas de colisões com as partículas do material. A profundidade de alcance é função da energia cinética do elétron e do tipo de material que está sendo analisado. Para o ESCA a profundidade de alcance é de 5 a 20 Å para metais, 20 a 30 Å para compostos inorgânicos e 50 a 100 Å para compostos orgânicos, em média[25].

A aplicação do XPS em química inorgânica pode fornecer informações sobre átomos não equivalentes do mesmo elemento pelo desdobramento no pico fotoeletrônico[26,27], estado de oxidação pela posição do pico[28,29], e também a sua vizinhança[30,31].

A espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X foi utilizada, neste caso, para verificar o efeito da temperatura de calcinação no material. Os espectros XPS da S<sub>1</sub>T calcinadas a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 3, e os valores estão listados na Tabela 6. O espectro de XPS apresentou um pico em 458,7 eV, que foi atribuído ao elétron 2p<sup>3/2</sup> do titânio, esta energia de ligação é semelhante àquela do óxido de titânio(IV) (rutilo ou anatase) onde a energia de ligação do mesmo é 459

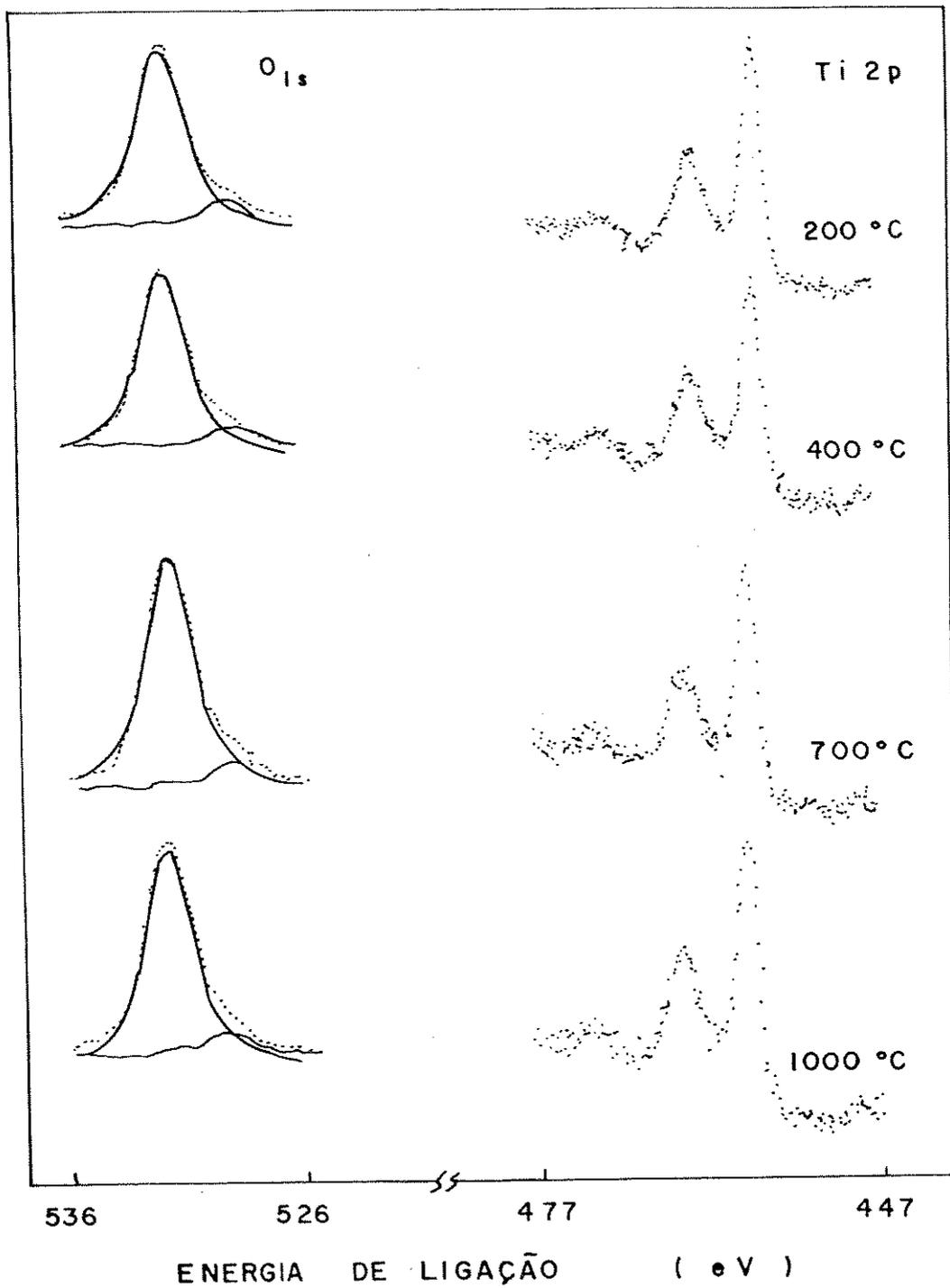


Figura 3. Espectros XPS da  $S_1T$  calcinadas a várias temperaturas

eV[32], e aqueles do  $MTiO_3$  ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ), no qual as energias de ligação estão entre 458,6 a 458,3 eV[33]. O espectro de XPS mostrou também um pico em 532,7 eV, atribuído ao oxigênio, com certa assimetria. Neste pico foi então feita uma deconvolução pelo método de Gaussianas, que resultou em dois picos, um em 532,7 e um outro em 530,0 eV. O pico com maior energia de ligação foi atribuído como sendo dos oxigênios ligados aos átomos de silício (designado como  $O_{II}$ ), e o outro como sendo dos oxigênios ligados apenas aos átomos de titânio (designado como  $O_{III}$ )[34,35], de acordo com o esquema da Figura 4. A  $S_1T$  calcinada a 200 °C apresentou uma razão atômica  $O_{III}/Ti$  razoavelmente consistente com a estrutura proposta na Figura 4,  $(=SiO_{II})_2Ti(O_{III}H)_2$ . Para as calcinadas a temperaturas acima de 200

Tabela 6. Dados de XPS da  $S_1T$  calcinadas a diferentes temperaturas

| Temp.<br>(°C) | % atômica |      |     | Razão atômica<br>$O_{III}/Ti$ | Energia de ligação<br>$Ti\ 2p^{3/2}$ (eV) |
|---------------|-----------|------|-----|-------------------------------|---|
|               | $O_{II}$  | Si   | Ti  |                               |   |
| 200           | 67,9      | 29,5 | 2,6 | 2,1                           | 458,7                                     |
| 400           | 67,1      | 30,5 | 2,5 | 2,4                           | 458,7                                     |
| 700           | 67,3      | 30,6 | 2,0 | 3,1                           | 458,7                                     |
| 1000          | 67,5      | 33,0 | 1,5 | 3,3                           | 458,7                                     |

$O_{II}$  = oxigênio total;  $O_{III}$  = oxigênio ligados no átomo de titânio

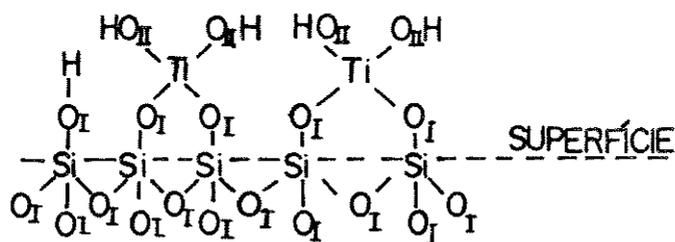


Figura 4. Estrutura proposta do óxido de titânio na superfície da sílica

°C foi verificado um aumento na razão  $O_{II}/Ti$ . Isto pode ser explicado como sendo devido à desidratação do sólido a temperaturas acima de 200 °C, confirmando o observado pela curva TGA (eliminação de água quimicamente adsorvida), seguido de uma reticulação do óxido de titânio na superfície. Quando o material foi calcinado a temperaturas superiores a 700 °C, foi verificado uma migração do titânio(IV) para o interior da sílica, sendo que a 1000 °C 45% dos átomos de titânio(IV) ( $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ ) difundem para o interior da matriz, de acordo com os dados da Tabela 6. Entretanto, os valores das áreas superficiais não variaram significativamente, para o material tratado a mesma temperatura, como foi apresentado na Tabela 5.

## -Espectroscopia fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica ou espectroscopia optoacústica(OAS) se baseia na detecção do ruído causado pela agitação das moléculas quando estas absorvem energia. O efeito fotoacústico pode ser demonstrado pelo esquema da Figura 5. Quando uma radiação, da região do visível ou infravermelho próximo, de uma lâmpada de 100W é incidida sobre um material que absorve, como por exemplo o negro de carbono, contidos num sistema fechado. Esta energia é absorvida pela amostra e convertida em calor, exceto nos caso onde ocorre luminescência ou degradação fotoquímica. Esta conversão de energia em calor provoca uma variação de pressão dos gases da vizinhança gerando um sinal acústico o qual é detectado por um simples microfone transdutor. A fonte e inversamente

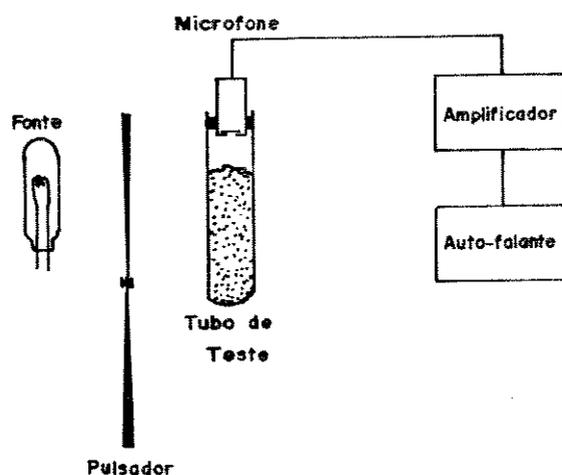


Figura 5. Esquema para demonstrar o efeito fotoacústico

proporcional amplitude do sinal é diretamente proporcional à intensidade da à frequência de modulação. Em sólidos de grande área superficial, isto é pós finos, os sinais são mais intensos devido a maior eficiência da absorção da radiação[36]. O efeito fotoacústico só será observado quando a radiação incidente for absorvida pela amostra. O poder optoacústico do espectro obtido pela medida da amplitude do sinal versus o comprimento de onda da luz incidente deve ser semelhante ao espectro de absorção eletrônica da amostra e deve também ser complementar para o espectro de reflectância. Portanto, a espectrometria optoacústica de amostras sólidas apresenta inúmeras vantagens sobre a absorção óptica convencional ou de reflectância difusa, principalmente porque os problemas de espalhamento da luz não afetam as medidas.

Como com a ST há uma grande dificuldade de se obter o espectro eletrônico convencional devido aos problemas de sua opacidade e espalhamento de luz, a técnica de fotoacústica foi empregada com sucesso. Como pode ser visto na Figura 6, o espectro de fotoacústica apresenta uma banda com o máximo de absorção no comprimento de onda de 305 nm. Esta banda é semelhante à banda apresentada pelo óxido de titânio(IV) quando em forma de anatase[37], entretanto deslocada para comprimento de onda menor, pois o óxido apresenta o máximo de absorção em 320 nm. Considerando que a energia de "gap" é a energia necessária para absorver um fóton, o seu valor será 3,7 eV. Este valor da energia

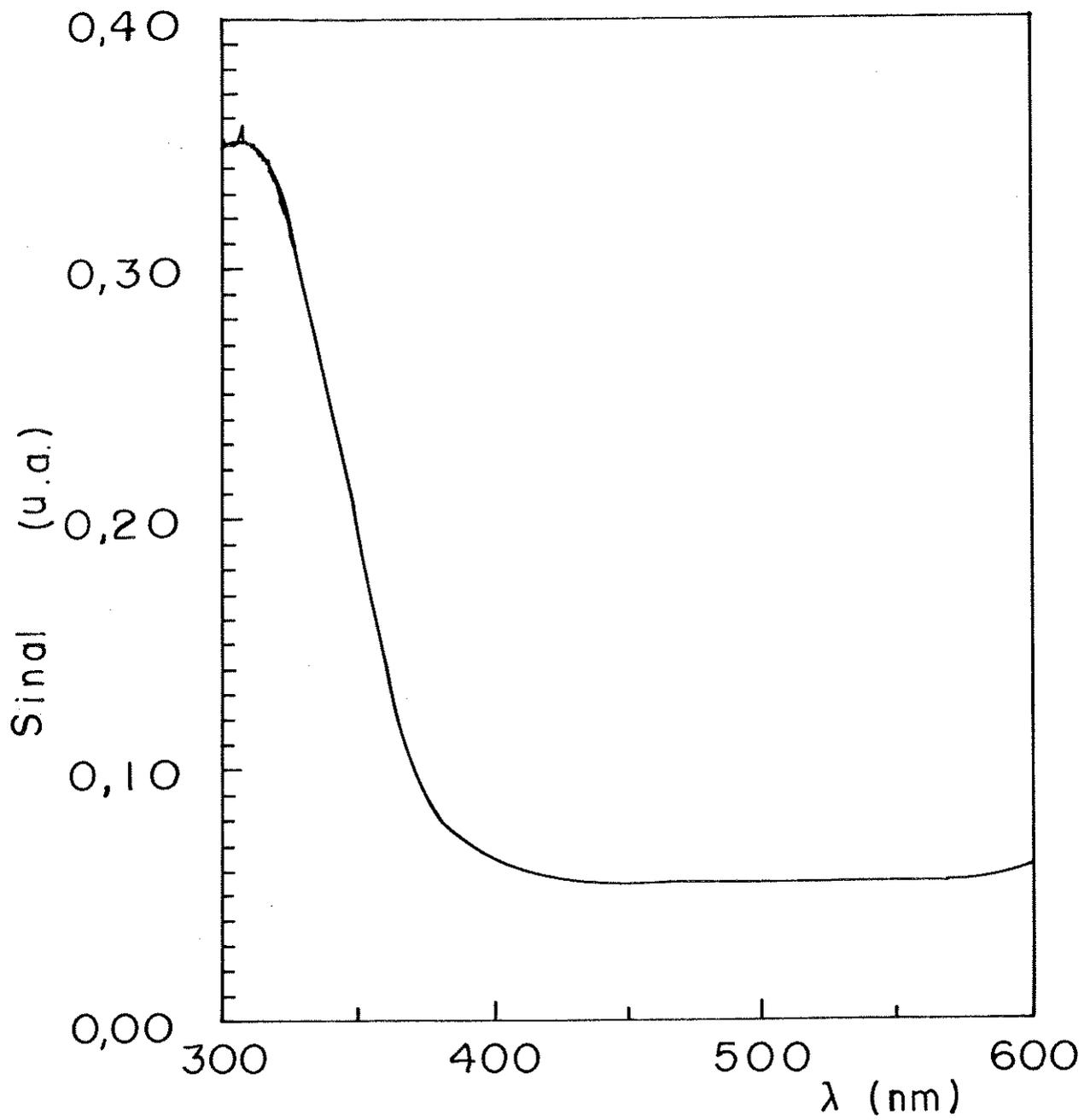


Figura 6. Espectro de fotoacústica da S<sub>9</sub>T

de "gap" é um pouco maior ao do óxido de titânio, provavelmente devido à influência da sílica, que é muito isolante.

### CONCLUSÕES

O método de síntese empregado neste trabalho mostrou ser reproduzível. Além de enxertar quantidade razoável de titânio na superfície da sílica, como verificada pelas análises químicas, também ficou evidente que o tetracloreto de titânio reage com os grupos silanóis na proporção de 1:2. Durante o processo de síntese ocorre um fechamento dos poros menores, como no caso das reações de silanização, levando a um decréscimo na área superficial do material.

O material obtido mostrou ter uma boa estabilidade térmica, entretanto quando submetido a tratamentos térmicos a temperaturas acima de 400 °C, o óxido de titânio sofre um processo de reticulação com a migração de átomos de titânio para o interior da matriz. O óxido de titânio formado na superfície da sílica apresenta uma energia de "gap" maior que a do óxido de titânio puro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jackson, R.L. & Trusheim, M.R.; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6590.
- [2] Hadjiivanov, K.; Klissurski, D.; Busca, G. & Lorenzelli, V.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 175.
- [3] Ueno, A.; Todo, N.; Kurita, M.; Hagiwara, H.; Nishijama, A.; Sato, T. & Kiyozumi, Y.; *Chem. Lett.* (1979) 557.
- [4] Miyata, H.; Fujii, K.; Ono, T. & Kubokawa, Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 675.
- [5] Peixoto, C.R.M.; Gushikem, Y. & Baccan, N.; *Analyst* 117 (1992) 1020.
- [6] Kubota, L.T.; Moreira, J.C. & Gushikem, Y.; *Analyst* 114 (1989) 1385.
- [7] Engelhardt, H & Mathes D.; *Chromatographia* 14 (1981) 325.
- [8] Kaneko, S. & Tsukamoto, K.; *Chem. Lett.* (1984) 505.
- [9] Bond, C.G.; Flamers, S. & Shukri, R.; *Faraday Discss. Chem. Soc.* 72 (1981) 235.
- [10] Voskoboinikov, T.V.; Vishnetskaya, M.V.; Liginov, A.Y. & Romanovskii, B.V.; *React. Kinet. Catal. Lett.* 39 (1989) 387.
- [11] Iamamoto, M.S. & Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* 129 (1989) 162.
- [12] Benvenuto, E.V.; Gushikem, Y.; Davanzo, C.U.; Castro, S.C. & Trorriani, I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3193.
- [13] Drago, R.S. & Getty, E.E.; *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3311.

- [14] Ellestad, O.H. & Blindhein, U.; *J. Mol. Catal.* 33 (1985) 275.
- [15] Dahl, I.M.; Halvorsen, S. & Ellingsen-Slotfeldt, D.; *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 55.
- [16] Denofre, S. Gushikem, Y. & Davanzo, C.U.; *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 1295.
- [17] Zaldivar, G.A.P.; Gushikem, Y. & Kubota, L.T.; *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 247.
- [18] Benvenuto, E.V.; Gushikem, Y.; Vasquez, A.; Castro, S.C. & Zaldivar, G.A.P.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1325.
- [19] Scofield, J.H.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129.
- [20] Ellingsen-Slotfeldt, D.; Dahl, I.M. & Ellestad, O.H.; *J. Mol. Catal.* 9 (1980) 423.
- [21] Bond, C.G. & Brückman, K.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 72 (1981) 235.
- [22] Vollet, D.R.; Moreira, J.C.; Kubota, L.T.; Varella, J.A. & Gushikem, Y.; *Colloids Surfaces* 40 (1989) 1.
- [23] Cestari, A.R. & Airoidi, C.; *Talanta* in press.
- [24] Bohm, H.P.; *Adv. Catal.* 16 (1970) 179.
- [25] Jolly, W.L.; *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974) 47.
- [26] Srivastava, S.; *Appl. Spectrosc. Rev.* 22 (1986) 401.
- [27] Zeller, M.V. & Hayes, R.G.; *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3855.
- [28] Clark, D.T.; Adams, D.B. & Briggs, D.; *Chem. Commun.* (1971) 602.
- [29] Hendrickson, D.N.; Hollander, J.M. & Jolly, W.L.; *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2642.

- [30] Clark, D.T. & Adams, D.B.; *Chem. Phys. Lett.* 10 (1971) 121.
- [31] Murtha, D.P. & Walton, R.A.; *Inorg. Chem.* 12 (1973) 368.
- [32] Wagner, C.D. (Ed.); "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*", Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, (1979).
- [33] Murata, M. & Wakino, K.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 459.
- [34] Shalvoy, R.B.; Reucroft, P.J. & Davis, B.H.; *J. Catal.* 56 (1978) 336.
- [35] Porte, L.; Demosthenous, M. & Duc, T.M.; *J. Less-Common Met.* 56 (1977) 183.
- [36] Adams, M.J.; King, A.A. & Kirkbright, G.F.; *Analyst* 101 (1976) 73.
- [37] Adams, M.J.; Beadle, B.C.; King, A.A. & Kirkbright, G.F.; *Analyst* 101 (1976) 553.

## CAPÍTULO II

PROPRIEDADES TROCADORAS E ADSORVENTES DO ÓXIDO DE TITÂNIO(IV)  
ENXERTADO SOBRE SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL

## INTRODUÇÃO

A sílica gel pura e modificada têm sido muito utilizada como trocador iônico[1-4] ou adsorvente de espécies químicas[5,6], principalmente para finalidades de pré-concentração e separação de substâncias. Os óxidos hidratados geralmente apresentam propriedades anfóteras, portanto podem ser utilizados como trocadores de íons, dependendo do pH[7]. Além desta propriedade, alguns destes óxidos apresentam sítios ácidos de Lewis[8,9], que podem interagir com substâncias básicas, tais como os compostos aminados[10]. Em geral estes óxidos metálicos hidratados obtidos por coprecipitação são normalmente pós finos com baixa resistência mecânica, e muitas vezes não são úteis como material de empacotamento de colunas cromatográficas[11,12]. A utilização de uma matriz coberta com um trocador pode constituir uma vantagem, porque nos sólidos quimicamente modificados as características originais da matriz sílica, tais como rigidez, área superficial e diâmetro médio de poros não são afetados[13]. O que foi também constatado neste trabalho.

Atualmente com a grande preocupação ambiental, a extração de espécies poluentes de efluentes é extremamente importante. A extração de metais tóxicos como mercúrio, cádmio, chumbo e crômio pode ser de grande importância ambiental, principalmente se estes estiverem nas formas tóxicas, como o crômio na forma de dicromato. Uma outra importância dessas

extrações é a possibilidade de empregar estes materiais na separação de algumas classes de compostos orgânicos presentes no petróleo, que provocam a carbonização dos sistemas injetores dos motores movidos com combustíveis como o diesel[14,15]. Para demonstrar algumas dessas propriedades, no presente capítulo são descritos os estudos de adsorção de crômio(VI) e uma possível separação de uma classe de compostos nitrogenados do petróleo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### -Isotermas de adsorção de Cr(VI)

As isotermas de adsorção de íons crômio(VI) de soluções aquosas pelo óxido de titânio enxertado na superfície de sílica gel(S<sub>2</sub>T) foram obtidas a 25°C usando a técnica de batelada. A sílica modificada utilizada nestes experimentos foi a S<sub>2</sub>T cujas suas características já foram descritas no Capítulo I. Os frascos contendo 50 mL de solução de Cr(VI) em diferentes concentrações foram agitados com 0,2 g da S<sub>2</sub>T por 30 minutos. A quantidade de Cr(VI) no sobrenadante foi determinada por espectrofotometria com difenilcarbazida[16], e a quantidade de metal adsorvida sobre o material(N<sub>f</sub>) foi calculada a partir da equação:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m}$$

onde  $N_0$  é o número de moles inicial de Cr(VI) na solução,  $N_s$  é o número de moles do metal na solução no equilíbrio com a fase sólida e  $m$  a massa da  $S_2T$  (em gramas).

#### -Efeito do pH na adsorção de Cr(VI)

Para verificar o efeito do pH na adsorção de Cr(VI) foram preparadas várias soluções de dicromato  $5,0 \times 10^{-3} M$ , com diferentes concentrações de ácido nítrico e clorídrico desde 1,0M a  $1,0 \times 10^{-5} M$ . Frascos contendo 50 mL destas soluções e 0,2 g da  $S_2T$  foram agitadas por 30 minutos e a quantidade de Cr(VI) adsorvida foi determinada como descrito no item anterior.

#### -Efeito do tratamento térmico da $S_2T$ na adsorção de Cr(VI)

O tratamento térmico foi realizado colocando-se cerca de 0,5g do material num cadinho, levando-o a mufla e deixando-o durante 5 horas à temperatura de 200 °C. O tratamento a 300 e 400 °C foi feito da mesma forma, alterando somente a temperatura da mufla.

#### -Estabilidade química da $S_2T$

A estabilidade química do material foi testada

colocando-se 0,5 g do mesmo em contato com soluções de diferentes concentrações de ácido clorídrico e nítrico, até verificar a lixiviação de titânio do material.

#### -Pré-concentração de Cr(VI)

Os experimentos de pré-concentração e recuperação de Cr(VI) foram realizados usando uma pequena coluna de vidro (10x0,2cm d.i.), a qual foi empacotada com 0,1 g da sílica gel modificada. Alíquotas de 250mL de uma solução diluída de dicromato (0,5 ppm em Cr(VI)) foram percoladas através da coluna com um fluxo de  $3,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Os íons Cr(VI) adsorvidos foram eluídos com 2 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,5M, com o mesmo fluxo. A quantidade de íons Cr(VI) foi determinada espectrofotometricamente com difenilcarbazida[16].

#### -Regeneração da coluna

A coluna empacotada com a  $S_2T$  foi regenerada percolando-se solução de ácido nítrico 0,1M após a eluição do Cr(VI) com a solução de hidróxido de sódio. Após acidulada a coluna, percolou-se água desmineralizada através da mesma até a neutralização da  $S_2T$ .

#### -Separação de Cr(VI) de Cr(III)

Os estudos de separação foram feitos preparando-se soluções contendo diferentes proporções de Cr(VI)/Cr(III). Aliquotas de 250 mL destas soluções foram percoladas através da coluna contendo 0,1 g da S<sub>2</sub>T e, em seguida a coluna foi lavada com solução de ácido nítrico 0,1M, coletando sempre o percolado para analisar o Cr(III) por absorção atômica. Finalmente eluiu-se o Cr(VI) da coluna com 2 mL de solução de hidróxido de sódio 0,5M, e determinou-se a quantidade de Cr(VI) pelo método da difenilcarbazida[16].

#### -Separação de classe de compostos orgânicos do petróleo

Para simular uma amostra de petróleo foram preparadas amostras padrões a serem separadas, adicionando-se em 1mL de hexano 0,5 mg de eicosano, naftaleno, antraceno, pireno, indol e carbazol. Estas amostras foram percoladas através de uma coluna de vidro (47x0,7 cm d.i.) com 3 g da S<sub>2</sub>T, usando o hexano como solvente. Os hidrocarbonetos, eicosano, naftaleno, antraceno e pireno foram eluídos com 16 mL de hexano, sendo coletados numa fração B<sub>1</sub>, e em seguida os nitrogenados indol e carbazol foram eluídos com 12 mL de diclorometano e coletados num frasco B<sub>2</sub>. As amostras das frações B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> foram analisadas num cromatógrafo à gás HP - 5890 série II com detector de ionização de chama e coluna

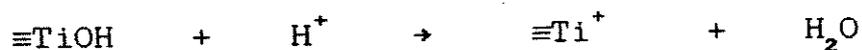
capilar de sílica fundida - SE - 30 de 15 m de comprimento e 530  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno com 0,3 $\mu\text{m}$  de filme de dimetilpolisiloxano. As condições do cromatógrafo foram:

- gás de arraste -  $\text{H}_2$
- tempo morto - 20 segundos
- temperatura do detector - 300 °C
- temperatura do injetor - 250 °C
- rampa - 60 a 280 °C a 4°C min<sup>-1</sup>
- Atenuação - 0
- velocidade do papel - 0,3 cm min<sup>-1</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### -Adsorção de Cr(VI)

Os experimentos de adsorção de dicromato realizados em soluções aquosas a 25 °C, usando a técnica de batelada, mostraram que a capacidade de adsorção depende do pH da solução, como pode ser visto pela curva da Figura 1. Entretanto, o ácido utilizado no ajuste do pH pode influenciar a adsorção, provavelmente devido à competição do ânion do ácido com o dicromato[17], podendo ser mais ou menos pronunciado dependendo da afinidade do ânion do ácido pelo titânio. Esta influência do pH no processo de troca iônica do óxido de titânio hidratado na forma pura ou coprecipitada já é conhecida[17,18]. Portanto, este comportamento pode ser explicado pelo fato dos grupos hidroxilas do óxido de titânio hidratado sofrerem uma dissociação em meio ácido, que pode ser representado pelo processo[17]:



Este processo explica o aumento na adsorção do Cr(VI) com o aumento da acidez do meio, devido ao aumento da carga na superfície. Portanto, o processo de adsorção de Cr(VI) pode ser

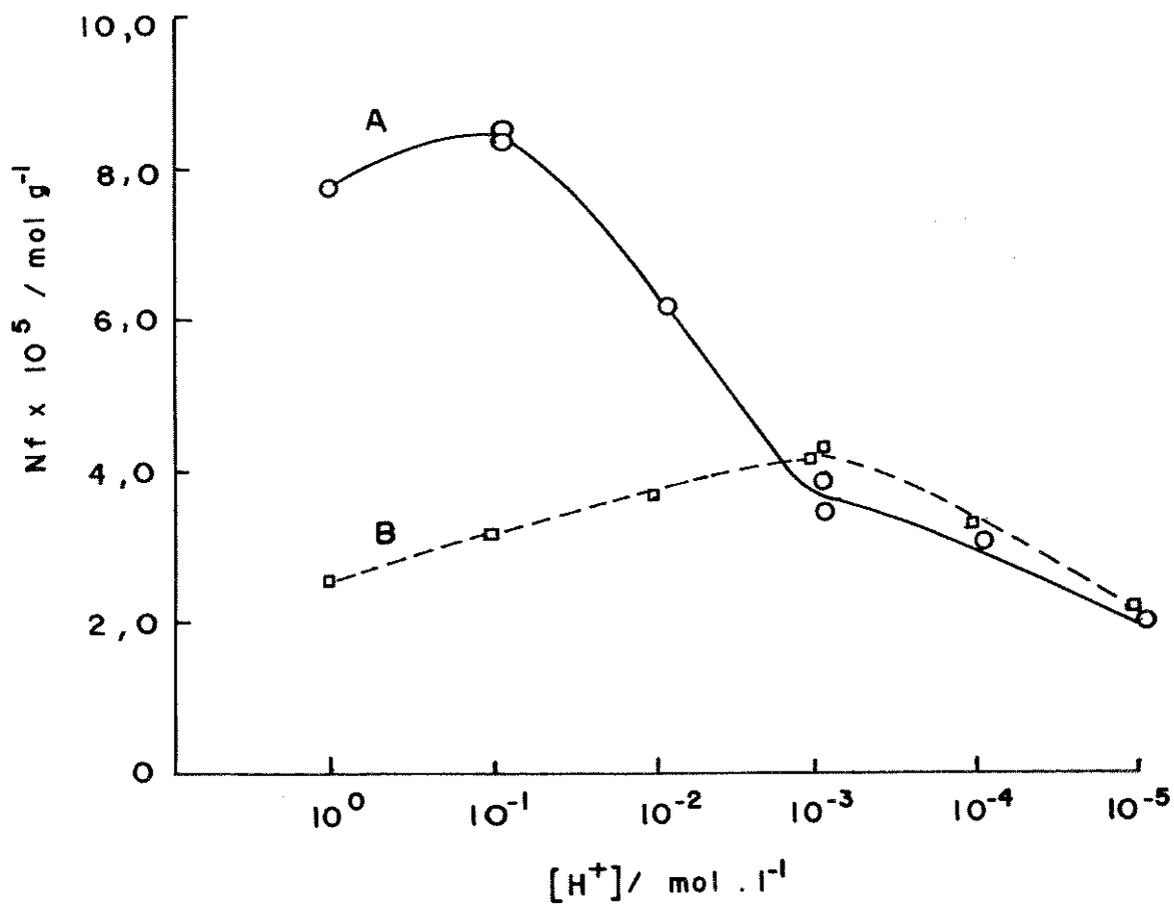
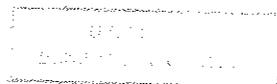
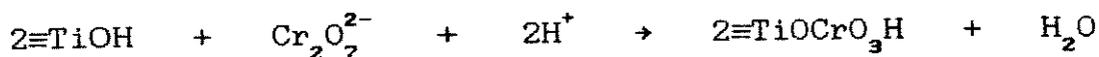


Figura 1. Isothermas de adsorção de Cr(VI) pela S<sub>2</sub>T em soluções ácidas. A. HNO<sub>3</sub> e B. HCl



representado pela equação:



Quando foi usado o ácido clorídrico ou o nítrico para acidular o meio, os valores de  $N_f$  para as soluções com concentrações de ácido entre  $1,0 \cdot 10^{-5}$  e  $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , não foram significativamente afetados. Entretanto, para concentrações maiores de ácido foi observado que, a adsorção de Cr(VI) em soluções de ácido nítrico foi consideravelmente maior que em ácido clorídrico. Esta maior adsorção em ácido nítrico pode ser explicada pela competição mais eficiente do cloreto [19] com o dicromato pelos sítios trocadores.

-Estabilidade química e velocidade de adsorção

A estabilidade química destes materiais nestes meios foi altamente satisfatória, não apresentando nenhuma lixiviação do metal da superfície, mesmo usando ácido nítrico 6M. Entretanto, em ácido clorídrico 3M ocorre uma pequena lixiviação do óxido da superfície.

O tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio é de 10 minutos, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 2. Este tempo é relativamente curto comparado com os óxidos obtidos pelo método de precipitação que geralmente requer

alguns dias para o sistema alcançar o equilíbrio[20]. Esta rapidez, para atingir o equilíbrio, pode ser atribuída à distribuição dos sítios trocadores da superfície do material devido ao processo de enxertamento. Neste processo, o óxido metálico é covalentemente ligado à superfície formando uma monocamada, no qual todo o óxido metálico é exposto[21], além da distribuição homogênea dos poros da sílica[22].

-Efeito do tratamento térmico da S<sub>2</sub>T na adsorção de Cr(VI)

A capacidade de adsorção da sílica gel modificada(S<sub>2</sub>T) foi consideravelmente afetada pelo tratamento térmico antes do uso. A Figura 3 mostra as curvas de adsorção do dicromato pela fase sólida após o tratamento térmico a 300 e 400 °C comparados com aquele submetido a 200 °C. A capacidade máxima de adsorção do material seco a 200 °C foi de  $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ , e esta quantidade diminuiu para  $5,3 \times 10^{-5}$  e  $3,4 \times 10^{-5}$  para os materiais secos a 300 e 400 °C, respectivamente. Esta diminuição na capacidade de adsorção pode ser atribuída ao fato do material perder água quimicamente adsorvida quando submetido a temperaturas elevadas, acompanhada pela migração dos átomos de titânio para o interior da matriz de sílica onde os mesmos tornam-se inacessíveis para adsorver Cr(VI)[22].

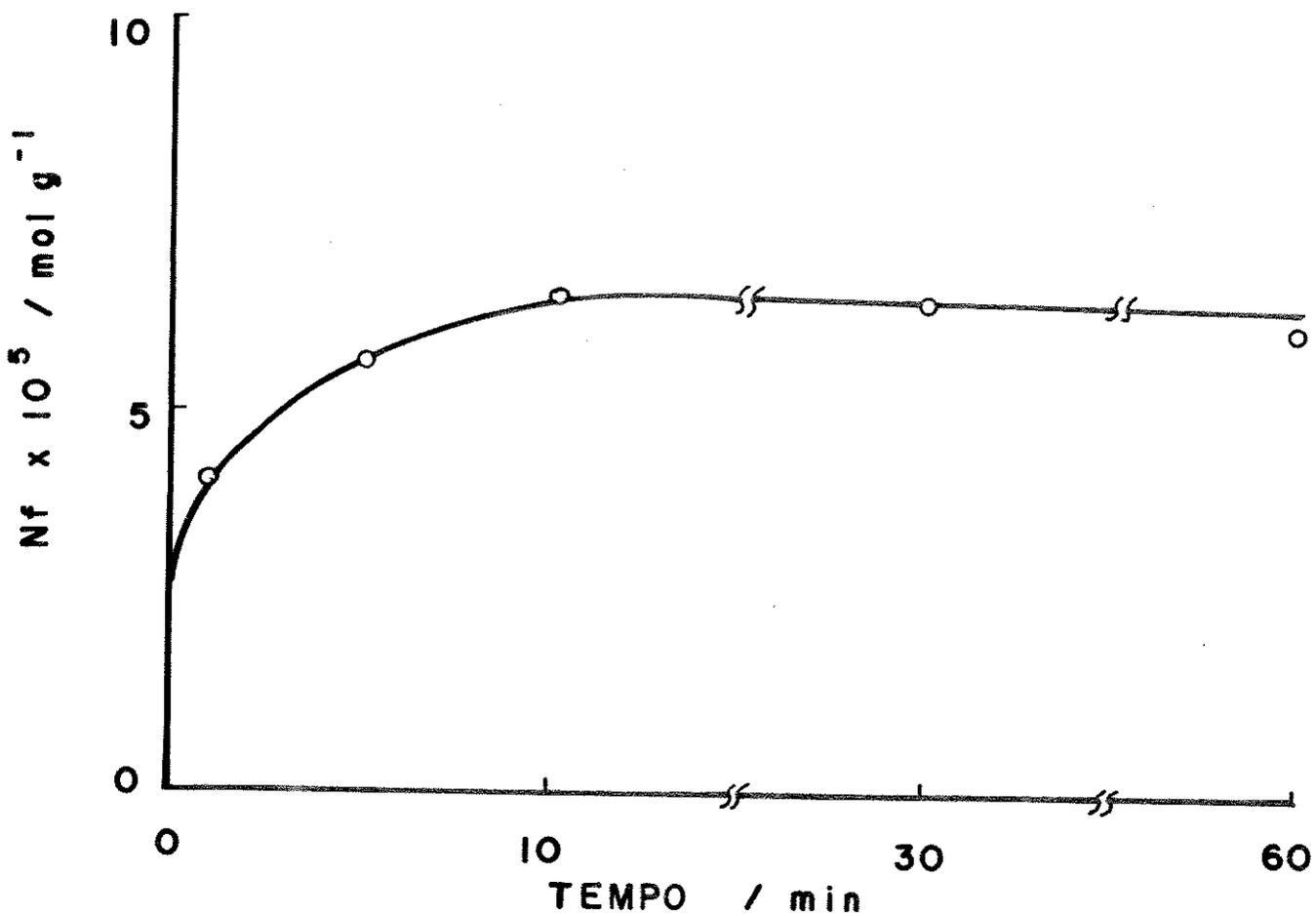


Figura 2. Adsorção de Cr(VI) pela S<sub>2</sub>T em função do tempo a temperatura ambiente e em pH = 3,0. Concentração inicial de Cr(VI) foi de  $5,0 \times 10^{-3}$  M.

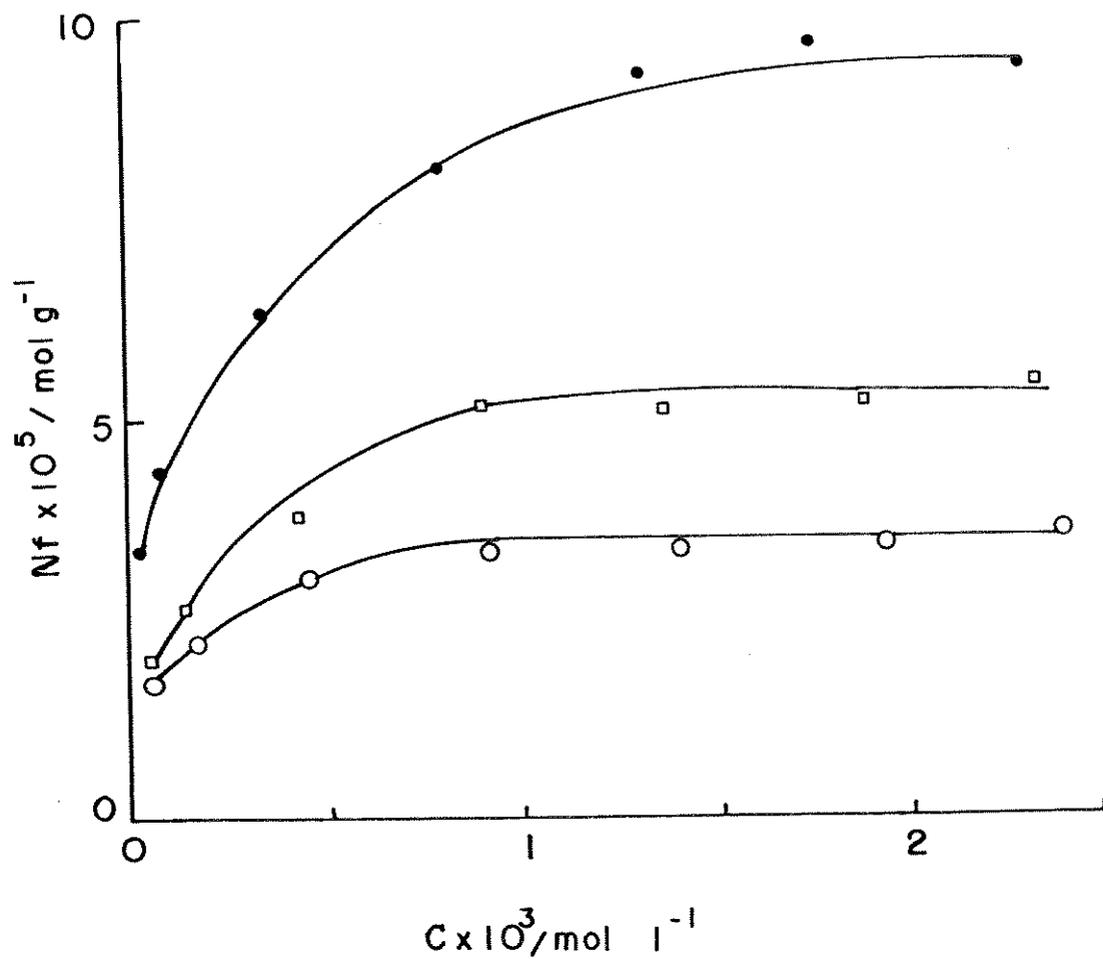


Figura 3. Curvas de adsorção do Cr(VI) de soluções ácidas pela S<sub>2</sub>T tratadas a temperaturas de: (●) 200, (□) 300 e (○) 400 °C.

## -Pré-concentração e recuperação de Cr(VI)

Os experimentos de pré-concentração e recuperação de Cr(VI) foram realizados em condições dinâmicas. Os resultados da Tabela 1 mostram a eficiência do material na pré-concentração de Cr(VI), mesmo a um fluxo de  $3,5 \text{ mL min}^{-1}$ , o qual é considerado relativamente alto quando comparado com outros sistemas[23].

Tabela 1. Pré-concentração e recuperação de Cr(VI) com a  $S_2T$

| Batelada* | Cr(VI) adicionado ( $\mu\text{g}$ ) | Cr(VI) recuperado ( $\mu\text{g}$ ) | Recuperação (%) |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| 1         | 125                                 | $123 \pm 3$                         | 98,4            |
| 2         | 125                                 | $125 \pm 2$                         | 100,0           |
| 3         | 125                                 | $123 \pm 4$                         | 98,4            |
| 4         | 125                                 | $125 \pm 3$                         | 100,0           |

\* para cada batelada, o material empacotado foi trocado

Experimentos utilizando o mesmo material empacotado foram realizados para verificar a possibilidade da reutilização do material. Após cinco ciclos de adsorção e dessorção não foi verificado nenhuma perda aparente na capacidade de adsorção, como

mostram os resultados da Tabela 2.

Tabela 2. Estabilidade química da S<sub>2</sub>T após vários ciclos de adsorção e desorção

| Ciclo*<br>n. | Cr(VI)<br>adicionado<br>( $\mu$ g) | Cr(VI)<br>recuperado<br>( $\mu$ g) | recuperação<br>(%) |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 1            | 125                                | 123 $\pm$ 4                        | 98,4               |
| 2            | 125                                | 125 $\pm$ 3                        | 100,0              |
| 3            | 125                                | 125 $\pm$ 5                        | 100,0              |
| 4            | 125                                | 123 $\pm$ 3                        | 98,4               |
| 5            | 125                                | 123 $\pm$ 4                        | 98,4               |

\*o mesmo material foi usado em todos os ciclos, após cada ciclo a coluna foi ativada com ácido nítrico.

#### -Separação de Cr(VI) de Cr(III)

Estudos realizados para verificar a seletividade para o Cr(VI) em relação ao Cr(III) mostraram que a S<sub>2</sub>T tem uma afinidade específica para o Cr(VI). A Tabela 3 mostra os excelentes resultados obtidos na separação de Cr(VI) pelo material, mesmo quando a quantidade de Cr(VI) é bem menor em relação ao Cr(III).

Tabela 3. Separação de Cr(VI) de Cr(III) pela S<sub>2</sub>T.

| Cr(VI) adic.<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Cr(III) adic.<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Cr(VI) recup.<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Cr(III) recup.<br>( $\mu\text{mol}$ ) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 2,4                                 | 0,0                                  | 2,4 $\pm$ 0,1                        | -                                     |
| 2,4                                 | 2,4                                  | 2,4 $\pm$ 0,2                        | 2,5 $\pm$ 0,2                         |
| 2,4                                 | 4,8                                  | 2,3 $\pm$ 0,1                        | 4,7 $\pm$ 0,3                         |
| 2,4                                 | 12,0                                 | 2,4 $\pm$ 0,2                        | 12,1 $\pm$ 0,1                        |
| 2,4                                 | 24,0                                 | 2,4 $\pm$ 0,1                        | 23,8 $\pm$ 0,4                        |

-Separação de classe de compostos orgânicos do petróleo

A amostra de petróleo simulada foi analisada no cromatógrafo, nas condições já descritas, apresentando o cromatograma mostrado na Figura 4, e os tempos de retenção apresentados na Tabela 4. Após a amostra ter sido percolada pela coluna, as frações B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> foram analisadas no cromatógrafo nas mesmas condições. A fração B<sub>1</sub> apresentou o cromatograma mostrado na Figura 5 e a fração B<sub>2</sub> o da Figura 6. Como pode ser observado pelo cromatograma da Figura 5, na fração B<sub>1</sub> somente estavam presentes os hidrocarbonetos. Já a fração B<sub>2</sub> apresentou somente os compostos nitrogenados, como pode ser visto no cromatograma da Figura 6.

Tabela 4. Tempos de retenção dos componentes da amostra

| Padrões   | Tempo de retenção(min.) |
|-----------|-------------------------|
| Eicosano  | 32,450                  |
| Naftaleno | 7,555                   |
| Antraceno | 24,750                  |
| Pireno    | 31,968                  |
| Indol     | 10,552                  |
| Carbazol  | 25,795                  |

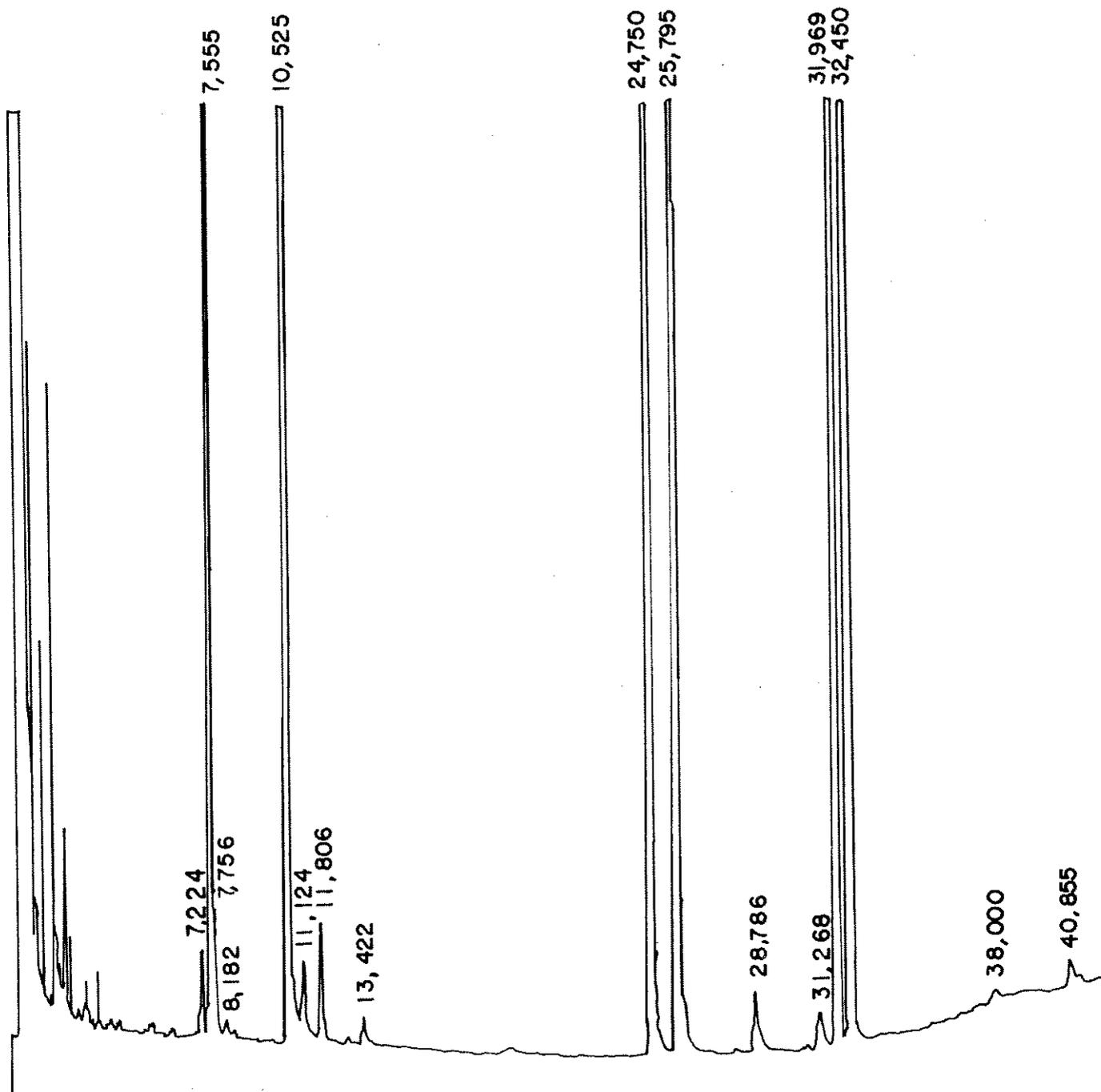


Figura 4. Cromatograma da amostra dos padrões

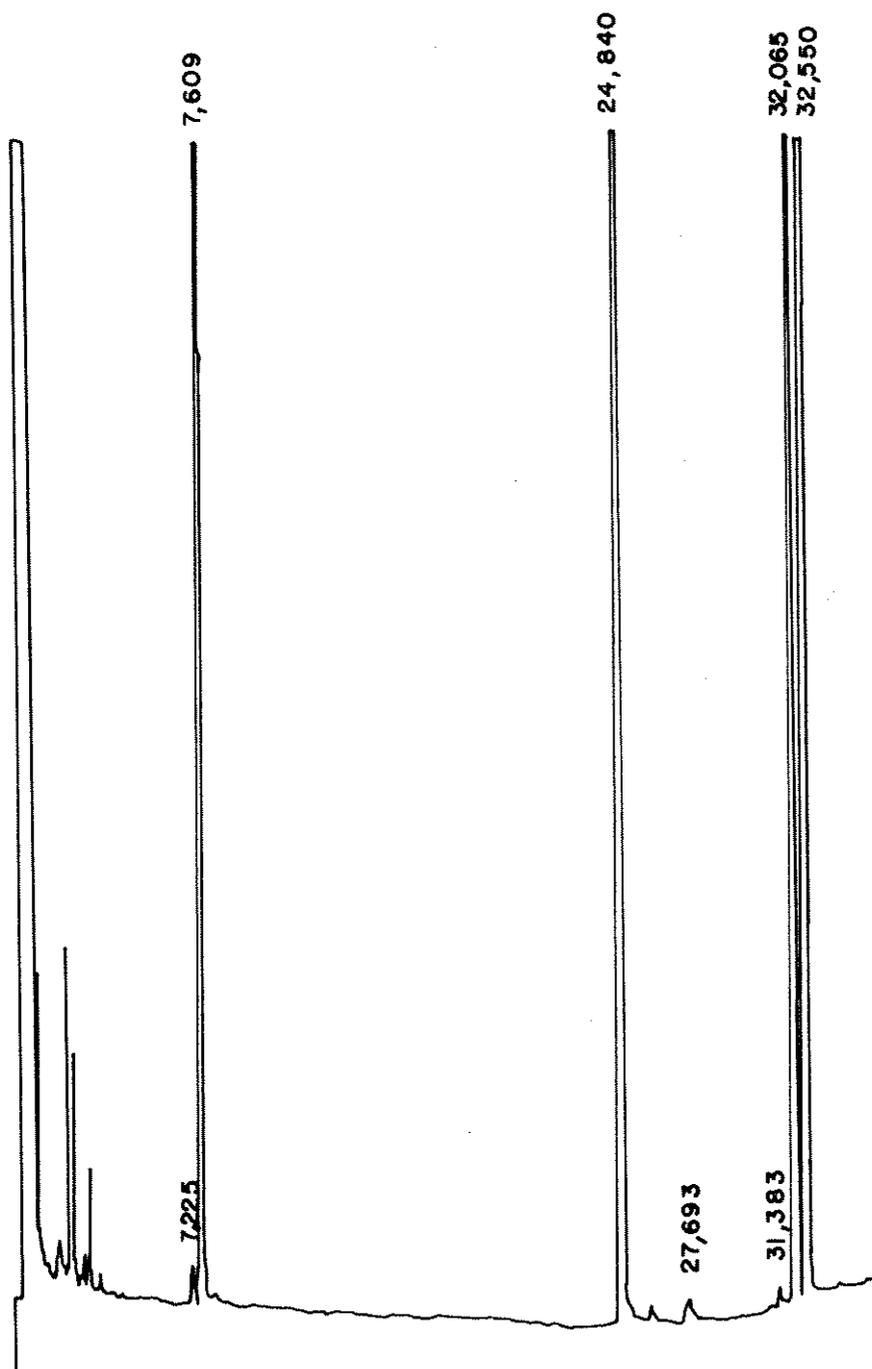


Figura 5. Cromatograma da Fração B<sub>1</sub>

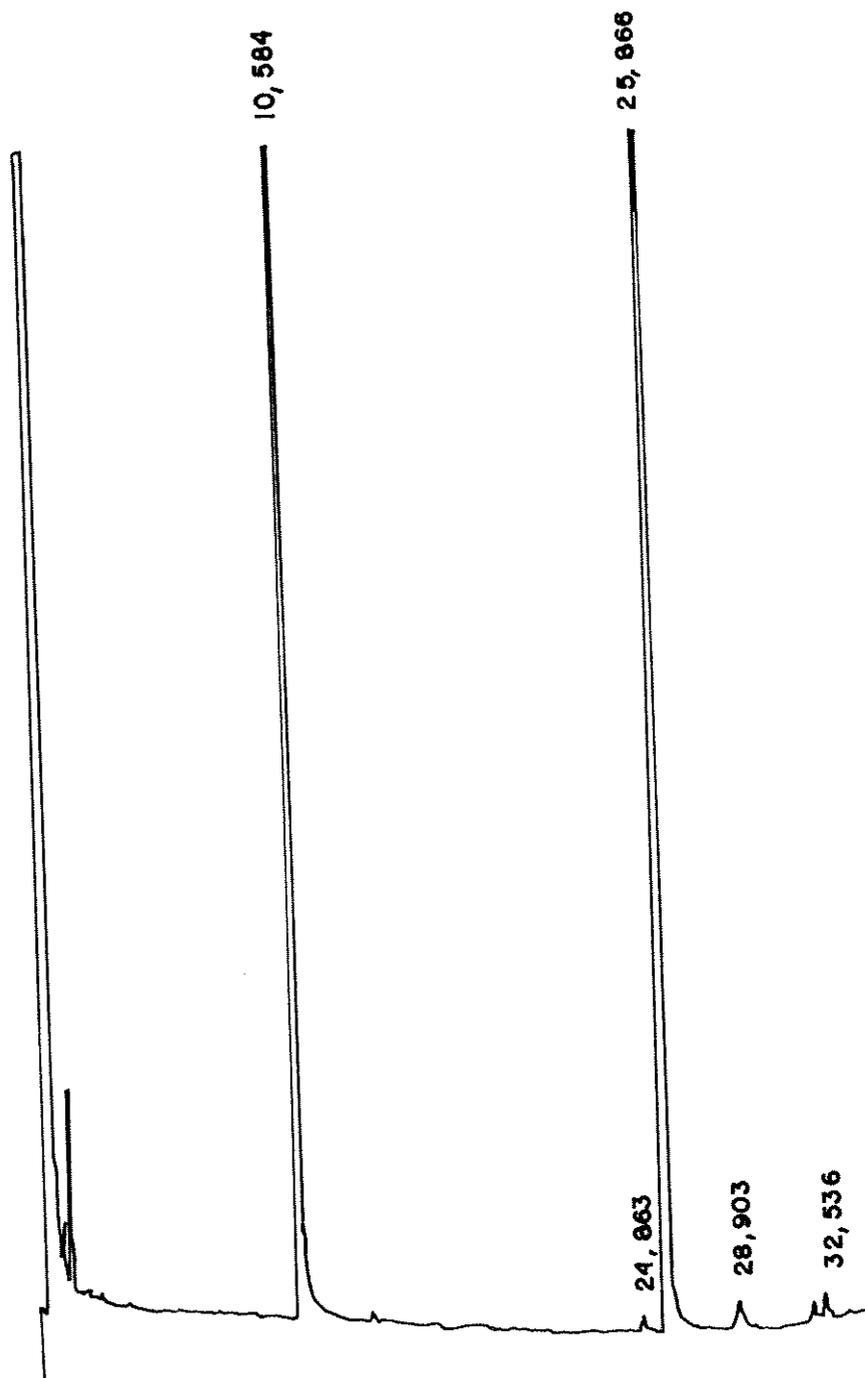


Figura 6. Cromatograma da fração B<sub>2</sub>.

## CONCLUSÕES

Pelas propriedades de troca iônica seletiva observadas nos estudos aqui realizados com o material, conclui-se que o material tem grande potencial para ser aplicado em separação e/ou pré-concentração de espécies de interesse científico e tecnológico, e principalmente quando relacionados com os problemas ambientais como no caso do Cr(VI). Além disto, o material apresenta uma boa estabilidade química e mecânica, possibilitando a reutilização do material por inúmeras vezes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Iler, R.K.; *"The Chemistry of Silica"*, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [2] Lisichkin, G.V.; Kudryavtsev, G.V. & Nesterenko, P.N.; *J. Anal. Chem. URSS* 38 (1983) 1288.
- [3] Gushikem, Y. & Moreira, J.C.; *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 70.
- [4] Moreira, J.C.; Pavan, L.C. & Gushikem, Y.; *Mikrochim. Acta* III (1990) 107.
- [5] Marshal, M.A. & Motola, H.A.; *Anal. Chem.* 57 (1985) 729.
- [6] Kubota, L.T.; Moreira, J.C. & Gushikem, Y.; *Analyst* 114 (1989) 1385.
- [7] Filina, L.P. & Belinskaya, F.A.; *J. Appl. Chem. URSS* 61 (1988) 1920.
- [8] Benvenuto, E.V.; Gushikem, Y.; Davanzo, C.U.; Castro, S.C. & Trorriani, I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3193.
- [9] Sabu, K.R.; Rao, K.V.C. & Nair, C.G.R.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* 63 (1990) 3632.
- [10] Miyata, H.; Mukai, T.; Ono, T. & Kubokawa, Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 4137.
- [11] Kaneko, S. & Tsukamoto, K.; *Chem. Lett.* (1984) 505.
- [12] Yamazaki, H.; Kanno, Y. & Inoue, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 1837.

- [13] Vollet, D.R.; Moreira, J.C.; Kubota, L.T.; Varella, J.A. & Gushikem, Y.; *Colloids Surfaces* 40 (1989) 1.
- [14] Dorbon, M. & Bernasconi, C.; *Fuel* 68 (1989) 1067.
- [15] Later, D.W.; Lee, M.L.; Bartle, K.D.; Kong, R.C. & Vassiliaros, D.L.; *Anal. Chem.* 53 (1981) 1612.
- [16] de Andrade, J.C.; Rocha, J.C. & Baccan, N.; *Analyst* 110 (1985) 197.
- [17] Strelko, V.V.; Khainakov, S.A.; Kvashenko, A.P.; Belyakov, V.N. & Bortun A.I.; *J. Appl. Chem. USSR* 61 (1988) 1922.
- [18] Abe, M.; Wang, P.; Chitrakar, R. & Tsuji, M.; *Analyst* 114 (1989) 435.
- [19] Kubota, L.T.; Gushikem, Y. & Moreira, J.C.; *Analyst* 116 (1991) 281.
- [20] Yates, D.E. & Healy, T.W.; *J. Chem. Soc. Faraday I* 76 (1980) 9.
- [21] Bond, G.C.; Flamerz, S. & Shukri, R.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 87 (1989) 65.
- [22] Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; Castro, S.C. & Moreira, J.C.; *Colloids Surfaces* 57 (1991) 11.
- [23] Moreira, J.C. & Gushikem, Y.; *Anal. Chim. Acta* 176 (1985) 263.

### CAPÍTULO III

ESTUDO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO HEXACIANOFERRATO,  
HEXACIANOFERRATO DE COBRE E DE NÍQUEL ADSORVIDO SOBRE O ÓXIDO DE  
TITÂNIO ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL

## INTRODUÇÃO

Recentemente, os métodos de modificação de superfícies de eletrodos têm sido motivo de muitos estudos[1-4], sendo estes denominados de eletrodos modificados. Entre os métodos, destacam-se a imobilização de espécies mediadoras na superfície[5,6] e a preparação de filmes finos poliméricos sobre uma base condutora[7-9]. A imobilização de espécies mediadoras pode auxiliar na caracterização da superfície do material onde a mesma está sendo adsorvida[10-13], além das inúmeras aplicações analíticas[15-16]. Na preparação de filmes finos existem vários métodos como a derivatização de superfícies metálicas e por reações químicas [17-19]. Entre estes a preparação de filmes finos de hexacianoferrato de metais de transição têm recebido grande atenção, pois eles constituem uma importante classe de compostos polinucleares de valência mista com interessantes propriedades eletroquímicas[20,21]. Entretanto, trabalhos de caracterização de espécies eletroativas adsorvidas sobre superfície de sílica gel ainda são muito raros[22].

O óxido de titânio(IV) hidratado adsorve ânions altamente carregados, resultando numa espécie química fortemente aderida à superfície[23]. Portanto, espécies como os hexacianoferratos são muito interessantes para a investigação por voltametria cíclica.

O desenvolvimento na construção de eletrodos de

pasta de carbono possibilitou obter o eletrodo de trabalho com o material[24], facilitando o estudo das propriedades das espécies eletroativas pela técnica de voltametria cíclica.

A investigação de espécies eletroativas por voltametria cíclica, dando especial atenção para a resposta potencial-corrente, pode fornecer várias informações sobre as propriedades e características do material. Que é importante no estudo destes materiais devido a sua ampla aplicação desde analítica[25-27] à eletrocatalise[28], principalmente devido à grande área superficial destes materiais[22].

No presente capítulo serão descritas as propriedades voltamperométricas do hexacianoferrato e do hexacianoferrato de metais de transição ancorados na superfície do óxido de titânio disperso sobre a superfície da sílica gel.

## PARTE EXPERIMENTAL

-Adsorção de hexacianoferrato pela sílica titânio( $S_3T$ )

Em aproximadamente 5g do material( $S_3T$  já descrita no Capítulo I) foi adicionado 500 mL de uma solução 0,1M de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ , e esta mistura foi agitada por 15 minutos. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água demineralizada e

seco à temperatura ambiente sob vácuo por 2 horas. A quantidade de complexo foi determinada após digestão nítrica do material e a análise de ferro no sobrenadante por espectrometria de absorção atômica.

-Síntese do hexacianoferrato de cobre e de níquel sobre a  $S_3T$

No material com o ferricianeto adsorvido foi adicionado 100mL de uma solução 0,1M de  $M^{2+}$  ( $M = Cu$  e  $Ni$ ), e a mistura foi agitada por 15 minutos. A mistura foi filtrada e o sólido lavado com água desmineralizada e seco a  $100^\circ C$  por 2 horas sob vácuo. As quantidades de metais nas amostras foram determinadas digerindo-as com ácido clorídrico e nítrico concentrados, e em seguida analisando o digerido por espectroscopia de absorção atômica.

-Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos materiais foram obtidos fazendo-se um disco auto-suportado do material finamente dividido, de acordo com o descrito por Gushikem e Moreira[29]. Os espectros dos discos finos ( $8mg\ cm^{-2}$ ) foram obtidos usando um espectrômetro da Perkin Elmer FT-IR 1600.

## -Estudos de voltametria cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando um potenciostato da MRA, tendo acoplado um registrador X-Y da ECB. Nos experimentos foram utilizados três eletrodos sendo um referência de calomelano saturado(SCE), o outro um fio de platina como auxiliar, e o terceiro de trabalho (eletrodo de pasta de carbono do material). O eletrodo de pasta de carbono foi feito misturando grafite com o material na proporção 3:4 e algumas gotas de Nujol. O grafite usado foi da Fluka de alta pureza. Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio de alta pureza, o qual foi usado para remover todo o oxigênio da solução, borbulhando nitrogênio por 20 minutos.

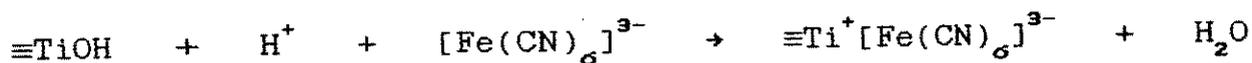
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### -Características do material

A quantidade de titânio enxertado sobre a superfície de sílica gel foi de  $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$  e a nova área específica foi de  $463 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . O material apresentou uma estabilidade térmica e também uma razoável resistência química frente ao ataque de soluções ácidas.

A propriedade de troca iônica do óxido metálico

hidratado, observado originalmente, foi preservada para o óxido metálico enxertado na superfície da sílica gel[30]. Portanto, a adsorção do ânion hexacianoferrato de soluções ácidas pelo material pode ser descrita pela equação:



onde o  $\equiv\text{TiOH}$  representa o óxido de titânio(IV) hidratado sobre a superfície da sílica. O ferricianeto aderiu fortemente na superfície não sofrendo lixiviação mesmo em ácido nítrico ou clorídrico 1,0M, mas foi completamente lixiviado com solução 0,1M de hidróxido de sódio. Este comportamento deve-se às propriedades anfotéricas do material[30]. A quantidade de hexacianoferrato adsorvida foi de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ . O hexacianoferrato adsorvido foi capaz de adsorver íons de metais de transição levando à formação de complexos de intervalência. A quantidade de cobre adsorvida foi de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ , e a de níquel  $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ .

#### -Espectros na região do infravermelho

Na Figura 1 são mostrados os espectros na região do infravermelho do  $\equiv\text{TiOH}$ ,  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  entre 2500 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro (a) somente as bandas de sílica gel podem ser observadas, já no espectro (b) são observadas duas bandas uma em 2144 e outra em 2116 $\text{cm}^{-1}$ , e no espectro (c) é

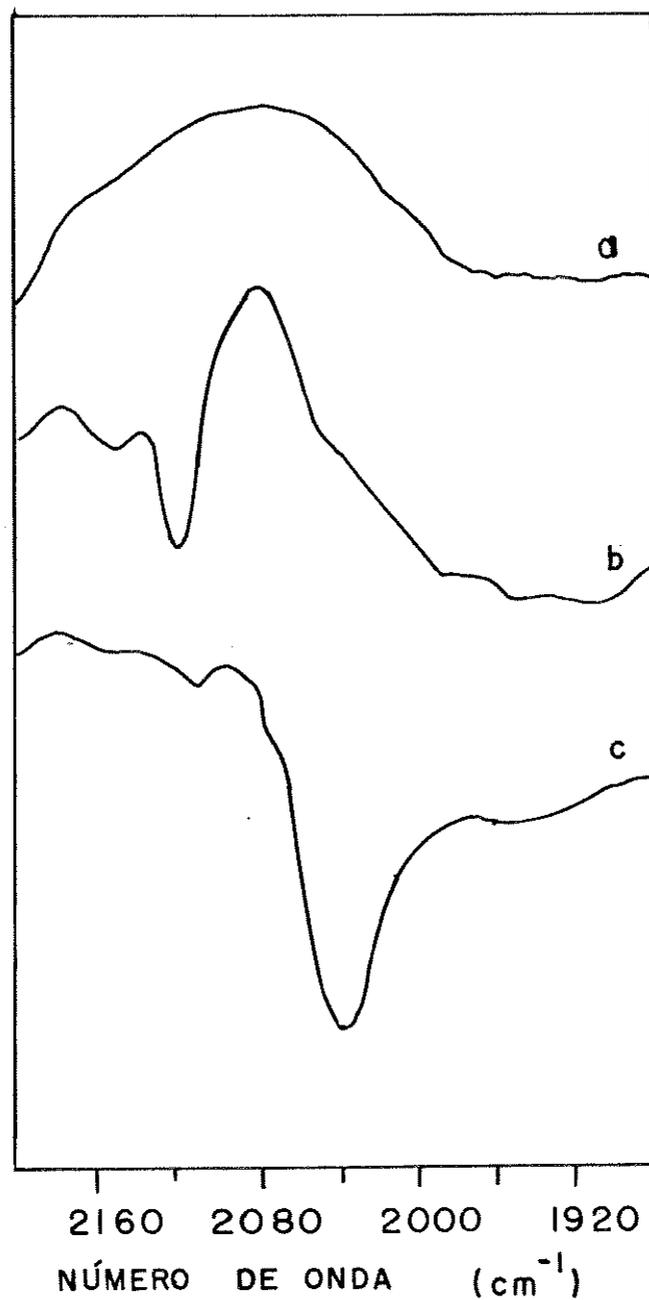


Figura 1. Espectros infravermelho do: (a)  $\equiv\text{TiOH}$ , (b)  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e (c)  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

observada uma banda em  $2044\text{cm}^{-1}$ . Quando estas são comparadas com as bandas observadas nos respectivos sais de potássio, verifica-se que para o  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  a banda não sofre deslocamento, já no caso do  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ocorre um deslocamento das bandas para frequências maiores em relação aos dos sais de potássio que aparecem em  $2125$  e  $2035\text{cm}^{-1}$  [31]. A interação do hexacianoferrato(II) ou (III) com o substrato do óxido metálico não deve ser muito forte pelos dados obtidos.

As bandas de estiramento CN observadas nos casos de  $\equiv\text{Ti}^+\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  são muito próximas daquelas observadas no complexo de intervalência fora do suporte [32], como podem ser observadas pela Tabela 1 e os espectros da Figura 2. Em vista

Tabela 1. Bandas de infravermelho de compostos ligados a superfície e compostos modelos.

| Composto  | Freq. de estiramento ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---|---|
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^*$                        | 2125, 2035                                |
| $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^*$                     | 2175, 2100                                |
| $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^*$                     | 2165, 2090                                |
| $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$              | 2144, 2116                                |
| $\equiv\text{Ti}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{4-}$ | 2173, 2104                                |
| $\equiv\text{Ti}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{4-}$ | 2164, 2097                                |

\*Dados da literatura, referência [33]

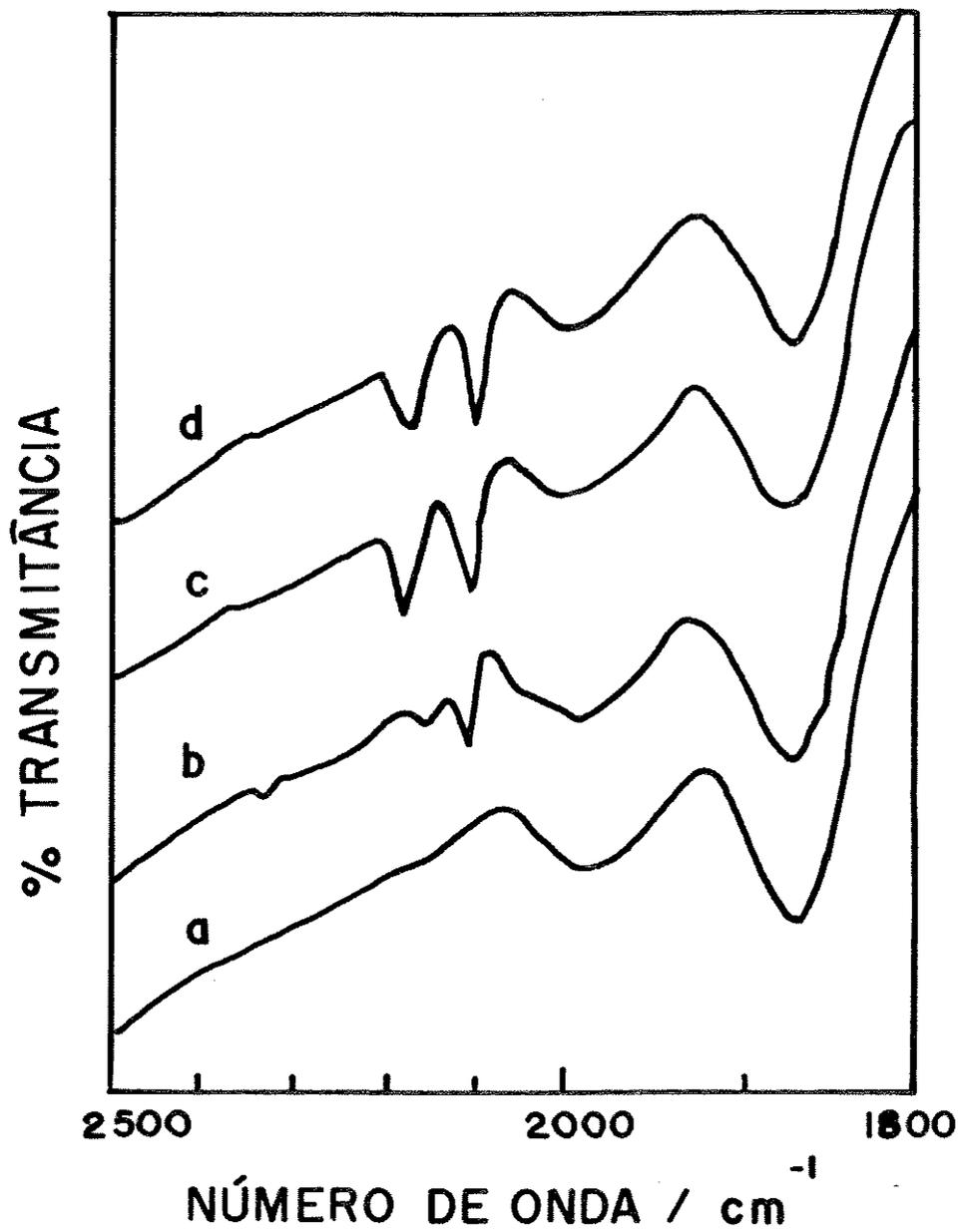


Figura 2. Espectros infravermelho do: (a)  $\equiv\text{TiOH}$ ,  
 (b)  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , (c)  $\equiv\text{Ti}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{4-}$  e  
 (d)  $\equiv\text{Ti}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{4-}$

destes resultados pode-se concluir que, no complexo na superfície o íon do metal de transição se coordena no nitrogênio do cianeto de um modo similar àquele observado nos complexos de valência mista do  $M_3[Fe(CN)_6]_2$  [32-34]. Entretanto, as quantidades de hexacianoferrato, cobre e níquel adsorvidos não suportam esta estrutura proposta.

#### -Estudos de voltametria cíclica

Resposta do eletrodo para o sistema  $\equiv Ti^+[Fe(CN)_6]^{3-}$

A resposta do eletrodo construído com o  $\equiv Ti^+[Fe(CN)_6]^{3-}$  misturado na pasta de carbono é apresentada no voltamograma B da Figura 3, mostrando como resposta um par de pico característico da presença de corrente faradaica. No voltamograma A da Figura 3 é mostrada a resposta para o  $\equiv TiOH$ , onde não se verifica a corrente faradaica mostrando que o material não sofre nenhum processo redox, neste intervalo de potencial. O potencial médio do par  $\equiv Ti^+[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ,  $E_m$ , [onde  $E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$ ;  $E_{pa}$  = potencial de pico anódico,  $E_{pc}$  = potencial de pico catódico], foi calculado dando  $175 \pm 15$  mV. Este potencial é semelhante ao do par  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  em solução aquosa neutra [35]. A forma do voltamograma apresentado é característico de processos controlados por difusão [36]. Este comportamento pode sugerir que a

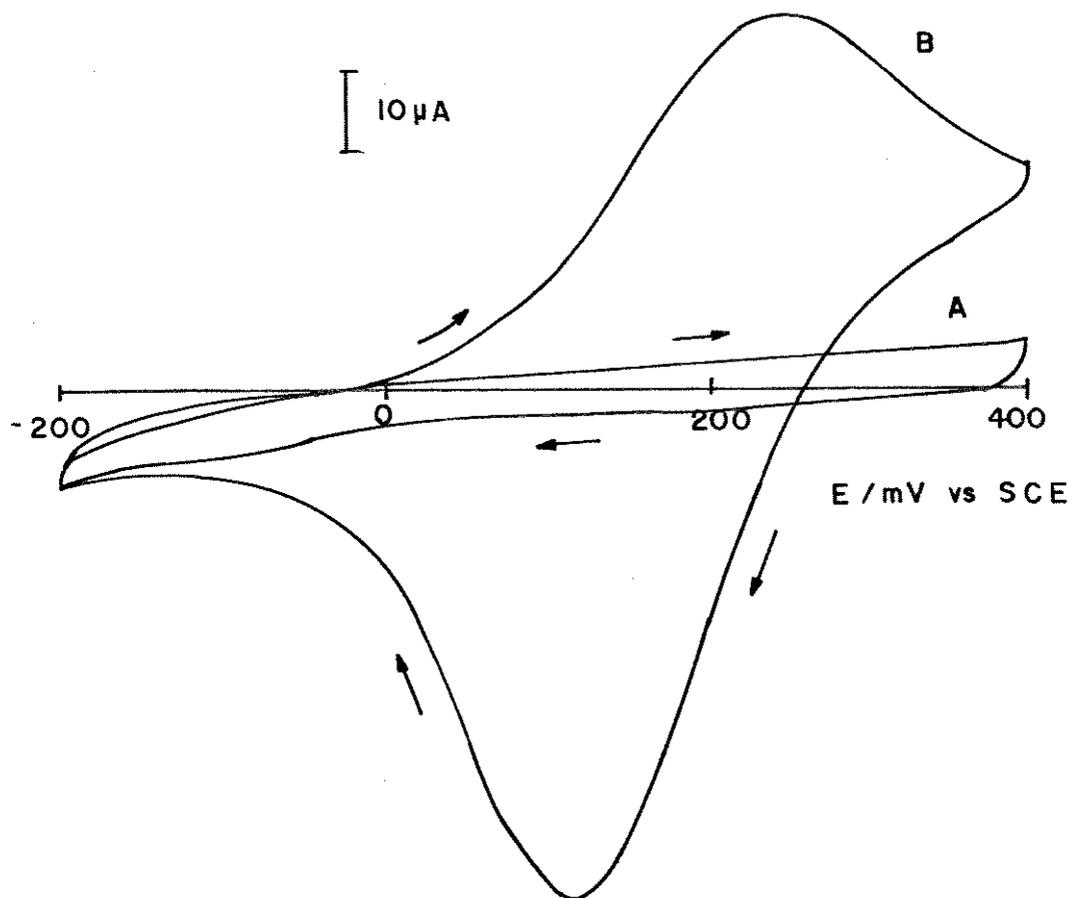


Figura 3. Voltamogramas do eletrodo de pasta de carbono do: (A)  $\equiv\text{TiOH}$  e (B)  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , a  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M.

espécie eletroativa adsorvida sobre a superfície do  $\equiv\text{TiOH}$  é desorvida da superfície durante o processo redox ou, a transferência eletrônica ocorre de uma espécie eletroativa para outra por um processo chamado de "jumping" (salto), semelhante aos processos que ocorrem nos polímeros dopados com espécies eletroativas[37]. A separação dos potenciais de pico,  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ , aumentou consideravelmente com o aumento da velocidade de varredura, como podem ser observados pelos dados da Tabela 2. A cinética de transferência eletrônica lenta sobre a superfície do material pode ser a responsável por tal comportamento. Esta

Tabela 2. Parâmetros ciclovoltagemétricos para o  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  das medidas obtidas em KCl 1,0M a 25°C.

| $v(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$ | $E_m(\text{mV})$ | $I_{pa}(\mu\text{A})$ | $I_{pc}(\mu\text{A})$ | $\Delta E_p(\text{mV})$ | $\Gamma \times 10^8(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|------------------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| 2                                  | 190              | 10                    | 14                    | 50                      | 6,2   |
| 4                                  | 185              | 20                    | 25                    | 70                      | 4,4   |
| 6                                  | 180              | 26                    | 34                    | 80                      | 4,0   |
| 8                                  | 180              | 31                    | 42                    | 80                      | 3,9   |
| 10                                 | 180              | 36                    | 48                    | 90                      | 4,0   |
| 15                                 | 170              | 45                    | 59                    | 110                     | 3,3   |
| 20                                 | 173              | 53                    | 68                    | 105                     | 3,2   |
| 30                                 | 170              | 69                    | 79                    | 130                     | 2,6   |
| 40                                 | 165              | 76                    | 88                    | 130                     | 2,0   |
| 50                                 | 165              | 82                    | 96                    | 140                     | 1,7   |

separação de pico foi consideravelmente reduzida quando a concentração do eletrólito foi aumentada, como pode ser observada na Figura 4. Portanto, o transporte de carga provavelmente deve ser feito pela espécie iônica do eletrólito durante o processo

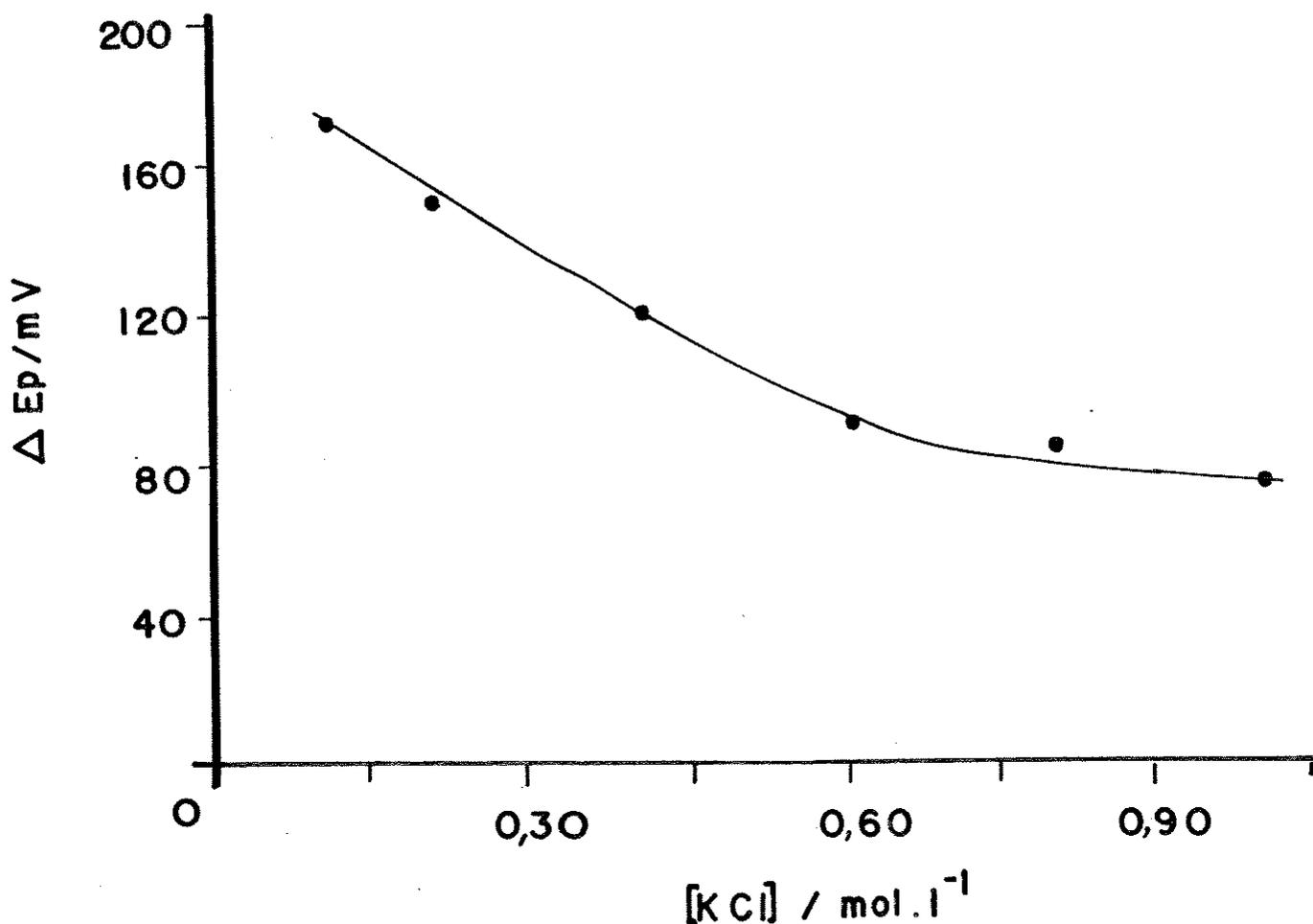
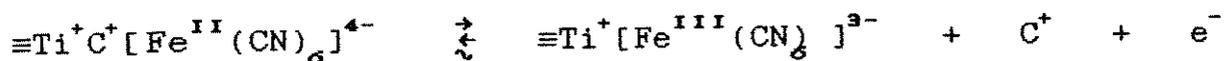


Figura 4. Dependência do  $\Delta E_p$  com a concentração do eletrólito para eletrodo de pasta de carbono com o  $\equiv Ti^+ [Fe(CN)_6]^{3-}$ . Velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

redox, no qual o cátion deve mover-se para a superfície e da superfície da interface solido-solução, que pode ser representado pela equação:



onde  $\text{C}^+$  é a espécie catiônica do eletrólito. Entretanto, os resultados dos estudos com diferentes cátions indicaram que a difusão do cátion não apresenta um efeito significante, embora os raios iônicos hidratados sejam consideravelmente diferentes:  $\text{K}^+ = 0,120\text{nm}$ ,  $\text{NH}_4^+ = 0,122\text{nm}$ ,  $\text{Na}^+ = 0,180\text{nm}$  e  $\text{Li}^+ = 0,235\text{nm}$ [2]. Os valores dos potenciais médios mativeram-se muito próximos como podem ser vistos na Tabela 3. Apesar dos eletrólitos não exercerem

Tabela 3. Potencial médio do  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em eletrodo de pasta de carbono em solução de eletrólito 1,0M.

| Eletrólito      | $E_m$ (mV) |
|-----------------|------------|
| $\text{Li}^+$   | 165        |
| $\text{Na}^+$   | 163        |
| $\text{K}^+$    | 170        |
| $\text{NH}_4^+$ | 170        |

influência significativa nos potenciais médio, o pH da solução apresentou um efeito considerável sobre o potencial, como pode ser observado na Figura 5. O potencial médio manteve-se constante ( $E_m = 175\text{mV}$ ) na faixa de pH de 2,0 a 6,5, enquanto a pH menores que 2,0, o potencial foi deslocado para valores mais positivos, mostrando que houve uma estabilização da forma reduzida. Uma explicação razoável para tal comportamento é a formação de um par iônico estável do hexacianoferrato com o próton,  $\text{H}^+$ , com uma maior constante de associação,  $K_a$ , que os íons dos metais alcalinos [38] como podem ser verificados pelos valores dos  $\text{p}K_a$ , apresentados na Tabela 4. Tal dependência foi verificada por alguns pesquisadores [39,40], e no presente caso, o hexacianoferrato adsorvido na superfície do material tem um comportamento bastante semelhante aos observados quando em solução [35].

Um outro aspecto interessante observado durante os estudos foi a influência da composição da pasta nas correntes de pico anódico e catódico, como pode ser observado na Figura 6. A razão de pico  $I_{pa}/I_{pc}$  mostra uma tendência para alcançar a unidade a maiores percentagens de grafite, entretanto deve-se levar em conta que o  $\equiv\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  apresenta uma resistência interna relativamente alta devido a matriz sílica ser isolante. A assimetria dos picos ( $I_{pa} < I_{pc}$ ) aumenta quando a percentagem de grafite diminui, e esta assimetria é similar àquela observada para os eletrodos de óxido de titânio(IV) depositado sobre superfícies metálicas [41,42]. O maior valor da corrente de pico catódica

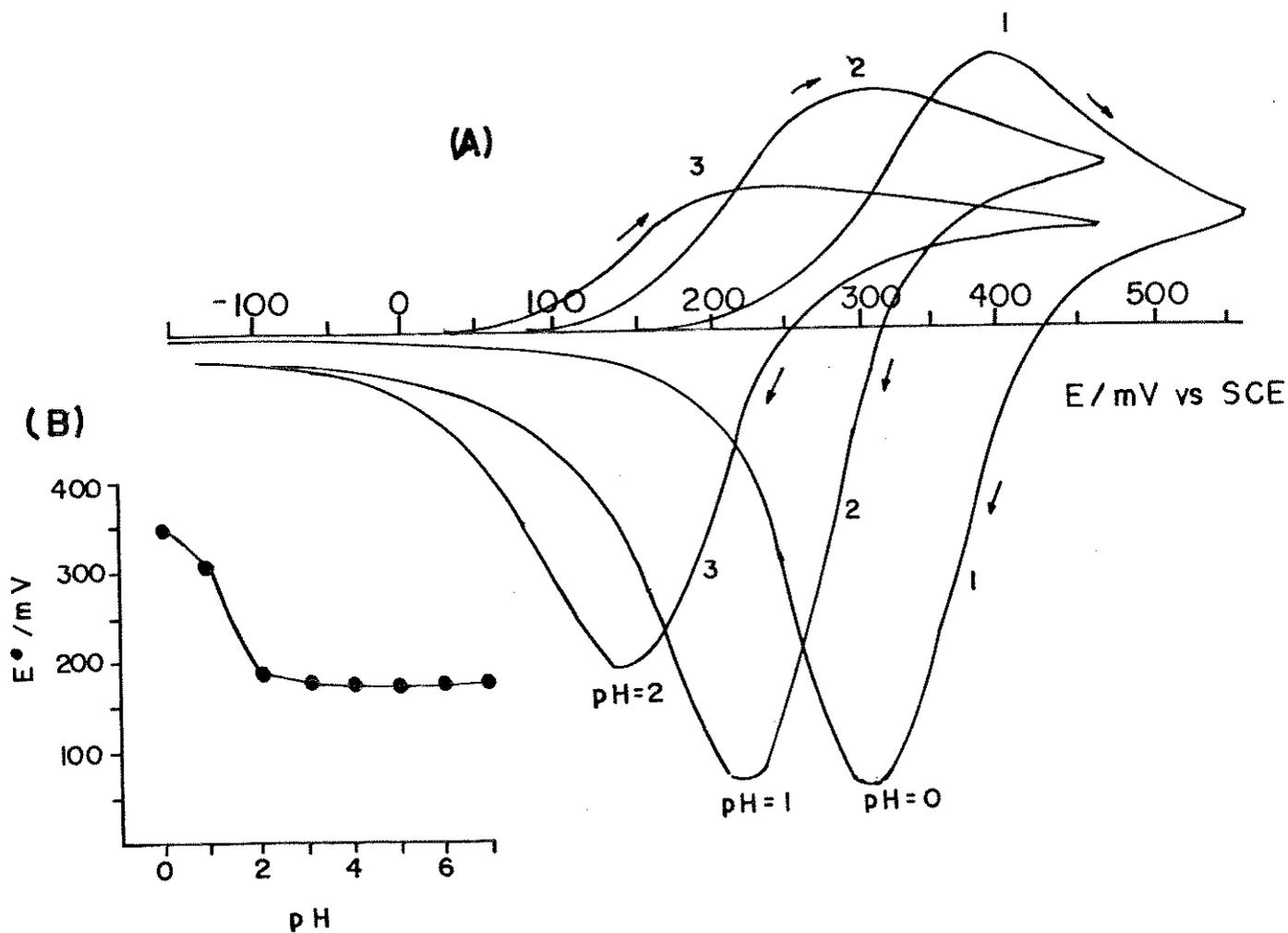


Figura 5. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono do  $\text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M. (A) Curvas obtidas a pH 0, 1 e 2; (B) Inseto, curva da dependência do potencial médio em função do pH da solução.

Tabela 4. Valores do  $pK_a$  para diferentes cátions com o hexacianoferrato.

| Cátion | $pK_a$ |
|--------|--------|
| $H^+$  | 4,28   |
| $Li^+$ | 1,78   |
| $Na^+$ | 2,08   |
| $K^+$  | 2,30   |

\*Valores retirados da referência [38]

nestes eletrodos é característico de material semiconductor do tipo n, que pode ser exibida pelos eletrodos de óxido de titânio(IV)[42].

A concentração superficial de espécie eletroativa,  $\Gamma$ , expressa como a carga por unidade de área, pode ser calculada aplicando a equação:

$$\Gamma = Q/(nFA)$$

onde Q é a carga integrada sob a área do pico do voltamograma, F é a constante de Faraday, n é o número de elétrons envolvidos e A é a área do eletrodo. O valor calculado de  $\Gamma$  da redução do  $Fe^{III}$  para  $Fe^{II}$  nas várias velocidades de varredura variou entre  $1,7 \times 10^{-8}$  a  $6,2 \times 10^{-8}$  mol  $cm^{-2}$  (Tabela 2). Tomando como base a área específica do material,  $S_{BET} = 465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e a quantidade de

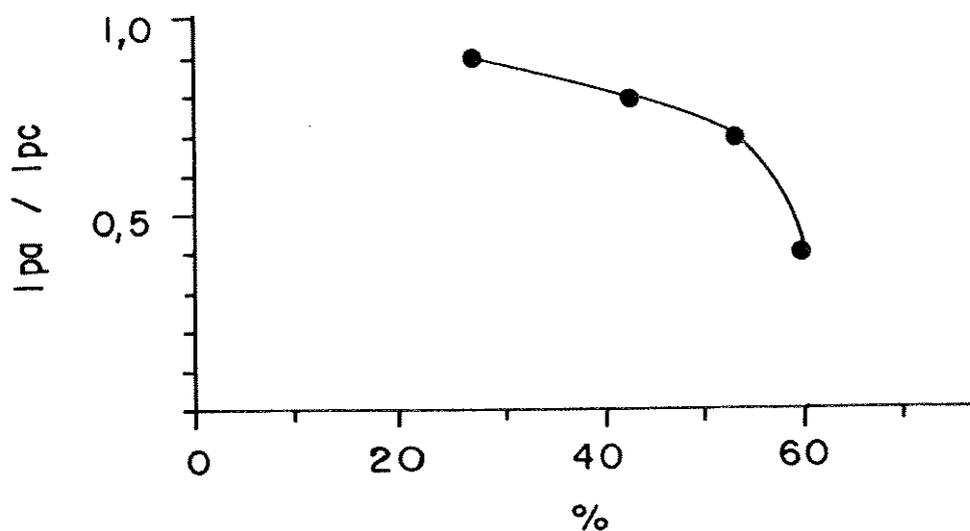
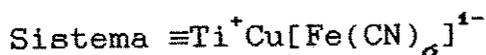


Figura 6. Dependência da razão de pico  $I_{pa}/I_{pc}$  com a composição da pasta do eletrodo (% de material  $\equiv Ti^+[Fe(CN)_6]^{3-}$  na pasta de carbono).

espécie eletroativa adsorvida no material,  $30 \mu mol g^{-1}$ , a densidade de hexacianoferrato na superfície pode ser estimada como

sendo  $6,2 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}$ . Na equação acima A é a área geométrica do eletrodo e no presente caso, a área de superfície total é  $10^4$  maior. Isto pode ser explicado pela alta porosidade apresentada pela matriz sílica. O decréscimo do valor de  $\Gamma$  com o aumento da velocidade de varredura pode ser atribuído ao fato da cinética de transferência eletrônica ser lenta, como já discutido anteriormente. Esta explicação é reforçada pelo fato da matriz ser isolante, exercendo uma alta resistência à passagem de corrente. Portanto, quando a velocidade de varredura é aumentada não dá tempo de algumas espécies eletroativas sofrerem o processo redox, devido a sua cinética ser lenta.



Na Figura 7 são mostrados os voltamogramas para o  $\equiv \text{TiOH}$  e  $\equiv \text{Ti}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , na faixa de potencial de 0 a 1,0V. No voltamograma A verifica-se que o  $\equiv \text{TiOH}$  não apresenta corrente faradaica de processos redox nesta faixa de potencial. No voltamograma B são observados um par de pico redox atribuído ao hexacianoferrato adsorvido na superfície do material, como já discutido, sendo que nenhum outro pico foi observado na faixa de potencial.

Nos voltamogramas do  $\equiv \text{Ti}^+ \text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  apresentados na Figura 8, a várias velocidades de varredura em solução de  $\text{KNO}_3$  1,0M. A forma dos mesmos mostra um aspecto de ausência de

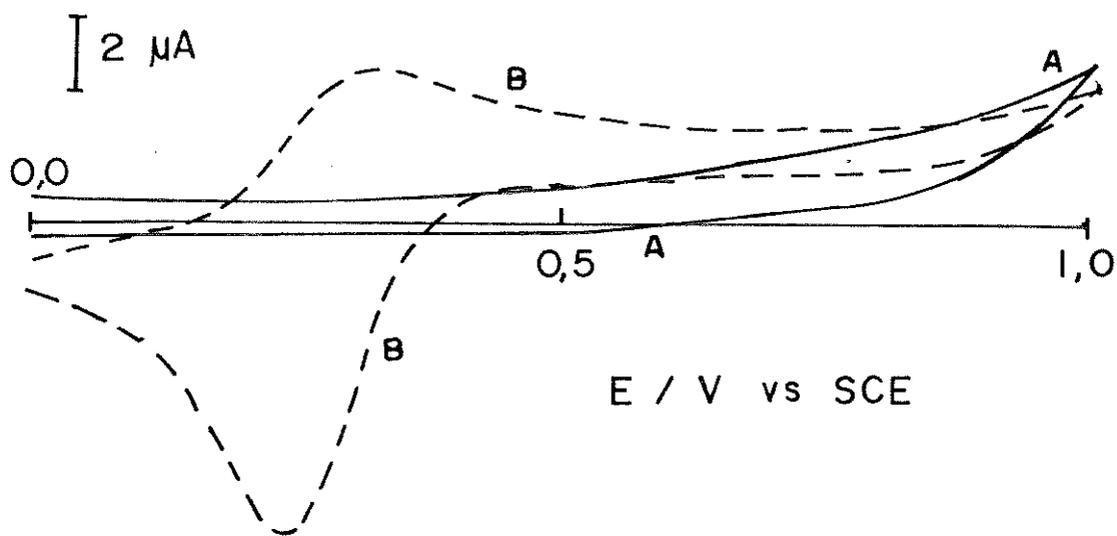


Figura 7. Voltamogramas cíclicos do (-)TiOH(A) e do (---)Ti<sup>+</sup>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>(B) obtidos em KNO<sub>3</sub> 1,0M a 10mV.s<sup>-1</sup>.

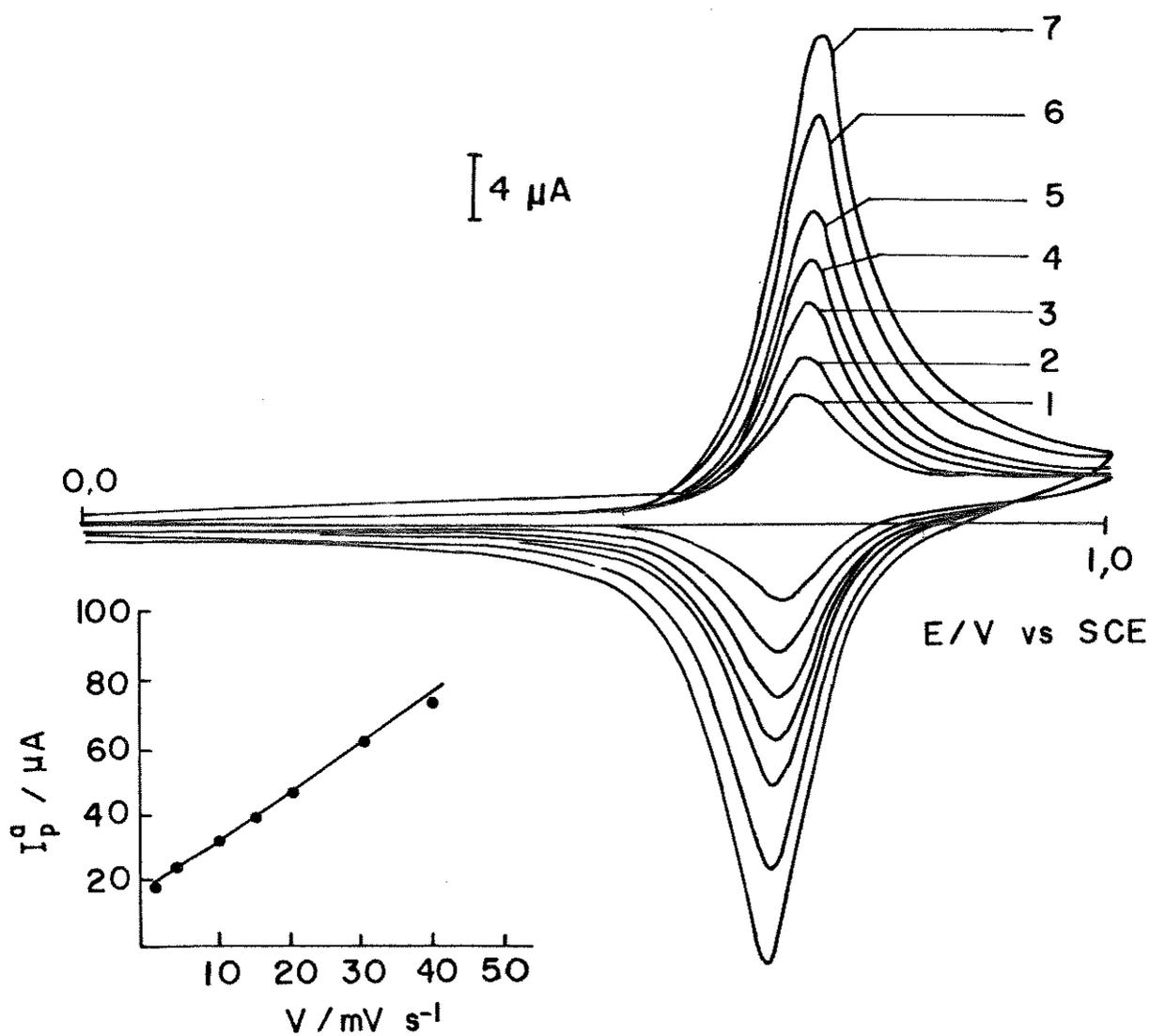


Figura 8. Voltamogramas do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  obtidos a várias velocidades de varreduras em  $\text{KNO}_3$  1,0M. O gráfico inserto mostra a dependência da corrente com a velocidade de varredura.

processos controlados por difusão, sugerindo que a espécie eletroativa está fortemente aderida na superfície. O potencial médio neste caso foi  $690 \pm 5 \text{ mV}$  versus o eletrodo de calomelanos. O mesmo valor é encontrado para o hexacianoferrato de cobre depositado sobre superfície de eletrodo de cobre, descrito na literatura[15]. No gráfico inserto na Figura 8, a variação da corrente é plotada contra a velocidade de varredura, mostrando uma dependência linear. Este comportamento é característico de espécies fortemente aderidas sobre a superfície, não desorvendo durante o processo redox e nem apresentando o processo "jumping" na transferência eletrônica. A largura das bandas à meia altura dos picos e a assimetria dos mesmos, sugerem um processo redox com comportamento quasi-reversível, sendo que no caso onde foi usado o potássio como eletrólito suporte, o comportamento foi o mais reversível.

Os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações de eletrólito suporte mostram um deslocamento do potencial médio do par redox. Esta variação do potencial médio é linear com a concentração, como pode ser verificado pela Figura 9. A inclinação desta linha reta é  $52 \text{ mV}$  por década da concentração de potássio e  $54 \text{ mV}$  no caso do amônio, indicando um processo quasi-nernstiniano para estes sistemas. Esta dependência do potencial médio com a concentração do eletrólito suporte pode ser explicada pelo equilíbrio do cátion do eletrólito com a superfície do material, que pode ser representado como:

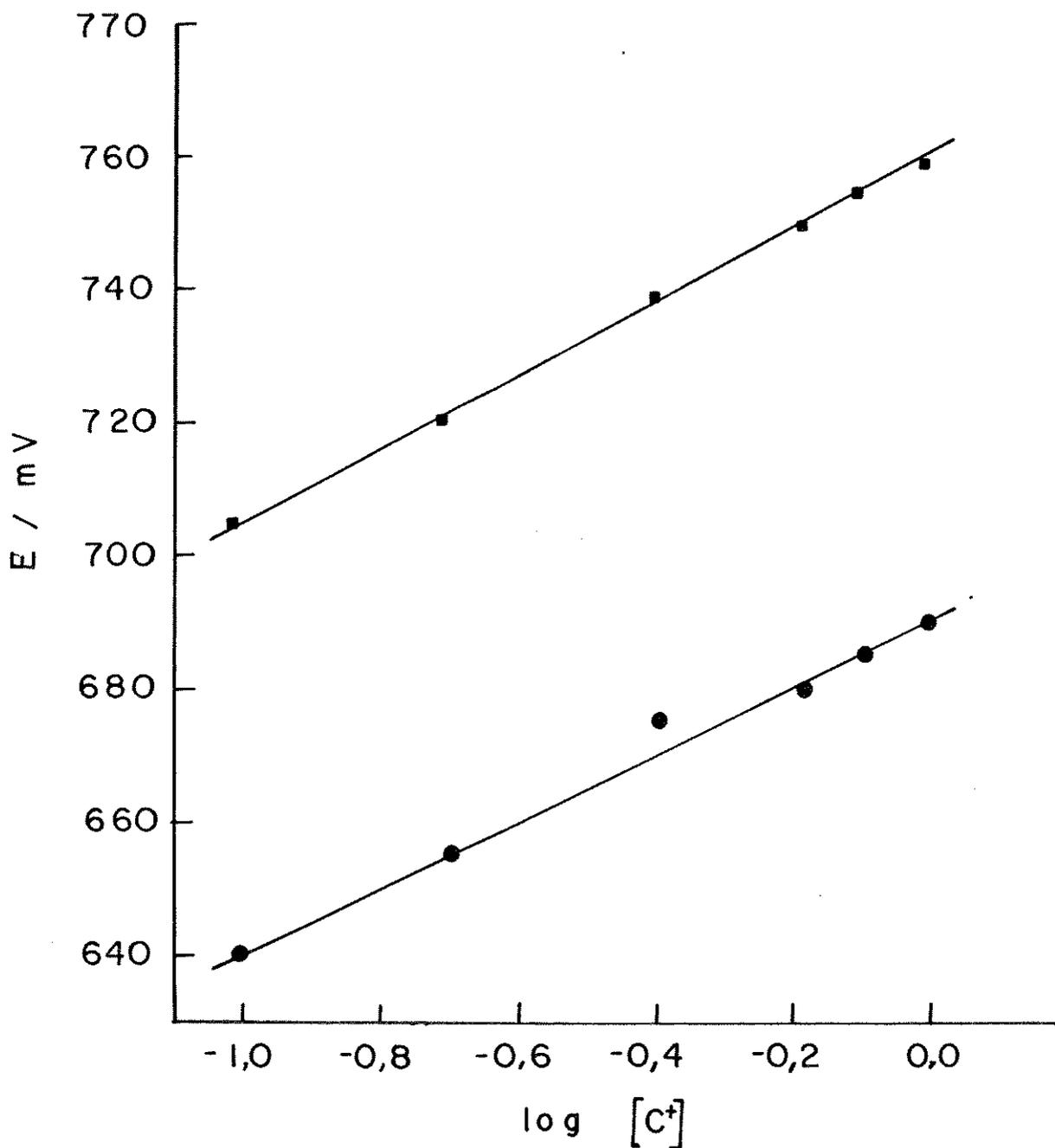
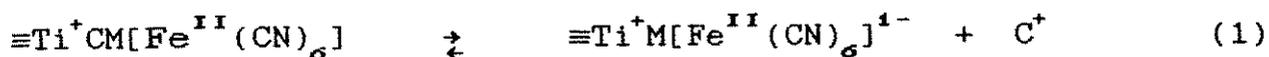
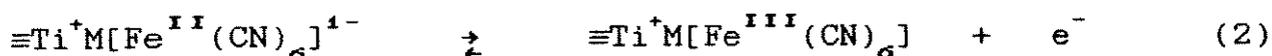


Figura 9. Dependência do potencial médio com a concentração de eletrólito suporte: (■) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e (●) K<sup>+</sup>.



onde  $\text{C}^+$  é a espécie catiônica do eletrólito suporte e M é o metal de transição. Provavelmente, a espécie eletroativa é a espécie dissociada,  $\equiv\text{Ti}^+\text{M}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{1-}$ , portanto o processo redox pode ser representado como:



Portanto, se considerarmos como HCFred o  $\equiv\text{Ti}^+\text{M}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{1-}$  e HCFOX o  $\equiv\text{Ti}^+\text{M}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , a equação de Nernst pode ser escrita como:

$$E = E^\circ + (RT/nF)\ln[\text{HCFOX}]/[\text{HCFred}] \quad (3)$$

onde E é o potencial,  $E^\circ$  é o potencial formal, R é a constante dos gases, T é a temperatura, n é o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday e [] representa a concentração. Como pode ser observado pela Equação (1) a concentração da espécie  $\equiv\text{Ti}^+\text{M}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{1-}$  diminui com o aumento da concentração de eletrólito suporte, devido à quantidade de hexacianoferrato ser constante. Portanto, o potencial médio é deslocado para valores mais positivos como pode ser observado analisando a Equação 3. Considerando o equilíbrio da Equação (1) a constante de equilíbrio, K, pode ser expressa como:

$$K = \frac{[\equiv\text{Ti}^+\text{M}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \cdot [\text{C}^+]}{[\equiv\text{Ti}^+\text{CM}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]]} \quad (4)$$

portanto das Equações (3) e (4) temos que:

$$E = E^\circ + (RT/nF)\ln[\text{HCFox}] \cdot [\text{C}^+]/[\text{HCFredC}] \cdot K \quad (5)$$

onde HCFredC representa o  $\equiv\text{Ti}^+\text{CM}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ . Considerando que no potencial médio a quantidade de espécies reduzidas e oxidadas são iguais, a Equação (5) pode ser reescrita como:

$$E_m = E^\circ + (RT/nF)\ln[\text{C}^+]/K \quad (6)$$

onde o  $E_m$  é o potencial médio. Portanto, para a temperatura ambiente e um processo de um elétron, a Equação (6) pode ser escrita como:

$$E_m = E_s^\circ + 0,059 \log [\text{C}^+] \quad (7)$$

onde  $E_s^\circ = E^\circ - 0,059 \log K$ . Como pode ser observado, o potencial médio do processo depende da própria característica da espécie eletroativa, da constante K e da concentração do eletrólito suporte. Pode também ser observado que, para os processos Nernstianianos, o deslocamento de potencial por década de concentração deve ser de 59mV.

Nos estudos realizados com diferentes eletrólitos

suporte, foi verificado uma interessante propriedade de responder de forma diferente, dependendo do eletrólito, como pode ser visto pelos voltamogramas da Figura 10. Esta propriedade pode ser atribuída à formação de um filme com características geométricas bem definidas e/ou diferentes afinidades do eletrólito suporte pelo complexo de intervalência formado na superfície. A estrutura geométrica poderia ser explicada por um processo de reticulação do complexo de intervalência, formando ilhas de aglomerados microcristalinos altamente dispersos sobre a superfície da sílica. Nestas estruturas cristalinas devem existir cavidades zeolíticas[43] que são ocupadas pelo cátion monovalente. Este cátion pode mover-se para dentro e para fora da cavidade durante o processo redox, de acordo com a seguinte equação:



O tamanho da cavidade é que deve governar a seletividade do processo redox. Os íons de potássio e amônio hidratado têm um diâmetro de 0,24 nm [44] e podem entrar e sair da cavidade da estrutura (diâmetro da cavidade zeolítica é 0,32 nm) [43] para possibilitar o processo redox, durante o experimento eletroquímico. Entretanto, se o cátion é maior que a cavidade zeolítica não poderá mover-se para dentro do filme, inibindo o processo redox, devido à dificuldade do transporte de carga. Este princípio pode ser reforçado com base nos voltamogramas da Figura 10, onde o sódio e o lítio têm um diâmetro hidratado de 0,36 e

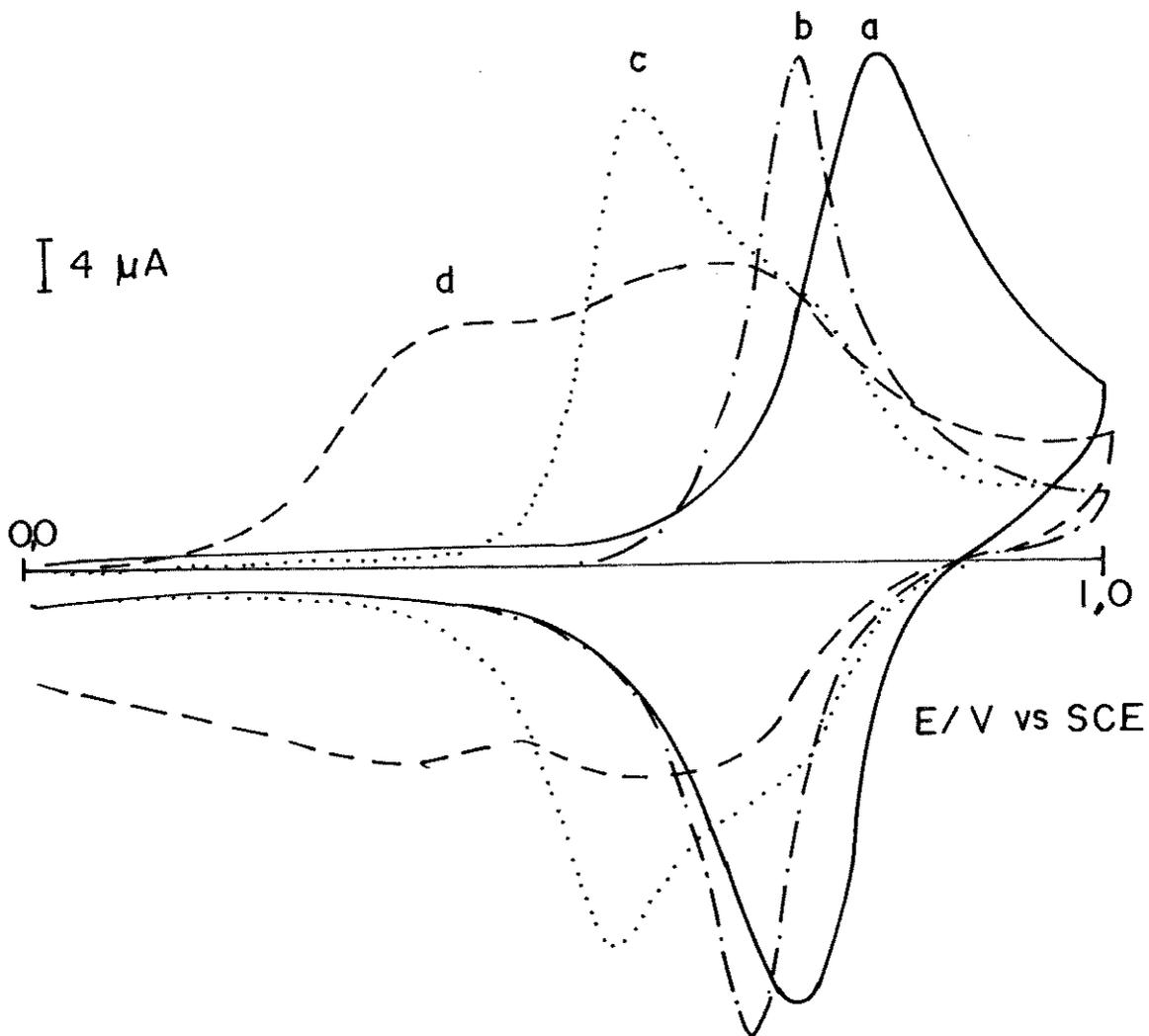


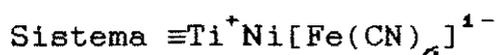
Figura 10. Voltamogramas do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  obtidos em diferentes eletrólito suporte com concentração de 1,0M a  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : (a)  $\text{NH}_4^+$ , (b)  $\text{K}^+$ , (c)  $\text{Na}^+$  e (d)  $\text{Li}^+$ .

0,42 nm respectivamente [44], e portanto não apresentam boa resposta devido as dificuldades de difusão nas cavidades. O deslocamento do potencial para valores mais positivos, dependendo do cátion, indica uma maior afinidade do mesmo pelo complexo de intervalência, estabilizando a forma reduzida[45]. Os valores dos potenciais médio observados na Tabela 5 indicam que o amônio apresenta uma maior afinidade pelo hexacianoferrato de cobre.

Tabela 5. Potenciais médio do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em diferentes eletrólito suporte.

| Eletrólito suporte*        | Potencial médio(mV) |
|----------------------------|---------------------|
| $\text{LiNO}_3$            | -                   |
| $\text{NaNO}_3$            | 560                 |
| $\text{KNO}_3$             | 690                 |
| $\text{NH}_4^+\text{NO}_3$ | 760                 |

\*A concentração do eletrólito foi 1,0M



O sistema  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  apresentou um comportamento diferenciado do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . A resposta inicial dos ciclos eletroquímicos foi similar para todos os

eletrólitos suportes, mostrando apenas diferentes valores de potenciais médio, como podem ser observados na Figura 11. Os valores dos potenciais médio estão apresentados na Tabela 6. Este comportamento é atribuído aos diferentes valores da constante de equilíbrio do eletrólito com o  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$  que pode ser representado pela equação:



A influência deste equilíbrio no potencial médio já foi discutida para o caso do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$ , e também pode ser aplicado para o caso do níquel.

O fato do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$  não apresentar uma seletividade como o caso do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$ , deve provavelmente ser devido a uma interação mais fraca do níquel com o hexacianoferrato da superfície do material, não permitindo uma reticulação rápida. Portanto, a resposta inicial deve ser somente das espécies eletroativas mais externas, reforçando a hipótese de que as cavidades zeolíticas inicialmente não são formadas, não causando problemas de difusão dos cátions do eletrólito suporte. Entretanto, quando foi usado o potássio como eletrólito suporte foi verificado ao longo do tempo, o aparecimento de um novo par de picos em potencial mais positivo, como pode ser visto na Figura 12. Este comportamento sugere que realmente o  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$  sofre um processo de reticulação lenta, e à medida que o mesmo vai

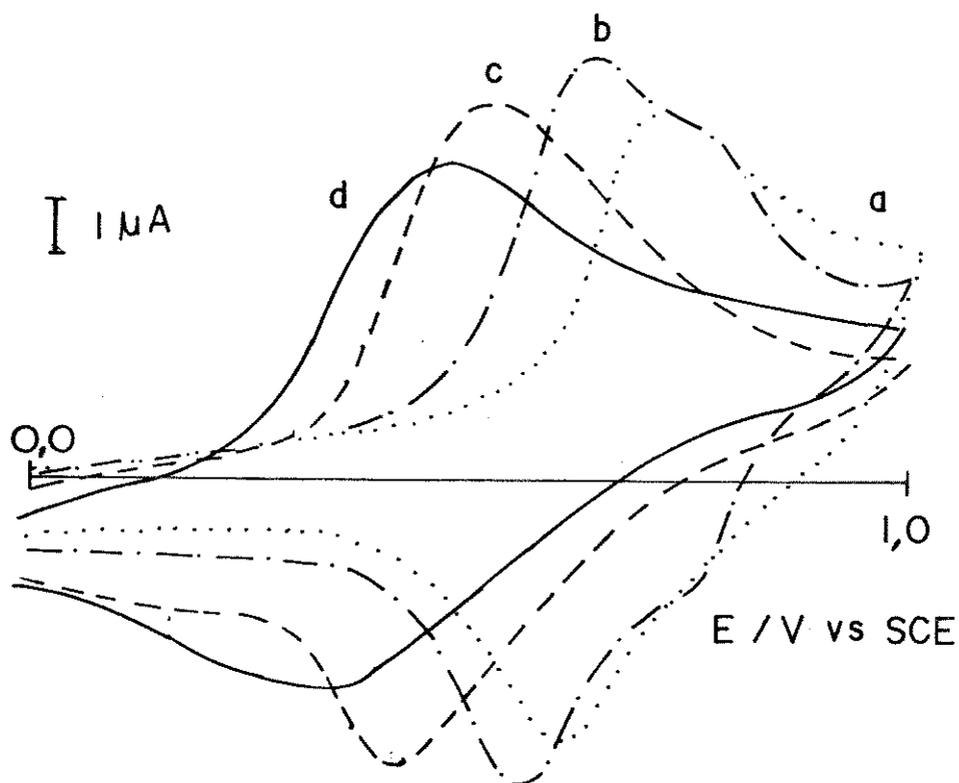


Figura 11. Voltamogramas cíclicos do  $\equiv Ti^+ Ni[Fe(CN)_6]^{1-}$  obtidos em diferentes eletrólitos suportes em concentrações de 1,0M e a  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . (a)  $NH_4^+$ , (b)  $K^+$ , (c)  $Na^+$  e (d)  $Li^+$ .

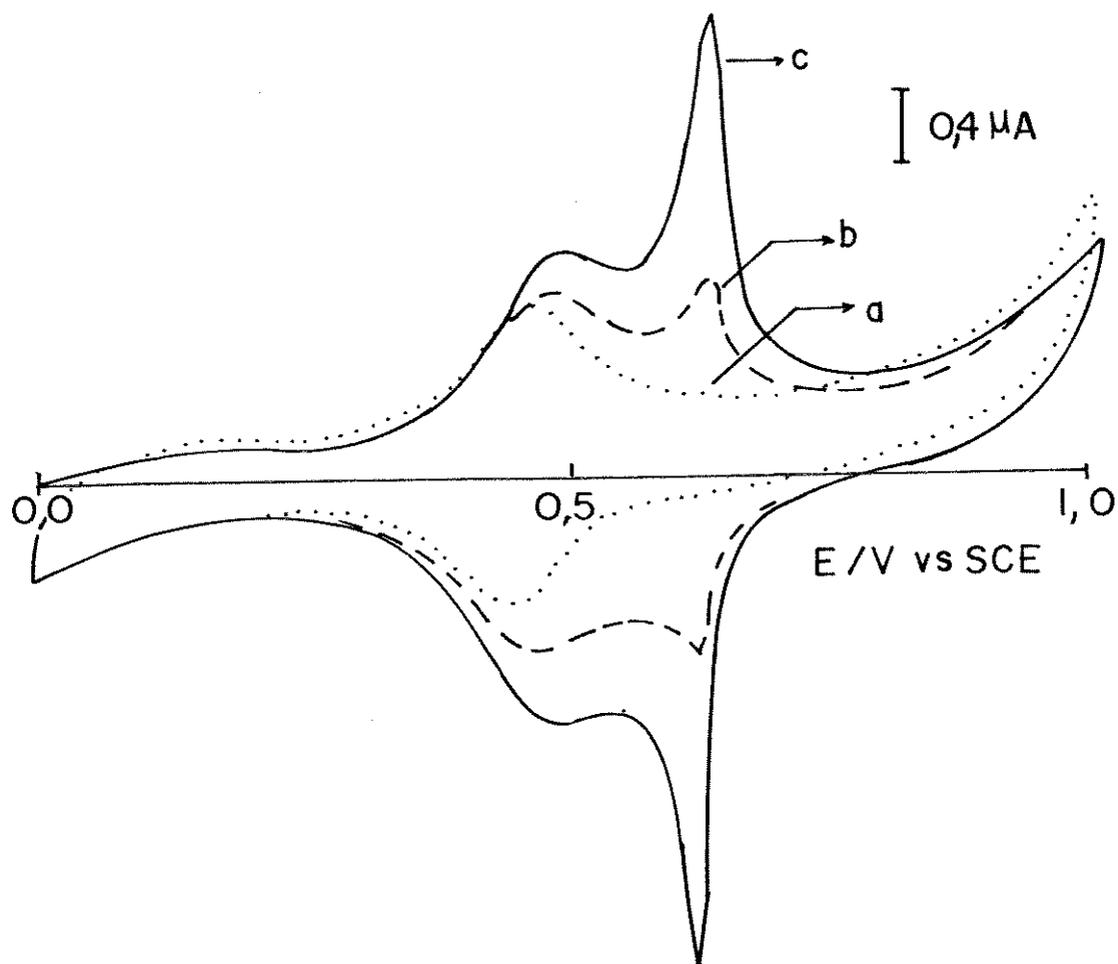


Figura 12. Voltamogramas cíclicos do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M a  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em diferentes tempo de contato com o eletrólito suporte. (a) inicial, (b) 10 horas e (c) 30 horas.

Tabela 6. Potenciais médio do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$  em diferentes eletrólitos suportes.

| Eletrólito suporte*      | Potencial médio (mV)  |
|--------------------------|-----------------------|
| $\text{LiNO}_3$          | 320, 480 <sup>a</sup> |
| $\text{NaNO}_3$          | 380                   |
| $\text{KNO}_3$           | 480, 625 <sup>a</sup> |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | 540                   |

\*A concentração do eletrólito suporte é 1,0M.

<sup>a</sup>O potencial médio do novo par de pico que aparece ao longo do tempo.

se reticulando, o eletrólito vai penetrando nas cavidades, auxiliando o processo de reticulação e possibilitando o processo redox das espécies eletroativas mais internas. Entretanto, o aparecimento do novo par de picos não afetou o par de picos inicial, sugerindo que o novo par de picos é independente do outro, mostrando que as espécies mais externas permanecem inalteradas. Portanto, as espécies mais internas é que se reticulam ao longo do tempo.

No caso dos outros eletrólitos suporte também apareceu um novo par de picos, exceto para o caso do amônio mostrado na Figura 13, mas foi muito mais lento que não pode ser verificado em algumas horas, como no caso do potássio. No caso do

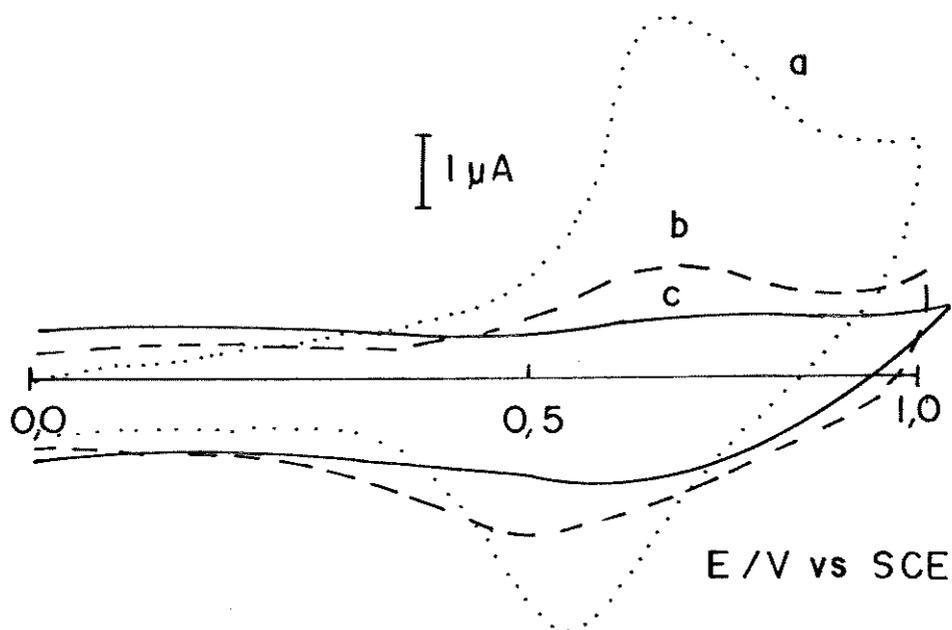


Figura 13. Voltamogramas cíclicos do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M e a  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em diferentes tempo de contato. (a) inicial, (b) 10 horas e (c) 30 horas.

lítio por exemplo, o novo par de picos apareceu após alguns dias como pode ser observado na Figura 14. No caso do sódio foi ainda mais lento, levando vários dias para aparecer o novo par de picos, como pode ser visto na Figura 15. No caso do amônio foi observado o desaparecimento do par de picos ao longo do tempo, provavelmente devido à interação do íon amônio com o níquel, bloqueando o processo redox e de reticulação. A diferença de comportamento em relação ao caso do cobre pode também ser atribuída a algum efeito da matriz sobre o processo de reticulação.

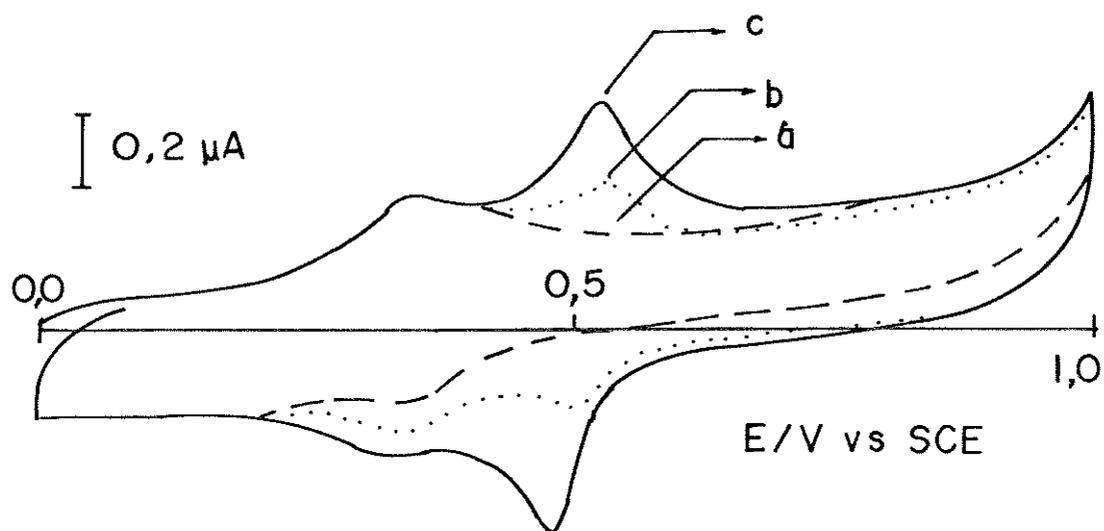


Figura 14. Voltamogramas cíclicos do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-}$  em  $\text{LiNO}_3$  1,0M e a  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em diferentes tempo de contato com o eletrólito suporte. (a) inicial, (b) 12 dias e (c) 25 dias.

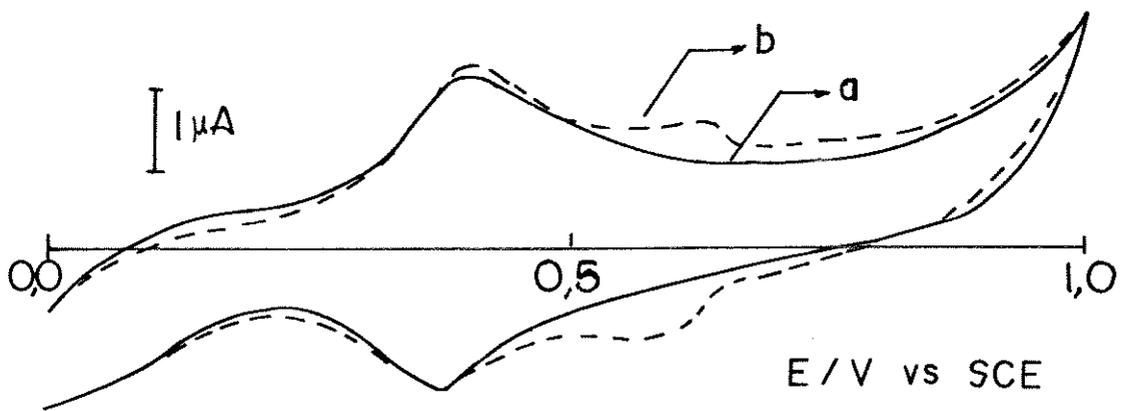


Figura 15. Voltamogramas cíclicos do  $\equiv\text{Ti}^+\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M e a  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em diferentes tempo de contato com o eletrólito suporte. (a) inicial e (b) 30 dias.

## CONCLUSÕES

Baseados nos estudos dos três sistemas, conclui-se que os valores de potenciais médios destes materiais dependem do metal de transição e do cátion do eletrólito suporte. A maior afinidade do metal de transição com o hexacianoferrato leva à formação de espécies com maior grau de reticulação, proporcionando uma seletividade de acordo com o tamanho do cátion do eletrólito suporte. A constante de associação do hexacianometalato com o cátion do eletrólito suporte depende da espécie do hexacianometalato e do tamanho da cavidade. Entretanto, alguns estudos posteriores precisam ser feitos para esclarecer alguns pontos como o mecanismo de gênese do hexacianoferrato de níquel. No entanto, os mesmos podem ser aplicados na fabricação de sensores para fins analíticos devido as suas seletividades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Siperko, M.L. & Kuwana, T.; *J. Electrochem. Soc.* 30 (1983) 396.
- [2] Engel, D.; Grabner, W.E. & Bungenses, B.; *Phys. Chem.* 89 (1985) 982.
- [3] Siperko, L.M. & Kuwana, T.; *Electrochim. Acta* 32 (1987) 765.
- [4] Bocarsly, A.B. & Sinha, S.; *J. Electroanal. Chem.* 140 (1982) 167.
- [5] Harrison, D.J.; Turner, R.F.B. & Baltes, H.P.; *Anal. Chem.* 60 (1988) 2002.
- [6] Kuo, K. & Murray, R.W.; *J. Electroanal. Chem.* 131 (1982) 37.
- [7] Paliteiro, C.; Hamnett, A. & Goodenough, J.B.; *J. Electroanal. Chem.* 160 (1984) 359.
- [8] Zagal, J.; Bindra, P. & Yeager, E.; *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1506.
- [9] Amos, L. J.; Duggal, A.; Mirsky, E.J.; Roganesi, P.; Bocarsly, A.B. & Bocarsly, P.A.F.; *Anal. Chem.* 60 (1988) 245.
- [10] Kulesza, P.J. & Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* 267 (1989) 117.
- [11] Bocarsly, A.B. & Sinha, S.; *J. Electroanal. Chem.* 137 (1982) 157.
- [12] Murray, C.G.; Novak, R.J. & Rolison, D.R.; *J. Electroanal. Chem.* 164 (1984) 205.

- [13] Kulesza, P.J. & Faulkner, L.R.; *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4905.
- [14] Andreotti, E.I.S.; Gushikem, Y. & Kubota, L.T.; *J. Braz. Chem. Soc.* no prelo.
- [15] Lin, C. & Bocarsly, A.B.; *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 325.
- [16] Itaya, K.; Shoji, N. & Uchida, I.; *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3423.
- [17] Dong, S. & Jin, Z.; *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988) 193.
- [18] Peter, L.M.; Dürr, W.; Bindra, P. & Gerischer, H.; *J. Electroanal. Chem.* 71 (1976) 31.
- [19] Ellis, D.; Eckhoff, M. & Neff, V.D.; *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1225.
- [20] Siperko, L.M. & Kuwana, T.; *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2439.
- [21] Humphrey, B.D.; Sinha, S. & Bocarsly, A.B.; *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 587.
- [22] Kubota, L.T. & Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2477.
- [23] Kubota, L.T.; Gushikem, Y. & Moreira, J.C.; *Analyst* 114 (1991) 281.
- [24] Zaldivar, G.A.P.; Gushikem, Y. & Kubota, L.T.; *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 247.
- [25] Ogura, K. & Yoshida, I.; *Electrochim. Acta* 32 (1987) 1191.
- [26] Cox, J.A. & Kulesza, P.J.; *Anal. Chem.* 56 (1984) 3423.
- [27] Emons, H. & Heineman, W.R.; *Analyst* 115 (1990) 895.

- [28] van Veen, J.A.R. & Visser, C.; *Electrochem. Acta* 24 (1979) 921.
- [29] Moreira, J.C.; Pavan, L.C. & Gushikem, Y.; *Mikrochim. Acta* III (1990) 107.
- [30] Gushikem, Y.; Peixoto, C.R.M. & Kubota, L.T.; in "New Developments in Ion Exchange, Fundamentals and Applications", Kodansha-Elsevier, Tokyo, (1991) 607.
- [31] Nakamoto, K.; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York (1970).
- [32] Ghosh, S.N.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 2465.
- [33] Ayres, J.B. & Waggoner, W.H.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 721.
- [34] Shriver, D.F.; *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1405.
- [35] Kuta, J. & Yeager, E.; *J. Electroanal. Chem.* 59 (1975) 110.
- [36] Bard, A.J. & Faulkner, L.R.; "Electrochemical Methods" *Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [37] Shigehara, K.; Oyama, N. & Anson, F.C.; *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2552.
- [38] Sillen, L.G. & Martell, A.E.; "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Suplemento N 1, The Chemical Society, London (1971) p. 49.
- [39] Davidson, D.; *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 2622.
- [40] Dogonadze, R.R.; Ulstrup, J. & Kharkats, Y.I.; *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 47.
- [41] Beck, F. & Gabriel, W.; *J. Electroanal. Chem.* 182 (1985) 355.

- [42] Morrison, R.S.; *"Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes"*, Plenum Press, New York and London (1980).
- [43] Seifer, G.B.; *Russ J. Inorg. Chem.* 7 (1962) 621.
- [44] Moelwyn-Hughes, E.A.; *"Physical Chemistry"*, Pergamon Press, London (1961) p. 587.
- [45] Feldman, B.J. & Melroy, O.R.; *J. Electroanal. Chem.* 234 (1987) 213.

## CAPÍTULO IV

FORMAÇÃO DE RADICAIS LIVRES SOBRE O ÓXIDO DE TITÂNIO(IV) ENXERTADO  
SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL.

## INTRODUÇÃO

A formação de complexos de Ti(IV) com peróxido de hidrogênio foi muito investigada nos anos 70[1-4], sendo que já era conhecida há muito tempo[5]. Entretanto, a descoberta da formação de espécies radicais sobre estes materiais, tornou-se muito importante devido a sua grande participação em processos químicos e bioquímicos[6].

Na grande maioria dos trabalhos descritos na literatura, a caracterização dos peróxidos adsorvidos em óxidos metálicos, zeólitos e catalisadores suportados, tem sido feita por EPR[7]. No entanto, a síntese destes materiais, descritos na literatura[6], com a formação de radicais livres é geralmente difícil e pouco reproduzível, apesar de às vezes os produtos serem bastante estáveis[8].

A adsorção de peróxido de hidrogênio em superfície de sílica gel modificada com óxido de titânio(IV) disperso sobre a mesma[9], é de grande importância devido as suas características, sendo que a grande vantagem deste tipo de material é a sua estabilidade química, grande área superficial e resistência mecânica[10], além da reproduzibilidade na síntese[11].

No presente capítulo serão descritos os estudos de adsorção do peróxido de hidrogênio pelo óxido de titânio(IV) disperso sobre a superfície da sílica gel, e a caracterização do mesmo por espectroscopia fotoacústica e por ressonância paramagnética eletrônica(EPR).

## PARTE EXPERIMENTAL

### -Preparação do material

A preparação do óxido de titânio(IV) disperso sobre a superfície de sílica gel(ST) foi realizada de acordo com o procedimento descrito no Capítulo I, sendo que no presente trabalho foi utilizada sílica gel (Fluka), com granulometria de 70-230 mesh, diâmetro médio de poros de 60 Å e área superficial de 493 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Sendo este material correspondente ao S<sub>9</sub>T do Capítulo I.

### -Adsorção de peróxido de hidrogênio.

Os experimentos de adsorção de peróxido de hidrogênio pela S<sub>9</sub>T foram realizados colocando 200 mg do material em contato com 50 mL de solução de peróxido com concentração definida, e agitando por 20 minutos. Este experimento foi repetido para diferentes concentrações de peróxido na solução, nas concentrações entre 1,0x10<sup>-3</sup> e 5,0x10<sup>-3</sup>M. Foram também realizados experimentos em diferentes valores de pH.

#### -Determinação da quantidade de peróxido adsorvido

A quantidade de peróxido ativo no material sólido, seco a vácuo a 50 °C durante uma hora, foi determinado pela capacidade oxidante do mesmo, reagindo-se com uma solução de iodeto e titulando o iodo formado. Foi também analisado o peróxido de hidrogênio no sobrenadante, também por iodometria[12].

#### -Espectroscopia fotoacústica

Os espectros de absorção foram obtidos pela técnica de espectroscopia fotoacústica, utilizando um espectrômetro da EDT Research, Modelo OAS400, sendo que a deconvolução das bandas foi feita pelo método do ajuste de Gaussianas, colocando os máximos de absorção em valores próximos aos descritos na literatura[13].

#### -Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica(EPR)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica(EPR) dos materiais, com peróxido recém preparado e o submetido ao tratamento térmico, foram obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de 100 K, em um espectrômetro Varian, Modelo E-12.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### -Características do material

A quantidade de titânio(IV) ancorada na superfície da sílica gel foi de  $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$ , determinada por gravimetria, e a nova área superficial foi de  $465 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  determinado pelo método do BET de multipontos. Considerando que os átomos de titânio estão dispersos em monocamada, a distância média entre os átomos é de  $7,3 \text{ \AA}$ . A  $S_3T$  como já discutido no Capítulo I, apresentou uma boa estabilidade química e mecânica, além da estabilidade térmica.

### -Adsorção de peróxido de hidrogênio

A adsorção de peróxido de hidrogênio pelo material foi verificada primeiramente pela coloração desenvolvida pelo material, quando este foi colocado em contato com uma solução de peróxido. Dos experimentos em batelada de adsorção de peróxidos pelo material obteve-se a curva de adsorção apresentada na Figura 1, na qual pode-se observar que a capacidade de adsorção do material foi de  $0,52 \text{ mmol g}^{-1}$  de peróxido em soluções neutras. Entretanto, a quantidade de peróxido no material seco foi de  $0,22$

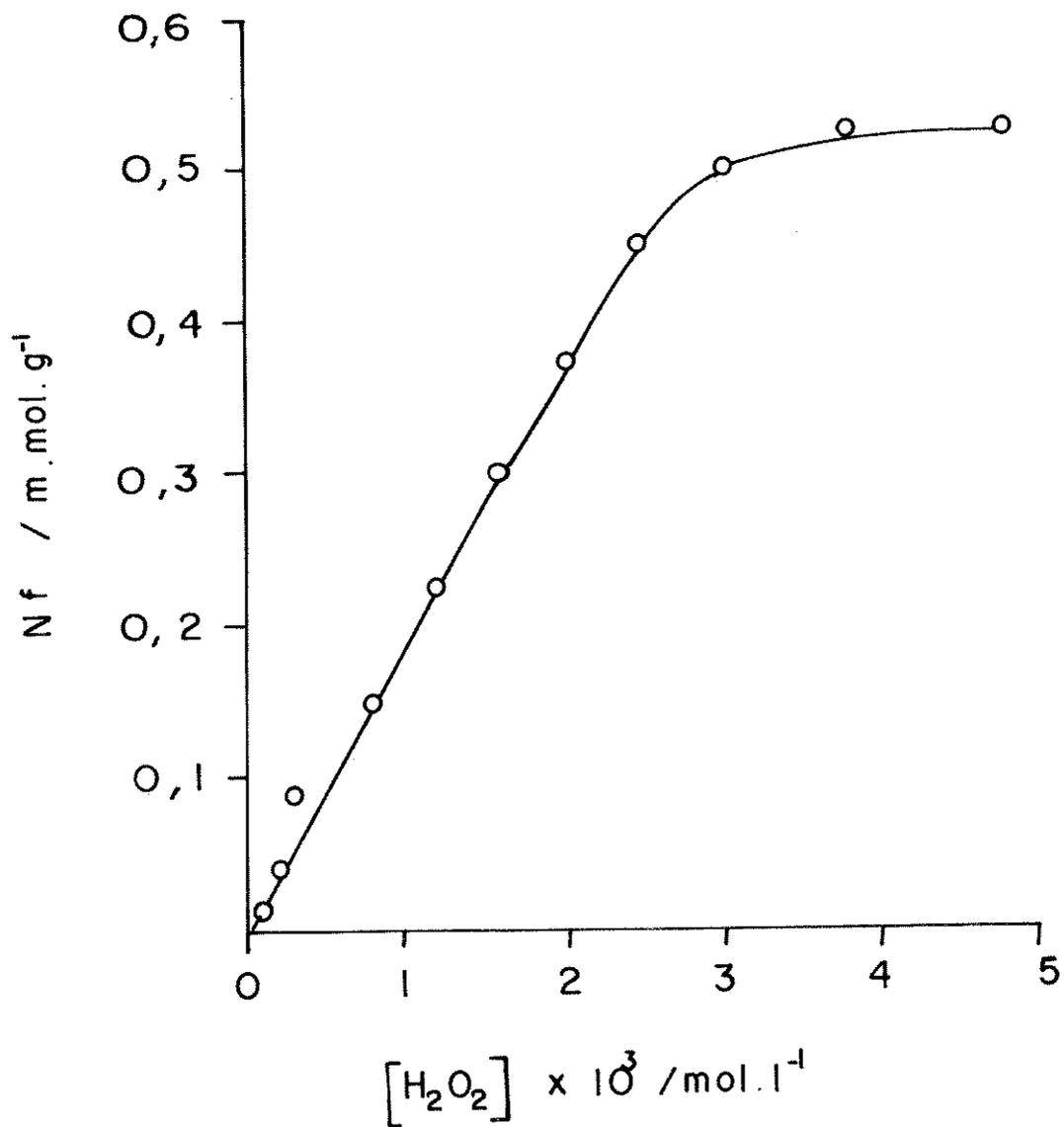


Figura 1. Isotherma de adsorção de peróxido de hidrogênio pela S<sub>3</sub>T.

$\text{mmol g}^{-1}$ , sugerindo que durante o processo de secagem ocorre uma decomposição do peróxido pelo aquecimento. Depois de seco, o material com o peróxido manteve-se estável por várias semanas, sendo que após duas semanas a quantidade de peróxido ativo foi de  $0,18 \text{ mmol g}^{-1}$ . Estudos de adsorção de peróxido de hidrogênio sobre o material em função do pH mostraram que a adsorção de peróxido é maior em pH mais baixo, entretanto em pH menor que 3.0 a formação do complexo é tão favorecida que proporciona a lixiviação do titânio da superfície da sílica, como podem ser observado no gráfico da Figura 2, a qual foi também observada pela coloração amarela desenvolvida na solução, devido à formação do complexo titânio-peróxido na solução.

#### -Espectroscopia fotoacústica

O poder optoacústico do espectro obtido por esta técnica é semelhante ao espectro de absorção eletrônica, como já discutido no Capítulo I. Na Figura 3 são apresentados o espectro de fotoacústica na região do ultravioleta e visível e o ajustado para a deconvolução pelo método da Gaussiana. Destes espectros pode-se observar duas bandas de absorção sendo uma em 288nm e a outra em 374nm. A primeira foi atribuída ao óxido de titânio, e a segunda à transferência de carga do peróxido para o titânio. A posição da banda de absorção do complexo titânio-peróxido, pode variar com a acidez do meio[13], entretanto, neste caso é bastante difícil verificar esta variação, pois fica sobreposta a banda do

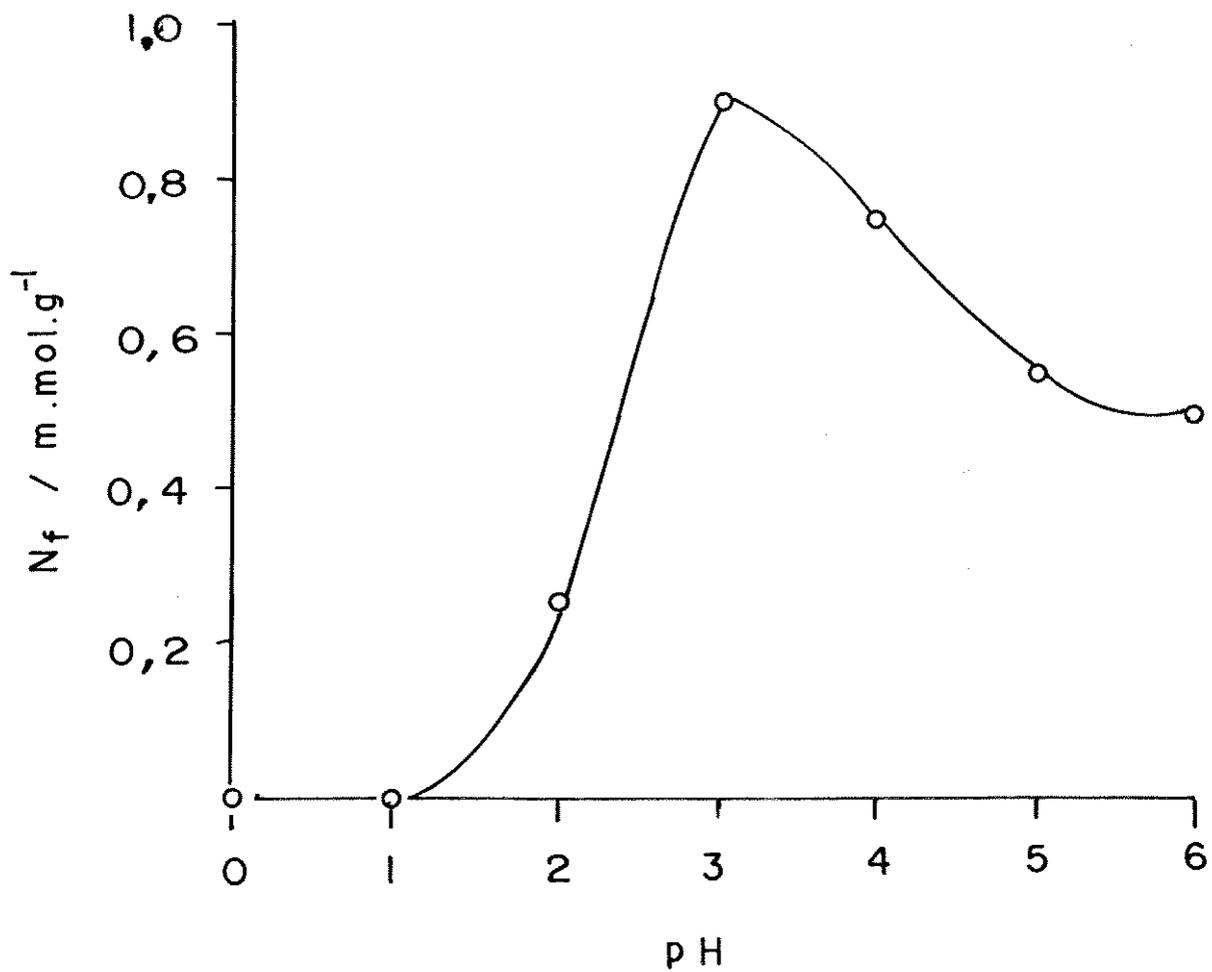


Figura 2. Curva de adsorção de peróxido pela  $S_9T$  em função do pH da solução.

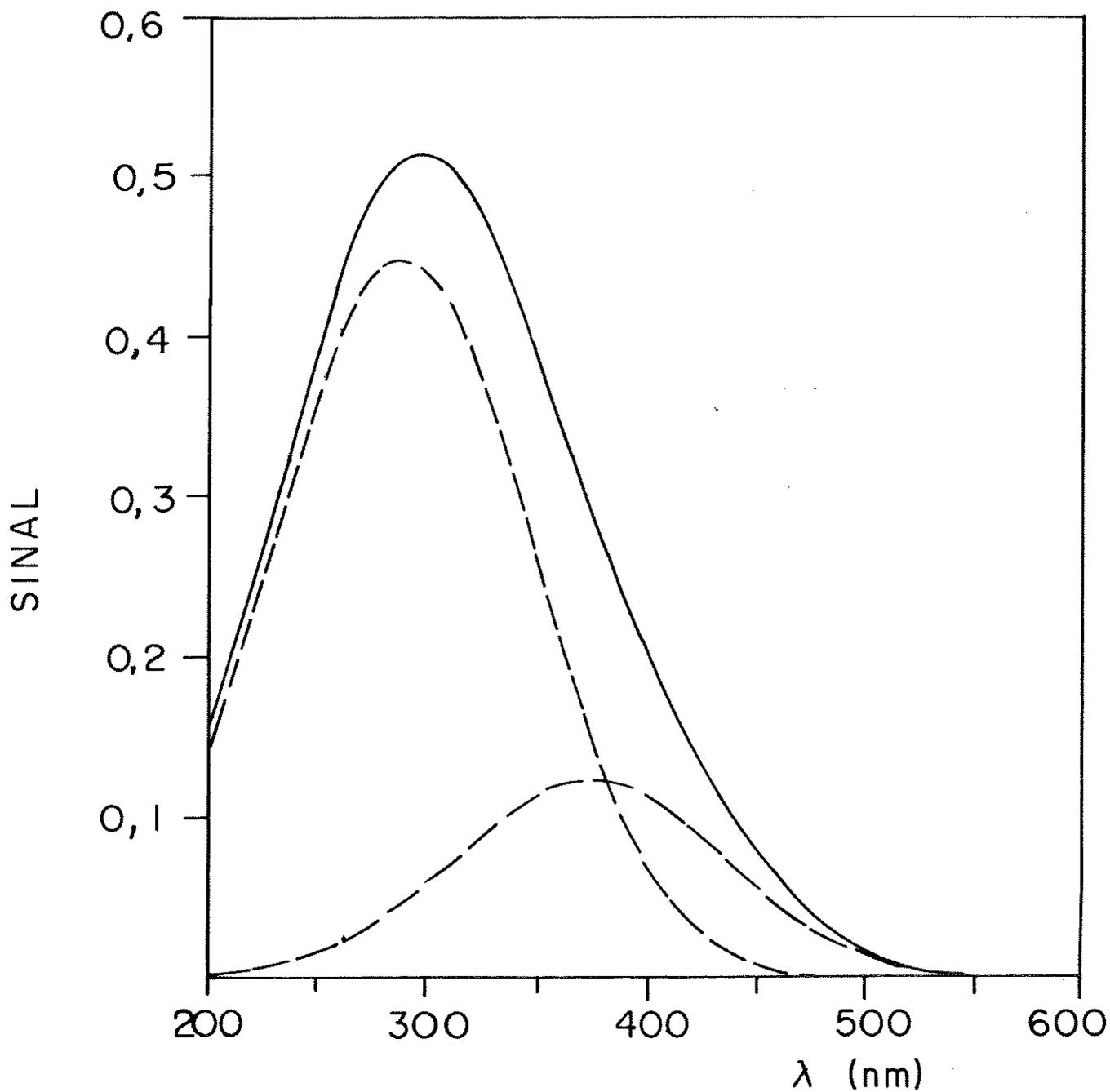


Figura 3. Espectro de absorção fotoacústica na região UV-VIS do do material  $\equiv\text{Ti}^+[\text{H}_2\text{O}_2]$ , (—)experimental e (---) deconvolução pelo método das Gaussianas.-

óxido de titânio.

-Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica(EPR).

A ressonância paramagnética eletrônica é um método espectroscópico de identificar elétrons em moléculas de uma substância paramagnética, e fornecer informações a respeito de sua estrutura e ligação. O spin de um elétron desemparelhado é associado com um momento magnético que é capaz de se alinhar por si próprio de um ou dois modos com a aplicação de um campo magnético externo. Estes dois modos correspondem a diferentes níveis de energia, com uma probabilidade estatística, à temperatura ambiente, de existir uma quantidade ligeiramente maior no estado de mais baixa energia. Através da aplicação de uma radiação de microondas na amostra, a transição para o estado de maior energia pode ser conseguida. A diferença de energia entre estes dois níveis de energia depende da vizinhança do elétron no átomo ou molécula. Deste modo, a posição dos elétrons desemparelhados pode ser investigada, sendo a mesma usada particularmente no estudo de radicais livres e substâncias paramagnéticas, tais como complexos inorgânicos.

Quando o elétron é introduzido em um campo magnético uniforme, de intensidade  $H$ , o dipolo magnético do elétron irá precessar sobre o eixo do campo. Esta precessão ocorre porque há uma tendência do campo magnético em alinhar o momento magnético do

elétron na direção do campo. Mas este esforço é contrariado pela inércia rotacional devido à revolução do elétron, e o movimento consequente é análogo à precessão de uma rotação mecânica sob a influência da gravidade. A frequência de precessão angular  $\omega$ , a qual é chamado de frequência de Larmor, é dada por:

$$\omega = \gamma H \quad (1)$$

onde  $\gamma$  é a razão giromagnética definida por:

$$\gamma = \frac{\text{momento magnético}}{\text{momento angular}} = \frac{\mu_I}{[I(I+1)\hbar]^{0.5}} \quad (2)$$

A energia  $E$ , devida a esta interação magnética é dada por:

$$E = -\mu_S H \cos\theta \quad (3)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o dipolo e a direção do campo. Devido à restrição imposta pela mecânica quântica, o  $\theta$  pode assumir apenas certos valores. A Figura 4 mostra a representação de um vetor da relação entre o momento angular e sua componente ao longo do eixo da quantização, que é o campo magnético externo.

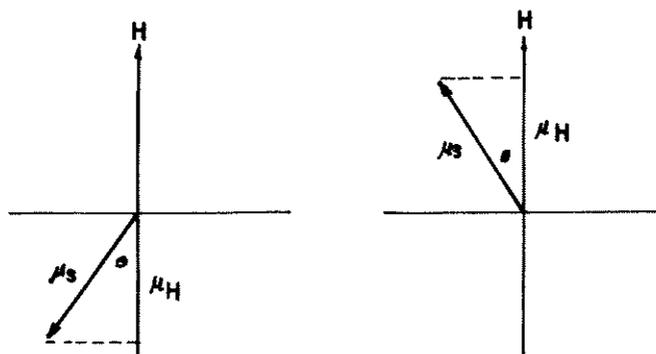


Figura 4. Vetor do momento angular do spin do elétron e sua componente ao longo do eixo do campo magnético externo.

Para um elétron tendo spin  $S$  de  $1/2$ , existe somente dois valores possíveis de  $\theta$ . A projecção do vetor do momento angular de spin sobre o eixo de quantização resulta em  $1/2h$  e  $-1/2h$ . Estes podem ser escritos como  $M_s h$ , onde o  $M_s$  é o número quântico magnético de spin o qual tem os valores  $\pm 1/2$ . O mesmo é válido para o vetor do momento magnético, exceto para a sua direcção exatamente oposta daquela do vetor do momento angular (Figura 5).

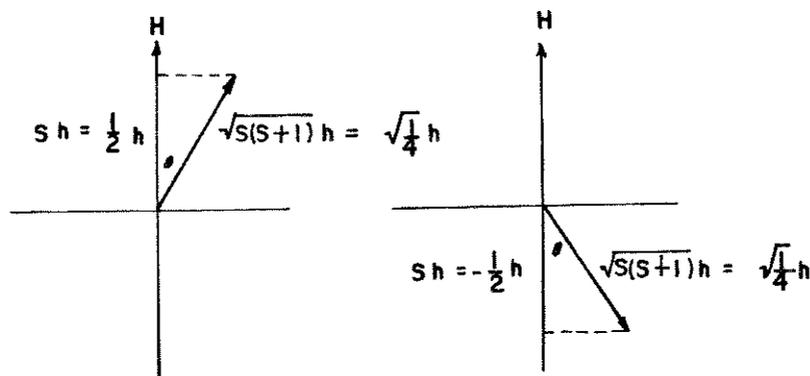


Figura 5. Vetor do momento magnético do elétron e sua componente ao longo do eixo do campo magnético externo.

A derivação da condição de ressonância de um elétron desemparelhado, tomando  $\mu_H$  como sendo a componente  $\mu_S$  na direcção do campo tal que:

$$\cos\theta = \frac{\mu_H}{\mu_S} \quad (4)$$

e a Equação 3 torna,

$$E = -\mu_{\mathbf{H}} H \quad (5)$$

onde  $\mu_{\mathbf{H}}$  é dado por

$$\mu_{\mathbf{H}} = -g\beta M_s \quad (6)$$

onde  $\beta$  é o magnéton de Bohr eletrônico igual a  $(e/m_e c)\hbar$ . Substituindo a Equação 6 na 5 obtem-se:

$$E = g\beta H M_s \quad (7)$$

Para um spin de  $1/2$ , o elétron tem o menor estado de energia de  $-1/2g\beta H$ , o qual corresponde ao alinhamento paralelo do momento magnético com o campo magnético aplicado, e o maior estado de energia de  $1/2g\beta H$ , o qual corresponde a situação antiparalela. Na ausência do campo os dois estados correspondendo a  $M_s = \pm 1/2$  tem a mesma energia e são ditos como sendo degenerados. Esta degenerescência é removida quando o campo é aplicado, desdobrando os níveis, como é ilustrado na Figura 6. Se a radiação eletromagnética de frequência  $\nu$  está presente e satisfaz a condição de ressonância tem-se:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (8)$$

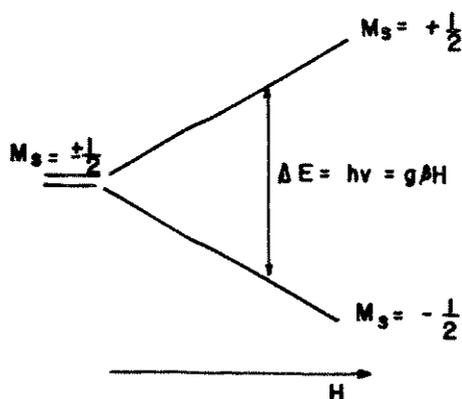


Figura 6. Desdobramento dos níveis de Zeeman do elétron num campo magnético.

e a transição entre estes níveis de Zeeman pode ocorrer. Este é o caso mais simples de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [14]. Elétrons isolados são de pouco interesse e nós naturalmente estamos mais interessados em situações nas quais os elétrons podem ser usados como uma prova para obter informações úteis sobre os átomos e moléculas. Neste presente caso, o EPR foi usado para caracterizar o radical livre formado no complexo  $\equiv\text{Ti}^+[\text{H}_2\text{O}_2]$ .

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), do material com o peróxido de hidrogênio, levaram à identificação de radicais livres sobre o material, como pode ser observado no espectro (A) da Figura 7. Os valores de  $g$  obtidos nos espectros são  $g_3 = 2,020$ ;  $g_2 = 2,007$  e  $g_1 = 2,000$ , sendo estes semelhantes aos da literatura [15] para o caso do superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) formado sobre o dióxido de titânio. Os parâmetros do tensor  $g$  são dependentes da carga elétrica do centro de adsorção e a simetria deste campo elétrico. O elemento do tensor  $g$  de menor campo é o mais sensível para estas características [16], no caso o  $g_3$ . O valor de  $g_3 = 2,020$  do sinal de EPR sugere que o radical superóxido  $\text{O}_2^-$  está adsorvido sobre o titânio com sítio de coordenação de pirâmide de base quadrada, favorecida a maiores concentrações de titânio. Este valor é semelhante ao observado no caso de superóxido adsorvido sobre óxido de titânio na forma de anatase [15].

Foi verificado também que a temperaturas de 100K os valores de  $g$  permanecem constantes, entretanto há um alargamento dos picos e conseqüente coalescência dos picos 2 e 3, como pode

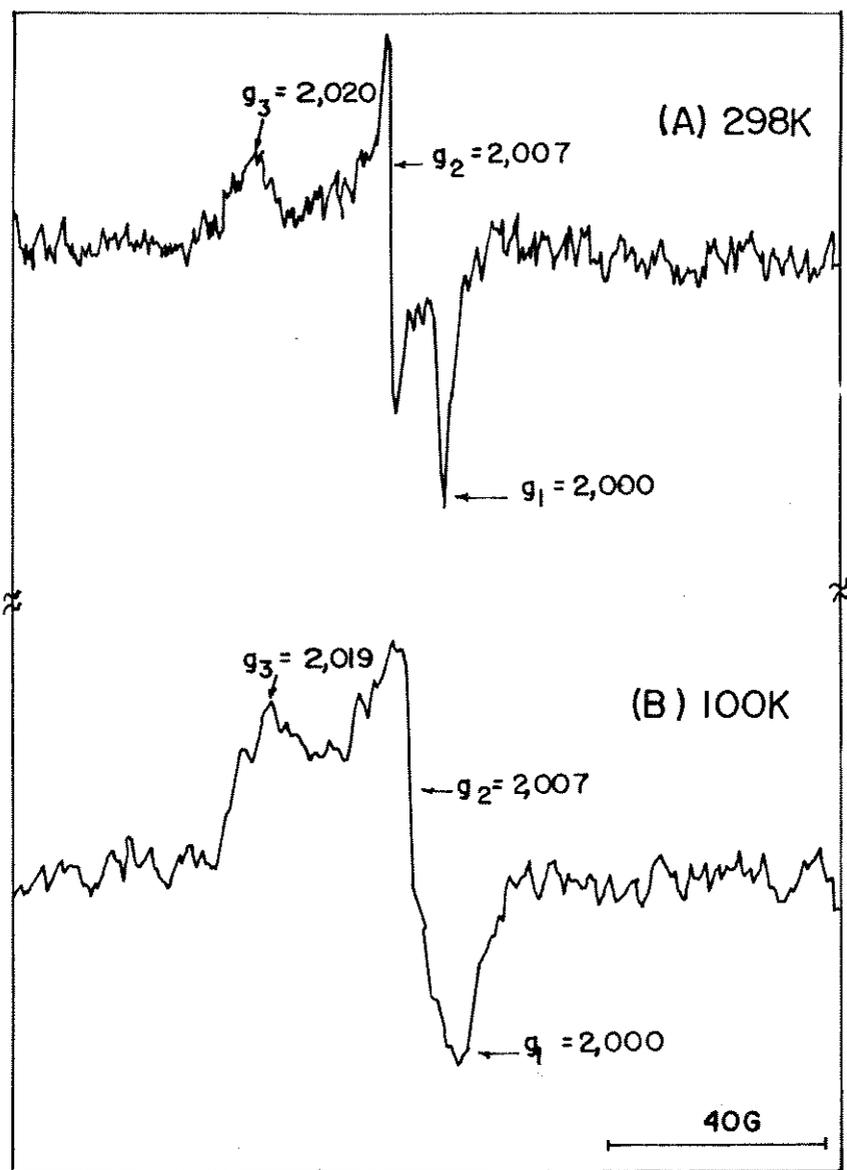


Figura 7. Espectros de EPR do complexo  $\equiv\text{Ti}^+[\text{H}_2\text{O}_2]$  a temperatura ambiente (A) e a 100 K (B).

ser visto no espectro (B) da Figura 7. Os fatores que levaram a este alargamento de picos ainda não são bem entendidos, podendo ser provavelmente devido aos efeitos de difusão Browniana [7].

Espectros de EPR de amostras irradiadas com lâmpada de mercúrio sem filtro não apresentaram alterações significantes. Entretanto, em amostras submetidas a tratamento térmico a 70°C por 5 horas, os sinais de EPR desapareceram, indicando que houve a decomposição dos peróxidos.

#### CONCLUSÕES

Dos estudos realizados conclui-se que o material apresenta uma excelente adsorção de peróxido de hidrogênio de soluções aquosas, sendo isto de extrema relevância para os aspectos ambientais, analíticos e de sínteses. Além disto, verifica-se que o radical livre gerado sobre o material apresenta uma estabilidade relativamente boa, sendo que, sua decomposição é acelerada pelo tratamento térmico.

Conclui-se também que o óxido de titânio que está disperso sobre a superfície da sílica, está de maneira similar à forma anatase.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Schwarzenbach, D.; *Inorg. Chem.* 11 (1970) 2391.
- [2] Kratzer, J.R.; Schuit, G.C.A. & Van Hooff, J.H.C.; *J. Catal.* 59 (1979) 278.
- [3] Takakura, K. & Ranby, B.; *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 164.
- [4] Iwamoto, M. & Lunsford, J.H.; *Chem. Phys. Lett.* 66 (1979) 48.
- [5] Schon, G.; *Z. Anal. Chem.* 9 (1870) 41.
- [6] Gershenzon, Y.M.; Zvenigonodskii, S.G. & Rozenshtein, V.B.; *Russian Chem. Reviews* 59 (1990) 928.
- [7] Shiotani, M.; Moro, G. & Freed, J.H.; *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2616.
- [8] Tengvall, P.; Bertilsson, L.; Liedberg, B.; Elwing, H. & Lundstrom, I.; *J. Colloid Interface Sci.* 139 (1990) 575.
- [9] Ellestad, O.H. & Blindhein, V.; *J. Mol. Catal.* 33 (1985) 275.
- [10] Gushikem, Y. & Moreira, J.C.; *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 70.
- [11] Kubota, L.T.; Gushikem, Y. & Moreira, J.C.; *Analyst* 116 (1991) 281.
- [12] Vogel's: "*Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*" Ed. Longman Group Limited, 3rd ed., London, 1978.
- [13] Muhlebach, J.; Muller, K. & Schwarzenbach, G.; *Inorg. Chem.* 11 (1970) 2381.
- [14] Chang, R.; "*Basic Principles of Spectroscopy*", Robert E. Krieger Publishing Company Huntington, New York (1978).

- [15] Tengvall, P.; Walevaara, B.; Westerling, J. & Lundstrom, I.;  
*J. Colloid Interface Sci.* 143 (1991) 589.
- [16] Shvets, V.A. & Kazansky, V.B.; *J. Catal.* 25 (1972) 123.

CONCLUSÕES GERAIS

## CONCLUSÕES GERAIS

Através dos estudos realizados neste trabalho pode-se concluir que:

- O método de síntese empregado foi eficiente e reprodutível, conseguindo sempre uma quantidade média de titânio de  $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$ .
- O decréscimo da área superficial do material durante o processo de síntese foi atribuído ao fechamento dos poros menores.
- Tratamentos térmicos a temperaturas superiores a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  proporcionam um processo de reticulação, com a migração dos átomos de titânio para o interior da matriz.
- A energia de "gap" do óxido de titânio enxertado sobre a superfície da sílica gel foi de  $3,7 \text{ eV}$ , que é maior que a do óxido puro.
- A estabilidade química do material foi muito boa, resistindo aos ataques de soluções ácidas.
- A seletividade na troca iônica apresentada pelo material é de grande importância analítica, principalmente quando relacionados com os problemas ambientais, como no caso do  $\text{Cr(VI)}$ .
- A propriedade apresentada pelo material de gerar radicais livres em sua superfície, o torna importante para os processos de síntese catalisada por radicais.
- O desenvolvimento na construção de eletrodos com o material abriu um novo campo a ser explorado tanto na caracterização dos mesmos como também na aplicação destes como sensores químicos.

- As informações obtidas por voltametria cíclica são de extrema relevância na caracterização de espécies adsorvidas na superfície do material.

- A adsorção de espécies eletroativas pelo material é de fundamental importância para fins analíticos e catalíticos.

Portanto, como pode ser observado pelos estudos realizados neste trabalho, vislumbra-se inúmeras perspectivas de novos trabalhos, na área de aplicação destes materiais para as mais diversas finalidades desde analíticas às catalíticas, que ainda precisam ser explorados.