

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a redação final da Tese, defendida por Silvia Denofre, e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 9 / 3 / 1994.


Yoshitaka Gushikem.

ÓXIDO DE NIÓBIO (V) ENXERTADO SOBRE SÍLICA
GEL: ESTABILIDADE TÉRMICA, ACIDEZ E
REATIVIDADE DE ESPÉCIES ADSORVIDAS

Tese de Doutorado

Silvia Denofre t 43

Orientador: Yoshitaka Gushikem t

Campinas - 1994

"Alguns homens vêem as coisas como elas são e
perguntam, *por quê?*
Outros as vêem como eles gostariam que fossem e
perguntam, *por que não?*"

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e irmã pela presença constante em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela orientação, amizade, confiança, incentivo e liberdade de trabalho.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, pela amizade e colaboração na obtenção e interpretação de resultados.

À Prof^a. Dr^a. Sandra C. de Castro, pelas facilidades concedidas para obtenção do XPS, amizade e colaboração na interpretação de resultados.

À todo o pessoal do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas que, de maneira direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

À todos os meus amigos, de dentro e de fora do laboratório, que me proporcionaram momentos muito especiais no decorrer desses anos de convívio.

Formação Acadêmica

Graduação: Bacharel em Química

Local: Universidade Estadual de Campinas, Campinas-S.P.

Período: 1983-1987

Graduação: Licenciatura em Química

Local: Universidade Estadual de Campinas, Campinas -S.P.

Período: 1983-1989

Mestrado: Química Inorgânica

Local: Universidade Estadual de Campinas, Campinas-S.P.

Período: Ago/88 - Jan/91

Doutorado: Química Inorgânica

Local: Universidade Estadual de Campinas, Campinas-S.P.

Período: Fev/91 - Fev/94

Trabalhos Publicados

-Adsorption Property of Nb(V) Oxide Grafted on Silica Gel Surface.
Silvia Denofre, Yoshitaka Gushikem e Celso U. Davanzo.

Eur. J. Solid State Inorg. Chem.; 1991 (28) 1295

-Stability and Surface Acidity of Niobium(V) Oxide Grafted on
Silica Gel Surface. Silvia Denofre, Yoshitaka Gushikem, Sandra C.
de Castro e Yoshio Kawano.

J. Chem. Soc. Faraday Trans; 1993 (89) 1057

-Cyclo Voltammetry Study of Cu(II) Sorbed on Niobium(V) Oxide
Grafted on Silica Gel Surface. Silvia Denofre e Yoshitaka
Gushikem.

J. Electroanal. Chem.; 1994 (submetido)

- Raman and Infrared Spectra of Silica Gel and Niobium(V) Oxide
Grafted on Silica Gel Surface. Dependence on the pretreatment
Temperatures. Yoshio Kawano, Silvia Denofre e Yoshitaka Gushikem.

Vibrat. Spectr.; 1994 (submetido)

Trabalhos Apresentados Em Congresso

- Silvia Denofre e Yoshitaka Gushikem, "PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO(V) DISPERSO EM MONOCAMADA SOBRE A SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL". 13^a Reunião Anual da S.B.Q., QI 024 (1990), Caxambu- M.G.

- Silvia Denofre e Yoshitaka Gushikem, "ESTUDO DA CAPACIDADE DE REDUÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PELO ÁCIDO ASCÓRBICO COMPLEXADO COM ÓXIDO DE NIÓBIO(V) ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL". 14^a Reunião Anual da S.B.Q., QI 059 (1991), Caxambu- M.G.

-Silvia Denofre, Yoshitaka Gushikem e Sandra C. de Castro, "INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A ESTABILIDADE DO ÓXIDO DE NIÓBIO(V) ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL". Congresso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, realizado na Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, DEMa 1992.

- Silvia Denofre e Yoshitaka Gushikem, "ESTUDO CICLOVOLTAMÉTRICO DE Cu ADSORVIDO EM ÓXIDO DE NIÓBIO(V) ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL". 16^a Reunião Anual da S.B.Q., QI 116 (1993), Caxambu- M.G.

- Yoshio Kawano, Silvia Denofre e Yoshitaka Gushikem, "ESTUDO VIBRACIONAL RAMAN E INFRAVERMELHO DE SÍLICA GEL E ÓXIDO DE NIÓBIO(V) ENXERTADO NA SUPERFÍCIE SÍLICA GEL". 16^a Reunião Anual da S.B.Q., FQ 60 (1993), Caxambu- M.G.

NIObIUM(V) OXIDE GRAFTED ON SILICA GEL SURFACE: THERMAL STABILITY, ACIDITY AND REACTIVITY OF THE ADSORBED SPECIES.

ABSTRACT

Silica gel was chemically modified with niobium(V) oxide was obtained reacting silanol groups of the silica gel surface with niobium pentachloride, in organic solvent. The amount of niobium(V) oxide grafted on silica gel surface was $0.89 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$.

Only Nb(V) ion in the SiNb material were observed by XPS analysis. The binding energy values found for Nb were $3d^{3/2} = 210.0 \text{ eV}$ and $3d^{5/2} = 207.3 \text{ eV}$.

The SiNb showed to be highly stable under thermal treatment. Reduction of the specific surface area was observed only for samples pre-calcined to temperatures over than 1273K at which too weak diffractions peaks were observed, indicating structure change.

Vibrational spectra, Raman and infrared (transmission and photoacoustic) were obtained for SiNb, SiO_2 and Nb_2O_5 pre-treated at different temperatures. A high stability of the dispersed oxide on the silica gel surface was verified. This behaviour was attributed to the Si-O-Nb bond formation on the surface.

Using pyridine as a probe molecule, the infrared spectroscopy was used to determine the acid property of grafted oxide. It observed an increase of the thermal stability of the Lewis acid site on the support.

SiNb was used as sorbent of metallic ions such as Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} . The exchange capacity increased as the pH solution increased. However, a inflection point at pH=5.3 was observed in the exchange isotherms for the three cations, suggesting that the grafted niobium(V) oxide is an ionic exchanger more acid than free Nb_2O_5 in which inflection point is observed at pH=8.0.

The reactivity of the adsorbed copper ions on SiNb, SiNbCu, was characterized by cyclic voltammetry (CV). It was observed that the mid point potential of the electrode surface was influenced by the supporting electrolyte solution. Oxianions blocked of the electrochemical response. However this electrochemical response was reversible.

TITULO: Óxido de Nióbio(V) Enxertado Sobre Sílica Gel:
Estabilidade Térmica, Acidez e Reatividade de Espécies Adsorvidas.

RESUMO

A sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio(V), SiNb, foi sintetizada através da reação dos grupos silanóis da sílica com alcóxido de nióbio(V), gerado *in situ*, na presença de tetracloreto de carbono como solvente. A quantidade de óxido de nióbio enxertado na superfície da sílica gel foi de $0,89 \times 10^{-3}$ mol.g⁻¹.

Através da análise de XPS, foi observado apenas a presença de Nb(V) sobre a superfície da sílica, o qual se encontra, na forma Nb₂O₅, conforme constatado pelas energias de ligações para os níveis 3d^{3/2} e 3d^{5/2} do nióbio de 210,0eV e 207,3eV, respectivamente.

A SiNb mostrou-se altamente estável ao tratamento térmico. Uma redução acentuada na área superficial específica do material foi observada somente para amostras pré-aquecidas a temperaturas acima de 1273K, onde também foi observado picos fracos de difração, indicando rearranjo estrutural do material.

Espectros vibracionais, Raman e infravermelho (Transmissão e Detecção Fotoacústica) foram obtidos para a SiNb , SiO₂ e Nb₂O₅, tratados a diferentes temperaturas. Através destes estudos, verificou-se que a grande estabilidade do óxido disperso na superfície da sílica deve-se a formação da ligação Si-O-Nb.

Além disso, pela análise no infravermelho utilizando-se piridina (py) como molécula sonda, foi determinada as propriedades ácidas do óxido enxertado. Verificou-se um aumento na estabilidade térmica dos sítios ácidos de Lewis para a forma suportada.

O material inorganofuncionalizado foi, ainda, utilizado como adsorvente de íons metálicos tais como: Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} . A capacidade de troca aumenta à medida em que o pH da solução torna-se mais básico. Contudo, um ponto de inflexão à $\text{pH} \cong 5,3$ foi observado para as isotermas de troca dos três cátions adsorvidos, indicando que o óxido de nióbio (V) enxertado é um trocador iônico mais ácido que o Nb_2O_5 livre (ponto de inflexão à $\text{pH} \cong 8,0$).

A reatividade de íons cobre adsorvidos sobre SiNb, gerando SiNbCu foi caracterizada por voltametria cíclica (CV), onde constatou-se que o potencial médio de superfície do eletrodo modificado SiNbCu é influenciado pelo eletrólito suporte, sendo que, a presença de oxianions na solução eletrolítica causa o bloqueio do sinal eletroquímico, embora o mesmo seja reversível.

ÍNDICE

	página.
I- Introdução Geral	1
1.1- Introdução	2
1.2- Objetivo	4
1.3- Alguns Métodos de Caracterização	5
1.3.1- Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS)	5
1.3.2- Difração de Raio-X (DRX)	7
1.3.3- Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	9
1.3.4- Espectroscopia Raman	11
1.3.5- Espectroscopia no Infravermelho (FT-IV)	14
1.3.6- Área Superficial (BET)	15
1.3.7- Voltametria Cíclica (CV)	16
1.3.8- Determinação das Propriedades Ácidas por Espectroscopia no Infravermelho Utilizando- -se Piridina (Py) como Molécula Sonda.	17
1.4- Referências	20
II- Capítulo I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO(V) ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL PRÉ-TRATADO A DIFERENTES TEMPERATURAS.	24
2.1- Introdução	25
2.2- Parte Experimental	27

2.2.1- Síntese da SiNb	27
2.2.2- Tratamento Térmico	27
2.2.3- Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS)	28
2.2.4- Difração de Raio-X (DRX)	29
2.2.5- Área Superficial (BET)	29
2.2.6- Espectroscopia no Infravermelho (FT-IV)	29
2.2.7- Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	30
2.2.8- Espectroscopia Raman	30
2.3- Resultados e Discussão	31
2.3.1- Síntese da SiNb	31
2.3.2- Estabilidade térmica	32
2.3.2.1- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS)	32
2.3.2.2- Difração de Raio-X (DRX)	34
2.3.2.3- Área Superficial (BET)	37
2.3.2.4- Espectroscopia Vibracional	40
2.4- Conclusões	59
2.5- Referências	60

III- Capítulo II- DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA DO ÓXIDO DE NIÓBIO(V) ENXERTADO SOBRE A SUPERFÍCIE DA SILICA GEL E CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE MODIFICADA.	64
---	----

3.1- Introdução	65
3.2- Parte Experimental	67
3.2.1- Isoterma de Adsorção de Ions Metálicos pela SiNb em Diferentes pH.	67
3.2.2- Isoterma de Adsorção de Ions Metálicos pela Sílica Gel Pura (Si _p) em Diferentes pH.	68
3.2.3- Isoterma de Adsorção de Ions Metálicos pela SiNb Pré-Tratada à Diferentes Temperaturas.	68
3.2.4- Caracterização dos Sítios Ácidos Presentes na Superfície da SiNb.	69
3.3- Resultados E Discussão	72
3.3.1- Isoterma de Adsorção de Ions Metálicos.	72
3.3.2- Caracterização dos Sítios Ácidos Presentes na Superfície da SiNb.	82
3.4- Conclusões	85
3.5- Referências.	86
 IV- Capítulo III- ESTUDO DA REATIVIDADE DE Cu(II) ADSORVIDO SOBRE ÓXIDO DE NIÓBIO(V) ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL	 89
4.1- Introdução	90
4.2- Parte Experimental	92
4.2.1- Obtenção do Material Eletroativo (SiNbCu)	92
4.2.2- Confeção do Eletrodo de Trabalho	93
4.2.3- Caracterização eletroquímica da SiNbCu	93

4.2.4- Influência da Concentração do Eletrólito	94
4.2.5- Influência do pH da Solução Eletrolítica	94
4.2.6- Estabilidade do Eletrodo	94
4.2.7- Tempo de Acondicionamento (t_a) do eletrodo	95
4.2.8- Influência do eletrólito	95
4.2.9- Influência dos Ânions Oxigenados	96
4.2.10- Reversibilidade do Eletrodo	96
4.3- Resultados e Discussão	98
4.3.1- Material eletroativo (SiNbCu)	98
4.3.2- Caracterização Eletroquímica da SiNbCu	99
4.4.- Conclusões	128
4.5- Referências	129
V- Conclusões Gerais.	131

INDICES-FIGURAS

I- Introdução Geral

Figura 1: Princípio do XPS	6
Figura 2: Princípio da Lei de Bragg. Considera que cada plano do retículo reflete a radiação incidente. A interferência construtiva; reflexão ocorre quando $AB + BC$ é igual a um número integral de comprimento de onda. Princípio da difração.	8
Figura 3: Esquema representativo do efeito fotoacústico.	10
Figura 4: Princípio do espalhamento Raman.	11
Figura 5: Montagem esquemática dos componentes utilizados para espectroscopia Raman.	13
Figura 6: Princípio da Voltametria Cíclica. Voltamograma $E \times I_p$ típico de um processo redox observado por V.C.	16
Figura 7: Modos Vibracionais 8a e 19b da Piridina.	18

II- Capítulo I

Figura 1: Espectro XPS; a) óxido de nióbio(V) e b) óxido de nióbio(V) enxertado sobre a sílica gel (SiNb).

33

Figura 2: Parâmetros DRX da SiNb calcinado à: (a) 423; (b) 573; (c) 773; (d) 973; (e) 1273; (f) 1473; (g) 1573K; (h) SiO_2 calcinada à 1573K e (i) Nb_2O_5 calcinado à 1573K (forma H- Nb_2O_5).

35

Figura 3: Área superficial específica da SiNb calcinada à várias temperaturas.

39

Figura 4: Espectros I.V. SiO_2 obtidos em KBr para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) temperatura ambiente; B) 473; C) 573; D) 773; E) 973; F) 1273; G) 1473 e H) 1573K.

41

Figura 5: Espectros I.V. SiO_2 obtidos em suspensão de nujol sobre janelas de polietileno para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) temperatura ambiente; B) 473; C) 573; D) 773; E) 973; F) 1273; G) 1473 e H) 1573K.

42

Figura 6: Espectros fotoacústico (PA) da SiO_2 para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) temperatura ambiente; B) 473; C) 573; D) 773; E) 973; F) 1273; G) 1473 e H) 1573K.

45

Figura 7: Espectros Raman da SiO_2 tratada à: A) 1273; B) 1473 e C) 1573k.

47

Figura 8: Espectros I.V. Nb_2O_5 obtidos em KBr para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) temperatura ambiente; B) 473; C) 573; D) 773; E) 973; F) 1273; G) 1473 e H) 1573K.

49

Figura 9: Espectros I.V. Nb_2O_5 obtidos em suspensão de nujol sobre janelas de polietileno para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) temperatura ambiente; B) 473; C) 573; D) 773; E) 973; F) 1273; G) 1473 e H) 1573K

50

Figura 10: Espectros Raman da Nb_2O_5 tratada à: A) 1273; B) 1473 e C) 1573k.

51

Figura 11: Espectros I.V. SiNb obtidos em KBr para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) 473; B) 573; C) 773; D) 973; E) 1273; F) 1473 e G) 1573K.

53

Figura 12: Espectros I.V. SiNb obtidos em suspensão de nujol sobre janelas de polietileno para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) 473; B) 573; C) 773; D) 973; E) 1273; F) 1473 e G) 1573K. 54

Figura 13: Espectros fotoacústico (PA) da SiNb para amostras tratadas à diferentes temperaturas; A) 473; B) 573; C) 773; D) 973; E) 1273; F) 1473 e G) 1573K. 56

Figura 14: Espectros Raman da SiNb tratada à: A) 1273; B) 1473 e C) 1573K. 58

III-CAPÍTULO II

Figura 1: Cella de quartzo utilizada na determinação dos sítios ácidos da SiNb por espectroscopia no infravermelho. 70

Figura 2: Isoterma de troca para Cu^{2+} (●), Co^{2+} (X) e Ni^{2+} (Δ) em SiNb para diferentes pH de solução. 76

Figura 3: Variação da capacidade de troca de SiNb pré-calcinada à diferentes temperaturas. Temperatura do experimento, 298K, solução pH=5; (o) Cu^{2+} , (Δ) Ni^{2+} (□) Co^{2+} . 81

Figura 4: Espectro FT-IV da py adsorvida em SiNb
pré- calcinado: (a) TPC= 473K, TA= 298K; (b) TPC= 473K,
TA= 373K (c) TPC= 473K, TA= 473K; (d) TPC= 473K, TA= 573K
(e) TPC= 573K, TA= 373K; (f) TPC= 773K, TA= 373K
(g) TPC= 973K, TA= 373K.

TPC = Temperatura de pré-calcinação do disco suportado.

TA = Temperatura de aquecimento do disco na cela de
quartzo.

84

IV-CAPÍTULO III

Figura 1: Voltamogramas cíclicos registrados para

(a) SiNb e (b) SiNbCu; $V_v = 20\text{mV/s}$, KCl 1,0M.

100

Figura 2: Variação da corrente de pico anódica (I_p^a)
com raiz quadrada da velocidade de varredura ($\sqrt{V_v}$);
KCl 1,0M.

102

Figura 3: Variação do potencial médio de superfície

(E_{sup}^m) com a concentração do eletrólito.

104

Figura 4: Voltamogramas cíclicos registrados para

SiNbCu em diferentes pH da solução eletrolítica;

(a) 8,5; (b) 6,6; (c) 5,7; (d) 5,4; (e) 3,4;

(f) 2,9; (g) 2,1 e (h) 1,4. $V_v = 20\text{mV/s}$, KCl 1,0M.

A curva inserida mostra o efeito do pH sobre o E_{sup}^m .

105

Figura 5: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu variando-se o número de ciclos. ($V_v = 20\text{mV/s}$, KCl 1,0M, Voltamograma 7: obtido após 73 ciclos).

107

Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu variando-se o número de ciclos. ($V_v = 20\text{mV/s}$, NaCl 1,0M, Voltamograma 8: obtido após 31 ciclos).

108

Figura 7: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu variando-se o tempo de permanência do eletrodo na solução eletrolítica: (a) 30, (b) 45, (c) 60, (d) 90, (e) 120, (f) 150 e (g) 180 min. $V_v = 20\text{mV/s}$, NaCl 1,0M.

109

Figura 8: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu variando-se o tempo de permanência do eletrodo na solução eletrolítica: (a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120, (e) 150 e (f) 180 min. $V_v = 20\text{mV/s}$, NaCl 1,0M.

110

Figura 9: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em: (a) KCl, (b) NaCl e (c) KBr; [eletrólitos] = 1,0M.

111

Figura 10: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em: (a) K_2SO_4 0,33M, (b) $NaClO_4$ 1,0M (c) KNO_3 1,0M e (d) KH_2PO_4 1,0M como eletrólito suporte. $V_v = 20mV/s$. 113

Figura 11: Variação da corrente de pico anódica (I_p^a) com o aumento da fração molar do oxianion. 114

Figura 12: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) KNO_3 em KCl; (a) $X_{KCl} = 1$; (b) $X_{KCl} = 0,8$; (c) $X_{KCl} = 0,6$; (d) $X_{KCl} = 0,4$; (e) $X_{KCl} = 0,2$ e (f) $X_{KNO_3} = 1$. $V_v = 20mV/s$; [eletrólito] = 1,0M. 115

Figura 13: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) K_2SO_4 em KCl; (a) $X_{KCl} = 1$; (b) $X_{KCl} = 0,8$; (c) $X_{KCl} = 0,6$; (d) $X_{KCl} = 0,4$; (e) $X_{KCl} = 0,2$ e (f) $X_{K_2SO_4} = 1$. $V_v = 20mV/s$; [eletrólito] = 1,0M. 116

Figura 14: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) KH_2PO_4 em KCl; (a) $X_{KCl} = 1$; (b) $X_{KCl} = 0,8$; (c) $X_{KCl} = 0,6$; (d) $X_{KCl} = 0,4$; (e) $X_{KCl} = 0,2$ e (f) $X_{KH_2PO_4} = 1$. $V_v = 20mV/s$; [eletrólito] = 1,0M. 117

Figura 15: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) NaClO_4 em NaCl;

(a) $X_{\text{NaCl}} = 1$; (b) $X_{\text{NaCl}} = 0,8$; (c) $X_{\text{NaCl}} = 0,6$;

(d) $X_{\text{NaCl}} = 0,4$; (e) $X_{\text{NaCl}} = 0,2$ e (f) $X_{\text{NaClO}_4} = 1$.

$V_v = 20\text{mV/s}$; [eletrólito] = 1,0M.

119

Figura 16: Esquema representativo das interações dos oxianions com a superfície do eletrodo.

121

Figura 17: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) KCl; (b) KNO_3 e (c) KCl após contacto do eletrodo com o oxianion. $V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1\text{hora}$; [eletrólito] = 1,0M.

122

Figura 18: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) KCl; (b) K_2SO_4 , 0,33M e (c) KCl após contacto do eletrodo com o oxianion. $V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1\text{hora}$; [KCl] = 1,0M.

123

Figura 19: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) KCl; (b) KH_2PO_4 e (c) KCl após contacto do eletrodo com o oxianion. $V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1\text{hora}$; [eletrólito] = 1,0M.

124

Figura 20: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) NaCl; (b) NaClO₄ e (c) NaCl após contacto do eletrodo com o oxigênio. $V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1\text{hora}$; [eletrólito] = 1,0M.

I - INTRODUÇÃO GERAL

1.1- Introdução

O crescente interesse na obtenção de óxidos metálicos dispersos na superfície de suportes como Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 e SiO_2 ¹ através de métodos de impregnação^{2,3}, coprecipitação⁴, troca iônica^{5,6} e enxertia^{7,8} se deve ao fato desses óxidos, quando altamente dispersos na superfície, apresentarem propriedades físicas e químicas diferentes das observadas para o material não suportado.

Muitos autores atribuem esta mudança nas propriedades dos óxidos altamente dispersos à forte interação metal-suporte devido à formação da ligação M-O-N, onde N é o metal do óxido disperso. Esta ligação é responsável por uma maior estabilidade térmica dos óxidos dispersos e também pelo aumento de acidez dos óxidos mistos, devido à geração de sítios ácidos causado pela polarização das cargas na ligação M-O-N⁹⁻¹³.

Neste sentido, o grande interesse em se estudar óxidos metálicos suportados se deve, principalmente, a sua utilização como catalisadores.

Uma classe muito ampla desses materiais são ativos para catalisar a conversão de hidrocarbonetos (n-heptano)¹⁴, reações de isomerização de 1-buteno e ciclopropano¹⁵ e foto-oxidação do propeno^{16,17}.

No entanto, além de aplicações catalíticas, esses óxidos apresentam interessantes propriedades de troca iônica¹⁸⁻²⁰, as quais se tornam importantes devido ao caráter anfótero desses

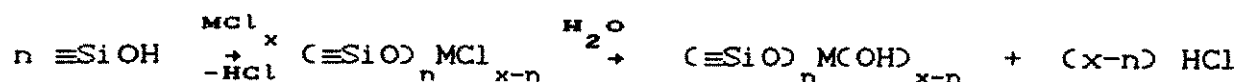
óxidos, o que possibilita que os mesmos adsorvam diferentes espécies e de maneira seletiva dependendo do pH²¹.

A sílica gel tem sido muito utilizada como suporte para óxidos disperso em função das características apresentadas como, estabilidade mecânica e química, ausência de inchamento em presença de solventes, estabilidade térmica, além de possuir propriedades morfológicas bem definidas.

A sílica gel possui uma estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO₄, distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)^{22,23}. Embora os grupos siloxanos também sejam encontrados na superfície da sílica gel, as propriedades químicas dependem do número de grupos silanóis (SiOH) presentes na superfície^{24,25}.

A modificação da superfície da sílica ou outros óxidos por haletos e/ou alcóxidos de metais de transição prontamente hidrolisados com a superfície hidroxilada do óxido, pode ocorrer com a formação de mono e policamadas. Estas reações de modificação são geralmente efetuadas, na presença de um solvente orgânico no qual o haleto ou alcóxido é solúvel.

A reação de síntese pode ser representada da seguinte maneira:



Este tem sido o método de síntese mais utilizado para obtenção de materiais suportados. Através dele é possível obter-se

óxido altamente disperso mantendo-se praticamente inalteradas as propriedades morfológicas e estruturais do suporte.

1.2- OBJETIVOS

Nos últimos anos, um número crescente de pesquisadores tem voltado sua atenção para a obtenção de superfícies modificadas através da imobilização de grupos orgânicos e inorgânicos. Um dos materiais que se destaca, como matriz, para as modificações químicas é a sílica gel.

Óxidos metálicos suportado sobre a sílica gel são normalmente utilizados como trocadores iônicos, catalisadores e, mais recentemente, na obtenção de sensores eletroquímicos.

Considerando o desempenho destes materiais, resolveu-se estudar as propriedades do óxido de nióbio(V) enxertado sobre a superfície da sílica gel representado como SiNb.

Portanto, os objetivos deste trabalho são:

- a) obter o óxido de nióbio(V) disperso sobre a superfície da sílica gel,
- b) caracterizar a estrutura da superfície,
- c) investigar a estabilidade térmica do SiNb numa faixa de temperatura de 423 à 1573K,
- d) determinar as propriedades ácidas do SiNb,
- e) verificar as propriedades de troca do material SiNb e a estabilidade térmica dos sítios de troca, e

f) estudar a reatividade das espécies adsorvidas em SiNb.

1.3- ALGUNS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

1.3.1- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS), também conhecida por espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) é uma técnica não destrutiva para análise de superfície que tem sido muito aplicada nos estudos de sistemas inorgânicos²⁶.

Esta técnica consiste na análise da energia cinética de elétrons emitidos de níveis atômicos internos de átomos excitados por raio-X monocromático. A energia de ligação, E_L , de orbitais atômicos e moleculares é obtida através da equação²⁷,

$$E_L = h\nu - E_c$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton e E_c a energia cinética do elétron. Na figura 1 encontra-se resumida a conservação de energia para o processo de fotoemissão.

Devido à necessidade da energia da fonte ser maior em comparação as energias de ligação dos elétrons, raios-X $AlK\alpha$ (1486,6eV) ou $MgK\alpha$ (1253,6eV), são utilizados para excitar os elétrons do nível subsequentemente abaixo da camada de valência.

Contudo, na faixa de energia acessível a ânodos convencionais (1400-0eV) a profundidade de escape dos elétrons ejetados, sem perda de energia cinética, devido à sua interação com a matéria é função da energia cinética do elétron e do tipo de material que está sendo analisado. Para metais a profundidade de alcance é de 5 a 20Å, 20 a 30Å para compostos inorgânicos e 50 a 100Å para compostos orgânicos, em média²⁶.

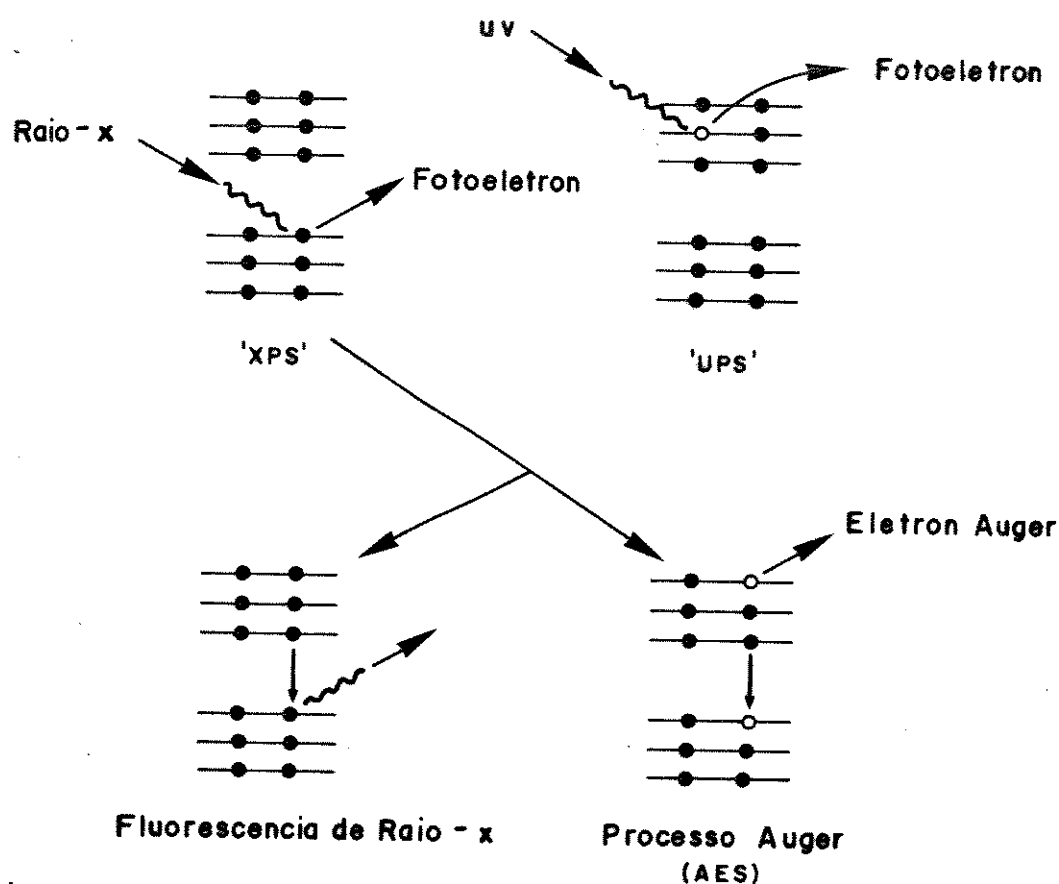


Figura 1: Princípio do XPS.

A aplicação do XPS em química inorgânica é muito importante no estudos de materiais suportados, podendo fornecer informações sobre átomos não equivalentes do mesmo elemento pelo desdobramento no pico fotoeletrônico²⁸, estado de oxidação pela posição do pico²⁹, no estudo de características estruturais como dispersão de partículas suportadas^{30,31} e migração de átomos entre a superfície e o interior do suporte³².

1.3.2- Difração de Raio-X (DRX)

Raio-X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda de cerca de 100 pm. Estes raios são produzidos pelo bombardeamento de um metal (ânodo) com elétrons de alta energia (elétrons acelerados através de uma diferença de potencial de 20 à 50KV³³). Os elétrons se desaceleram quando atingem o ânodo e emitem um espectro contínuo de radiação branca. Sobreposto no contínuo estão uns poucos picos nítidos e de alta intensidade cujas frequências são características do metal empregado.

Estes picos aumentam quando ocorre a interação dos elétrons incidentes com os elétrons nas camadas internas dos átomos. Uma colisão ejecta um elétron da camada mais externa (camada K) e um elétron de energia maior transição para ocupar a vacância deixada pelo elétron ejetado, emitindo o excesso de energia como um fóton de raio-X.

Os materiais normalmente utilizados como fonte para emissão de raio-X são cobre e molibdênio gerando linhas K α de 1541,2 e

710,7 eV, respectivamente³³.

A cristalinidade de um material está relacionado ao grau de ordenamento interno dos átomos que o compõe, i.e., ao seu retículo cristalino.

Quando raios-X passam através de um cristal são difratados e seus comprimento de onda são comparáveis à separação dos planos do retículo.

Bragg considerou um cristal como um empilhamento de planos reticulares refletindo, de separação d (fig.2) o que facilitou na determinação do ângulo de incidência do feixe de raio-X que entra de modo a ocorrer interferência construtiva, ou seja, reflexão³⁴.

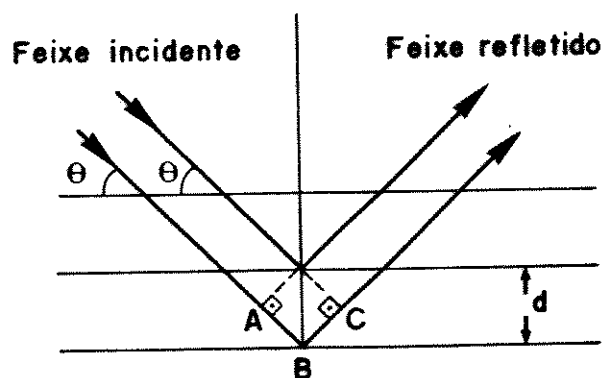


Figura 2: Princípio da Lei de Bragg. Considera que cada plano do retículo reflete a radiação incidente. A interferência construtiva; reflexão ocorre quando $AB + BC$ é igual a um número integral de comprimentos de onda. Princípio da Difração.

Logo, a reflexão da luz será observada quando o ângulo incidente satisfaz a Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2 d \text{ seno}$$

Existem diferentes planos num cristal e portanto, há muito ângulos para o qual a reflexão ocorre.

Para amostras com alto grau de cristalinidade observa-se picos bem definidos em seus difratogramas de raio-X, os quais correspondem ao plano do cristal observado para o ângulo de incidência correspondente.

1.3.3- Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A detecção fotoacústica utilizando uma radiação na região do infravermelho médio atraiu considerável atenção para a caracterização de materiais sólidos no início do ano 1980.

Num espectrometro fotoacústico FT-IV, a radiação modulada do IV absorvida por uma amostra é inicialmente convertida em calor. Quando o calor se propaga para a superfície da amostra, e subsequentemente para o gás dentro da cela fotoacústica, causa uma variação de pressão e gera um sinal fotoacústico, o qual é detectado por um simples microfone transdutor (fig.3)^{35,36}.

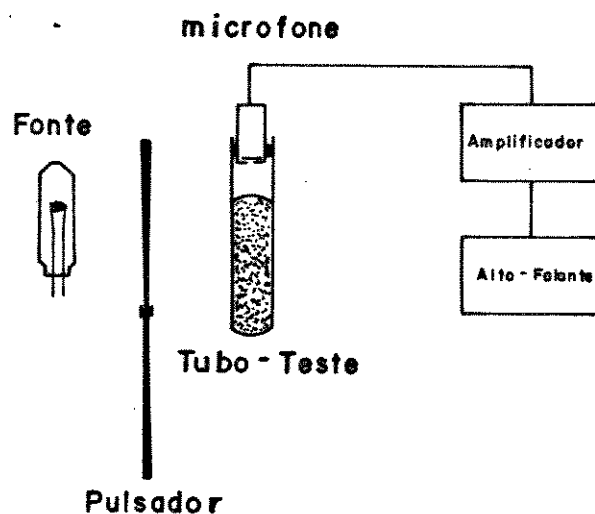


Figura 3: Esquema representativo do efeito fotoacústico.

Quando a espessura da amostra é maior do que a camada de difusão térmica da amostra, somente o calor gerado dentro da primeira camada de difusão térmica pode se propagar para a superfície da amostra, e gerar o sinal fotoacústico. Uma vez que a camada de difusão térmica, para muitos materiais, na região do infravermelho médio está por volta de pouco mais que 10 microns, a espectroscopia fotoacústica FT-IV pode ser usada como uma técnica analítica de superfície.

Note que somente a energia absorvida pela amostra contribui para o sinal fotoacústico, ao contrário de medidas de transmissão normal, que registram a atenuação total da fonte de energia pela amostra, incluindo efeitos de reflexão e espalhamento. Como resultado, efeitos de saturação não desejados e que são muitas vezes observados em medidas por transmissão e reflectância podem

ser evitados, ou amenizados em espectroscopia fotoacústica.

1.3.4- Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento de luz. Sua atividade depende da variação do momento de dipolo induzido (pelo campo eletromagnético incidente) com a vibração. O processo pode ser visualizado no esquema da figura 4.

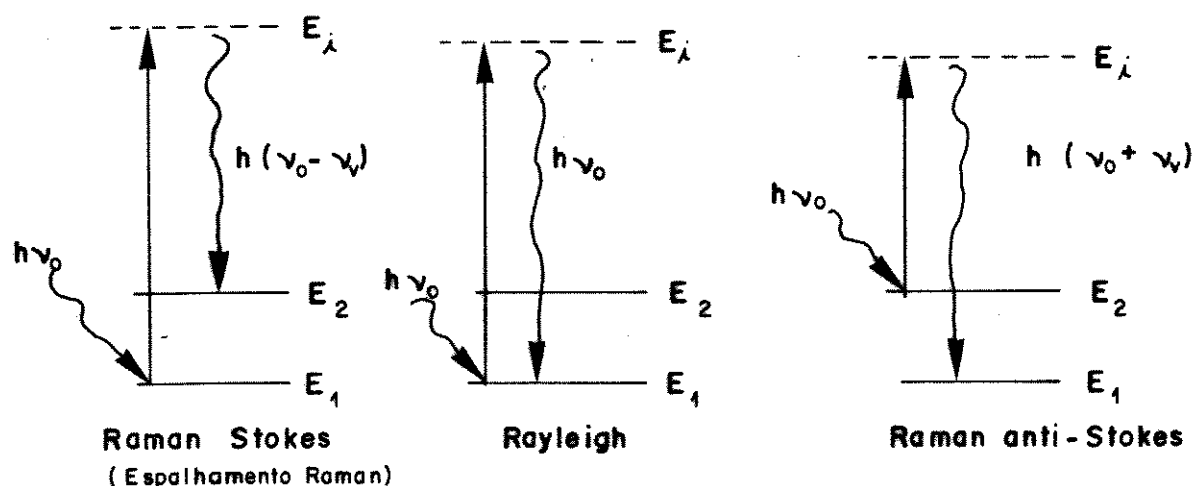


Figura 4: Princípio do espalhamento Raman.

No espalhamento Raman Stokes um fóton de energia $h\nu_0$ interage com uma molécula no estado vibracional fundamental E_1 levando-a à um estado intermediário E_i (não necessariamente um nível energético da molécula) e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, onde ν_v é a frequência vibracional correspondente à transição $E_2 - E_1 = h\nu_v$. Caso o fóton incidente interaja com a molécula no nível

vibracional excitado E_2 o fóton espalhado pode, por decaimento do nível intermediário E_1 ao estado fundamental E_0 , ter energia $h(\nu_0 + \nu)$ maior que a do fóton incidente, dando origem ao espalhamento Raman anti-Stokes. Se o fóton incidente sofre uma colisão puramente elástica será espalhado com a mesma frequência, originando a radiação Rayleigh³⁷

A frequência vibracional é obtida da diferença entre a frequência da radiação incidente e a frequência da radiação espalhada; é uma maneira de transpor para a região do visível informações que seriam obtidas na região do infravermelho.

Para obtenção do espectro Raman a amostra é irradiada por uma fonte de luz monocromática. Normalmente são utilizados laser contínuo de He-Ne, com emissão em 632,8nm (linha vermelha), de íon Argônio (514,5nm, linha verde e 488,0nm linha azul) ou de íon Criptônio (568,2 e 647,1nm).

A radiação espalhada é observada, em geral, a um ângulo de 90° com a radiação incidente e concentrada na fenda de entrada de um monocromador. O monocromador decompõe a radiação em suas componentes monocromáticas que incidem, por meio de um sistema de varredura, sucessivamente no detector. Este, é uma válvula fotomultiplicadora. A corrente elétrica produzida na fotomultiplicadora pela luz incidente, é amplificada e dirigida ao registrador. O espectro consiste num traçado de linhas ou bandas em função do comprimento de onda (ou do número de onda).

A potencia dos lasers utilizados não deve ser inferior à 50mW nem superior a 2W. No primeiro caso pode haver dificuldades em se

detectar bandas Raman fracas e no segundo, a elevada potencia pode produzir fusão, ebulição ou mesmo decomposição da amostra em estudo.

Na figura 5 estão representados os componentes básicos que são utilizados num sistema para espectroscopia Raman e sua disposição relativa: fonte luminosa, sistema de amostragem, monocromador, detector, amplificador de sinal e registrador.

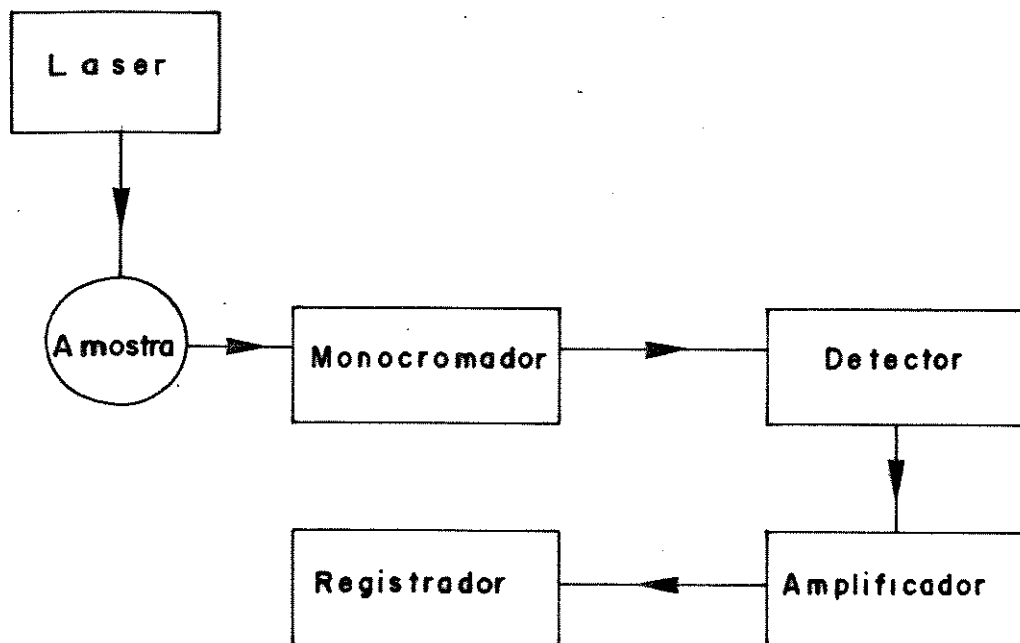


Figura 5: Montagem esquematica dos componentes utilizados para espectroscopia Raman.

1.3.5- Espectroscopia no infravermelho (FT-IV).

Se dois níveis quantizados de energia E_1 e E_2 são colocados num campo eletromagnético e a diferença entre os dois estados é igual a uma constante multiplicada pela frequência da radiação incidente, ν , a transferência de energia entre o campo e a molécula pode ocorrer. Assim,

$$\Delta E = h\nu$$

onde h é a constante de Planck.

Todo espectro resulta da absorção ou emissão de radiação que ocorre entre níveis de energia quantizados quando satisfeita a condição acima. Para ΔE positivo, a molécula absorve radiação e um espectro de absorção é obtido; quando ΔE é negativo, radiação é emitida durante a transferência de energia e um espectro de emissão é observado.

A região do espectro conhecida como infravermelha encontra-se na faixa entre 5000 a 200cm^{-1} .

Uma das principais vantagens em se fazer espectroscopia vibracional no infravermelho utilizando-se transformada de Fourier está no fato desta técnica permitir que medidas de transmitância muito baixas sejam efetuadas o que ajuda na análise de materiais que apresentam sinal de baixa intensidade.

1.3.6- Área superficial (BET).

Um avanço significativo na interpretação de processos de adsorção físico foi feito em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller. Iniciando com o conceito básico de Langmuir, estes autores assumiram que a velocidade de evaporação da enésima camada era igual a velocidade de condensação da camada (n-1)ésima. A partir desta consideração foi possível derivar a equação:

$$P/VC(P_0 - P) = 1/V_m C + (C - 1)P/V_m C P_0 \quad (I)$$

onde V é o volume total adsorvido a pressão P, P₀ é a pressão de saturação de vapor do adsorbato, V_m é o volume do gás necessário para formar uma monocamada, e C é uma constante que é, aproximadamente igual a $\exp(E_1 - E_l)/RT$. E₁ é o calor de adsorção do gás na monocamada, e E_l é o calor de liquefação do gás.

A equação (I) é linear e plotando o lado esquerdo da equação contra P/P₀ obtém-se uma reta de inclinação (C - 1)/V_mC, com o intercepto no eixo da ordenada sendo 1/V_mC. Conhecendo estes dois parâmetros é possível calcular V_m, o volume necessário do gás para dar uma cobertura de monocamada.

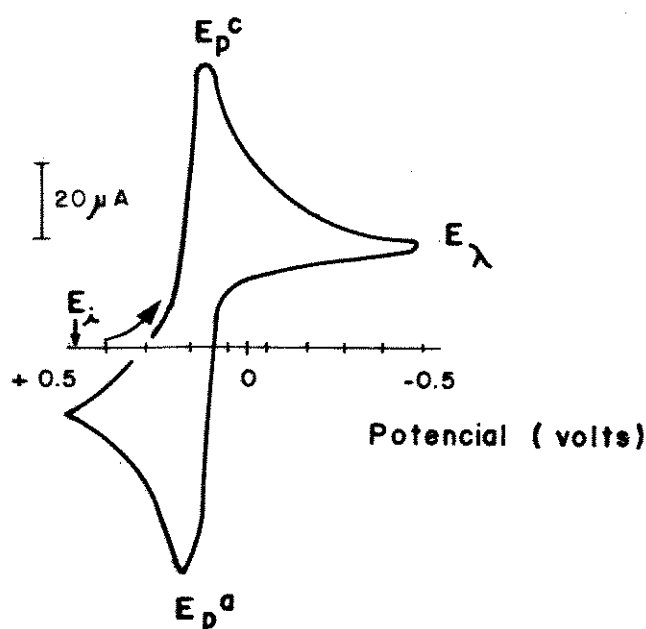
Emmett e Brunauer calcularam que a área da secção transversal de uma molécula de nitrogénio adsorvida é 16,2Å², e assim a simples substituição deste valor para o valor experimental V_m fornece uma estimativa razoável da área superficial do adsorbente.

Este método é geralmente usado na determinação de áreas

superficiais de sólidos, e representa uma das mais importantes contribuições práticas para o campo da química de superfície³⁹.

1.3.7- Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica baseada na medida de corrente gerada em um eletrodo como função do potencial à este aplicado. O potencial aplicado varia linearmente, com o tempo, de um valor inicial E_i até um limite E_λ , onde a direção de varredura é invertida voltando à E_i (fig.6)⁴⁰.



E_i = potencial inicial.

E_λ = potencial de
inversão.

E_p^c = potencial de pico
catódico.

E_p^a = potencial de pico
anódico.

Figura 6: Princípio da Voltametria Cíclica. Voltamograma $E \times I_p$ típico de um processo redox observado por VC.

O potencial do eletrodo de trabalho é determinado pela diferença de potencial aplicada entre os eletrodos de trabalho e

referência.

A corrente gerada através da cela é depois registrada em função do potencial do eletrodo de trabalho. Esta corrente é a soma da corrente capacitiva e faradáica.

A corrente capacitiva surge do acúmulo de cargas na superfície dos eletrodos quando são submetidos a uma diferença de potencial.

A corrente faradáica é gerada pelas reações químicas na cela (processo de oxi-redução) e é a mais importante no estudo dos processos envolvidos no sistema eletroquímico⁴¹. Esta corrente depende basicamente de dois fatores:

- 1) Transporte de Massa: rapidez com que a espécie, do seio da solução, chega à superfície do eletrodo.
- 2) Transporte de Carga: rapidez com que ocorre a transferência de elétrons da superfície do eletrodo para as espécies em solução e vice-versa.

1.3.8- Determinação das Propriedades Ácidas por Espectroscopia no Infravermelho Utilizando-se Piridina (py) como Molécula Sonda.

A determinação das propriedades ácidas da superfície de sólidos (óxidos metálicos) através da espectroscopia no infravermelho utilizando py como molécula sonda tem sido amplamente empregada⁴²⁻⁴⁴, uma vez que, pode-se discriminar os vários tipos de acidez presentes na superfície.

Em muitos sistemas de adsorção, há diferenças distintas para o número de onda da banda característica no infravermelho, para a molécula adsorvida. Tais diferenças são causadas pela variação na força dos sítios ligantes.

Para a molécula de py a distinção entre acidez de Lewis e de Bronsted é baseada na posição dos modos vibracionais, 8a e 19b (fig.7) que aparecem em diferentes regiões do espectro infravermelho para as diferentes formas de interação da py com a superfície do sólido.

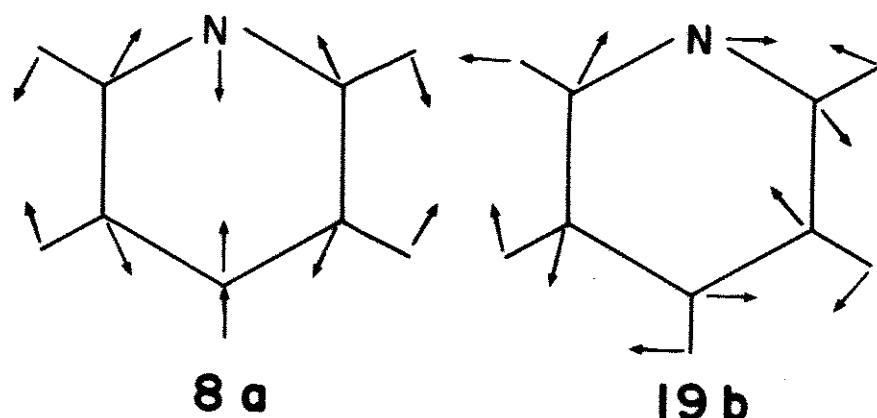


Figura 7: Modos Vibracionais 8a e 19b da Piridina.

Os modos vibracionais 19b e 8a da molécula de py são observados à 1440-1446 e 1600-1635 cm^{-1} , respectivamente, para py coordenada em sítios ácidos de Lewis (SAL); à 1535-1550 e 1640 cm^{-1} para py protonada em sítios ácidos de Brønsted (SAB); 1450 e 1600 cm^{-1} para py ligada por ponte de hidrogênio (PHD) e 1580 e

1440 cm^{-1} para py fisicamente adsorvida (PF)⁴⁵⁻⁴⁷.

Portanto, a partir da posição destas bandas é possível identificar os sítios ácidos presentes na superfície investigada.

1.4- REFERÊNCIAS

- 1- J.Datka, A.M.Turek, J.M.Jehng and E.I.Wachs; J. Catal., 135 (1992) 186.
- 2- M.G.Reichmann and A.T.Bell; Langmuir, 3 (1987) 111.
- 3- F.Roozeboom, M.C.M.Hazeleger, J.A.Moulijn, J.Medema, V.H.J.de Beer and P.J.Gellings; J. Phys. Chem., 84 (1980) 2783.
- 4- R.B.Bjorklund, C.V.I.Odenbrand, J.G.M.Brandin, L.A.H.Andersson and B.Liedberg; J. Catal., 119 (1989) 187.
- 5- F.Fujitani and E.Echigoya; Chem. Lett., (1991) 827.
- 6- M.Anpo, T.Nomura, T.Kitao, E.Giamello, M.Che and M.A.Fox; Chem. Lett., (1991) 880.
- 7- R.S.drago and E.E.Getty; J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 3311.
- 8- Q.Zhuang, A.Fukuoka, T.Fujimoto, K.Tanaka and M.Ichikawa; J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1991) 745.
- 9- M.A.Vuurman and I.E.Wachs; J. Phys. Chem., 96 (1992) 5008.
- 10- E.I.Ko, J.M.Hupp and N.J.Wagner; J. Catal., 86 (1984) 315.
- 11- P.B.Rasbank and W.C.Hecker; Catal. Today, 8 (1990) 99.
- 12- K.Kinimori, Z.Hu, T.Uchijima, K.Asakura, Y.Iwasawa and M.Soma; Catal. Today, 8 (1990) 85.
- 13- S.M.Maurer, D.NG and E.I.Ko; Catal. Today, 16 (1993) 319.
- 14- D.A.G.Aranda, F.B.Passos, F.B.Noronha and M.Schmal; Catal. Today, 16 (1993) 397.
- 15- S.Okazaki and T.Okuyama; Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 2150.
- 16- S.Yoshida, Y.Nishimura, T.Tanaka and T.Funabiki; Catal. Today,

- 8 (1990) 67.
- 17- S.Yoshida, T.Tanaka, M.Okada and T.Funabiki; J. Chem. Soc. Faraday Trans.I, 80 (1984)119.
- 18- M.Abe; J. Inorg. Nucl.Chem., 41 (1979) 85.
- 19- K.G.Varshney and V.Gupta; Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990) 1515.
- 20- S.Sato; Langmuir, 4 (1988) 1156.
- 21- V.V.Strelko, S.A.Khainakov, A.P.Kvashenko, V.N.Belyakov and A.I.Bortun; J. Appl. Chem. URSS, 61 (1988) 1922.
- 22- J.Oscik, "Adsorption", John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 23- R.H.Iler, "The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979.
- 24- R.L.Burwell; Chemtec, (1974) 370.
- 25- P.V.D. Voort, I.G.D'Hamers and E.F.Vansant; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 3751.
- 26- W.L.Jolly; Coord. Chem. Rev., 13 (1974) 47.
- 27- C.S.Fadley, "Basic Concepts of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", I.N.: C.R.Brundle and A.D.Baker, "Electron Spectroscopy": Theory, Techniques and Applications,V-2, Academic Press, New York, 1978.
- 28- S.Srivastava; Applied Spectroscopy Reviews, 22 (1986) 401.
- 29- D.N.Hendrickson, J.M.Hollander and W.L.Jolly; Inorg. Chem., 8 (1969) 2642.
- 30- D.P.Hoffmann, A.Proctor, M.Houalla and D.M.Hercules; J. Phys. Chem., 95 (1991) 5552.
- 31- B.J.Tan, K.J.Klabunde and P.M.Sherwood; J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 855.

- 32- J.M.Stencel, J.R.Diehl, J.R.D'Este, L.E.Markovsky, L.Rodrigo, K.Marcinkowska, A.Adnot, P.C.Roberge and S.Kalliaguine; J. Phys. Chem., 90 (1986) 4739.
- 33- J.Wormald; "Diffraction Methods", Claredon Press, Oxford, 1973.
- 34- P.W.Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, 4th Ediction, 1990.
- 35- C.Q.Yang; Appl. Spectrosc., 45 (1991) 102.
- 36- M.J.Adams, A.A.King and G.F.Kirbright; Analyst, (1976) 73.
- 37- O.Sala, D.Brassi, P.S.Santos, Y.Hase, R.I.M.G.Formeris, M.L.A.Temperini and Y.Kawano; "Espectroscopia Raman, Princípios e Aplicações", impresso nas oficinas gráficas da Fundação Valeparaíba de Ensino, São José dos Campos, S.P.,1984.
- 38- M.C.Tobin, "Laser Raman Spectroscopy ", John Wiley & Sons Inc., 1971.
- 39- M.A.Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker INC, 1967.
- 40- G.A.Mabbott; J. Chem. Educ., 60 (1983) 697.
- 41- R.Geef, R.Peat, L.M.Peter, D.Pletcher and J. Robinson; Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", John Wiley and Sons, New York, 1985.
- 42- C.Morterra and G.Cerrato; Langmuir, 6 (1990) 1810.
- 43- W.Pohle and P.Brauer; J. Catal., 77 (1982) 511.
- 44- J.S.Lee and D.S.Park; J. Catal., 120 (1989) 46.
- 45- H.Miyata, Y.Nakagawa, T.Ono and Y.Kubokawa; Chem. Lett., (1983) 1141.

- 46- H.Miyata, Y.Nakagawa, T.Ono and Y.Kubokawa; J. Chem. Soc.
Faraday Trans I, 79 (1983) 2343.
- 47- M.Lefrancois and G.Malbois; J. Catal., 20 (1971) 350.

II:CAPÍTULO I- Síntese e Caracterização do Óxido de Nióbio(V)
Enxertado Sobre Sílica Gel Pré-Tratado a Diferentes
Temperaturas.

2.1- INTRODUÇÃO

A síntese e caracterização do óxido de nióbio(V) enxertado sobre a superfície da sílica gel tem se tornado uma área de crescente interesse nos últimos anos¹⁻⁴ devido ao fato desses materiais suportados apresentarem grande potencialidade para aplicações no campo de ciências de materiais, microeletrônica, catálise e mais recentemente na obtenção de sensores eletroquímicos⁵⁻⁷.

A interação do óxido de nióbio(V) com outros óxidos para formar uma fase dispersa na superfície leva à formação de óxidos compósitos, cujas propriedades químicas e físicas podem ser totalmente diferentes das encontradas para o Nb_2O_5 conforme observado por alguns pesquisadores⁸⁻¹¹.

Considerando que este óxido suportado vem sendo amplamente utilizado com diferentes finalidades, uma caracterização mais detalhada afim de melhor entender a estrutura deste material, e como ela pode ser influenciada por interações óxido-óxido, torna-se necessária.

A espectroscopia vibracional tem sido particularmente interessante no estudo da sílica, devido a ocorrência de bandas fundamentais de forte intensidade, como as verificadas para silanóis livres e em ponte e, para água fisicamente adsorvida¹²⁻¹³.

A espectroscopia fotoacústica (PAS) e Raman vem sendo usada para estudo dos espectros vibracionais das amostras em seu estado

natural, uma vez que estas técnicas são não destrutivas¹⁴. Além disso, a intensidade relativa dos modos da superfície em PAS são mais acentuados que em espectroscopia de transmissão FT-IV, tornando-se a técnica ideal para caracterização de superfície¹⁵⁻¹⁷.

Neste capítulo encontra-se descrito o método de síntese utilizado na obtenção do óxido de nióbio(V) suportado sobre a superfície da sílica gel bem como algumas técnicas utilizadas na caracterização deste material submetido ao tratamento térmico a temperaturas variadas.

2.2- PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1- Síntese da SiNb

Inicialmente, cerca de 28,4g (0,11mol) de pentacloreto de nióbio, suspenso em 400cm³ de tetracloreto de carbono e 53cm³ de etanol seco foram colocados para refluxar por 30 minutos até a completa dissolução do pentacloreto de nióbio.

Em seguida, adicionou-se à mistura 99,5g de sílica gel ativada e a mistura resultante foi submetida ao aquecimento durante 52 horas em atmosfera de nitrogênio seco e constante agitação na temperatura de refluxo do solvente.

A sílica funcionalizada, obtida como produto do meio reacional descrito acima, foi filtrada e lavada várias vezes com tetracloreto de carbono sob atmosfera de nitrogênio e depois com álcool etílico seco até eliminar todo o HCl adsorvido. O material foi então aquecido a vácuo por 4 horas à temperatura de 423K.

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

2.2.2- Tratamento Térmico.

Amostras de aproximadamente um grama da SiNb, SiO₂ e Nb₂O₅ foram pesadas e levadas para aquecer em um forno modelo F-1700 da EDG Equipamentos e Controles Ltda, durante 5 horas a temperatura

constante. Após este período, as amostras eram colocadas para esfriar em dessecador. As temperaturas de pré-calcinação utilizadas neste estudo foram 423, 473, 573, 773, 973, 1273, 1473 e 1573K.

As amostras obtidas pelo processo acima foram então analisadas por espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS), difração de raio-X (DRX), área superficial (BET), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV) e fotoacústica (PA) e espectroscopia Raman.

2.2.3- Espectroscopia Fotoeletrônica de raio-X (XPS)

Com a finalidade de observarmos o efeito da temperatura na mobilidade dos íons enxertados sobre a superfície da sílica o material SiNb, submetido ao tratamento térmico a diferentes temperaturas foi analisado por XPS. As medidas foram feitas utilizando-se o aparelho espectrofotometro ESCA-36 da McPherson Co. Como fonte para excitação da amostra utilizou-se a radiação AlK α de energia igual a 1486,6eV mantendo-se a pressão na câmara de amostra de $1,3 \times 10^{-5}$ Pa.

A energia de ligação usada como referência foi a linha de silício 2p da sílica com energia de 103,4eV.

2.2.4- Difração de Raio-X(DRX)

Esta técnica foi empregada com o objetivo de observar o efeito do aquecimento para a desidratação da SiNb e reticulação do óxido disperso.

O equipamento utilizado neste estudo foi o Shimadzu "X-Ray Diffractometer XD-3" e como fonte de emissão de raio-X utilizou-se a radiação $\text{CuK}\alpha$.

2.2.5- Área Superficial (BET)

O comportamento da área superficial específica do óxido de nióbio suportado sobre a sílica gel, SiNb, em função da temperatura de pré-tratamento foi observado.

As medidas de área superficial das amostras foram determinadas pela técnica de BET de multipontos, utilizando-se o equipamento Micromeritics modelo Flow Sorb II 2300 com um Flow Controller 2300 F.C.

2.2.6- Espectroscopia no Infravermelho (FT-IV)

Os espectros das amostras pré-calcinadas a diferentes temperaturas foram obtidos utilizando-se um espectrofotometro FT-IV Bomem DA3 com sistema de registro computadorizado. Os espectros foram registrados entre 1450 e 450cm^{-1} em pastilhas de KBr e entre 680 e 100cm^{-1} em suspensão de Nujol sobre janelas de

polietileno. Para obtenção das pastilhas, as amostras (1% em peso) foram trituradas em almofariz de ágata e diluídas em KBr.

2.2.7- Espectroscopia Fotoacústica(PA)

Os espectros do pó das amostras foram também obtidos num espectrofotometro Bomem DA3 FT-IV empregando-se acessório fotoacústico na região de $1450-500\text{cm}^{-1}$. A cela fotoacústica MTEC 200 com porta amostra de 9mm foi utilizada na obtenção dos espectros após 512 varreduras e com uma resolução de 4cm^{-1} e velocidade de espelho de $0,05\text{ cm.s}^{-1}$. Carbono negro foi usado como referência.

2.2.8- Espectroscopia Ramam.

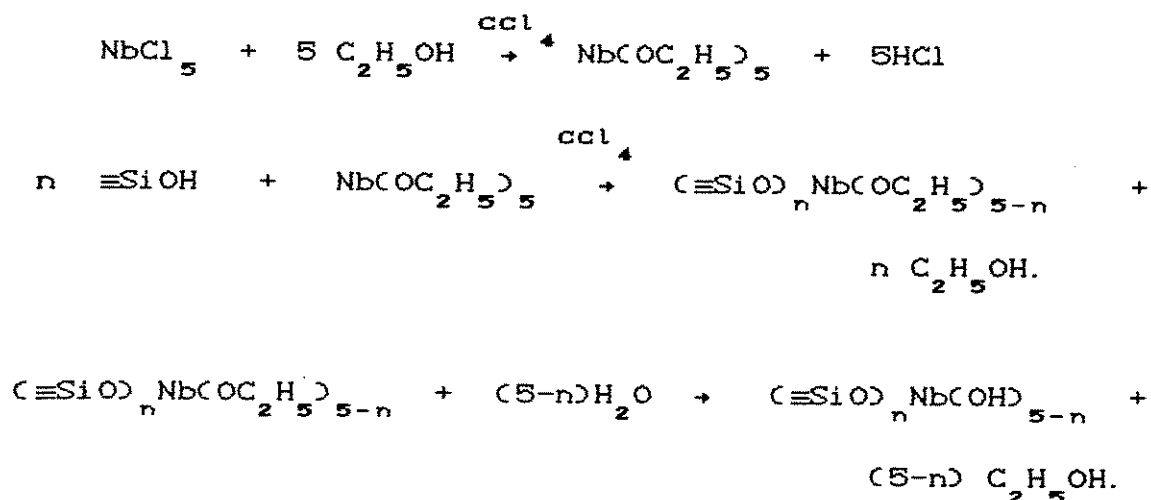
Na obtenção dos espectros Ramam das amostras pré-calcinadas foi utilizado um Raman Jobin Yvon U1000, com detecção por fotomultiplicador, e espectrometro Spex Triple 1877, com OMA III modelo 1460 para detecção multicanal, equipado com laser Spectra-Physics de íon Argônio e Kriptônio, modelo 2020, respectivamente.

Os espectros FT-Ramam foram varridos em acessórios acoplados ao FT-IV Bomem DA3, equipado com laser contínuo Nd-YAG da Quantronix e detector de InGaAs refrigerado com nitrogênio líquido.

2.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1- Síntese da SiNb

A funcionalização da sílica gel 60, com tamanho de partículas entre 0,02 e 0,25mm e possuindo uma área superficial específica de $322\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, pelo óxido de nióbio(V) covalentemente ligado à superfície, pode ser representada pelas seguintes equações:



onde $\equiv\text{SiOH}$ representam grupos silanóis da superfície da sílica e $(\equiv\text{SiO})_n\text{Nb}(\text{OH})_{5-n}$ o nióbio(V) enxertado na superfície, que é denominado SiNb.

A quantidade de metal fixada à matriz, determinada através de análise por fluorescência de raio-X do material, foi de $0,89 \times 10^{-3} \text{mol}.\text{g}^{-1}$ o que corresponde a 8,3% em massa do nióbio ou 12% de Nb_2O_5 .

A área superficial específica do material SiNb pré-calcinado à 423K foi de $307\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Assumindo que o óxido de nióbio(V) cobre

uniformemente a superfície, a densidade média, δ , de átomos de nióbio e sua distância interatômica média, l , podem ser calculadas através das equações:

$$\delta = (N_o \times N) / S_{BET}$$

$$l = (S_{BET} / (N_o \times N))^{1/2}$$

onde N_o é a quantidade de átomos de nióbio presos à superfície (em mmol.g^{-1}), N é o número de Avogadro e S_{BET} é a área superficial expressa em $\text{nm}^2.\text{g}^{-1}$. Os valores calculados foram: $\delta = 1,7$ átomos. nm^{-2} e $l = 0,76\text{nm}$. Estes valores são consistentes com uma cobertura de submonocamada da superfície pelo óxido de nióbio, uma vez que para uma cobertura completa é necessária uma densidade superficial de átomos de nióbio na SiO_2 de $\delta = 2,2$ átomos. nm^{-2} .¹⁸

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

2.3.2. - Estabilidade Térmica.

2.3.2.1- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS).

A mobilidade do óxido de nióbio(V) na superfície para as amostras calcinadas entre 423 e 1573K foi caracterizada pela técnica de XPS.

Pelo espectro XPS obtido para o material SiNb (fig.1) pode-se observar dois picos distintos.

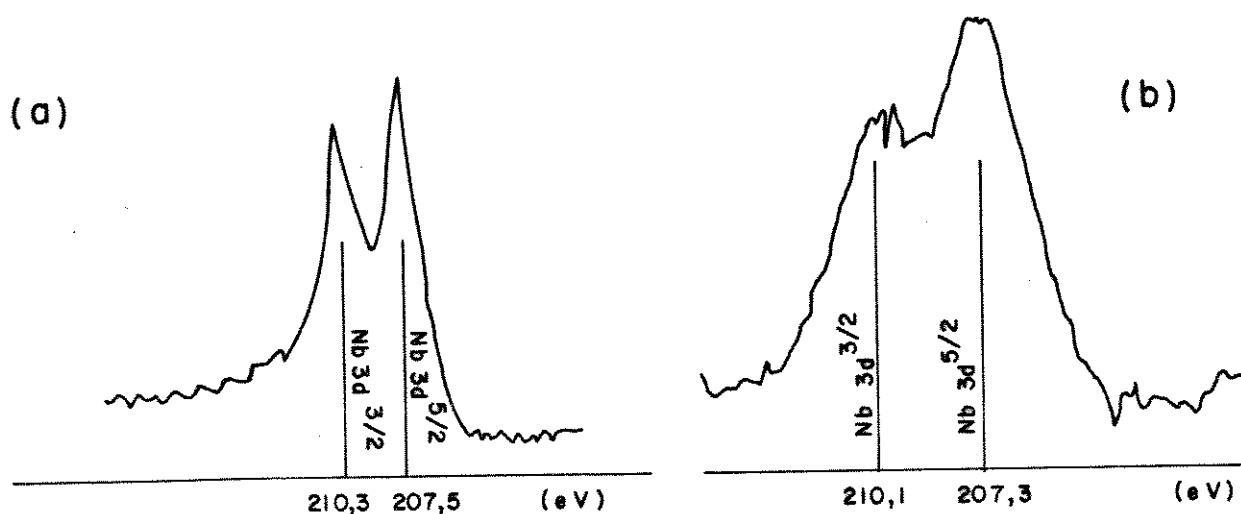


Figura 1: Espectro XPS; a) óxido de nióbio(V) e b) (SiNb).

As medidas de energia de ligação dos níveis $3d^{3/2}$ e $3d^{5/2}$ do nióbio encontradas foram respectivamente, 210,0eV e 207,3eV e não variaram com a temperatura de calcinação (Tabela I). As energias de ligação encontradas para Nb_2O_5 , na literatura são 210,2eV para o nível $3d^{3/2}$ e 207,4eV para $3d^{5/2}$ ¹⁹⁻²¹. Deste resultado conclui-se que apenas Nb^V está presente nas amostras pré-aquecidas. A proporção atômica de Nb/Si da superfície também permanece praticamente inalterada, i.é, 0,030 para todas as amostras, indicando que uma difusão do íon metálico para a matriz e/ou aglomeração em partículas maiores não estão ocorrendo sob aquecimento ^{22,23} o que demonstra a grande estabilidade do material (SiNb) á temperaturas elevadas.

TABELA I- Energia de ligação do óxido de nióbio(V) enxertado sobre a superfície da sílica gel.

Temperatura de calcinação(K)	Energia de Ligação ^a /eV		Razões Atômicas Nb/Si
	3d ^{3/2}	3d ^{5/2}	
423	210,1	207,3	0,032
573	210,0	207,3	0,037
773	210,0	207,3	0,032
973	210,0	207,3	0,032
1273	209,9	207,2	0,030
1473	209,8	207,2	0,021
1573	210,0	207,2	0,029

^aEnergia de ligação do Nb em Nb₂O₅: 3d^{3/2} = 210,2 ± 0,3eV e 3d^{5/2} = 207,4 ± 0,3eV ^{12,13}.

2.3.2.2- Difração de Raio-X (DRX).

Sabe-se que o óxido de nióbio(V) apresenta modificações em seu arranjo estrutural, polimorfismo, como função da temperatura na qual o material é submetido²⁴⁻²⁸. Considerando as transformações estruturais do óxido de nióbio(V) verificou-se o comportamento deste óxido quando enxertado á superfície da sílica gel.

Os difratogramas do material pré-aquecido são mostrados na figura 2. Para amostras pré-aquecidas entre 423 e 973K [fig.2(a)-(d)] somente o formato de um halo é observado sem nenhum pico de difração. Um pico de difração fraco aparece para sólidos

pré-calcinados à 1273 e 1473K [fig.2(e)-(f)] indicando uma transformação de fase. Os picos de difração são nitidamente observados para o sólido pré-calcinado à 1573K [fig.2(g)]. Pode-se distinguir os picos atribuídos à sílica em SiNb comparando-os aos parâmetros de difração da sílica calcinada à 1573K [fig.2(h)]. Os demais picos (marcados na figura 2) devem surgir de uma nova fase formada pela interação da SiO_2 e Nb_2O_5 ou de uma fase separada constituída apenas de Nb_2O_5 cristalino.

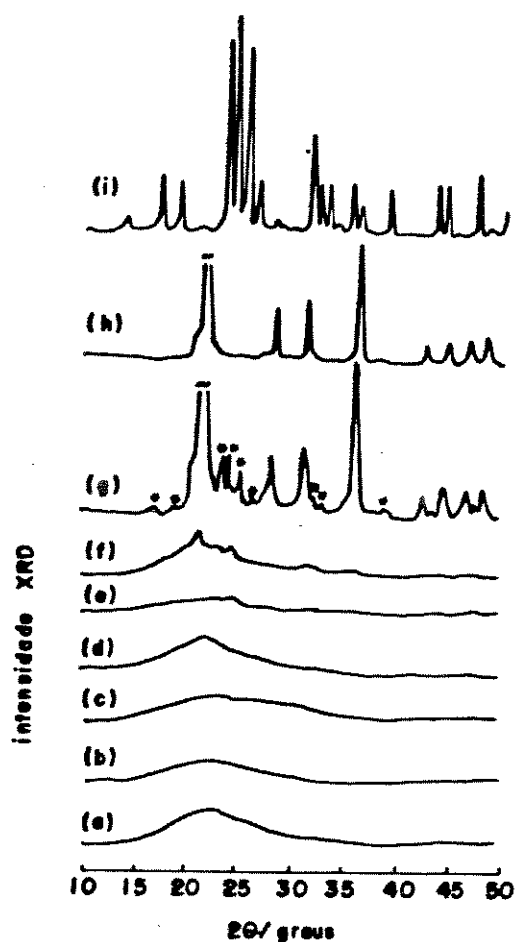


Figura 2: Parâmetros DRX da SiNb calcinada à: (a) 423; (b) 573; (c) 773; (d) 973; (e) 1273; (f) 1473; (g) 1573; (h) SiO_2 calcinada à 1573 e (i) Nb_2O_5 calcinado à 1573K (forma H- Nb_2O_5).

A tabela II lista os picos de difração da SiNb pré-calcinadas à 1573K e compara-os aos da forma $\text{H-Nb}_2\text{O}_5^{2\theta-2\phi}$. Os resultados indicam claramente que o Nb_2O_5 cristaliza-se como fase separada à altas temperaturas.

TABELA II - Parâmetros de DRX da SiNb e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$.

SiNb		$\text{H-Nb}_2\text{O}_5^{a*}$	
d(nm)	I/I _o	d(nm)	I/I _o
0,518	1	0,512	50
0,462	<1	0,473	4
0,453 ^b	100	—	—
0,375	3	0,374	100
0,366	3	0,364	100
0,352	3	0,348	100
0,337	<1	0,338	4
0,317 ^b	4	—	—
0,302	<1	0,308	6
0,287 ^b	5	—	—
0,279	<1	0,277	40
0,272	<1	0,270	35
0,265	<1	0,264	4

^aPosições e intensidades obtidas das referências 30 e 31.

* T= 1100°C

^bPicos de difração da SiO_2

2.3.2.3- Área Superficial (BET).

A sílica gel apresenta uma área superficial específica de $322\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Para a sílica gel modificada com óxido de nióbio(V) a área superficial encontrada foi de $307\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ o que corresponde a uma variação de $15\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ na área superficial do material de partida.

Esta diminuição na área superficial específica da SiNb pode ser atribuída ao recobrimento dos poros mais finos da superfície da sílica gel pelo óxido de nióbio(V), impedindo o acesso de moléculas de nitrogênio durante as medidas³⁰.

Contudo, quando o material SiNb foi submetido a diferentes temperaturas observou-se uma variação acentuada na área superficial das amostras com a elevação da temperatura de calcinação³¹ (Tabela III).

TABELA III- Influência da temperatura sobre a área superficial do material SiNb.

Amostra	Temperatura de calcinação(K)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
SiO ₂ (pura)	423	322
SiNb (A)	423	307
A ₁	473	308
A ₂	573	309
A ₃	773	308
A ₄	973	271
A ₅	1273	142
A ₆	1473	0,6
A ₇	1573	0,2

A área superficial específica permanece inalterada quando a amostra foi pré-calcinada entre 423 e 773K (fig.3). Entre 773 e 973K observou-se um leve decréscimo e acima destas temperaturas a diminuição da área superficial se acentua.

Para temperaturas maiores, i.é., $T > 1273K$, a área foi reduzida praticamente a zero.

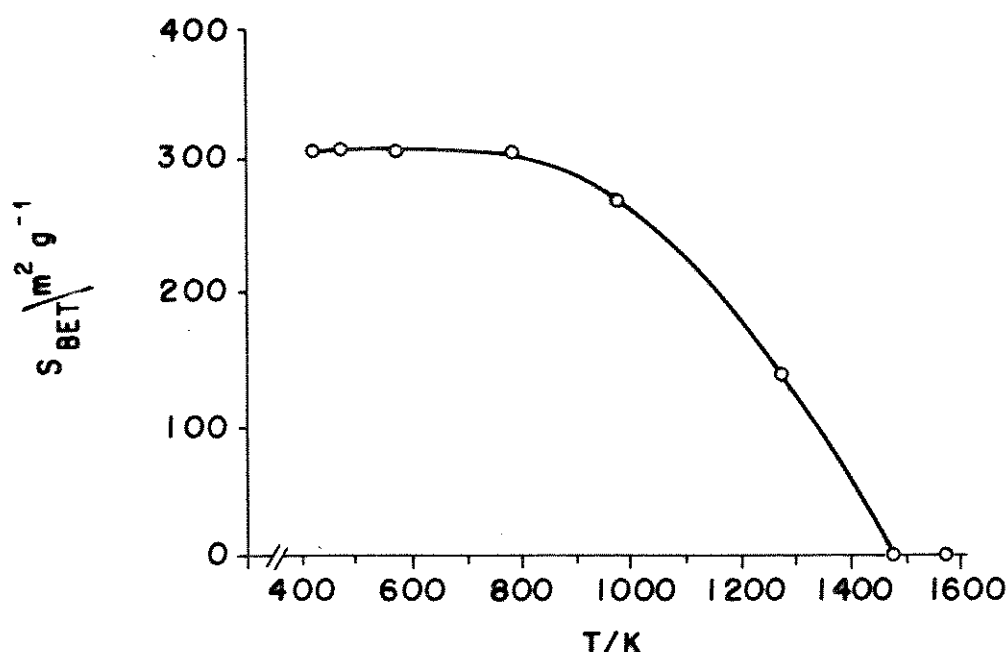


Figura 3: Área superficial específica da SiNb calcinada à várias temperaturas.

Sabe-se que a superfície da sílica gel é formada por grupos silanóis os quais participam da reação de modificação com o óxido de nióbio(V). Sabe-se também, que a quantidade de óxido de nióbio(V) fixada a matriz sílica gel é de aproximadamente 12% em massa e, portanto, nem todos os grupos silanóis presentes na matriz participaram da reação de inorganofuncionalização.

Considerando que grupos silanóis de sítios vizinhos podem sofrer condensação com o aumento da temperatura³², atribuí-se a redução na área superficial observada para amostras pré-tratadas a temperaturas superiores a 973K a grupos silanóis na superfície ($\equiv SiOH$) que não reagiram, os quais se condensam formando pontes de siloxanos $Si-O-Si$ ³³.

Entretanto, a redução na área acima de 1473K é atribuída, principalmente, à sinterização e arranjo estrutural do material.

A temperatura na qual a S_{BET} é drasticamente reduzida coincide com a faixa de temperatura na qual a reorganização do sólido amorfo foi observado.

2.3.2.4- Espectroscopia Vibracional.

Os espectros na região do infravermelho da $SiNb$, SiO_2 e Nb_2O_5 foram obtidos com a finalidade de acompanhar as mudanças estruturais destes materiais em função da temperatura.

Nas figuras 4 e 5 encontram-se os espectros IV de transmissão obtidos para as amostras de sílica, SiO_2 , tratadas a diferentes temperaturas, em pastilhas de KBr e em suspensão de nujol, respectivamente.

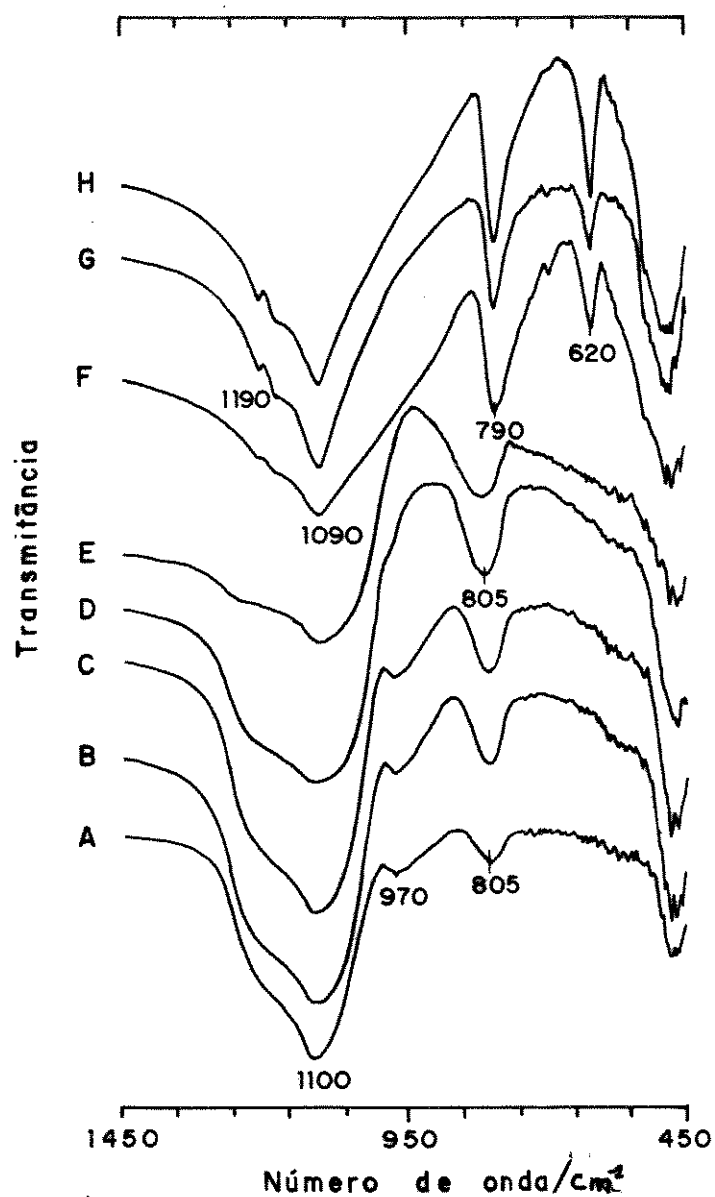


Figura 4: Espectros IV da SiO₂ obtidos em KBr para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) temperatura ambiente; (B) 473; (C) 573; (D) 773; (E) 973; (F) 1273; (G) 1473 e (H) 1573K.

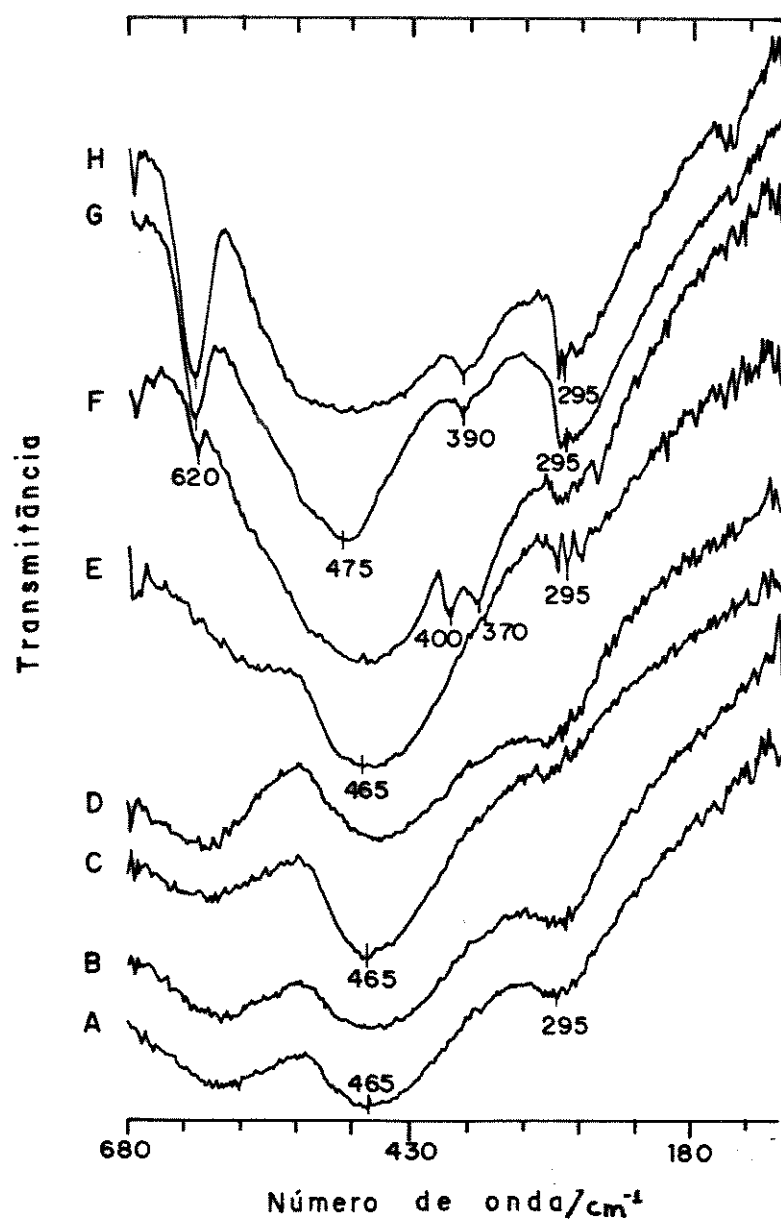


Figura 5: Espectros IV da SiO_2 obtidos em suspensão de nujol sobre janelas de polietileno para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) temperatura ambiente; (B) 473; (C) 573; (D) 773; (E) 973; (F) 1273; (G) 1473 e (H) 1573K.

Pelos espectros de IV mostrados na figura 4 nota-se uma banda forte e larga próxima a 1100cm^{-1} a qual é atribuída a vibrações de estiramentos simétricos e assimétrico de ligações Si-O-Si^{9,34}. Esta banda torna-se mais nítida e desloca-se para região de número de onda menor, 1090cm^{-1} para amostras calcinadas acima de 1273K.

A banda observada à 970cm^{-1} é usualmente atribuída a vibrações de estiramento Si-OH de grupos silanóis, a qual, desaparece para amostras tratadas à temperaturas acima de 973K devido a dehidroxilação da superfície da sílica, ou seja, condensação de grupos silanóis³⁵⁻³⁷. A banda em 805cm^{-1} é atribuída para modo de estiramento simétrico Si-O-Si e a banda em 465cm^{-1} [fig.5] é atribuída à deformação Si-O-Si⁸.

Amostras de sílica gel pré-calcinadas à 1273K [figs.4 e 5] apresentam bandas na região de 370, 400, 465, 620, 790 e 1090cm^{-1} , as quais são características da sílica cristalizada como α -quartzo^{36,38}. Contudo, amostras pré-tratadas à 1473 e 1573K apresentam bandas próximas à 295, 390, 480, 620, 790, 1090 e 1190cm^{-1} , caracterizando a forma α -cristobalita^{36,38,39}. Entretanto, a presença das bandas à 295 e 622cm^{-1} , de fraca intensidade, para amostra de sílica calcinada à 1273 indica a coexistência de traços da estrutura α -cristobalita, embora a estrutura predominante a esta temperatura seja α -quartzo.

Os espectros fotoacústicos (PA), figura 6, na região de $1400-500\text{cm}^{-1}$ da sílica gel aquecida até 973K mostram um perfil espectral com bandas à 810, 970 e 1100cm^{-1} , as quais são características da sílica gel^{14,40}. Este perfil muda drasticamente

quando a sílica gel é aquecida a temperaturas acima de 973K, indicando modificações na estrutura da sílica, causada em parte pela diminuição na área superficial específica com a temperatura de tratamento^{37,41}. A mudança na área superficial específica pode gerar uma diferença na profundidade de penetração e também uma diferença no comprimento de difusão térmica no espectro PA. A sílica gel aquecida à 1273, 1473 e 1573K apresenta bandas a 620, 810, 1030 e 1190cm⁻¹, cujas intensidades aumentam com o aumento da temperatura de pré-calcinação, sendo características da α -cristobalita^{36,42,43}.

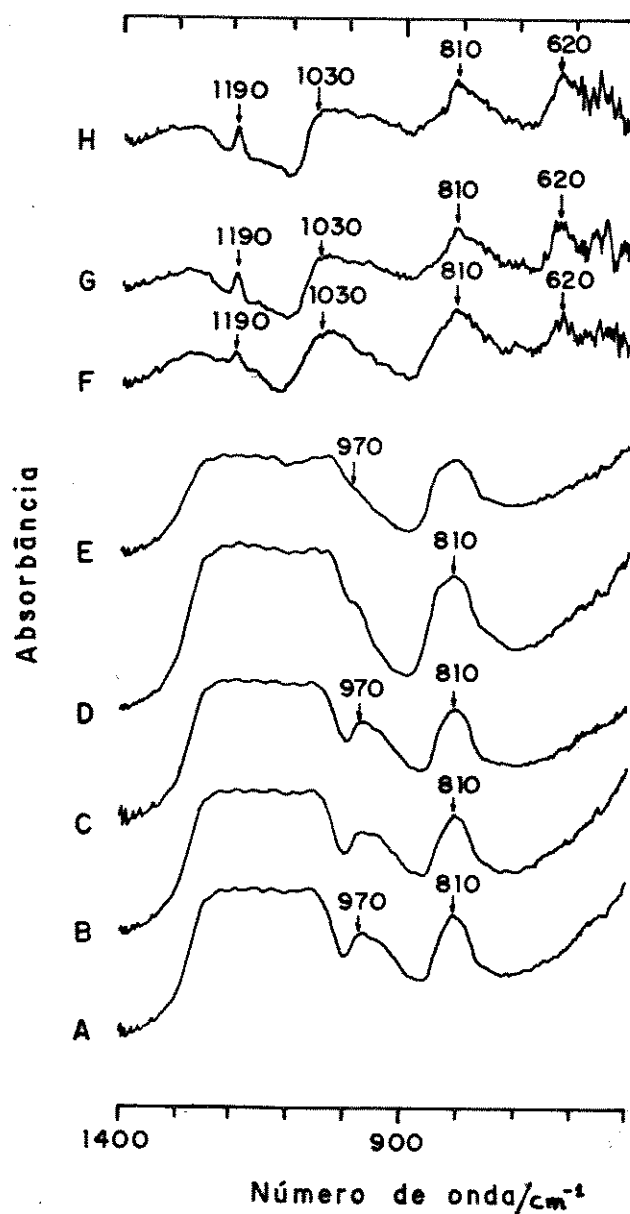


Figura 6: Espectros fotoacústico (PA) da SiO_2 para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) temperatura ambiente; (B) 473; (C) 573; (D) 773; (E) 973; (F) 1273; (G) 1473 e (H) 1573K.

Os espectros Raman, figura 7, obtidos para sílica mostram bandas próximas a 416 e 468cm^{-1} cujas intensidades relativas variam com o aumento da temperatura de calcinação evidenciando mudanças estruturais na superfície. As bandas Raman à 129 , 205 , 466 e 1160cm^{-1} para amostras de sílica aquecidas à 1273K são típicas da estrutura α -quartzo^{35,44}, enquanto que as bandas encontradas a 114 , 230 , 418 e 1080cm^{-1} para amostras tratadas à 1473 e 1573K são características da α -cristobalita^{39,49}, conforme observado anteriormente através dos espectros IV.

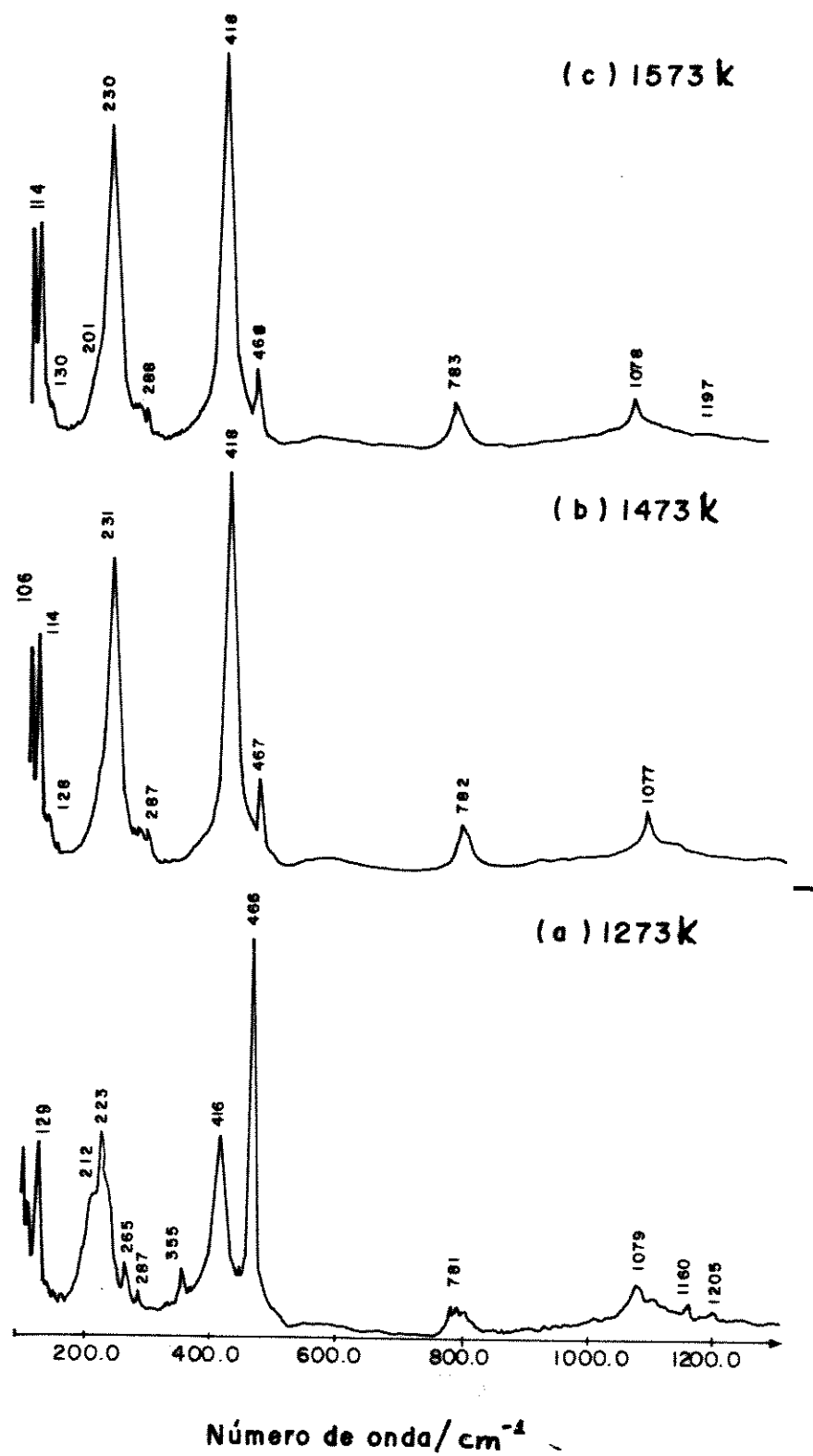


Figura 7: Espectros Raman da SiO_2 tratada a: (A) 1273; (B) 1473 e (C) 1573K.

O conjunto de bandas observadas nos espectros IV das figuras 8 e 9 a 350, 500, 605, 660 e 820cm⁻¹ são características dos poliédros NbO₆, NbO₇ e NbO₈ presentes na estrutura do óxido de nióbio(V)^{45,46}. As duas bandas observadas na região de 600-680cm⁻¹ estão presentes em todos os espectros do óxido de nióbio(V) [figura 10], sendo que a banda encontrada à 660cm⁻¹ é atribuída ao estiramento simétrico das ligações Nb-O dos poliedros de nióbio⁴⁶.

A 830cm⁻¹ pode-se observar uma banda larga, a qual muitos autores atribuem à ligação colinear Nb-O-Nb de sítios NbO₆ distribuídos pelos vértices⁴⁷. Na região de 300-500cm⁻¹ as bandas encontradas são assinaladas para distorções no octaédro NbO₆ do óxido de nióbio, e também, ao estiramento simétrico e assimétrico de Nb-O-Nb^{48,49}.

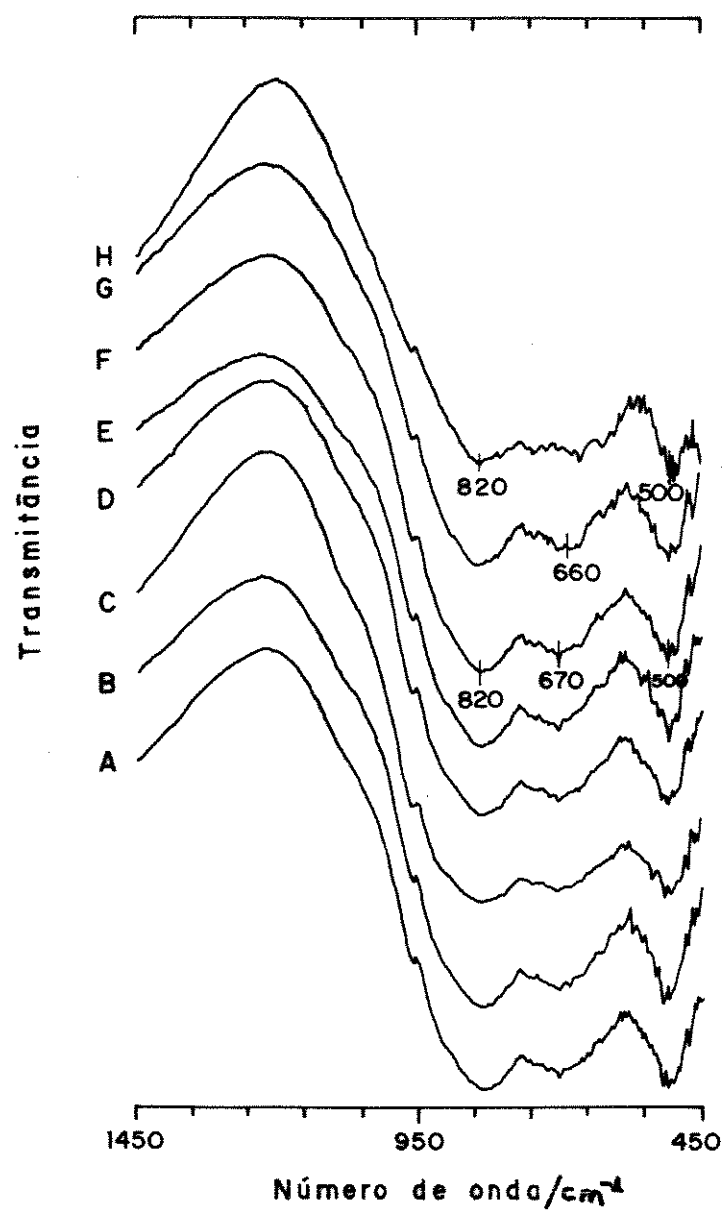


Figura 8: Espectros IV da Nb_2O_5 obtidos em KBr para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) temperatura ambiente; (B) 473; (C) 573; (D) 773; (E) 973; (F) 1273; (G) 1473 e (H) 1573K.

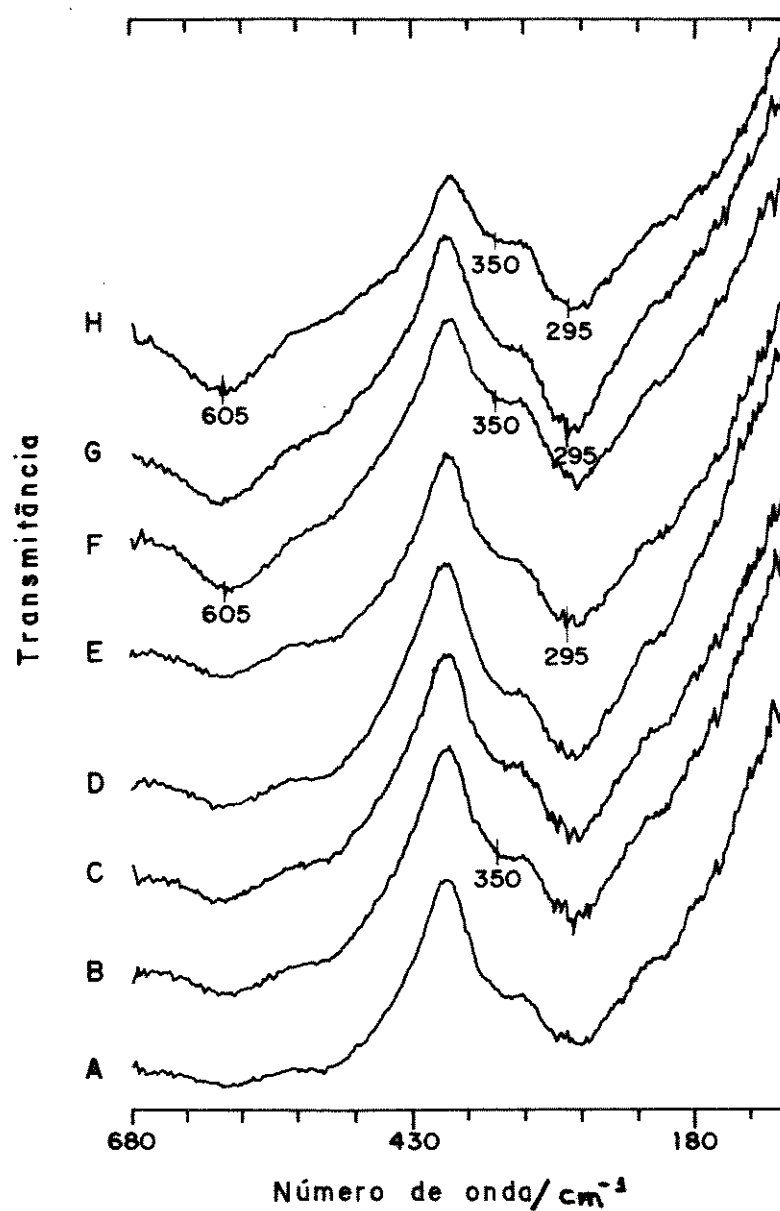


Figura 9: Espectros IV da Nb_2O_5 obtidos em suspensão de nujol sobre janelas de polietileno para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) temperatura ambiente; (B) 473; (C) 573; (D) 773; (E) 973; (F) 1273; (G) 1473 e (H) 1573K.

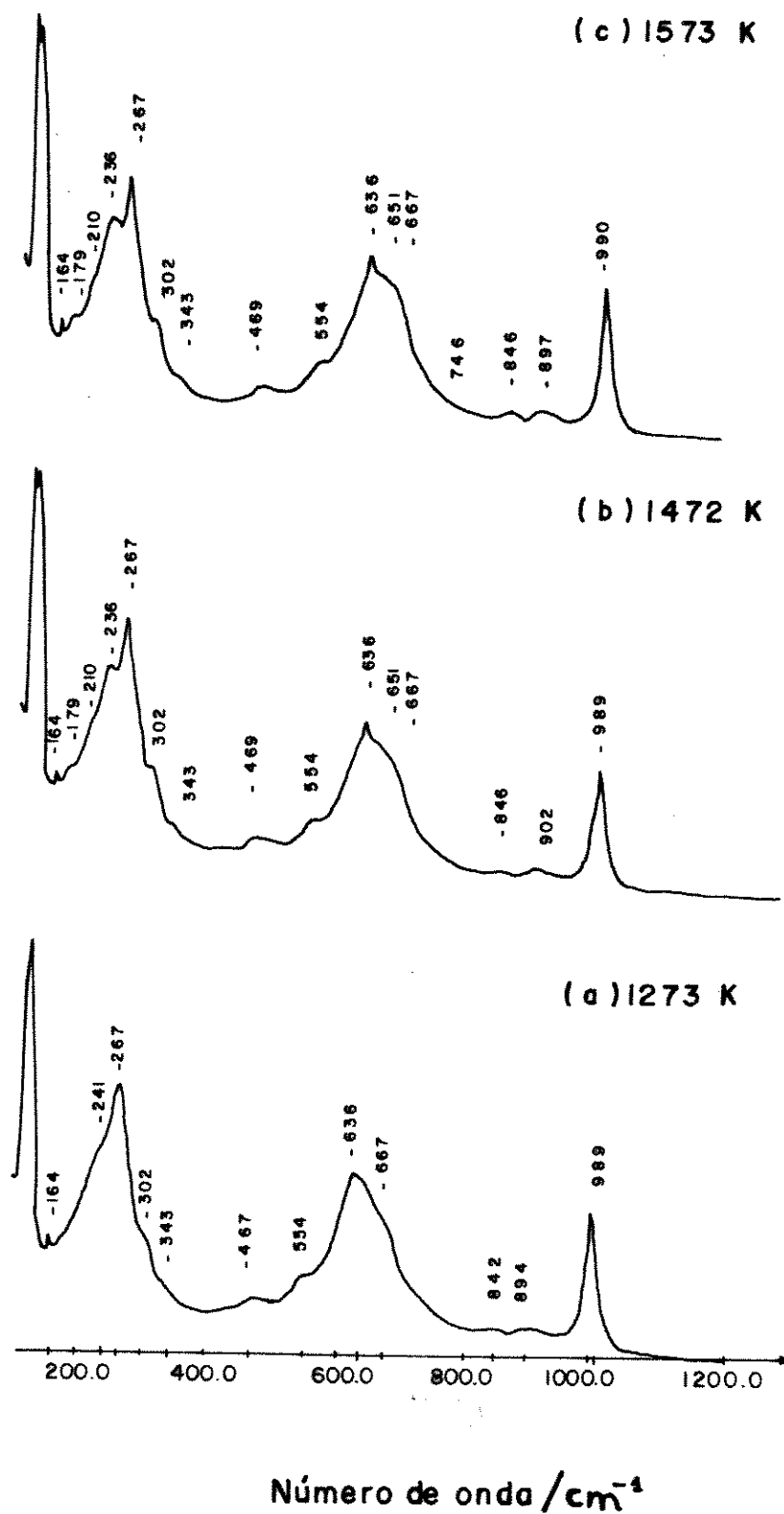


Figura 10: Espectros Raman da Nb₂O₅ tratada à: (A) 1273; (B) 1473 e (C) 1573K

Os espectros IV de transmissão da sílica modificada com óxido de nióbio(V), SiNb , tratado termicamente à diferentes temperaturas, figuras 11 e 12, mostram um perfil espectral similar ao da matriz (sílica gel) com bandas à aproximadamente, 300, 390 485, 620, 785 e 1100cm^{-1} (forte e larga) quando aquecido à 1573K, correspondendo a estrutura da α -cristobalita.

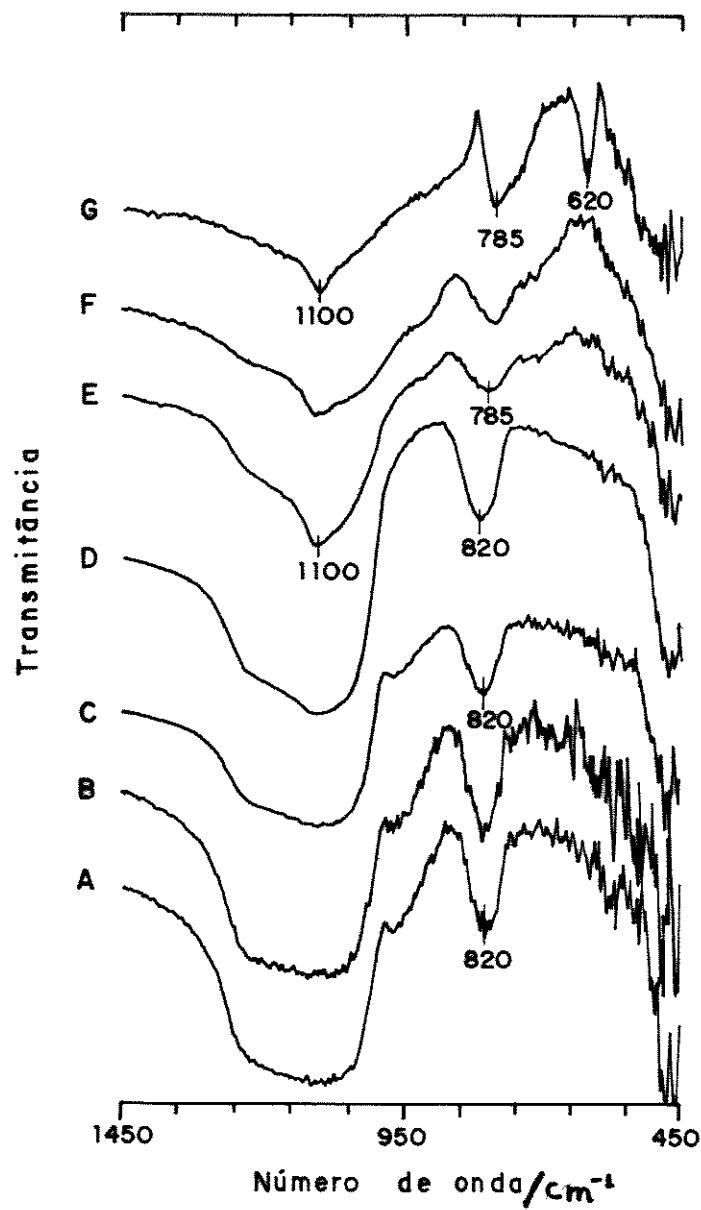


Figura 11: Espectros IV da SiNb obtidos em KBr para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) 473; (B) 573; (C) 773; (D) 973; (E) 1273; (F) 1473 e (G) 1573K.

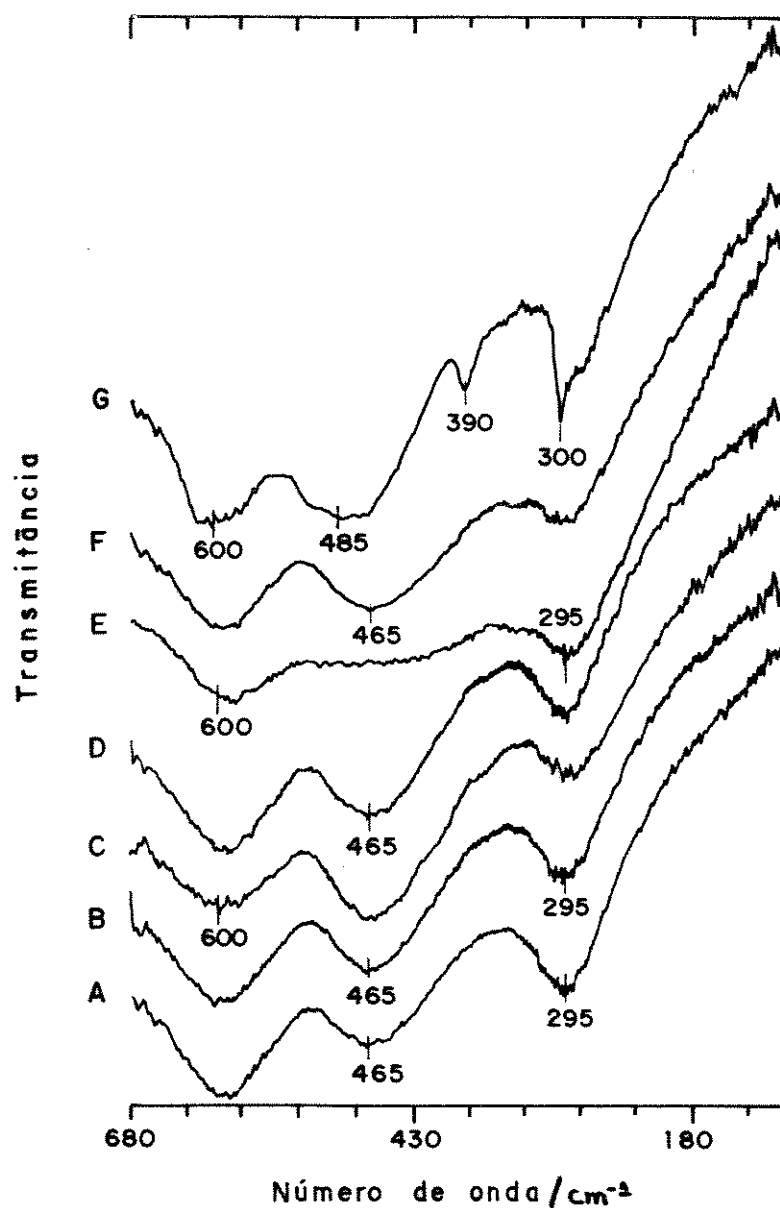


Figura 12: Espectros IV da SiNb obtidos em suspensão de nujol sobre janelas de polietileno para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) 473; (B) 573; (C) 773; (D) 973; (E) 1273; (F) 1473 e (G) 1573K.

A predominância de bandas características da sílica gel pode ser atribuído ao recobrimento relativamente baixo da superfície com o óxido de nióbio(V).

Para os espectros PA obtidos para SiNb [fig.13], novamente percebe-se que o conjunto de bandas à 620, 810 e 1180cm^{-1} , referem-se aos modos vibracionais da sílica gel. Entretanto, comparando-se estes espectros com os da figuras 6 verifica-se que a banda à 620cm^{-1} já é observada em amostras de SiO_2 tratadas à 1273K, enquanto que , na figura 13 esta banda aparecerá, somente à 1573K. Este comportamento sugere a estabilização de fase pela presença do óxido de nióbio(V) na superfície da matriz sílica gel⁴³.

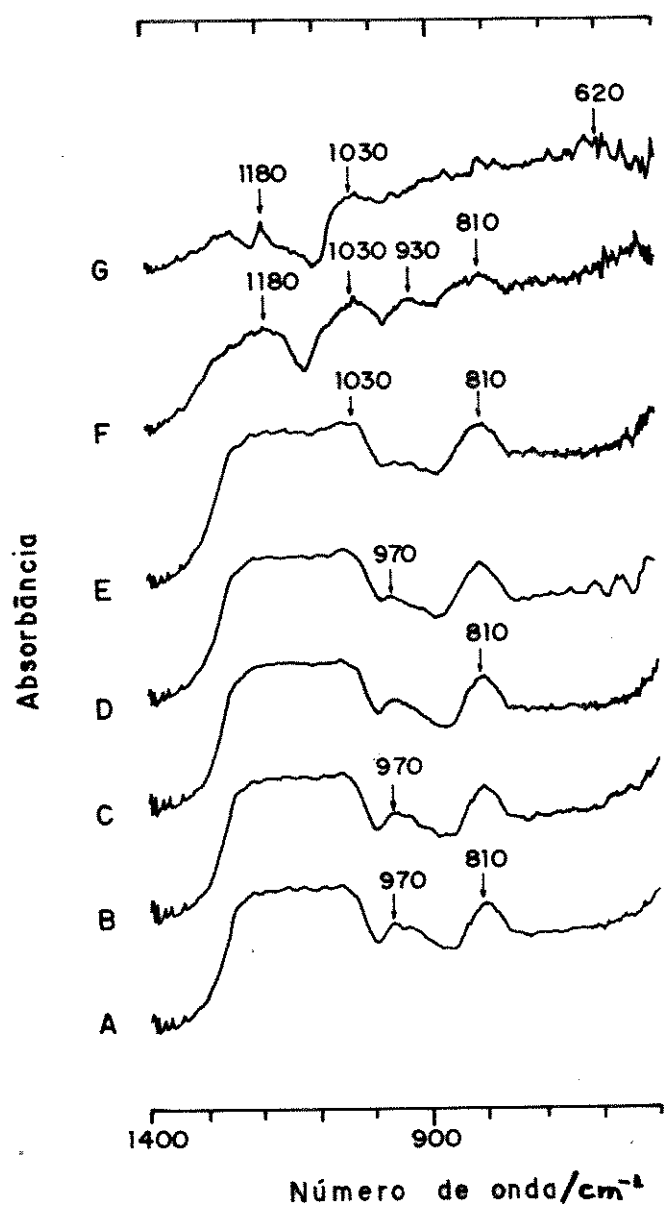


Figura 13: Espectros fotoacústico (PA) da SiNb para amostras tratadas à diferentes temperaturas; (A) 473; (B) 573; (C) 773; (D) 973; (E) 1273; (F) 1473 e (G) 1573K.

Os espectros Raman observados para SiNb [fig.14] pré-calcinados a 1273, 1473 e 1573K indicam a presença de bandas próximas a 470, 636, 670 e 989cm^{-1} as quais encontram correspondência nos espectros Raman do óxido de nióbio(V) tratado nas mesmas temperaturas, sendo portanto atribuídas ao óxido presente na superfície. Contudo, um segundo conjunto de bandas, observadas a 232, 414 e 1079cm^{-1} para a amostra tratada a 1573K foram atribuída a estrutura da α -cristobalita^{40,45}.

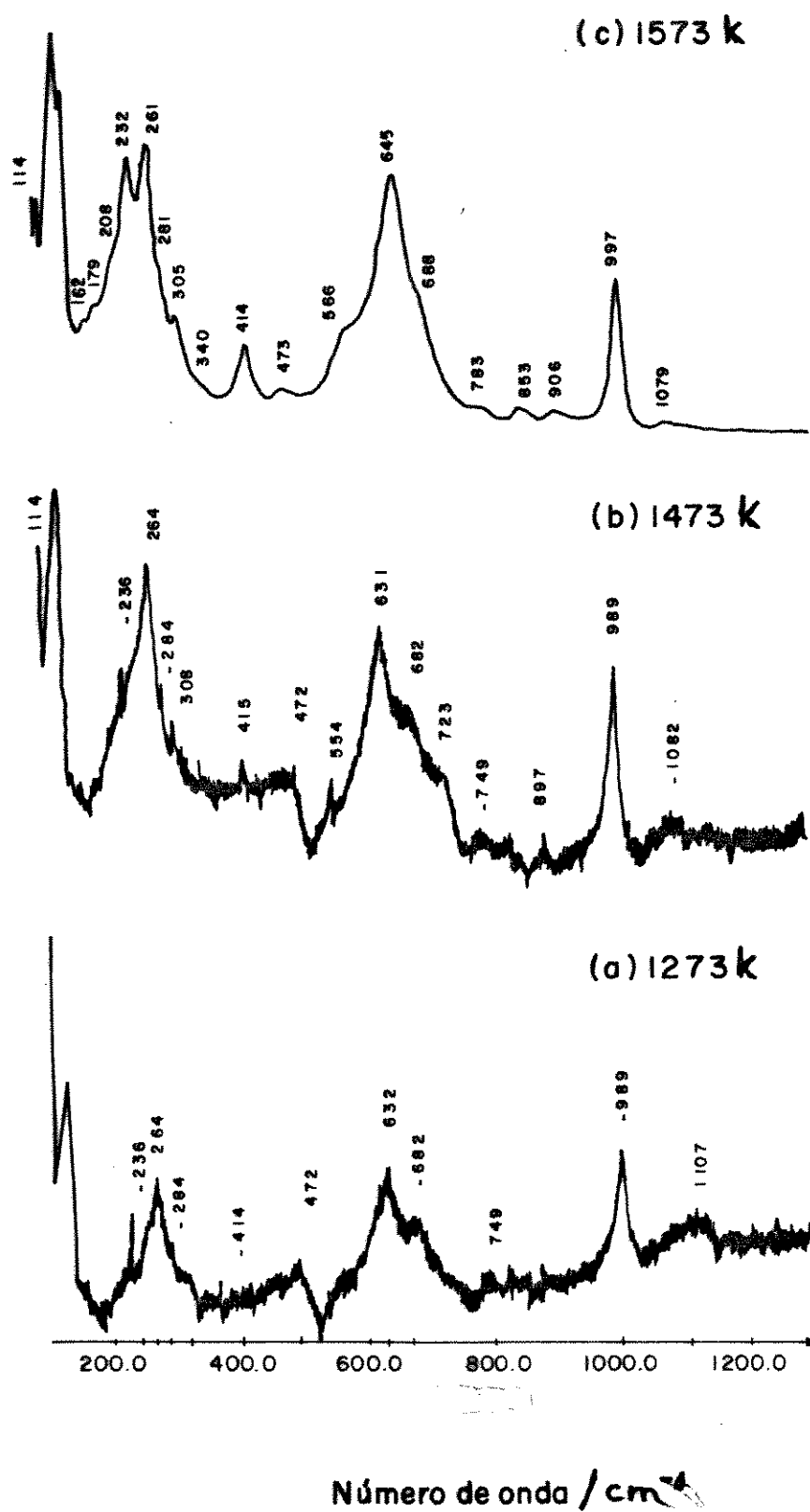


Figura 14: Espectros Raman da SiNb tratada à: (A) 1273; (B) 1473 e (C) 1573K

2.4- CONCLUSÕES

A fase de óxido de nióbio na superfície da sílica é estável a altas temperaturas de calcinação, o que se deve a formação da ligação Si-O-Nb. A baixa densidade do óxido metálico na superfície inibe a aglomeração em partículas maiores e a estabilidade da submonocamada evita, também, a migração do íon metálico para o interior da matriz. A drástica redução na área superficial do material SiNb coincide com a temperatura na qual a reorganização da superfície foi observada. Para temperatura de 1573K o óxido de nióbio cristaliza-se como uma fase separada com estrutura similar $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$.

Os espectros infravermelho por transmissão obtidos para as amostras de sílica gel e óxido de nióbio(V), tratadas à diferentes temperaturas, em pastilhas de KBr ou suspensão de nujol, foram extremamente úteis nas atribuições das bandas características dos materiais e na constatação de mudanças decorrentes do aumento da temperatura de pré-calcinação das amostras. Contudo, nos espectros obtidos para sílica gel modificada com óxido de nióbio(V) pode-se observar, apenas, bandas características da matriz sílica gel.

Espectros Raman e infravermelho com detecção fotoacústica complementaram os estudos de caracterização e através deles pode-se identificar as bandas referentes ao óxido de nióbio enxertado, bem como a estabilização do suporte devido à presença deste mesmo óxido (ausência da banda à 620cm^{-1} para amostras de SiNb pré-tratadas à 1273 e 1473K).

2.5- REFERÊNCIAS.

- 1- E.I.Ko, R. Brafali, N.T.Nuhfer and N.J.Wagner; J. Catal., 95 (1985) 260.
- 2- N.Ichikuni, K.Asakura and Y.Iwasawa; J. Chem. Soc. Chem. Commun.; (1991) 112.
- 3- M. Nishimura, K.Asakura and Y.Iwasawa; J. Chem. Soc. Chem. Commun.; (1986) 1660.
- 4- K.Asakura and Y.Iwasawa; J. Phys. Chem., 95 (1991) 1711.
- 5- V.B.Aleskovskii and Ya.A.Yuffa; Zhurnal Vses. Kem. Ob-Va im D.I. Mendeleeva, 34 (1989) 29.
- 6- K.Asakura, M.Nishimura and Y.Iwasawa, J. Mol. Catal., 55 (1989) 159.
- 7- Y.Iwasawa, M.Ishimura and K.Asakura, J.Chem.soc. Chem. Commun., (1986) 1660.
- 8- C.C,Perry, X.Li and D.N.Waters; Spectrochim. Acta, 47A (1991) 1487.
- 9- A.Bertoluzza, C.Fagnano and M.A.Morelli; J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982)117.
- 10- M. Shirai, K.Asakura and Y.Iwasawa; J. Phys. Chem., 95 (1991) 9999.
- 11- E.I.Ko and J.G.Weissman; Catal. Today, 8 (1990) 27.
- 12- B.A.Morrow and McFarlan; J.Phys. Chem., 96 (1992) 1395.
- 13- M.Muroya; Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 1019.
- 14- R.S.Pandurangi and M.S.Seehra; Appl. Spectrosc., 45 (1991) 673.

- 15- R.S.Pandurangi and M.S.Seehra; Appl. Spectrosc., 46 (1991) 1719.
- 16- R.S.Pandurangi and M.S.Seehra; Anal. Chem., 62 (1990) 1943.
- 17- H.Hövel, P.Grasse and W.Thesis; J. Non-Cryst. Solids, 145 (1992) 159.
- 18- J.G.Weissman, E.I.Ko and P.Wynblatt; J. Catal., 108 (1987) 383.
- 19- R. Fontaine, R.Caillat, L.Feve and M.J.Guittet; J.Electron. Spectrosc., 10 (1977) 349.
- 20- V.I.Nefedov, D.Gati, B.F.Dzhurinskii, N.P.Sergushin and Ya.V.Salyn; Russ. J. Inorg. Chem., 20 (1975) 1279.
- 21- J.H.Scofield; J. Electron. Spectrosc., 8 (1976) 129.
- 22- B.R.King, H.C.Pastel, D.A.Gulino and B.J.Tatarchuk; Thin Solid Film, 192 (1990) 351.
- 23- F.J.Gil-LLambias, A.M.Escudey, J.L.G.Fierro and A.L.Agudo; J. Catal., 95 (1985) 520.
- 24- E.V.Benvenutti, Y.Gushikem, C.U.Davanzo, S.C. de Castro and I.L.Torriani; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (1992).
- 25- T.Ikeya and M.Senna; J. Non-Cryst. Solids, 105 (1988) 243.
- 26- P.A.Burke and E.I.Ko; J. Catal., 129 (1991) 38.
- 27- E.I.Ko and S.M.Maurer; J. Chem. Soc. Chem. Commun, (1990) 1062.
- 28- S.M.Maurer and E.I.Ko; J. Catal, 135 (1992) 125.
- 29- E.I.Ko and J.G.Weissman; Catal. Today, 8 (1990) 27.
- 30- Joint Committee on Power Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)
Power Diffraction File, Search Manual (Hanwalt Method) Inorg.

Comp. 1973.

- 31- B.M. Gatehouse and A.D. Wadsley; *Acta Cryst.*, 17 (1964) 1545.
- 32- N. Terao; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 4 (1965) 8.
- 33- S. Kitahara, K. Takada, T. Sakata and H. Muraishi; *J. Colloid Int. Sci.*, 84 (1981) 519.
- 34- R.M. Almeida, T.A. Guiton and C.G. Pantano; *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 193.
- 35- D.L. Wood and E.M. Rabinovich; *Appl. Spectrosc.*, 43 (1989) 263.
- 36- D. Toffolo and N. Lockington; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 42 (1981) 579.
- 37- C.C. Perry and X. Li; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 761.
- 38- H.E. Fischer, S.A. King, J.B. Miller, J.Y. Ying, J.B. Benziger and J. Schwartz; *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4403.
- 39- J. Etchepare, M. Merian and P. Kaplan; *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 1531.
- 40- J.B. Kinney and R.H. Staley; *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 3735.
- 41- S. Denofre, Y. Gushikem, S.C. de Castro and Y. Kawano; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 1057.
- 42- C.H. Lochmuller and M.T. Kersey; *Langmuir*, 4 (1988) 572.
- 43- J.B. Bates; *J. Chem. Phys.*, 57 (1973) 4042.
- 44- P.F. McMillan and A.M. Hofmeister in F.C. Hawthorne (Ed), *Reviews in Mineralogy: Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, Mineralogical Society of America, Books Crafters, Chelsea, Michigan, Vol. 18 (1988) p.144.
- 45- A.A. Connell, S.S. Anderson and C.N.R. Rao; *Spectrosc. Acta*,

32(A) (1976) 1067.

46- K.Fukumi and S.Sakka; J. Mat. Sci., 23 (1988) 2819.

47- J.M.Jehng. and I.E.Wachs; Chem. Mat., 3 (1991) 100.

48- Y.S.Jing, A.Auroux and J.C.Vedrine; J. Chem. Soc. Faraday
Trans.I, 85 (1989) 4179.

49- T.I.Keya and M.Senna; J. Non-Cryst. Solids, 105 (1988) 243.

III:CAPITULO II- Determinação da Capacidade de Troca do Óxido de Nióbio(V) Enxertado Sobre a Superfície da Sílica Gel e Caracterização dos Sítios Ácidos Presentes na Superfície Modificada.

3.1- INTRODUÇÃO

A modificação da superfície da sílica gel por grupos orgânicos e inorgânicos (óxidos de metais) com propriedades ácidas ou básicas levam a obtenção de adsorventes¹⁻³ específicos para os quais tais grupos são ativos. Estes materiais têm sido caracterizados por sua alta seletividade e eficiência na adsorção de uma determinada classe de íons metálicos⁴⁻⁶.

Geralmente, óxidos hidratados de vários íons metálicos polivalentes como: óxido de titânio(IV), óxido de estanho(IV) e óxido de nióbio(V), utilizados como trocadores iônicos, apresentam propriedades anfóteras. Portanto, a capacidade de adsorção de cátions ou ânions por estes materiais é função do pH do meio reacional⁷. Estes óxidos quando se encontram altamente dispersos na superfície de suportes formando uma monocamada ou pequenos aglomerados, apresentam-se estruturalmente diferentes dos respectivos óxidos puros e conseqüentemente, diferenças nas suas propriedades químicas também podem ser observadas. Em alguns casos, propriedades de adsorção e atividade catalítica de óxidos altamente dispersos aumentam em relação à forma não suportada⁸⁻¹².

O óxido de nióbio(V) é conhecido como um bom trocador iônico mas é termodinamicamente metaestável e pode perder sua capacidade de troca quando estocado ao ar⁷. As propriedades de troca da SiNb , bem como a estabilidade térmica dos sítios de trocas não são conhecidas. Estas informações são relevantes uma vez que recentemente foi observado que óxidos metálicos enxertados podem

adsorver reagentes na superfície e portanto, são potencialmente úteis em análises químicas^{13,8}, como trocadores iônicos¹⁴ e para obtenção de sensores eletroquímicos¹⁵⁻¹⁷.

Neste capítulo serão investigadas as propriedades ácidas e a estabilidade da superfície da sílica gel com óxido de nióbio(V) enxertado em temperaturas entre 423-1573K. As propriedades de troca das amostras pré-tratadas também foram investigadas.

3.2- PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1- Isoterma de Adsorção de ions metálicos pela SiNb em diferentes pH.

Foram estudadas as isotermas de adsorção para os ions Cu(II), Co(II) e Ni(II) em meio aquoso, á diferentes pH pela técnica de batelada¹⁸. Utilizou-se os cloretos dos sais dos ions metálicos.

Várias amostras foram pesadas, cada uma contendo aproximadamente 200mg do material funcionalizado, e transferidas para tubos de agitação em presença de uma alíquota de 15mL da solução padronizada do ion metálico. O volume final nos tubos de agitação foi completado á 50mL e o pH da solução resultante ajustado. modo a obter um volume final de 50mL em cada um dos tubos preparados.

Os tubos foram levados para agitar durante 3 horas a 298K.

Terminada a agitação o sólido foi separado do líquido por decantação e analisou-se o metal presente no líquido sobrenadante pelos métodos convêncionais de titulação complexométrica com EDTA (0,01M)¹⁹.

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

$$Nf = (Na - Ne)/W$$

onde W é a massa da SiNb (em g), Na é o número de mol inicial do

metal em solução e N_s o número de mol em solução em equilíbrio com a fase sólida.

OBSERVAÇÕES: 1- As soluções estoques dos íons metálicos foram preparadas de maneira a obter uma concentração de íons metálicos em torno de $5,0 \times 10^{-3}M$.

2- Os pH das soluções foram ajustados pela adição de HCl ou NaOH de acordo com a necessidade. O pH de equilíbrio dos tubos após a agitação também foi medido.

3- Mediu-se os pH das soluções utilizando-se o aparelho Digital-pH-Meter E 500 da Metrohn Herisau e o eletrodo de vidro da Metrohn AG 9100 Herisau.

3.2.2- Isoterma de Adsorção de Íons Metálicos Pela Sílica Gel Pura (Sip) em diferentes pH.

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

Procedeu-se do modo descrito no item 3.2.1. Contudo, a sílica funcionalizada(SiNb) foi substituída pela sílica gel pura (Sip).

3.2.3- Isotermas de Adsorção de Íons Metálicos Pela SiNb Pré-Tratadas a Diferentes Temperaturas.

Neste estudo, também foi utilizada a técnica de batelada e os íons metálicos citados anteriormente.

Preparou-se seis tubos de agitação contendo, cada um cerca de 200mg da SiNb aquecidas a diferentes temperaturas (423, 473, 573,

773, 973 e 1273K), 15mL de uma solução padronizada do íon metálico e uma alíquota de 35mL da solução pH 8,6.

Os tubos foram levados para agitar durante 3 horas a temperatura ambiente.

Terminada a agitação, separou-se o sólido do líquido por decantação e analisou-se o metal presente no líquido sobrenadante pelos métodos convencionais de titulação complexométricas com EDTA (0,01M).

3.2.4- Caracterização dos Sítios Ácidos Presentes na Superfície da SiNb.

A acidez da superfície do material SiNb foi investigada por espectroscopia no infravermelho utilizando-se o espectrofotômetro da Perkin Elmer 1600 série FT-IV com resolução de 4cm^{-1} , através da técnica de adsorção de piridina²⁰.

Inicialmente, as amostras da SiNb pré-aquecidas a diferentes temperaturas foram trituradas em almofariz de ágata e peneiradas (granulação de 250 mesh). Em seguida, obtêve-se pastilhas finas do material com aproximadamente 40mg de massa e 5cm^2 de área. Estas pastilhas foram levadas para uma cela especial, construída para obtenção de espectros de materiais sob vácuo ou a pressão controlada de vários gases, confeccionada em quartzo²¹. Através de um forno elétrico presente na parte superior da cela, o material em estudo pode ser submetido ao tratamento térmico, a temperaturas de até 973K. A cela é conectada a uma linha de vácuo sem graxa,

pela qual são introduzidos os gases no seu interior sob pressão controlada. Com o auxílio de uma bomba de difusão de mercúrio pode-se conseguir pressão de 10^{-2} Pa no interior da cela (Figura 1).

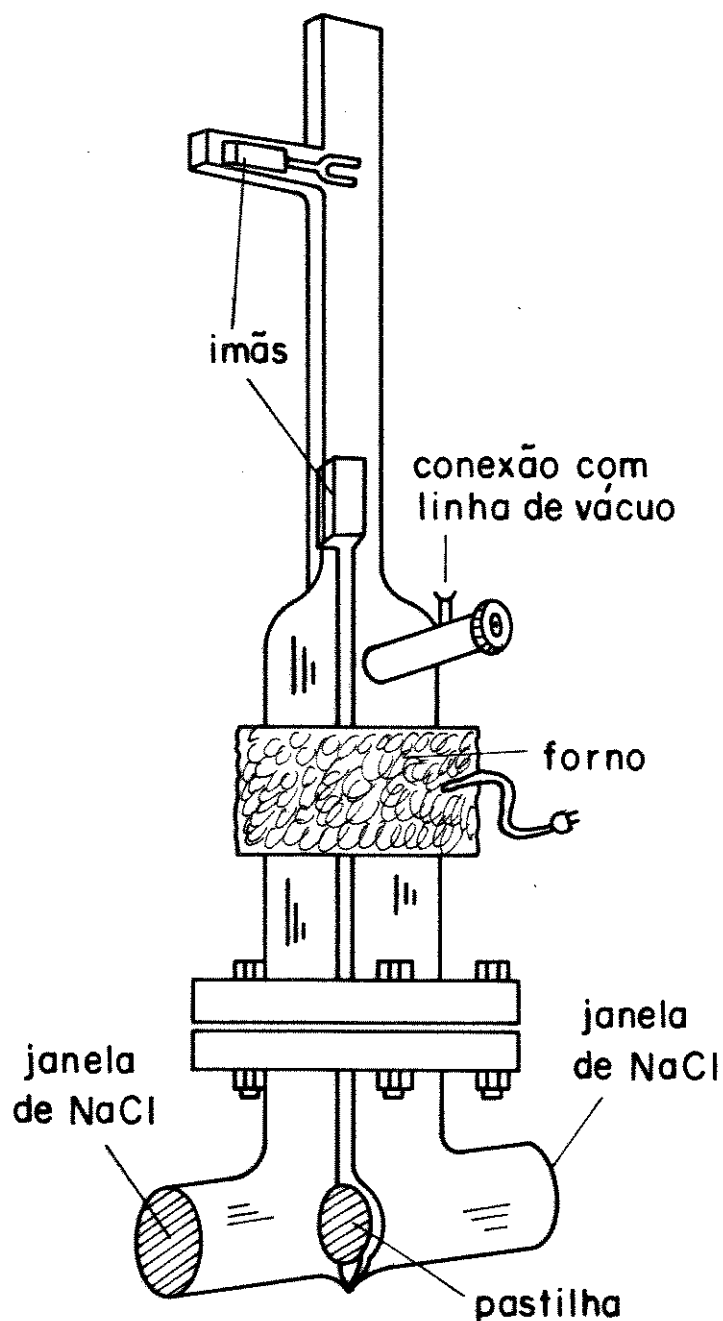


Figura 1: Cela de quartzo utilizada na determinação dos sítios ácidos da SiNb por espectroscopia no infravermelho.

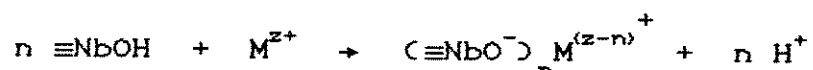
A interação da piridina com a superfície da SiNb calcinada a temperaturas variadas foi acompanhada através do aquecimento progressivo da temperatura até 573K sob vácuo (10^{-2} Pa).

As pastilhas dos materiais estudados foram evacuadas a temperatura ambiente por 5 minutos à pressão de 10Pa e, então piridina foi introduzida na cela e as pastilhas foram aquecidas a temperatura programada por 1 hora sob vácuo (10^{-2} Pa).

3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.3.1- Isotermas de Adsorção de Ions Metálicos

O óxido de nióbio(V) possui uma grande capacidade de troca iônica⁷. A adsorção por um ácido sólido de um ion M^{z+} presentes numa solução aquosa pode ser entendida como uma reação de troca iônica envolvendo um ou vários grupos hidroxilas:



onde $\equiv NbOH$ é a representação dos sítios ácidos de Brønsted no "bulk" Nb_2O_5 . A quantidade de metal adsorvido é portanto, uma função do pH da solução e também da afinidade do sólido pelo metal M^{z+} .

Assumindo que a adsorção de M^{z+} pela superfície SiNb pode ser representada por uma equação similar, foram determinadas as isotermas de troca para ions Co(II), Ni(II) e Cu(II).

Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas I-III, onde (Nf) é a quantidade de mol do metal fixo na superfície e (C) é a concentração do metal em solução, em equilíbrio com a fase sólida.

Observando os dados contidos nas Tabelas I-III verifica-se que ocorre um aumento na adsorção de ions metálicos pela SiNb à medida em que o meio reacional torna-se mais básico²². Em pH mais alto, os ions H^+ serão deslocados e teremos a presença de uma carga negativa sobre o oxigênio o que favorece a adsorção com

formação de $(\equiv\text{NbO}^-)_z\text{M}^{z+}$ e portanto, um processo de troca iônica²³⁻²⁵.

TABELA I- Isoterma de adsorção para o íon Cu(II) pela SiNb em diferentes pH.

pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nf (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
1,3	1,4	0,0010	7,42
2,7	2,9	0,0035	7,37
6,0	3,9	0,0130	7,18
7,6	4,1	0,0155	7,13
8,9	4,8	0,0255	6,93
10	5,2	0,1370	4,70
11	5,7	0,2230	2,97
12	7,7	0,2850	1,75

TABELA II- Isoterma de adsorção para o íon Co(II) pela SiNb em diferentes pH.

pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nf (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
1,3	1,8	0,0095	7,23
2,5	3,2	0,0095	7,23
5,3	4,6	0,0095	7,23
6,1	4,7	0,0245	6,93
6,9	4,8	0,0494	6,43
8,5	5,2	0,1235	4,70
9,2	5,8	0,1978	3,46
10	6,6	0,2296	2,82

TABELA III- Isoterma de adsorção para o íon Ni(II) pela SiNb em diferentes pH.

pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nf (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
1,9	1,9	0,0035	6,09
3,7	3,5	0,0060	6,04
5,5	4,3	0,0085	5,99
6,7	4,4	0,0110	5,94
7,1	4,6	0,0236	5,89
8,4	4,7	0,0310	5,54
9,1	4,8	0,0359	5,54
11	6,8	0,1299	3,56

Analisando as isotermas de troca iônica obtida para SiNb (fig.2) percebe-se uma diferença de afinidade do material pelos ions metálicos, i.é., $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Contudo, o ponto de inflexão a $\text{pH} \cong 5,0$ é praticamente coincidente para os três cátions. Para isotermas de troca do Nb_2O_5 um ponto de inflexão foi observado em $\text{pH} \cong 8^7$. Portanto, pode-se concluir que o óxido enxertado na superfície da sílica é um trocador iônico ácido mais forte do que o Nb_2O_5 . Esta conclusão é suportada pelo valor recentemente encontrado de $\text{pH} \cong 7,6$ para o ponto de carga zero do Nb_2O_5 ²⁵.

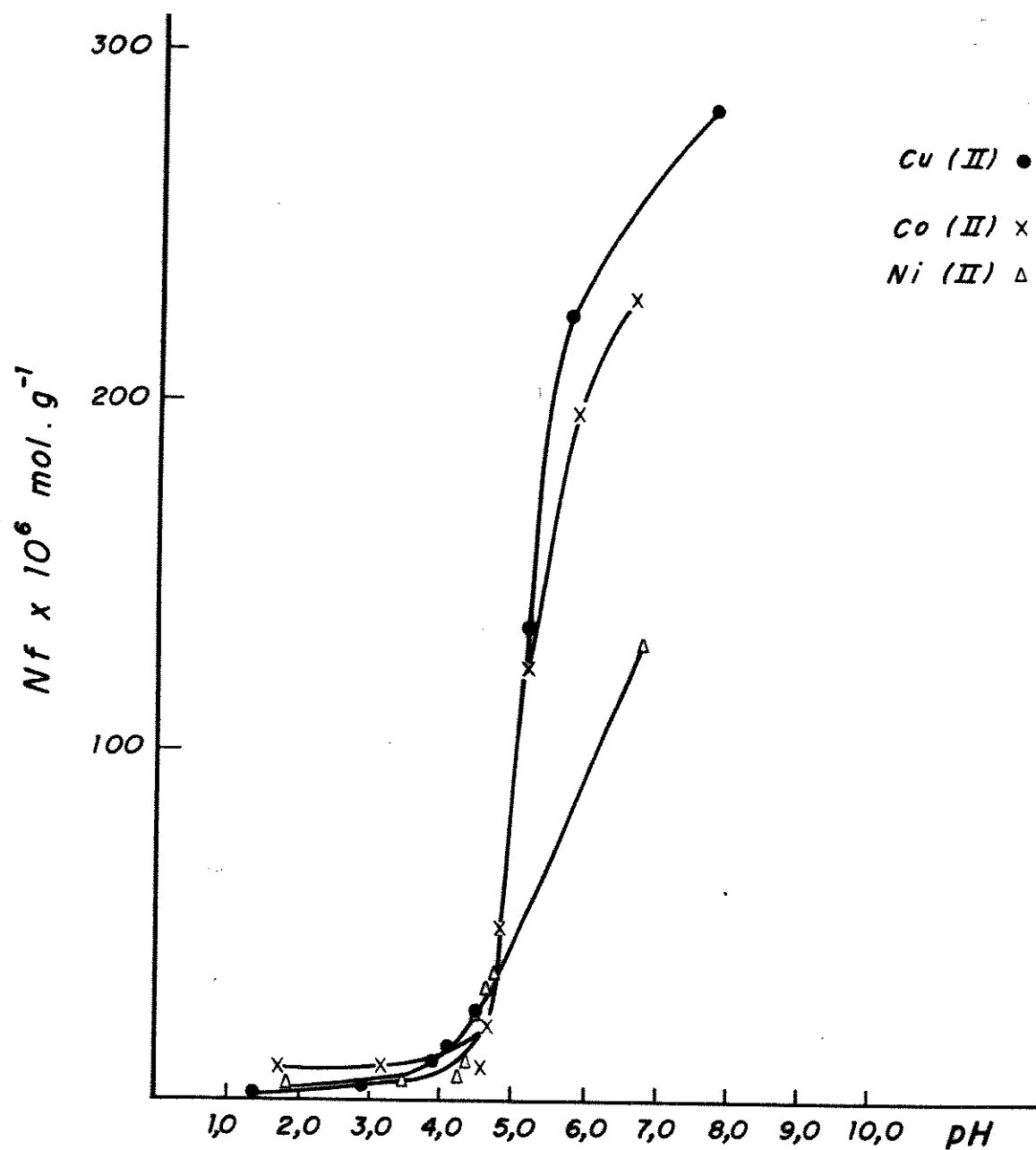


Figura 2: Isoterma de troca para $\text{Cu}^{2+}(\bullet)$, $\text{Co}^{2+}(\times)$ e $\text{Ni}^{2+}(\Delta)$ em SiNb para diferentes pH de solução.

A sílica gel pura também tem sido muito utilizada como trocador iônico ou adsorvente de espécies químicas²⁶⁻²⁸. Portanto, investigou-se a participação da matriz sílica gel na capacidade de adsorção dos cátions encontrada para o material SiNb. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas IV-VI.

TABELA IV- Isoterma de adsorção para o íon Cu(II) pela Sip em diferentes pH.

pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nf (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
2,0	1,0	0,0035	7,18
3,5	2,5	0,0110	7,03
5,4	5,2	0,0135	6,98
6,3	5,2	0,0210	6,83
7,2	5,3	0,0210	6,83
8,4	5,4	0,0210	6,83

TABELA V- Isoterma de adsorção para o ion Co(II) pela Si_p em diferentes pH.

pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nr (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
1,2	1,5	0,0370	6,98
2,6	2,9	0,0370	6,98
5,3	5,9	0,0370	6,98
6,0	5,9	0,0496	6,43
6,9	6,3	0,0495	6,43
8,9	6,6	0,0615	6,19

TABELA VI - Isoterma de adsorção para o ion Ni(II) pela Si_p em diferentes pH.

pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nr (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
1,2	1,4	0,0189	5,84
2,6	2,9	0,0189	5,84
5,3	5,2	0,0189	5,84
6,3	6,1	0,0189	5,84
6,9	6,4	0,0189	5,84
8,9	6,8	0,0239	5,74

Observou-se uma pequena contribuição por parte da matriz no processo de adsorção dos ions metálicos, contudo, comparando os dados das Tabelas de I-VI pode-se atribuir o aumento na capacidade de adsorção dos ions metálicos à presença do óxido de nióbio(V)

exercitado sobre a matriz sílica gel.

Afim de verificar o efeito do pré-aquecimento sobre os sítios de troca presentes na superfície da SiNb, novas isotermas de adsorção foram obtidas para o material calcinado à diferentes temperaturas. Os resultados encontram-se nas Tabelas VII-IX.

TABELA VII - Isoterma de adsorção do íon Cu(II) pela SiNb calcinada à diferentes temperaturas.

Tcalcinção (K)	pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nf (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
423	7,96	3,85	0,0155	6,93
473	7,96	3,66	0,0154	6,93
573	7,96	3,87	0,0155	6,93
773	7,96	3,74	0,0154	6,93
973	7,96	3,66	0,0153	6,93
1273	7,96	5,33	0,0078	7,08

TABELA VIII- Isoterma de adsorção do íon Co(II) pela SiNb calcinada
à diferentes temperaturas.

Tcalcinção (K)	pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nf (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
423	8,84	4,06	0,0121	7,18
473	8,84	4,04	0,0119	7,18
573	8,84	4,12	0,0119	7,18
773	8,84	4,03	0,0120	7,18
973	8,84	3,79	0,0119	7,18
1273	8,84	6,70	0,0070	7,28

TABELA IX- Isoterma de adsorção do íon Ni(II) pela SiNb calcinada
à diferentes temperaturas.

Tcalcinção (K)	pH (inicial)	pH (equilíbrio)	Nf (mmol.g ⁻¹)	C x 10 ⁵ (mol.L ⁻¹)
423	8,62	5,03	0,0400	6,14
473	8,62	4,42	0,0400	6,14
573	8,62	4,51	0,0400	6,14
773	8,62	4,45	0,0400	6,14
973	8,62	3,46	0,0400	6,14
1273	8,62	6,47	0,0150	6,19

O efeito da temperatura de pré-calцинаção na capacidade de troca é mostrado na figura 3.

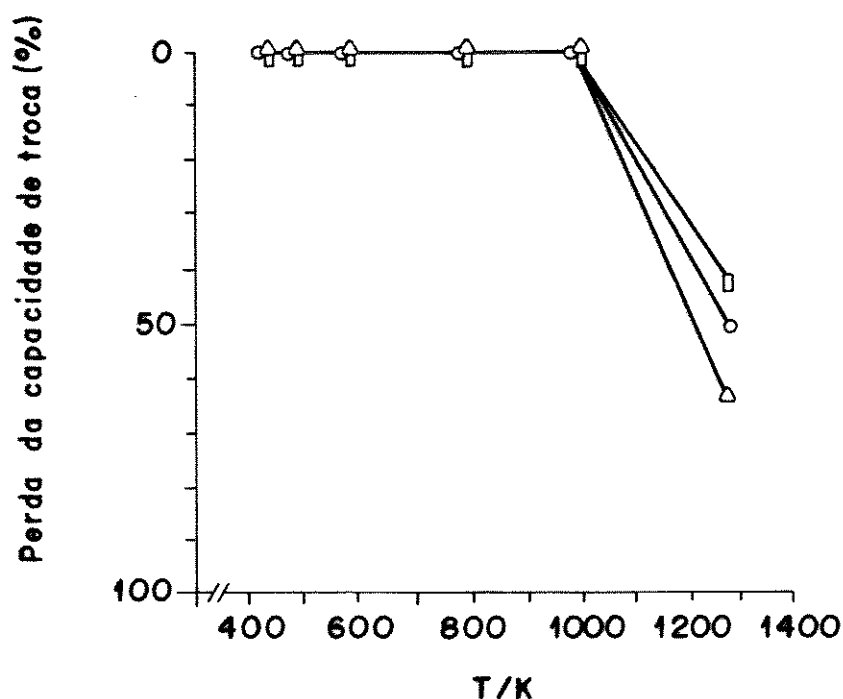


Figura 3: Variação da capacidade de troca da SiNb pré-calцинаada à diferentes temperaturas. Temperatura do experimento, 298K, solução pH = 5; (●) Cu²⁺, (▲) Ni²⁺ e (■) Co²⁺.

Note que a capacidade de troca determinada para os três metais não muda para amostras pré-calцинаadas entre 473 e 973K. Contudo, para amostras aquecidas à 1273K observa-se uma perda acentuada na capacidade de troca, i.é., 42,1% para Co²⁺, 62,5% para Ni²⁺ e 49,7% para Cu²⁺ juntamente com um aumento no pH de equilíbrio, o que foi atribuído a uma redução dos sítios

disponíveis para a troca iônica devido à maior sinterização do material. A temperatura na qual a perda de capacidade de troca é observada é aproximadamente a mesma onde a SBET mostra uma considerável redução, e onde picos fracos de difração, indicam processo de cristalização, como foi visto no capítulo I.

3.3.2- Caracterização dos Sítios Ácidos Presentes na Superfície da SiNb.

Através da espectroscopia no infravermelho, foram investigadas as propriedades ácidas da superfície da SiNb bem como a sua estabilidade pela adsorção de piridina (py) nas amostras pré-calcinadas. Os espectros registrados do material são mostrados na figura 4. A figura 4(a) mostra o espectro da py adsorvida no disco da amostra depois que o excesso de py foi retirado após 1 hora à pressão de 10^{-2} Pa. As bandas à ca. 1600 e 1440cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais 8a e 19b de py ligada ao hidrogênio em grupos silanóis livres da superfície da sílica^{29,30}. Estas bandas desaparecem após o aquecimento à 373K [fig.4(b)]. A banda de fraca intensidade ca. 1580cm^{-1} [fig.4(a)], a qual torna-se muito fraca para ser observada na figura 4(b), foi atribuída ao modo vibracional 8a da py fisicamente adsorvida na superfície³¹⁻³³. A banda à ca. 1490cm^{-1} é assinalada ao modo vibracional 19a da molécula de py que apresenta pequenas variações para as diferentes formas de adsorção da py na superfície^{34,35}. A banda a ca. 1540cm^{-1} de fraca intensidade [fig.4(a)-(b)] é

atribuída ao modo vibracional 19b do íon piridínio adsorvido num sítio ácido de Bronsted (SAB)^{36,37}.

As bandas em ca. 1610 e 1450cm⁻¹ na figura 4(a), que permanecem nas figs.4(b)-(c) e desaparecem com o aquecimento à 573K [fig.4(d)] foram atribuídas aos modos vibracionais 8a e 19b da py coordenada aos sítios ácidos de Lewis (SAL)^{32,37}, presentes na superfície do material. Para amostras pré-aquecidas à 573K [fi.4(e)]; 773K [fig.4(f)] e 973K [fig.4(g)], as bandas à ca. 1610 e 1450cm⁻¹ ainda podem ser observadas, indicando a alta estabilidade térmica dos SAL. Estas duas bandas deixam de ser detectadas para amostras pré-tratadas acima de 973K.

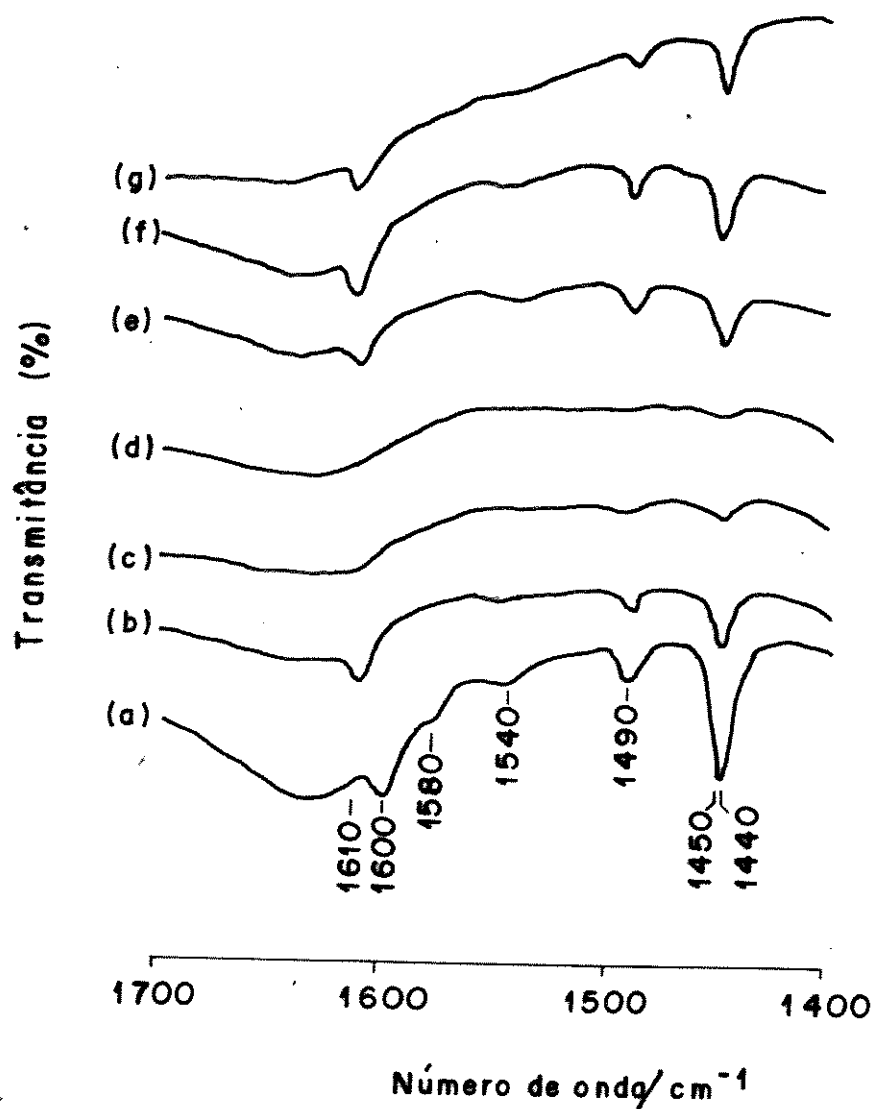


Figura 4: Espectro FT-IV da py adsorvida em SiNb pré-calcinado:

- (a) TPC = 473K; TA = 298K; (b) TPC = 473K, TA = 373K;
 (c) TPC = 473K; TA = 473K; (d) TPC = 473K, TA = 573K
 (e) TPC = 573K; TA = 373K; (f) TPC = 773K, TA = 373K
 (g) TPC = 973K; TA = 373K

TPC = Temperatura de pré-calcinação do disco suportado.

TA = Temperatura de aquecimento do disco na cela de quartzo.

3.4- CONCLUSÕES.

A SiNb demonstrou diferença de afinidade pelos íons metálicos estudados ou seja, através das isotermas de adsorção obtidas encontrou-se a seguinte ordem de preferência: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Além disso, verificou-se que o óxido de nióbio enxertado na superfície da sílica gel comporta-se como um ácido mais forte que o Nb_2O_5 livre.

Pode-se também concluir que os SAL estão centrados no átomo de nióbio coordenativamente insaturado e os de Brønsted nos grupos hidroxilas NbOH. Entretanto, quando o sólido é imerso em solução aquosa, os SAB são predominantemente gerados pela coordenação de moléculas de água aos SAL. Esta conclusão baseou-se na observação que SAB não foram detectados nas amostras aquecidas à 973K [fig.4(g)], mas em solução aquosa a capacidade de troca permanece [fig.3].

3.5- REFERÊNCIAS

- 1- K.Unger; Ang. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 267.
- 2- Y.Gushikem and J.C.Moreira; J. Colloid Int. Sci., 107, (1985) 70.
- 3- I.E.Niemark; Theor. Exp. Chem., 23 (1987) 539.
- 4- A.G.Howard, M.Volkan and Y.D.Ataman; Analyst, 112 (1987) 159.
- 5- T.I.Tikhomirova, V.M.Ivanov, A.T.Savitchev and N.S.Smirnova; Talanta, 38 (1991) 267.
- 6- C.W.Moreira and Y.Gushikem; Colloids Surf., 25 (1987) 155.
- 7- Y.Inoue, H.Ymazaki and Y.Kimura; Bull. Chem. Soc. Jpn., 58 (1985) 2481.
- 8- C.R.M.Peixoto, Y.Gushikem and N.Baccan; Analyst, 117 (1992) 1029.
- 9- S.Denofre, Y.Gushikem and C.U.Davanzo; Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28 (1991).
- 10- M.Shirai, K.Asakura, Y.Iwasawa; J.Phys.Chem. 95 (1991) 9999.
- 11- G.C.Bond and K.Buckman; Faraday Discuss.Chem. Soc., 72 (1981) 235.
- 12- E.C.Alyea, K.F.Brown and K.J.Fisher; J. Mol. Catal., 63 (1990) L 11.
- 13- L.T.Kubota, Y.Gushikem and J.C.Moreira; Analyst, 116 (1991) 281.
- 14- Y.Gushikem, C.R.M.Peixoto and L.T.Kubota, in New Developments in Ion Exchange Materials, Fundamentals and Applications, ed M.Abe, T.Kataoka and T.Suzuki, Kodansha-Elsevier, Tokyo,

1991 pg 607.

- 15- G.A.P. Zaldivar, Y.Gushikem and L.T.Kubota; J. Electranal. Chem., 318 (1991) 247.
- 16- L.T.Kubota and Y.Gushikem; Electrochim Acta, 37 (1992) 2477.
- 17- E.I.S. Andreotti, Y.Gushikem and L.T.Kubota; Proc. of Int. 4th Beijing Cof. and EXhib on Instrum. Analysis, 1991, Electroanalytical Chemistry, F107.
- 18- M.Boumahraz, V.Ya Davydov and A.V.Kiselev; Chromatographia, 15 (1982) 751.
- 19- H.A.Flaschka; "EDTA Titrations- An Introduction to Theory and Practice", 2^a Ed., Pergamon Press, Oxford 1967.
- 20- E.P.Parry; J. Catal., 2 (1963) 371.
- 21- T.Iizuka, K.Ogasawara and K.Tanabe; Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 2927.
- 22- L.T.Kubota, Y.Gushikem, S.C.de Castro and J.C.Moreira, Colloids and Surf., 57 (1991) 11.
- 23- J.P.Brunelle; Pure & Appl. Chem., 50 (1978) 1211.
- 24- S.R.Morrison; "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York and London, 1977.
- 25- J.B.Goodenough, R.Manoharam and M.Paran Thaman; J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 2076.
- 26- R.K.Iler; "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York (1979).
- 27- G.V.Lisichkin, G.V.Kudryavtsev and P.N.Nesterenko; J. Anal. Chem. URSS, 38 (1983) 1288.
- 28- M.A.Marshal and H.A.Motola; Anal Chem., 57 (1985) 729.

- 29- J.Datka, A.M.Turek, J.M.Jehng and I.E.Wachs; J. Catal., 135
(1992) 186.
- 30- E.V.Benvenutti, Y.Gushikem and C.U.Davanzo; Appl. Spectrosc.,
46 (1992) 1474.
- 31- J.Wilmshurst and H.J.Bernstein; Can. J. Chem., 35 (1957) 1183.
- 32- C.Morterra and G.Cerrato; Langmuir, 6 (1990) 1810.
- 33- G.Busca; Langmuir, 2 (1986) 577.
- 34- G.Connell and J.A.Dumesic; J. Catal. 105 (1987) 285.
- 35- G.Connell and J.A.Dumesic; J. Catal. 101 (1986) 103.
- 36- M.Francois and G.Malbois; J. Catal., 20 (1971) 350.
- 37- J.A.Lercher and G.Rumplmayr; Zeits. Phys. Chem., 146 (1985)
113.

IV: CAPÍTULO III- Estudo da reatividade de Cu(II) adsorvido sobre
óxido de nióbio(V) enxertado sobre sílica gel.

4.1- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados tem despertado grande interesse por parte de muitos pesquisadores.

Muitos estudos têm dado atenção para a preparação e investigação de filmes inorgânicos, particularmente, para aplicações em eletroanálise e eletrocatalise. Eletrodos modificados com filmes inorgânicos geralmente são constituídos por: ftalocianinas metálicas, metaloporfirinas, zeólitas, cianetos de metais de transição polinucleares (azul da prússia e compostos análogos), óxidos metálicos e sistemas relacionados (polioxometalatos)¹.

Vários autores observaram, para uma série de eletrólitos suporte, tendo por base cátions alcalinos, que o potencial redox (E^m) do eletrodo é extremamente sensível à natureza dos cátions do eletrólito suporte²⁻⁴.

Mais recentemente, soluções contendo ânions oxigenados (oxiânions) tais como, NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , considerados inertes, tem demonstrado interagir diretamente com a superfície de eletrodos metálicos (Pt, Au, Cd, Rh) e seletivamente para determinados planos cristalográficos⁵⁻⁷.

Eletrodos de pasta de carbono modificado tem sido amplamente empregados em eletroanálises. O uso de eletrodos de pasta de carbono é especialmente atrativo devido a facilidade de preparação, regeneração da superfície, possuir corrente de fundo

muito baixa e apresentar uma faixa de potencial de trabalho relativamente grande⁸⁻¹⁰.

Neste capítulo, o comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono, contendo óxido de nióbio(V) enxertado sobre sílica gel com íons cobre adsorvidos, SiNbCu, foi estudado através de voltametria cíclica (CV)¹¹.

4.2- PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1- Obtenção do material eletroativo (SiNbCu)

A SiNb, obtida pelo método descrito no capítulo I, foi utilizada para adsorção de íons Cu^{2+} dando origem ao material SiNbCu.

Amostras contendo aproximadamente 200mg de SiNb foram pesadas e transferidas para tubos de agitação em presença de 20mL de solução padronizada de íons Cu^{2+} ($1,0 \times 10^{-3}\text{M}$; $\text{pH}=4,8$) e o volume completado para 50mL com água bidestilada. Os tubos foram agitados durante 3 horas.

Terminada a agitação, a fase sólida foi separada da líquida por decantação e o metal presente no líquido sobrenadante determinado por absorção atômica.

O sólido resultante, SiNbCu, foi então, filtrado, lavado exaustivamente com água bidestilada e seco sob vácuo.

Num outro procedimento, a SiNb antes de entrar em contacto com a solução de íons cobre, foi tratada com uma solução de K_2CO_3 1,0M por cerca de 2 horas. Em seguida, o material foi filtrado, lavado várias vezes com água bidestilada e seco ao ar. Após o pré-tratamento, a SiNb foi agitada com a solução de íons cobre e procedeu-se como descrito acima.

4.2.2- Confeção do eletrodo de trabalho.

Um tubo de vidro de diâmetro interno de 3mm e de 12cm de comprimento foi utilizado como corpo para o eletrodo. Este tubo foi preenchido com uma mistura composta de carbono grafite e nujol e introduziu-se um fio de cobre de modo a promover o contacto elétrico.

Tendo construído o eletrodo, preparou-se uma pasta contendo cerca de 40mg de carbono grafite e 25mg do material eletroativo (SiNbCu) em presença de nujol. Em seguida, uma pequena quantidade desta mistura foi introduzida no eletrodo, obtendo-se assim, o eletrodo de trabalho.

4.2.3- Caracterização eletroquímica da SiNbCu.

Os experimentos eletroquímicos com o material SiNbCu foram feitos através de medidas por voltametria cíclica utilizando-se um ciclo voltamógrafo da M.R.A. e registrador XY da E.C.B. Um sistema de três eletrodos foi montado; o eletrodo de trabalho modificado (eletrodo de pasta de carbono do material), eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo calomelano saturado (E.C.S.) como eletrodo de referência. O intervalo de potencial utilizado foi de -0,2 à + 0,6 volts, e os voltamogramas registrados com velocidade de varredura (Vv) de 20mV/s.

4.2.4- Influência da concentração do eletrólito

O eletrólito utilizado neste estudo foi o cloreto de potássio. Várias soluções, com concentração do eletrólito variando de 0,1 a 1,0M foram preparadas em água bidestilada.

Antes de registrar o voltamograma cíclico, o eletrodo de trabalho foi acondicionado durante 30 minutos na solução eletrolítica de interesse. Este procedimento foi repetido para cada uma das concentrações estudadas e manteve-se a ordem de medidas partindo de soluções mais diluídas às mais concentradas.

4.2.5- Influência do pH da solução eletrolítica.

Fez-se a variação do pH da solução eletrolítica na faixa entre 1,4 à 8,5 para solução eletrolítica de KCl 1,0M. O ajuste no pH foi feito adicionando-se gotas de solução de HCl ou KOH de acordo com a necessidade.

Novamente, antes de registrar cada voltamograma o eletrodo de trabalho foi acondicionado na solução eletrolítica com pH desejado durante uma hora.

4.2.6- Estabilidade do eletrodo.

A estabilidade da espécie eletroativa que compõe o eletrodo de trabalho foi verificada em soluções de KCl e NaCl 1,0M, variando-se o tempo de ciclagem para obtenção dos voltamogramas.

Fez-se o acondicionamento do eletrodo durante uma hora. Após este período registrou-se o primeiro voltamograma e cronometrou-se o tempo necessário para se completar um ciclo. Os voltamogramas seguintes foram registrados de tempos em tempos por um período de uma hora .

4.2.7- Tempo de acondicionamento (t_a) do eletrodo.

A influência do tempo de acondicionamento do eletrodo sobre o potencial médio de superfície (E_{sup}^m) foi observado variando-se o t_a do eletrodo na solução eletrolítica (KCl e NaCl 1,0M, por um período de três horas. Durante este período foram registrados vários voltamogramas.

4.2.8- Influência do eletrólito.

Os sais utilizados como eletrólito suporte foram: KCl, NaCl, KBr, KNO_3 , K_2SO_4 , KH_2PO_4 e $NaClO_4$. As soluções eletrolíticas foram preparadas de modo a se obter força iônica igual a 1. Portanto, exceto para a solução de K_2SO_4 , concentração molar igual a 0,33M , os demais apresentam concentração igual a 1,0M.

Antes de se obter os voltamogramas cíclicos acondicionou-se o eletrodo SiNbCu, em cada uma das soluções eletrolíticas estudadas durante uma hora.

4.2.9- Influência dos ânions oxigenados.

Foram preparadas 100mL das soluções eletrolíticas, de KCl ou NaCl, de diferentes frações molares com sais contendo ânions oxigenados.

Partindo-se da solução eletrolítica de KCl ou NaCl ($X=1$), preparou-se várias soluções eletrolíticas contendo diferentes massas dos sais constituídos de oxiânions, de modo a se obter soluções de frações molares (X) iguais a: 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 e 1,0 dos sais.

Antes de se registrar os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de trabalho (eletrodo de pasta de carbono modificado com SiNbCu) fez-se o acondicionamento, durante uma hora, em cada uma das soluções eletrolíticas estudadas.

Os voltamogramas foram todos registrados em ordem crescente de concentração do oxiânion, ou seja, o primeiro voltamograma foi registrado em X_{KCl} ou $X_{\text{NaCl}} = 1$ até $X_{\text{KCl}} = 0$ ou $X_{\text{NaCl}} = 0$.

4.2.10- Reversibilidade do eletrodo.

Soluções eletrolíticas dos sais KNO_3 , KH_2PO_4 , NaClO_4 , KCl e NaCl de concentrações igual a 1,0M e K_2SO_4 de concentração igual a 0,33M foram preparadas.

Inicialmente, os voltamogramas cíclicos foram obtidos após

acondicionamento do eletrodo modificado em soluções de KCl ou NaCl, durante uma hora.

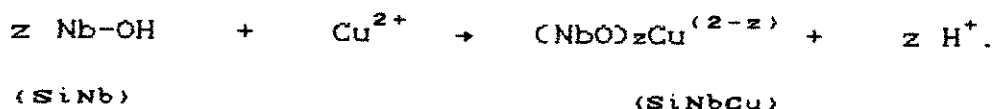
Em seguida, estes eletrodos eram lavados com água bidestilada e colocados em presença de soluções eletrolíticas, formadas pelos ânions oxigenados por uma hora e, novamente, registrados os voltamogramas. Após a obtenção destes voltamogramas, voltou-se a colocar os eletrodos nas soluções eletrolíticas iniciais (KCl ou NaCl) e depois de feito o acondicionamento, por mais uma hora, obteve-se os voltamogramas.

4.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.3.1- Material Eletroativo (SiNbCu).

A SiNb contendo $0,89 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ de nióbio por grama de sílica foi inicialmente empregada num processo de troca iônica a fim de se conseguir o material eletroativo usado na obtenção do eletrodo de pasta de carbono modificado.

O processo de troca iônica pode ser representado pela seguinte equação:



Dois procedimentos foram utilizados para obtenção da SiNbCu. No primeiro, a amostra de SiNb foi colocada diretamente em contacto com a solução contendo o íon metálico, e no outro, fez-se o pré-tratamento da SiNb com solução de carbonato de potássio antes de adicioná-la à solução do íon metálico.

A quantidade de íons cobre adsorvido pela SiNb, em ambos os procedimentos, determinada por absorção atômica foi de:

$$\text{SiNbCu (s/trat.)} = 0,18 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.$$

$$\text{SiNbCu (c/trat.)} = 0,42 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.$$

Nota-se um aumento de mais de 50% na adsorção de íons Cu^{2+} pela SiNb pré-tratada, o que foi atribuído a ativação da mesma mediante um processo de troca onde os íons H^+ foram trocados pelos íons K^+ os quais, por sua vez, serão mais facilmente deslocados

pelos íons Cu^{2+} , aumentando desta forma a quantidade de íons Cu^{2+} adsorvidos.

Utilizou-se o material eletroativo obtido no segundo procedimento na construção do eletrodo de pasta de carbono modificado.

4.3.2- Caracterização eletroquímica da SiNbCu.

A figura 1 mostra os voltamogramas cíclicos registrados para a SiNb e SiNbCu. Para SiNb, na figura 1(a), não é observado nenhum processo de transferência de eletrons quando o potencial é varrido entre -0,1 à +0,6 V indicando ausência de atividade eletroquímica. Contudo, para SiNbCu, uma corrente de pico catódica (Ip^c) e anódica (Ip^a) é observada [fig.1(b)], caracterizando um processo de oxido-redução¹¹. O pico anódico, Ip^a , é atribuído ao processo de oxidação e o pico catódico, Ip^c , é atribuído ao processo de redução. A presença de ambos os picos no voltamograma sugere a reversibilidade do processo estudado.

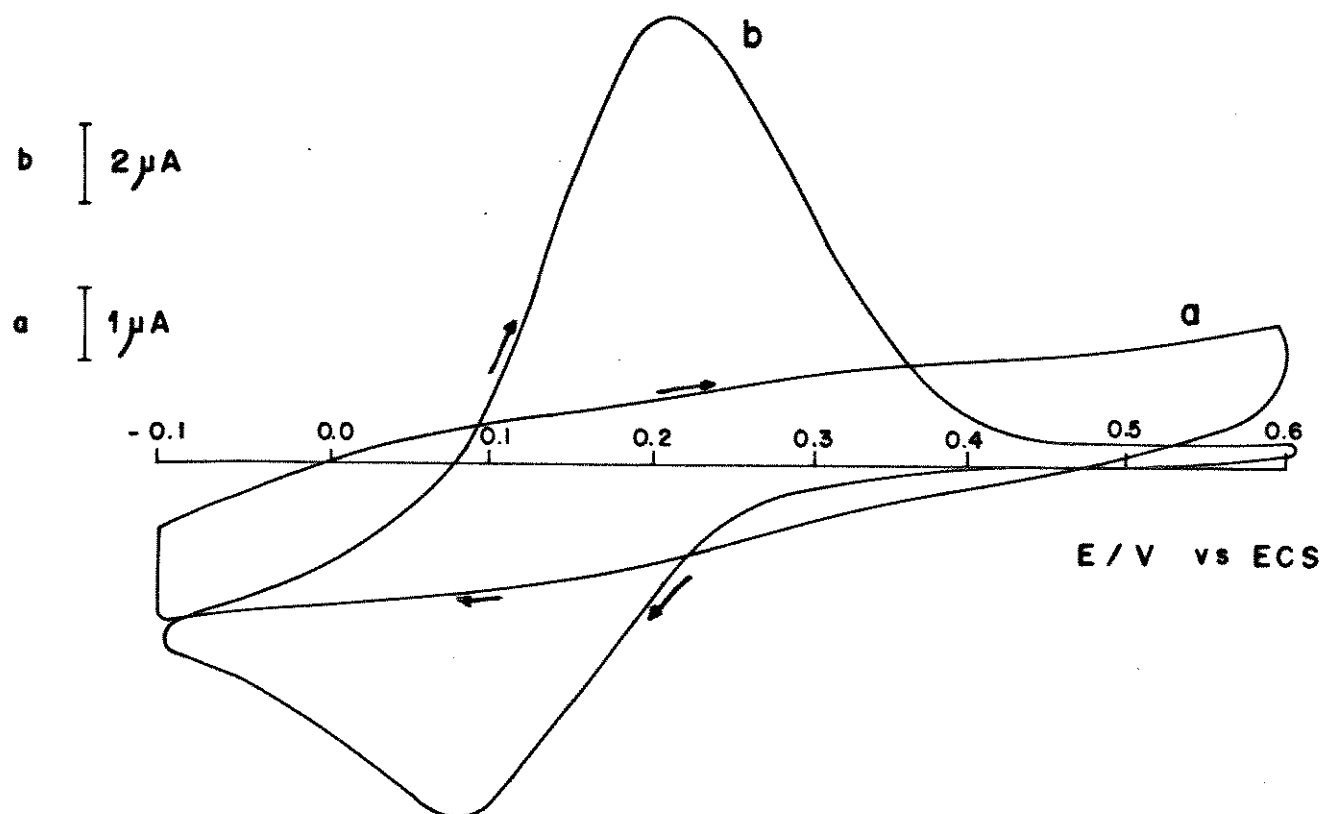


Figura 1: Voltamogramas cíclicos registrados para (a) SiNb e (b) SiNbCu; $V_v = 20\text{mV/s}$, KCl 1,0M.

O potencial médio de superfície (E_{sup}^m), [$E_{\text{sup}}^m = (E_p^a + E_p^c)/2$ onde E_p^a e E_p^c são respectivamente os potenciais de pico anódico e catódico] foi calculado obtendo-se $142 \pm 10\text{mV}$. Este valor está próximo ao potencial observado para o par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ em solução aquosa^{12, 13}.

Com o aumento da velocidade de varredura (V_v) a separação dos potenciais de pico, $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c$, aumentou consideravelmente como indicado pelos dados da tabela I.

TABELA 1- Parâmetros ciclovoltagemétricos da SiNbCu obtidos em diferentes V_v . (medidas foram feitas em KCl 1,0M)

$V_v/\text{mV.s}^{-1}$	$E_{\text{sur}}^m/\text{mV}$	$I_{pa}/\mu\text{A}$	$I_{pc}/\mu\text{A}$	$\Delta E_p/\text{mV}$
5	100	18	8	60
10	115	33	15	90
20	128	58	26	115
50	143	111	50	145

O processo lento de transferência de eletrons, na superfície da sílica coberta com óxido metálico pode ser responsável por este comportamento¹⁴.

Observa-se ainda, uma relação linear entre a corrente de pico voltamétrica e a raiz quadrada da velocidade de varredura [fig.2], sugerindo que o processo está sendo controlado por difusão do eletrólito até a superfície do eletrodo¹⁵.

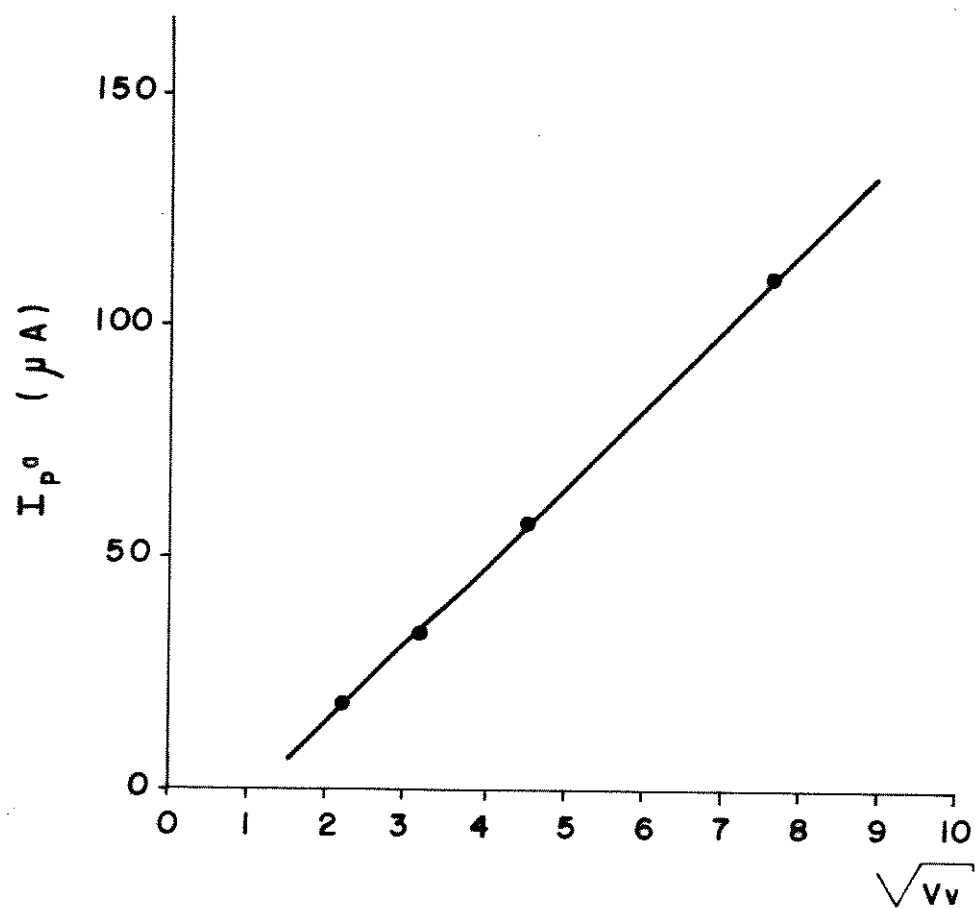


Figura 2: Variação da corrente de pico anódica (I_p^o) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($\sqrt{Vv}$); KCl 1,0M.

O efeito da concentração do eletrólito suporte na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho pode ser observado pelos dados contidos na tabelas II.

TABELA II: Influência da concentração da solução eletrolítica sobre E_{sup}^m do eletrodo modificado SiNbCu ($V_v = 20mV$; KCl 1,0M).

Concentração eletrólito (M)	I_p^a (μA)	I_p^c (μA)	I_p^c / I_p^a	E_p^a (mV)	E_p^c (mV)	E_{sup}^m (V)	ΔE_p (mV)
0,1	7,8	12,8	1,64	70	0	0,035	70
0,2	9,6	11,6	1,20	100	10	0,055	90
0,3	12,4	10,8	0,87	105	15	0,060	90
0,4	11,2	9,0	0,80	125	30	0,077	95
0,5	10,2	7,2	0,70	125	40	0,082	85
0,8	6,6	3,5	0,53	130	60	0,095	70
0,9	6,1	3,1	0,51	150	60	0,105	90
1,0	4,9	2,8	0,57	150	50	0,100	100

Analisando estes dados nota-se que há um deslocamento no E_{sup}^m do par redox para valores de potenciais mais positivos quando a concentração do eletrólito aumenta, o que indica a participação do eletrólito no processo de transferência de carga durante o processo redox¹⁶.

O E_{sup}^m varia linearmente com a concentração conforme verificado através da figura 3. A variação do potencial é de 65mV por década da concentração do eletrólito, ou seja, ligeiramente

maior que a nernstiana de 59mV^{17} . O desvio observado pode ser atribuído a mudança no coeficiente de atividade quando a concentração do eletrólito aumenta¹⁶.

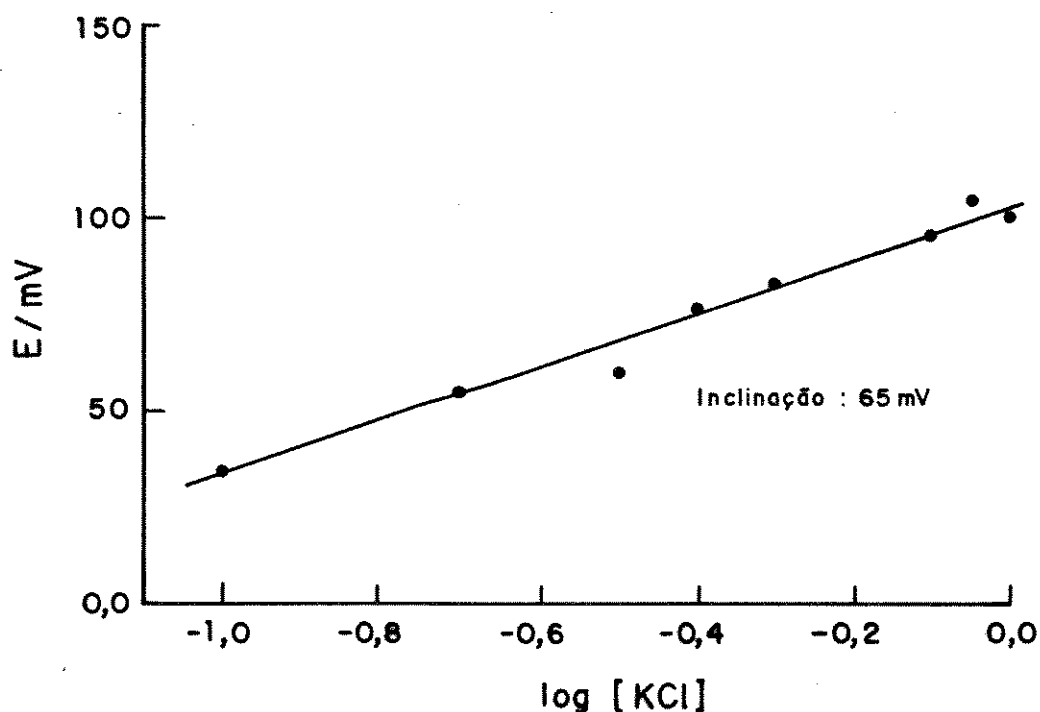


Figura 3: Variação do potencial médio da superfície (E_{sup}^m) com a concentração do eletrólito.

O pH da solução eletrolítica também apresentou um efeito considerável sobre o potencial formal de superfície. Observou-se um aumento no valor do E_{sup}^m (Tabela III e fig.4) quando o pH da solução eletrolítica passou de $\text{pH} \cong 8,5$ (90mV) para $\text{pH} \cong 1,4$ (210mV). Além disso, verifica-se através da figura 4 que ocorre uma melhor definição do pico catódico em valores de pH menores, sugerindo uma maior estabilização da espécie na forma reduzida. A figura inserida 4b mostra a tendência do potencial de superfície

(E_{sup}^m) como função do pH da solução. Este comportamento é indicativo da dependência do processo de transferência de carga com o pH da solução^{18,19}.

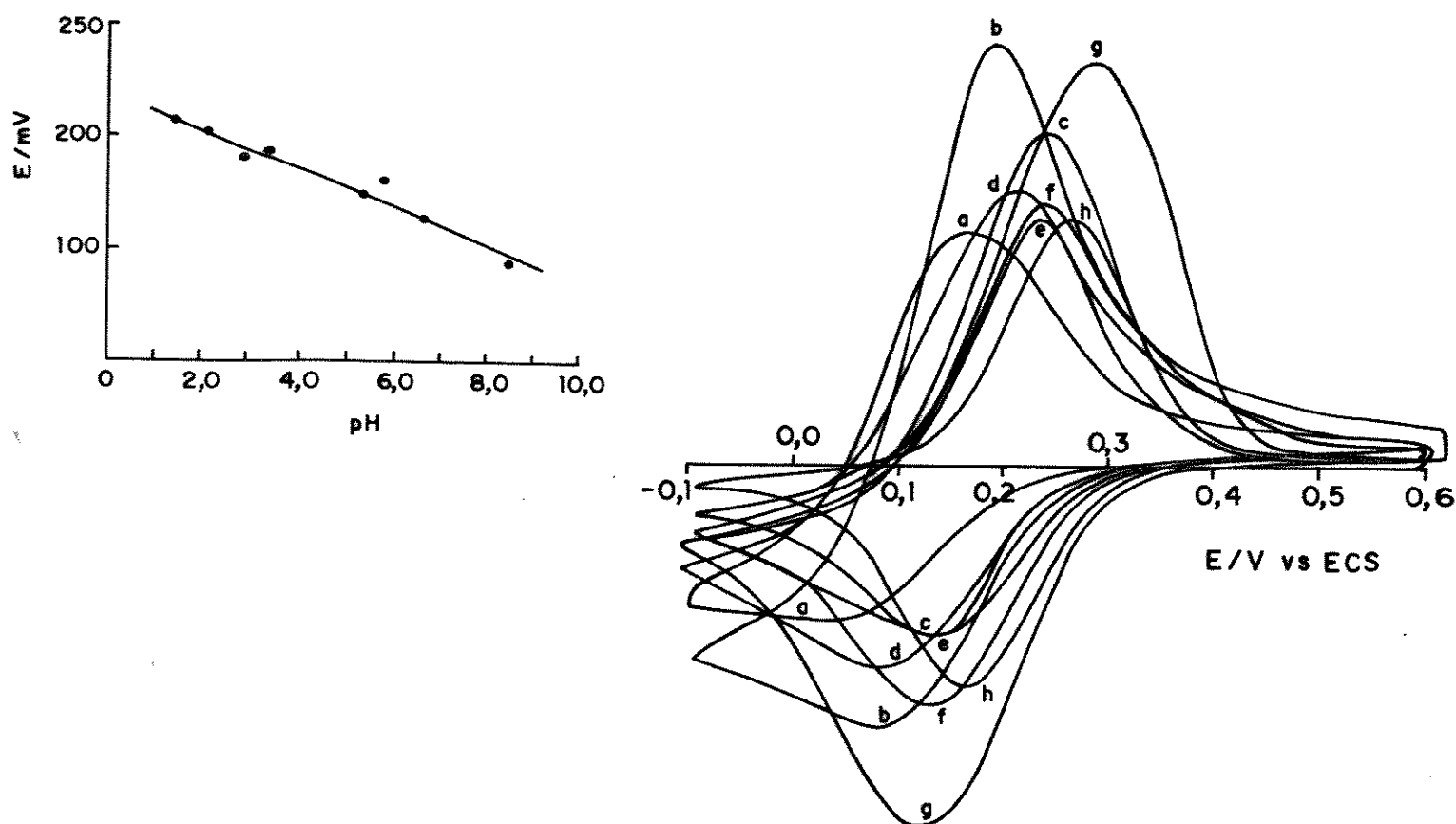


Figura 4: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes pH da solução eletrolítica; (a) 8,5; (b) 6,6; (c) 5,7; (d) 5,4; (e) 3,4; (f) 2,9; (g) 2,1 e (h) 1,4. $V_v = 20mV/s$, KCl 1,0M. A curva inserida mostra o efeito do pH sobre o E_{sup}^m .

TABELA-III: Influência do pH da solução eletrolítica sobre E_{sup}^m do eletrodo modificado SiNbCu. (Vv = 20mV/s; KCl 1,0M).

pH da solução eletrolítica	I_p^a (μA)	I_p^c (μA)	I_p^c/I_p^a	E_p^a (mV)	E_p^c (mV)	E_{sup}^o (V)	ΔE_p (mV)
8,5	3,7	2,5	0,68	150	30	0,090	110
6,6	16,2	9,8	0,60	180	80	0,130	120
5,7	24,4	18,0	0,74	210	115	0,162	95
5,4	88,0	70,0	0,79	210	95	0,152	115
3,4	48,0	31,0	0,64	235	140	0,187	95
2,9	19,2	12,8	0,67	235	130	0,182	100
2,1	140,0	140,0	1,0	280	130	0,205	55
1,4	18,4	16,8	0,91	265	155	0,210	110

A estabilidade do eletrodo de trabalho e a influência do tempo de acondicionamento, do mesmo na solução eletrolítica foi outro aspecto observado durante estes estudos.

A espécie eletroativa que compõe o eletrodo de trabalho (SiNbCu) mostra-se relativamente estável [figs.5 e 6]. Mudanças acentuadas na densidade de corrente de pico (I_p), o que implica em perda do material eletroativo durante o processo eletroquímico²⁰, foi observada após 30 ciclos serem registrados em NaCl e 70 ciclos para KCl como soluções eletrolíticas, mantendo-se a resposta constante, nos demais ciclos obtidos.

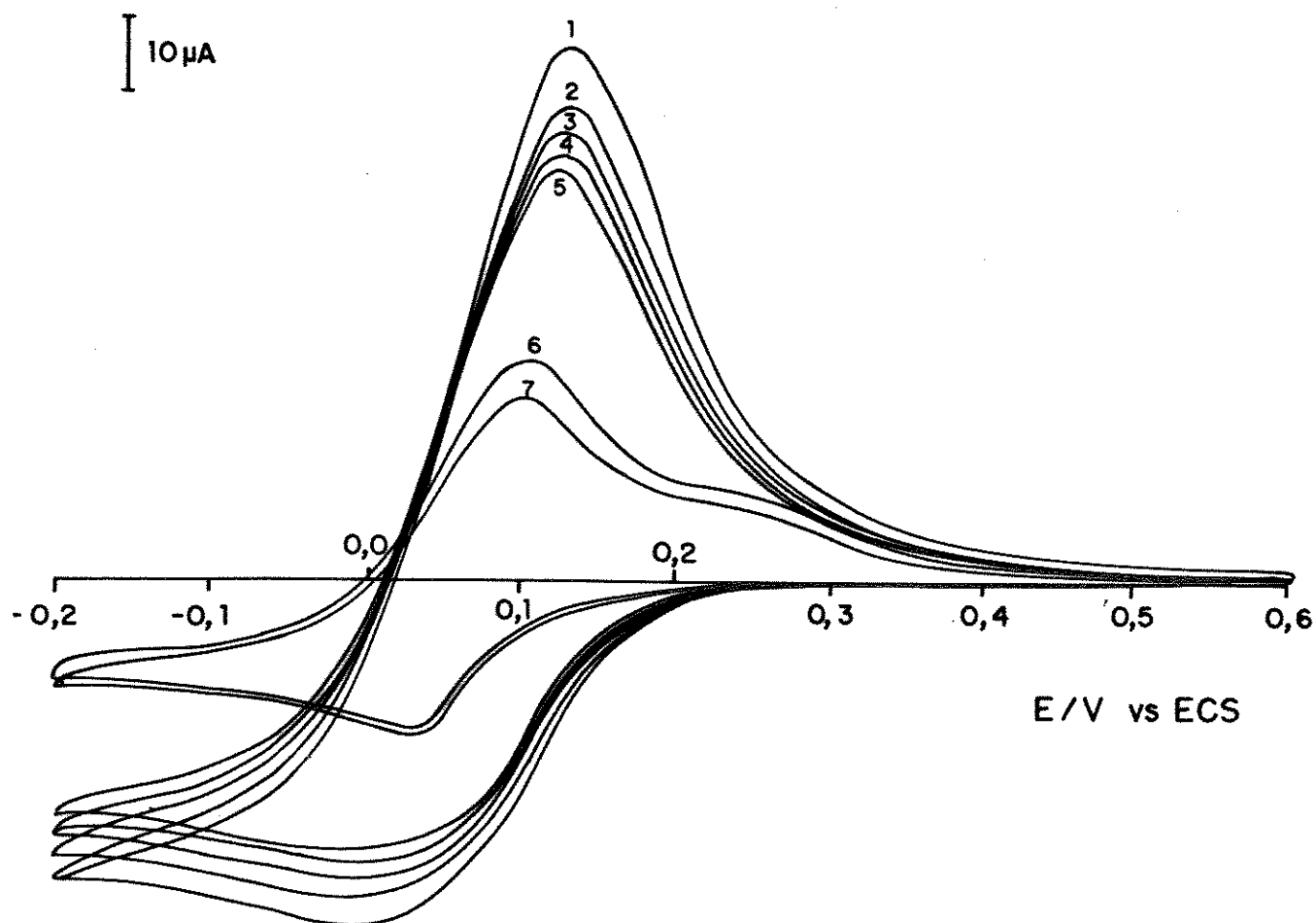


Figura 5: Voltamogramas cíclico registrados para SiNbCu variando-se o número de ciclos. ($V_v = 20mV/s$, KCl 1,0M, voltamograma 7: obtido após 73 ciclos).

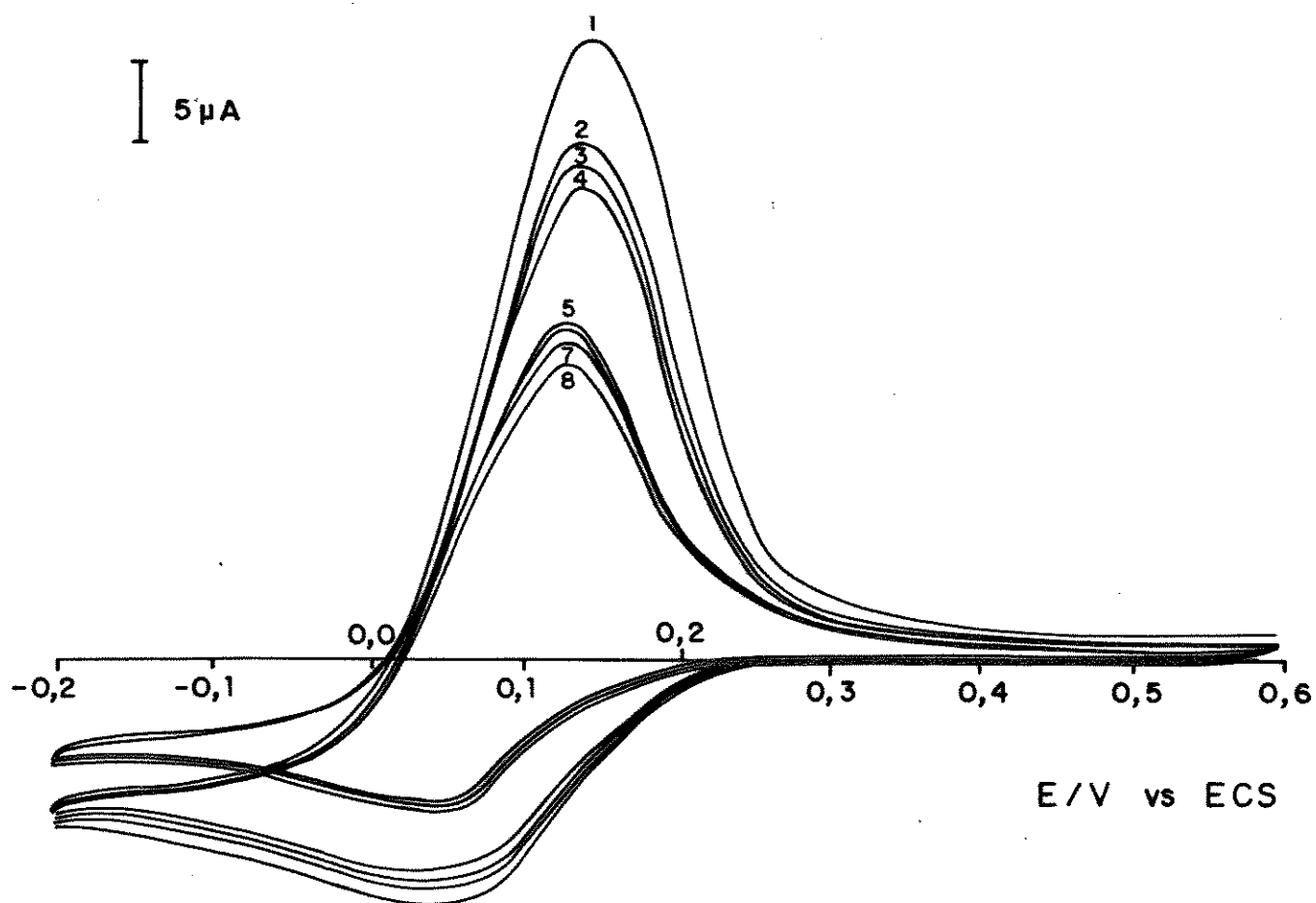


Figura 6: Voltamogramas cíclico registrados para SiNbCu variando-se o número de ciclos. ($V_v = 20\text{mV/s}$, NaCl 1,0M, voltamograma 8: obtido após 31 ciclos).

Nenhuma mudança no E_{sup}^m foi observado variando-se o tempo de permanência do eletrodo na solução eletrolítica [figs. 7 e 8]. Contudo, a presença de um segundo pico anódico (I_p^a), em potenciais mais positivos, observados aumentando-se o tempo de acondicionamento do eletrodo em KCl 1,0M, sugere um umedecimento mais efetivo do material com o aumento do período de contacto do eletrodo com a solução eletrolítica.

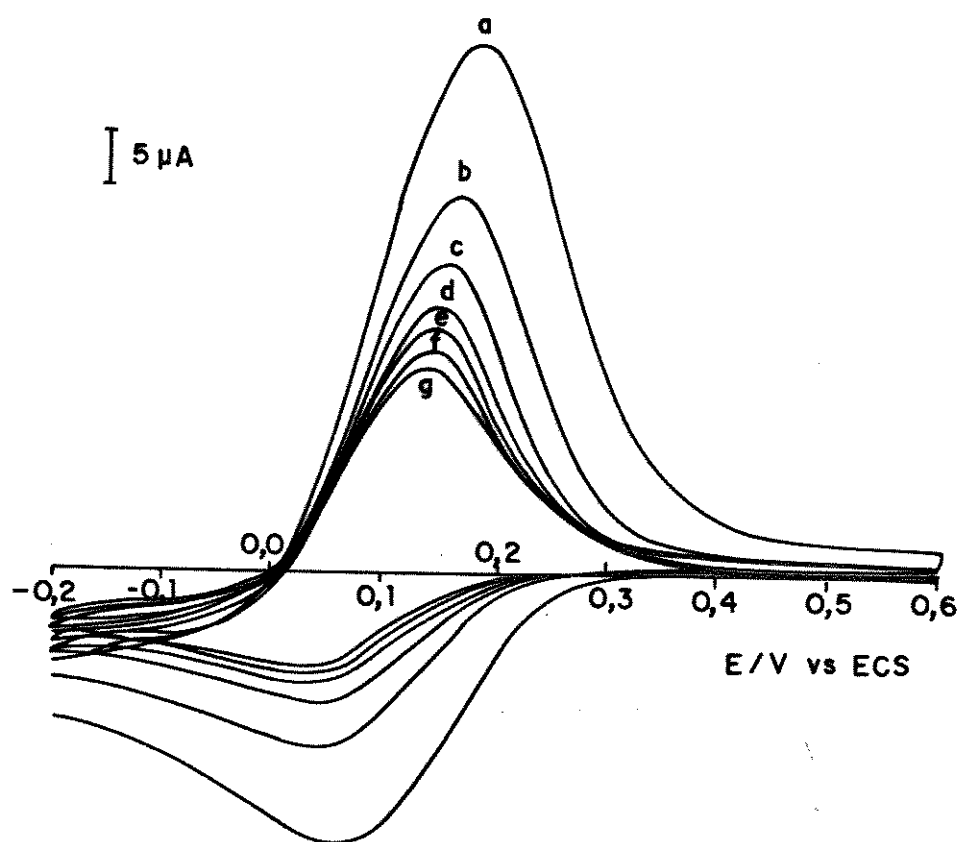


Figura 7: Voltamogramas cíclico registrados para SiNbCu variando-se o tempo de permanência do eletrodo na solução eletrolítica: (a) 30, (b) 45, (c) 60, (d) 90, (e) 120, (f) 150 e (g) 180 min. $V_v = 20\text{mV/s}$, NaCl 1,0M.

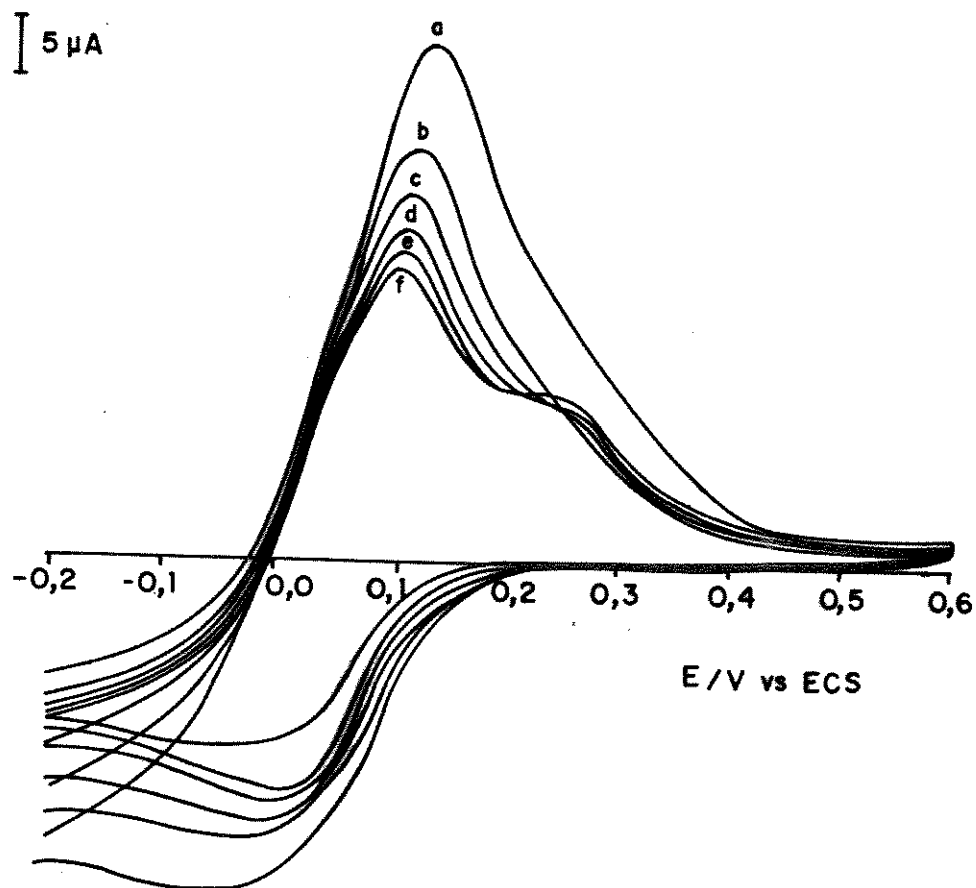


Figura 8: Voltamogramas cíclico registrados para SiNbCu variando-se o tempo de permanência do eletrodo na solução eletrolítica: (a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120, (e) 150 e (f) 180 min. $V_v = 20\text{mV/s}$, KCl 1,0M.

O efeito do eletrólito suporte na resposta eletroquímica obtida para o eletrodo SiNbCu foi verificado. Na figura 9 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se KCl, NaCl e KBr como eletrólito suporte. Percebe-se uma semelhança nas respostas eletroquímicas observadas para os três sais utilizados, contudo, os E_{sup}^m observado nesses eletrólitos foram, respectivamente, 180, 200 e 262mV (Tabela IV).

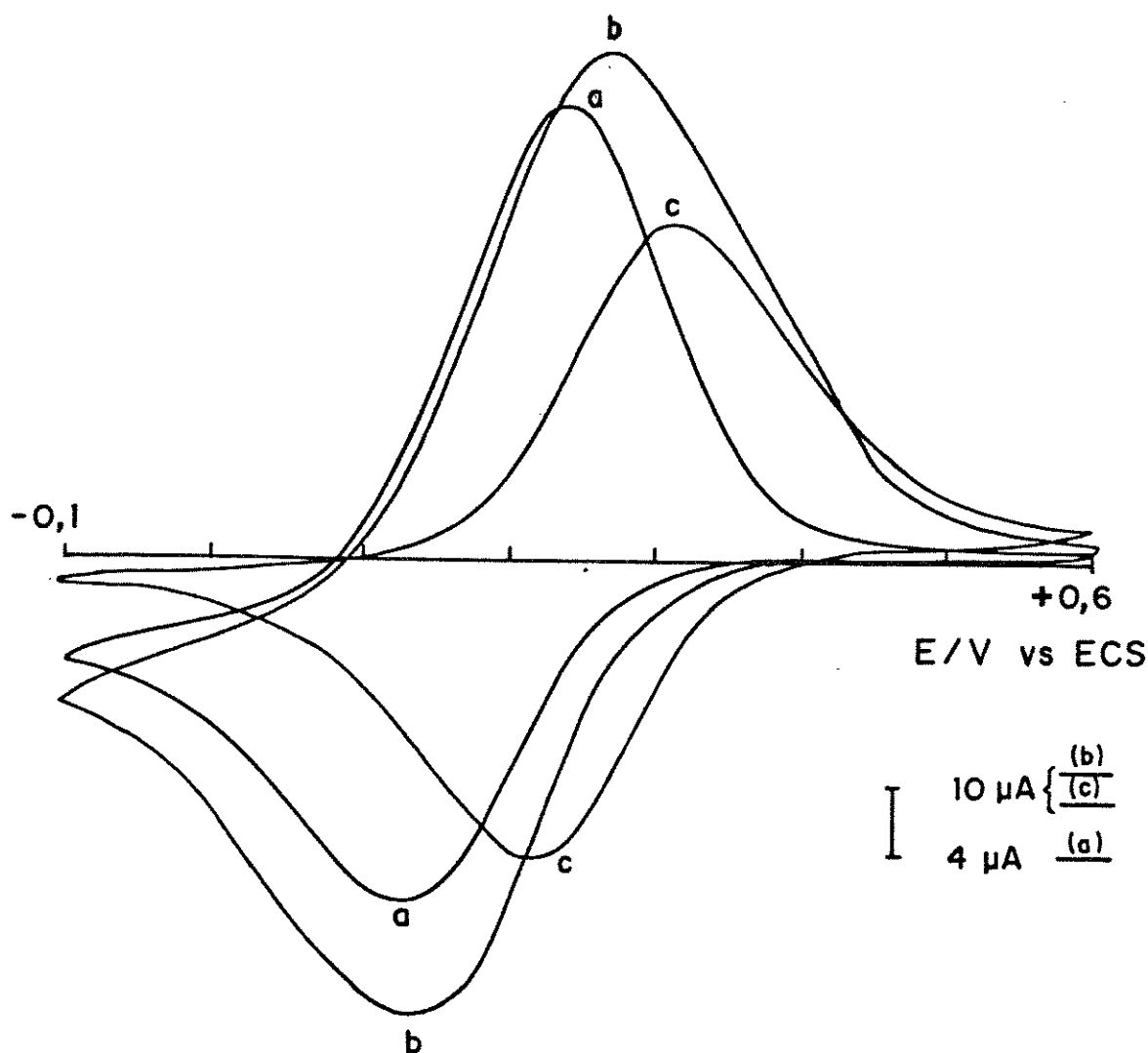


Figura 9: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em: (a) KCl, (b) NaCl e (c) KBr; [eletrólito] = 1,0M.

TABELA IV: Influência do eletrólito suporte sobre o E_{sup}^m do eletrodo SiNbCu. ($V_v = 20\text{mV/s}$; $[\text{eletrólito}] = 1,0\text{M}$)

Eletrólito	I_p^a	I_p^c	I_p^c/I_p^a	E_p^a	E_p^c	E_{sup}^m	ΔE_p
[1,0M]	(μA)	(μA)		(mV)	(mV)	(V)	(mV)
KCl	24,4	18	0,74	225	135	0,180	90
NaCl	64,0	61	0,95	255	145	0,200	110
KBr	45,0	41	0,91	315	210	0,262	105

O aumento observado no E_{sup}^m em presença de KBr sugere a interação do ânion com a superfície do eletrodo.

No caso, o potencial está sendo influenciado pelo processo de difusão do ânion na interface sólido-solução durante o processo redox.

Eletrólitos contendo ânions oxigenados como, NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} e ClO_4^- , bloqueiam o processo redox como mostram os voltamogramas da figura 10.

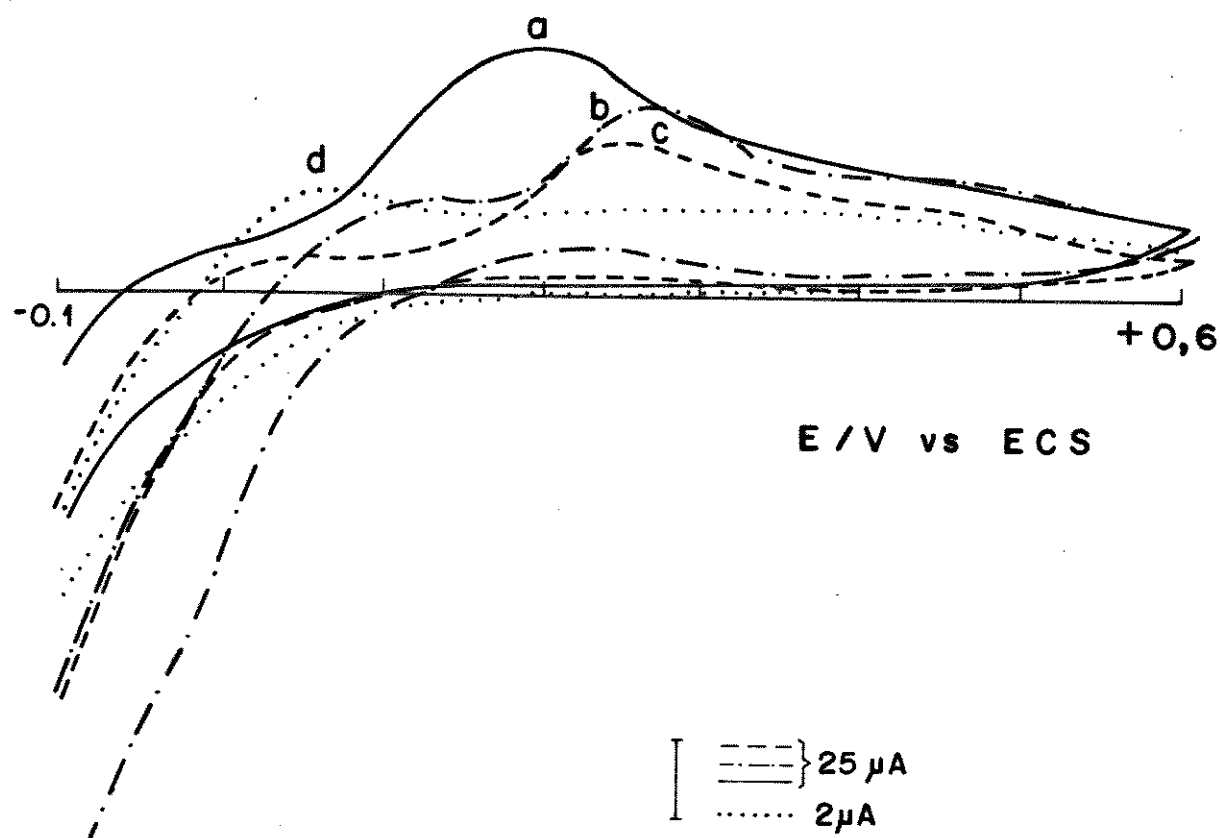
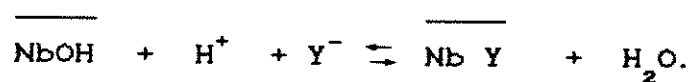


Figura 10: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu em : (a) K_2SO_4 ; 0,33M, (b) $NaClO_4$; 1,0M, (c) KNO_3 ; 1,0M e (d) KH_2PO_4 ; 1,0M, como eletrólitos. ($V_v = 20mV/s$).

Um provável mecanismo de bloqueio do sinal pode ser atribuído a interação do ânion com os sítios ácido de Lewis presentes no óxido enxertado²¹.



Isto pode ocorrer considerando-se que muitos grupos $=\text{NbOH}$ são disponíveis na superfície e a quantidade de Cu^{2+} constitui uma fração²².

Outra razão para o bloqueio pode ser a interação do ânion com a espécie eletroativa no processo redox.



Aumentando-se a concentração dos ânions oxigenados na solução eletrolítica tomada como padrão para resposta eletroquímica, nota-se uma queda na corrente de pico (I_p) indicando uma inibição do processo redox [fig.11].

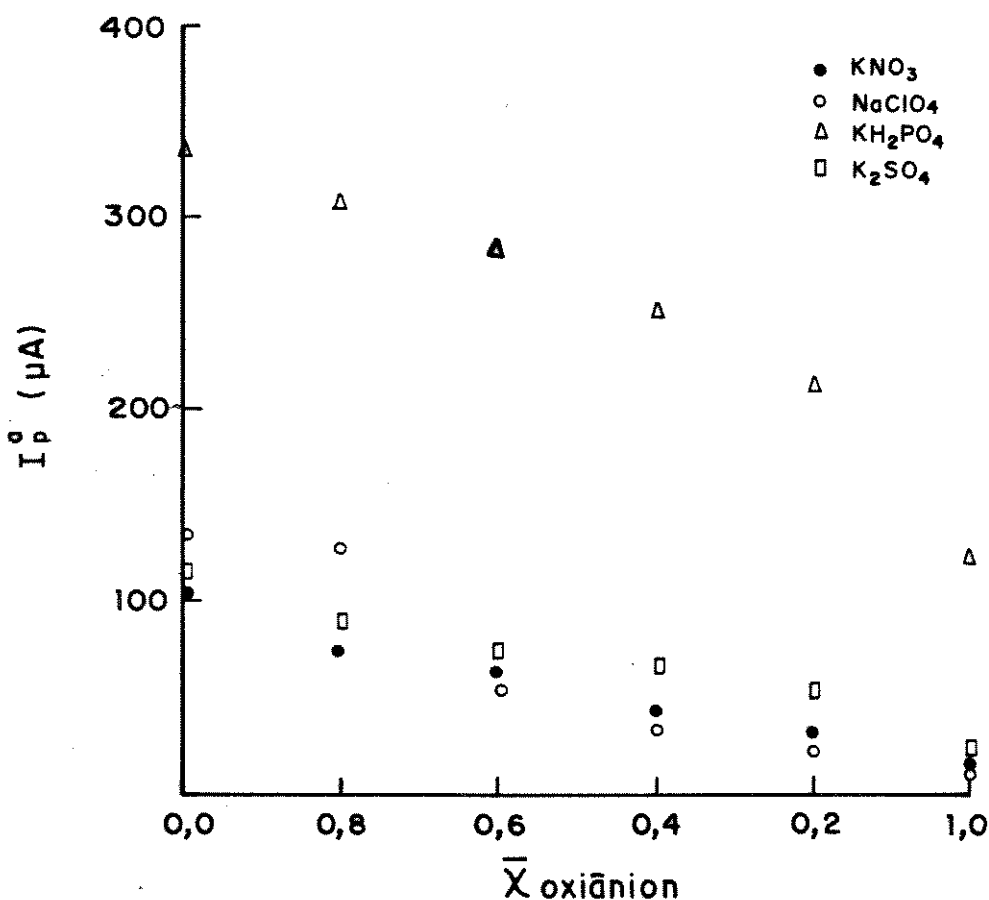


Figura 11: Variação da corrente de pico anódica (I_p^a) com o aumento da fração molar do oxiânion.

Pela análise dos dados contidos nas Tabelas V-VIII e, através das figuras 12-15 percebe-se uma mudança na intensidade de pico anódico (I_p^o) e catódico (I_p^c) com o aumento da fração molar do oxianion em solução. Para o ânion $H_2PO_4^-$ esta mudança é mais acentuada e já é percebida a partir de concentrações do oxianion equivalentes à fração molar de 0,6, enquanto que, para NO_3^- e SO_4^{2-} o desaparecimento da I_p^o ocorre para $X = 1$. Em soluções contendo íons ClO_4^- , com fração molar igual à 1 pode-se ainda observar I_p^c , embora de fraca intensidade. O comportamento observado pode ser atribuído a tendência dos oxianions se coordenarem à espécie eletroativa formando complexos cuja estabilidade depende do ânion coordenante^{23,24}.

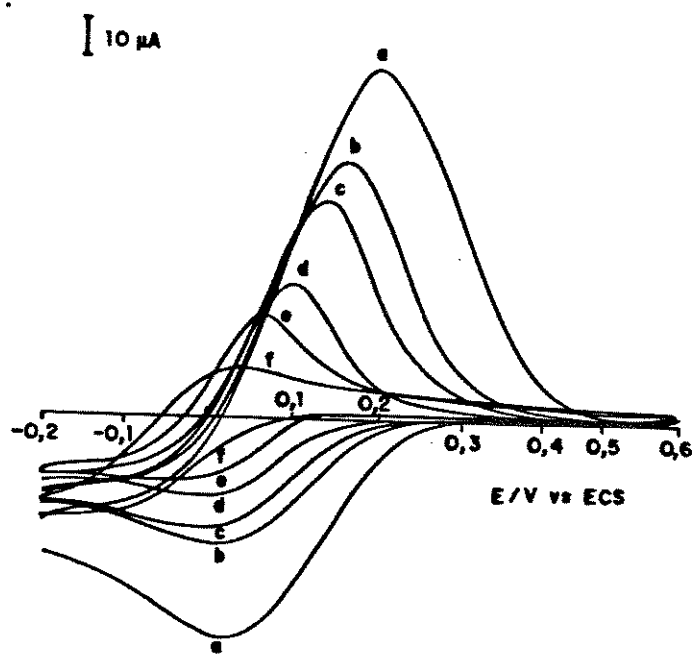


Figura 12: Voltamogramas Cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) KNO_3 em KCl; (a) $X_{KCl} = 1$; (b) $X_{KCl} = 0,8$; (c) $X_{KCl} = 0,6$; (d) $X_{KCl} = 0,4$; (e) $X_{KCl} = 0,2$ e (f) $X_{KNO_3} = 1$. $V_v = 20mV/s$; [eletrólito] = 1,0M.

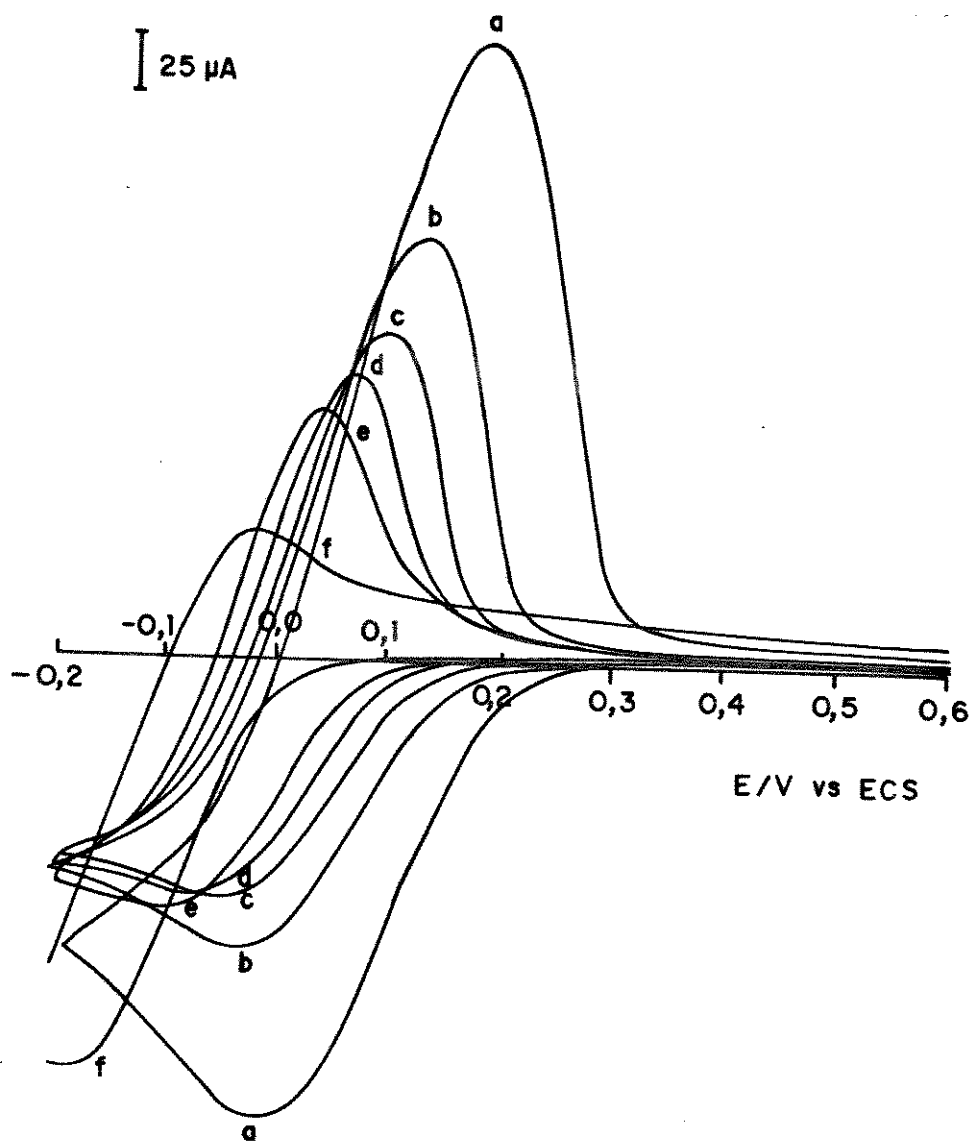


Figura 13: Voltamogramas Cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) K_2SO_4 em KCl; (a) $X_{KCl} = 1$; (b) $X_{KCl} = 0,8$; (c) $X_{KCl} = 0,6$; (d) $X_{KCl} = 0,4$; (e) $X_{KCl} = 0,2$ e (f) $X_{K_2SO_4} = 1$. $V_v = 20mV/s$; [eletrólito] = 1,0M.

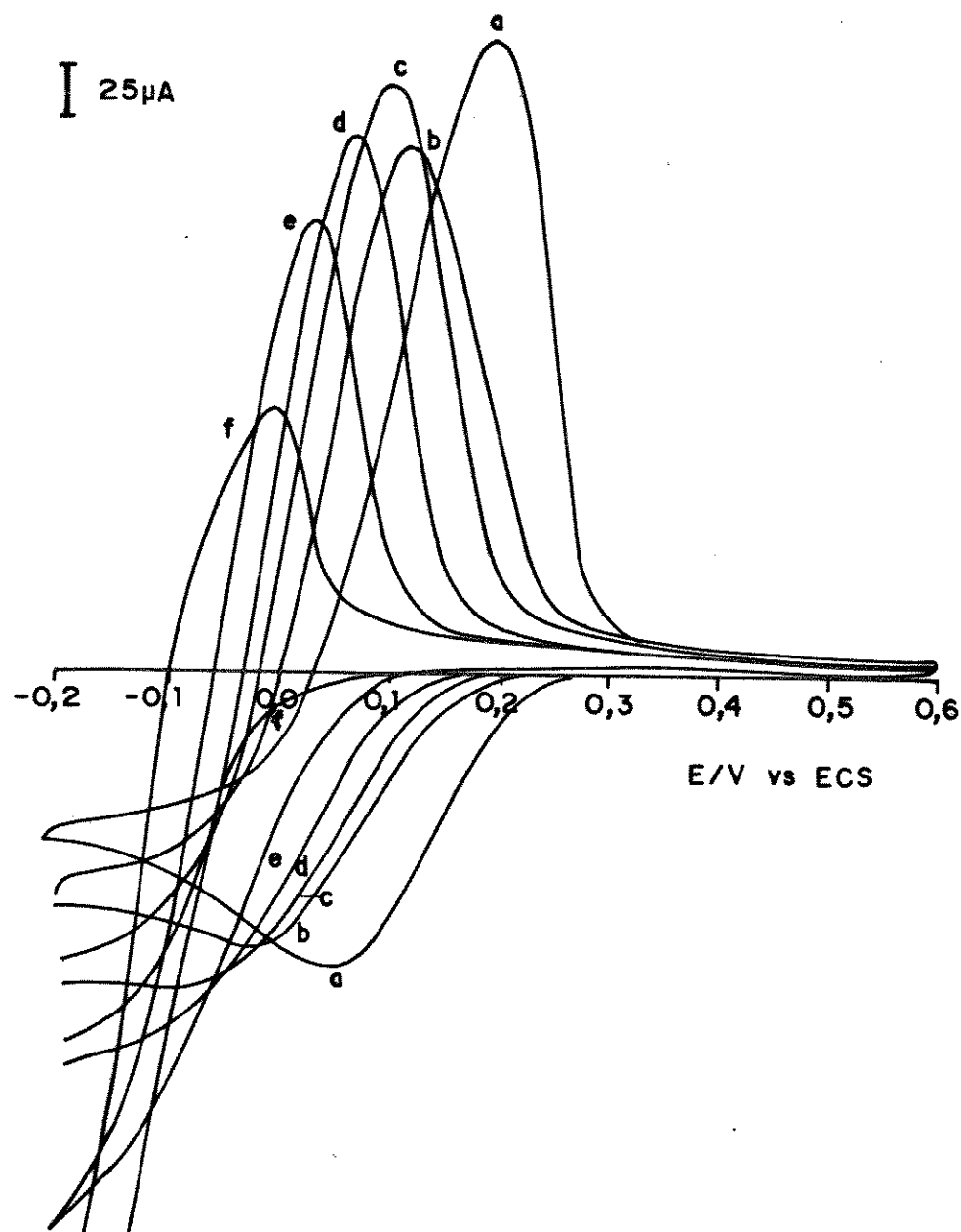


Figura 14: Voltamogramas Cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) KH_2PO_4 em KCl; (a) $X_{\text{KCl}} = 1$; (b) $X_{\text{KCl}} = 0,8$; (c) $X_{\text{KCl}} = 0,6$; (d) $X_{\text{KCl}} = 0,4$; (e) $X_{\text{KCl}} = 0,2$ e (f) $X_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 1$. $V_v = 20\text{mV/s}$; [eletrólito] = 1,0M.

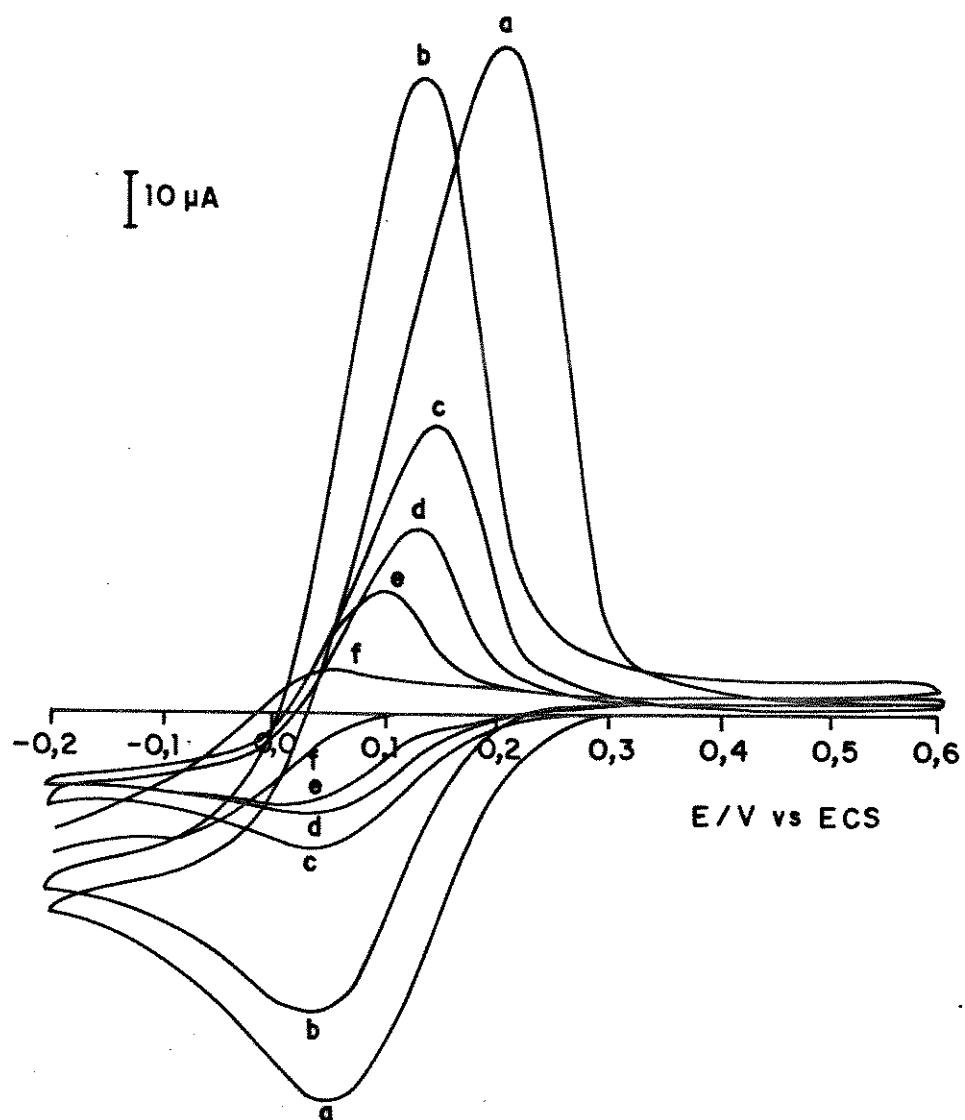


Figura 15: Voltamogramas Cíclicos registrados para SiNbCu em diferentes frações molar (X) NaClO_4 em NaCl; (a) $X_{\text{NaCl}} = 1$; (b) $X_{\text{NaCl}} = 0,8$; (c) $X_{\text{NaCl}} = 0,6$; (d) $X_{\text{NaCl}} = 0,4$; (e) $X_{\text{NaCl}} = 0,2$ e (f) $X_{\text{NaClO}_4} = 1$. $V_v = 20\text{mV/s}$; [eletrólito] = 1,0M.

TABELA V- Influência da concentração do oxianion na resposta eletroquímica do eletrodo modificado SiNbCu. (Vv = 20mV/s; ta = 1h, [eletrólito]= 1M).

X_{KNO_3}	I_p^a	I_p^c	I_p^c/I_p^a	E_p^a	E_p^c	ΔE_p	E_{sup}^m
	(μA)	(μA)		(mV)	(mV)	(mV)	(V).
0	102	55	0,54	195	50	145	0,122
0,2	77	32	0,42	170	35	135	0,102
0,4	65	28	0,43	145	30	115	0,087
0,6	44	18	0,41	110	25	85	0,067
0,8	32	16	0,50	75	-	75	0,038
1	18	-	-	35	-	35	0,018

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^c; E_{sup}^m = (E_p^a + E_p^c)/2 \text{ e } X_{KNO_3} + X_{KCl} = 1$$

TABELA VI- Influência da concentração do oxianion na resposta eletroquímica do eletrodo modificado SiNbCu. (Vv = 20mV/s; ta = 1h, [eletrólito]= 0,5M).

$X_{K_2SO_4}$	I_p^a	I_p^c	I_p^c/I_p^a	E_p^a	E_p^c	ΔE_p	E_{sup}^m
	(μA)	(μA)		(mV)	(mV)	(mV)	(V).
0	118	82	0,69	165	-10	175	0,077
0,2	90	52	0,58	120	-15	135	0,052
0,4	74	42	0,57	80	-40	120	0,020
0,6	67	42	0,63	55	-65	120	-0,007
0,8	56	44	0,78	35	-90	125	-0,027
1	23	-	-	-25	-	-	-0,013

$$X_{K_2SO_4} + X_{KCl} = 1.$$

TABELA VII- Influência da concentração do oxianion na resposta eletroquímica do eletrodo modificado SiNbCu. (Vv = 20mV/s; ta = 1h, [eletrólito]= 1M).

X_{NaClO_4}	I_p^a	I_p^c	I_p^c/I_p^a	E_p^a	E_p^c	ΔE_p	E_{sup}^m
	(μA)	(μA)		(mV)	(mV)	(mV)	(V).
0	135	71	0,52	145	55	90	0,100
0,2	127	55	0,43	85	45	40	0,065
0,4	57	24	0,42	95	50	45	0,072
0,6	38	18	0,47	130	40	90	0,085
0,8	25	16	0,64	105	35	70	0,070
1	11	20	1,82	30	-65	95	-0,017

$$X_{\text{NaClO}_4} + X_{\text{NaCl}} = 1$$

TABELA VIII- Influência da concentração do oxianion na resposta eletroquímica do eletrodo modificado SiNbCu. (Vv = 20mV/s; ta = 1h, [eletrólito]= 1M).

$X_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$	I_p^a	I_p^c	I_p^c/I_p^a	E_p^a	E_p^c	ΔE_p	E_{sup}^m
	(μA)	(μA)		(mV)	(mV)	(mV)	(V).
0	335	140	0,42	185	55	130	0,120
0,2	308	128	0,41	110	-25	135	0,042
0,4	275	-	-	95	-	-	0,048
0,6	253	-	-	65	-	65	0,033
0,8	215	-	-	25	-	25	0,013
1	125	-	-	-5	-	-5	-0,003

$$X_{\text{KH}_2\text{PO}_4} + X_{\text{KCl}} = 1$$

Dos resultados obtidos pode-se dizer que esta tendência, em ordem crescente é: $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} \cong \text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{PO}_4^-$, o que está de acordo com a constante de estabilidade observada para os complexos formados a partir desses ânions com o cobre^{25,26}.

O deslocamento do potencial de pico anódico (E_p^a) e potencial de pico catódico (E_p^c) para potenciais mais negativos, com o aumento da fração molar do oxianion sugere que o processo de oxidação está sendo termodinamicamente favorecido na presença desses ânions. Todavia, se considerarmos que ocorre a saturação da superfície do eletrodo com o aumento da concentração dos oxianions temos que o processo de oxidação, saída do eletrólito, é favorecido enquanto que o processo de redução, aproximação do eletrólito torna-se mais difícil [fig.16].

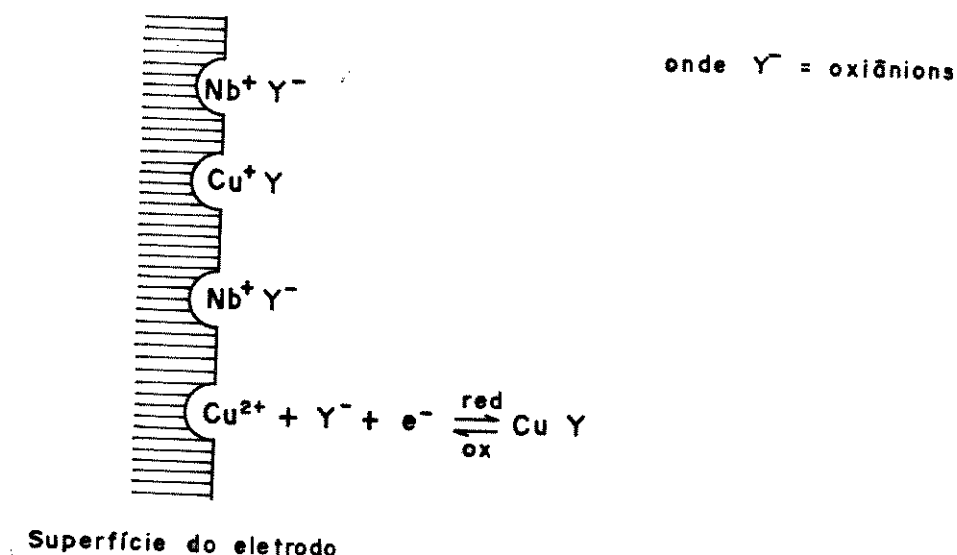


Figura 16: Esquema representativo das interações dos ânions oxigenados com a superfície do eletrodo.

Constatou-se, também, que o bloqueio observado na resposta eletroquímica do eletrodo modificado SiNbCu, em presença de eletrólitos constituídos por ânions oxigenados, é reversível conforme pode ser verificado através dos voltamogramas das figuras 17-20.

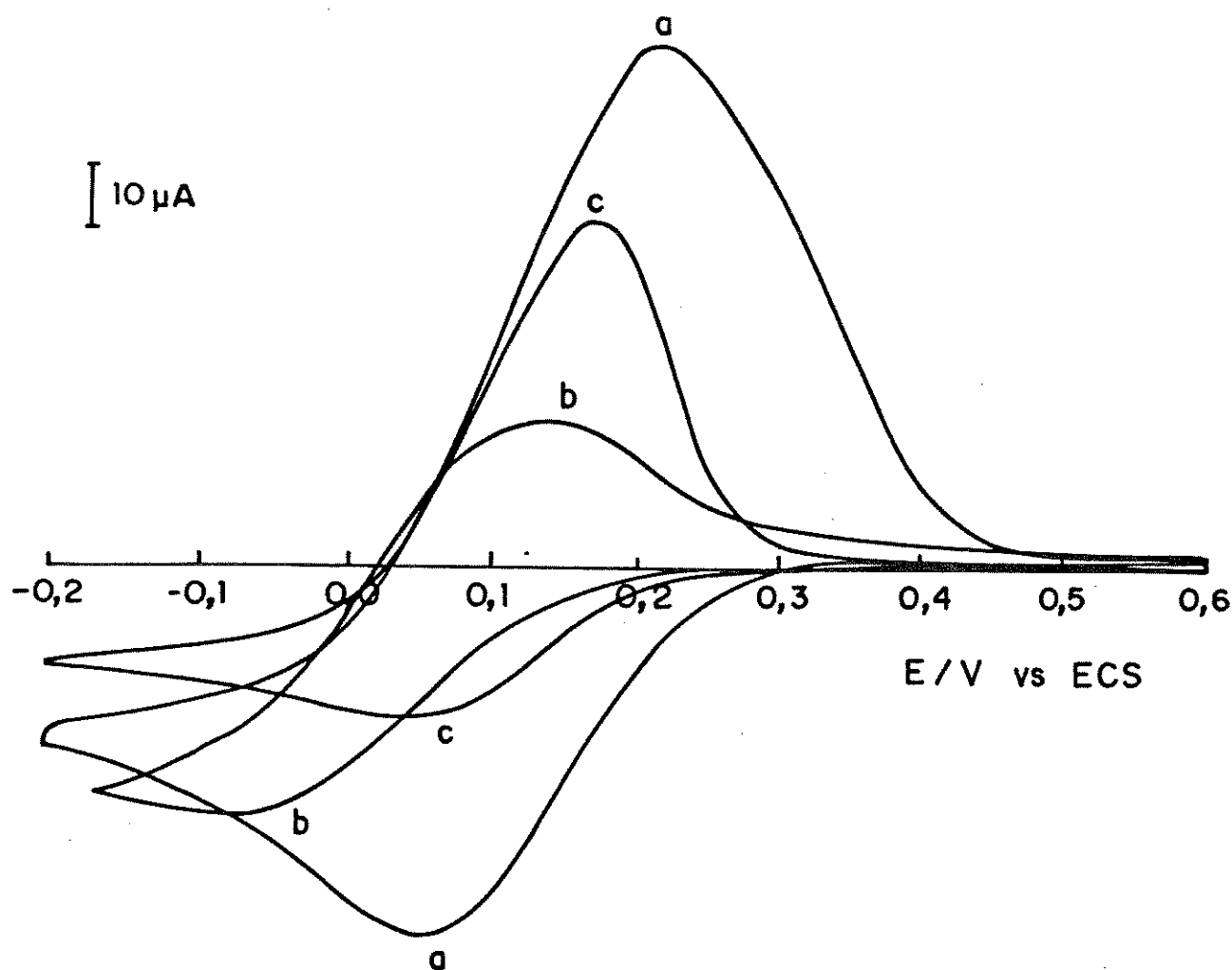


Figura 17: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) KCl; (b) KNO_3 e (c) KCl após contato do eletrodo com o oxoânion. $V_v = 20mV/s$; $t_a = 1$ hora; $[KCl] = 1,0M$.

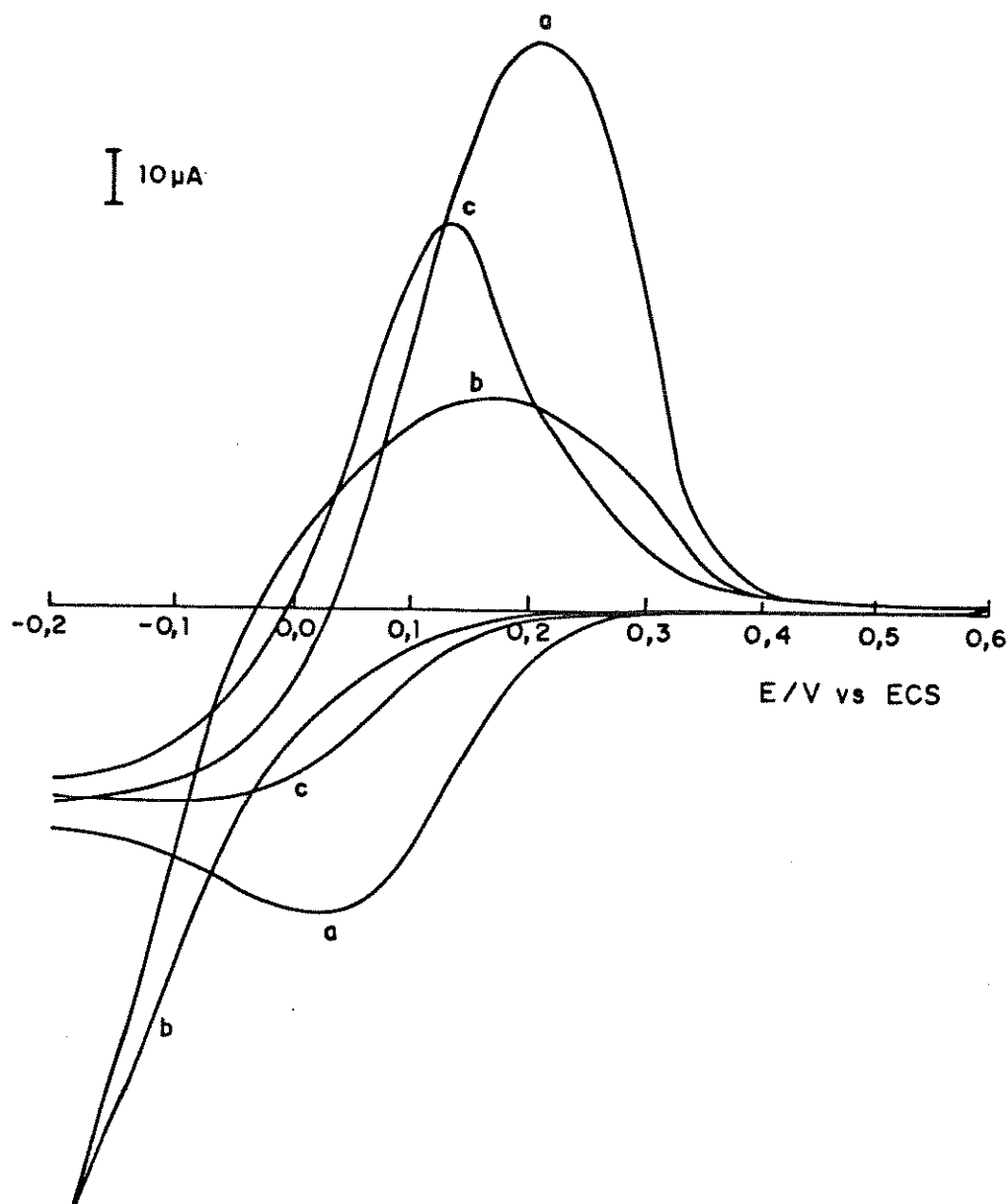


Figura 18: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) KCl; (b) K_2SO_4 e (c) KCl após contato do eletrodo com o oxoânion. $V_v = 20mV/s$; $t_a = 1$ hora; $[KCl] = 1,0M$.

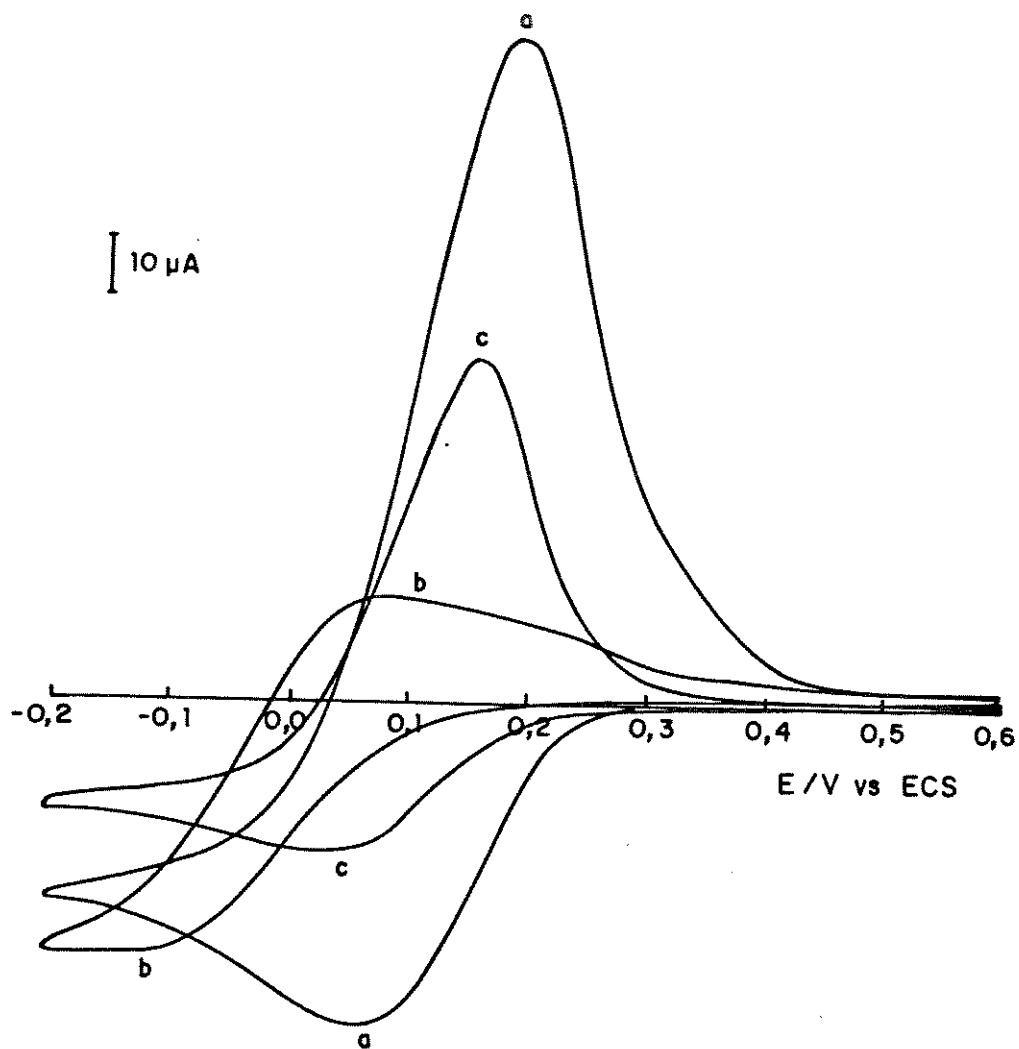


Figura 19: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) KCl; (b) KH_2PO_4 e (c) KCl após contato do eletrodo com o oxoânion. $V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1$ hora; $[\text{KCl}] = 1,0\text{M}$.

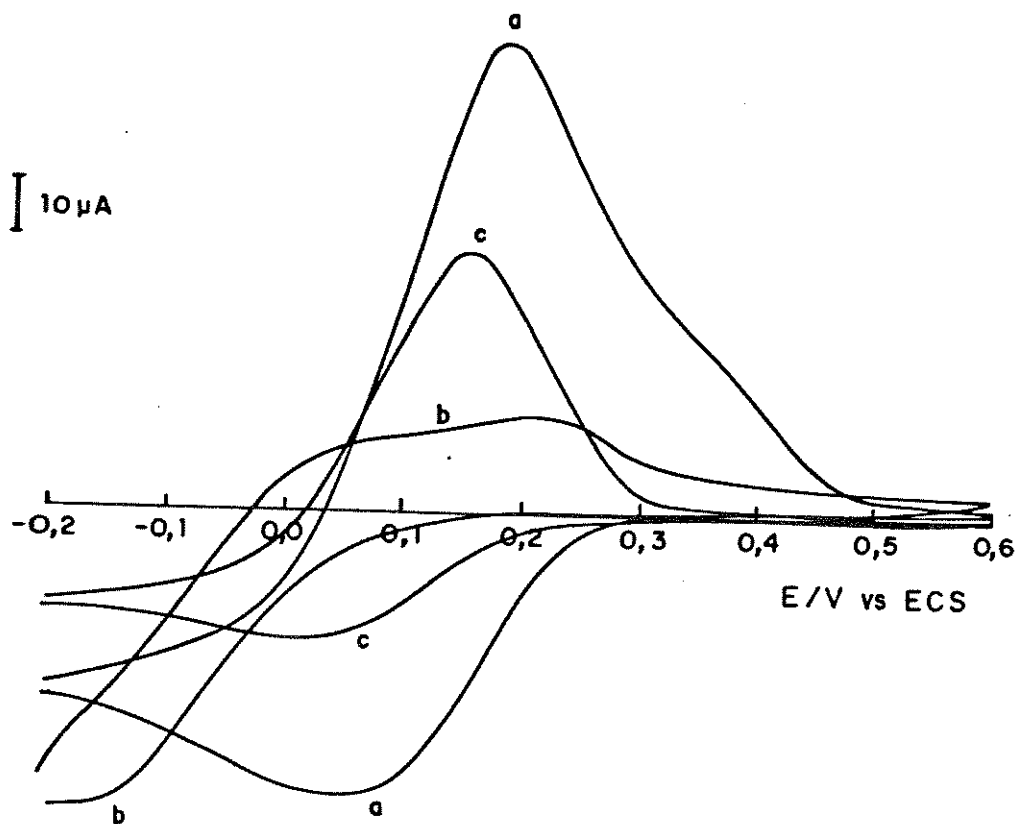


Figura 20: Voltamogramas cíclicos registrados para SiNbCu (a) NaCl; (b) NaClO₄ e (c) NaCl após contato do eletrodo com o oxoânion. $V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1$ hora; $[\text{KCl}] = 1,0\text{M}$.

A resposta eletroquímica mostrada nos voltamogramas das figuras 17(b)-20(b) é característica do bloqueio observado para o processo eletroquímico da espécie $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, conforme discutido anteriormente. Contudo, o sinal eletroquímico padrão pode ser observado quando esses eletrodos foram retornados para soluções de KCl ou NaCl [fig. 17(c)-20(c)] indicando a reversibilidade do processo de bloqueio.²⁴⁻²⁶

Os parâmetros eletroquímicos do eletrodo modificado SiNbCu, obtidos antes e após o processo de bloqueio ser observado, encontram-se nas Tabelas IX-X

TABELA IX- Parâmetros eletroquímicos observados para os eletrodos modificados SiNbCu antes do contacto com ânions oxigenados.

($V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1\text{h}$; [eletrólito]=1M).

Eletrodos	I_p^a	I_p^c	I_p^c/I_p^a	E_p^a	E_p^c	ΔE_p	E_{sup}^m
	(μA)	(μA)		(mV)	(mV)	(mV)	(V)
1	133	56	0,42	185	65	120	0,120
2	96	49	0,51	180	55	125	0,117
3	115	53	0,46	210	40	170	0,120
4	82	54	0,66	215	65	150	0,140

1,2,e 3: KCl; 4: NaCl

TABELA X- Parâmetros eletroquímicos observados para os eletrodos modificados SiNbCu após o contacto com ânions oxigenados.

($V_v = 20\text{mV/s}$; $t_a = 1\text{h}$; [eletrólito]=1M).

Eletrodos	I_p^a	I_p^c	I_p^c/I_p^a	E_p^a	E_p^c	ΔE_p	E_{sup}^m
	(μA)	(μA)		(mV)	(mV)	(mV)	(V)
1*	70	26	0,37	155	50	105	0,102
2*	53	20	0,38	155	40	115	0,097
3*	86	32	0,37	135	-35	170	0,050
4*	57	21	0,37	165	50	115	0,107

1*: contacto com KNO_3 1M. 2*: contacto com K_2SO_4 0,33M.

3*: contacto com KH_2PO_4 1M. 4*: contacto com NaClO_4 1M.

Pelos dados apresentados nas Tabelas IX-X observa-se uma mudança no potencial médio de superfície (E_{sup}^m) do eletrodo de trabalho para potenciais menores o que significa que o processo de oxidação esta ocorrendo mais facilmente. Esta facilidade observada pode ser atribuída ao "efeito memória" da espécie eletroativa na presença da solução eletrolítica (KCl e NaCl)²⁷.

4.4- CONCLUSÕES

Através dos estudos efetuados com o eletrodo modificado SiNbCu, constatou-se que o valor observado de potencial médio de superfície é dependente do ânion presente no eletrólito suporte.

Verificou-se que, os ânions oxigenados tem influência direta sobre a resposta eletroquímica obtida. À medida em que aumenta a concentração desses ânions na solução eletrolítica, ocorre um bloqueio do sinal eletroquímico, o que também foi atribuído à saturação da superfície do eletrodo pelos oxiânions.

Uma tendência na coordenação dos oxiânions com a espécie eletroativa foi verificada, a qual, em ordem crescente é:



Entretanto, a regeneração do processo de bloqueio foi constatada, podendo-se portanto, sugerir a utilização desses eletrodos como sensores para a determinação de ânions oxigenados em solução.

4.5- REFERÊNCIAS

- 1- J.A.Cox, R.K.Jaworski and P.J.Kulesza; *Electroanalysis*, 3 (1991) 869.
- 2- A.B.Bocarsly and S.Sinha; *J. Electroanal. Chem.*; 140 (1982) 167.
- 3- G.A.P.Zaldivar and Y.Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*; 337 (1992) 167.
- 4- D.Engel and E.W.Grabner; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; 89 (1985) 982.
- 5- R.Naneva, T.Vitanov, N.Dimitrov, V. Bostanov and A. Popov; *J. Electroanal. Chem.*, 328 (1992) 287.
- 6- C.K.Rhee, M.Wasberg, G.Horanui and A.Wiechowski; *J. Electroanal. Chem.*, 291 (1990) 281.
- 7- H.Angerstein-Kozłowska, B.E.Conway, A.Hamelin and L.Stoicoviciu; *J. Electroanal. Chem.*, 228 (1987) 429.
- 8- J.Wang, N.Naser, L.Angnes, H.Wu and L.Chem.; *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1285.
- 9- K.K.Kaser and H.D.Abruna; *J. Electroanal. Chem.*, 242 (1988) 87.
- 10- K.Kopanica and V.Stará; *Eletroanalysis*, 3 (1991) 13.
- 11- A.J.Bard; *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 303.
- 12- L.M.Siperko and T.Kuwana; *J. Electrochem. Soc. Accel. Brief. Commun.*, (1986) 2439.
- 13- *J. Phys. Chem. Ref. Data*, "Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water", 18 (1989) 11.
- 14- L.T.Kubota and Y.Gushikem; *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2477.

- 15- Z.Deng and W.H.Smyrl; J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1911.
- 16- L.M.Peter, W.Durr, P.Bindra and H.Gerischer; J. Electroanal. Chem., 71 (1976) 31.
- 17- G.A.P.Zaldivar, Y.Gushikem and L.T.Kubota; J. Electroanal. Chem., 182 (1991) 247.
- 18- C.M.R.Deakin, K.J.Stutts and R.M.Winghatman; J. Electroanal. Chem., 182 (1985) 113.
- 19- L.M.Siperko and T.Kuwana; Electrochim. Acta, 32 (1987) 765.
- 20- E.I.S.Andreotti, Y.Gushikem and L.T.Kubota; Proc. of Int. 4th Beijing Cof. and Exhib on Instrum. Analysis, 1991, Electroanalytical Chemistry, F 107.
- 21- S.Denofre, Y.Gushikem, S.C. de Castro and Y.Kawano; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89 (1993) 1057.
- 22- B.D.Cahan, H.M.Villullas and E.B.Yearger; J. Electroanal. Chem., 306 (1991) 213.
- 23- K.B.Yatsimirskii and V.P.Vasilev; "Instability Constants of Complex Compounds" Consultants Bureau, N.Y., 1960.
- 24- R.M.Smith and A.E.Martell, "Critical Stability Constants", V-4, Inorganic Complexes, Ed. Plenum. Press., N.Y. and London, 1976.
- 25- C.W.Childs; Inorg. Chem., 9 (1970) 2465.
- 26- V.E.Mironov, Yu. A. Makashev, I.Ya. Mavrina and M.M. Kryzhanovskii; Russ. J. Inorg. Chem., 15 (1970) 668.
- 27- S.Bharati, K.L.M.Phani, J.James, J.Pitchumani, D.Yakuman, R. Prabhakara and S.K.Rangarajan; J. Electroanal. Chem., 145 (1992) 334.

V- CONCLUSÕES GERAIS

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se que:

1) A fase Nb_2O_5 na superfície da sílica é estável a altas temperaturas de calcinação o que se deve à formação da ligação Si-O-Nb;

2) A baixa densidade do óxido metálico na superfície inibe a aglomeração em partículas maiores evitando a saturação dos sítios de coordenação centrados no átomo de nióbio;

3) A temperatura de 1573K o óxido de nióbio cristaliza-se como um fase separada com estrutura $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$;

4) Os SAL estão centrados no átomo de nióbio coordenativamente insaturados e os SAB nos grupos hidroxilas NbOH;

5) Quando o sólido é imerso em solução aquosa, os SAB são predominantemente gerados pela coordenação de moléculas de água aos SAL. Amostras aquecidas à 973K, mostram ausência de SAB contudo, em solução aquosa, a capacidade de troca é regenerada;

6) A reatividade do íon Cu^{2+} adsorvido sobre óxido de nióbio(V) enxertado sobre a sílica gel (SiNbCu) foi verificada por voltametria cíclica e o E_{sup}^m , encontrado entre 0,100-0,200 V foi atribuído ao processo redox do par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$;

7) O bloqueio na resposta eletroquímica observada na presença de oxiânions, deve-se a dois processos: a) coordenação desses ânions com a espécie eletroativa, e b) interação com os sítios ácidos de Lewis presentes no suporte. Estes dois processos

combinados causam a saturação da superfície do eletrodo, inibindo o processo redox;

8) A regeneração do processo de bloqueio observado para o eletrodo modificado, sugere que o material (SiNbCu) possa ser utilizado na obtenção de sensores para ânions oxigenados, desde que a presença de possíveis interferentes, tais como SCN^- , sejam verificados.