

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE SUPERFÍCIE



**PREPARAÇÃO DO SiO_2 /FOSFATO DE ZIRCÔNIO (IV) PELO MÉTODO DE
PROCESSAMENTO SOL-GEL: CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES**

TESE DE DOUTORADO

Aluno: Victor Luís Leidens

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Fevereiro - 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

L532p Leidens, Victor Luís.
Preparação do SiO₂/fosfato de zircônio (IV) pelo
método de processamento sol-gel: caracterização e
propriedades / Victor Luís Leidens. -- Campinas, SP: [s.n],
2008.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Sílica. 2. Fosfato. 3. Zircônio. 4. Sol-gel.
I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Preparation of SiO₂/zirconium (IV) phosphate by the sol-gel processing method: charactezation and properties

Palavras-chaves em inglês: Silica, Phosphate, Zirconium, Sol-gel

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem (orientador), Prof. Dr. Manfredo Hörner (DQ-UFSM), Profa. Dra. Wânia da Conceição Moreira (DQ-UFSCar), Profa. Dra. Inês Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Cláudia Longo (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 29/02/2008

Agradecimentos

Agradeço, sinceramente, ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela orientação altamente competente, pela compreensão quanto às dificuldades que frequentemente cada pessoa enfrenta, e pelo ótimo exemplo demonstrando ser um Mestre na prática da ciência química.

Agradeço a meus pais, pela possibilidade de realizar este trabalho, devido a terem
me concedido o mais valioso Tesouro de todo o Universo,
chamado Vida.

Agradeço também, a minha querida irmã, pelo exemplo como Ser Humano que ela
foi, e sempre será para mim.

☞ Agradeço a todas as pessoas da comunidade do IQ/Unicamp que, de uma forma ou de outra, contribuíram para minha formação, e desenvolvimento deste trabalho, durante o doutoramento.

⊗ E agradeço a meu Mestre da Vida Dr. Daisaku Ikeda pelos constantes incentivos, orientações e exemplo de comportamento como ser humano. Além disto, pelos diligentes esforços desempenhados, os quais sendo imprescindíveis, na busca pela paz duradoura no planeta terra.

⇒ Aos colegas de laboratório, que partiram para novos empreendimentos: Alzira Lucho, Fábio Pissetti, Flávio A. Pavan, Maria S. P. Franscisco, e Willian S. Cardoso, agradeço por todo apoio e orientação prestados a mim principalmente no início do trabalho.

⇒ Agradeço aos colegas que ainda encontro frequentemente: André, Camila, Hérica, Rita, Thiago, Rodrigo R. R., Natália e Viva pelo apoio em vários aspectos no desenvolvimento do trabalho e de uma convivência harmoniosa. Ao Eduardo Marafon com quem tive a oportunidade inigualável de conhecer Fortaleza durante o XIII BMIC (Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry). Em especial agradeço a grande ajuda prestada pela Dra. Jaqueline Arguello, sem a qual não teria obtido resultados de tamanha relevância na análise eletroquímica. E a Leliz T. Arenas que obteve as importantes imagens de TEM, na UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), em Porto Alegre.

⇒ Ao Prof. Dr. Richard Landers e Rita Vinhas, do Instituto de Física Gleb Wataghin, agradeço pelo ótimo trabalho nas análises de XPS. E ao Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti pelas medidas de área superficial no IQ/UFRGS, POA.

⇒ Agradeço, também, a todos os colegas do laboratório A1 com quem pude estabelecer diálogos de relevância científica, assim como momentos lúdicos, os quais contribuíram de modo significativo em minha formação.

✱ Por fim, agradeço a Fapesp (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pela concessão de bolsa de pesquisa e suporte financeiro, para a realização deste trabalho.

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável, não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido e do que é moralmente correto.” (Albert Einstein)

“Oh! Brasil!

Amigos que tanto amo!

A jornada que escolhemos não é de sossego nem de mágoas.

É o caminhar seguro e valente desfraldando a bandeira da esperança, do otimismo e da convicção!

Não faz mal que seja pouco, o que importa é que o avanço de hoje seja maior que o de ontem.

Que nossos passos de amanhã sejam mais largos que os de hoje.

Que sejam humanistas de braços fortes em luta solidária com as pessoas deserdadas. Atuem agora e vivam o presente com a certeza de que neste exato instante está se erguendo o futuro.

Deixem seus méritos gravados na história de suas contínuas vitórias!

A dificuldade no momento presente será a glória em seu futuro!

O desbravar do caminho do novo século será proporcional a sua caminhada!

Jamais esquecerei o amigo que luta pela paz, a amiga que incentiva os companheiros e o nobre labor compenetrado no palco sem desejo de palmas e ovações.”

Extraído do poema: Brasil, Seja Monarca do Mundo!,
escrito por Daisaku Ikeda

TEMA

Cada obra tem o seu tema.

Em cada tema, alegria e tristeza se sucedem. Mas quando alguém consegue a forma exata do tema, uma obra-prima está para nascer.

Temas existem para a vida humana.

Quando alguém descobre o seu próprio tema e, como ator capaz de grande papel, um sonho poderoso nascerá.

É o que se chama Vida.

Com suor e imaginação um romancista escreve o seu romance, com suor e perseverança como um pintor trabalha o seu pincel, frente ao papel branco do instante e do futuro, o homem faz algo novo de si mesmo.

Esta é a grande missão de cada um.

(Daisaku Ikeda)

Curriculum Vitae

1 – Curso de Graduação em Química Industrial:

Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS, 2001.

2 – Curso de Pós-graduação: Mestrado em Química. Área de Concentração:

Química Orgânica, UFSM, RS, 2003.

3. Produção Acadêmica

3.1. Resumo do trabalho apresentado em congressos

- 1 Análise térmica e propriedades ácidas do material $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato obtido pelo método de processamento sol-gel.
Leidens, Victor L.; Landers, Richard;
Benvenuti, Edilson V.; Gushikem, Y.
Na 30ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA,
2007, De 31/05 a 03/06/2007, Águas de Lindóia, SP.
- 2 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Phosphate obtained by sol-gel processing method: Local Structure and Acid Properties.
Leidens, Victor L.; Landers, Richard;
Benvenuti, Edilson V.; Gushikem, Y.
IN XIII BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY,
03-06/09/2006, Fortaleza, CE.
- 3 Preparação e caracterização do $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato sintetizado pelo método sol-gel. Leidens, Victor L.; Landers, Richard;
Benvenuti, Edilson V.; Gushikem, Y.
Na 29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA,
2006, Águas de Lindóia, SP. De 19 a 22/05/2006.
- 4 Estudo estrutural de 2-tricloroacetil-cicloalcanonas via RMN ^1H , ^{13}C e ^{17}O . Flores, Alex F. C.; Leidens, Victor Luis; Brondani, Sérgio;
Martins, Marcos A. P.; Zanata, Nilo; Flores, Darlene C.
Na 25ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA,
2002, Poços de Caldas, MG. 20 a 23/05/2002.
- 5 Síntese de 6-bromo e 6,6-dibromo-2-tricloroacetil cicloexanonas.
Martins, Marcos A. P.; Flores, Alex F. C.;
Leidens, Victor L.; Cúnico, Wilson.
Na 21ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA,
1998, Poços de Caldas, MG. 25 à 28/05/1998.
- 6 Síntese de bis-heterociclos a partir de bis-beta-alcoxivinil
trialometilcetonas com hidroxilamina e hidrazinas
Martins, Marcos A. P.; Siqueira, Geonir M.;
Leidens, Victor L.; Cunico, Wilson.
Na 21ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE
QUÍMICA, 1998, Poços de Caldas, MG. 25 à 28/05/1998.

3.2. Trabalhos publicados em periódicos

- 1 MARTINS, Marcos A. P.; CUNICO, Wilson; SIQUEIRA, Geonir M.; LEIDENS, Victor L.; ZANATTA, Nilo; BONACORSO, Hélio G; FLORES, Alex F. C.
Regioespecific synthesis of 1,2-bis(azolyl) ethanes.
Journal Of The Brazilian Chemical Society, **2005**, 16, 2, 275-279.
- 2 MARTINS, Marcos A. P.; BRONDANI, Sérgio; FLORES, Darlene C.; LEIDENS, Victor L.; CUNICO, Wilson; MOURA, Sidnei; ZANATTA, Nilo; HÖRNER, Manfredo; LANG, Ernesto S.; FLORES, Alex F. C.
Synthesis of new trichloromethyl β -diketones and isoxazole derivatives.
Journal of Canadian Chemistry, **2005**, 83, 8, 1171-1177.

3.3. Outros

- 1 Nomeação no Colegiado do curso de Química Industrial.
Período: 12/98-11/99

RESUMO

Foram obtidos, pelo método de processamento sol-gel, os materiais compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$, partindo de tetraetil ortosilicato (TEOS), butóxido de zircônio, e três diferentes precursores H_3PO_4 , Cl_3OP e $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, originando os materiais compósitos designados respectivamente como SZP1, SZP2 e SZP3. Utilizou-se etanol como solvente e catálise ácida para promover a hidrólise do TEOS.

A área superficial específica, S_{BET} , apresentou um valor maior para SZP2 ($270 \pm 10 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e menor para SZP1 ($176 \pm 10 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$). No caso de SZP3 a área se mostrou pequena ($56 \pm 10 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$), fato considerado normal devido ao precursor de natureza orgânica, empregado na síntese. A espécie fosfato contida na superfície foi determinada como sendo dihidrogênio fosfato para SZP1 e mono hidrogênio fosfato para SZP2 e SZP3. Estudos de RMN ^{31}P CPMAS e XPS demonstraram este fato.

As imagens de SEM mostram uma superfície significativamente lisa das partículas em um aumento de 30.000 vezes. Já as imagens de TEM demonstram que, assim como foi observado pelos dados de difratometria de raios-X, o material é constituído de uma estrutura amorfa, sendo possível avaliar que as partículas são de tamanho nanométrico.

As qualidades eletrocatalíticas para a determinação simultânea de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico foram avaliadas e o material SZP1/AM (sílica/fosfato de zircônia/ azul de metileno) demonstrou picos voltamétricos em potenciais suficientemente separados para a quantificação simultânea das três espécies.

ABSTRACT

The synthesis of the ceramic material $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Phosphate}$ were carried out through the sol-gel method, by reaction of tetraethyl orthosilicate (TEOS) with zirconium tetrabutoxyde and three different reagents (phosphoric acid to SZP1; phosphoryl chloride to SZP2; and methyl phosphate to SZP3) to obtain phosphate group in the surface of solid particles. The solvent used was ethanol, with acid catalysis to start TEOS hydrolisis. The materials were characterized by different techniques and properties of acidity, thermal resistance and electrochemical activity were studied.

The specific surface area, S_{BET} , showed a higher value to SZP2 ($270 \pm 10 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and lower to SZP3 ($56 \pm 10 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$). The small specific surface area value for SZP3 was expected due to the use of reagent with organic groups.

The phosphate species on surface of the solids were assigned as dihydrogen phosphate to SZP1 and mono hydrogen phosphate to SZP2 e SZP3. This was showed by XPS and NMR ^{31}P CP MAS studies.

The SEM images show a smooth surface on 30.000 times of amplification. TEM images show, as in X ray diffraction experiments, that the materials have an amorfous structure, being possible to say that that particles are of nanometric size.

The electrochemical potentials to determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid were studied and the material SZP1/MB (silica/zirconium phosphate/ metilene blue) showed voltametric peaks enough disconnected to makes the simultaneous determination of the three substances.

Principais siglas e abreviaturas utilizadas:

AA = Ácido ascórbico.

AM = Corante azul de metileno, utilizado como mediador na transferência de carga.

AU = Ácido úrico.

BE = energia de ligação, bonding energy.

Cluster = são sistemas, nos quais estão ligados na forma de um poliedro, no mínimo três átomos de metal por meio de ligações metal-metal.

DA = Dopamina.

DSC = Calorimetria exploratória diferencial.

EDS = Análise por energia dispersiva de Raios-X.

CP MAS = Polarização transversa em rotação no ângulo mágico.

EDS = Análise elementar por energia dispersiva de Raios-X.

Em = Potencial de pico médio.

Epa = Potencial de pico anódico.

Epc = Potencial de pico catódico.

FT-IR = Espectroscopia na região do infravermelho, com transformada de Fourier.

GEL = Sistema de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas.

HCl = Ácido clorídrico.

Hidrólise = quebra de ligação química provocada por água presente no meio reacional.

RMN = Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

S_{BET} = Área superficial específica, medida pelo método BET.

SEM = Microscopia eletrônica de varredura.

SOL = Termo empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (1 a 100 nm) estável em um fluído.

Solução Tris-HCl = solução tampão de Tris(hidróximetil)aminometano (C₄H₁₁NO₃).

SZP ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$) = Material compósito composto pelo óxido misto $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e Fosfato.

pH_{pcz} = pH onde a espécie possui carga zero, ou, ponto de carga zero.

TEM = Microscopia eletrônica de Transmissão.

TEOS = Tetraetilortosilicato, ou Tetraetóxisilano.

TG = Análise Termogravimétrica.

XPS = Espectroscopia de fotoelétrons excitados por energia de Raios-X.

Índice de tabelas:

Tabela 1	Análise química para quantificação de ZrO_2 e H_3PO_4 no material	28
Tabela 2	Energia de ligação para os elementos nos compósitos SZP	34
Tabela 3	Razões atômicas dos átomos componentes da superfície, encontradas pela análise de XPS	35
Tabela 4	Energia de ligação para os elementos integrantes da estrutura nos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$, aquecidos a 773 e 1073 K durante um período de duas horas	38
Tabela 5	Razões atômicas dos materiais SZP tratados termicamente	39
Tabela 6	Resultados das medidas de área superficial específica para os materiais SZP	48
Tabela 7	Quantidade de amônia quimicamente adsorvida no material $\text{SiO}_2/\text{Fosfato}$ de zircônia	59

Índice de Figuras:

Figura 1	Fluxograma da preparação de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$	13
Figura 2	Aparelho utilizado para medidas de S_{BET} e distribuição de poros	18
Figura 3	Eletrodo confeccionado em forma de disco	22
Figura 4	Espectros de XPS, das energias de ligação estabelecidas pelo átomo de oxigênio, O1s, para os compósitos a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	31
Figura 5	Espectros de XPS, das energias de ligação estabelecidas pelos átomos de fósforo e zircônio (Zr3d, e P2p) para amostras dos compósitos a, b) SZP1; c, d) SZP2; além de e, f) SZP3	33
Figura 6	Esquema de reação para a formação do SZP pelo método sol-gel	36
Figura 7	Espectro de RMN do ^{31}P CP MAS no estado sólido para amostras dos compósitos a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	40
Figura 8	Diferentes espécies de grupo fosfato, a) dihidrogenofosfato e b) monohidrogenofosfato, possivelmente formadas	42
Figura 9	Espectro de RMN do ^{29}Si no estado sólido de: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	43
Figura 10	Espectro na região do IV de amostras dos materiais: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	44
Figura 11	Espectro na região entre 800 e 1250 cm^{-1} , das amostras a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	45
Figura 12	Difratogramas de Raios-X, obtidos para os três materiais: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3, tratados termicamente com temperaturas de 1223 e 1423 K	47
Figura 13	A) Isotermas de adsorção de gás N_2 , e B) Distribuição do tamanho de poros, para os materiais compósitos a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	49

Figura 14	Isotermas de adsorção e dessorção do gás N_2 nos materiais A) SZP1 e B) SZP2, mostrando a histerese apresentada pela análise das amostras	51
Figura 15	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com aumento de 30 mil vezes de partículas dos compósitos: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	54
Figura 16	Imagens de TEM para a amostra de SZP1, obtidas utilizando-se 200.000 e 150.000 vezes de ampliação	55
Figura 17	Mapeamento de Zr e P da amostra SZP1 por EDS, acoplado a TEM	56
Figura 18	Espectro de IV de NH_3 adsorvida por: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3	58
Figura 19	Espectros IV dos materiais a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3 com a molécula de piridina adsorvida e aquecido a 388 K	60
Figura 20	Materiais a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3 após imobilização de AM sobre suas superfícies	63
Figura 21	Estrutura do azul de metileno	63
Figura 22	Imagem de micrografias em experimentos SEM acoplado a EDS para mapeamento dos elementos químicos de uma partícula de SZP1/AM, mostrando a distribuição dos elementos Si, Zr, P, C, e N	64
Figura 23	Composição quanto aos diferentes elementos no material SZP1/AM por EDS varredura linear	65
Figura 24	Espectro de absorção na região de UV-Vis em reflectância difusa de SZP/AM	66
Figura 25	Voltamogramas cíclicos a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , em uma solução de eletrólito suporte de KCl a uma concentração de 1 mol L^{-1}	67
Figura 26	Voltametria cíclica do eletrodo carbono cerâmico SZP1/AM utilizando diferentes velocidades de varredura ($10 \rightarrow 100 \text{ mV s}^{-1}$) em solução do eletrólito suporte 1 mol L^{-1} de KCl	69

Figura 27	Gráfico do pico de corrente <i>versus</i> o quadrado da velocidade de varredura	70
Figura 28	Efeito do pH no ponto médio de potencial (Em) de AM no eletrodo carbono cerâmico do SZP1/AM, em solução tampão de Britton-Robinson	72
Figura 29	Voltamogramas de pulso diferencial para AA em concentração de $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, DA $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e AU $2.9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7.4 Tris-HCl (0.5 mol L^{-1} KCl) para o eletrodo carbono/cerâmico-SZP/AM, além do ECV(anexo)	73
Figura 30	Voltamograma de pulso diferencial registrado para diferentes concentrações de AA , e solução tampão Tris-HCl com pH 7.4 (0.5 mol L^{-1} KCl)	75
Figura 31	Voltamograma de pulso diferencial registrado para diferentes concentrações de DA na presença da concentração de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA, e solução tampão Tris-HCl com pH 7.4 (0.5 mol L^{-1} KCl)	75
Figura 32	Voltamograma de pulso diferencial obtido para diferentes concentrações de AU na presença de concentração de AA de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e DA na concentração de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	76
Figura 33	Voltamograma de pulso diferencial com diferentes concentrações de DA (A) e a correspondente curva analítica (B) na presença de concentração de AA $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em solução tampão Tris-HCl com pH 7.4 (0.5 mol L^{-1} KCl)	77
Figura 34	Voltametria de pulso diferencial em diferentes concentrações de AU para o eletrodo carbono cerâmico SZP/AM na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA em pH 7.4 Tris-HCl (0.5 mol L^{-1} KCl)	78

Índice:

Capítulo I	1
I. Introdução	3
I. 1. Objetivos do Trabalho	6
Capítulo II	7
II. Parte Experimental	9
II.1. Reagentes e Solventes	9
II.1.1. Tetraetóxisilano (TEOS), Butóxido de Zircônio e Precursores de Fosfato	9
II.1.2. Ácido Clorídrico	9
II.1.3. Etanol e Água	10
II.2. Preparação dos Materiais pelo Método Sol-gel	10
II.2.1. Precursor Ácido Fosfórico	10
II.2.2. Precursor Cloreto de Fosforila	11
II.2.3. Precursor Metil Fosfato	11
II.3. Caracterização	14
II.3.1. Análise Química	14
II. 3.1.1. Método do Azul de Molibdênio para Determinação de Fósforo	14
II.3.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X	15
II. 3.2.1. Análise da Propriedade de Resistência Térmica, por XPS	15
II. 3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	16
II.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P CP MAS de Sólido	16
II.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si CP MAS de Sólido	16
II.3.5. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	17
II.3.6. Difractometria de Raios-X	17
II.4. Análise de Textura	17
II.4.1. Medidas de Área Superficial Específica e Distribuição de Poros	17
II.5. Morfologia	18
II.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	18
II.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	19
II.6. Análise das Propriedades Ácidas dos Materiais pela Adsorção de Bases ..	19

II.6.1. Adsorção de Amônia	19
II.6.1.1. Análise de CHN	20
II.6.2. Adsorção de Piridina como Molécula Sonda	20
II.7. Análise de Propriedades Eletroquímicas do Material	20
II.7.1. Equipamento	20
II.7.2. Imobilização do Azul de Metileno sobre a Superfície de SZP	21
II. 7.3. Caracterização do Eletrodo	21
II. 7.4. Produção do Eletrodo	22
Capítulo III	23
III. Apresentação e Discussão dos Resultados	25
III.1. Preparação dos Materiais	25
III.2. Caracterização dos Materiais	27
III.2.1. Análise Química	27
III.2.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X	30
III. 2.2.1. Análise da Propriedade de Resistência Térmica	37
III.2.2.1.1. Análise da Energia de Ligação, BE, em Função da Temperatura de Aquecimento	37
III.2.3. Ressonância Magnética Nuclear	40
III.2.3.1. Espécie de Íon Fosfato Presente na Superfície	40
III.2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear ²⁹ Si CP MAS	42
III.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho(IV)	43
III.2.5. Análise de Raios-X	46
III.3. Análise da Textura	48
III.3.1. Medidas de Área Superficial Específica e Distribuição de Poros	48
III.4. Morfologia	53
III.4.1. Imagens de Microscopia	53
III.4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	53
III.4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
III.5. Análise das Propriedades Ácidas pela Adsorção de Bases	57
III.5.1. Adsorção de Amônia	57
III.5.2. Adsorção de Piridina como Molécula Sonda	59

III.6. Estudo das Propriedades Eletroquímicas	62
III.6.1. Imobilização do Corante na Superfície dos Compósitos SZP	62
III.6.2. Análise do Material tendo AM Imobilizado na Superfície	64
III.6.3. Características Eletroquímicas do Eletrodo SZP1/AM	67
III.7. Oxidação Eletroquímica de DA, AA e AU com o Eletrodo Carbono Cerâmico SZP1/AM	73
Capítulo IV	79
Conclusões	81
Capítulo V	83
Referências Bibliográficas	85

CAPÍTULO I

I. Introdução

A primeira publicação relatando a utilização do método sol-gel para obtenção de silicatos vítreos, feita por Ebelmen, remonta ao ano de 1846. Desde então, e particularmente nas últimas décadas, o interesse na aplicação deste método de síntese tem aumentado consideravelmente [1]. Os materiais obtidos segundo este procedimento normalmente apresentam um elevado grau de dispersão das espécies componentes [2].

O processamento sol-gel é um método adequado para síntese de óxidos mistos do tipo SiO_2/MO_2 (onde M é um metal de transição), de execução relativamente simples, que permite preparar compósitos com uma distribuição uniforme dos componentes na matriz. A produção de novos materiais com aplicações inovadoras é um dos maiores desafios técnico-científicos da atualidade, que pode ser desempenhado apenas com uma abordagem multidisciplinar onde a química desempenha um papel fundamental [2-4]. Uma outra vantagem do método sol-gel é a obtenção de materiais cerâmicos utilizando-se temperaturas relativamente baixas, o que não seria possível seguindo os procedimentos usuais para preparação deste tipo de compósitos [3].

O zircônio é o vigésimo elemento em abundância na crosta terrestre [5]. Compostos contendo o elemento zircônio, em grande parte tratando-se de óxidos mistos constituídos também por óxido de silício, ou sílica, têm sido intensamente estudados [6-16] e aplicados na área de eletroquímica [17-19], na produção de células de combustível [20-22], assim como sensores [23], além de diversas outras aplicações [24-28]. O ZrO_2 altamente disperso sobre substratos sólidos na forma de um filme fino, via processamento sol-gel [29], tem sido utilizado em grande número de processos catalíticos [30,31]. Outras aplicações de materiais contendo este elemento, dentre várias outras, se referem à utilização dos materiais no desenvolvimento de capacitores [32] e fases estacionárias de colunas cromatográficas [33,34].

Também vem sendo estudados materiais compósitos contendo zircônio juntamente com outros metais como tungstênio e molibdênio como trocadores iônicos para extração de metais pesados como Ni, Cd, Cu e Zn e a aplicação prática na análise de fármacos foi demonstrada por Nabi et al.[35].

Têm sido produzidos materiais tendo aplicação em campos tecnológicos que envolvem a saúde e o aprimoramento da qualidade da vida humana. Por exemplo, tem sido empregados materiais a base de zircônio na produção de restaurações dentárias [36,37], assim como na produção de implantes para substituição óssea [38-40] os quais são feitos a base de materiais com zircônio.

No caso particular do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, o metal possui elevada densidade superficial de sítios ácidos os quais podem ser ativos em reações catalisadas por ácido, tais como: a aminação de fenol [41], hidratação de eteno [41], e isomerização de alcenos [42-45]. Além disto, a alta concentração de zircônio na superfície dos óxidos mistos pode ser relevante para a utilização dos materiais como trocadores de íons e em processos fotoquímicos [46,47].

Os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ também são estudados na área de vidros e cerâmicas de alta tecnologia, devido a sua resistência à corrosão alcalina e melhores propriedades de expansão térmica [44,48].

São estudados aerogéis feitos com zircônia [49,50], incluindo o sistema $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ [51]. O óxido de zircônio tem sido estudado também na área de materiais nanoparticulados [52,53], de forma similar ao fosfato de zircônio [54]. O estudo de materiais com tamanho de partícula em escala nanométrica tem demonstrado ser um tema de pesquisa interessante e atualmente promissor. Outro campo de investigação é o da intercalação de variadas espécies as quais tem ocorrido para a análise de interações destas espécies químicas com os materiais adsorventes constituídos por fosfato de zircônio [55-57].

O trabalho em nossos laboratórios vem utilizando o método sol-gel para obtenção de sílica como uma matriz rígida de forma a atribuir aos materiais obtidos propriedades adequadas tais como alta resistência mecânica e térmica, assim como sólidos com uma distribuição homogênea das espécies em sua superfície [58-62].

Compósitos de óxidos mistos, constituídos por sílica e zircônia bem como por fosfato de zircônio, tem sido largamente estudados em relação a suas propriedades catalíticas. Um exemplo, dentre variados casos é o uso como suporte para rutênio, na hidrogenação de compostos aromáticos [63].

O fosfato de zircônio (IV) (PZr) tem sido preparado, quando o objetivo é obter um composto sólido que apresente caráter de um ácido de Brønsted, assim como elevada capacidade de troca iônica, utilizando-se de um processo já descrito na literatura que consiste na reação de um composto solúvel do metal com uma solução de ácido fosfórico [64-71]. Entretanto, os sólidos obtidos seguindo este procedimento, normalmente se apresentam na forma de um pó amorfo que tem baixa resistência mecânica, portanto sendo de difícil manipulação. Para obter um sólido mesoporoso e estruturalmente ordenado, Liu *et al.* desenvolveram um processo que consiste na utilização de surfactantes [72], procedimento este, que é similar ao que já havia sido anteriormente descrito por outros autores [73-75]. Os compostos obtidos através destes processos fornecem sólidos apresentando baixa resistência mecânica e térmica além de áreas superficiais muito baixas (materiais não porosos) [56, 76, 77].

Para contornar este problema, o ácido fosfórico pode ser adsorvido por um óxido binário do tipo SiO_2/MO_2 em que a matriz de sílica confere ao material as características desejáveis tais como resistência mecânica e térmica, além de apresentar elevada porosidade [78, 79]. O sólido resultante do processamento sol-gel é obtido numa etapa posterior onde o óxido misto obtido, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, é imerso em uma solução de ácido fosfórico. A adsorção do ácido fosfórico ocorre pela reação do ZrO_2 disperso na matriz pela formação da ligação Zr-O-P e a quantidade do fosfato adsorvido depende da densidade superficial do metal [80].

É importante salientar que matrizes com estrutura rígida, do ponto de vista termodinâmico são mais interessantes, pois as suas propriedades seriam mais previsíveis, já que em contato com soluções não tenderiam ao inchamento como acontece com as matrizes poliméricas [81].

I.1. Objetivos do Trabalho

- Preparação do fosfosilicato de zircônio para obtenção de um sólido possuindo elevada densidade superficial de sítios ácidos de Brønsted, aptos a incorporar fosfatos contendo a interface covalente $\text{Zr} - \text{O} - \text{P}$.

- A dispersão do fosfato de zircônio na matriz de sílica, pela formação das ligações Si-O-Zr-O-P , busca pela obtenção de uma matriz composta apresentando elevada rigidez mecânica e estabilidade térmica, além de resistência química.

- O presente trabalho pretende desenvolver um método de preparação de uma matriz onde o fosfato ácido de zircônio deverá ser incorporado a uma matriz de sílica, utilizando-se o processamento sol-gel em um único procedimento. Este tipo de processamento não é descrito na literatura e visa obter um material onde o fosfato ácido deverá estar altamente disperso ao longo de todo o volume da matriz.

- A matriz obtida deveria ter como característica ser altamente porosa, pois, pretendeu-se utilizá-la como um trocador iônico de elevada capacidade.

- Uma característica importante que se pretende conferir ao material obtido é uma maior resistência mecânica e térmica do mesmo.

- Como parte final deste trabalho, pretende-se incorporar o corante azul de metileno (AM) na matriz obtida de sílica/fosfato de zircônia para estudar o processo de eletrooxidação de dopamina (DA), ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (AU) utilizando-se o eletrodo preparado com o material sílica/fosfato de zircônia/AM.

CAPITULO II

II. Parte Experimental

II.1. Reagentes e Solventes Utilizados

II.1.1. Tetraetoxissilano (TEOS), Butóxido de Zircônio e Precursores de Fosfato

O tetraetilortossilicato, ou tetraetoxissilano (Aldrich), foi empregado como precursor do óxido de silício (SiO_2), ou sílica, e o butóxido de zircônio(IV) foi utilizado como precursor do óxido de zircônio (ZrO_2), o qual também é chamado zircônia [66,78,82].

Três diferentes reagentes foram empregados como precursores para incorporar o grupo fosfato na estrutura do material compósito $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Inicialmente ácido fosfórico [78] (Nuclear), fornecendo diretamente o grupo fosfato ligado covalentemente à superfície. Cloreto de fosforila (Merck) [83,84] também foi utilizado, e reagindo com água (H_2O) formou ácido fosfórico, assim como ácido clorídrico obtido como subproduto. Por fim, o metilfosfato (Fluka Chemika) [85-88], este de hidrólise significativamente mais lenta, juntamente com o qual foi adicionado um volume maior de solução 3 mol L^{-1} de HCl , de modo a ocasionar a hidrólise o mais efetiva possível, para a formação dos grupamentos fosfato.

II.1.2. Ácido Clorídrico

O ácido clorídrico (Synth) foi empregado como catalisador ácido para promover a hidrólise, a princípio, do TEOS que posteriormente foi reagido com butóxido de zircônio, este apresentando hidrólise extremamente rápida. No caso da reação com metil fosfato, a solução de HCl 3 mol L^{-1} foi também adicionalmente empregada.

II.1.3. Etanol e Água

A água utilizada nas preparações da solução de HCl foi a bidestilada e o solvente empregado foi o etanol anidro obtido segundo os procedimentos descritos na literatura [89,90].

II.2. Preparação dos Materiais pelo Método Sol-gel

Descrevemos a seguir os procedimentos experimentais utilizados para preparar o material $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato a partir dos precursores ácido fosfórico, H_3PO_4 , cloreto de fosforila, Cl_3PO , e metil fosfato, $(\text{MeO})_3\text{PO}$. Materiais estes que foram designados, respectivamente, como SZP1, SZP2 e SZP3.

II.2.1. Precursor $\text{OP}(\text{OH})_3$

Etapa 1: Adicionou-se 125,0 mL de TEOS (tetraetilortosilicato; Aldrich) em 125,0 mL de EtOH (Synth) em um frasco de reação e mais 15,5 mL de uma solução 3 mol L^{-1} de HCl, deixando a solução resultante em temperatura de refluxo por 2,5 horas. Em seguida, deixou-se a solução resfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se 80,0 mL de solução $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ de butóxido de zircônio. Agitou-se a mistura resultante por cerca de 2 horas à temperatura de 298 K. Esta solução foi denominada como Solução A (Figura 1).

Etapa 2: Após 15 h de contato adicionou-se ao meio reacional utilizando funil de adição, por gotejamento e sob agitação, uma solução contendo 10,0 mL de EtOH e 8 mL (137,5 mmol) de H_3PO_4 concentrado (85% em massa), denominada esta como: Solução B. Agitou-se o sistema até ser observado o início do turvamento da solução, quando então foi interrompida a adição (juntou-se no total 12,5 mL da solução de EtOH/ H_3PO_4). As reações até esta etapa foram efetuadas em atmosfera protegida da umidade.

Em seguida, retirou-se o produto com a ajuda de EtOH, colocando-se este em um béquer de 1000 mL, para a evaporação do EtOH em sistema aberto à

atmosfera ambiente. A evaporação procedeu-se a uma temperatura no banho de água de 363 K. Após esta etapa, deixou-se o material sólido obtido submerso em água destilada, com troca constante da solução sobrenadante, até que esta água apresentasse um pH neutro. O procedimento pode levar alguns dias, pois o sólido não foi agitado para evitar a sua eventual desagregação ou pulverização excessiva. O sólido foi filtrado e lavado com água destilada até apresentar neutralidade no pH da água de lavagem, filtrado e por fim seco em estufa a temperatura de 363 K. O fluxograma da preparação é apresentado na Figura 1.

II.2.2. Precursor OPCl_3

O procedimento inicial foi o mesmo que o procedimento descrito para a Etapa 1.

Etapa 2. Para a formação da Solução B, adicionou-se 8,0 mL (137,5 mmol) de OPCl_3 (Merck) dissolvido em 10,0 mL de EtOH (cuidado: a dissolução do OPCl_3 em EtOH é exotérmica) à solução A (Fluxograma de preparação). A adição foi feita lentamente e em seguida deixou-se a solução em repouso por 15 h. Após isto juntou-se 10,0 mL de H_2O destilada, sob agitação da solução seguido de mais 15 h de repouso. A operação foi repetida até que se observasse o início da turvação da mistura (26,5 mL de H_2O). Neste ponto transferiu-se a solução para um bquer e aqueceu-se este em banho de água para ocorrer a evaporação do solvente restante e a obtenção do material seco, pela secagem do gel.

O sólido obtido foi lavado com água destilada e finalmente, seco à temperatura de 363 K em estufa.

II.2.3. Precursor $\text{OP}(\text{OMe})_3$

O procedimento inicial foi igual ao procedimento da Etapa 1.

Etapa 2. adicionou-se a 66,0 mL de EtOH, 7,0 mL de HCl 3 mol L^{-1} e 9,0 mL (137,5 mmol) de $(\text{MeO})_3\text{PO}$ e agitou-se a solução resultante por algumas horas. Em seguida gotejou-se à solução mais 10,0 mL de HCl 3 mol L^{-1} , observando o

comportamento do sistema. Constatou-se turvação na região de contato entre a solução reacional e a solução adicionada. Transferiu-se a solução para um béquer que foi aquecido a 363 K em banho de água, para promover a evaporação do solvente.

Posteriormente, buscando a eliminação dos grupos orgânicos, metóxi, o sistema reacional foi aquecido novamente a temperatura de refluxo do EtOH, ao final do procedimento.

O gel resultante foi lavado com água destilada e finalmente seco a 363 K, em estufa.

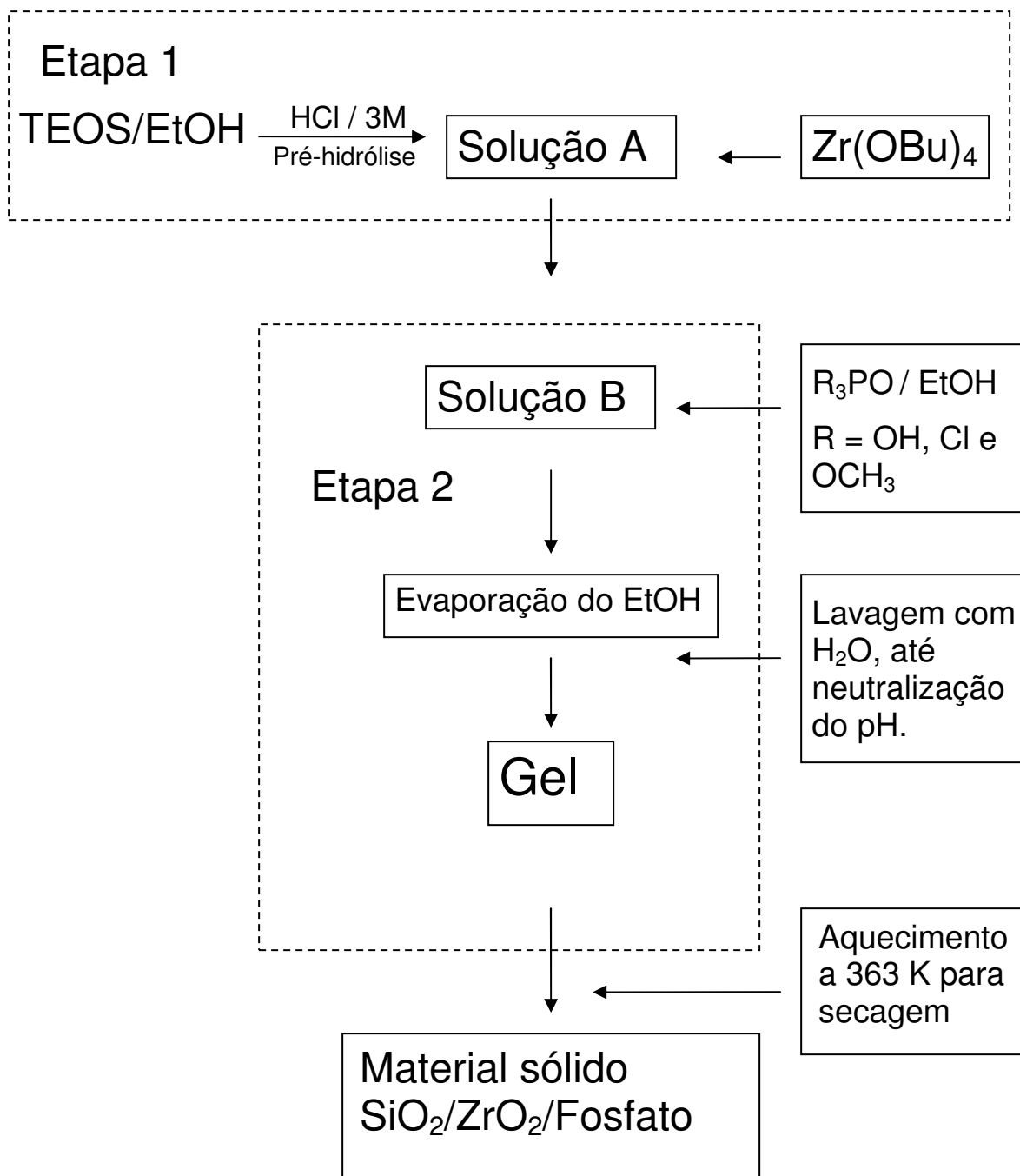


Figura 1. Fluxograma da preparação de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$.

II.3. Caracterização

II.3.1. Análise Química

A quantidade de zircônio nos materiais obtidos foi determinada por meio da lenta adição de uma solução 40% de HF (Merck) sobre cerca de 0,5 g das amostras sólidas até a completa dissolução destas matrizes. Procedeu-se, em seguida, a adição intercalada de HCl e HF, até a máxima digestão possível do sólido. Então, adicionou-se 100,0 mL de água destilada e aqueceu-se a 353 K, ou 80 °C, por 3 horas. Em seguida, NH_4OH (Merck) a 40% foi adicionado lentamente até observar-se a formação de precipitado do óxido de metal de transição hidratado $[\text{Zr}(\text{OH})_4]$. Este foi deixado em repouso por cerca de 3 horas a temperatura ambiente. O sólido foi filtrado e lavado com água destilada. A solução de lavagem foi separada para posterior análise do fósforo. Após secagem parcial em estufa, o precipitado foi calcinado a 1073 K por 5 horas, sendo pesado após o resfriamento.

Para a determinação de fósforo, a solução de lavagem acima teve o seu pH ajustado e o fósforo determinado espectrofotometricamente, pelo método do azul de molibdênio [91], usando-se a técnica de espectrofotometria. A curva de calibração foi construída utilizando-se KH_2PO_4 como padrão. As medidas foram realizadas, no mínimo, em triplicata.

II.3.1.1. Método do Azul de Molibdênio para Determinação de Fósforo (P)

A análise para quantificação de fósforo nos materiais foi realizada de acordo com a técnica do azul de molibdênio, conforme o seguinte procedimento.

Uma solução de molibdato de amônia foi preparada dissolvendo-se 0,625 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de glicerol. Para a dissolução foi empregado um banho de água aquecida.

Os filtrados obtidos, resultantes da precipitação do hidróxido de zircônio, foram diluídos até ser obtido um pH próximo da neutralidade, e posteriormente feito o cálculo para determinar a concentração da amostra inicial.

Foram adicionados 2 mL da solução de molibdato de amônio, em 50 mL da solução obtida pela filtragem da amostra previamente digerida com HF, e 0,25 mL (5 gotas) de cloreto estânico, SnCl_2 . Os resultados foram obtidos a partir da curva de calibração construída a partir de uma solução de dihidrogênio fosfato de potássio, lida em diferentes concentrações.

II.3.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram feitas em um analisador hemisférico HA100 VSW operado no modo de transmissão fixa (energia de 44 eV), o qual resulta em uma largura FWHM de 1.8 eV para a linha Au $4f_{7/2}$. Foi empregada a radiação $K\alpha$ do alumínio (1486.6 eV) como fonte de excitação. A pressão durante a realização das medidas foi sempre menor que 2×10^{-8} Torr. A calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1s do carbono de hidrocarboneto em 284.6 eV. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador, pela seção transversal do fotoionizador e considerando-se o caminho médio livre como função da energia cinética [92]. As medidas de XPS foram obtidas no Laboratório de Física de Superfície, no Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

II. 3.2.1. Análise da Propriedade de Resistência Térmica

Amostras dos materiais foram submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 773 e 1073 K por um período de 2 horas para a análise da variação da energia de ligação, BE, em função da temperatura de aquecimento.

II. 3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

II.3.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P CP MAS de Sólido

Os espectros de RMN do núcleo ^{31}P das amostras sólidas $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ foram obtidos pela técnica de polarização cruzada com rotação em ângulo mágico, onde a amostra é rotacionada no ângulo de $54,7^\circ$ em relação ao campo magnético aplicado, à temperatura ambiente. Utilizou-se uma seqüência de pulsos com intervalo de 30 s e tempo de contato de 5 ms, além de um tempo de aquisição de 50 ms. As medidas foram conduzidas em um espectrômetro Bruker, modelo AC 300P, operado a 121 MHz. Utilizou-se como padrão primário e secundário para estas medidas, respectivamente, ácido fosfórico 85% ($\delta=0$ ppm) e fosfato de amônio ($\delta=0,8$ ppm) para calibrar a escala de deslocamento químico.

II.3.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si CP MAS de Sólido

Os espectros de RMN do núcleo ^{29}Si das amostras sólidas $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ foram obtidos pela técnica de Polarização Transversa com Rotação em Ângulo Mágico (CP MAS), onde a amostra é rotacionada no ângulo de $54,7^\circ$ em relação ao campo magnético aplicado, à temperatura ambiente. Utilizou-se uma seqüência de pulsos com tempo de contato de 2,5 ms, e um intervalo entre pulsos de 2 s. As medidas foram conduzidas em um espectrômetro Bruker, modelo AC 300P, operado a 300 MHz.

Posteriormente foram obtidos espectros de RMN de ^{29}Si para amostras dos materiais tratadas termicamente a 500 e 800 $^\circ\text{C}$, para avaliar possíveis mudanças no ambiente químico do silício, além de analisar a resistência térmica da rede de sílica.

II.3.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção de energia na região do infravermelho (IR) foram obtidos a partir do material em questão, prensado em pastilhas com KBr, em uma proporção de 1% (em massa) em relação a massa total da pastilha. As medidas foram feitas em um espectrômetro FT-IR Bomem, série MB. Os espectros foram registrados com 50 acumulações.

II.3.5. Difratometria de Raios-X

Amostras dos três materiais foram submetidas a tratamento térmico, com aumento gradual de temperatura, empregando as temperaturas sucessivamente maiores de: 298, 1223 e 1423 K.

Os difratogramas foram obtidos no equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação Cu K_{α} ($\lambda = 0.154$ nm, 40kV / 30 mA) e uma velocidade de varredura de 2 graus por minuto (em 2θ).

II.4. Análise da Textura

II.4.1. Medidas de Área Superficial Específica (S_{BET}) e Distribuição de Poros

As medidas para determinação da área superficial específica, pelo método de BET [93], assim como a distribuição do diâmetro de poros [94] das mesmas amostras, foram obtidas no Laboratório de Química do Estado Sólido, junto ao Instituto de Química da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), liderado pelo Prof. Dr. Edilson V. Benvenutti. O aparelho utilizado para as medidas (Figura 2) consiste de um sistema montado, onde a amostra previamente submetida à pressão reduzida em bomba de alto vácuo, é colocada a temperatura de 77 K (A) enquanto sucessivos incrementos de N_2 gasoso são aplicados sobre a

amostra em A a partir do reservatório (B) de N_2 . As pressões iniciais e de equilíbrio foram lidas no manômetro (C) ligado ao sistema. Estas medidas foram confirmadas posteriormente no aparelho Quantachrome Autosorb Automated Gás Sorption, obtendo-se valores muito próximos.

Cerca de 300 mg de amostra foram empregados para cada análise. O aparelho utilizado foi um medidor de área superficial construído pelo próprio pesquisador.



Figura 2. Aparelho utilizado para medidas de S_{BET} e distribuição de poros.

II.5. Morfologia

II.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens de SEM das amostras foram obtidas fixando uma pequena quantidade de amostra triturada em partículas na forma de pó, sobre uma fita dupla face condutora aderida a um suporte de alumínio, e em seguida fez-se o recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro. As imagens foram

obtidas com diferentes níveis de resolução, utilizando-se para isto o microscópio JEOL-6360 LV, o qual se encontra no Instituto de Química da Unicamp.

II.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As medidas de TEM foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, onde temos projeto de colaboração científica com o Prof. Edilson V. Benvenutti, do Instituto de Química.

Para esta análise a amostra foi dispersa em acetona com o uso de ultrassom por 20 minutos. Uma gota da amostra foi depositada sobre uma tela de Cu “QUANTIFOIL 200 Square Mesh”, recoberta com um filme de carbono, após a evaporação do solvente. A amostra foi analisada num microscópio eletrônico de transmissão JEM 2010 com um potencial de aceleração de 200 kV com uma magnificação de 200000x e 150000x.

II.6. Análise das Propriedades Ácidas dos Materiais pela Adsorção de Bases

II.6.1. Adsorção de Amônia

Para quantificar, ou ao menos estimar, o número de sítios ácidos de Brønsted existentes na superfície dos materiais $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$, realizou-se a adsorção do gás amônia, por meio da aplicação de um fluxo contínuo do gás sobre certa quantidade dos materiais obtidos. Pesaram-se amostras de cerca de 1 g dos materiais e em seguida, submeteu-se estas a um fluxo contínuo de aproximadamente 3 mL/min do gás NH_3 , durante um período de 10 min. Posteriormente, estas amostras foram colocadas em um tubo e submetidas a uma pressão de 10^{-3} mm Hg em linha de vácuo, à temperatura ambiente, por um período de 2 a 3 h, para retirada do excesso de amônia fisicamente adsorvida.

Obtiveram-se espectros na região do infravermelho, em pastilhas autosuportadas para confirmar a formação de ligação.

Procedeu-se a análise, em triplicata, de amostras dos respectivos materiais para a determinação da quantidade de amônia quimicamente adsorvida. A quantidade de amônia foi analisada pelo método de Kjeldahl. Posteriormente, buscando-se a obtenção de um resultado mais confiável foi feita análise química de CHN, em nosso Instituto (IQ/Unicamp), onde os resultados mostraram-se adequadamente reproduzíveis.

II.6.1.1. Análise de CHN

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas no aparelho CHN S/O Analyser 2400, Série II produzido pela Perkin Elmer.

II.6.2. Adsorção de Piridina como Molécula Sonda

Cerca de um grama de amostra dos três materiais foram dispostas em frascos adequados, contendo tampa, e submetidos à imersão em piridina por aproximadamente 24 h. Posteriormente, estas amostras foram colocadas em linha de vácuo e submetidas a pressão reduzida de 10^{-3} mm Hg, à temperatura ambiente para a retirada do excesso de piridina. Obteve-se espectros de IV, de pastilhas auto-suportadas das amostras aquecidas a 373 K, que corresponde a 100 °C, e 388 K, que é igual a 115 °C, em condições de vácuo, pelo período de 1 hora. Foram obtidos espectros de IV, após cada tratamento térmico.

II.7. Análise de Propriedades Eletroquímicas do Material

II.7.1. Equipamento

As medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT Autolab. Todos os experimentos foram feitos em um sistema convencional de três eletrodos composto de um eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina para medida de corrente e o eletrodo de referência de calomelano (ECS).

II.7.2. Imobilização do Azul de Metileno sobre a Superfície de SZP

Cerca de 1 g dos compósitos SZP1, SZP2 e SZP3 foram imersos em 50 mL de uma solução contendo 0,01% de azul de metileno, agitando em seguida o sistema por 1 h para promover a adsorção do corante na superfície dos materiais. O sólido azul resultante, SZP/AM, foi filtrado, lavado com água deionizada até que o filtrado se apresentasse incolor, e então seco à temperatura ambiente. Apenas o material SZP1 mostrou ter incorporado uma quantidade significativa do AM em sua superfície.

II.7.3. Caracterização do Eletrodo

Para caracterização do material SZP/AM empregado na confecção dos eletrodos utilizados nas medidas eletroquímicas foram obtidos espectros de reflectância difusa em um espectrofotômetro UV/Vis CARY 5G. Para isto foi usado sulfato de bário como branco.

Também foi feita análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM), e acoplada a esta a análise de energia dispersiva por raios-X (EDS) para avaliação da morfologia, assim como a distribuição dos elementos nas partículas de SZP/AM. As imagens foram obtidas com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo ISM-6360), operando em uma voltagem de aceleração de 20 kV.

A análise de EDS foi utilizada para o mapeamento dos elementos em um instrumento Noran System 6 (Thermo). As amostras foram fixadas sobre um suporte de alumínio recoberto com uma fina camada de ouro.

A área superficial específica, S_{BET} , de SZP foi medida pela adsorção de nitrogênio (N_2) no equipamento Quantachrome Autosorb Automated Gás Sorption, pelo uso do método BET.

II. 7.4. Produção do Eletrodo

O eletrodo de trabalho (Figura 3) consistiu de um disco com 6 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura, o qual foi preparado pela mistura de 15 mg de SZP/AM e 15 mg de C-grafite, misturados e submetidos a uma pressão de $3 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$ de pressão. O disco foi, então, colado em um tubo de vidro com cola gel e mantido em posição vertical virado para baixo e mantido em contato com ar seco a temperatura ambiente por 24 h. O contato elétrico foi feito através de um fio de cobre colocado no interior do tubo de vidro. Para estabelecer contato entre o fio e a superfície do disco, utilizou-se grafite puro, em pó, o qual foi adicionado ao tubo de vidro.



Figura 3. Eletrodo confeccionado em forma de disco.

CAPÍTULO III

III. Apresentação e Discussão dos Resultados

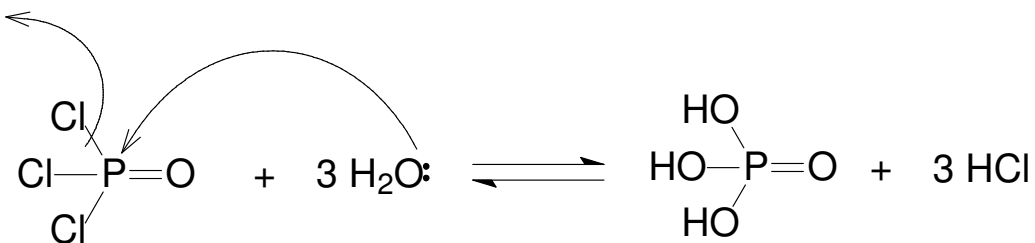
III.1. Preparação dos Materiais

A rota sintética está apresentada, esquematicamente, no fluxograma de preparação contido na parte experimental (Figura 1).

Os materiais compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato foram preparados pelo método sol-gel onde a reação foi catalisada por ácido clorídrico 3 mol L^{-1} , de modo a promover a pré-hidrólise do TEOS, pelo aquecimento do sistema reacional a temperatura de refluxo do etanol, o qual foi empregado como solvente. Foram usadas quantidades iguais de TEOS e Etanol (125 mL) e 15,5 mL de solução 3 mol L^{-1} de HCl, para o caso dos três precursores com os quais buscou-se a obtenção dos grupos fosfato na superfície dos materiais, ligados por meio do óxido de zircônio obtido a partir de butóxido de zircônio, utilizado como precursor de ZrO_2 .

Inicialmente o ácido fosfórico concentrado (solução 85%) foi diluído, e assim adicionado em uma proporção de 8 mL de H_3PO_4 para 10 mL de H_2O .

No caso em que foi empregado o cloreto de fosforila (POCl_3) foi necessária a adição posterior de H_2O , ao meio reacional, de modo a favorecer a formação dos grupos fosfato, pela troca dos átomos de cloro por moléculas de água, resultando na conseqüente obtenção de ácido clorídrico como subproduto (Equação 1).

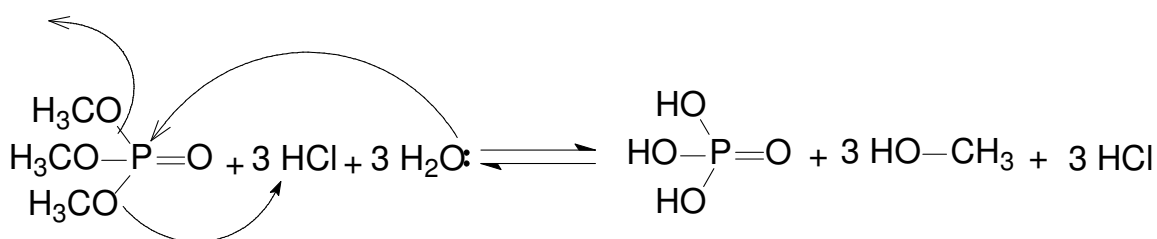


Equação 1. Formação do ácido fosfórico a partir do cloreto de fosforila.

Este HCl presente no meio ocasionou um pH mais ácido, se comparado aos outros materiais. Por outro lado, foi necessário lavar todos os materiais exaustivamente de modo a neutralizar o pH da água de lavagem resultante.

No caso em que o metil fosfato foi utilizado como fonte para obtenção dos grupos fosfato, utilizou-se uma quantidade adicional de solução de HCl 3 mol L⁻¹, para ocasionar a hidrólise dos grupos orgânicos metóxido, (OCH₃). Contudo, os resultados de grande parte das análises demonstraram que a quantidade de material orgânico no sólido resultante foi grande.

Assim, o material foi obtido com a utilização de metil fosfato, porém desta feita, com uma modificação no procedimento. Foi utilizado aquecimento ao final do experimento, assim como a utilização de maior quantidade da solução de HCl 3 mol L⁻¹. Observando a Equação 2 é possível perceber a importância do meio ácido, assim como das moléculas de água, para a formação efetiva do ácido fosfórico a partir do metil fosfato:



Equação 2. Formação do ácido fosfórico a partir do metil fosfato.

O óxido misto SiO₂/MO₂ tem sido preparado pelo método sol-gel, pois o mesmo tem permitido obter sólidos com características importantes tais como elevada homogeneidade da matriz obtida, na qual as partículas dos óxidos metálicos são altamente dispersos [65-70]. Estas características são dependentes da evolução estrutural do material durante a preparação e em particular no caso do SiO₂/ZrO₂, a cinética de hidrólise dos reagentes precursores (SiO₂: precursor tetraetilortosilicato, TEOS; ZrO₂: precursor tetrabutóxido de zircônio, Zr(OBu)₄) difere consideravelmente entre si. O Zr(OBu)₄ tem sua hidrólise extremamente

rápida enquanto o TEOS apresenta uma velocidade de hidrólise mais lenta, o que pode provocar uma precipitação do ZrO_2 . [71].

A aparência física, dos três materiais sólidos, logo após a síntese seguida de secagem, evidenciou uma característica esbranquiçada. Contudo, em nenhum momento anterior ao início da gelificação do sistema reacional, houve qualquer indício de precipitação.

Desta forma, foram obtidos os materiais compósitos SiO_2 /Fosfato de zircônio(IV), partindo de três diferentes precursores para a obtenção da espécie fosfato, sendo designados os materiais onde foi utilizado ácido fosfórico, cloreto de fosforila e metil fosfato como SZP1, SZP2 e SZP3, respectivamente.

III.2. Caracterização dos Materiais

III.2.1. Análise Química

Considerando o que foi demonstrado previamente dentro do trabalho de nosso grupo, o método de fluorescência de raios-X utilizado para a determinação da quantidade de óxido de zircônio nos materiais não apresentou resultados coerentes com as quantidades do óxido metálico empregadas. Uma explicação para este fato é a grande dificuldade em se obter uma curva de calibração com a mesma natureza do material analisado (mistura física de óxido de zircônio e sílica), e assim é possível que ocorra um efeito de matriz [95].

Deste modo, devido a não ser possível quantificar adequadamente os elementos componentes dos materiais sintetizados, pelo método de fluorescência de raios-X costumeiramente empregado para este fim, devido à demasiada proximidade da frequência de Raios-X em relação às raias de absorção dos elementos Zr e P, optou-se pela realização de análise química convencional. Este fato foi previamente demonstrado no trabalho de nosso grupo [78], e assim, desenvolveu-se um método gravimétrico para determinação, descrito na parte experimental, do presente trabalho.

A determinação de fósforo foi realizada espectrofotometricamente, pelo método do azul de molibdênio [91]. A análise foi realizada em triplicata, até a obtenção de um valor coerente com a quantidade de zircônio empregada na reação.

Os resultados das análises químicas realizadas são apresentados na Tabela 1.

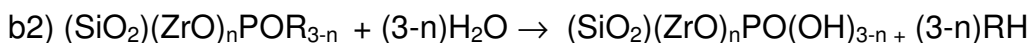
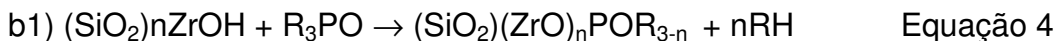
Tabela 1. Análise Química para quantificação de ZrO_2 e H_3PO_4 no material:

Precursores*	P / mol g ⁻¹	ZrO ₂ / % massa	Zr / mol g ⁻¹
H ₃ PO ₄ (SZP1)	$(6,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$22,4 \pm 2,1$	$(1,73 \pm 0,17) \times 10^{-3}$
Cl ₃ PO (SZP2)	$(4,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$20,2 \pm 0,5$	$(1,64 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
(MeO) ₃ PO (SZP3)	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$19,4 \pm 1,6$	$(1,59 \pm 0,19) \times 10^{-3}$

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que o teor de fósforo na amostra e, desta forma, do fosfato gerado e ligado na matriz de sílica analisada, é maior quando se partiu do H₃PO₄, seguido de Cl₃PO e (MeO)₃PO. As diferenças obtidas na incorporação de P nos três processos de preparação podem ser explicadas levando-se em consideração as reações intermediárias envolvidas nas três preparações. As reações que descrevem a formação do fosfato imobilizado na superfície dos compósitos podem ser descritas pelas equações químicas apresentadas a seguir:



ou,



onde R= Cl, MeO-, e n= 1, 2 ou 3.

em que $(\text{ZrO})_n\text{PO}(\text{OH})_{3-n}$ refere-se ao fosfato incorporado na superfície da matriz $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

Tal como é possível observar, e de acordo com as quantidades encontradas para a espécie fosfato ligada na superfície de cada um dos três diferentes materiais obtidos e, além disto, considerando as equações 1 e 2, é possível afirmar que é estabelecida a ligação entre zircônio e fósforo (fosfato de zircônia), tendo oxigênio entre ambos, a qual é reconhecidamente estável [96-99]. Os resultados apresentam uma quantidade de P maior para o compósito SZP1 devido a maior reatividade do fosfato previamente em condições de reagir, na forma de H_3PO_4 , formando a ligação P–O–Zr.

Diferentemente, do ácido fosfórico, os outros reagentes, POCl_3 e $(\text{MeO})_3\text{PO}$, precisam passar por reações intermediárias até se transformarem no grupo fosfato (Equações 3 e 4) estando assim na forma adequada para formar ao menos uma ligação estável.

Este fato leva à diminuição do conteúdo do grupo fosfato na superfície devido a perdas subseqüentes devidas à transformação não efetiva dos reagentes em grupos fosfato, bem como pela eliminação do ácido fosfórico formado, mas que não teve boas condições para formar ligação química com o zircônio superficial.

Os resultados com relação à quantidade de óxido de zircônio constituindo o material óxido misto $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato são aproximados. A análise química convencional feita trata-se de um método de menor precisão devido a fatores que são intrinsecamente variáveis, tal como tempo de contato com o HF e temperatura

de aquecimento do banho para digestão do compósito. Por outro lado, avaliando-se os resultados, quanto à quantidade de Zr, é possível estabelecer uma relação entre os dados da Tabela 1 e o que foi obtido na análise termogravimétrica, (não mostrada) onde fica evidente que os materiais são formados por estruturas mais consistentes, ou seja, com menos resíduos de solvente e outras substâncias presentes no meio reacional, como a própria água.

III.2.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A Tabela 2 mostra os resultados dos valores obtidos para os experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) das amostras $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ sintetizadas (em eV).

Os picos de energia de ligação, BE, para as ligações estabelecidas pelos átomos de oxigênio são mostrados na Figura 4, e os dados correspondentes são apresentados na Tabela 2. Foi possível identificar o componente da energia de ligação P–O [100], do Oxigênio, O1s, para os três materiais estudados.

Os dados obtidos na fase inicial do trabalho para a energia de ligação, BE, do componente O1s, para o compósito SZP3, demonstrou um sinal não encontrado na literatura que ocorre no valor de energia de aproximadamente 527.1 eV, o qual deve-se ao oxigênio ligado ao átomo de carbono nas metoxilas residuais provenientes do precursor metilfosfato.

Foi possível a identificação de três contribuições de energia para as ligações estabelecidas pelos átomos de oxigênio (O) presentes nos sólidos, onde torna-se evidente a presença de dois picos de menor intensidade correspondentes aos átomos de O ligados aos demais átomos designado por, $\text{O}_{(i)}$, para aqueles ligados ao zircônio na energia de aproximadamente 530.5 eV, e $\text{O}_{(iii)}$, para aqueles ligados ao elemento fósforo (P) em uma energia a partir de 533.5 eV. Isto além da maior contribuição correspondente a ligação na energia em torno de 532 eV, dos átomos de oxigênio ligados com silício.

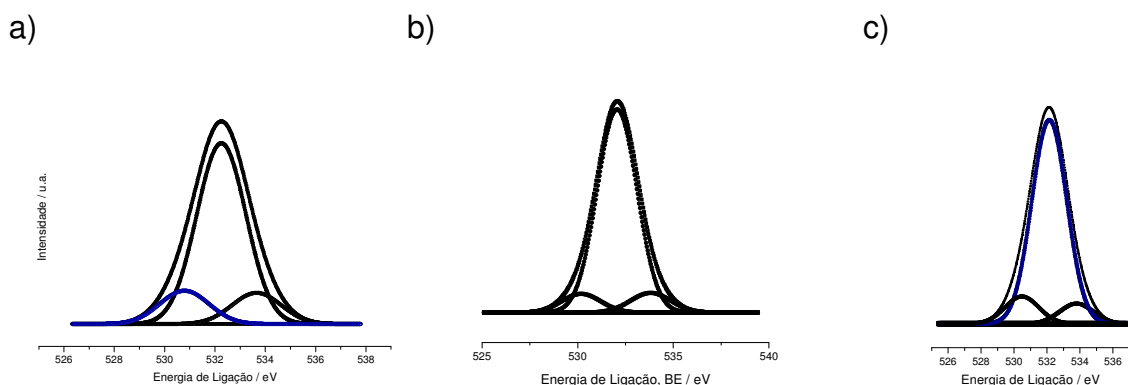


Figura 4. Espectros de XPS, das energias de ligação estabelecidas pelo átomo de oxigênio, O1s, para os compostos a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3.

A Figura 5 mostra os picos $Zr3d_{5/2}$, $Zr3d_{3/2}$ e $P2p$, que são os picos de maior interesse no presente caso, para as três amostras.

As energias de ligação O1s listadas na Tabela 2, referem-se aos átomos de oxigênio ligados ao Zr, $O_{(i)}$, e ao átomo de Si, $O_{(ii)}$, além do fósforo, $O_{(iii)}$. Podemos observar que o valor da energia de ligação, BE, $O_{(ii)}$ do SiO_2 (532.5 eV) não é muito diferente daqueles observados para SZP1= 532.4, SZP2= 532.6 e SZP3= 532.9 eV [78,100,101].

O mesmo comportamento da energia de ligação BE $O_{(ii)}$ é observado nos SZP. Comparando os valores de BE $O_{(ii)}$ de SZP (em ~ 530,6 eV) com o valor de BE $O_{(ii)}$ de ZrO_2 , 530.9 eV, observamos que estas energias não diferem significativamente.

Entretanto, quando comparamos BE de $Zr3d_{5/2}$ de ZrO_2 (182,2 eV) com aquele observado em SZP (~ 183.6 eV), há um deslocamento de 1,4 eV para região de maior energia.

Este deslocamento pode ser explicado pela polarização da ligação devida ao átomo de P, quando forma-se a ligação Zr-O-P quando feita a imersão de SiO_2/ZrO_2 em uma solução de H_3PO_4 . A ligação química Zr-O-P diminui a densidade eletrônica sobre o Zr, o que desloca BE de $Zr3d_{5/2}$ para valor de energia

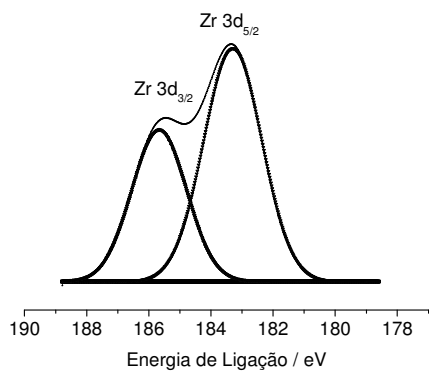
mais alta [78,101]. O silício da mesma forma exerce um efeito retirador da densidade eletrônica, sobre o Zr. A energia de ligação correspondente ao P2p é observada em ca 133.7 para as três amostras SZP1, SZP2 e SZP3.

Em compostos Na_3PO_4 e Na_2HPO_4 , as energias de ligação P2p são observadas em 132.2 e 133.0 eV, respectivamente [78, 101].

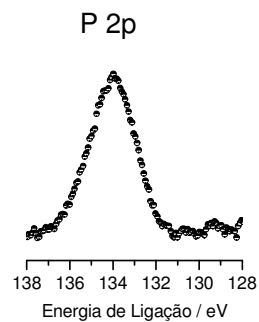
Comparando com os dados da literatura, estes valores correspondem a espécie dihidrogênio fosfato, H_2PO_4^- , no caso do material SZP1, enquanto que os compósitos SZP2 e SZP3 apresentam um valor de BE, de 133.6 eV. Este valor se apresenta em posição intermediária entre o valor conhecido das espécies dihidrogênio fosfato e monohidrogênio fosfato [78].

Este fato pode ser justificado pela informação que os espectros de RMN ^{31}P CP MAS nos fornecem (seção), onde fica evidente a presença do dihidrogênio fosfato, mesmo que em menor proporção. Este fato, da presença de uma fração de dihidrogênio fosfato exerce uma contribuição para o resultado dos experimentos de XPS, que leva a média das energias para valores mais altos, intermediários entre HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , e portanto mais próximos da energia de H_2PO_4^- .

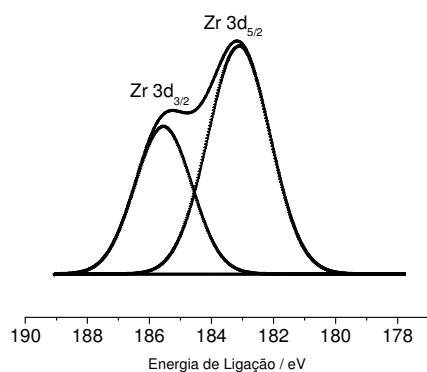
a)



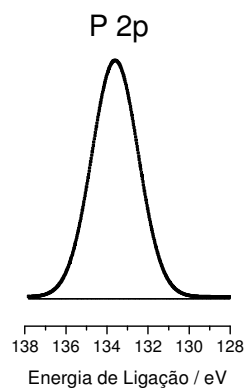
b)



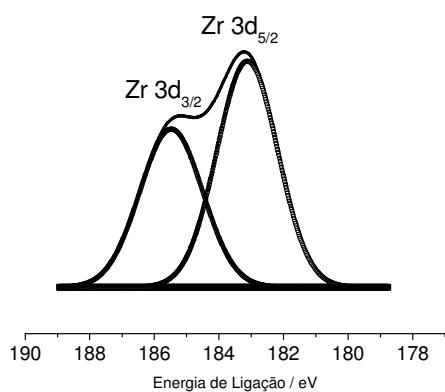
c)



d)



e)



f)

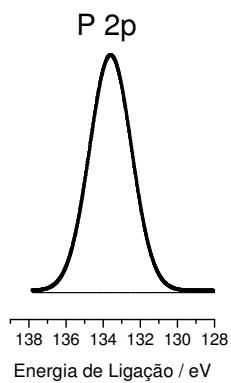


Figura 5. Espectros de XPS, das energias de ligação estabelecidas pelos átomos de fósforo e zircônio (Zr3d, e P2p) para amostras dos compósitos a, b) SZP1; c, d) SZP2; além de e, f) SZP3.

Tabela 2 – Energia de ligação para os elementos nos compósitos SZP:

Amostras	Energias de Ligação BE (eV)					
	O1s			Zr3d _{5/2}	Si2p	P2p
	(i)	(ii)	(iii)			
SZP1	530.8 (2.3)	532.2 (2.3)	533.7 (2.3)	183.3 (2.2)	103.0 (2.5)	134.0 (2.5)
SZP2	530.5 (2.3)	532.1 (2.3)	533.8 (2.3)	183.1 (2.3)	102.7 (2.4)	133.6 (2.6)
SZP3	530.2 (2.4)	532.1 (2.4)	533.8 (2.4)	183.1 (2.2)	102.7 (2.4)	133.6 (2.6)
ZrO ₂ ^{a, b}	530.9			182.2		
SiO ₂ ^a		532.5			103.3 ^b	
Na ₃ PO ₄ ^{b, c}			533.7			132.2
Na ₂ HPO ₄ ^{b, c}			533.7			133.0
NaH ₂ PO ₄ ^{b, c}			533.7			134.1
P ^b						129.9

* Energia de Ligação (eV) calibração feita com a energia C1s 284.6 eV

** Entre parenteses: largura a meia altura(eV)

^a Ref. [101], ^b Ref. [78], ^c Ref. [100]

Para o caso dos átomos de silício não ocorre uma variação significativa nos valores de energia de ligação.

A Tabela 3 mostra os resultados para a determinação das razões atômicas feitos pela integração dos picos de XPS.

Tabela 3. Razões atômicas dos átomos componentes da superfície, encontradas pela análise de XPS:

Materiais	Razões atômicas		
	Zr/P	Zr/Si	P/Si
SZP1	0,8	0,15	0,19
SZP2	1,0	0,2	0,2
SZP3	1,0	0,1	0,1

Mesmo considerando a baixa precisão dos dados de razões atômicas (erro relativo de até 20 %), podemos observar dados interessantes com relação à composição da superfície dos materiais obtidos. De acordo com os dados apresentados para a razão atômica Zr/P, na Tabela 3, os dados são coerentes com a predominância da espécie Zr-O-PO(OH)_2 na superfície sondada pela técnica, em que se esperaria $\text{Zr/P} \sim 1$.

Também é reconhecido que, devido a sua alta reatividade o precursor utilizado para obtenção do óxido de zircônio, butóxido de zircônio, possa ter ocorrido a formação de clusters, em meio a estrutura do material cerâmico $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$. Estas estruturas ocorrem pela formação de ligações entre átomos do metal zircônio.

Portanto, a reação de imobilização do íon fosfato pode ser descrita segundo o seguinte esquema de reação química (Figura 6):

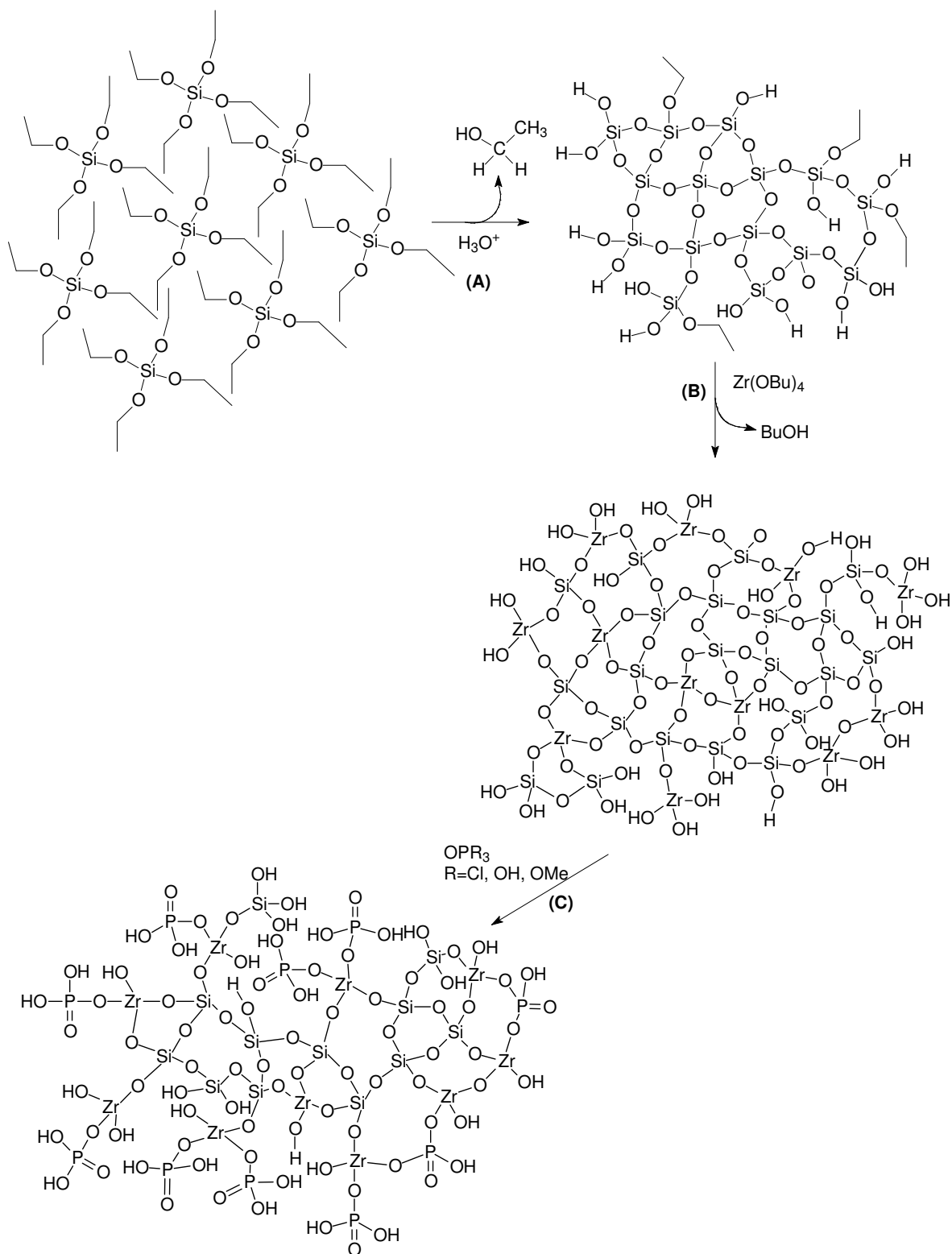


Figura 6. Esquema de reação para a formação de SZP pelo método sol-gel.

III. 2.2.1. Análise da Propriedade de Resistência Térmica

III.2.2.1.1. Análise da Energia de Ligação, BE, em Função da Temperatura de Aquecimento

As energias de ligação, BE, dos materiais SZP tratados termicamente, estão apresentadas na Tabela 4.

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos para amostras dos materiais, assim como para amostras destes compósitos tratadas termicamente a 773 (SZP-773) e 1073 K (SZP-1073). Na tabela 4 podemos observar que não houve variação significativa da energia de ligação, BE, após o tratamento térmico de amostras dos três materiais, SZP. Isto indica que não houve a formação da espécie pirofosfato que apresenta uma energia de ligação em torno de 139 a 140 eV [2, 102].

Considerando as energias relativas ao átomo de fósforo, nas amostras que passaram pelo tratamento térmico, podemos supor que o fósforo esteja na forma de diidrogênio fosfato. Contudo não é possível chegar a uma conclusão definitiva quanto a isto.

Tabela 4 – Energia de ligação para os elementos integrantes da estrutura nos compósitos SiO₂/ZrO₂/Fosfato, aquecidos a 500 e 800 °C durante um período de duas horas:

Energia de Ligação (eV)						
O1s						
	O _(i)	O _(ii)	O _(iii)	Zr 3d _{5/2}	Si 2p	P2p
SZP1	530.8	532.2	533.7	183.3	103.0	134.0
SZP1-773	530.6	532.2	533.9	183.3	103.0	134.0
SZP1-1073	530.6	532.3	533.9	184.0	103.0	134.6
SZP2	530.5	532.1	533.8	183.1	102.7	133.6
SZP2-773	530.8	532.6	534.0	183.6	103.4	134.1
SZP2-1073	530.3	532.0	533.3	183.5	103.6	134.2
SZP3	530.2	532.1	533.8	183.1	102.7	133.6
SZP3-773	530.5	532.1	533.8	183.4	103.3	134.1
SZP3-1073	530.9	532.3	533.6	183.4	103.3	133.9
ZrO ₂ ^a	530.9			182.2		
SiO ₂ ^a		532.5			103.3	
Na ₃ PO ₄ ^{b, c}			533.7			132.2
Na ₂ HPO ₄ ^{b, c}			533.7			133.0
NaH ₂ PO ₄ ^{b, c}			533.7			134.1
P						129.9

* Energia de Ligação (eV) calibração feita com a energia C1s 284.6 eV

** Entre parenteses: largura a meia altura(eV)

^a Ref. [101], ^b Ref. [78], ^c Ref. [100]

A Tabela 5 apresenta os valores determinados para as quantidades de cada um dos elementos, obtidos pela integração dos picos de XPS das amostras tratadas com temperaturas de 500 e 800 °C, o que corresponde a 773 e 1073 K.

Tabela 5. Razões atômicas dos átomos constituintes dos materiais SZP tratados termicamente:

Amostras	Zr/P	Zr/Si	P/Si
SZP1	1.0	0,11	0,12
SZP1 773	0.7	0,19	0,27
SZP1 1073	0.8	0,16	0.19
SZP2	1.05	0,15	0.15
SZP2 773	0.97	0,11	0.11
SZP2 1073	1.26	0,13	0.10
SZP3	0,76	0,15	0.19
SZP3 773	0,76	0.10	0,14
SZP3 1073	1.37	0.17	0,12

Assim como no caso das energias de ligação, BE, as razões atômicas não apresentaram variação significativa. Este fato confirma a reconhecida baixa mobilidade das partículas de fosfato de zircônia em meio a matriz rígida de sílica.

III.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

III.2.3.1. Espécie de Íon Fosfato Presente na Superfície

O espectro de RMN ^{31}P CPMAS pode fornecer indicações importantes sobre a natureza do íon fosfato contido, em sua grande parte, na superfície das partículas dos materiais. Os espectros de RMN são apresentados na Figura 7.

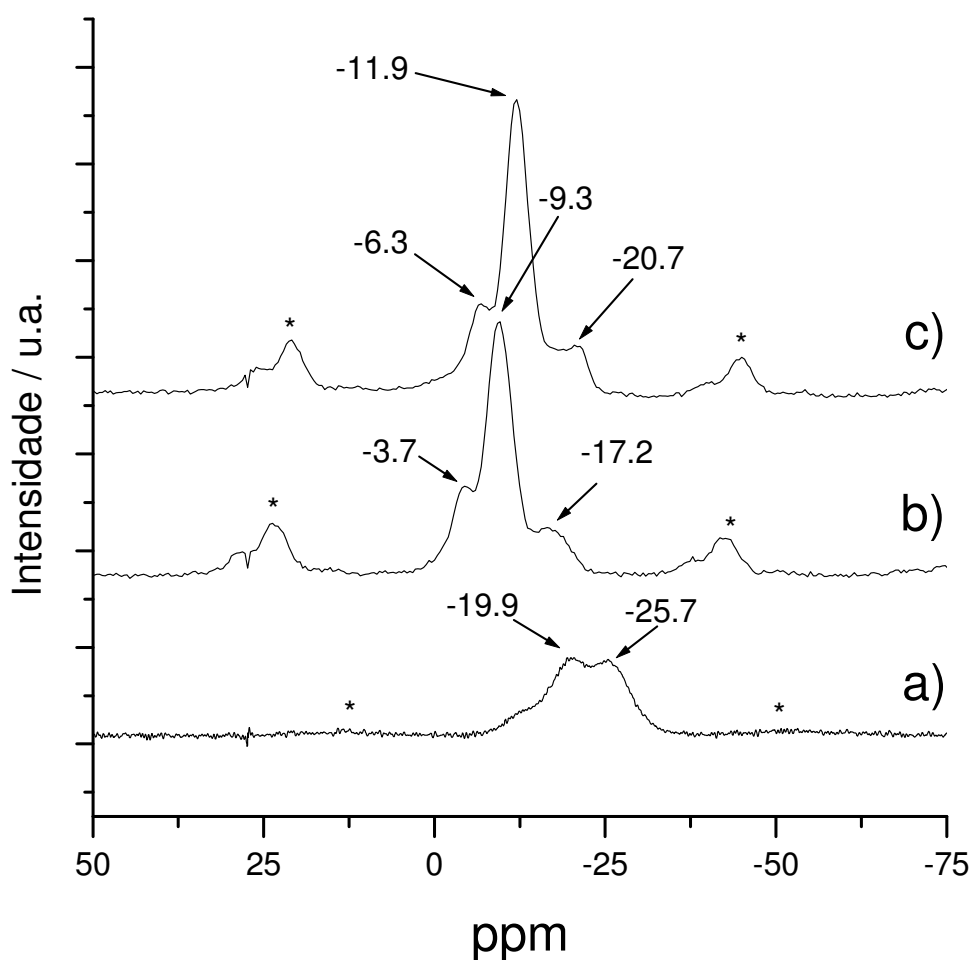


Figura. 7. Espectro de RMN do ^{31}P CP MAS no estado sólido para amostras dos compósitos a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3.

Os espectros de RMN (Figura 7) mostram picos em -22.8, -9.3 e -11.9 ppm, respectivamente nos espectros de a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3, apresentados na Figura 7, os quais são atribuídos ao P predominantemente na forma de dihidrogenio fosfato, H_2PO_4^- , para SZP1, assim como se evidencia a presença do monohidrogeno fosfato, HPO_4^{2-} , para os compósitos SZP2 e SZP3. Os dois picos fracos observados nos espectros dos três materiais (marcados com asterisco) são devidos a bandas laterais [78].

É difícil chegar a uma conclusão definitiva quanto a espécie fosfato, levando-se em consideração apenas os resultados para os espectros de RMN ^{31}P CP MAS. Contudo, considerando os dados da literatura [78,103,104] pode-se afirmar que os materiais compósitos SZP2 e SZP3 sejam constituídos na maior parte pela espécie monohidrogeno fosfato [105], tendo porém uma quantidade significativa de dihidrogenofosfato, a qual é evidenciada pelos sinais em -17.2 ppm para SZP2 e -20.7 para o caso de SZP3. Enquanto SZP1 demonstra conter apenas o dihidrogênio fosfato, em ambientes químicos diferenciados entre si, que abrangem os valores de deslocamento entre -19.9 e -25.7 ppm, resultando em um valor médio de -22,8 ppm. As possíveis formas de ligação estão representadas na Figura 8.

Uma questão importante para o trabalho se trata de definir qual a espécie de fosfato compondo a superfície do material. Não é possível propor um mecanismo para esta transformação. A única relação que pode ser estabelecida trata-se do valor do pH da solução reacional.

Tanto SZP2, pela formação de HCl como subproduto da formação de fosfato pela reação de POCl_3 com H_2O , assim como no caso de SZP3 pela adição planejada de solução 3 mol L^{-1} de HCl, apresentaram pH mais ácido, já que para SZP1 apenas foi empregado HCl na pré-hidrólise do TEOS, na fase inicial do processamento.

Por outro lado, o fato de SZP1 ser sintetizado com a espécie fosfato, prontamente disponível para reação, e em relativa grande concentração, ocasionou a formação de apenas uma ligação com os átomos de zircônio.

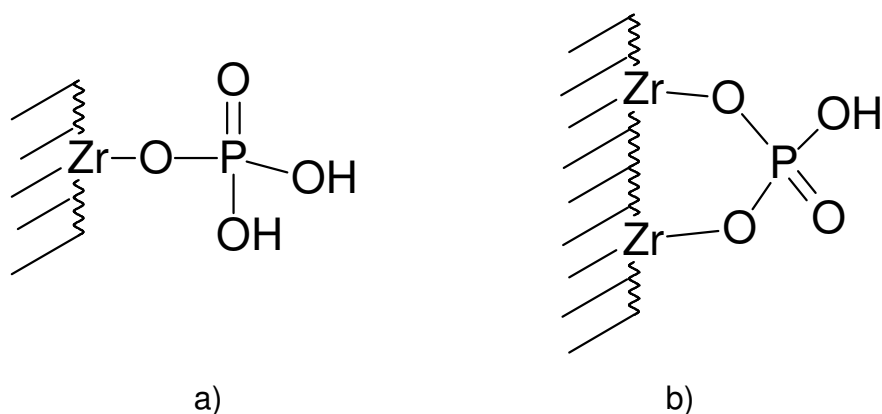


Figura 8. Diferentes espécies de grupo fosfato, a) dihidrogenofosfato e b) monohidrogenofosfato, possivelmente formadas.

Enquanto que nos outros casos (SZP2 e SZP3), a necessidade da quebra das ligações, ao que tudo indique, também deva ter aumentado a reatividade das espécies. Fato que levou à formação de duas ligações com átomos de zircônio, na maior parte dos sítios ácidos originados pelas espécies fosfato incorporadas ao longo de toda extensão da superfície do sólido.

III.2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear ^{29}Si CP MAS

Os espectros a seguir mostram os picos mais intensos em valores próximos de -101 ppm nas Figuras 9 a-c, os quais são atribuídos ao **Si** contendo as vizinhanças ($\equiv\text{SiO}$)₃**Si**(OH), Q₃. Os picos com menores intensidades que aparecem em cerca de -92 e -110 ppm são atribuídos ao **Si** contendo as vizinhanças ($\equiv\text{SiO}$)₂**Si**(OH)₂, Q₂, e ($\equiv\text{SiO}$)₄**Si**, Q₄, respectivamente [106, 107].

A ausência (ao menos não observado) de **Si** com vizinhanças contendo SiOR, para o qual poderia se obter um deslocamento menor de 90 ppm, indicam que o processo de pré-hidrólise do TEOS para gerar a rede de sílica foi efetuada com boa eficiência.

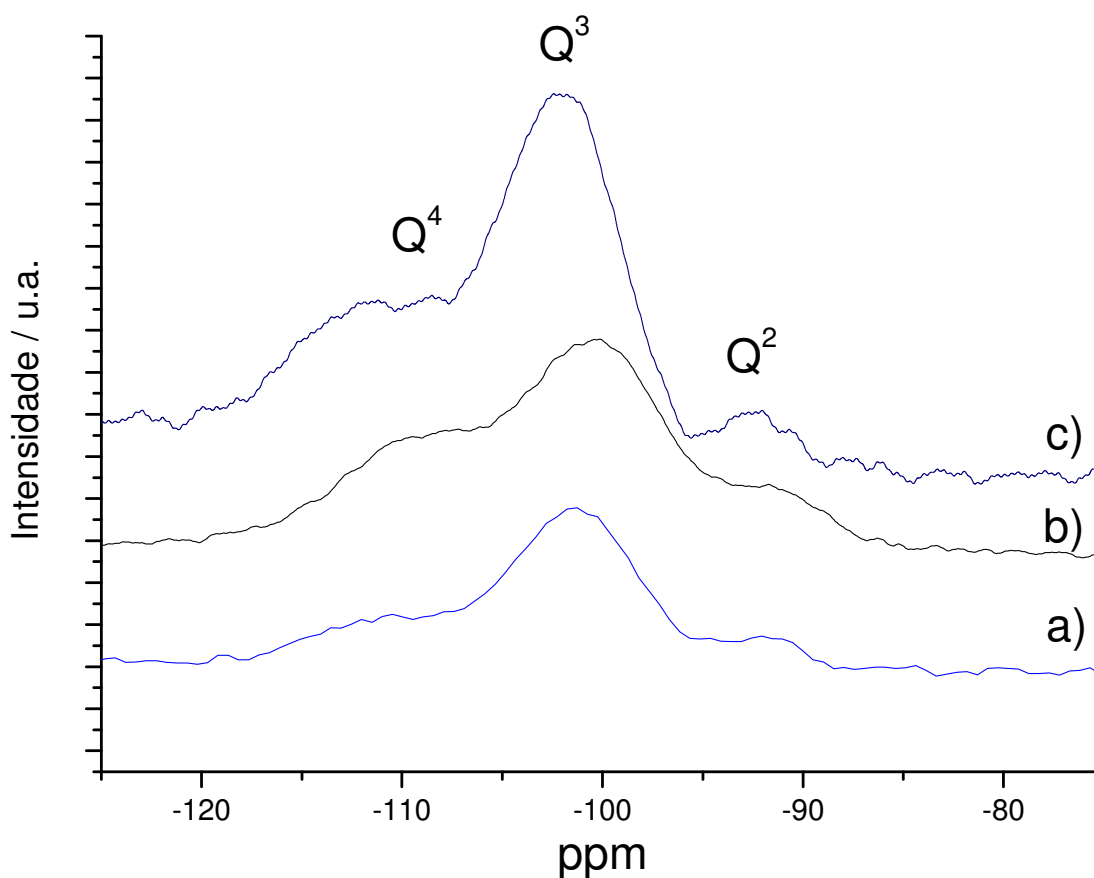


Figura 9. Espectro de RMN do ^{29}Si no estado sólido dos materiais: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3.

III.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Na Figura 10, é possível observar as bandas encontradas no intervalo de 2980 a 3000 cm^{-1} as quais são atribuídas às ligações C–H, $\nu(\text{CH})$ [108, 109], nos grupos orgânicos presentes no material em decorrência da hidrólise ineficaz do TEOS. No caso do espectro obtido para SZP3, estas frequências devidas aos grupos $-\text{OCH}_3$, foram observadas com intensidade fraca.

Os espectros apresentados abaixo (Figura 10), mostram na região em torno de $2900\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ a banda característica dos grupos OH presentes na superfície dos materiais SZP, assim como todos os demais grupos hidroxila ligados aos átomos de Si e Zr, resultantes dos grupos silanol e zirconol que não reagiram durante o procedimento reacional.

A banda vibracional relativa a ligação P–O que apareceria na região compreendida entre 970 cm^{-1} e 1115 cm^{-1} , assim como a deformação na ligação Zr–O–Si (950 cm^{-1}) mostram-se encobertas pelos sinais relativos a ligação Si–O.

As bandas na frequência em torno de 1180 e 1060 , assim como em 790 e 450 cm^{-1} , são todas atribuídas aos diferentes modos vibracionais de estiramento dos sistemas Si–O–Si e O–Si–O [110,111].

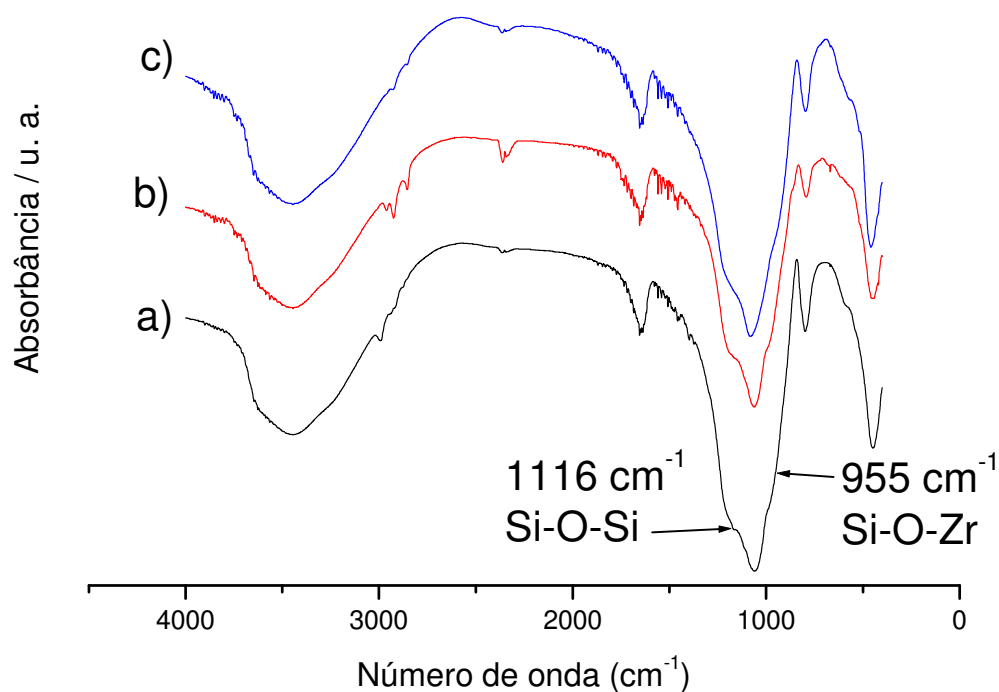


Figura 10. Espectro na região do IV de amostras dos materiais: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3.

O ombro evidenciado na banda larga do espectro, na Figura 11, existente em 955 cm^{-1} , é atribuído ao modo vibracional de estiramento da ligação Si–O–Zr [112]. No caso da banda que ocorre em 1640 cm^{-1} , esta é atribuída a água estrutural [113] que passou a integrar a estrutura do sólido após a secagem do gel [3] e obtenção do material cerâmico. Contudo, nos espectros na região do infravermelho, não é possível observar o modo de estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{PO})$ que normalmente ocorre em uma frequência de 1033 a 1010 cm^{-1} , e do estiramento simétrico $\nu_s(\text{PO})$ desse grupo em 1116 e 970 cm^{-1} . Estas bandas devem estar encobertas sob as bandas $\nu(\text{SiO})$ da sílica, que ocorrem na mesma região [110,114].

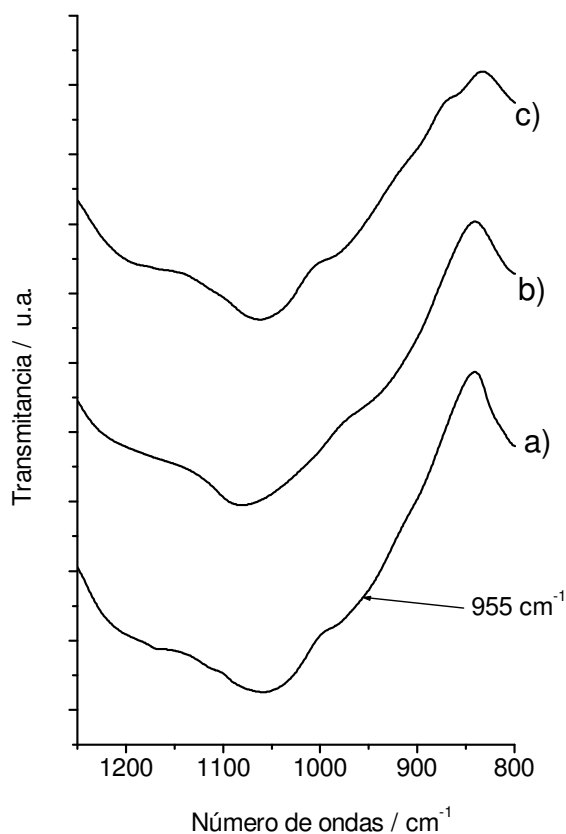


Figura 11. Espectro na região entre 800 e 1250 cm^{-1} , das amostras a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3.

III.2.5. Análise de Raios-X

Tendo como objetivo estudar a estabilidade térmica das partículas de ZrO_2 nas amostras de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$, os três óxidos mistos preparados foram tratados previamente a 1223 e 1423 K e posteriormente submetidas à análise de raio-X. Os difratogramas são apresentados na Figura 12.

A presença do halo característico, referente ao óxido de silício (SiO_2) amorfo fica clara. Isto indica que as partículas de ZrO_2 ou SiO_2 também se apresentam na forma amorfa ao menos até a temperatura de 1423 K. Devemos lembrar que as amostras foram aquecidas por 5h horas no patamar desta última temperatura. Este fato está associado ao elevado grau de dispersão das partículas de ZrO_2 dentro da matriz de SiO_2 e associado ao fato de na interface $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ existirem fortes interações, evitando que haja uma diminuição significativa da mobilidade térmica das mesmas.

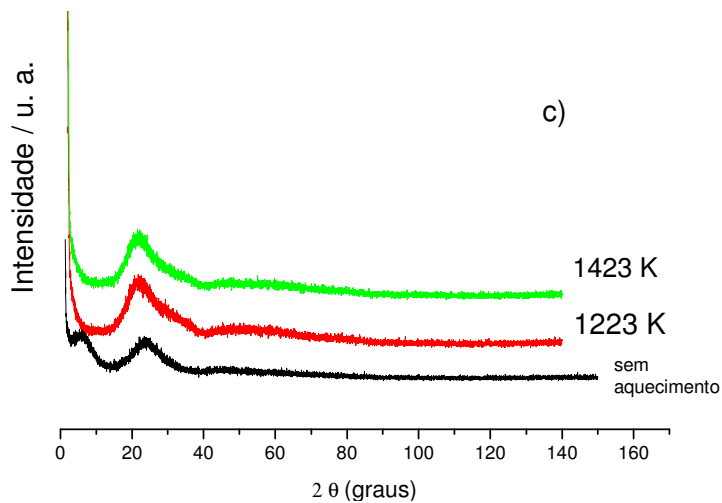
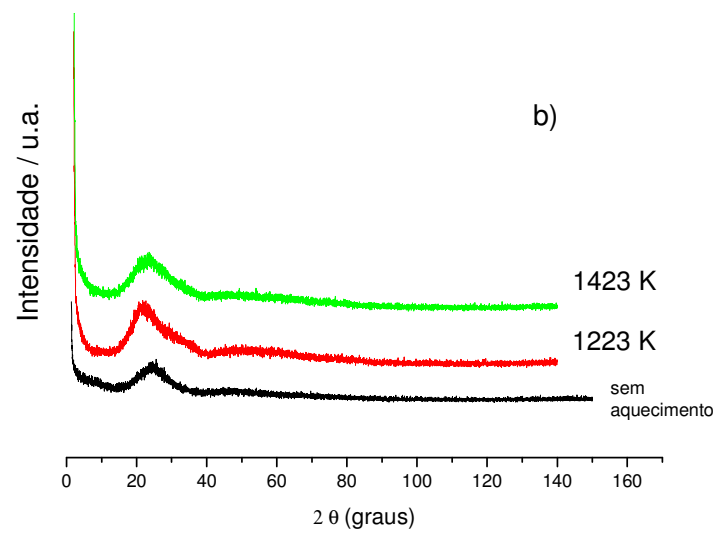
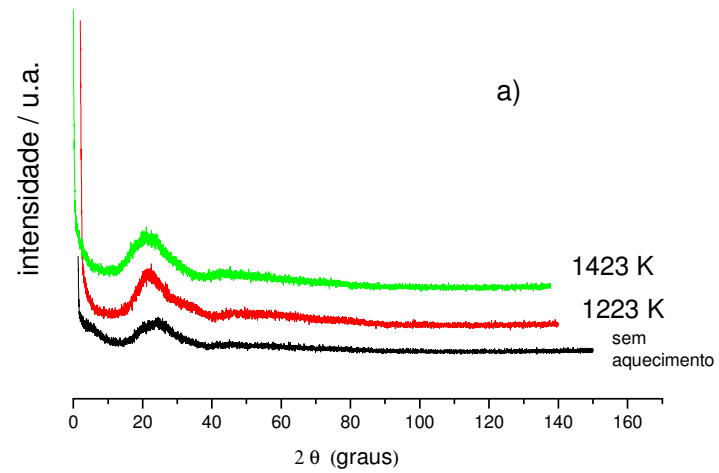


Figura 12. Difratogramas de Raios-X, obtidos para os três materiais: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3, tratados termicamente com temperaturas de 1223 e 1423 K.

III.3. Análise da Textura

III.3.1. Medidas de Área Superficial Específica (S_{BET}) e Distribuição de Poros

Os resultados obtidos na medida de área superficial pelo método BET, S_{BET} , são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados das medidas de área superficial específica para os materiais SZP

Material	S_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
SZP1	176 ± 10
SZP2	270 ± 15
SZP3	56 ± 10

As isotermas das amostras SZP1 e SZP2 são predominantemente do Tipo I, típicas de materiais microporosos (Figura 13). Porém é importante ressaltar que existe uma pequena inflexão em pressões mais altas indicando a presença de uma pequena fração de mesoporos.

Outra evidência da presença de mesoporos é a histerese [115], observada na Figura 14, que só ocorre em presença de mesoporos. Esses mesoporos são vistos na curva de distribuição (Figura 13B).

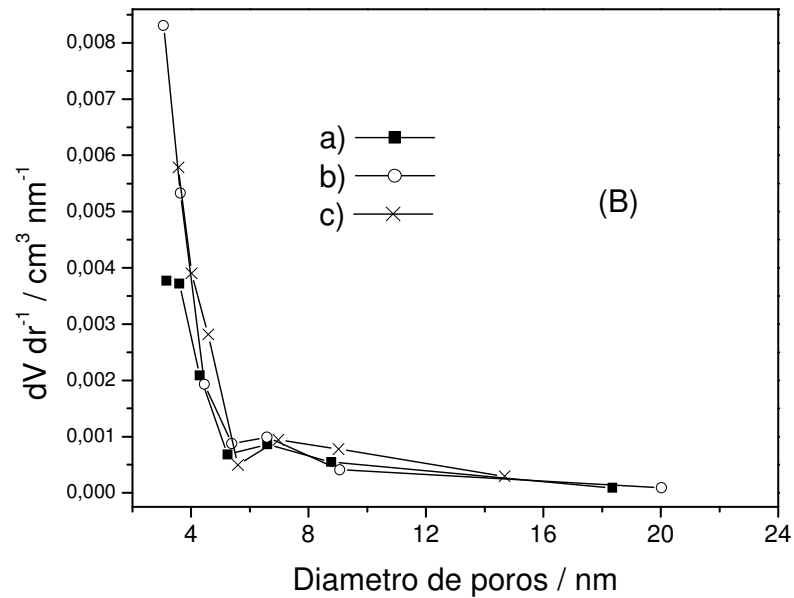
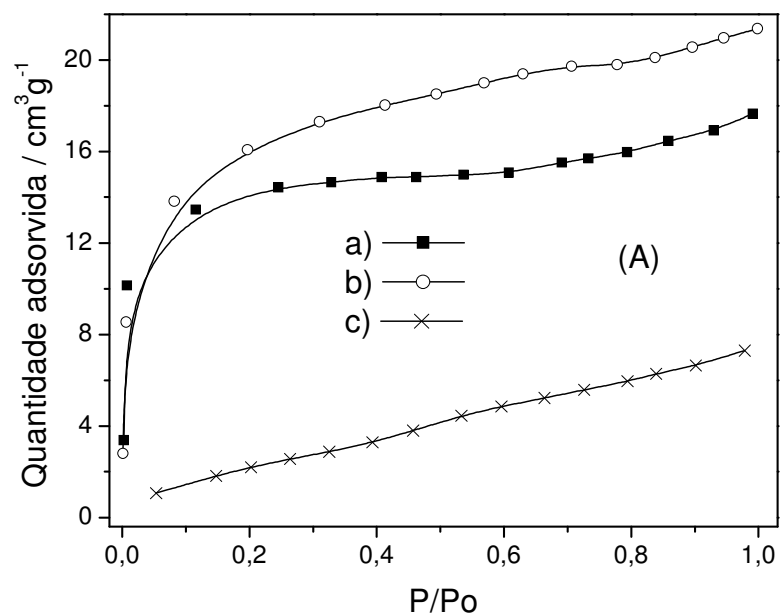


Figura 13. A) Isotermas de adsorção de gás N_2 , e B) Distribuição do tamanho de poros, para os materiais compostos a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3.

As duas amostras (SZP1 e SZP2) apresentam grande número de microporos, que são os principais responsáveis pela área superficial apresentada. Entretanto, comparando-se as curvas de distribuição de poros, pode-se concluir que o excedente de área da amostra de SZP2 em relação a SZP1, seja devido a mesoporos. Uma análise demasiadamente simples na isoterma da amostra SZP3, pode induzir a supor que se trataria de isoterma do tipo III, de material não poroso, macroporoso ou de fraca interação adsorvente - adsorbato. Fato este que não ocorre.

Para a amostra de SZP3 obteve-se uma isoterma do Tipo IV, com quantidade pequena de mesoporos, e quantidade quase desprezível de microporos. Comparando-se a isoterma de SZP3 com as demais amostras (SZP1 e SZP2) esta se mostra quase não porosa.

As áreas superficiais específicas apresentam um valor médio, indicando que os grupos fosfato fechem os poros, por outro lado não foi possível identificar uma justificativa para as diferenças, entre SZP1 e SZP2, no valor de S_{BET} . Apenas pode-se afirmar que dependa da natureza do precursor utilizado para obtenção das espécies fosfato, assim como do procedimento empregado.

No caso de SZP3, é possível determinar uma pequena quantidade de mesoporos (Figura 13B) e por isso, é adequado classificá-la como do tipo IV. A diferença dessa amostra para as clássicas do tipo IV é que ela não tem microporos, por isso não é possível ver inflexão em baixos valores de P/P_0 , na isoterma. Por esse mesmo motivo, a área superficial é baixa, de apenas $56 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$. Essa pequena área, comparada com as outras duas amostras, é apenas devido aos mesoporos, pois essa amostra não tem microporos.

Observa-se que a distribuição e a quantidade de mesoporos nas amostras 1 e 3 são semelhantes. Uma rápida comparação entre as amostras permite afirmar, que:

- As amostras SZP1 e SZP2, são predominantemente microporosas. Os microporos são os principais responsáveis pela área superficial.

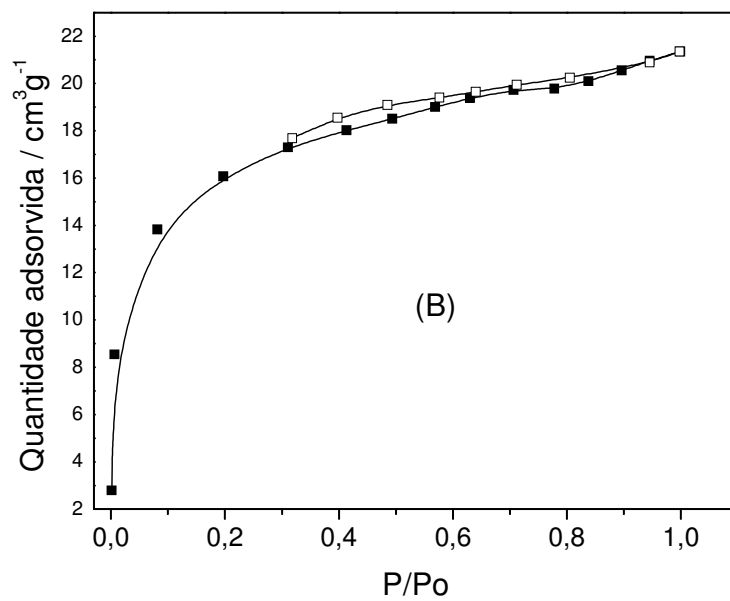
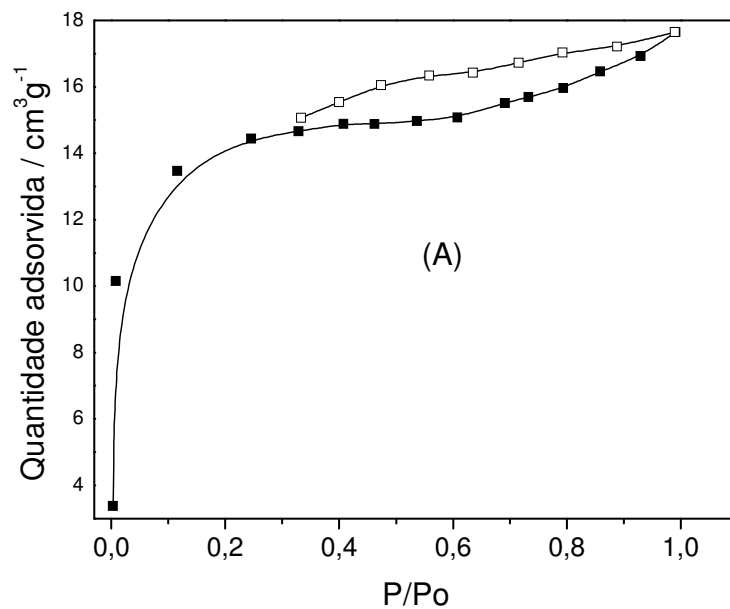


Figura 14. Isotermas de adsorção e dessorção do gás N_2 nos materiais A) SZP1 e B) SZP2, mostrando a histerese ocorrida na análise das amostras.

- As amostras também apresentam uma quantidade, embora menor, ainda apreciável de mesoporos. A amostra de SZP2 apresenta maior quantidade de mesoporos (Figura 13B), se for comparada a quantidade de mesoporos em SZP1 e SZP3, tendo desta forma, também maior área. Essa maior área pode ser atribuída a esses mesoporos.

- As amostras 1 e 3, apresentam semelhante distribuição de mesoporos, tanto no tamanho como na quantidade. Entretanto a amostra SZP2 tem também microporos, responsáveis pelo maior valor de área, S_{BET} .

A amostra 3 tem quantidade desprezível de microporos, por isso não é possível ver a inflexão no início da curva, visto nas demais amostras, SZP1 e SZP2 (Figura 5B). A área superficial é devida apenas aos seus mesoporos.

Assim, a área superficial se mostra reduzida, principalmente se comparado com o valor de S_{BET} da sílica pura, pois a incorporação de zircônio, assim como no caso de titânio, é reconhecida como causa para a diminuição da área superficial [115].

III.4. Morfologia

III.4.1. Imagens de Microscopia

III.4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

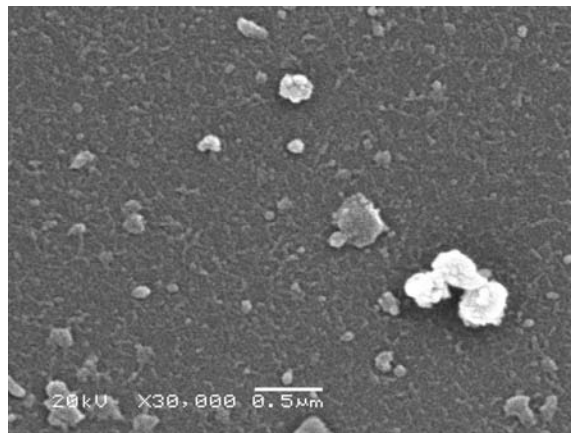
Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) de SZP, com aumento de até 30000 vezes, são mostradas nas Figuras 15 a-c. Estas imagens foram obtidas buscando-se conhecer como as partículas, de ZrO_2 , assim como os grupos fosfato, estão dispersos na superfície das partículas.

Considerando a resolução utilizada, as imagens nos permitem afirmar que as partículas não apresentam nenhum sinal de separação de fases, isto é, partículas distintas de fosfato de zircônio e sílica. As imagens mostram que as partículas são de natureza lisa, principalmente no caso de SZP1.

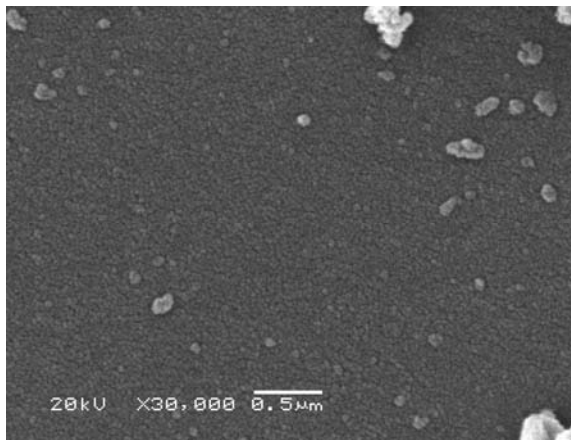
É possível observar pequenas diferenças nas superfícies. As imagens apresentadas procurando representar a microestrutura dos sólidos mostram na grande maioria uma natureza lisa com leve aspecto de rugosidade. No caso de SZP2 a imagem com o máximo aumento para manutenção da nitidez demonstra partículas de natureza quase esférica.

A análise por energia dispersiva de Raios-X (EDS) foi realizada na busca de estimar, ou até mesmo confirmar, a quantidade dos elementos contidos na estrutura do material. Para isto foram feitas diversas medidas. Em média, o valor encontrado foi consideravelmente inferior ao determinado por análise química. Por outro lado, os resultados confirmam a alta dispersão dos grupos fosfato ao longo da superfície do material.

a)



b)



c)

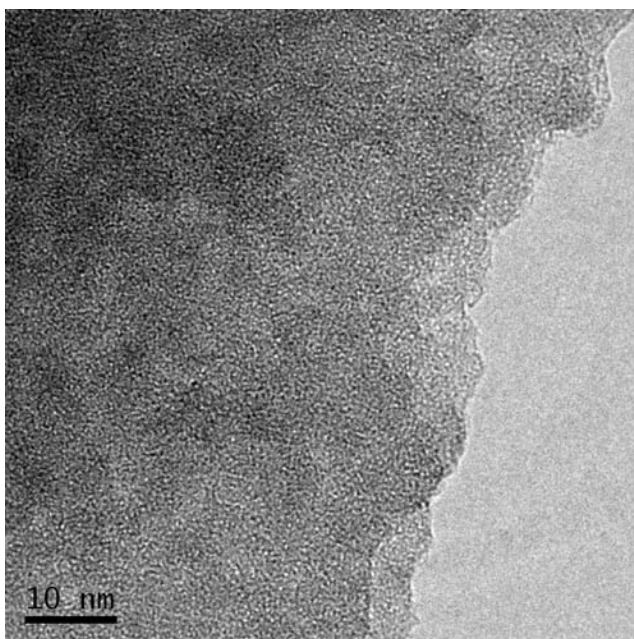


Figura 15. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com aumento de 30 mil vezes de partículas dos compósitos: a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3.

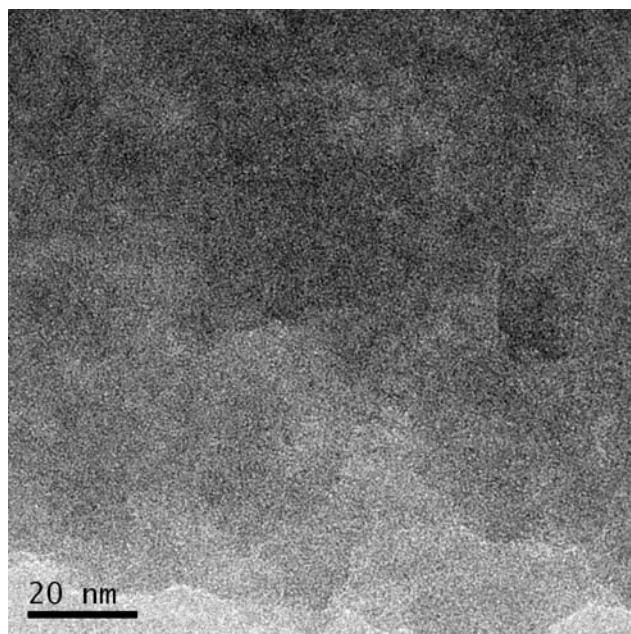
III.4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 16 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra do material SZP1, obtidas com duas resoluções diferentes. As imagens indicam que as partículas de Zr (e conseqüentemente do fosfato de zircônio), correspondentes aos pontos mais densos e, portanto, escuros nas Figuras 16a e 16b, estão bem dispersas, em dimensões nanométricas na matriz de sílica. Na Figura 17 mostramos a imagem do mapeamento pela técnica de EDS, onde destacamos as partículas de zircônio e fósforo.

Poderia se supor que os pontos claros correspondam aos átomos de zircônio, que devido a sua nuvem eletrônica rica em elétrons, fato este característico de metais, poderia aparecer como pontos claros. Contudo, com base também em dados encontrados na literatura [116], comparativamente, podemos afirmar que as imagens referentes ao zircônio sejam pontos escuros que demonstram que estes átomos impedem a passagem do feixe de elétrons incidente na amostra.



(a)



(b)

Figura 16. Imagens de TEM para a amostra de SZP1, obtidas utilizando-se a) 200.000 e b) 150.000 vezes de ampliação.

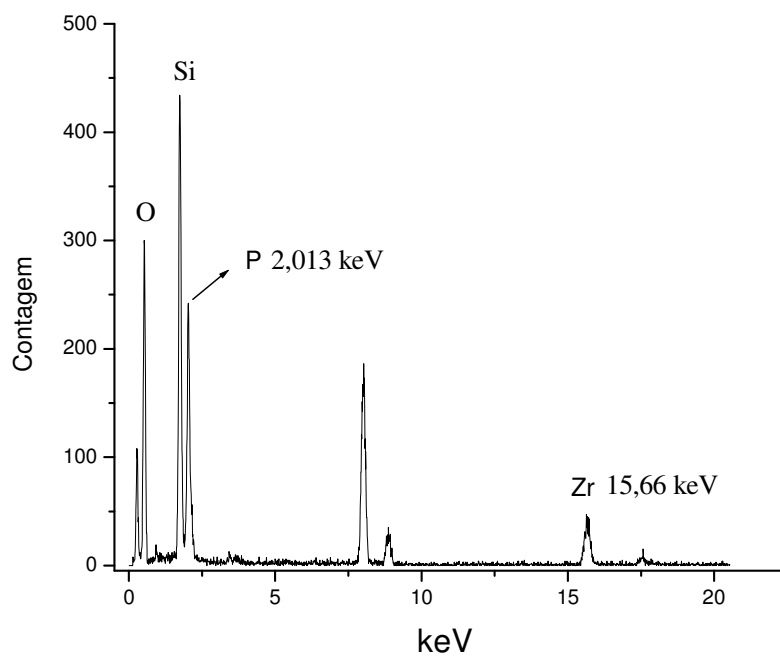


Figura 17. Mapeamento de Zr e P da amostra SZP1 por EDS, acoplado a TEM.

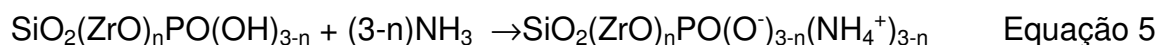
Isto confirma o fato de que elementos com maior densidade de matéria sejam identificados como pontos escuros, ocorrendo o caso inverso para os pontos claros.

III.5. Análise das Propriedades Ácidas pela Adsorção de Bases

As propriedades ácidas resultantes da incorporação do ácido fosfórico, diretamente ou pela formação de H_3PO_4 a partir de POCl_3 ou $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$, que reagiram para formar os grupos fosfato responsáveis pela forte acidez na superfície do material $\text{SiO}_2/\text{Fosfato}$ de zircônio, foram avaliadas utilizando as bases amônia e piridina para isto.

III.5.1. Adsorção de Amônia

As bandas que podem ser observadas em 1440 cm^{-1} nas Figuras 18 a-c referem-se ao modo de deformação F_2 (δNH_4^+) da amônia adsorvida na superfície do material SZP como espécie NH_4^+ . É possível observar (Figura 18) que a intensidade relativa desta banda em relação à banda em 1880 cm^{-1} (modo vibracional da sílica), é aproximadamente a mesma nas três amostras. Este resultado está de acordo com as quantidades elevadas de amônia adsorvidas nas três amostras, as quais são próximas. A espécie NH_4^+ forma-se pela reação do gás amônia com os grupos ácidos do fosfato [78,117], descrita na equação 5:



As escalas mostram uma diferença relevante entre si, em termos de porcentagem de transmitância. Esta mudança é resultado das pastilhas auto-suportadas, as quais foram as mais transparentes que puderam ser obtidas para a análise de cada um dos materiais, tendo amônia quimicamente adsorvida.

A quantidade elevada de amônia determinada confirmou o forte caráter ácido que provocou o aquecimento intenso das amostras reagidas com NH_3 .

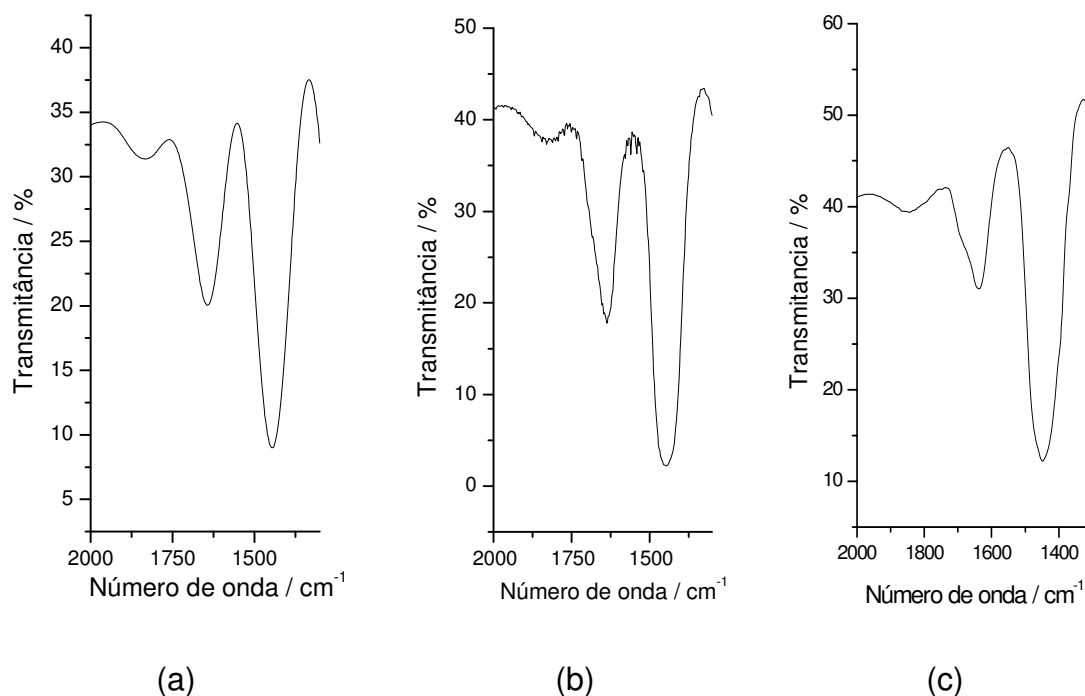


Figura 18. Espectro de IV de NH_3 adsorvida por: (a) SZP1, (b) SZP2 e (c) SZP3.

A Tabela 7 mostra que a quantidade de sítios ácidos de Brønsted determinados pela adsorção de NH_3 é aproximadamente a mesma para as três amostras estudadas.

Seria possível supor-se que devido a área superficial específica, S_{BET} , de SZP3 demonstrar um valor significativamente inferior aos outros dois materiais, de modo análogo, apresentaria uma quantidade proporcionalmente inferior a determinada para SZP1 e SZP2. Contudo, a análise de adsorção e quantificação de NH_3 , foi realizada com o sólido obtido na fase inicial do trabalho, com o compósito tendo sido obtido sem o aquecimento ao final do procedimento. Os valores preliminares que foram obtidos com o material SZP3 sintetizado sem aquecimento na etapa final, para o valor de S_{BET} , mostram valores cerca de duas vezes maiores se comparados ao que foi encontrado.

Os resultados obtidos da quantidade de amônia adsorvida por cada um dos materiais são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Quantidade de amônia quimicamente adsorvida no material
SiO₂/Fosfato de zircônia

Amostras	NH ₃ / mmol g ⁻¹	NH ₃ ^a / mmol g ⁻¹
SZP1	4,18 ± 0,417	2.90
SZP2	4,19 ± 0,317	2.90
SZP3	3,91 ± 0,301	2.90

^a Ref. [78].

III.5.2. Adsorção de Piridina como Molécula Sonda

Para definir de modo mais preciso quanto a natureza ácida dos sítios, sendo de Brønsted ou Lewis, presentes na superfície do material compósito com o qual trabalhamos foi empregada piridina, servindo como molécula sonda [118]. Foram obtidos espectros de IV (Figura 19) com uso de pastilhas auto-suportadas dos materiais tendo a piridina quimicamente adsorvida, pela ligação estabelecida entre os grupos ácidos e a base piridina, SZPO⁻PyH⁺. Posteriormente a adsorção, as amostras dos respectivos materiais foram aquecidas a 388 K , para retirada do excesso fisicamente adsorvido, sendo também submetidas a uma pressão de 10⁻³ mmHg. Os resultados são apresentados na Figura 19.



Podemos observar três bandas, uma em 1545 cm⁻¹, outra em 1490 cm⁻¹, e uma terceira variando de 1445 a 1465 cm⁻¹. A banda em 1490 cm⁻¹ é atribuída ao modo 19a da piridina que está sempre presente em todos os tipos de piridina

adsorvida. A banda em 1545 cm^{-1} é atribuída ao modo 19b da molécula de piridina adsorvida em sítio ácido de Brønsted [119]. A banda em $\sim 1446\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo vibracional da piridina ligada ao silanol livre, $\equiv\text{SiOH}$, existente na superfície do material, os quais devem ter restado sem reagirem nos procedimentos do processo sol-gel [120-122]. Observamos que este modo apresenta-se como uma banda alargada na amostra SZP2.

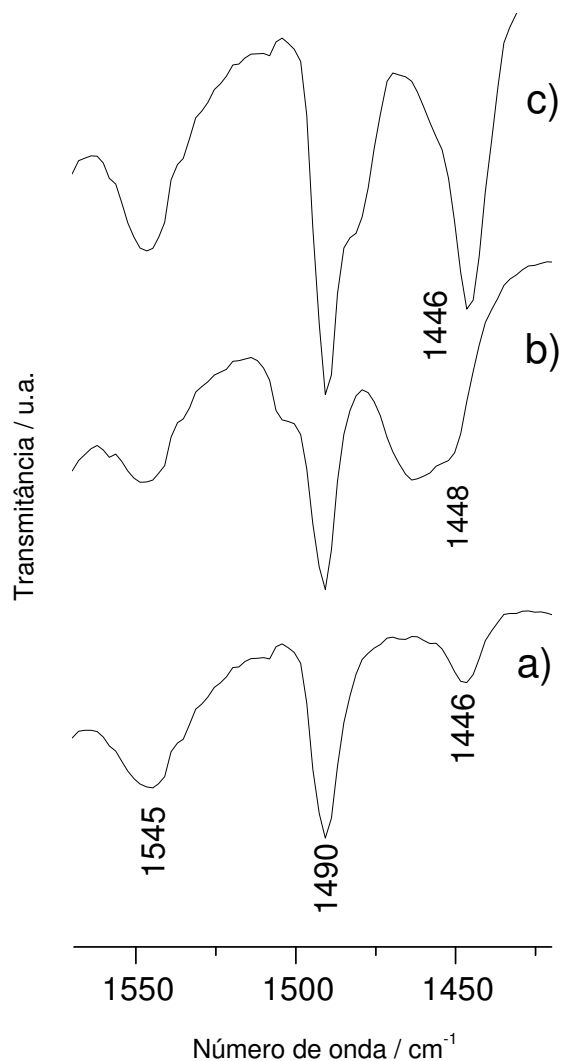


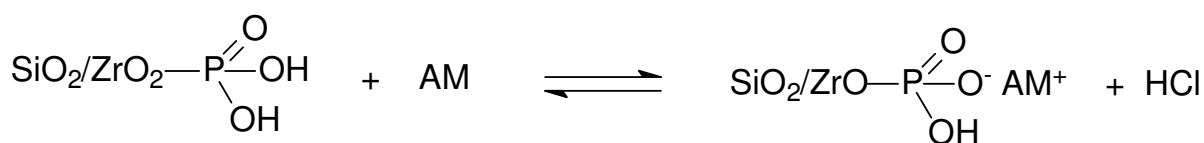
Figura 19. Espectros de IV dos materiais a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3 com a molécula de piridina adsorvida e aquecida a 388 K.

Não se observou em nenhum caso a presença de sítios ácidos de Lewis pela análise do espectro da piridina quimicamente adsorvida. Este fato deve-se possivelmente ao fato da zircônia estar confinada na matriz de sílica e a ligação com o íon fosfato. É presumível que todos os sítios ácidos de Lewis tenham sido coordenativamente saturados.

Além disto, podem ser vistos sinais laterais para SZP2 e SZP3, os quais são devidos a outras possíveis interações das moléculas de piridina com os sítios ácidos.

III.6. Estudo das Propriedades Eletroquímicas

Para a análise eletroquímica produziram-se eletrodos com o material cerâmico tendo azul de metileno(AM) imobilizado na superfície das partículas da matriz de sílica/fosfato de zircônia a qual foi adequadamente misturada com carbono grafite-C(g). Então foi feita a adequada mistura e prensado em forma de disco. O AM é um corante catiônico o qual pode estabelecer ligação com o grupo fosfato por processo de troca iônica (Esquema 7).



Equação 7. Representação esquemática da reação de imobilização do AM sobre os grupos fosfato presentes na superfície do material SZP1.

Uma vantagem importante que surge da imobilização de corantes orgânicos tais como AM, no eletrodo é sua possível reutilização. Desde que as moléculas de AM estejam uniformemente distribuídas, a superfície do eletrodo pode ser renovada, rápida e reprodutivelmente, através de um passo simples de polimento.

III.6.1. Imobilização do Corante na Superfície dos Compósitos SZP

Considerando os variados casos e a ampla aplicação de compostos de zircônio [123-127], e em especial pela propriedade dos fosfatos de zircônio normalmente apresentarem resposta eletroquímica [128-130], procurou-se avaliar os materiais compósitos, SZP, quanto a esta propriedade com promissora aplicação tecnológica.

Deste modo procedeu-se a imobilização do corante azul de metileno (AM), como descrito na parte experimental, para os três materiais. Após a lavagem dos sólidos tendo o AM imobilizado na superfície, considerou-se adequado a utilização

apenas de SZP1, o qual demonstrou ter incorporado eficientemente o corante, sobre sua superfície. Assim a presença do AM em maior quantidade, sobre a superfície do material óxido misto fosfatado SZP1, foi evidenciada pela cor azul intensa apresentada pelo mesmo (Figura 20).

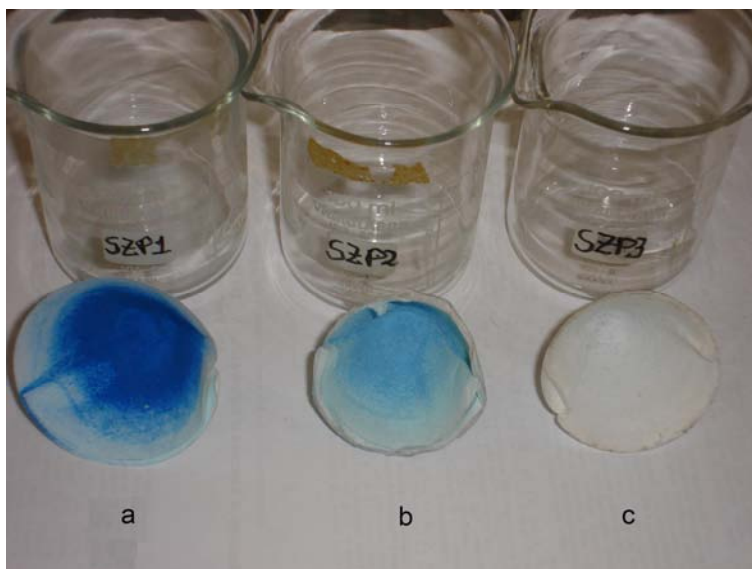


Figura 20. Materiais a) SZP1, b) SZP2 e c) SZP3 após imobilização de AM sobre suas superfícies.

O AM se trata de um corante catiônico (Figura 21) do qual sua imobilização é representada pela reação, no Esquema 7 [131]:

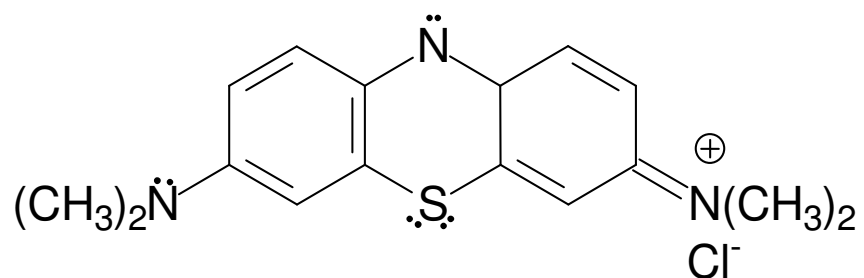


Figura 21. Estrutura do azul de metileno.

III.6.2. Análise do Material tendo AM Imobilizado na Superfície

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDS) foram obtidas para investigar a distribuição do corante AM sobre a superfície das partículas do material óxido misto fosfatado (Figura 22).

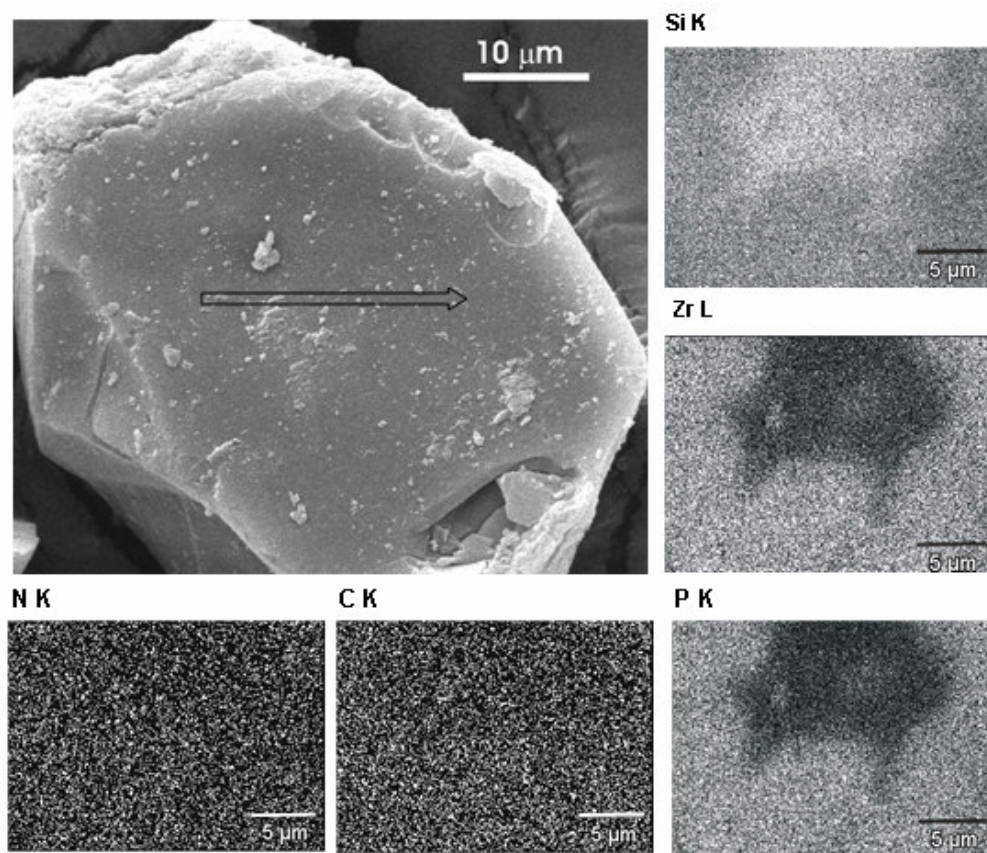


Figura 22. Imagem de micrografias em experimentos SEM acoplado a EDS para mapeamento dos elementos químicos de uma partícula de SZP1/ AM, mostrando a distribuição dos elementos Si, Zr, P, C, e N.

É importante ressaltar que o óxido de zircônio é caracterizado por conter sítios ácidos e básicos fracos, em sua superfície [132], conferindo desta forma propriedades ácido-básicas ao óxido misto preparado Sílica/ óxido de zircônio. O que, devido a adição do ácido fosfórico na síntese, acaba atribuindo ao material o forte caráter ácido apresentado. De fato, tem sido demonstrado pelo trabalho em

nosso grupo de pesquisa, que a funcionalização na superfície do óxido misto pelo grupo fosfato ocorre preferencialmente através de ligação P–O–Zr, entre os átomos de zircônio e fósforo intercalados por oxigênio, assim como ocorre ao longo da estrutura tridimensional do compósito. Esta ligação, como já mencionado, possui grande estabilidade. Isto devido à alta capacidade de complexação dos átomos de zircônio com os grupos fosfato [133]. Este fato é confirmado pela análise de EDS, onde é revelada uma clara correlação entre as distribuições dos átomos de Zr e P ao longo da superfície em que o AM foi incorporado (Figura 23).

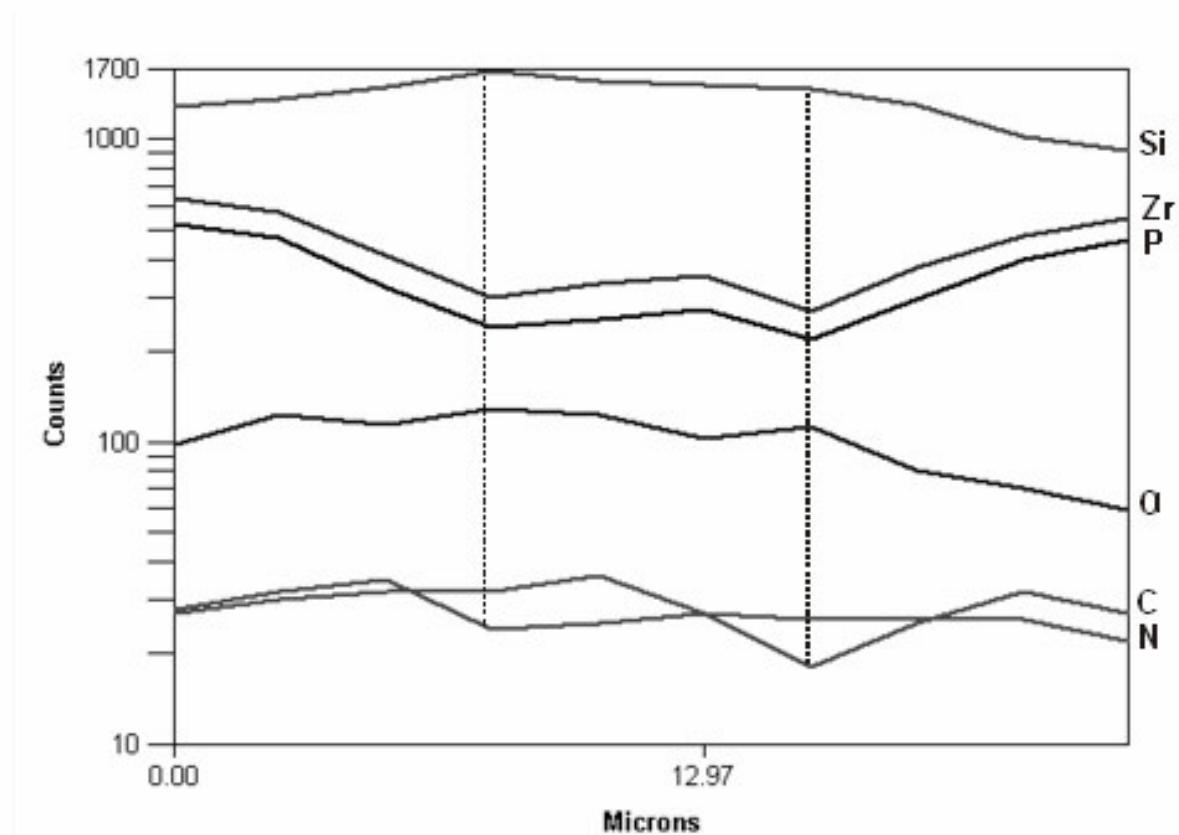


Figura 23. Composição quanto aos diferentes elementos no material SZP1/AM por EDS varredura linear (dados obtidos ao longo da seta mostrada na Figura 22).

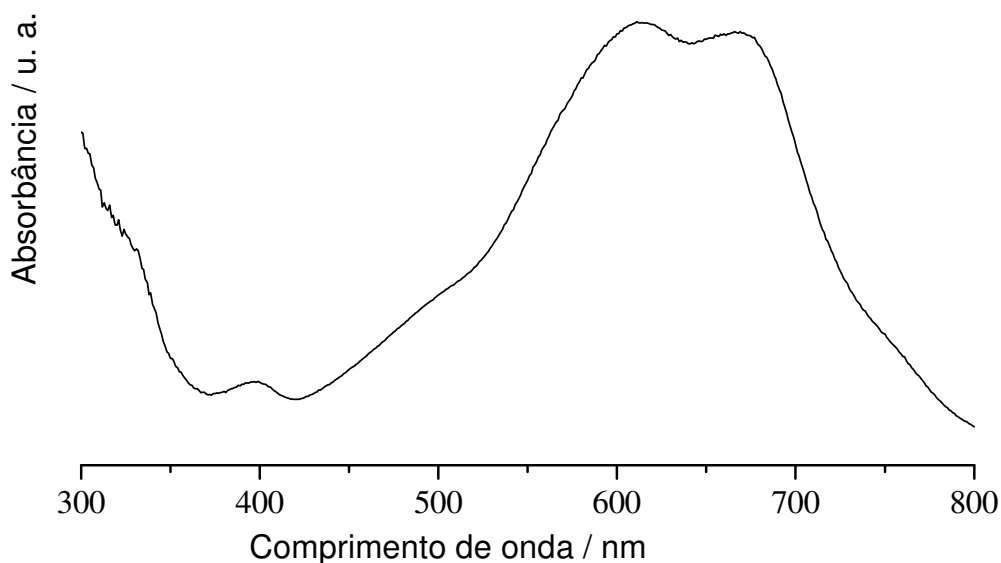


Figura 24. Espectro de absorção na região de UV-Vis em reflectância difusa de SZP/AM.

O espectro de reflectância difusa na região de UV-Vis do azul de metileno imobilizado é apresentado na Figura 24.

Duas bandas com seu máximo de absorbância em 670 e 613 nm são observadas, ambas estas correspondentes às bandas de absorção da espécie monomérica de MB^+ , tal como foi anteriormente descrito por Lewis et al. [134, 135]. Contudo, a existência de alguma outra forma do corante, como $(AM^+)_2$ e $(AM^+)_3$ não pode ser descartada, principalmente ao considerar-se os ombros apresentados na base do espectro. Além disto, a formação do par iônico SZP- AM^+ pode reduzir a interação eletrostática entre os cátions do corante e assim a dimerização pode ser acentuada por uma dispersão de London assim como por forças hidrofóbicas [136].

III.6.3. Características Eletroquímicas do Eletrodo SZP1/AM

O comportamento eletroquímico do eletrodo carbono cerâmico SZP1/ AM foi examinado por voltametria cíclica. O eletrodo requer vários ciclos até que alcance um estado estável, algo que pode ser causado pela entrada do eletrólito no material poroso do eletrodo, seguido por alguma transformação morfológica. A Figura 25 apresenta voltamogramas cíclicos a uma velocidade de análise de 20 mV s^{-1} lendo o potencial entre -0.5 V e $+0.4 \text{ V}$ em uma solução eletrólito suporte de KCl a 1 mol L^{-1} .

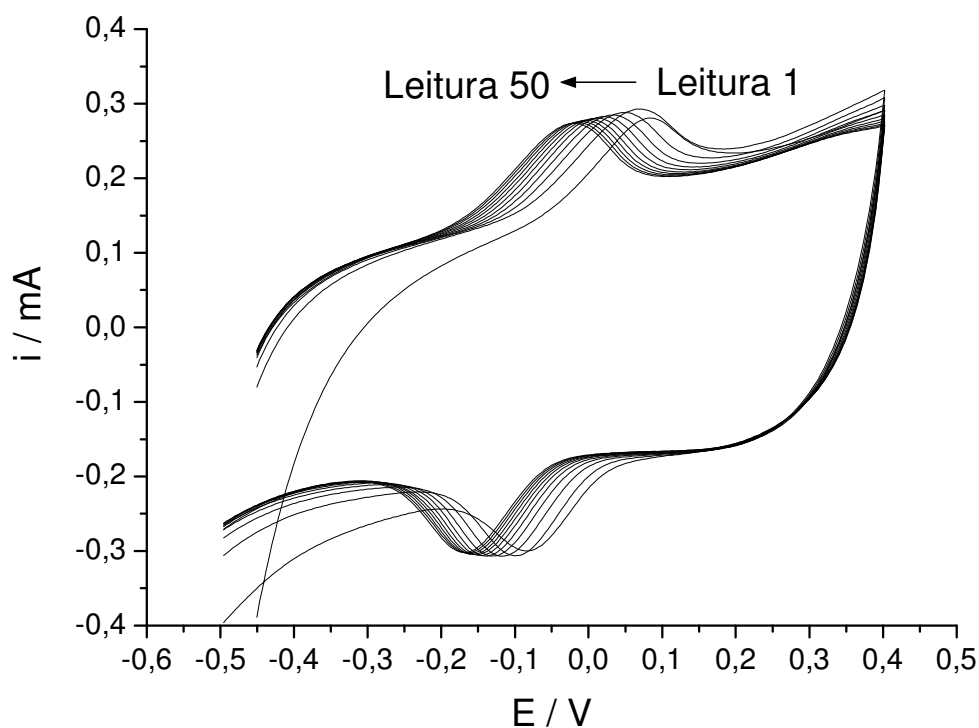


Figura 25. Voltamogramas cíclicos a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , em uma solução de eletrólito suporte de KCl a 1 mol L^{-1} .

É possível observar que os picos anódico e catódico respectivamente registrados inicialmente, a 77 mV e -76 mV, mostram deslocamentos negativos com o acréscimo de ciclos até que atinge um estado estável a aproximadamente -30 mV e -166 mV. Este par de picos redox é atribuído à oxidação e redução de moléculas do AM.

O potencial médio [$E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$] encontrado foi de -98 mV. Comparando este valor com o encontrado para o corante livre em solução [137], o valor é cerca de 200 mV mais positivo. Alguns autores atribuem este deslocamento positivo do ponto médio do potencial às fortes propriedades ácidas do material [138]. Por outro lado, a separação entre picos [$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$] variou de 153 mV até 136 mV indicando um processo redox quasi-reversível. Isto é significativamente diferente do valor teórico esperado para um processo reversível de redução ocorrendo na superfície onde ΔE_p é próximo de zero. Uma separação de picos semelhante foi observada para AM imobilizado em fosfato de zircônio assim como para fosfato de titânio, respectivamente, em 80 mV e 183 mV [139,140].

Considerando que as moléculas do AM estão fortemente aderidas sobre a superfície do compósito sílica/fosfato de zircônia, os valores da corrente elétrica permanece constante durante leituras consecutivas. A estabilidade na intensidade das correntes anódica e catódica indica que as espécies redox não migram da superfície do eletrodo para a solução durante as medidas eletroquímicas. A estabilidade do eletrodo também foi comprovada pela comparação de voltamogramas cíclicos feitos antes e depois do processo de lavagem.

O número de moléculas do AM que passa pela oxidação de dois elétrons foi determinado tendo o valor de $1.11 \pm 0.05 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$; este valor se origina da integração da área sob os picos voltamétricos, o que corresponde ao fluxo de corrente durante o processo redox. Esta alta população de sítios de AM ativos na matriz de sílica-zircônia deve estar promovendo a troca de elétrons entre moléculas redox que estejam próximas devido à curta distância intermolecular. [141].

A influência da velocidade de varredura também foi estudada.

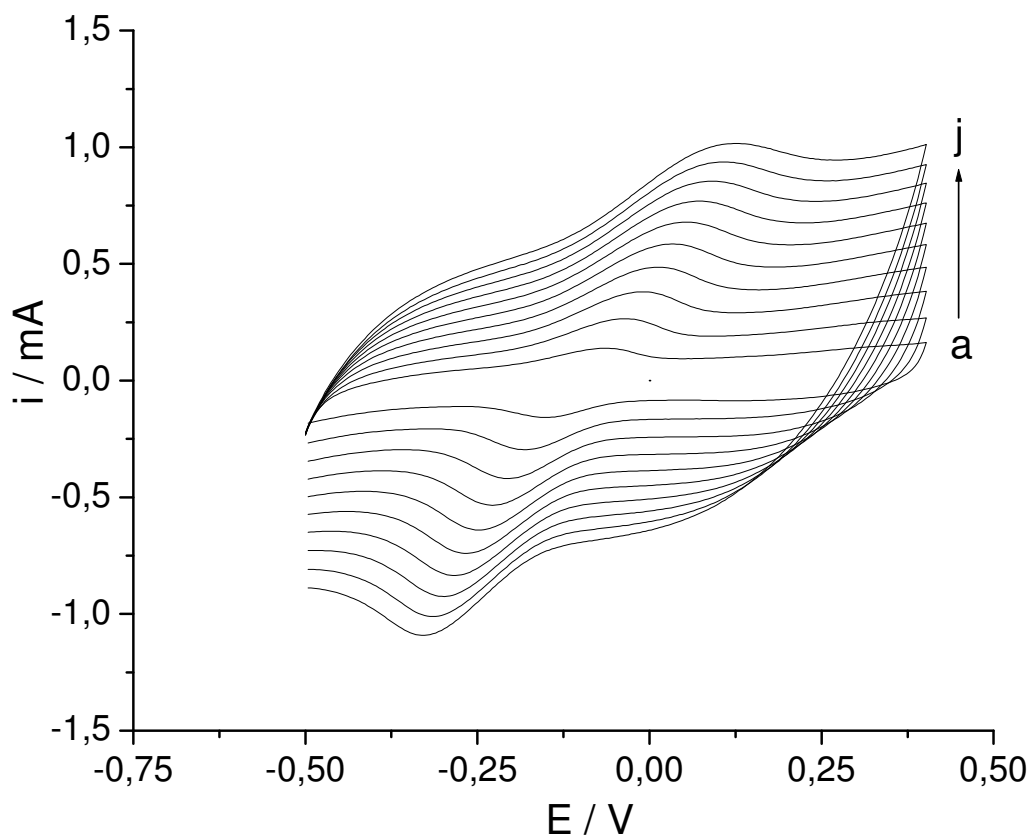


Figura 26. Voltametria cíclica do eletrodo carbono cerâmico SZP1/AM utilizando diferentes velocidades de varredura ($10 \rightarrow 100 \text{ mV s}^{-1}$) em solução do eletrólito suporte 1 mol L^{-1} de KCl.

Tal como mostra a Figura 26, o E_{pa} desloca para valores mais positivos enquanto que E_{pc} desloca para valores negativos quando a velocidade de varredura foi aumentada de 10 para 100 mV s^{-1} (de **a** até **j**, no gráfico).

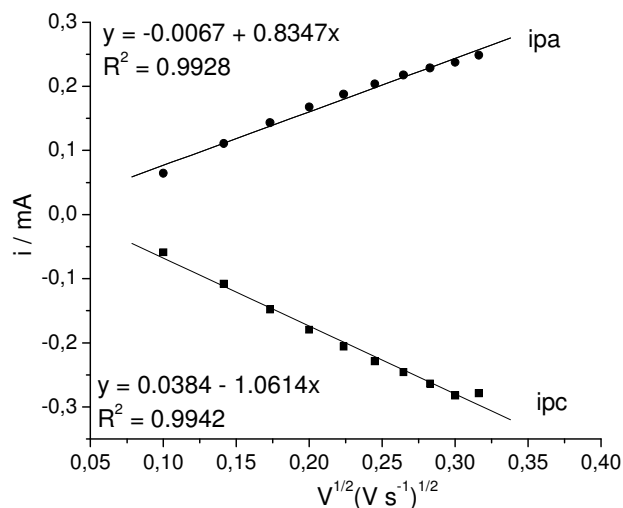


Figure 27. Gráfico do pico de corrente *versus* o quadrado da velocidade de varredura.

Os eletrodos foram produzidos por meio de mistura manual de carbono grafite e o material compósito sílica-fosfato de zircônia tendo AM quimicamente adsorvido na superfície. A cinética da reação destes eletrodos C(g)/SZP1/AM foi lenta tal como sugere o valor de ΔE_p o qual aumenta partindo de 74 mV e indo até 408 mV. Este efeito de desaceleração na cinética do eletrodo pode estar sendo causado pela alta resistência da matriz de sílica, originando assim uma variação de potencial não compensado.

A relação da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura foi calculada utilizando-se a Equação 8, para sistemas reversíveis:

$$i = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0 \cdot v^{1/2} \quad \text{Equação 8}$$

onde, D = coeficiente de difusão;

A = área do eletrodo;

n = número de elétrons envolvidos no processo; e

C = concentração da solução.

Deste modo observamos que esta é linear (Figura 27), indicando assim que a reação do eletrodo é controlada pela difusão dos íons em solução. Mas neste caso, como mencionado anteriormente, as moléculas do AM aderem fortemente aos sítios ácidos da matriz e não sofrem difusão para dentro da solução de eletrólito. Assim, uma interpretação mais adequada é a difusão do contra íon do eletrólito para ou a partir da interface solução/eletrodo, requerida para a manutenção da eletroneutralidade, tal como relatado na literatura [133].

O processo eletroquímico do AM em solução é bem conhecido. As reações de transferência de elétrons são acompanhadas por etapas de protonação que criam uma dependência do pH e o deslocamento da E_m de um valor em torno de -50 a -100 mV geralmente ocorre. Contudo, publicações informam que quando ocorre uma mudança do pH entre 3.0 e 7.0 o ponto médio de potencial continua praticamente constante se o AM é adsorvido em fosfato de zircônio ou incorporado na estrutura de zeólitos [142, 143].

De acordo com os dados experimentais, obtidos utilizando-se uma solução tampão Britton-Robinson a 0.04 mol L^{-1} contendo 0.5 mol L^{-1} de KCl, o mesmo comportamento é observado para o eletrodo carbono cerâmico de SZP1/AM. A E_m permanece quase constante em cerca de $-98 \text{ mV} \pm 11 \text{ mV}$ em solução tendo pH entre 4 e 8, como é mostrado pela Figura 28.

A natureza exata da causa deste fenômeno não é totalmente compreendida. As características específicas da matriz inorgânica, como acidez de superfície, podem desempenhar um importante papel. Acidez esta que também está relacionada com a espécie fosfato imobilizada na superfície do material. Desde que o fosfato de zircônio é conhecido por ser um excelente condutor de prótons [79], esta propriedade pode causar a protonação/desprotonação do adsorbato induzindo assim a independência do pH com relação ao valor de E_m . Kubota et al. [144] tem trabalhado encontrando diferentes dependências com relação ao pH em estudos com flavina adenina dinucleotídeo (FDA), flavina mononucleotídeo (FMN) e riboflavina (RF) imobilizadas em sílica gel modificada com óxido de zircônio. Sob estas condições apenas RF não variou quanto ao valor de E_m no intervalo de pH que foi de 4 a 5. Tal como concluíram, a imobilização de

RF pode ocorrer através do anel de isoaloxazina ou por meio dos grupos fosfato. No último caso, o anel de isoaloxazina está livre exibindo o mesmo comportamento que em solução com relação a dependência do pH.

Outra importante característica da influência do pH é que em $\text{pH} < 4$ o valor E_m desloca para valores menos negativos quando o pH diminui. A inclinação foi próxima de -30 mV a cada unidade de pH (Figura 28), e um valor teórico determinado para um processo de dois elétrons e um próton. Este fato poderia ser explicado ao considerarmos o ponto de carga zero do óxido de zircônio, $\text{pH}_{\text{pzc}} \cong 4.10$. Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ a superfície da matriz sílica-zirconia-fosfato está positivamente carregada e visto que o azul de metileno é um corante catiônico, neste pH ácido pode ocorrer uma repulsão eletrostática entre a espécie do corante e a superfície da matriz.

Todas estas evidências mostram que o tipo de interação associada ao processo de imobilização do corante sobre a matriz apresentou um efeito marcante na relação do pH com E_m .

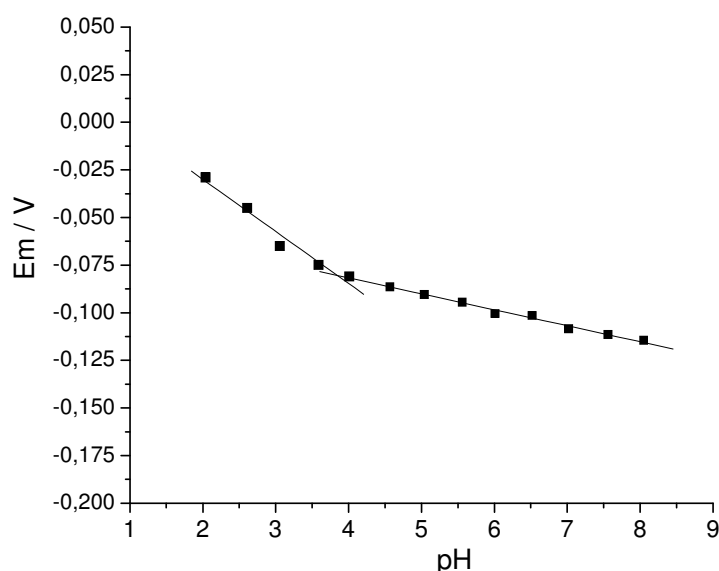


Figura 28. Efeito do pH no ponto médio de potencial (E_m) de AM no eletrodo carbono cerâmico do SZP1/AM, em solução tampão de Britton-Robinson.

III.7. Oxidação Eletroquímica de DA, AA e AU com o Eletrodo Carbono Cerâmico SZP1/AM

O processo de eletro-oxidação de dopamina (DA), ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (AU) foi investigado através da voltametria de pulso diferencial (VPD). As medidas foram realizadas em uma solução tampão Tris-HCl 0.35 mol L^{-1} (pH 7.4) contendo 0.5 mol L^{-1} de KCl. A figura 29 mostra os voltamogramas de pulso diferencial de uma solução contendo a mistura de AA, DA e AU com a introdução do eletrodo carbono cerâmico SZP1/AM, assim como um eletrodo carbono vítreo (ECV - anexo da Figura 29) confeccionado sem a adsorção do corante AM no material.

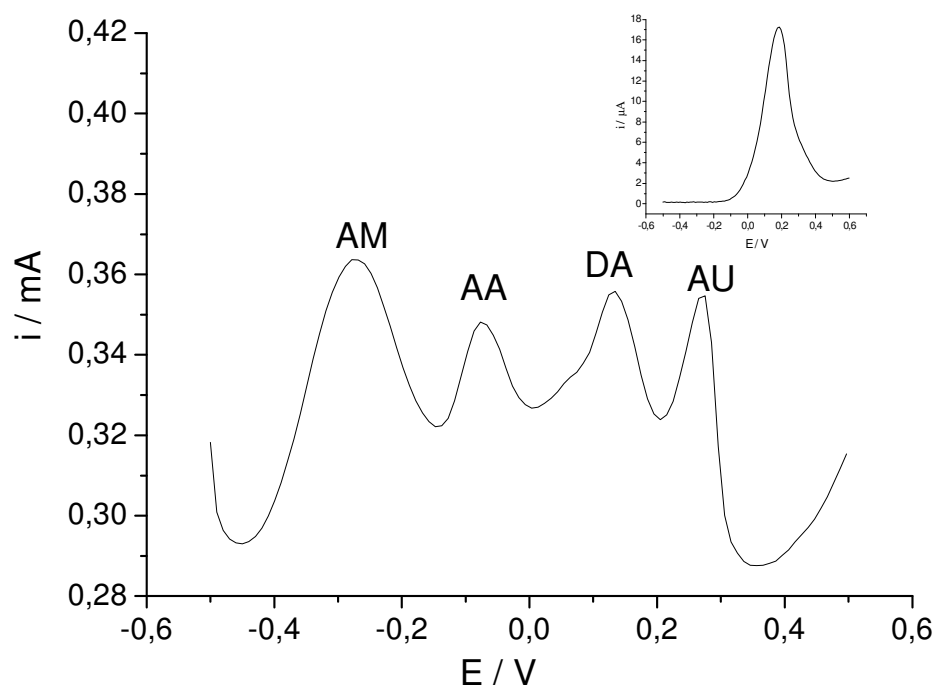


Figura 29. Voltamogramas de pulso diferencial para AA $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, DA $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e AU $2.9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7.4 Tris-HCl (0.5 mol L^{-1} KCl) para o eletrodo carbono/cerâmico-SZP/AM, além do ECV(em anexo).

Assim como pode ser visto na Figura 29, o pico para oxidação de AA, DA e AU não pode ser diferenciado quando as três espécies coexistem em solução porque os picos de potencial são muito próximos um do outro, originando assim um único pico anódico largo em torno de 200 mV. Por outro lado, quando o experimento é feito com o eletrodo carbono cerâmico SZP1/AM três picos bem definidos de oxidação em aproximadamente -80, 130 e 280 mV são observados, os quais correspondem a oxidação de AA, DA e AU, respectivamente. A separação dos potenciais de pico maior que 100 mV entre AA e DA, e entre DA e AU permitem sua determinação por voltametria simultaneamente. Esta é uma importante informação a qual indica que o AM desempenha um efeito eletrocatalítico de eletro-oxidação dos três analitos.

Comparando os valores típicos para o potencial de oxidação de AA, DA e AU com o ECV, 270 mV, 230 mV e 340 mV [145], respectivamente, podemos ver que o processo eletrocatalítico é mais favorável no caso de AA, cujo potencial superior diminui em aproximadamente 350 mV. O mecanismo envolvido no processo eletrocatalítico não pôde ser avaliado.

A Figura 30 mostra os voltamogramas de pulso diferencial para AA. A elevação da corrente-resposta ocorre de acordo com a adição e conseqüente aumento da concentração de AA. Na Figura 31 é mostrada a oxidação de DA a várias concentrações na presença de concentração constante de AA a 2×10^{-3} mol L⁻¹. A corrente do pico de oxidação da DA aumenta linearmente com a concentração, enquanto a corrente de pico de AA permanece quase constante.

No caso em que foi mantida a concentração de AA e DA constantes, mostrado na Figura 32, também houve uma correlação linear entre a corrente de pico e a concentração de AU em solução, mesmo que o coeficiente da reta tenha sido relativamente baixo, ainda se mostra aceitável(>0,99).

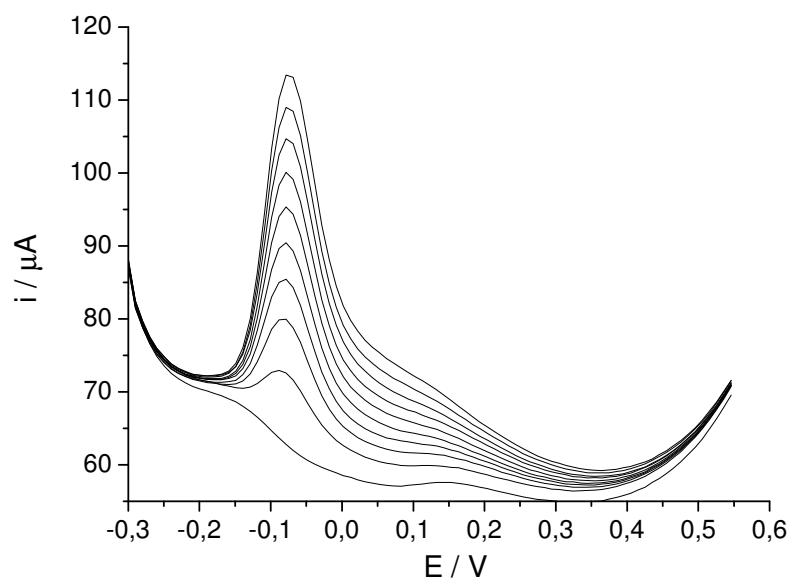


Figura 30. Voltamograma de pulso diferencial registrado para diferentes concentrações de AA, e solução tampão Tris-HCl com pH 7.4 (0.5 mol L^{-1} KCl).

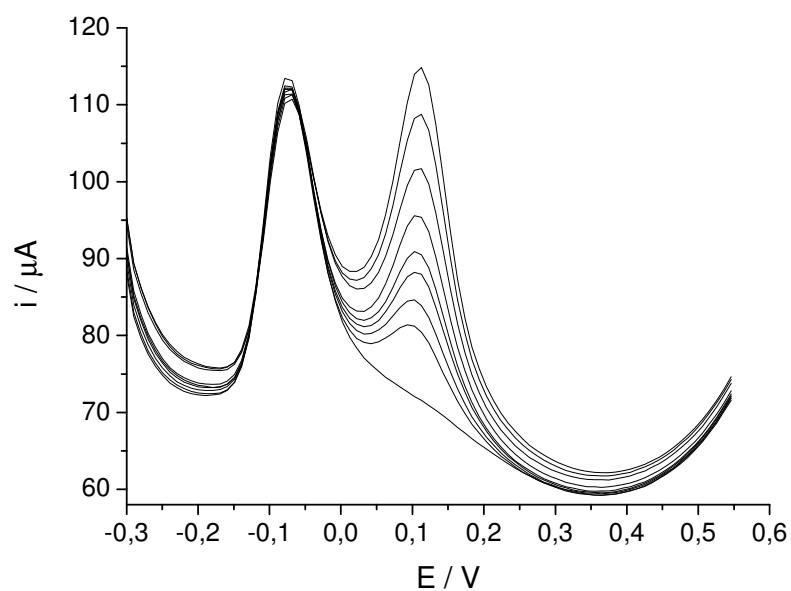


Figura 31. Voltamograma de pulso diferencial registrado para diferentes concentrações de DA na presença da concentração de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA, e solução tampão Tris-HCl com pH 7.4 (0.5 mol L^{-1} KCl).

Adicionalmente, quando a concentração de AU é aumentada na presença de uma concentração $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA e do AU $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA, o máximo de corrente para AU aumenta linearmente pela adição de AU (Figura 34), que sob estas condições produziu um máximo de corrente para DA que foi severamente afetado enquanto que a corrente de pico do AA sofreu apenas uma leve diminuição.

AA é sempre encontrado em sistemas biológicos. Devido a isto a determinação de DA e AU na presença de AA se torna de significativa importância. A DA e o AU foram determinados separadamente em presença de AA a $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA. Os voltamogramas de pulso diferencial e as curvas de calibração são mostradas nas figuras 33 e 34.

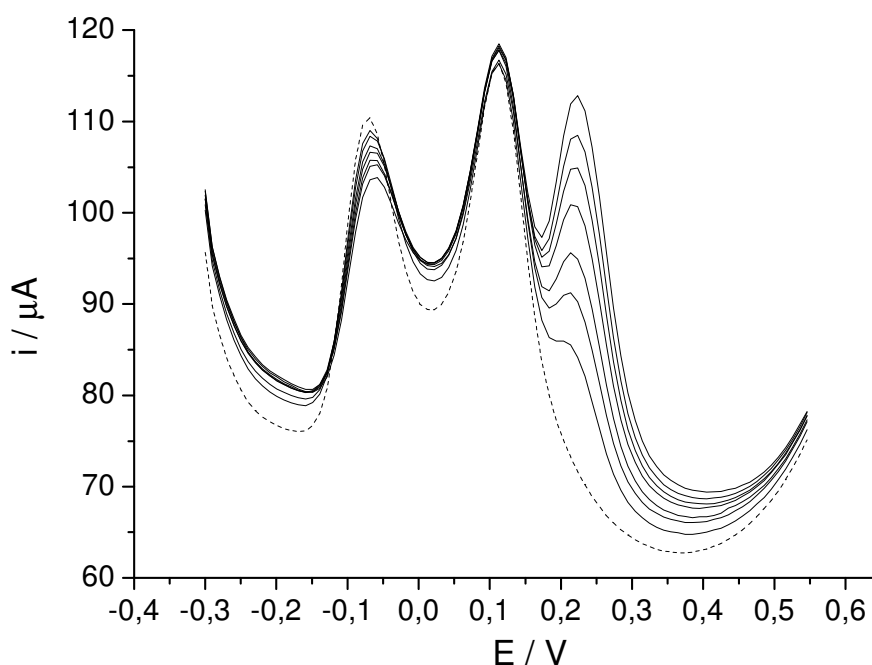


Figura 32. Voltamograma de pulso diferencial obtido para diferentes concentrações de AU na presença de concentração de AA de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e DA na concentração de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, além de solução tampão Tris-HCl com pH 7.4 ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$).

No caso de DA uma relação linear no intervalo de concentração iniciando com a concentração de 4×10^{-5} indo até $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($r = 0.9962$) (Figura 33) apresentando um limite de detecção de $3.9 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($S/R = 3$). Este é um importante resultado, pois o ascorbato pode atingir concentrações em nível de 10^{-4} até $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nos fluídos extracelulares, enquanto que DA é normalmente encontrada em níveis de concentração micromolar.

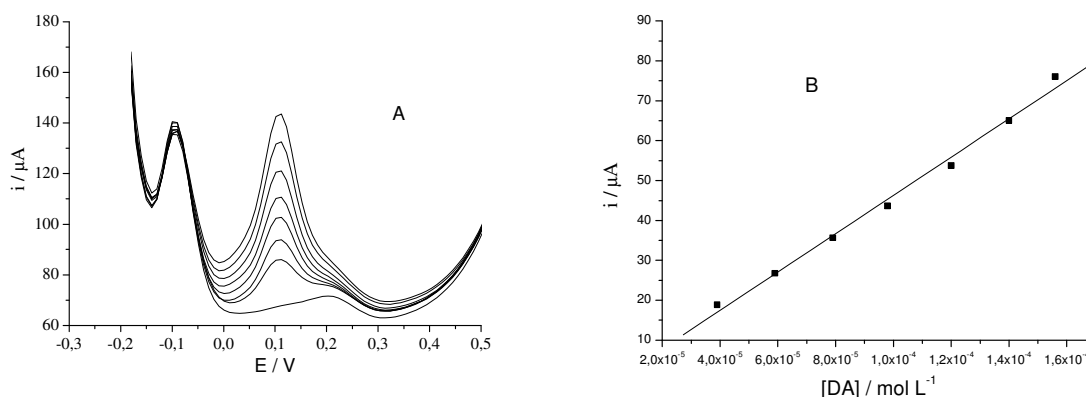


Figura 33. Voltamograma de pulso diferencial com diferentes concentrações de DA (A) e a correspondente curva analítica (B) na presença de concentração de AA $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em solução tampão Tris-HCl com pH 7.4 (0.5 mol L^{-1} KCl).

Resultados semelhantes foram encontrados para AU. Na Figura 34B a curva de calibração mostra que o pico de corrente anódica tem uma relação linear com a concentração no intervalo indo de $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ até $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($r = 0.9972$). O limite de detecção ($S/R = 3$) encontrado foi de $2.9 \mu\text{mol L}^{-1}$. Se torna importante ressaltar que em ambos os casos a intensidade da corrente de pico para AA não sofre modificação significativa. Por fim, os resultados experimentais descritos indicam claramente que DA e AU podem ser determinados na presença de grandes quantidades de AA.

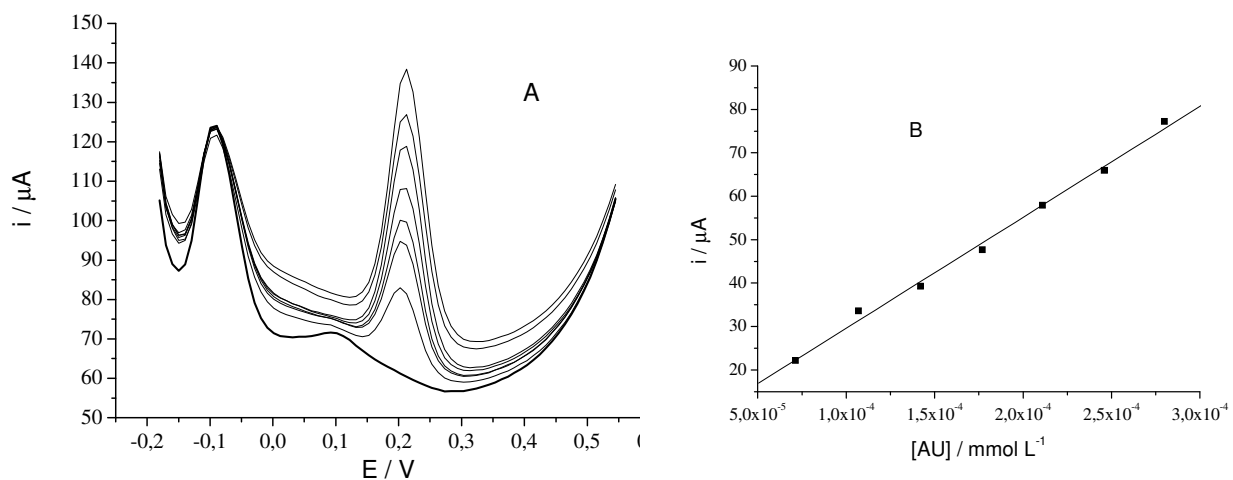


Figura 34. Voltametria de pulso diferencial em diferentes concentrações de AU para o eletrodo carbono cerâmico SZP/AM na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA em pH 7.4 Tris-HCl (0.5 mol L^{-1} KCl).

CAPÍTULO IV

Conclusões

Os trabalhos realizados demonstraram que os materiais SZP1 e SZP2, obtidos a partir dos precursores H_3PO_4 e Cl_3PO , resultaram em sólidos com maior resistência térmica, ao mesmo tempo tendo uma reduzida mobilidade térmica das partículas.

Para SZP3, quando partimos do metil fosfato, $(\text{MeO})_3\text{PO}$, houve um colapso das partículas resultando em um sólido em que a área superficial teve um valor baixo, que foi ainda mais reduzido quando feita a síntese com aquecimento ao final do processo. A sua pequena resistência térmica (colapso das partículas sob aquecimento) possivelmente está relacionada à formação não efetiva das partículas de SiO_2 e ZrO_2 interconectadas entre si pela ligação Si-O-Zr , mesmo que o Infravermelho sugira o contrário indicando que os três materiais tenham formado esta ligação, pela banda presente em 950 cm^{-1} . Isto se torna ainda mais pertinente ao observar-se os dados de RMN ^{29}Si CP MAS.

A quantidade de gás NH_3 adsorvida mostra que os sólidos possuem uma concentração elevada de sítios ácidos de Brønsted. Este dado é importante pois permite que os mesmos sejam utilizados como trocador iônico de elevada capacidade. Tudo indica que a espécie ácida, para SZP1, seja constituída principalmente pelos grupos dihidrogeniofosfato presos à matriz através da ligação estabelecida pelo zircônio, Zr-O-P(O)(OH)_2 . Já os compósitos SZP2 e SZP3 mostram, pelos dados de RMN ^{31}P CP MAS assim como de XPS, que a espécie predominante se trata de mono hidrogenofosfato.

De modo análogo, as energia de ligação do P2p em 133,6 e 134 eV observadas para as três amostras, SZP1, SZP2 e SZP3, confirmam que a espécie confinada na matriz é o dihidrogenio fosfato no caso de SZP1, H_2PO_4^- e SZP2 assim como SZP3 apresentam o monohidrogenofosfato. O tratamento térmico indica também que as amostras não se cristalizam mesmo quando calcinadas a 1423 K, informando que os grupos fosfato confinados têm pequena mobilidade térmica. É possível que esta seja uma das razões da estabilização da perda de

massa observada na análise térmica (TGA), onde a partir de 600 K, observa-se um patamar até a temperatura de 1273 K. Não se detecta decomposição do fosfato em pirofosfato.

As imagens de TEM obtidas, demonstram que as partículas de zircônio e portando do fosfato de Zr, estão dispersas sobre a matriz de sílica como nanopartículas bem menores que 10 nm. Infelizmente, devido as características das amostras não foi possível determinar a dimensão média destas partículas. Entretanto, o que podemos suspeitar é que o material obtido, possa ser denominado mais corretamente como um fosfosilicato de zircônio, onde não observam-se partículas isoladas de $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ e sim uma rede formada por $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{fosfato}$ como foi sugerido pela ilustração do esquema na figura. Trata-se portanto de um resultado extremamente importante pois temos um ácido de Brønsted sólido termicamente estável, em parte devido à pequena mobilidade térmica das partículas. Sob o ponto de vista da utilização prática é notável pois a capacidade ácida do material é significativamente elevada, o que não é muito provável de obter-se em um material com as características amorfas e portanto, não estruturadas dos SZP.

Com relação aos trabalhos da análise eletroquímica, foi possível observar que o eletrodo carbono cerâmico demonstra boa atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de AA, DA e AU. O material proposto é promissor para determinação simultânea dos três analitos em amostras reais devido a apresentar um pico de oxidação voltamétrico bem definido e com separação adequada entre sinais. O limite de detecção pode ser significativamente reduzido pela diminuição da resistência elétrica da matriz sílica-zircônia-fosfato a qual pode ser uma estratégia interessante para um biosensor eletroquímico com elevada eficiência e seletividade.

CAPÍTULO V

Referências Bibliográficas

- [1]. Kurihara, L.K.; Suib, S.L. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 609-613.
- [2]. Francisco, M.S.P.; Cardoso, W.S.; Gushikem, Y.; Landers, R.; Kholin, Y.V. *Langmuir* **2004**, 20, 8707-8714.
- [3]. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **1990**, Academic Press Inc., San Diego.
- [4]. Schubert, U. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3343-3348.
- [5]. <http://www.zrchem.com/pdf/117.pdf> (14/01/2008).
- [6]. Gavrilova, N.N.; Zhilina, O.V.; Nazarov, V.V. *Russ. J. Appl. Chem.* **2007**, 80, 9, 1468-1471.
- [7]. Kruglova, M.A.; Yaroshenko, M.P. *Russ. J. Appl. Chem.* **2007**, 80, 9, 1461-1467.
- [8]. Solinas, V.; Rombi, E.; Ferino, I.; Cutrufello, M.G.; Colón, G.; Navío, J.A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 204-205, 629-635.
- [9]. Navío, J.A.; Colón, G.; Sanchez-Soto, P.J.; Macías, M. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1256-1261.
- [10]. Navío, J.A.; Marchena, F.J.; Macías, M.; Colón, G.; Aviles, M.A.; Sanchez-Soto, P.J. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1997**, 10, 165-175.
- [11]. Navío, J.A.; Hidalgo, M.C.; Colón, G.; Botta, S.G.; Litter, M.I. *Langmuir* **2001**, 17, 202-210.
- [12]. Dong, J.; Liu, L.; Li, J.; Li, Y.; Baerlocher, C.; McCusker, L.B. *Microp. Mesop. Mater.* **2007**, 104, 185-191.
- [13]. Bianchini, D.; Barsan, M.M.; Butler, I.S.; Galland, G.B.; dos Santos, J.H.Z.; Fasce, D.P.; Williams, R.J.J.; Quijada, R. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, 68, 956-969.
- [14]. Slade, R.C.T.; Knowles, J.A.; Jones, D.J.; Rozière J. *Solid State Ionics* **1997**, 96, 9-19.
- [15]. Lino, A.C.S.; Francisco, M.S.P.; Takahata, Y.; Gushikem Y. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, 724, 15-17.
- [16]. Hammer, P.; Rizzato, A.P.; Santilli, C.V.; Pulcinelli S.H.; *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 3653-3658.
- [17]. Alberti, G.; Casciola, M.; Capitani D.; Donnadio, A.; Narducci, R.; Pica, M.; Sganappa, M.; *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 8125-8132.
- [18]. Zaitseva, G.; Gushikem, Y.; Ribeiro, E.S.; Rosatto, S.S. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 1469-1474.
- [19]. Yang, Y.; Wang, Z.; Yang, M.; Li, J.; Zheng, F.; Shen, G.; Yu R.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, 584, 268-274.
- [20]. Bauer, F.; Willert-Porada, M. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 2391-2396.
- [21]. Xie, Z.; Navessin, T.; Shi, Z.; Chow, R.; Holdcroft, S. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 596, 38-46.
- [22]. Alberti, G.; Casciola, M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 129-154.
- [23]. Mika, M.; Paidara, M.; Klapste, B.; Masinova, M.; Bouzek, K. Vondrak, J. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 775-779.
- [24]. Rosatto, S.S.; Sotomayor, P.T.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 4451-4458.

- [25]. Kim, C.H.; Yim, H.S.; Jeonb, I.C. *Solid State Commun.* **1998**, 106, 8, 535-540.
- [26]. Kamiya, M.; Sasai, R.; Itoh, H. *J. Hazard. Mater. B* **2006**, 134, 67-73.
- [27]. Søggaard, S.R.; Huan, Q.; Lund, P.; Donnadio, A.; Casciola, M.; Skou, E.M. *Solid State Ionics* **2007**, 178, 493-500.
- [28]. Schuck, G.; Melzer, R.; Sonntag, R.; Lechner, R.E.; Bohn, A.; Langer, K.; Casciola, M. *Solid State Ionics* **1995**, 77, 55-62.
- [29]. Blacken, G.R.; Volny, M.; Vaisar, T.; Sadílek, M.; Turecek F. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 5449-5456.
- [30]. Lopez, T.; Alvarez, M.; Gomez, R.; Aguilar, D.H.; Quintana, P. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2005**, 33, 93-97.
- [31]. Fadeev, A.Y.; Helmy, R.; Marcinko, S. *Langmuir* **2002**, 18, 7521-7529.
- [32]. Guo, N.; DiBenedetto, S.A.; Kwon, D-K; Wang, L.; Russell, M.T.; Lanagan, M.T.; Facchetti, A.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 766-767.
- [33]. Soukupova, K.; Krafkova, E.; Suchankova, J.; Tesarova E. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1087, 104-111.
- [34]. Randon, J.; Huguet, S.; Piram, A.; Puy, G.; Demesmay, C.; Rocca J-L. *J. Chromatogr. A* **2006**, 1109, 19-25.
- [35]. Nabi, S.A.; Inamuddin, M. N. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 142, 404-411.
- [36]. Atsu, S.S.; Kilicarslan, M.A.; Kucukesmen H.C. *J. Prosthet. Dent.* **2006**, 95, 6, 430-436.
- [37]. Bitter, K.; Priehn, K.; Martus, P.; Kielbassa, A.M. *J. Prosthet. Dent.* **2006**, 95, 4, 303-310.
- [38]. Sá, M.J.C.; Rezende, C.M.F.; Junior, V.A.S.; Garcia, H.C.; Griffon D.J.; Silva, V.V.; *J Biomater Appl.* **2007**, 22, 5-31.
- [39]. Ehrmana, J.D.; Bender, E.T.; Stojilovic, N.; Sullivan, T.; Ramsier, R.D.; Buczynski, B.W.; Kory, M.M.; Steiner, R.P. *Colloid. Surf. B: Biointerf.* **2006**, 50 152-159.
- [40]. Sherepo, K.M.; Red'ko, I.A. *Biomed. Engineering* **2004**, 38, 2, 77-79.
- [41]. Itoh, M.; Hattore, H.; Tanabe, K. *J. Catal.* **1974**, 35, 225-231.
- [42]. Ko, E.I.; Chen, J.P.; Weissman, J. G. *J. Catal.* **1987**, 105, 511-520.
- [43]. Nakabayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 65, 914-916.
- [44]. Sohn, J.R.; Jang, H.J. *J. Catal.* **1991**, 132, 563-565.
- [45]. Fitzmaurice, D.J.; Frei, H. *Langmuir*, **1991**, 7, 1129-1137.
- [46]. Navío, J.A.; Colón, G.; Macías, M.; Sánchez-Soto, P.J.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. *J. Molec. Catal. A: Chem* **1996**, 109, 239-248.
- [47]. Miller, J.B.; Ko, E.I. *J. Catal.* **1996**, 159, 58-68.
- [48]. Wang, S.W.; Guo, J.K.; Huang, X.X.; Li, B.S. *Mater. Lett.* **1995**, 25, 151-155.
- [49]. Suh, D.J.; Park, T.-J. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 509-513;
- [50]. Ward, D.A.; Ko E.I.; *Chem. Mater.* **1993**, 5, 956-969.
- [51]. Wu, Z.-G.; Zhao, Y.-X.; Liu, D.-S. *Microp. Mesop. Mater.* **2004**, 68, 127-132;
- [52]. Ren, T-Z.; Yuan, Z-Y.; Su, B-L. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 388, 46-49.
- [53]. Tsunekawa, S.; Asami, K.; Ito, S.; Yashima, M.; Sugimoto, T. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 252, 1651-1656.

- [54]. Feng, Y.; He, W.; Zhang, X.; Jia, X.; Zhao H. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 3258–3261.
- [55]. Du, Y.; Pan, Q.; Li, J.; Yu, J.; Xu, R. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5847–5851.
- [56]. Martí, A.A.; Colon, J.L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2830–2832.
- [57]. Sun, L.Y.; Boo, W.J.; Sun, D.; Clearfield, A.; Sue H.-J. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1749–1754.
- [58]. Kurihara, L.A.; Fujiwara, S.T.; Alfaya, R.V.S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A.A.S.; de Castro S.C. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 274, 579–586.
- [59]. Ribeiro, E.S.; Dias, S.L.P.; Fujiwara, S.T.; Gushikem, Y.; Bruns, R.E. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, 33, 1069–1075.
- [60]. Cardoso, W.S.; Francisco, M.S.P.; Landers, R.; Gushikema, Y. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 4378–4384.
- [61]. Francisco, M.S.P.; Cardoso, W.S.; Gushikem Y. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 574, 291–297.
- [62]. Baptistella, L.H.B.; Sousa, I.M.O.; Gushikem, Y.; Aleixo A.M. *Tetra. Lett.* **1999**, 40, 2695–2698.
- [63]. Eliche-Quesada, D.; Macías-Ortiz, M.I.; Jiménez-Jiménez, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López A. *J. Molec. Catal. A: Chem* **2006**, 255, 41–48.
- [64]. Dyer, A.; Shaheen, T.; Zamin, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1895–1899.
- [65]. De Lange, R.S.A.; Hekkenk, J.H.A.; Kleizer, K.; Burggraaf, A.J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 191, 1–16.
- [66]. Schraml-Marth, M.; Walather, K.L.; Wokaun, A.; Handy, B.E.; Baiker, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 143, 93–111.
- [67]. Haereid, S.; Dahle, M.; Lima, S.; Einarsud, M.A. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 96–103.
- [68]. Salvado, I.M.M.; Margaça, F.M.A.; Teixeira, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, 163, 115–124.
- [69]. Andrianainarivelo, M.; Corriu, R.; Lequerq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1665–1671.
- [70]. Salvado I.M.M.; Navarro, J.M.F. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147&148, 256–261.
- [71]. Turco, M.; Ciambelli, P.; Bagnasco, G.; La Ginestra, A.; Galli, P.; Ferragina, C. *J. Catal.* **1989**, 117, 355–361.
- [72]. Liu, W.; Song, Z.; Ikegawa, T.; Nishiguchi, H.; Ishihara, T.; Takita, Y. *Mater. Letters* **2004**, 58, 3328–3331.
- [73]. Jimenez-Jimenez, J.; Torres, P.M.; Pastor, P.O.; Castellon, E.R.; Lopez, A.J.; Jones, D.J.; Roziere, J. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 812–815.
- [74]. Sun, Y.; Afanasiev, P.; Vrinat, M.; Coudurier, G. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2320–2324.
- [75]. Ciesla, U.; Schat, S.; G. D. Stucky, K.K. Unger, F. Schüth, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 227–234.
- [76]. Alberti, G.; Casciola, M.; D'Alessandro, E.; Pica, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1910–1914.
- [77]. Hayashi, A.; Nakayama, H.; Tsuhako, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2003**, 76, 2315–2319.

- [78]. Alfaya, A.A.S.; Gushikem Y.; de Castro, S.C. *Microp. Mesop. Mater.* **2000**, 39, 57-65.
- [79]. Armento, P.; Casciola, M.; Pica, M.; Marmottini, F.; Palombari, R.; Ziarelli, F. *Solid State Ionics* **2004**, 166, 19-25.
- [80]. Alfaya, A.A.S.; Gushikem, Y.; de Castro, S.C. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 909-913.
- [81]. Gushikem, Y.; Toledo, E.A. "Preparation of Oxide Coated Cellulose Fiber", in Polymer, Interfaces and Emulsions, Editor K. Esumi, Surfactant Sciences Series by Marcel Dekker, USA, cap. 13, **1999**, p. 509-534.
- [82]. Matos, M.C.; Ilharco, L.M.; Almeida, L.M. *J. Non-Crist. Solids*, **1992**, 147&148, 232-237.
- [83]. Clayden, N.J.; Pernic, P.; Aronne, A. *J. Non-Crist. Solids* **2005**, 351, 195-202.
- [84]. Morris, R.A.; Viggiano, A.A. *Int. J. Mass Spectrom. Related Processes* **1997**, 164, 35-38.
- [85]. Lum, R.C.; Grabowski, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8619-8627.
- [86]. Arantes, G.M.; Chaimovich, H. *J. Phys. Chem A*, **2005**, 109, 5625-5635.
- [87]. Feligenbrugel, V.; Le Person, A.; Le Calvé, S.; Mellouki, A.; Muñoz, A.; Wirtz, K. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 850-857.
- [88]. Baldwin, D.; Beattie, J.K.; Coleman, L.M. Jones, D.R. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1706-1709.
- [89]. Perrin, D.D.; Armarego, L.F.; Perrin, D.R. *Purifications of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Ltda, **1989**, Oxford.
- [90]. Assumpção, R.M.V.; Morita, T. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2ª ed. E. Blusher Ltda, **1972**, São Paulo.
- [91]. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, **1992**, 18ª ed., p. 4-114.
- [92]. Scofield, J.H. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, 89, 129-137.
- [93]. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- [94]. Barret, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373-380.
- [95]. Skoog D.A.; Leary J.J. *Principles of Instrumental Analysis* Saunders College Publishing, Orlando: Flórida, 4th ed., **1992**, p. 376.
- [96]. Clausen, A.M.; Carr, P.W.; *Anal. Chem.* 1998, 70, 378-385.
- [97]. Geng, L.; Wang, X.; Li, N.; Xiang, M.; Li, K. *Colloid. Surf. B: Biointerf.* **2004**, 34, 231-238.
- [98]. Feng, S.; Ye, M.; Zhou, H.; Jiang, X.; Jiang, X.; Zou, H.; Gong B. *Mol. Cell. Proteomics* **2007**, 6, 1656–1665.
- [99]. Chubar, N.I.; Kanibolotsky, V.A.; Strelko, V.V.; Gallios, G.G.; Samanidou, V.F.; Shaposhnikova, T.O.; Milgrandt, V.G.; Zhuravlev, I.Z. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 255, 55–63.
- [100]. Khatkhat, G.D.; Salim, M.A.; Al-Harathi, A.S.; Thompson, D.J.; Wenger, L.E. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 212, 180-191.

- [101]. Yuan, Z-Y.; Ren, T-Z.; Azioune, A.; Pireaux, J-J.; Su, B-L. *Catal. Today*, **2005**, 105, 647-654.
- [102]. Attidekou, P.S.; Connor, P.A.; Wormald, P.; Tunstall, D.P.; Francis, S.M.; Irvine, J.T.S. *Solid State Ionics* **2004**, 175, 185-190.
- [103]. Borgo, A.C.; Gushikem Y. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 246, 343-347.
- [104]. Chippindale, A.M.; Brech, S.J.; Cowley, A.R.; Simpson, W.M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2259-2264.
- [105]. Alençon, P.L.; Barboux, P.; Carrière, D.; Lahlil K.; Maron, S. *Solid State Ionics* **2006**, 177, 2561-2564.
- [106]. Fujiwara, S.T.; Gushikem, Y.; Alfaya, R.V.S. *Colloids Surf. A*, **2001**, 178, 135-141.
- [107]. López, T.; Tzompantzi, F.; Hernández-Ventura, J.; Gómez, R.; Bokhimi, X.; Pecchi, J.; Reyes, P. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, 24, 207-219.
- [108]. Bourget, L.; Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Muttin, P.H.; Vioux, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 242, 81-91.
- [109]. Silverstein R.M.; Webster F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a Edição, **2000**, LTC.
- [110]. Navío, J.A.; Macías, M.; Colón, G.; Sánchez-Soto, P.J.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. *Appl. Surf. Sci.* **1994**, 81, 325-331.
- [111]. Denofre, S.; Gushikem, Y.; Castro, S.C.; Kawano, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 1057-1061.
- [112]. D'Yakanov, S.S.; Lygin, V.I.; Shalumov, B.Z.; Shepalin, K. L.; Kuznetspv, A.I.; Kostina, V.M.; Rastorguev, I. *Inorg. Mater.* , **1984**, 20, 79-83.
- [113]. Varshney, K.G.; Pandith, H.A.; Gupta, U. *Langmuir*, **1998**, 14, 7353-7358.
- [114]. Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., **1970**, Wiley Interscience, New York.
- [115]. Jiménez-Jiménez, J.; Rubio-Alonzo, M.; Eliche-Quesada, D.; Castellón, E.R.; Jiménez-López, A. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, 67, 1007-1010.
- [116]. Chen, S-Y.; Jang, L-Y. Cheng, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24, 11761-11771.
- [117]. Coutinho, C.F.B.; Muxel, A.A.; Rocha, C.G.; de Jesus, D.A.; Alfaya, R.V.S.; Almeida, F.A.S.; Gushikem Y.; Alfaya A.A.S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 189-194.
- [118]. Hamouda, L.B.; Ghorbelo, A.; Figueras, F. *J. Sol-Gel Sci Techol.* **2003**, 26, 831-836.
- [119]. Chen, L.F.; Noreña, L.E.; Navarrete, J.; Wang, J.A. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 97, 236-242.
- [120]. Parry, E.P. *J. Cat.* **1963**, 2, 371-376.
- [121]. Benvenutti, E.V.; Gushikem, Y.; Davanzo, C.U. *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 1474-1476.
- [122]. Benvenutti, E.V.; Gushikem, Y.; Davanzo, C.U.; de Castro, S.C.; Torriani, I.L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 3193-3196.
- [123]. Hiromoto, S.; Tsai, A.-P.; Sumita, M.; Hanawa, T. *Corros. Sci.* **2000**, 42, 2167-2185.
- [124]. Nunes, S.P.; Ruffmann, B.; Rikowski, E.; Vetter, S.; Richau, K. *J. Membr. Sci.* **2002**, 203, 215-225;

- [125]. Kumar, C.V.; Chaudhari A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 830-837.
- [126] Chen, H.-R.; Shi, J.-L.; Yang, Y.; Li, Y.-S.; Yan, D.-S.; Shi, C.-S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 15, 2761-2763.
- [127] Sui, Y.; Fu, X.; Zeng, R.; Ma, X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 217, 133-138.
- [128]. Munteanu, F.D.; Kubota, L.T.; Gorton, L. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 509, 2-10.
- [129]. Dicu, D.; Munteanu, F.D.; Popescu, I.C.; Gorton, L. *Anal. Lett.* **2003**, 36, 9, 1755-1779.
- [130]. Munteanu, F.D.; Mano, N.; Kuhn, A.; Gorton, L. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 564, 167-178.
- [131]. Diglin, Y.; Dursun, Z.; Nisli, G.; Gorton, L. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 542, 162-168.
- [132]. Wong, M.S.; Antonelli, T.D.M.; Ying, J.Y. *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 165-168.
- [133]. Struzhko, V.L.; Senchilo, E.V.; Il'in, V.G. *Theor. Experimental Chem.* **2006**, 42, 1, 53-59.
- [134]. Cenens, J.; Schoonheydt, R.A. *Clays Clay Miner.* 36, 3, **1988**, 214-224.
- [135]. Lewis, G.N.; Goldschmid, O.; Magel, T.T.; Bigeleisen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 6, 1150-1154.
- [136]. Zaghibani, N.; Hafiane, A.; Dhahbi, M. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 55, 1, 117-124.
- [137]. Borgo, C.A.; Lazarin, A.M.; Gushikem Y. *Sens. Actuators B* **2002**, 87, 498-505.
- [138]. Lazarin, A.M.; Airoidi, C. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 523, 89-95.
- [139]. Pessoa, C.A.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T.; Gorton, L. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 431, 23-27.
- [140]. Dilgin, Y.; Nişli, G. *Anal. Lett.* **2006**, 39, 451-465.
- [141]. Rohlfing, D.F.; Rathousky, J.; Rohlfing, Y.; Bartels, O.; Wark, M. *Langmuir* **2005**, 21, 11320-11329.
- [142]. Ribeiro, E.S.; Rosatto, S.S.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T. *J Solid State Electrochem.* **2003**, 7, 665-670.
- [143]. Arvand, M.M.; Sohrabnezhad, S.; Mousavi, M.F.; Shamsipur, M.; Zanjanchi, M.A. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 491, 193-201.
- [144]. Yamashita, M.; Rosatto, S.S.; Kubota, L.T., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, 13, 5, 635-641.
- [145]. Liu, A.; Wei, M.; Honma, I.; Zhou, H. *Adv. Funct. Mater.* 16, **2006**, 371-376.