



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Química de Superfícies



**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
PROPRIEDADES DOS FOSFATOS DE ÓXIDOS MISTOS
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ E $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$**

TESE DE DOUTORADO

Aluno: Antonio Alberto da Silva Alfaya

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

fevereiro - 2000

*À Rení, minha amada esposa e aos meus queridíssimos
filhos, Felipe e Natalia pela sua compreensão de minhas
muitas falhas, incentivo e amor ...*

Agradecimentos

Agradeço, de uma forma muito especial, ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pela orientação, atenção, compreensão, confiança, incentivo e amizade durante a realização deste trabalho.

✎ Ao Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades proporcionadas para a realização deste trabalho.

✎ À Prof. Dra. Sandra C. de Castro do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp pelas análises e interpretação dos resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X.

✎ À Prof. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida do Instituto de Química da Unicamp pela valiosa ajuda no início deste trabalho na compreensão dos princípios básicos do processo de sol-gel.

✎ À Prof. Dra. Elizabete Jordão do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos – LDPC da Engenharia Química da Unicamp pelas análises de dessorção de amônia com temperatura programada.

✎ A todos os companheiros de laboratório que tornaram os momentos de trabalho bem mais agradáveis: Rení, Akira, Toshio, Chris, Lílian, Élvio, Carlinhos, Sirley, Eduardo, Cláudia, Ana, Zeca, Emerson, Claudemir, Angélica, César, Liliane, Luiza, Oyrton, Alexandre, Gardênia, Cícero, Almir, Aécio, Neusa e a Vera.

✎ Aos Servidores do Instituto de Química da Unicamp: Manuela, Helena, Raquel, Cássia, Renata, Lúcia, Sônia, Claudia, Márcia, Bel, André, Denise, Toninho, Rose, Neusa, Nelson, Iveraldo, Eliane, Iara (in memoriam), Paula e a todos que de uma forma ou de outra tornaram possível a realização deste trabalho.

✎ Ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro.

Resumo

As sínteses dos materiais $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ foram realizadas pelo método de sol-gel, reagindo-se tetraetoxissilano (TEOS) com quantidades suficientes de tetrabutóxido de titânio(IV) ou tetrabutóxido de zircônio(IV) em etanol com catálise ácida, para se obter materiais com razões molares 0,11, 0,18 e 0,26 em TiO_2 ou ZrO_2 . A reprodutibilidade do método foi altamente satisfatória, sendo confirmada por diversos parâmetros como: área superficial específica, volume médio dos poros e análises químicas.

A adsorção de fosfato em solução aquosa foi realizada de modo a se obter os compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ com o máximo teor de fosfato ácido sobre a superfície dos materiais, visando altos valores de capacidade de troca iônica.

Estudos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X mostraram a natureza das espécies de fosfato adsorvidas sobre a superfície dos compósitos, sendo o HPO_4^{2-} para o compósito $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}$ e o H_2PO_4^- para o compósito $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$.

A estabilidade térmica dos compósitos foi estudada por ressonância magnética nuclear de ^{31}P nas amostras sólidas, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, análise térmica diferencial e difração de raio-X de pó. Observou-se uma alta estabilidade térmica para os grupos fosfato superficiais dos compósitos, sendo de 1023 K para o compósito $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}$ e de 1500 K para o compósito $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$.

Os compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ foram particularmente estudados devido à sua característica peculiar de adsorver quantidades estequiométricas de amônia gasosa muito rapidamente (5 min.) à pressão atmosférica.

Os materiais $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ foram utilizados na construção de sensores potenciométricos para Cr(VI) , verificando-se uma resposta linear na faixa de 10^{-5} a $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ e com limites de resposta menores que $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. O efeito dos íons interferentes Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} na resposta do eletrodo foi estudado obtendo-se os valores de K^{pot} , que variaram de 0,24 (Cl^-) a 3×10^{-5} (SO_4^{2-}). Devido a natureza do material sensor o íon Cr^{3+} não interfere na resposta do eletrodo.

Abstract

The syntheses of the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ materials were carried out by sol-gel method, by reacting tetraethyl orthosilicate (TEOS) with sufficient quantities of titanium(IV) tetrabutoxyde or zirconium(IV) tetrabutoxyde in ethanol with acid catalysis, for the obtainment of materials with mol% 11, 18 and 26 in TiO_2 or ZrO_2 . The reproducibility of the method was highly satisfactory, being confirmed by several parameters like: specific surface area, average pore volume and chemical analysis.

The phosphate adsorption from aqueous solution was made in such a way to obtain the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Phosphate}$ and $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Phosphate}$ with maximum quantity of acid phosphate on the material surface, aiming high values of ionic exchange capacity.

X-ray photoelectron spectroscopy studies showed the nature of the adsorbed phosphate species on the composite surface, being the HPO_4^{2-} for the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Phosphate}$ and the H_2PO_4^- for the $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Phosphate}$ composite.

The thermal stability of the composites was studied by ^{31}P nuclear magnetic resonance in solids samples, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, differential thermal analysis and powder X-ray diffraction. A high thermal stability for the phosphate surface groups of the composites was observed, being 1023 K for the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Phosphate}$ composite and 1500 K for the $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Phosphate}$ composite.

The $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Phosphate}$ composites were specially studied due to their peculiar characteristic of adsorbing stoichiometric quantities of gaseous ammonia very quickly (5 min) at atmospheric pressure.

The $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ materials were used in the construction of a potentiometric sensor for Cr(VI) , a linear response was verified in the range of 10^{-5} at $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, with response limit less than $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. The effect of the interferent ions Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in the electrode response was studied by obtaining the values of potentiometric selectivity coefficient (K^{pot}), which varied from 0.24 (Cl^-) to 3×10^{-5} (SO_4^{2-}). Due to the sensor material nature the Cr^{3+} ion does not interfere in the electrode response.

Curriculum Vitae

1 – Curso de Graduação (Química): Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 1981.

2 – Cursos de Pós-graduação

2.1 - Aperfeiçoamento em Química Orgânica: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Instituto de Química, Campinas, 1986.

2.2 - Mestrado em Química Aplicada na Sub-área de Controle do Meio Ambiente: Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 1995.

3 - Trabalhos Apresentados

3.1 - Alfaya, A. A. S.; Kover, W. B. – “Síntese do 2,3,6,7,10,11-hexaidrotrifenileno” apresentado na 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Rio de Janeiro, 1980.

3.2 - Alfaya, A. A. S.; Kover, W. B. - “Primeiros Resultados para a Síntese de uma Molécula Potencialmente Armazenadora de Energia”, apresentado na III Jornada Interna de Iniciação Científica, UFRJ, Rio de Janeiro, 1980.

3.3 - Alfaya, A. A. S.; Ferrari, R. T.; e Costa, C. M. M. - “Sal de Amônio Quaternário Imobilizado sobre Sílica Gel, SFQA-II: Utilização como Sensor para Íons Perclorato”, apresentado na 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química/VII Simpósio Nacional de Química Inorgânica, Caxambu, 1995.

3.4 - Alfaya, A. A. S.; Costa, C. M. M.; Ribeiro, E. S. - “Estudo do Efeito de Íons Interferentes na Resposta dos Eletrodos SFQA-I e SFQA-II, Sensíveis para Íons Perclorato, Pelo Método da Interferência Fixa”, apresentado na 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química/VIII Simpósio Nacional de Química Inorgânica, Poços de Caldas, 1996.

3.5 - Ribeiro, E. S.; Alfaya, A. A. S.; Costa, C. M. M. - “Sal de Amônio Quaternário Imobilizado Sobre Sílica Gel, SFQA-II: Um Novo Sensor Para Íons Perclorato”, apresentado no V Encontro Anual de Iniciação Científica, Londrina, 1996.

3.6 - Alfaya, A. A. S.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C. - "Preparação e Caracterização de Fosfato de Titânio Altamente disperso sobre uma Matriz de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, obtida pelo Processo de Sol-Gel", apresentado na 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1998.

3.7 - Alfaya, R. V. S.; Gushikem Y.; Alfaya, A. A. S. - "Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Ligado A Uma Estrutura de Silsesquioxano, Um Novo Polieletrólito: Preparação e Caracterização", apresentado na 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1998.

3.8 – Costa, C. M. M.; Ferrari, R. T.; Ribeiro, E. S.; Alfaya, A. A. S. – "Anion Selectivity of Quaternary Ammonium Salts Immobilized on Silica Gel in Sensor Membranes", apresentado oralmente na SILICA 98 - International. Conference, Mulhouse, França, 1998.

3.9 - Alfaya, A. A. S.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C. – "Síntese e Estudos das Propriedades Ácidas do Fosfato de Zircônio Altamente Disperso sobre uma Matriz de Sílica/Zircônia obtida pelo Processo de Sol-Gel", apresentado na 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e convidado a ser exposto oralmente na Sessão Coordenada na Divisão de Materiais, Poços de Caldas, 1999.

3.10 – Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A. A. S.; Gonçalves, M. C. – "Thin Film of Silsesquioxane n-Propylpyridinium Chloride Polymer on Graphite Surface, Preparation of a Sensor to Determine Ascorbic Acid" apresentado no 50th International Society of Electrochemistry Meeting, Pavia, Itália, 1999.

4 - Trabalhos Completos Publicados em Anais

4.1 - Costa, C. M. M.; Ferrari, R. T.; Ribeiro, E. S.; Alfaya, A. A. S. – "Anion Selectivity of Quaternary Ammonium Salts Immobilized on Silica Gel in Sensor Membranes", *Proc. Intern. Conference on Silica Sci. & Tech.*, 1998, 2, 809.

5 – Trabalhos Publicados

5.1 - Alfaya, A. A. S.; Kover, W. B. – "Uma Nova Técnica para a Preparação de Fenil-uretanos de Álcoois", *Química Nova*, 1983, 6, 45.

5.2 - Alfaya, A. A. S.; Gushikem Y.; de Castro, S. C. – "Highly Dispersed Phosphate Supported in a Binary Silica-Titania Matrix: Preparation and Characterization", *Chem. Mater.*, 1998, 10, 909.

5.3 - Alfaya, A. A. S.; Gushikem Y. – “The Preparation and Application of Silica-Zirconia Xerogel as Potentiometric Sensor for Chromium(VI)”, *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, *209*, 428.

5.4 - Alfaya, A. A. S.; Gushikem Y.; de Castro, S. C. – “Silica-Zirconia-Phosphate Composites: A Study of its Synthesis, Proton Exchange Capacity and Ammonia Gas Adsorption”, submetido para a publicação no *Microporous and Mesoporous Materials*.

5.5 – Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A. A. S. – “N-propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer Film on Graphite: Electrochemical Study of Hexacyanoferrate(II) Ion Immobilized Electrode for Oxidation of Ascorbic Acid”, submetido para a publicação no *J. Braz. Chem. Soc.*.

6 - Patente Requerida

6.1 - Alfaya, R. V. S.; Gushikem Y.; Alfaya, A. A. S. - “Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Ligado A Uma Estrutura de Silsesquioxano, Um Novo Polieletrólito: Preparação e Caracterização”, patente brasileira PI9803053-1.

Principais Siglas e Abreviaturas Utilizadas

CAA – Capacidade de adsorção de amônia gasosa.

CTP – Capacidade de troca protônica.

DSC – Calorimetria exploratória diferencial.

DTA – Análise térmica diferencial.

ECS – Eletrodo de calomelano saturado (0,242 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio).

EDS – Análise de energia dispersiva de raio-X.

EPR – Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons.

EXAFS – Espectroscopia de alta resolução da estrutura fina de adsorção de raio-X.

GEL – Termo empregado para definir um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

HPDEC – Desacoplamento de alta potência.

JCPDS – The Joint Comitee on Powder Diffraction Standards.

K^{pot} – Coeficiente de seletividade potenciométrico.

PVC – Cloreto de polivinila.

RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

S_{BET} – Área superficial específica medida pelo método BET com a técnica de multipontos.

SEM – Microscopia eletrônica de varredura.

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

ST (SiO₂/TiO₂) – Óxido misto sílica/titânia produzido pelo processo de sol-gel.

STP (SiO₂/TiO₂/Fosfato) – Compósito fosfatado produzido a partir do óxido misto SiO₂/TiO₂.

SZ (SiO₂/ZrO₂) – Xerogel do óxido misto sílica/zircônia produzido pelo processo de sol-gel.

SZCr(VI) – Compósito obtido a partir da adsorção de Cr(VI) de uma solução aquosa pelo xerogel SZ.

SZP ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$) – Compósito fosfatado produzido a partir do xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

SZPA ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}/\text{NH}_4^+$) – Compósito obtido a partir da adsorção de amônia gasosa pelo compósito SZP.

t. a. – Temperatura ambiente.

TBT – Tetrabutóxido de titânio(IV).

TBZ – Tetrabutóxido de zircônio(IV).

TCD – Detector de condutividade térmica.

TEOS – Tetraetil-ortossilicato.

TG – Termogravimetria.

TPD – Dessorção com temperatura programada.

u. a. – Unidades arbitrárias.

V_p – Volume médio dos poros obtido pela técnica da intrusão de mercúrio.

XANES – Espectroscopia da estrutura da borda da banda de absorção de raio-X.

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X.

Índice

INTRODUÇÃO GERAL	01
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	04
OBJETIVOS	06

Capítulo I – Preparação, Caracterização e Propriedades do Compósito *SiO₂/TiO₂/Fosfato*

I.1 – INTRODUÇÃO	08
I.2 – PARTE EXPERIMENTAL	10
I.2.1 – Solventes empregados	10
I.2.1.1 – Água desmineralizada	10
I.2.1.2 – Etanol anidro	10
I.2.2 – Preparação dos óxidos mistos SiO ₂ /TiO ₂ (ST)	10
I.2.3 – Adsorção do fosfato sobre os óxidos mistos SiO ₂ /TiO ₂ (ST)	11
I.2.3.1 – Método de batelada	11
I.2.3.2 – A influência do pH	13
I.2.3.3 – A influência do tempo	13
I.2.3.4 – A influência da concentração	13
I.2.4 – Preparação do fosfato suportado sobre a matriz SiO ₂ /TiO ₂	13
I.2.5 – Caracterização	14
I.2.5.1 – Análises químicas	14
I.2.5.2 – Área superficial	14
I.2.5.3 – Porosidade	15
I.2.5.4 – Espectroscopia na região do infravermelho	15
I.2.5.5 – Espectros eletrônicos	15
I.2.5.6 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	15
I.2.5.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)	16
I.2.5.8 – Difração de raio-X	16
I.2.5.9 – Ressonância magnética nuclear (RMN) de ³¹ P de sólido	16

1.2.5.10 – <i>Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	17
I.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
I.3.1 – <i>Síntese dos materiais SiO₂/TiO₂ (ST)</i>	17
I.3.2 – <i>Adsorção de fosfato sobre os materiais ST</i>	18
I.3.2.1 – <i>A influência do pH</i>	18
I.3.2.2 – <i>A influência do tempo</i>	20
I.3.2.3 – <i>A influência da concentração</i>	20
I.3.3 – <i>Síntese dos compósitos SiO₂/TiO₂/Fosfato (STP)</i>	22
I.3.4 – <i>Análises químicas e área superficial dos materiais ST e STP</i>	22
I.3.5 – <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	24
I.3.6 – <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X</i>	28
I.3.7 – <i>Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	31
I.3.8 – <i>Difratometria de raio-X</i>	31
I.3.9 – <i>Ressonância magnética nuclear (RMN) de ³¹P de sólido</i>	33
I.3.10 – <i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</i>	36
I.3.11 – <i>Espectros eletrônicos</i>	36
I.4 – CONCLUSÕES	39
I.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

Capítulo II – Preparação, Caracterização e Propriedades Ácidas do Compósito SiO₂/ZrO₂/Fosfato

II.1 – INTRODUÇÃO	47
II.2 – PARTE EXPERIMENTAL	49
II.2.1 – <i>Solventes empregados</i>	49
II.2.2 – <i>Preparação do xerogel SiO₂/ZrO₂ (SZ)</i>	49
II.2.3 – <i>Adsorção do fosfato sobre os xerogéis SiO₂/ZrO₂ (SZ)</i>	50
II.2.3.1 – <i>Método de batelada</i>	50
II.2.3.2 – <i>A influência do pH</i>	50
II.2.3.3 – <i>A influência do tempo</i>	50
II.2.3.4 – <i>A influência da concentração</i>	50

II.2.4 – Preparação do fosfato suportado sobre a matriz $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ)	52
II.2.5 – Adsorção de gás amônia pelo compósito $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ (SZP)	52
II.2.6 – Caracterização	52
II.2.6.1 – Análises químicas	52
II.2.6.2 – Área superficial e porosidade	52
II.2.6.3 – Espectroscopia na região do infravermelho	53
II.2.6.4 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	53
II.2.6.5 – Difração de raio-X	53
II.2.6.6 – Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)	53
II.2.6.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)	54
II.2.6.8 – Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P de sólido	54
II.2.6.9 – Temperatura programada de dessorção (TPD)	54
II.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
II.3.1 – Preparação dos xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ)	55
II.3.2 – Adsorção de fosfato sobre os xerogéis SZ	56
II.3.2.1 – A influência do pH	56
II.3.2.2 – A influência do tempo	56
II.3.2.3 – A influência da concentração	57
II.3.3 – Preparação dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ (SZP)	59
II.3.4 – Análises químicas, área superficial e volume médio dos poros dos materiais SZ e SZP	59
II.3.5 – Espectroscopia na região do infravermelho	62
II.3.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X	68
II.3.7 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	71
II.3.8 – Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	71
II.3.9 – Difratometria de raio-X	75
II.3.10 – Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P de sólido	78
II.3.11 – Estudo da acidez dos compósitos SZP	80
II.4 – CONCLUSÕES	84
II.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

**Capítulo III – Utilização das Propriedades Ácidas do Xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$
no Desenvolvimento de um Sensor Potenciométrico
para Cr(VI)**

III.1 – INTRODUÇÃO	92
III.2 – PARTE EXPERIMENTAL	93
III.2.1 – Solvente e soluções empregados	93
III.2.1.1 – Água desmineralizada	93
III.2.1.2 – Solução tampão pH 4	93
III.2.1.3 – Dicromato de potássio	94
III.2.2 – Preparação dos xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ)	94
III.2.3 – Adsorção de Cr(VI) sobre o xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$	94
III.2.4 – Caracterização	94
III.2.4.1 – Análises químicas	94
III.2.4.2 – Área superficial	95
III.2.4.3 – Espectros eletrônicos	95
III.2.5 – Preparação do eletrodo de trabalho	95
III.2.6 – Medidas potenciométricas	96
III.2.7 – Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrico	96
III.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
III.3.1 – Características dos compósitos SZCr(VI)	97
III.3.2 – Considerações gerais	98
III.3.3 – Adsorção de Cr(VI) e resposta do eletrodo	99
III.3.4 – Efeito do íon interferente	103
III.4 – CONCLUSÕES	106
III.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
APÊNDICES	109

Índice de Figuras

Capítulo I

- Figura 1** – Esquema do processo de sol-gel para a síntese dos materiais ST..... 12
- Figura 2** – Isoterma de adsorção de fosfato pelo óxido misto ST3 (0,100 g), utilizando-se alíquotas de 50,0 cm³ de uma solução de 40,0 mmol dm⁻³ de KH₂PO₄ com valores de pH ajustados..... 19
- Figura 3** – Adsorção de fosfato pelo óxido misto ST3 (0,100 g) em função do tempo, com uma concentração inicial de 40,0 mmol dm⁻³ de ácido fosfórico (50,0 cm³)..... 21
- Figura 4** – Curvas de adsorção de fosfato pelos materiais ST1, ST2 e ST3 (0,100 g em todos os casos), mantendo-se o tempo de 8 h e a temperatura de 298 ± 1 K. O pH inicial das soluções foi de 1,5 21
- Figura 5** – Espectros na região do infravermelho da sílica pura e dos óxidos mistos ST obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa)..... 25
- Figura 6** – Espectros na região do infravermelho dos compósitos STP obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa) 26
- Figura 7** – Espectros na região do infravermelho do óxido misto ST3 e do compósito STP3 ambos tratados termicamente a 1273 K por 8 h obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa) 27
- Figura 8** – Curvas termogravimétricas (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o óxido misto ST3 (curva A) e para o compósito STP3 (curva B) 32
- Figura 9** – Difrátogramas de raio-X do compósito STP3: (A) sem aquecimento e após tratamento térmico por 8 h a (B) 423, (C) 623, (D) 823, (E) 1023 e (F) 1273 K. Os picos marcados com (a) são atribuídos à α -cristobalita, enquanto os com (b) são atribuídos à anatase 34

Figura 10 – Espectros de RMN ^{31}P do compósito STP3: (A) sem aquecimento prévio e tratados termicamente por 8 h a (B) 623, (C) 823, (D) 1023 e (E) 1273 K. Os picos marcados com (*) indicam as bandas laterais de rotação	35
Figura 11 – Micrografia SEM do compósito STP3 (A) e mapeamentos de titânio (B) e fósforo (C) por EDS	37
Figura 12 – Espectros de absorção na região do ultravioleta dos óxidos mistos ST e dos compósitos STP, dispersos em CCl_4 (grau espectrofotométrico) em cela de quartzo com 0,1 cm de caminho ótico: (A) ST1, (B) ST2, (C) ST3, (D) STP1, (E) STP2 e (F) STP3	38

Capítulo II

Figura 1 – Esquema da preparação dos xerogéis SZ	51
Figura 2 – Isoterma de adsorção de fosfato pelo xerogel SZ3 (0,100 g) utilizando-se alíquotas de $50,0 \text{ cm}^3$ de uma solução de $40,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ de KH_2PO_4 com valores de pH ajustados	57
Figura 3 – Adsorção de fosfato pelos materiais SZ (0,100 g) em função do tempo, utilizando-se alíquotas de $50,0 \text{ cm}^3$ numa numa concentração inicial de $40,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ de ácido fosfórico	58
Figura 4 – Curva de adsorção de fosfato pelos xerogéis SZ1, SZ2 e SZ3 (0,100 g em todos os casos), mantendo-se o tempo de 24 h e a temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$. O pH inicial das soluções foi de 1,5	58
Figura 5 – Comportamento da área superficial específica dos xerogéis SZ em relação ao tempo de tratamento térmico a 623 K	61
Figura 6 – Área superficial específica dos compósitos SZP tratados termicamente à várias temperaturas	62
Figura 7 – Capacidade de troca protônica dos compósitos SZP tratados termicamente à várias temperaturas	63
Figura 8 – Espectros na região do infravermelho dos xerogéis SZ obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).....	64

Figura 9 – Espectros na região do infravermelho dos compósitos SZP obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa)	65
Figura 10 – Espectros na região do infravermelho do xerogel SZ3 e do compósito SZP3, após tratamento térmico a 1623 K por 16 h obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).....	67
Figura 11 – Micrografias do compósito SZP3: (A) imagem, (B) mapeamento de zircônio e fósforo	72
Figura 12 – Termogramas e curvas de análise térmica diferencial do xerogel SZ3 (curva A) e do compósito SZP3 (curva B)	74
Figura 13 – Difratogramas do xerogel SZ3 tratado termicamente por 16 h a: (A) 773, (B) 1023, (C) 1273 e (D) 1623 K. Os picos marcados com (a) são devidos à cristobalita e aqueles marcados com (b) são devidos às fases cristalinas do ZrO_2 (tetragonal e monoclinico)	76
Figura 14 – Difratogramas do compósito SZP3 tratado termicamente por 16 h a: (A) 473, (B) 673, (C) 873, (D) 1023, (E) 1273 e (F) 1623 K. Os picos marcados são devidos: (a) à fase cristalina do pirofosfato de zircônio cúbico, (b) à cristobalita e (c) à fase cristalina de ZrO_2 (tetragonal)	77
Figura 15 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P do compósito SZP3: (A) sem tratamento térmico e tratados termicamente por 16 h a (B) 673, (C) 873, (D) 1073, (E) 1273 e (F) 1623 K. Os picos marcados com (*) correspondem à bandas laterais de rotação	79
Figura 16 – Espectros na região do infravermelho dos compósitos SZPA obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa)	81
Figura 17 – Comportamento da capacidade de adsorção de amônia gasosa dos compósitos SZP em relação à temperatura do tratamento térmico utilizado por 16 h	82
Figura 18 – Curvas de dessorção de amônia com temperatura programada (TPD) para os compósitos SZPA	83

Capítulo III

Figura 1 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono	96
Figura 2 – Resposta do eletrodo SZ3Cr(VI) com a variação do pH de uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cr(VI)	101
Figura 3 – Curvas analíticas para todos os eletrodos obtidas pelo método das adições sucessivas a pH 4 utilizando-se solução tampão de ftalato ácido de potássio. SZ1Cr(VI) (▲), SZ2Cr(VI) (●) e SZ3Cr(VI) (■)	102
Figura 4 – Espectros de absorção eletrônica do composto SZ3Cr(VI) disperso em CCl_4 de grau espectrofotométrico em cela de quartzo com 1 mm de caminho ótico (a), de uma solução aquosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a pH 4 (b), de uma solução aquosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a pH 8 (c)	105

Índice de Tabelas

Capítulo I

Tabela 1 – Análises químicas, área superficial específica e volume médio dos poros dos materiais $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST) e dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}$ (STP)	23
Tabela 2 – Dados de XPS dos óxidos mistos ST e dos compósitos STP	29
Tabela 3 – Razões atômicas calculadas a partir dos dados de XPS, para os óxidos mistos ST e compósitos STP	30

Capítulo II

Tabela 1 – Análises químicas, área superficial específica e volume médio dos poros dos xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ) e dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ (SZP)	60
Tabela 2 – Dados de XPS dos materiais SZ e dos compósitos SZP	69
Tabela 3 – Razões atômicas calculadas a partir dos dados de XPS, para os xerogéis SZ e compósitos SZP	70
Tabela 4 – Valores da capacidade de troca protônica (CTP) e os valores da capacidade de adsorção de amônia gasosa (CAA) para os compósitos SZP, tratados e não tratados termicamente por 16 h	82

Capítulo III

Tabela 1 – Análises químicas e valor das áreas superficiais específicas, S_{BET}, dos compósitos SZCr(VI) e dos xerogéis SZ	98
Tabela 2 – Constantes de seletividade potenciométrica, $K^{\text{pot}}_{x,y}$, para o eletrodo feito com o compósito SZ3Cr(VI) em solução aquosa a 298 ± 1 K e pH 4	105

INTRODUÇÃO GERAL

A criação de novos materiais para aplicações inovadoras é um dos maiores desafios técnico e científico dos nossos dias. O desenvolvimento de propriedades macroscópicas de um material pela deliberada seleção e construção de blocos construtivos nanoscópicos é um novo caminho na química inorgânica, apesar disto ter uma longa tradição na química orgânica macromolecular¹.

O processo sol-gel é um método apropriado para síntese de óxidos mistos do tipo SiO_2/MO_2 (onde M é um metal de transição), de execução relativamente simples, que permite introduzir altas concentrações do metal de transição nestes materiais, promovendo excelente homogeneidade na matriz e permitindo a obtenção de materiais com alta pureza e alta concentração destes metais na sua superfície².

Os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ têm atraído considerável atenção dos pesquisadores como novos materiais, catalisadores heterogêneos e suportes de catalisadores. Por exemplo, vidros de sílica contendo óxidos de titânio são utilizados em fibras, filmes e espelhos óticos, pois apresentam um coeficiente de expansão térmica muito baixo e até mesmo nulo em uma ampla faixa de temperatura³. Os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ também estão sendo estudados na área de vidros e cerâmicas de alta tecnologia devido à sua alta resistência à corrosão alcalina e melhores propriedades de expansão térmica⁴⁻⁶. Além destas aplicações, inúmeros produtos à base de óxidos mistos vem surgindo no campo da restauração dentária como o Z100⁷ da 3MTM.

A adição de titânio ou zircônio promove interações nos óxidos mistos SiO_2/MO_2 a nível molecular que geram o aparecimento de sítios ácidos na superfície não encontrados sobre os óxidos puros. Assim, os sistemas binários são ativos para reações ácido-catalisadas, como: a aminação do fenol⁸, hidratação do eteno⁸, isomerização de alcenos⁸⁻¹³, desalquilação do cumeno^{11,13}, desidratação de álcoois^{11,13} e decomposição do 1,2-dicloro-etano¹². Além disso, a alta concentração de titânio(IV) e zircônio(IV) nos óxidos mistos pode promover o aparecimento de propriedades trocadoras de íons, fotoquímicas e estruturais interessantes^{6,14}.

Uma vez que o óxido de zircônio(IV) hidratado é um material de caráter anfotérico, muitos estudos de adsorção de cátions^{15,16} e ânions^{17,18} pelo óxido existem na literatura. Estudos de adsorção¹⁹ e pré-concentração²⁰ de Cr(VI) foram realizados devido à capacidade apresentada pela zircônia em adsorver o metal em

meio ácido e liberá-lo em meio básico. Mais recentemente, o enxerto do óxido de zircônio(IV) sobre a superfície da sílica gel foi estudada e observou-se que o mesmo mantém o seu caráter anfotérico quando imobilizado, apresentando a capacidade de adsorver o Cr(VI) em meio ácido e a liberação do mesmo em meio alcalino^{21,22}. No entanto, a quantidade de Cr(VI) adsorvida por estes materiais é muito pequena devido ao baixo teor de ZrO₂ presente na sua superfície. Assim, a utilização de óxidos mistos SiO₂/ZrO₂ como material adsorvedor de Cr(VI) foi estudada e o desenvolvimento de um sensor químico para Cr(VI) foi proposto²³.

Como visto, muitos trabalhos científicos têm sido realizados sobre os óxidos mistos SiO₂/TiO₂ e SiO₂/ZrO₂ com o objetivo de estudar as suas características estruturais para o desenvolvimento de novos materiais e as suas propriedades ácidas superficiais para o desenvolvimento de catalisadores e/ou suportes para catalisadores. No entanto, pouca atenção tem sido dispensada para as reações de modificação da superfície destes materiais.

Os fosfatos de titânio(IV) e zircônio(IV) são conhecidos por suas excelentes propriedades de troca iônica e condutividade elétrica^{24,25}. O procedimento de preparação destes materiais envolvem normalmente a mistura do óxido de titânio(IV) ou um sal de zircônio(IV) solúvel em solução de ácido fosfórico, com a separação do sólido precipitado resultante por filtração. Entretanto, dependendo das condições experimentais, muitos produtos diferentes podem ser formados devido ao cátion tetravalente altamente hidrolizável com diferentes graus de polimerização durante a precipitação com o íon hidrogeno fosfato^{24,26}. O método pode não ser conveniente porque, do ponto de vista prático, na maioria dos casos leva à formação de um pó fino com uma resistência mecânica pobre, baixa área superficial específica e baixa estabilidade térmica^{24,27}.

Desta forma, a preparação de compósitos SiO₂/TiO₂/Fosfato²⁸ e SiO₂/ZrO₂/Fosfato²⁹ a partir da modificação na superfície dos óxidos mistos SiO₂/TiO₂ e SiO₂/ZrO₂ obtidos pelo processo sol-gel, parece-nos uma maneira interessante de se obter materiais que apresentem as excelentes propriedades de troca iônica dos fosfatos de titânio e zircônio²⁴ aliadas às boas propriedades hidrodinâmicas da sílica³⁰.

O presente trabalho, apresentado em três capítulos, abordará no primeiro a

síntese, a caracterização e a estabilidade térmica dos compósitos SiO₂/TiO₂/Fosfato; no segundo a síntese, caracterização, a estabilidade térmica e o estudo da acidez superficial do compósito SiO₂/ZrO₂/Fosfato; e no terceiro a aplicação do material SiO₂/ZrO₂ no desenvolvimento de um sensor potenciométrico para Cr(VI).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Schubert, U. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3343.
- 2) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., San Diego, 1990.
- 3) Liu, Z.; Davies, R. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1253.
- 4) Miller, J. B.; Ko, E. I. *J. Catal.* **1996**, 159, 58.
- 5) Wang, S. W.; Guo, J. K.; Huang, X. X.; Li, B. S. *Mater. Lett.* **1995**, 25, 151.
- 6) Navío, J. A.; Colón, G.; Macías, M.; Sanchez-Soto, P. J.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. *J. Molec. Catal., A: Chem.* **1996**, 109, 239.
- 7) http://www.mmm.com/market/healthcare/dental2/html/prod_z100.html, 20/03/97.
- 8) Itoh, M.; Hattore, H.; Tanabe, K. *J. Catal.* **1974**, 35, 225.
- 9) Ko, E. I.; Chen, J. P.; Weissman, J. G. *J. Catal.* **1987**, 105, 511.
- 10) Nakabayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 65, 914.
- 11) Sohn, J. R.; Jang, H. J. *J. Catal.* **1991**, 132, 563.
- 12) Imamura, S.; Tarumoto, H.; Ishida, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1449.
- 13) Miller, J. B.; Ko, E. I. *J. Catal.* **1996**, 159, 58.
- 14) Fitzmaurice, D. J.; Frei, H. *Lagmuir* **1991**, 7, 1129.
- 15) Stankovic, J. B.; Milonjic, S. K.; Kopečni, M. M.; Ceranic, T. S. *Colloids Surf.* **1990**, 46, 283.
- 16) Regai, J.; Tobia, S.; El-Saidi, M. *Colloids Surf.* **1991**, 58, 363.
- 17) Amphlet, C. B.; McDonald, L. A.; Redman, M. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 6, 236.
- 18) Boichinova, E. S.; Tsaiikov, Ts. P. *J. Appl. Chem. USSR* **1982**, 55, 46.
- 19) Strelko, V. V.; Khainakov, S. A.; Kvashenko, A. P.; Belyakov, V. N.; Bortum, A. I.

- J. Appl. Chem. USSR* **1988**, *61*, 1922.
- 20) Sen, A. K.; Ghosh, U. C. *J. Indian Chem. Soc.*, **1980**, *57*, 103.
 - 21) Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T. *Exchange Property of Titanium(IV) and Zirconium(IV) Oxides Grafted on Silica Gel Surface. Sorption of Chromium(VI) from an Acid Solution* In: *New Developments in Ion Exchange. Fundamentals and Applications*, M. Abe, T. Kataoka e T. Suzuki eds., Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1991, p. 607-612.
 - 22) Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; Baccan, N. *Analyst* **1992**, *117*, 1029.
 - 23) Alfaya, A. S. A.; Gushikem, Y. *J. Colloids Interf. Sci.* **1999**, *209*, 428.
 - 24) Clearfield, A. *Inorganic Ion Exchange Materials* CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1982.
 - 25) Roca, S.; Airoidi, C. *Thermochim. Acta* **1996**, *284*, 289.
 - 26) Dolmatov, Y. D.; Bulavina, Z. N.; Dolmatov, M. Y. *Radiochim. Acta* **1972**, *14*, 562.
 - 27) Soria, J.; Iglesias, J. E.; Sanz, J. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2515.
 - 28) Alfaya, A. A. S.; Gushikem, Y.; De Castro, S. C. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 909.
 - 29) Alfaya, A. A. S.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C. submetido para a publicação no *Microporous and Mesoporous Materials*.
 - 30) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience Publication, New York, 1979.

OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- a) a síntese dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ pelo processo de sol-gel, contendo diferentes teores de TiO_2 e ZrO_2 em relação à sílica e suas caracterizações;
- b) a síntese dos fosfatos ácidos adsorvidos sobre a superfície dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e suas caracterizações;
- c) estudar a estabilidade térmica destes materiais;
- d) estudar a propriedade de adsorção de amônia gasosa pelos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$;
- e) desenvolver um sensor potenciométrico para Cr(VI) utilizando os materiais $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ como materiais sensores e estudar a seletividade química, estabilidade e o efeito do pH da solução na resposta do eletrodo.

CAPÍTULO I

Preparação, Caracterização e Propriedades do Compósito SiO₂/TiO₂/Fosfato

I.1 – INTRODUÇÃO

O fosfato de titânio(IV) é conhecido por suas excelentes propriedades de troca iônica e condutividade elétrica^{1,2}, o que ocasiona a sua grande aplicabilidade em catalisadores³, eletrodos⁴ e trocadores iônicos para certos íons ou grupos de íons⁵.

O processo de preparação do fosfato de titânio(IV) amorfo normalmente envolve a mistura do óxido de titânio(IV) em soluções aquosas de ácido fosfórico, com a separação do precipitado formado por filtração. Entretanto, dependendo das condições experimentais, muitos produtos diferentes podem ser formados durante a precipitação do sólido⁶. Este fato está relacionado à presença do cátion de titânio tetravalente altamente hidrolizável, o qual produz diversos graus de polimerização durante a precipitação e também na possibilidade de troca dos grupos hidrogenofosfatos por grupos hidroxilas ou moléculas de água coordenadas no corpo do polímero⁷. Este método de preparação, em muitos casos, leva à formação de um pó fino com baixa resistência mecânica, pequena área superficial e baixa estabilidade térmica⁸. Considerando-se as características dos produtos formados, o uso do fosfato de titânio(IV) amorfo como trocador iônico e em outras aplicações tem recebido algumas críticas desfavoráveis pela dificuldade na comparação dos resultados, devido ao comportamento variável do produto amorfo^{2,9}. Assim, o método convencional para a preparação de fosfato de titânio(IV) amorfo pode não ser o mais adequado.

O processo de sol-gel é um método conveniente para a preparação de óxidos binários do tipo $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$, com alto grau de homogeneidade e pureza¹⁰⁻¹⁴.

Os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ são materiais de significativa importância tecnológica. Vidros destes óxidos mistos, contendo uma razão molar baixa de TiO_2 , têm sido extremamente estudados como vidros com coeficientes de expansão térmica ultra baixos^{10,15}, como catalisadores e materiais suporte para catalisadores¹⁶⁻²³. Na indústria ótica são utilizados para a obtenção de filmes finos com propriedades anti-reflexo no revestimento de lentes especiais ou na construção de lentes com índices de refração adequados para a obtenção das mesmas propriedades^{10,24}.

Embora o silício na sílica mostre-se tetracoordenado, com uma distância Si-O de 1,61 Å, o TiO_2 é hexacoordenado com uma distância Ti-O de 1,93 Å ^{10,24}. Uma distância Ti-O de 1,82 Å tem sido observada em estudos de espectroscopia de alta resolução da estrutura fina de absorção de raio-X (EXAFS) em óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, com baixos níveis de TiO_2 (até a razão molar de 0,115), sugerindo que o Ti é tetracoordenado com o oxigênio ^{10,24,25}. A espectroscopia de ressonância nuclear de ^{17}O tem confirmado que ocorre uma mistura a nível atômico em vidros pela comprovação da existência de ligações Si-O-Ti ²⁶, em contraste, espécies características OTi_3 e OTi_4 aparecem nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{17}O de vidros com altos teores de TiO_2 (razão molar aprox. de 0,41) indicando que estes materiais apresentam separação de fases ^{10,24}. A estrutura dos óxidos mistos tem sido amplamente investigada por diversos autores e por diversas técnicas, como a espectroscopia na região do infravermelho e de Raman ^{10,27,28}, difração de raio-X ^{10,28}, EXAFS ^{10,28}, espectroscopia da estrutura da borda da banda de absorção de raio-X (XANES) ^{10,28} e espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR) ¹⁰. Entretanto, as modificações nas superfícies destes óxidos mistos têm sido pouco estudadas.

O método de sol-gel para a preparação de óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ é uma maneira interessante de se obter materiais com altas concentrações superficiais de titânio(IV) e desta forma reações específicas sobre os átomos de titânio abrem um campo interessante de trabalho de pesquisa, visando as mais variadas aplicações ^{29,30}.

No presente capítulo serão descritas a forma de preparação dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}$; a caracterização da espécie fosfato adsorvida sobre a superfície dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, através de análises químicas, medidas de área superficial e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS); e a estabilidade térmica dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}$, através de análises térmicas, de ressonância magnética nuclear de ^{31}P de sólido e difratometria de raio-X, será também discutida.

I.2 – PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1 – Solventes empregados

I.2.1.1 – Água desmineralizada

A água utilizada neste trabalho foi desmineralizada por um equipamento Milli-Q_{plus} da marca Millipore, apresentando uma resistividade de 18 MΩcm.

I.2.1.2 – Etanol anidro

O etanol (Synth, p.a.) foi tratado com óxido de cálcio (250 g dm^{-3}) recém calcinado a 1073 K por 8 h ³¹. A mistura foi colocada em refluxo por 24 h e posteriormente submetida à destilação simples. O álcool recolhido foi colocado em refluxo com iodo ($0,05 \text{ g dm}^{-3}$) e magnésio ($1,00 \text{ g dm}^{-3}$) por 4 h e a seguir destilado³². A utilização deste solvente nas sínteses foi sempre efetuada logo após a sua preparação.

I.2.2 – Preparação dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST)

Os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST), com diferentes quantidades de TiO_2 foram preparados pelo método sol-gel de acordo com o seguinte procedimento: $11,4 \text{ cm}^3$ de uma solução $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido nítrico (Nuclear) foram adicionados em 250 cm^3 de uma solução de tetraetil-ortossilicato (TEOS) (Aldrich) em etanol anidro na proporção de 1:1 (v/v) (solução A). Esta solução foi mantida em agitação e aquecida a 353 K por 2,5 h, após as quais, foi retirado o aquecimento e aguardou-se que a temperatura da solução retornasse à temperatura ambiente. A seguir, foram adicionados lentamente 500 cm^3 de uma solução $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$ de tetrabutóxido de titânio(IV) (TBT - Aldrich) em etanol anidro e a mistura foi mantida com agitação por 2 h na temperatura ambiente. Então, foram adicionados lentamente $64,0 \text{ cm}^3$ de uma

solução $0,60 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido nítrico (Nuclear) e a mistura resultante foi agitada por mais 2 h à temperatura ambiente. A solução foi então transferida para um béquer de 1 dm^3 e este foi parcialmente tampado com um filme de cloreto de polivinila (PVC) e a temperatura foi elevada e mantida a 333 K até a total gelatinização da mistura. O gel resultante foi seco a 383 K por 24 h, triturado e peneirado para se obter partículas de tamanho entre 0,15 a 0,25 mm e finalmente o material foi calcinado a 773 K por 120 h, sob um fluxo de ar. Duas outras amostras, tendo diferentes quantidades de TiO_2 foram também preparadas pela adição à solução A de 500 cm^3 de uma solução 0,20 ou $0,29 \text{ mol dm}^{-3}$ de tetrabutóxido de titânio(IV) (TBT - Aldrich) em etanol anidro. A sequência destas preparações foram as mesmas, como descrito anteriormente.

A rota sintética está apresentada esquematicamente na Figura 1.

I.2.3 – Adsorção do fosfato sobre os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST)

I.2.3.1 – Método de batelada

O método de batelada foi utilizado na obtenção das isotermas de pH, tempo e concentração na adsorção de fosfato pelos óxidos mistos. Neste método, aproximadamente 0,100 g de óxido misto ST foi colocado em contato com $50,0 \text{ cm}^3$ da solução de KH_2PO_4 (Nuclear - seco a 383 K por 1 h) em frasco fechado. A seguir o frasco foi colocado em um agitador orbital termostatzado a $298 \pm 1 \text{ K}$ e o sistema foi agitado por um tempo determinado. O material sólido foi separado do sobrenadante por centrifugação. Uma alíquota do sobrenadante foi retirada para análise espectrofométrica de fosfato, pelo método do azul de molibdênio³³ e o número de moles fixos de fosfato no material ST, por grama de adsorvente (N_f) para cada ponto foi calculado por:

$$N_f = (N_i - N_s) / m ,$$

onde N_i e N_s são os números de moles de fosfato inicialmente adicionados e do sobrenadante no estado de equilíbrio com a fase sólida, respectivamente, e m é a massa (em gramas) do adsorvente.

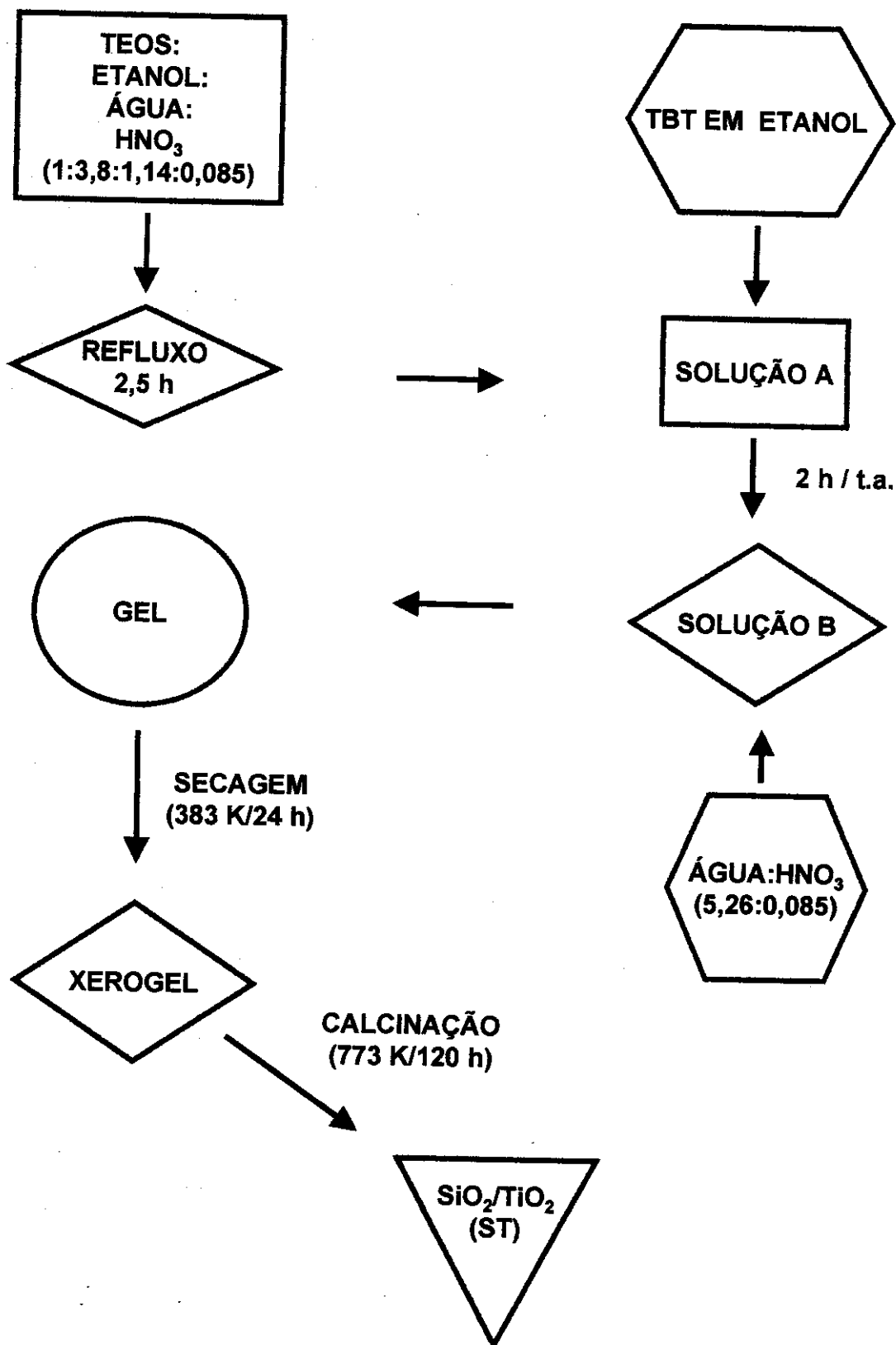


Figura 1 – Esquema do processo de sol-gel para a síntese dos materiais ST.

I.2.3.2 – A influência do pH

A influência da variação do pH sobre a adsorção foi testada via o método de batelada, utilizando-se várias alíquotas de 50,0 cm³ de uma solução 40,0 mmol dm⁻³ de KH₂PO₄ com valores de pH variando na faixa de 1,0 a 6,0. Os valores de pH < 4,0 foram ajustados com uma solução de ácido nítrico (Nuclear) e os valores superiores a 4,0 foram ajustados com uma solução de KOH (Nuclear). O tempo de adsorção utilizado foi de 3 h para todas as soluções. A finalidade deste estudo foi o de estimar o melhor pH para a adsorção de fosfato sobre os materiais ST.

I.2.3.3 – A influência do tempo

As isotermas com variação do tempo foram realizadas pelo método de batelada. A isoterma foi obtida mantendo-se constante a concentração do fosfato em estudo (50,0 cm³ de uma solução 40,0 mmol dm⁻³ de ácido fosfórico - Nuclear) e variando-se o tempo de contato da solução com o material ST de 0,5 a 9 horas. Este estudo foi executado com a finalidade de se obter o tempo que os óxidos mistos ST levam para atingir a adsorção máxima.

I.2.3.4 – A influência da concentração

Com o tempo de contato pré-determinado (veja item I.2.3.3) e fixo em 8 horas, variou-se a concentração da solução de ácido fosfórico de 4,0x10⁻⁴ a 3,0 x 10⁻² mol dm⁻³, tendo-se o volume de solução fixo em 50,0 cm³.

I.2.4 – Preparação do fosfato suportado sobre a matriz SiO₂/TiO₂

O fosfato foi obtido pela imersão de 4,0 g de SiO₂/TiO₂ em 50,0 cm³ de uma solução 0,30 mol dm⁻³ de ácido fosfórico (Nuclear). A mistura foi agitada por 8 h na temperatura de 298 ± 1 K. O sólido foi filtrado por sucção, lavado exaustivamente com água e seco a 353 K, obtendo-se o produto SiO₂/TiO₂/Fosfato (STP).

I.2.5 – Caracterização

I.2.5.1 – Análises químicas

A quantidade de titânio nos materiais ST foi determinada pela lenta adição de uma solução 40% de HF (Ecibra) sobre cerca de 0,5 g das amostras sólidas até a completa dissolução das matrizes. A solução resultante foi diluída com 100 cm³ de água e aquecida a 353 K por 4 h. A seguir, NH₄OH concentrado (Carlo Erba) foi lentamente adicionado até ocorrer a precipitação do óxido de metal de transição hidratado. Um pequeno excesso de NH₄OH concentrado (Carlo Erba) foi adicionado à solução e esta foi tampada com filme de PVC e deixada em repouso por 3 h na temperatura ambiente. O sólido foi filtrado e lavado com água desmineralizada e em seguida calcinado a 1073 K por 8 h e sendo pesado como TiO₂. As análises foram realizadas em triplicatas.

A quantidade de titânio nos materiais STP foi determinada da mesma forma como descrito acima. Para a determinação de fósforo, nos mesmos materiais, foram reunidas todas as fases líquidas originadas no processo de determinação do metal de transição, isto é, do filtrado do óxido de metal de transição hidratado e de todas as águas de lavagem deste precipitado. Esta fase de solução foi acidulada com ácido sulfúrico (Nuclear) e o seu volume foi ajustado. A quantidade de fósforo foi então determinada espectrofotometricamente pelo método do azul de molibdênio³³. As medidas foram realizadas em triplicatas.

I.2.5.2 – Área superficial

As medidas de área superficial específica (S_{BET}) dos materiais foram realizadas empregando-se cerca de 0,4 g do material e determinadas pelo método de BET³⁴ de multipontos, utilizando-se o equipamento Micromeritics Flowsorb II 2300 conectado a um controlador de fluxo.

I.2.5.3 – Porosidade

O volume médio dos poros (V_p) dos materiais ST e STP foi obtido pela técnica de intrusão de mercúrio utilizando uma massa de aprox. 0,5 g. O porosímetro de mercúrio utilizado foi um equipamento Micromeritics Pore Size 9320.

I.2.5.4 – Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco com KBr (Ecibra) a 1%(em massa) em um espectrofotômetro FT-IR Bomen, série MB. Os espectros foram registrados após 200 acumulações com uma resolução de 4 cm^{-1} .

I.2.5.5 – Espectros eletrônicos

Os espectros de transição eletrônica das amostras sólidas foram obtidos pela dispersão do sólido em CCl_4 (grau espectrofotométrico – Merck), empregando-se uma cela de quartzo com 1 mm de caminho ótico. Espectros de boa qualidade foram obtidos na faixa de leitura de 290 a 400 nm uma vez que os índices de refração das fases sólida e do solvente são muito próximos, minimizando o espalhamento da radiação. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Beckman DU-640.

I.2.5.6 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas pela dispersão da amostra sobre uma fita de carbono condutora com dupla face (3M™) previamente fixada sobre um suporte de latão. A amostra, assim fixada, foi recoberta com um filme condutor de grafite utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Balzers, modelo MED 020. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL JSM T-300 conectado a um detector de elétrons secundários da Noran, série II e à uma microsonda TRACOR da Northern para analisar a energia dispersiva de raios-X (EDS).

1.2.5.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) foram realizadas em um espectrofotômetro McPherson Esca-36, com radiação $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV) como fonte de excitação. A pressão foi mantida em $2,66 \times 10^{-5}$ Pa e a calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1 s do carbono de hidrocarboneto em 284,6 eV^{35,36}. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador, pela seção transversal de fotoionização e considerando-se o caminho médio livre como função da energia cinética^{37,38}.

1.2.5.8 – Difração de raio-X

Os difratogramas de raio-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Shimadzu XD-3A com as seguintes condições: a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,154$ nm) a 30 kV, uma corrente de 20 mA e uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

1.2.5.9 – Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P de sólido

Os espectros RMN de ^{31}P das amostras sólidas STP 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 aplicado e que serve para anular ou reduzir as interações anisotrópicas da amostra^{39,40} na temperatura ambiente. Utilizou-se uma sequência de pulsos com intervalo de 2 s, tempo de contato de 1 ms e tempo de aquisição de 11 ms. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bruker modelo AC 300P, operado a 121 MHz e o ácido fosfórico 85% ($\delta = 0$ ppm) e fosfato de amônio ($\delta = 0,8$ ppm) foram utilizados como padrão primário e secundário, respectivamente, para a calibração da escala de deslocamento químico.

I.2.5.10 – Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas termogravimétricas (TG) dos materiais foram realizadas em um analisador termogravimétrico DuPont, modelo 9900 aquecendo-se aproximadamente 10 mg das amostras em um intervalo de temperatura compreendido entre 300 e 1223 K com uma velocidade de aquecimento de 5 K min^{-1} , sob um fluxo de argônio de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro de varredura diferencial DuPont, aquecendo-se aproximadamente 10 mg de cada amostra na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 873 K, com uma velocidade de aquecimento de 5 K min^{-1} , sob um fluxo de argônio de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. O equipamento foi calibrado com o ponto de fusão do índio metálico (429,8 K).

I.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.3.1 – Síntese dos materiais $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST)

Os óxidos mistos ST foram preparados pelo método sol-gel. Os parâmetros mais importantes neste processo são: o conteúdo de água, o solvente, o catalisador usado (ácido ou base) e a sua concentração juntamente com o tipo de alcóxido utilizado⁴¹.

Optou-se por um processo sol-gel catalisado por ácido nítrico numa razão molar adequada ($\text{HNO}_3:\text{TEOS} = 0,085$) onde o pH fosse menor que 2,2 (ponto isoeletrico da sílica) com o intuito de se obter um direcionamento sobre a morfologia do sol para um sistema polimérico pouco ramificado^{41,42}. A hidrólise ácida foi executada em duas etapas, como parte de uma estratégia de síntese para controlar o número de sítios hidrolizados do TEOS e favorecer a sua condensação em cadeias poliméricas lineares¹⁰: na primeira etapa, a razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ foi igual a 1,14 e na segunda, igual a 5,26. A escolha pela hidrólise ácida em duas etapas foi também

uma forma de favorecer a alta homogeneidade no sistema $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, uma vez que as reatividades dos alcóxidos de metal de transição são consideravelmente mais altas que as dos alcóxidos de silício (fatores de até 10^5 já foram publicados)⁴³.

A utilização do etanol anidro como solvente no processo sol-gel foi para prevenir a separação de fases líquido-líquido durante os estágios iniciais das reações de hidrólise e para controlar as concentrações de silicato e água, que influenciam na cinética de gelatinização⁴⁴. Além do que, o etanol apresenta alta pressão de vapor, o que facilita a secagem do gel sem diminuir fortemente a área superficial do material⁴⁵.

A adição de três quantidades diferentes de tetrabutóxido de titânio(IV) (TBT) foi utilizada com o objetivo de se obter materiais ST com quantidades de titânio no óxido misto cada vez maiores. Assim, materiais contendo razões molares TEOS:TBT iguais a: 0,11, 0,18 e 0,26 foram sintetizadas e denominadas como ST1, ST2 e ST3, respectivamente.

A calcinação do xerogel foi empregada para a remoção da parte orgânica proveniente da hidrólise parcial do TEOS nas condições de catálise ácida e o fluxo de ar durante esta operação foi empregado para acelerar o processo de oxidação do material orgânico e para garantir que o Ti(IV) não sofresse redução para Ti(III)⁴⁶.

A síntese proposta desta forma visou a obtenção dos materiais ST como partículas sólidas de alta área superficial.

I.3.2 – Adsorção de fosfato sobre os materiais ST

I.3.2.1 – A influência do pH

Os experimentos de adsorção de fosfato realizados em soluções aquosas a 298 K, usando a técnica de batelada, mostraram que a capacidade de adsorção depende do pH da solução, como pode ser visto pela curva da Figura 2. Esta influência do pH no processo de troca iônica já é conhecida⁴⁷⁻⁴⁹. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato dos grupos hidroxilas do óxido de titânio hidratado serem protonados em meio ácido, o que pode ser representado pela reação^{47,49}:



Esta reação explica o aumento na adsorção do fosfato com o aumento da acidez do meio, devido ao aumento da carga na superfície da partícula.

O tipo de ácido utilizado no ajuste do pH pode influenciar a adsorção, provavelmente devido à competição do ânion do ácido com o fosfato, podendo ser mais ou menos pronunciado dependendo da afinidade do ânion do ácido pelo titânio. No presente caso, foi utilizado o ácido nítrico para o ajuste do pH das soluções aquosas de dihidrogeno fosfato de potássio, pois o íon nitrato apresenta pequena afinidade pelo íon Ti(IV) ⁴⁷⁻⁴⁹.

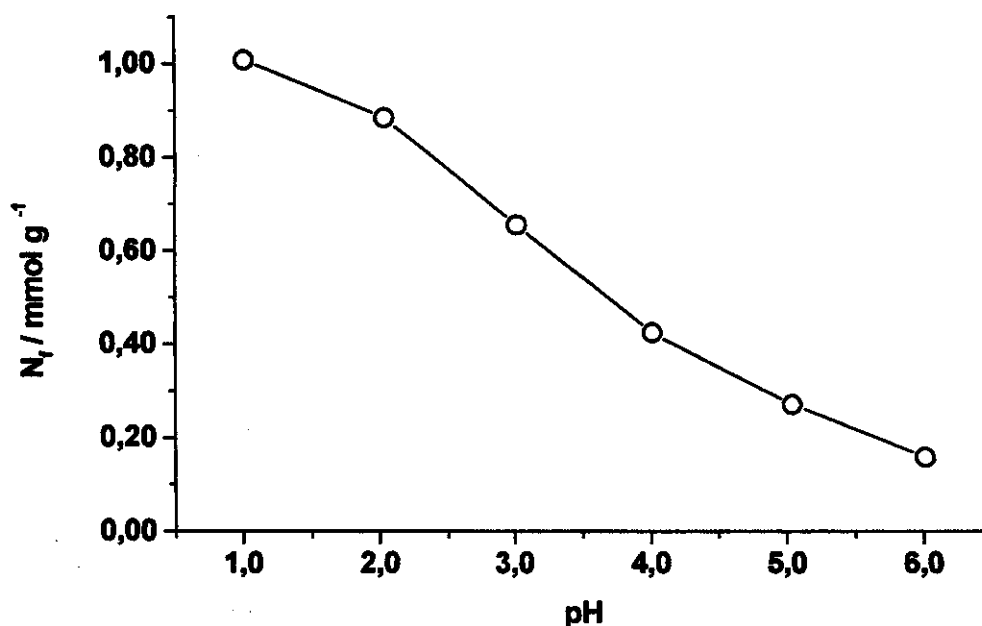


Figura 2 – Isoterma de adsorção de fosfato pelo óxido misto ST3 (0,100 g) utilizando-se alíquotas de 50,0 cm³ de uma solução de 40,0 mmol dm⁻³ de KH₂PO₄ com valores de pH ajustados.

A adsorção de fosfato pelos materiais ST1 e ST2 com relação à variação do pH das soluções aquosas apresenta o mesmo comportamento, como o mostrado na Figura 2 para o ST3.

I.3.2.2 – A influência do tempo

A capacidade de adsorção dos materiais ST foi avaliada em relação ao tempo, uma vez que o tempo necessário para atingir a capacidade máxima de adsorção seria utilizado para a síntese dos compósitos SiO₂/TiO₂/Fosfato (STP) (ver item I.2.4).

Como foi visto no item anterior, a máxima adsorção de fosfato ocorre em pH 1. Assim, foi utilizado o ácido fosfórico como fonte de fosfato em substituição ao KH₂PO₄.

Uma característica geral dos óxidos metálicos hidratados obtidos pelo método de precipitação é que estes sólidos, em contato com uma fase solução, normalmente requerem um período de 24 h a 10 dias para que o sistema alcance as condições de equilíbrio⁴⁹. No nosso caso, o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio foi de 3 h, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 3. Este tempo, relativamente curto para se atingir o equilíbrio, pode ser atribuído à distribuição dos sítios trocadores na superfície do material, devido ao processo sol-gel.

I.3.2.3 – A influência da concentração

A isoterma de adsorção de fosfato com a variação de concentração foi necessária para se determinar a concentração de saturação dos materiais ST, num tempo previamente determinado de 8 h. A Figura 4 mostra o resultado obtido.

Os valores máximos de adsorção de fosfato (em mmol g⁻¹) foram de 0,50, 0,71 e 1,02 para os materiais ST1, ST2 e ST3, respectivamente, todos obtidos na mesma concentração de 20,0 mmol dm⁻³ de ácido fosfórico.

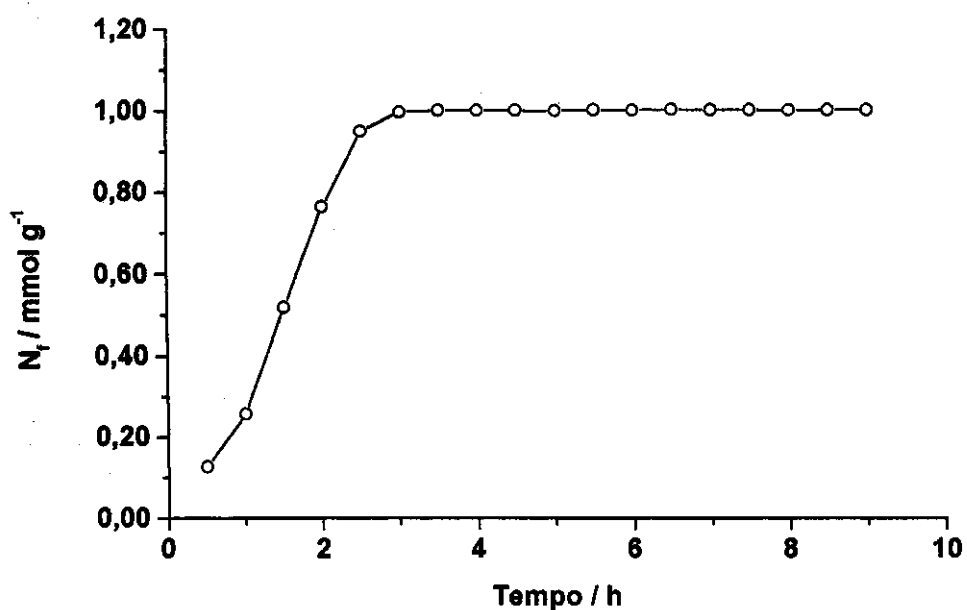


Figura 3 – Adsorção de fosfato pelo óxido misto ST3 (0,100 g) em função do tempo, com uma concentração inicial de $40,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ de ácido fosfórico ($50,0 \text{ cm}^3$).

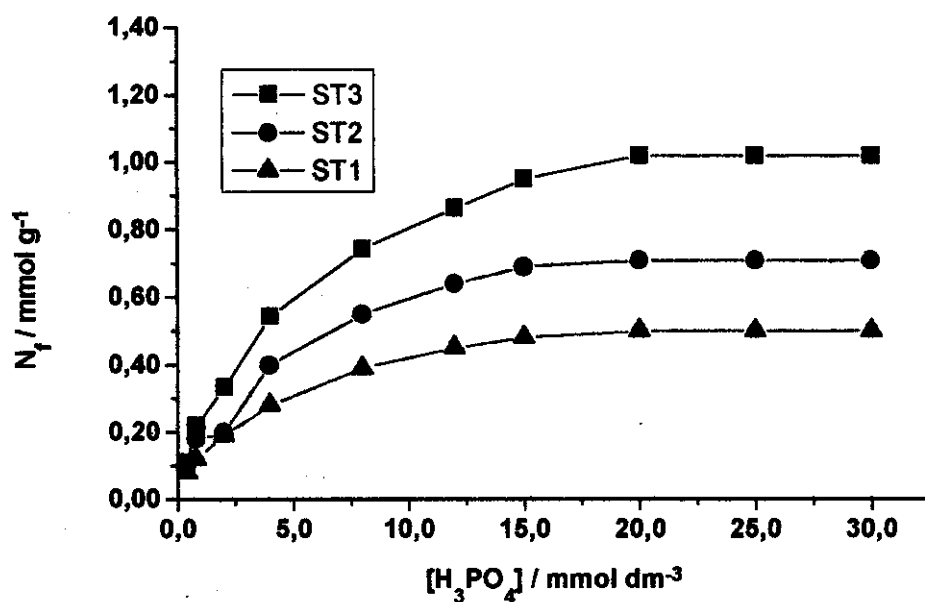


Figura 4 – Curvas de adsorção de fosfato pelos materiais ST1, ST2 e ST3 (0,100 g em todos os casos), mantendo-se o tempo de 8 h e a temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$. O pH inicial das soluções foi de 1,5.

I.3.3 – Síntese dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /Fosfato (STP)

O estudo da adsorção de fosfato pelos materiais ST possibilitou adequar as melhores condições para a síntese dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /Fosfato. Assim a preparação descrita no item I.2.4 foi proposta com o objetivo de se obter o máximo de adsorção de fosfato pelos materiais ST.

I.3.4 – Análises químicas e área superficial dos materiais ST e STP

O método de fluorescência de raio-X para a determinação do teor de titânio nos materiais não apresentou resultados coerentes com as quantidades de titânio empregadas na síntese. Uma explicação para o fato é a dificuldade de se obter uma curva de calibração de mesma natureza do material a ser analisado (mistura física de óxido de titânio e sílica) e desta forma um possível efeito de matriz poderia estar ocorrendo⁵⁰.

Um método gravimétrico de análise química foi então utilizado em nosso laboratório para a determinação do teor de titânio nos materiais ST e STP, conforme descrito no item I.2.5.1. As determinações foram realizadas em triplicatas.

A determinação de fósforo nos compósitos STP foi realizada espectrofotometricamente, por meio do método do azul de molibdênio³³ nas fases líquidas da análise do titânio nestes materiais. As determinações foram realizadas em triplicatas.

A Tabela 1 mostra os resultados das análises químicas, as áreas superficiais específicas e o volume médio dos poros para os óxidos mistos, ST e os compósitos STP.

A área superficial específica (em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) dos materiais ST diminuem com o aumento do teor de TiO_2 nas matrizes, da seguinte forma: ST1= 755, ST2= 607 e ST3= 587. Este comportamento foi encontrado por diversos autores^{51,52} e em diversas rotas sol-gel para a síntese dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Isto deve-se provavelmente a um aumento na distorção da rede de sílica com a introdução progressiva de partículas de TiO_2 , pois em concentrações pequenas (razão molar < 0,06), o titânio apresenta-se em ambientes tetracoordenados e com o aumento da

sua concentração no material, ele passa a sistemas mistos em que se encontra tetra e octacoordenados até exclusivamente octacoordenados^{12,24,51,52}.

A adsorção de fosfato pelos óxidos mistos SiO₂/TiO₂ ocasiona o decréscimo dos valores das áreas superficiais específicas, isto é, 631, 465 e 397 m² g⁻¹ para os materiais STP1, STP2 e STP3 respectivamente. Consequentemente os valores dos volumes de poros também diminuem. Isto pode ser explicado pela oclusão dos poros pequenos devido à entrada de grupos fosfato. Este comportamento pode também ser observado quando se enxerta óxidos metálicos na superfície de sílicas⁵³.

Tabela 1 – Análises químicas, área superficial específica e volume médio dos poros dos materiais SiO₂/TiO₂ (ST) e dos compósitos SiO₂/TiO₂/Fosfato (STP).

Amostras	Ti / % (m/m)	P / % (m/m)	S _{BET} / m ² g ⁻¹	V _p / cm ³ g ⁻¹
ST1	7,7		755	0,63
STP1	7,3	1,5	631	0,61
ST2	11,6		607	0,52
STP2	10,8	2,2	465	0,41
ST3	15,4		587	0,47
STP3	14,0	3,1	397	0,38

As capacidades de troca protônica para os compósitos STP foram determinadas por titulação ácido-base após as amostras sólidas terem sido submetidas à troca iônica pelo método de batelada, utilizando-se como solução trocadora uma solução aquosa saturada de KCl (Nuclear). Os valores obtidos em mmol g⁻¹ foram: STP1= 0,50, STP2= 0,70 e STP3= 1,10. Estes valores estão em perfeita concordância com aqueles obtidos pelas isotermas de adsorção de fosfato apresentadas no item I.3.2.3, sugerindo que a espécie fosfato presente sobre a superfície dos óxidos mistos ST seja o HPO₄²⁻.

I.3.5 – Espectroscopia na região do infravermelho

Informações sobre a interação das partículas de TiO_2 com a matriz de SiO_2 são obtidas pelos espectros de infravermelho (Figura 5). A frequência de estiramento SiO , $\nu(\text{SiO})$, do grupo superficial SiOH da sílica, observada a 970 cm^{-1} ⁵⁴, está deslocada para uma frequência menor, 951 cm^{-1} , para as amostras ST. Para as amostras ST1 e ST2 também se verifica que ocorre um aumento de intensidade desta banda com relação ao aumento da concentração de titânio nos materiais, porém com relação a amostra mais concentrada, ST3, este aumento de intensidade não pode ser verificado. A banda a 951 cm^{-1} pode ser atribuída a $\nu(\text{SiO})$ da ligação Si-O-Ti e indica uma boa mistura do óxido de titânio e sílica ^{12,22,23,52,55-58}.

A banda observada a 803 cm^{-1} para a sílica e a 800 cm^{-1} para os materiais ST, estão muito pouco afetadas porque elas são atribuídas ao $\nu(\text{SiO})$ da ligação Si-O-Si . As bandas na faixa de $450\text{-}490\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas aos modos de vibração da sílica, como também a modos vibracionais da ligação Ti-O ^{57,58}.

Na Figura 6 podemos observar os espectros na região do infravermelho dos compósitos STP. Nestas amostras não é possível a observação do modo assimétrico, $\nu(\text{P-O})$, que normalmente ocorre em aproximadamente 1033 e 1010 cm^{-1} ou ao estiramento simétrico da ligação P-O desse grupamento em 1116 e 970 cm^{-1} ⁵⁹⁻⁶². Estas bandas, correspondentes ao grupamento fosfato, estão encobertas sob as bandas $\nu(\text{Si-O})$ da sílica, as quais ocorrem na mesmas regiões.

Os materiais ST e STP quando submetidos a temperaturas entre 423 a 1073 K por 8 h , não apresentam mudanças em seus respectivos espectros na região do infravermelho. No entanto, quando são aquecidos a 1273 K por 8 h , apresentam mudanças significativas em seus respectivos espectros (Figura 7). O perfil dos espectros é característico de uma sílica polimórfica e as bandas a 622 e 1200 cm^{-1} são características da α -cristobalita ^{63,64}. As demais bandas a 483 , 795 , 1100 e um ombro a 1170 cm^{-1} corroboram com a presença da α -cristobalita ^{63,64}.

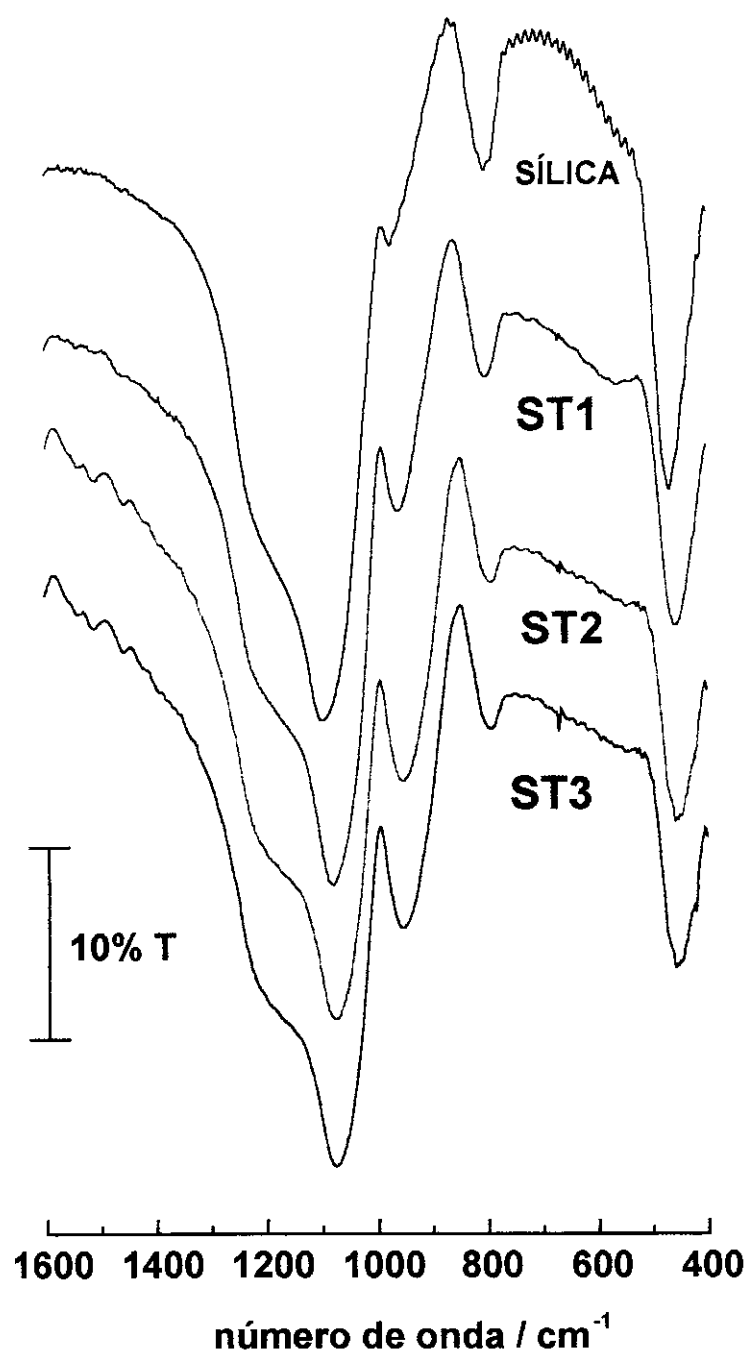


Figura 5 – Espectros na região do infravermelho da sílica pura e dos óxidos mistos ST obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).

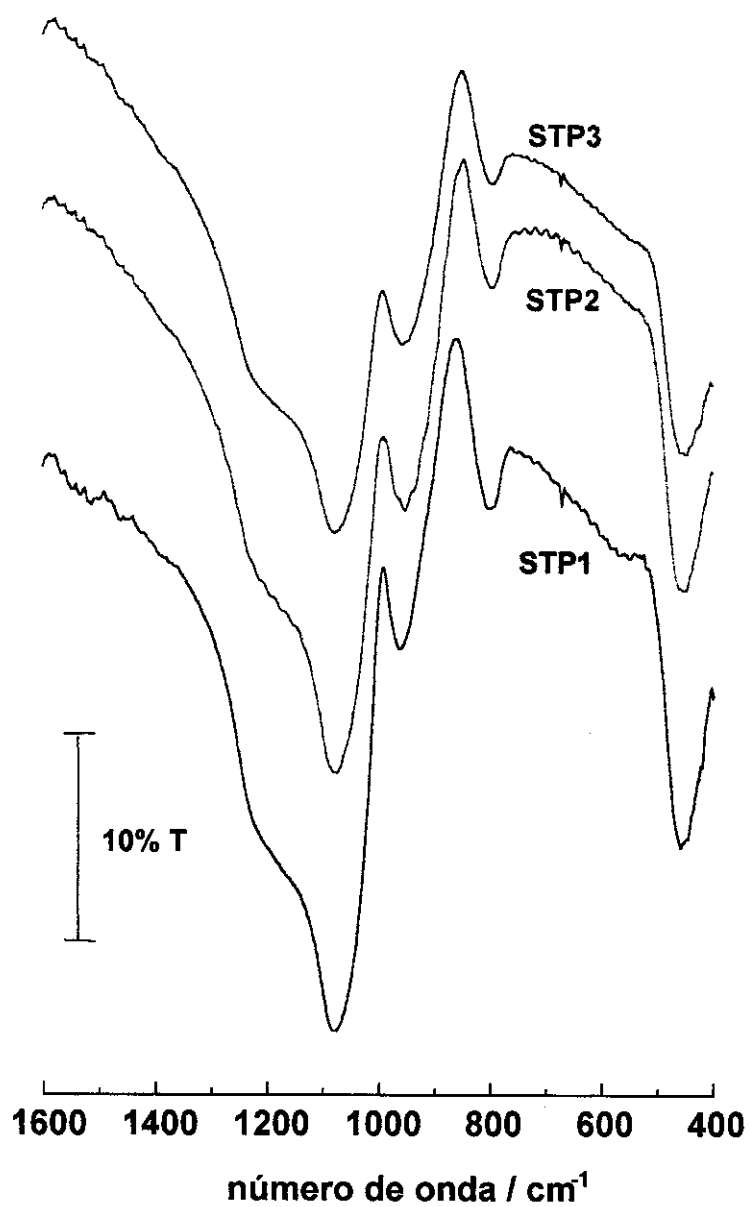


Figura 6 - Espectros na região do infravermelho dos compósitos STP obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).

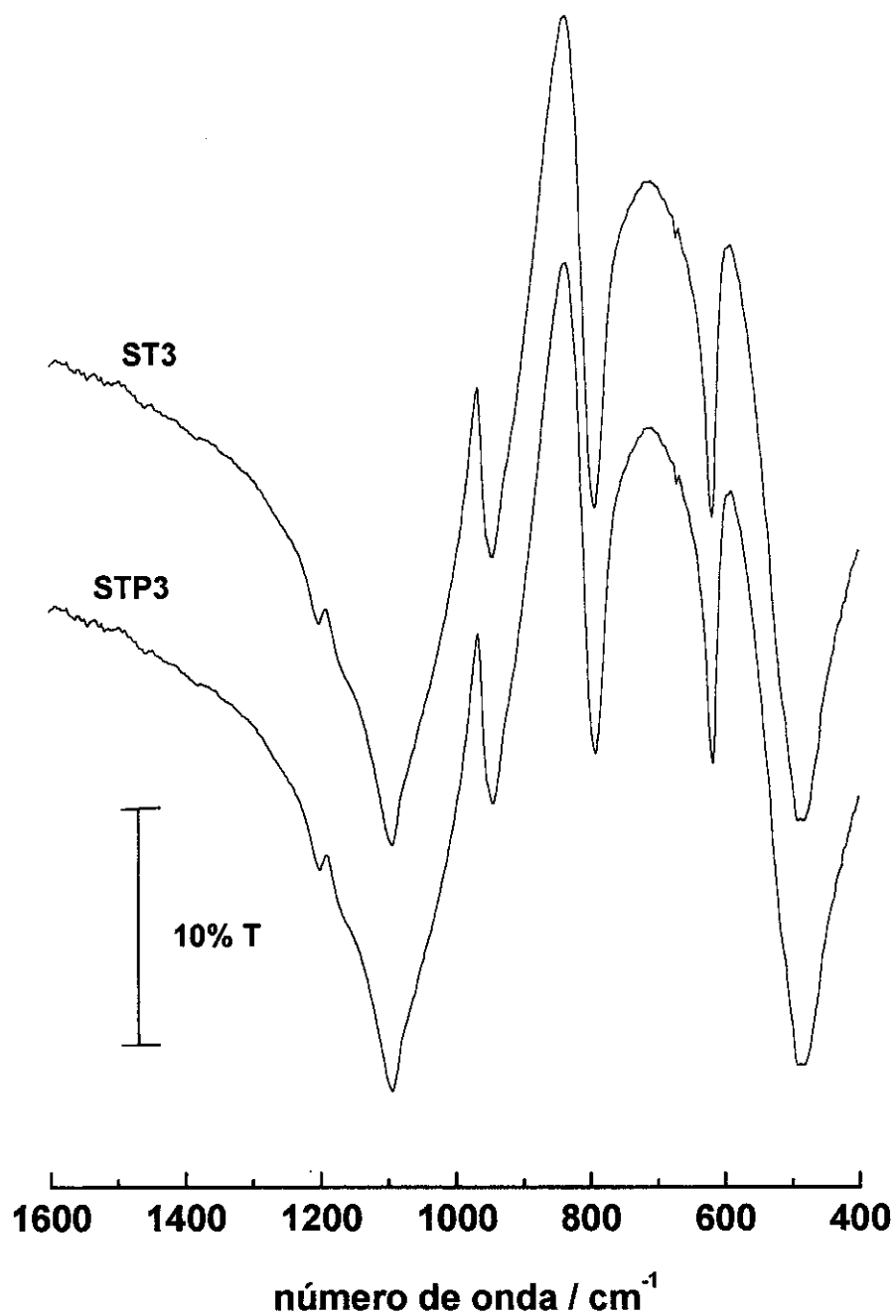


Figura 7 – Espectros na região do infravermelho do óxido misto ST3 e do compósito STP3 ambos tratados termicamente a 1273 K por 8 h obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).

A β - cristobalita não apresenta as bandas em 622 e 1200 cm^{-1} ⁶³. A banda em 950 cm^{-1} permanece presente, confirmando a existência das ligações Si-O-Ti no material^{12,22,23,52,55-58}.

I.3.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

A Tabela 2 apresenta os dados de XPS para as amostras ST e os compósitos STP. Os picos de energia de ligação do O 1s do SiO_2 , $\text{O}_{(i)}$, foram observados entre 532,4 e 533,0 eV ⁶⁵ e para o O 1s do TiO_2 , $\text{O}_{(ii)}$, foram observados entre 530,3 e 531,0 eV ⁶⁶⁻⁶⁸.

No óxido misto ST1 (Ti= 7,7% em massa) e no compósito STP1 (Ti= 7,3% em massa), dois picos de energia de ligação de Ti 2p_{3/2} foram observados: um aproximadamente a 461,7 eV e outro a 459,1 eV, com percentagens atômicas relativas de 25 e 75%, respectivamente. O primeiro é atribuído ao íon de titânio(IV) em um ambiente de coordenação tetraédrica e o segundo ao íon Ti(IV) que está em um ambiente de coordenação octaédrica^{12,69}. Para as amostras com mais de 7,7% em massa de titânio na matriz, somente um pico de energia de ligação Ti 2p_{3/2} foi observado a 459,1 eV, indicando que todos os íons titânio(IV) na superfície destes materiais se encontram em um ambiente de coordenação octaédrica. Isto nos sugere que a saturação dos sítios de coordenação do íon titânio(IV) pode ocorrer com o aumento do teor do metal nos óxidos mistos ST⁷⁰, devido à formação de ligações Ti-O-Ti. No TiO_2 puro, onde os íons de titânio estão em um ambiente de coordenação octaédrica, somente um pico de energia de ligação a 458,8 eV foi observado⁷¹.

A energia de ligação P 2s foi observada a 191,2, 190,7 e 190,9 eV para os compósitos STP1, STP2 e STP3, respectivamente. A energia de ligação P 2s para as várias espécies de fosfato foram observadas anteriormente a 190,5, 191,2 e 192,3 eV para as amostras Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , respectivamente e para o P elementar a 188,0 eV ^{35,65}. Estes valores sugerem que tanto a espécie PO_4^{3-} como a espécie HPO_4^{2-} podem estar presentes nos compósitos STP. Entretanto, como os íons fosfato foram adsorvidos a partir de uma solução ácida aquosa é pouco provável que o íon PO_4^{3-} esteja presente nos materiais. A literatura mostra que o fosfato de titânio puro preparado a partir de uma solução aquosa de ácido fosfórico é isolado

como $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{1,8,73,74}.

Tabela 2 – Dados de XPS dos óxidos mistos ST e dos compósitos STP.

Energias de ligação*/ eV						
Amostras	O 1s		Ti 2p _{3/2}		Si 2p	P 2s
	O _(i)	O _(ii)	Ti _(i)	Ti _(ii)		
ST1	533,0 (94) ^a	530,5(6)	461,5(25) ^b	459,1(75)	103,5	
STP1	532,6 (94)	530,3 (6)	461,9 (24)	459,1(76)	103,5	191,2
ST2	532,6 (81)	531,0(19)		459,4	103,0	
STP2	532,4 (82)	530,6(18)		459,1	103,0	190,7
ST3	532,4 (80)	530,6(20)		459,1	103,1	
STP3	532,4 (79)	530,6(21)		459,0	103,2	190,9
TiO ₂ ^c		530,5		458,8		
SiO ₂ ^d	532,5				103,3	
Na ₃ PO ₄ ^d						190,5
Na ₂ HPO ₄ ^d						191,2
NaH ₂ PO ₄ ^d						192,3
P ^d						188,0

*Nos parenteses. ^aPercentagem relativa de O_(i)(Si-O_(i)) e O_(ii)(Ti-O_(ii)). ^bPercentagem relativa do Ti_(i) (titânio em ambiente tetraédrico) e Ti_(ii) (titânio em ambiente octaédrico). ^cRef. 72;. ^dRef. 65.

Na Tabela 3 são mostradas as razões atômicas obtidas pelos dados de XPS para os materiais ST e os compósitos STP.

As razões atômicas O_{total}/Si permaneceram praticamente constantes para todos os materiais ST e STP.

Em relação a razão O_(ii)/Ti, observa-se um aumento progressivo com o aumento do teor de titânio no óxido misto ST, indicando que ocorre um aumento progressivo de átomos de titânio na superfície destes materiais. O aumento desta razão quando o óxido misto ST foi comparado com o seu respectivo compósito STP,

sugere que o grupo fosfato se liga exclusivamente aos átomos de titânio.

Observa-se que as razões Ti/Si se mantêm constantes antes e depois do tratamento com ácido fosfórico, sugerindo que a adsorção da espécie mono-hidrogeno fosfato não provoca modificações superficiais nestes materiais. Os valores pequenos destas razões sugerem também que os átomos de titânio superficiais se encontram bastante dispersos e por consequência os grupos mono-hidrogeno fosfato também.

Os valores das razões P/Si corroboram com a idéia de que os grupos mono-hidrogeno fosfato se encontram altamente dispersos sobre a superfície dos materiais STP.

Tabela 3 – Razões atômicas calculadas a partir dos dados de XPS, para os óxidos mistos ST e compósitos STP.

Amostras	Razões atômicas				
	O _{total} /Si	O _(II) /Ti	Ti/Si	P/Si	P/Ti
ST	2,3	2,8	0,050		
STP1	2,4	3,4	0,048	0,013	0,27
ST2	2,3	3,5	0,10		
STP2	2,4	4,1	0,11	0,044	0,40
ST3	2,5	4,2	0,14		
STP3	3,0	4,3	0,15	0,080	0,53

Pela observação dos valores das razões P/Ti, sugere-se que nem todo o átomo de titânio superficial dos óxidos mistos ST se encontra em condições de adsorver os grupos fosfato. Isto pode ser explicado como uma consequência da calcinação prolongada dos óxidos mistos no final de sua síntese, pois neste processo muitos ≡Ti-OH superficiais poderiam se condensar, provavelmente com os grupos silanóis disponíveis na superfície dos materiais.

I.3.7 – Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas termogravimétricas obtidas para o óxido misto ST3 (curva A) e para o compósito STP3 (curva B), assim como as correspondentes curvas de DSC são mostradas na Figura 8.

Observa-se nos termogramas da Figura 8 um decréscimo de massa de 7,6% para o óxido misto ST3 (curva A) e de 18,9% para o compósito STP3 (curva B) até 430 K, o qual corresponde à perda de água de hidratação. Na região de 430 a 900 K, foi observado um pequeno decréscimo na massa de 0,8% para o ST3 (curva A) e 2,5% para o compósito STP3 (curva B), correspondendo à perda de água estrutural pela condensação dos grupos $\equiv\text{Si-OH}$ ⁴² e $\equiv\text{Ti-OH}$ ¹⁰. A transformação do grupo hidrogeno fosfato em espécie pirofosfato quando submetido ao tratamento térmico na região de 473 a 770 K por perda de água estrutural é bem conhecido na literatura^{1,8,74-77}, entretanto, o compósito STP3 (curva B) na região de 430 a 900 K não apresenta este comportamento.

Nas curvas de calorimetria exploratória diferencial, DSC, para o óxido misto ST3 (curva A) e para o compósito STP3 (curva B) observa-se apenas um pico endotérmico com o máximo em 390 K para o ST3 e em 410 K para o compósito STP3. As curvas de DSC não apresentam picos na região de 473 a 870 K, o que reforça a idéia de que os grupos mono-hidrogeno fosfato na superfície do compósito STP3 não sofrem transformação para a espécie pirofosfato até esta temperatura.

As curvas de TG e de DSC para os outros materiais (ST1, ST2, STP1 e STP2) apresentam o mesmo comportamento mostrado na Figura 8, para o óxido misto ST3 e para o compósito STP3.

I.3.8 – Difractometria de raio-X

A difratometria de raio-X foi utilizada no estudo da estabilidade térmica dos compósitos STP.

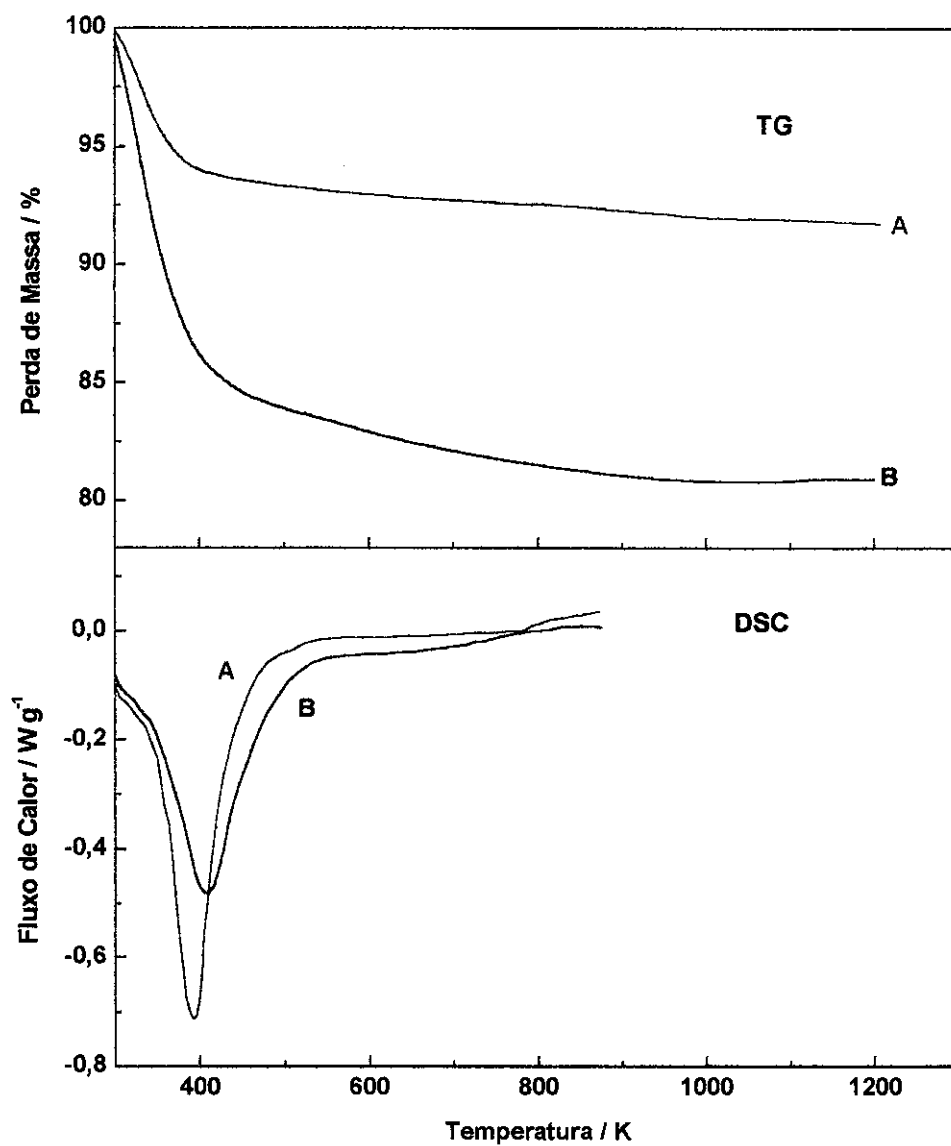


Figura 8 – Curvas termogravimétricas (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o óxido misto ST3 (curva A) e para o compósito STP3 (curva B).

A Figura 9A mostra o difratograma do compósito STP3 sem tratamento térmico prévio. Nenhum pico de difração é observado, indicando que o material é amorfo. As curvas 9B-E mostram os difratogramas da mesma amostra tratada termicamente entre 423 e 1023 K por 8 h e observa-se que o produto não desenvolve picos de difração, mantendo-se amorfo. Entretanto quando o compósito STP3 foi tratado a 1273 K por 8 h (Figura 9F), alguns picos de difração foram desenvolvidos. Os picos de difração de pequena intensidade observados foram comparados com dados padrões publicados pelo JCPDS^{78,79} e são atribuídos a cristallitos de SiO₂ (picos marcados com a) e de TiO₂ (picos marcados com b). Os cristallitos formados foram identificados como a α -cristobalita (SiO₂ JCPDS: 39-1425)^{80,81} e a anatase (TiO₂ JCPDS: 21-1272)⁸².

Para as amostras dos compósito STP, aquecidas a 1273 K por 8 h, nenhum pico de difração atribuído às espécies cristalinas de fosfato ou pirofosfato pode ser detectado.

O comportamento dos compósitos STP1, STP2 e STP3, sob tratamento térmico, com relação à difração de raio-X, foi semelhante para todas as amostras.

I.3.9 - Ressonância magnética nuclear (RMN) de ³¹P de sólido

Os espectros de RMN de ³¹P das amostras sólidas, resultantes do tratamento térmico do compósito STP3, estão apresentados na Figura 10. As amostras STP calcinadas à temperaturas entre 423 e 1023 K por 8 h apresentaram somente um pico largo centrado a -8,3 ppm, o qual foi atribuído à espécie HPO₄²⁻, sendo muito próximo ao que foi recentemente publicado para o RMN ³¹P do Ti(HPO₄)₂.2H₂O, observado a -9,3 ppm^{2,83}. Esta atribuição corrobora com a análise dos dados de XPS apresentada no item I.3.6.

Nas amostras STP, tratadas termicamente a 1273 K por 8 h, foram observados dois picos largos na região de -35 a -55 ppm, os quais foram atribuídos à espécie pirofosfato^{47,84}.

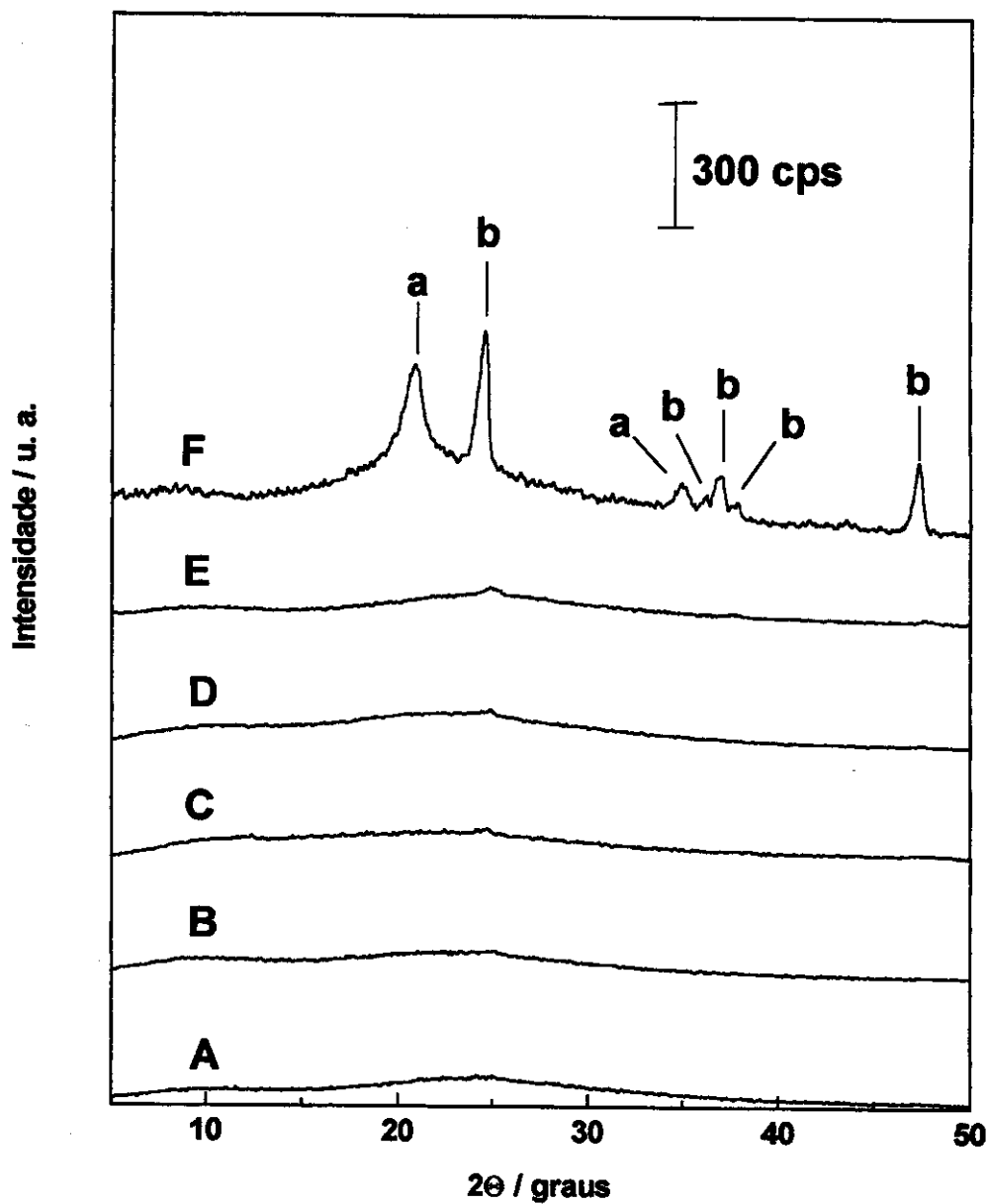


Figura 9 – Difrátogramas de raio-X do compósito STP3: (A) sem aquecimento e após tratamento térmico por 8 h a (B) 423, (C) 623, (D) 823, (E) 1023 e (F) 1273 K. Os picos marcados com (a) são atribuídos à α -cristobalita, enquanto os com (b) são atribuídos à anatase.

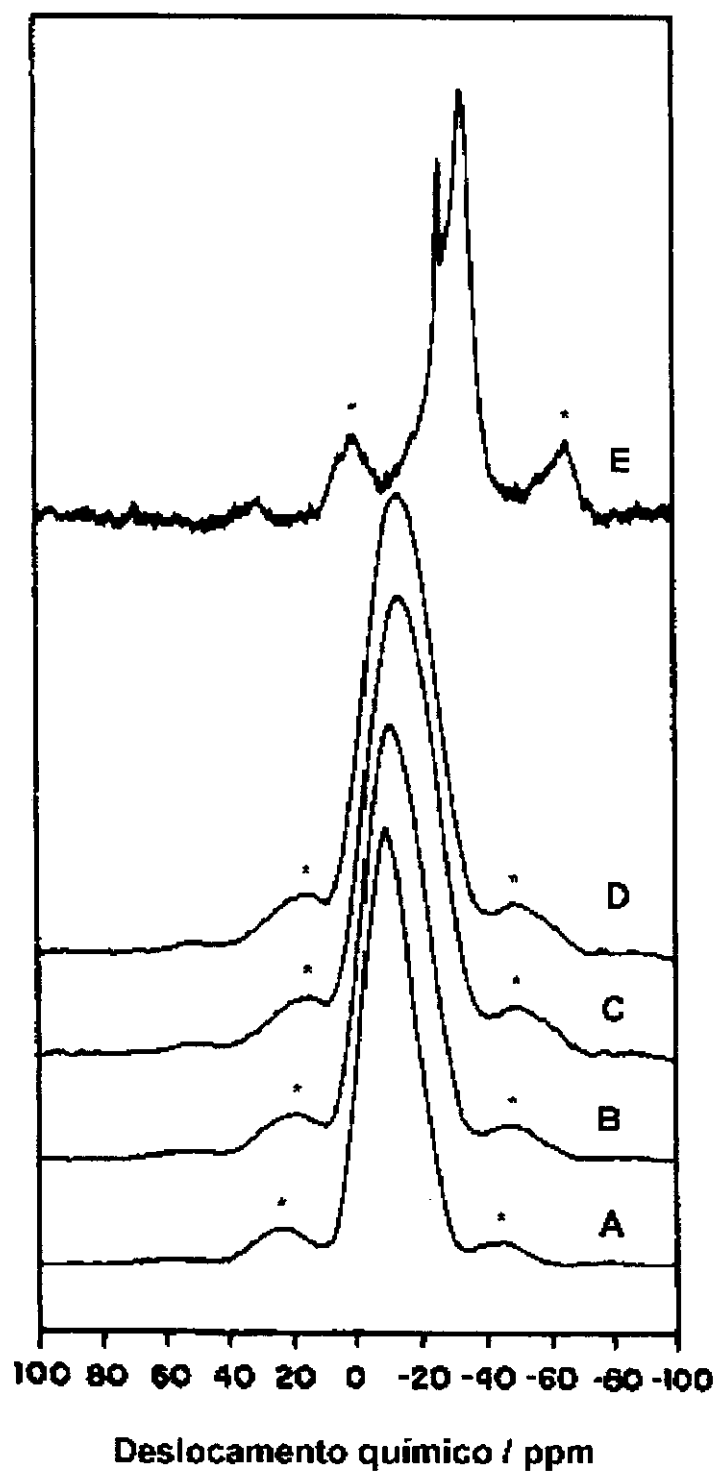


Figura 10 – Espectros de RMN ^{31}P do compósito STP3: (A) sem aquecimento prévio e tratados termicamente por 8 h a (B) 623, (C) 823, (D) 1023 e (E) 1273 K. Os picos marcados com (*) indicam as bandas laterais de rotação.

I.3.10 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Para verificar o grau de dispersão das partículas de TiO_2 e dos grupos fosfato sobre os compósitos STP realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Os compósitos STP1 e STP2 também foram analisados por SEM, porém suas respectivas micrografias serão omitidas, por apresentarem as mesmas características morfológicas da amostra STP3.

A micrografia do compósito STP3, mostrada na Figura 11A, apresenta uma superfície relativamente lisa e de forma irregular devido ao processo de obtenção das partículas de óxidos mistos (trituração mecânica).

A uniformidade da dispersão das partículas de TiO_2 nos materiais foi verificada pelo mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A imagem correspondente a este mapeamento é mostrada na Figura 11B e observa-se que os átomos de titânio estão altamente dispersos na matriz. A linha de emissão utilizada foi a $\text{Ti K}\alpha = 5,52 \text{ keV}$ e $\text{Ti K}\beta = 4,93 \text{ KeV}$ ⁸⁵.

Na Figura 11C é mostrada a imagem correspondente ao mapeamento dos átomos de fósforo na superfície do compósito STP3. Podemos verificar que os grupos fosfato superficiais estão também altamente dispersos. A linha de emissão utilizado do fósforo foi a $\text{P K}\alpha = 2,06 \text{ keV}$ ⁸⁵.

Assim, é bastante claro que, dentro da ampliação utilizada (1000x), os átomos de titânio, bem como os de fósforo, estão altamente dispersos na matriz e nenhuma evidência de ilhas ou aglomerados de fosfato de titânio pode ser detectada.

I.3.11 – Espectros eletrônicos

A espectroscopia na região do ultravioleta tem sido utilizada para caracterizar a estrutura dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ cristalinos e amorfos⁸⁶. O TiO_2 é um óxido semicondutor com uma banda “gap” facilmente medida. A borda da banda de absorção no ultravioleta é fortemente influenciada pelo tamanho do “cluster” de TiO_2 com diâmetros menores que 10 nm, os quais podem ser atribuídos ao efeito do tamanho quântico para os semicondutores^{87,88}.

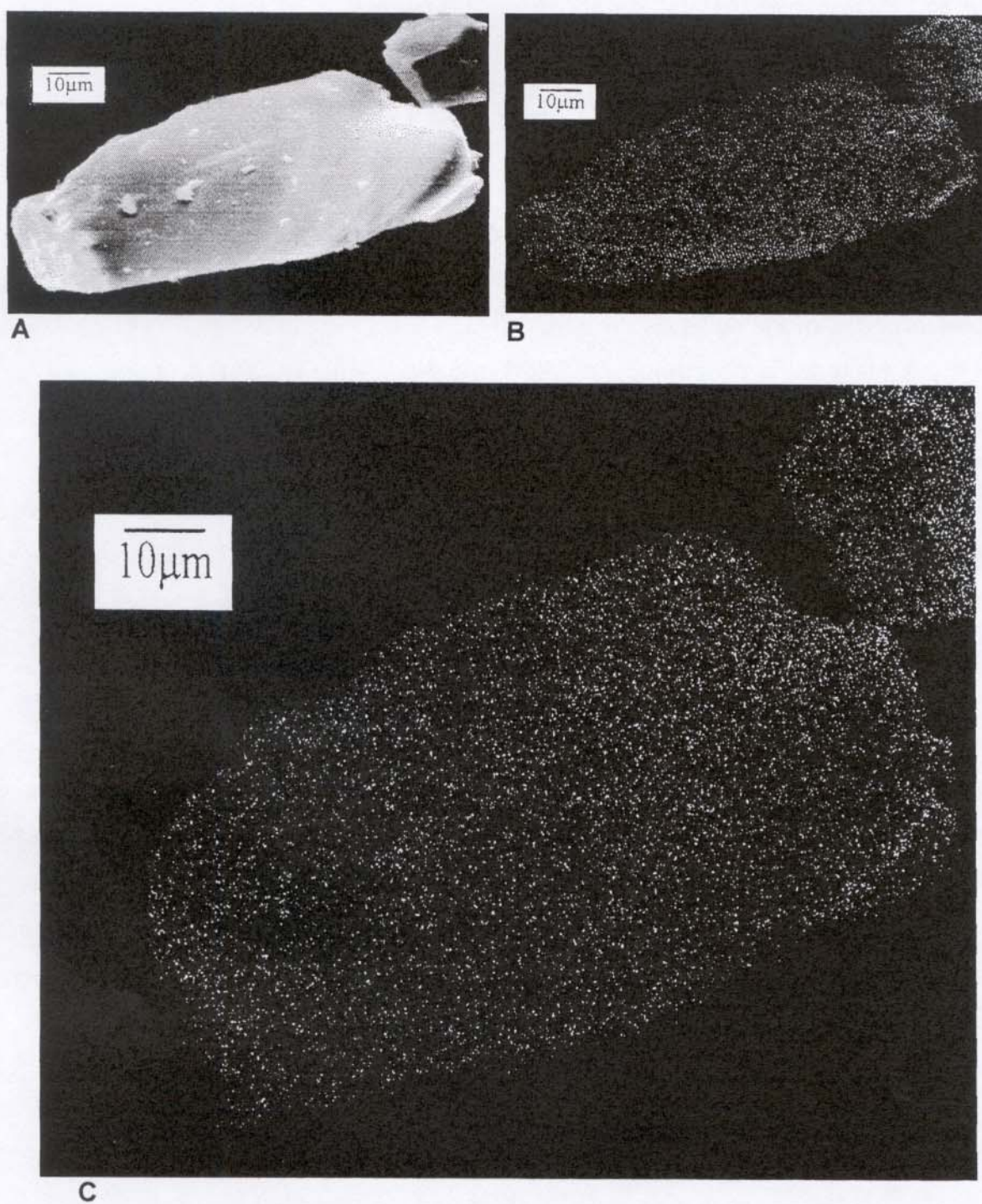


Figura 11 – Micrografia SEM do compósito STP3 (A) e mapeamentos de titânio (B) e fósforo (C) por EDS.

A Figura 12 mostra as bandas de absorção na região do ultravioleta para as amostras ST e STP com razões atômicas (calculadas a partir dos dados do XPS) de Ti:Si entre 1:7 e 1:21.

O aumento da quantidade de átomos de titânio na matriz não influencia significativamente a posição da borda da banda de absorção no ultravioleta, que se mantém na região de 310 nm. A posição da borda da banda de absorção para o rutilo é observada em comprimento de onda maior, isto é, 410 nm⁴⁶.

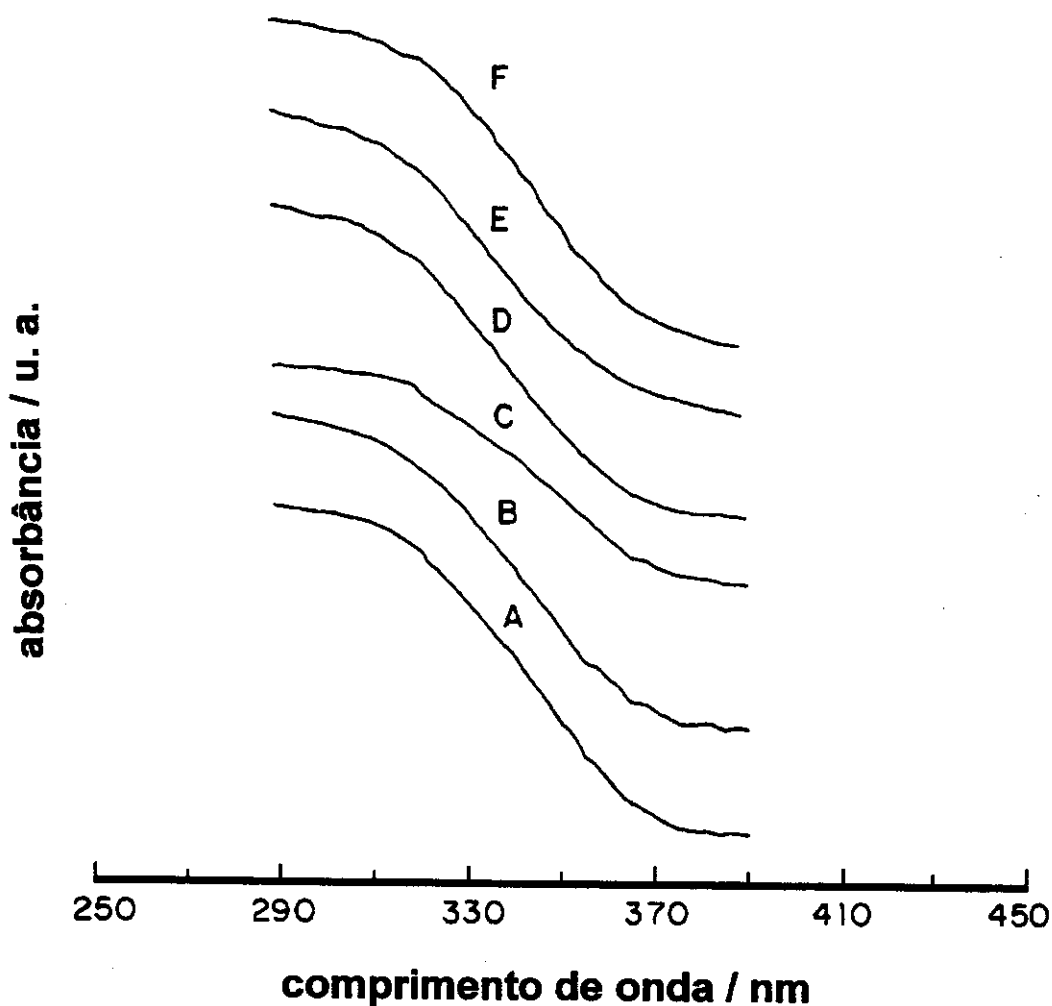


Figura 12 – Espectros de absorção na região do ultravioleta dos óxidos mistos ST e dos compósitos STP, dispersos em CCl_4 (grau espectrofotométrico) em cela de quartzo com 0,1 cm de caminho ótico: (A) ST1, (B) ST2, (C) ST3, (D) STP1, (E) STP2 e (F) STP3.

Resultados recentes de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta de uma peneira molecular de titanossilicato revelou um pico de absorção a 212 nm com um ponto médio de borda de absorção a 260 nm⁸⁹. Neste material, o titânio substituiu diretamente o silício no tetraedro SiO_4^{4-} e a concentração do titânio é tão baixa que virtualmente nenhuma ligação Ti-O-Ti está presente. Resultados de espectroscopia na região do ultravioleta de sílicas mesoporosas com 2% (em massa) ou menos de TiO_2 indicaram que os átomos de titânio podem residir em uma matriz de sílica amorfa com poucas ou nenhuma ligação Ti-O-Ti⁹⁰.

Em trabalhos recentes sobre a preparação de óxidos mistos de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ pelo processo de sol-gel^{46,58}, com uma razão atômica de Ti:Si = 1:8 e uma borda de banda de absorção em 330 nm, o domínio das partículas de TiO_2 foi estimado em 1 nm. Visto que a borda da banda de absorção no ultravioleta é uma função do tamanho das partículas de TiO_2 , a mesma ordem de grandeza para o tamanho das partículas de TiO_2 no ST e STP foi sugerido em nosso caso.

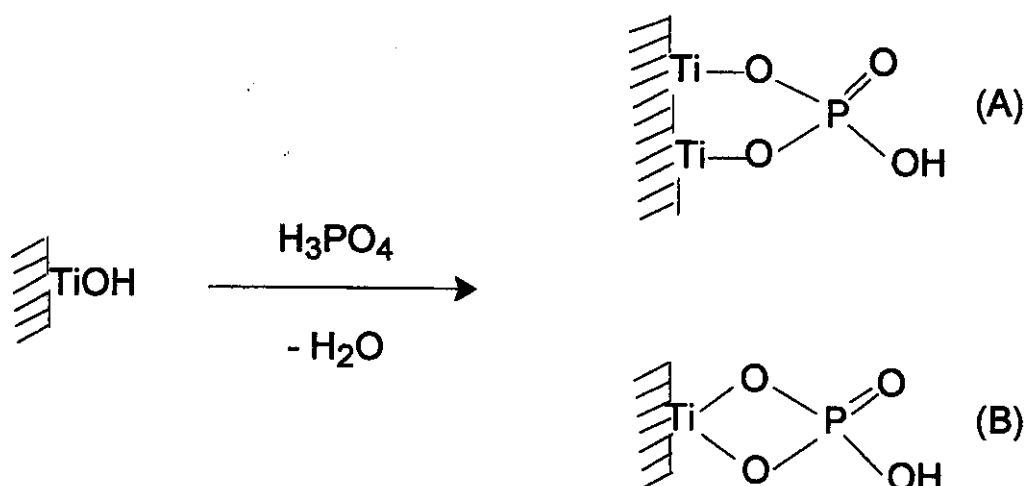
Considerando-se que a energia de “gap” é a energia necessária para absorver um fóton, o seu valor estimado para os produtos ST e STP é de 4,0 eV (310 nm).

Este valor da energia de “gap” um pouco maior do que o observado para a anatase (3,3 eV / 370 nm) ou o rutilo (3,0 eV / 410 nm)^{46,58}, provavelmente é devido à influência do tamanho do “cluster” de TiO_2 formado no material ST e por ser a sílica uma matriz isolante.

I.4 – CONCLUSÕES

O método de síntese empregado neste trabalho (processo de sol-gel) mostrou ser reprodutível. Foi possível a obtenção de materiais com altas concentrações de titânio, altamente disperso superficialmente. A adsorção de fosfato, sobre os óxidos mistos ST, produziu compósitos STP com elevada capacidade de troca protônica, alta área superficial e alta estabilidade térmica.

A espécie adsorvida sobre as matrizes ST foi o HPO_4^{2-} e pode ser descrita pela reação abaixo:



onde (A) e (B) são as formas possíveis que o mono-hidrogeno fosfato pode se ligar átomo de titânio na matriz. O óxido de titânio hidratado é protonado em pH menor que o ponto de carga zero (5,5)¹⁰. A existência de espécies HPO_4^{2-} em temperaturas nas quais ele se transforma normalmente em espécie pirofosfato pode ser explicada considerando-se dois aspectos: o primeiro é que em (A) e/ou (B) os grupos fosfato estão fortemente ligados sobre a superfície e assim apresentam pouca mobilidade; e o segundo, considerando que eles estão altamente dispersos sobre a matriz, a condensação para pirofosfato não ocorre abaixo da temperatura de 1273 K. No mono-hidrogeno fosfato de titânio puro, a temperatura na qual a condensação para pirofosfato ocorre é de 470 K^{8,84}.

O estudo da modificação superficial de óxidos mistos abre um novo campo de investigação bastante promissor. No caso dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fosfato}$, os quais apresentam altos valores de capacidade de troca protônica, área superficial e estabilidade térmica, como também possuem grupos fosfato altamente dispersos superficialmente e de natureza definida (mono-hidrogeno fosfato), abre-se um grande

leque de possibilidades de aplicações, como: trocadores iônicos inorgânicos para processos de troca à altas temperaturas, sensores químicos²⁹ e catalisadores ácidos.

I.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Clearfield, A. *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Inc.: Boca Raton, Fl., 1982.
- 2) Roca, S.; Airoidi, C. *Thermochim. Acta* **1996**, 284, 289.
- 3) Clearfield, A.; Thakur, D. S. *Appl. Catal.* **1986**, 26.
- 4) Fitch, A. *Clays Clay Miner.* **1990**, 38, 391.
- 5) Menéndez, F.; Rodrigues, M. L.; Rodrigues, J.; García, J. R. *Solv. Extr. Ion Exchange*, **1995**, 13, 179.
- 6) Alberti, G.; Torracca, E. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 317.
- 7) Dolmatov, Y. D.; Bulavina, Z. N.; Dolmatov, M. Y. *Radiochim. Acta* **1972**, 14, 562.
- 8) Soria, J.; Iglesias, J. E.; Sanz, J. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 2515.
- 9) Gonzales, F.; Llavona, R.; Garcia, J. R.; Rodrigues, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 829.
- 10) Brinker, C.J.; Scherer, G. W. *The Physycs and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc.: San Diego, 1990.
- 11) De Lange, R. S. A.; Hekkenk, J. H. A.; Kleizer, K.; Burggraaf, A. J. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 191, 1.
- 12) Schraml-Marth, M.; Walther, K. L.; Wokaun, A.; Handy, B. E.; Baiker, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 143, 93.
- 13) Haereid, S.; Dahle, M.; Lima, S.; Einarsrud, M. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 186, 96.
- 14) Salvado, M. J. M.; Margaça, F. M. A.; Teixeira, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, 163, 115.
- 15) Morikawa, H.; Osuka, T.; Marumo, F.; Yasumori, A.; Yamane, M.; Momura, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 82, 970.

- 16) Itoh, M.; Hattori, H.; Tanabe, K. *J. Catal.* **1974**, *35*, 225.
- 17) Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477.
- 18) Ko, E. I.; Chen, J. P.; Weissman, J. G. *J. Catal.* **1987**, *105*, 511.
- 19) Nakabayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 914.
- 20) Sohn, J. R.; Jang, H. J. *J. Catal.* **1991**, *132*, 563.
- 21) Imamura, S.; Tarumoto, H.; Ishida, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1449.
- 22) Imamura, S.; Ishida, S.; Tarumoto, H.; Saito, Y.; Ito, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 757.
- 23) Hutter, R.; Dutoit, C. M.; Mallat, T.; Schneider, M.; Baiker, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 163.
- 24) Ridgen, J. S.; Newport, R. J.; Smith, M. E.; Dirken, P. J.; Bushmell-Wye, G. J. *Mater. Chem.* **1996**, *6*, 337.
- 25) Evans, D. L. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *52*, 115.
- 26) Delattre, L.; Babonneau, F. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2385.
- 27) Hayashi, T.; Yamada, T.; Saito, H. *J. Mat. Sci.* **1983**, *18*, 3137.
- 28) Cheng, J.; Wang, D. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 288.
- 29) Ferreira, C. U.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T. *J. Sol. State Electrochem.* no prelo.
- 30) Gonçalves, J. E.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C. *J. Non-Cryst. Solids* no prelo.
- 31) Perrin, D. D.; Armarego, L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Ltd, Oxford 1989.
- 32) Assumpção, R.M.V.; Morita, T. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2ª ed., E. Blusher Ltda, São Paulo, 1972.
- 33) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works association and Water Environment Federation, 18ª ed., 1992, p. 4-114.
- 34) Manual de Instrução do Aparelho Flowsorb II 2300 da Micromeritics, 1987.
- 35) Swift, P. *Surf. Interf. Analysis* **1982**, *4*, 47.
- 36) Dilks, A. em "Characterization of Polymer by ESCA in Developments in Polymer Characterization", J. V. Dawkins (ed.), vol.2, Applied Science Publisher Ltd., Londres, 1980, p. 145.
- 37) Scofield, J. H. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 129.
- 38) Powell, C. J. *Surf. Sci.* **1974**, *44*, 29.

- * 39) Rosenthal, G. L.; Caruso, J. J. *Solid State Chem.* **1991**, *93*, 128.
- 40) Gil, V. M. S.; Geraldes, C. F. G. C. *Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulberkian, Lisboa, 1987.
- 41) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- 42) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- 43) Livage, J.; Henry M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259.
- 44) Cogan, H. D.; Setterstrom, C. A. *Chem. and Eng. News* **1946**, *24*, 2499.
- 45) Hench, L. L.; Orcel, G.; Nogues J. L. in *Better Ceramics Through Chemistry II*, C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (eds.) Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986, p. 35.
- 46) Liu, Z.; Davis, R. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1253.
- 47) Strelko, V. V.; Khainakov, S. A.; Kvashenko, A. P.; Belyskov, V. N.; Bortun, A. I. *J. Appl. Chem., USSR* **1988**, *61*, 1922.
- 48) Abe, M.; Wang, P.; Chitrakar, R.; Tsuji, M. *Analyst* **1989**, *114*, 435.
- 49) Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C. *Analyst* **1991**, *116*, 281.
- 50) Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis* Saunders College Publishing, Orlando: Florida, 4th ed., 1992, p. 376.
- 51) Liu, Z.; Tabora, J.; Davis, R. J. *J. Catal.* **1994**, *149*, 117.
- 52) Miller, J. B.; Ko, E. I. *J. Catal.* **1996**, *159*, 58.
- 53) Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T. *Exchange Property of Titanium(IV) and Zirconium(IV) Oxides Grafted on Silica Gel Surface. Sorption of Chromium(VI) from an Acid Solution* in: *New Developments in Ion Exchange* Mitsuo Abe, Takeshi Kataoka and Takashi Suzuki eds., Kodansha Ltd. and Elsevier Science Publishers, Tokyo: Japan, 1991, p. 607-612.
- 54) Kawano, Y.; Denofre, S.; Gushikem, Y. *Vibrat. Spectrosc.* **1994**, *7*, 293.
- 55) Hutter, R.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **1995**, *153*, 177.
- 56) Negrishi, N.; Fujii, T.; Anpo, M. *Langmuir*, **1993**, *9*, 3320.
- 57) Salvado, I. M. M.; Navarro, J. M. F. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *147&148*, 256.
- 58) Davis, R. J.; Liu, Z. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2311.
- 59) Corbridge, D. E. C.; Lowe, E. J. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 493.
- 60) Corbridge, D. E. C.; Lowe, E. J. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4555.

- 61) Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1970.
- 62) Silverstein, R.M.; Bassler, G.Q.; Morrel, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, 1991.
- 63) Gorlich, E.; Blaszcak, K.; Handke, M. *Min. Pol.* **1983**, *14*, 3.
- 64) Shoval, S.; Champagnon, B.; Panczer, G. *J. Thermal Anal.* **1997**, *50*, 203.
- 65) Handbook of Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Jill Chastain, Minnesota, 1992.
- 66) Shalvoy, R. B.; Reucroft, P. J.; Davis, B. H. *J. Catal.* **1978**, *56*, 336.
- 67) Nefedov, V. I.; Gati, D.; Dzhurinskii, B. F.; Sergushim, N. P.; Salyn, V. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1975**, *20*, 1279.
- 68) Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; Moreira, J. C. *Colloids Surf.* **1991**, *57*, 119.
- 69) Mukhopdhyay, S. M.; Garofalini, S. H. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *126*, 202.
- 70) Bittar, A.; Sayari, A.; On, D. Trong; Bonneviot, L.; Kaliaguine, S. *Anais of 6th Brazilian Seminar on Catalysis*, Inst. Brasileiro de Petróleo, 1992, p.557.
- 71) Bittar, A.; Sayari, A.; On, D.; Bonneviot, L. *Catal. Lett.* **1992**, *16*, 85.
- 72) Silva, L. R. D.; Gushikem, Y.; Gonçalves, M. C.; Rodrigues-Filho, U. P. Castro, S. *C. J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 1669.
- 73) Alberti, G.; Costantino, U.; Giovagnotti, M. L. L. *Gazz. Chim. Ital.* **1980**, *110*, 61.
- 74) Hosono, H.; Abe, Y. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *190*, 185.
- 75) Bortun, A.; Strelko, V. V. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 249.
- 76) Bortun, I. A.; Bortun, L. N.; Khainakov, A.; Alonso, J. I. G.; García, R.; Clearfield, A. *Solv. Extr. And Ion Exch.* **1997**, *15*, 895.
- 77) Bortun, A. I.; Khainakov, S. A.; Bortun, L. N.; Poojary, D. M.; Rodriguez, J.; Garcia, J. R.; Clearfield, A. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1805.
- 78) Powder Diffraction File Search Manual, published by The Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1973.
- 79) JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, 1997, PCPDFWIN, v. 1.30.
- 80) Wong-Ng, W.; McMurdie, M.; Paretzkin, B.; Hubbard, C.; Dragoo, A. NBS, Gaithersburg, MD, USA, ICDD Grant-in-Aid, 1988.

- 81) Lipson, H.; Steeple, H. *Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns*, MacMillan and Co., London, 1970, p. 116-117.
- 82) Natt. Bur. Stand. (U.S.), *Monogr.* **1969**, 25, 82.
- 83) Nakayama, H.; Eguchi, T.; Nakamura, N.; Yamaguchi, S.; Danjvo, M.; Tsuchioka, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1063.
- 84) Sanz, J.; Iglesias, J.E.; Soria, J.; Losila, E.R.; Aranda, M.A.G.; Bruque, S. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 996.
- 85) Goodhey, P. J.; Humphreys, F. J. *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed.: Taylor & Francis, London, 1992.
- 86) Anpo, M.; Nakaya, H.; Kodama, S.; Kubokawa, Y.; Domen, K.; Onishi, T. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1633.
- 87) Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.
- 88) Davis, R. J. *Chem. Mater.* **1992**, 130, 440.
- 89) Reddy, J.S.; Kumar, R. *J. Catal.* **1991**, 130, 440.
- 90) Liu, Z.; Crumbaugh, G. M.; Davis, R. J. *J. Catal.* **1996**, 159, 83.

CAPÍTULO II

Preparação, Caracterização e Propriedades Ácidas do Compósito $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato

II.1 – INTRODUÇÃO

O fosfato de zircônio(IV) vem sendo estudado desde a década de 50 como trocador iônico¹⁻¹¹. Devido à sua alta acidez, outras aplicações tecnológicas têm sido estudadas, como a sua utilização em reações de catálise heterogênea¹¹⁻¹⁵, como suporte cromatográfico¹⁶ e no desenvolvimento de fases cromatográficas quirais¹⁷ e mais recentemente, no desenvolvimento de sensores químicos e biossensores¹⁸⁻²¹. Os primeiros estudos foram realizados com o material amorfo. Entretanto, o interesse nos últimos anos tem sido nas formas cristalinas e semi cristalinas do fosfato de zircônio, devido à sua estrutura definida facilitar as interpretações sobre os fenômenos de adsorção envolvidos. No entanto, as aplicações do material amorfo continuam a ter grande interesse.

A preparação do fosfato de zircônio(IV) é normalmente realizada pela reação de um sal de zircônio(IV) solúvel em água com uma solução aquosa de ácido fosfórico, obtendo-se em muitos casos um pó fino com baixa resistência mecânica, baixa área superficial e também pequena estabilidade térmica¹.

Uma forma de melhorar as características do fosfato de zircônio(IV) do ponto de vista prático, seria preparar matrizes possuindo alta área superficial, melhor resistência mecânica, granulometria adequada para ser utilizado nas mais diversas aplicações e, se possível, aumentar a sua estabilidade térmica. Com o objetivo de resolver este problema, Le Van So²²⁻²⁴ preparou o fosfato de zircônio suportado sobre sílica gel. Entretanto o método utilizado foi o de precipitação de ácido silícico com fosfato de zircônio cristalino. O fosfato de zircônio está presente, portanto em toda a estrutura do sólido, e não somente na superfície. Isto dificulta o controle das propriedades mecânicas do material, pois nem todos os grupos fosfato ficam disponíveis para a troca iônica.

Gushikem e colaboradores descreveram a preparação de óxidos metálicos (Ti, Zr e Nb) altamente dispersos sobre a superfície da sílica gel, assim como algumas aplicações para estes novos materiais²⁵⁻²⁹. Assim, a preparação de fosfato de zircônio(IV) altamente disperso sobre a superfície da sílica gel foi realizada logo em seguida, a partir do óxido de zircônio altamente disperso sobre a sílica gel³⁰.

Entretanto, o método utilizado de reação entre o ZrCl_4 e a sílica gel com posterior hidrólise e em seguida reação com o ácido fosfórico, produz materiais com baixa capacidade de troca, devido às pequenas quantidades de ZrO_2 enxertadas na superfície da sílica gel e os teores ainda menores de fosfato que conseguem reagir com o óxido de zircônio superficial.

Com o objetivo de se obter materiais com quantidades maiores de fosfato de zircônio(IV) em sua superfície e com propriedades interessantes do ponto de vista prático, a adsorção de fosfato sobre óxidos binários do tipo $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, onde a estrutura de sílica pode conferir propriedades desejáveis como a alta área superficial, uma alta resistência mecânica e uma melhor estabilidade térmica, nos pareceu bastante interessante.

Os óxidos mistos SiO_2/MO_2 (M = metal de transição) podem ser preparados pelo método de sol-gel com alta dispersão dos componentes no sólido obtido³¹⁻³⁶. Estas características podem ser fortemente afetadas pela evolução estrutural do material durante o processo reacional. A preparação do $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ pelo método de sol-gel com alto grau de homogeneidade não é uma tarefa fácil, devido à grande diferença na velocidade de hidrólise e condensação de ambos os precursores, o tetraetil-ortossilicato e o tetrabutóxido de zircônio(IV). A hidrólise e a condensação do tetrabutóxido de zircônio(IV) é muito mais rápida do que a do tetraetil-ortossilicato, favorecendo a precipitação do óxido metálico³⁷.

No presente capítulo serão descritas a forma de preparação dos xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$, a caracterização da espécie fosfato adsorvida sobre a superfície dos xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, através de análises químicas, medidas de área superficial e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS), a estabilidade térmica dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$, através de análises térmicas, de ressonância magnética nuclear de ^{31}P de sólido e difratometria de raio-X. O estudo da capacidade de adsorção de amônia gasosa pelos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ também foi estudada por meio de espectros na região do infravermelho, análises químicas e curvas de dessorção de amônia com temperatura programada (TPD).

II.2 – PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 – Solventes empregados

A água utilizada foi desmineralizada conforme descrito no item I.2.1.1 e o etanol anidro foi obtido conforme o procedimento apresentado no item I.2.1.2.

II.2.2 – Preparação do xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ)

O xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ), com diferentes quantidades de ZrO_2 foi preparado pelo método sol-gel de acordo com o seguinte procedimento: 15,7 cm³ de uma solução 3,0 mol dm⁻³ de ácido clorídrico (Nuclear) foram adicionados em 250 cm³ de uma solução de tetraetil-ortossilicato (TEOS) (Aldrich) em etanol anidro na proporção de 1:1 (v/v) (solução B). Esta solução foi mantida em agitação e aquecida a 353 K por 2,5 h, após as quais, foi retirado o aquecimento e aguardou-se que a temperatura da solução retornasse à temperatura ambiente. A seguir, foram adicionados lentamente 80,0 cm³ de uma solução 0,75 mol dm⁻³ de tetrabutóxido de zircônio(IV) (TBZ em solução a 80% em butanol - Aldrich) em etanol anidro e a mistura foi mantida com agitação por 3 h na temperatura ambiente. Então, foi adicionado lentamente uma solução contendo 7,8 cm³ de uma solução 3,0 mol dm⁻³ de ácido clorídrico (Nuclear) em 75 cm³ de etanol anidro e a mistura resultante foi agitada por mais 2 h à temperatura ambiente. A solução foi então transferida para um béquer de 1 dm³ e este foi parcialmente tampado com um filme de cloreto de polivinila (PVC) e a temperatura foi elevada e mantida a 333 K até a total gelatinização da mistura. O gel resultante foi seco a 383 K por 24 h, triturado e peneirado para se obter partículas de tamanho entre 0,15 a 0,25 mm. O xerogel, assim obtido foi lavado com etanol por 72 h em um extrator de Soxhlet. Duas outras amostras, tendo diferentes quantidades de ZrO_2 foram também preparadas pela adição à solução B de 80,0 cm³ de uma solução 1,25 ou 1,75 mol dm⁻³ de tetrabutóxido de zircônio(IV) (TBZ em solução a 80% em butanol - Aldrich) em etanol anidro. A sequência destas preparações foram

as mesmas, como descrito anteriormente.

A rota sintética está apresentada, esquematicamente, na Figura 1.

II.2.3 – Adsorção do fosfato sobre os xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ)

II.2.3.1 – Método de batelada

O método de batelada foi utilizado na obtenção das isotermas de pH, tempo e concentração na adsorção de fosfato pelos xerogéis SZ. O procedimento empregado foi o mesmo descrito no item I.2.3.1.

II.2.3.2 – A influência do pH

A influência da variação do pH sobre a adsorção foi testada via método de batelada, utilizando-se o mesmo descrito no item I.2.3.2. A finalidade deste estudo foi o de estimar o melhor pH para a adsorção de fosfato sobre os materiais SZ.

II.2.3.3 – A influência do tempo

As isotermas com variação do tempo foram realizadas utilizando-se o mesmo procedimento descrito no item I.2.3.3. A variação de tempo empregada, no entanto foi de 0,5 a 24 h. Este estudo foi executado com a finalidade de se obter o tempo que os xerogéis SZ levam para atingir a adsorção máxima.

II.2.3.4 – A influência da concentração

Com o tempo de contato pré-determinado (veja o item anterior) e fixo em 24 horas variou-se a concentração da solução de ácido fosfórico de $4,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} , tendo-se o volume de solução fixo em 50,0 cm^3 .

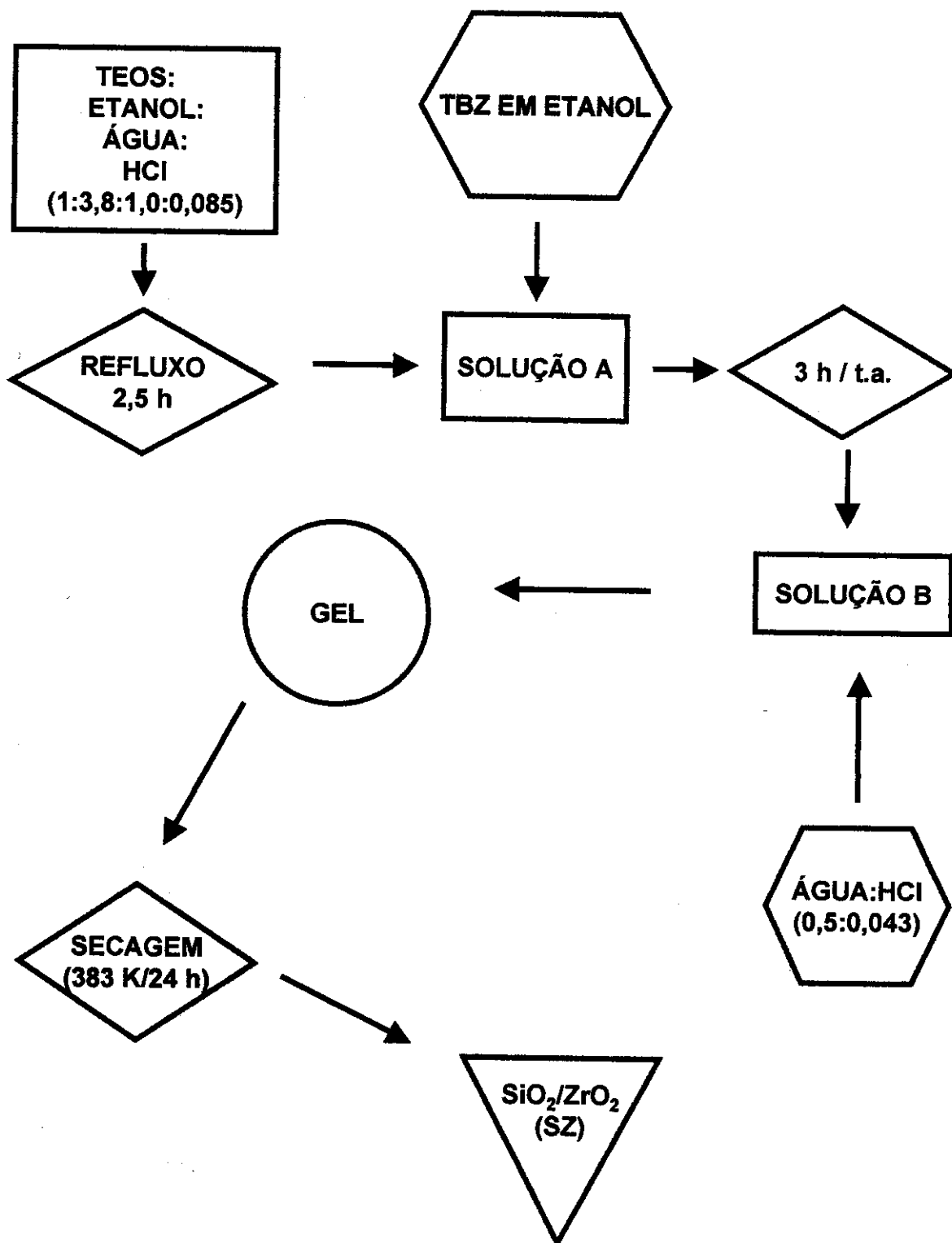


Figura 1 – Esquema da preparação dos xerogéis SZ.

II.2.4 – Preparação do fosfato suportado sobre a matriz $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ)

O fosfato foi obtido pela imersão de 4,0 g de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ em 50,0 cm³ de uma solução 0,4 mol dm⁻³ de ácido fosfórico (Nuclear). A mistura foi agitada por 24 h na temperatura de 298±1 K. O sólido foi filtrado por sucção, lavado exaustivamente com água e seco a 353 K, obtendo-se o compósito $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ (SZP). O material foi estocado sob atmosfera de argônio.

II.2.5 – Adsorção de gás amônia pelo compósito $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}$ (SZP)

Colocou-se 1,0 g do compósito SZP em um balão de fundo redondo de 500 cm³ e a este acoplou-se um fluxo de gás amônia anidra de 20 cm³ min⁻¹ durante 5 min na temperatura ambiente. Em seguida o fluxo de gás amônia foi interrompido e o balão foi conectado a uma linha de vácuo por 3 h o excesso de amônia foi eliminado a 0,133 Pa na temperatura ambiente, obtendo-se o produto $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Fosfato}/\text{NH}_4^+$ (SZPA).

II.2.6 – Caracterização

II.2.6.1 – Análises químicas

A quantidade de zircônio nos materiais SZ e SZP e a quantidade de fósforo nos compósitos SZP foram determinadas da mesma maneira como descrito no item I.2.5.1. As medidas foram realizadas em triplicatas.

A determinação da quantidade de carbono nos materiais SZ e SZP foi realizada em um analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN.

II.2.6.2 – Área superficial e porosidade

As medidas de área superficial específica (S_{BET}) e de porosidade dos materiais foram realizadas da mesma forma como descrito nos itens I.2.5.2 e I.2.5.3,

respectivamente.

II.2.6.3 – Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco com KBr (Ecibra) a 1% (em massa) em um espectrofotômetro FT-IR Bomen, série MB. Os espectros foram registrados após 200 acumulações com resolução de 4 cm^{-1} .

II.2.6.4 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas pelo mesmo procedimento descrito anteriormente no item I.2.5.6.

II.2.6.5 – Difração de raio-X

Os difratogramas de raio-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Shimadzu XD-3A com as seguintes condições: a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,154\text{ nm}$) a 30 kV, uma corrente de 20 mA e uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

II.2.6.6 – Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas dos materiais foram realizadas em um analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo TA-5100, com módulo TGA-2050, aquecendo-se aproximadamente 10 mg das amostras em um intervalo de temperatura compreendido entre 300 e 1223 K a uma velocidade de aquecimento de 5 K min^{-1} , sob um fluxo de argônio de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

As curvas da análise térmica diferencial foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo TA-4100 com módulo DSC-2910 e uma cela DTA-1600, aquecendo-se aproximadamente 10 mg de cada amostra na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 1873 K com uma velocidade de aquecimento de 5 K min^{-1} ,

sob um fluxo de argônio de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. O equipamento foi calibrado com o ponto de fusão dos seguintes padrões metálicos: índio (429,8 K), estanho (505,1 K), zinco (692,7 K) e prata (1234,9 K).

II.2.6.7 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) foram realizadas conforme descrito no item I.2.5.7.

II.2.6.8 – Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P de sólido

Os espectros de RMN de ^{31}P dos compósitos sólidos SZP foram obtidos pela técnica de desacoplamento de alta potência (HPDEC) com rotação em ângulo mágico, onde a amostra é rotacionada no ângulo de $54,7^\circ$ em relação ao campo aplicado na temperatura ambiente. Utilizou-se uma sequência de pulsos com intervalos de 30 s e tempo de contato de 5 ms. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo AC 300P, operado a 121 MHz e o ácido fosfórico 85% ($\delta = 0 \text{ ppm}$) e fosfato de amônio ($\delta = 0,8 \text{ ppm}$) foram utilizados como padrão primário e secundário, respectivamente, para a calibração da escala de deslocamento químico.

II.2.6.9 – Temperatura programada de dessorção (TPD)

As curvas de TPD de amônia dos materiais SZPA foram obtidas utilizando-se um equipamento de fluxo. As amostras (0,050 g) foram colocadas no interior de um tubo de sílica fundida (d. i. = 1 cm), que foi inicialmente purgado sob um fluxo ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) de hélio por 2 h na temperatura ambiente. As medidas de TPD de amônia, entre 298 e 1173 K, foram efetuadas com uma velocidade de aquecimento de 10 K min^{-1} sob um fluxo de hidrogênio ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). A dessorção de amônia das amostras SZPA com a variação da temperatura foi monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD). A água foi removida das amostras por meio de um cilindro contendo KOH anidro.

II.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1 – Preparação dos xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (SZ)

Os xerogéis SZ foram preparados pelo método sol-gel catalisado por ácido clorídrico em um processo envolvendo duas etapas de hidrólise. A razão molar $\text{HCl}:\text{TEOS} = 0,085$ foi empregada na primeira etapa e uma razão molar de 0,043 na segunda etapa. O intuito deste procedimento foi o de se obter um direcionamento sobre a morfologia do sol para um sistema polimérico pouco ramificado^{38,39}. As razões molares $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ de 1,00 na primeira etapa de hidrólise e de 0,50 na segunda etapa foram assim escolhidas para controlar o número de sítios hidrolizados do TEOS e favorecer a sua condensação em cadeias poliméricas lineares³¹. Foi necessário manter a razão molar na segunda etapa (0,50) em um valor pequeno, pois valores maiores ocasionam a gelatinização da mistura de forma instantânea e em algumas vezes foi possível observar precipitados no frasco reacional. Este fato pode ser explicado pela alta reatividade do alcóxido de zircônio⁴⁰⁻⁴³.

A utilização do etanol anidro como solvente no processo sol-gel foi para prevenir a separação líquido-líquido durante os estágios iniciais das reações de hidrólise⁴⁴ e para facilitar a secagem do gel sem diminuir fortemente a área superficial dos materiais, devido à sua baixa pressão de vapor⁴⁵. Além do que, a quantidade de etanol no sistema influencia drasticamente a velocidade de gelatinização.

A adição de três quantidades diferentes de tetrabutóxido de zircônio(IV) (TBZ) foi utilizada com o objetivo de se obter materiais SZ com quantidades de zircônio na superfície das matrizes cada vez maiores.

Assim xerogéis contendo razões molares TBZ:TEOS iguais a 0,11, 0,18 e 0,26 foram preparados e denominados como SZ1, SZ2 e SZ3, respectivamente.

II.3.2 – Adsorção de fosfato sobre os xerogéis SZ

II.3.2.1 – A influência do pH

Os experimentos de adsorção de fosfato realizados em soluções aquosas a 298 K, usando a técnica de batelada, mostraram que a capacidade de adsorção depende do pH da solução, como pode ser visto pela curva da Figura 2. Este comportamento pode ser explicado, como no caso do titânio, pelo fato dos grupos hidroxilas do óxido de zircônio hidratado serem protonados em meio ácido, o que pode ser representado pela reação^{25,46,47}:



Esta reação explica o aumento na adsorção do fosfato com o aumento da acidez do meio, devido ao aumento da carga na superfície da partícula.

Para o ajuste do pH das soluções aquosas de dihidrogeno fosfato de potássio foi utilizado o ácido nítrico, como no caso do titânio^{25,46,47}.

A adsorção de fosfato pelos xerogéis SZ1, SZ2 e SZ3 com relação à variação do pH das soluções aquosas apresenta o mesmo comportamento.

II.3.2.2 – A influência do tempo

A capacidade de adsorção dos materiais SZ foi avaliada em relação ao tempo, uma vez que o tempo necessário para atingir a capacidade máxima de adsorção seria utilizado para a síntese dos compósitos SiO₂/ZrO₂/Fosfato (SZP) (veja o item II.2.4).

A máxima adsorção de fosfato ocorre em pH 1, como pode ser observado na Figura 3. Assim foi utilizado o ácido fosfórico como fonte de fosfato em substituição ao KH₂PO₄.

Como pode ser visto pela Figura 3, o tempo de adsorção máxima de fosfato para os materiais SZ diferem com o conteúdo de zircônio no material, sendo de 13 h para o SZ3, 11 h para o SZ2 e 8 h para o SZ1. Desta forma, foi fixado o tempo de

24 h como o tempo a ser usado nas adsorções de fosfato para os materiais SZ.

II.3.2.3 – A influência da concentração

A isoterma de adsorção de fosfato com a variação de concentração foi necessária para se determinar a concentração de saturação dos materiais SZ, num tempo previamente determinado de 24 h. A Figura 4 mostra o resultado obtido.

Os valores máximos de adsorção de fosfato (em mmol g^{-1}) foram de 0,62, 1,01 e 1,45 para os materiais SZ1, SZ2 e SZ3, respectivamente, todos obtidos na mesma concentração de $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido fosfórico.

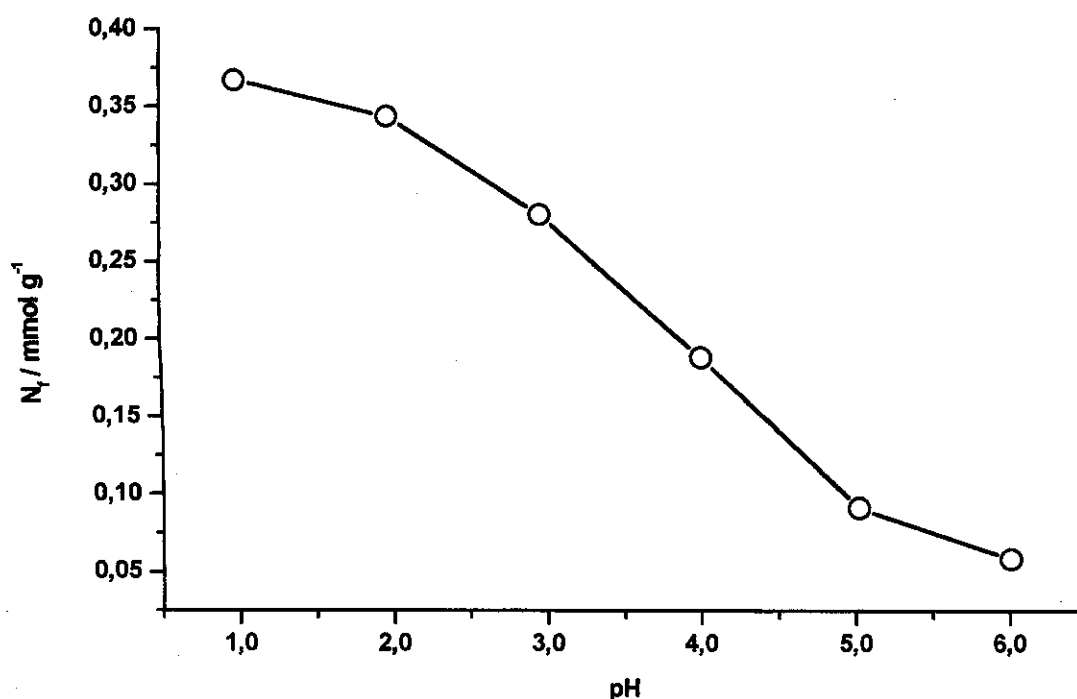


Figura 2 – Isotherma de adsorção de fosfato pelo xerogel SZ3 (0,100 g) utilizando-se alíquotas de $50,0 \text{ cm}^3$ de uma solução de $40,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ de KH_2PO_4 com valores de pH ajustados.

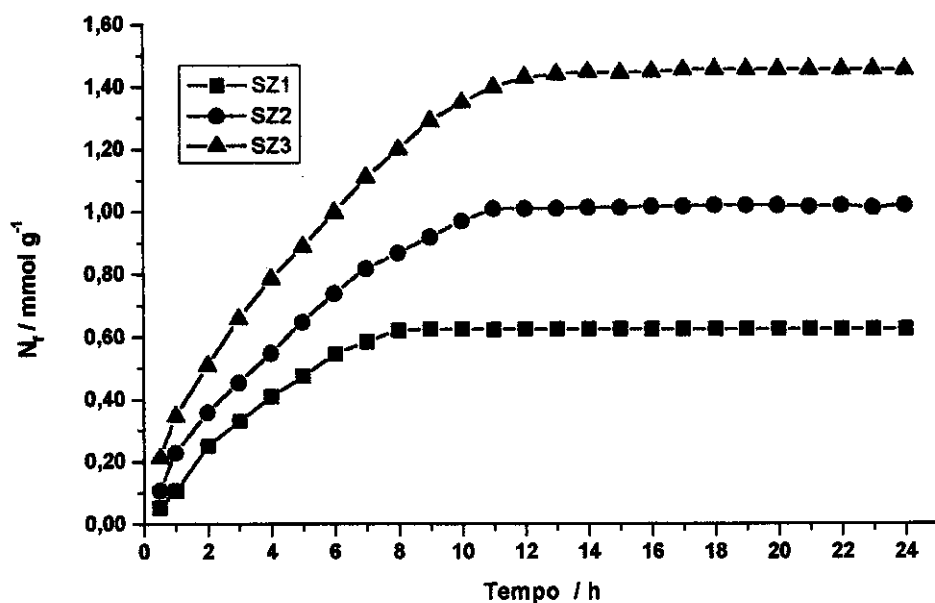


Figura 3 – Adsorção de fosfato pelos materiais SZ (0,100 g) em função do tempo, utilizando-se aliquotas de 50,0 cm³ numa concentração inicial de 40,0 mmol dm⁻³ de ácido fosfórico.

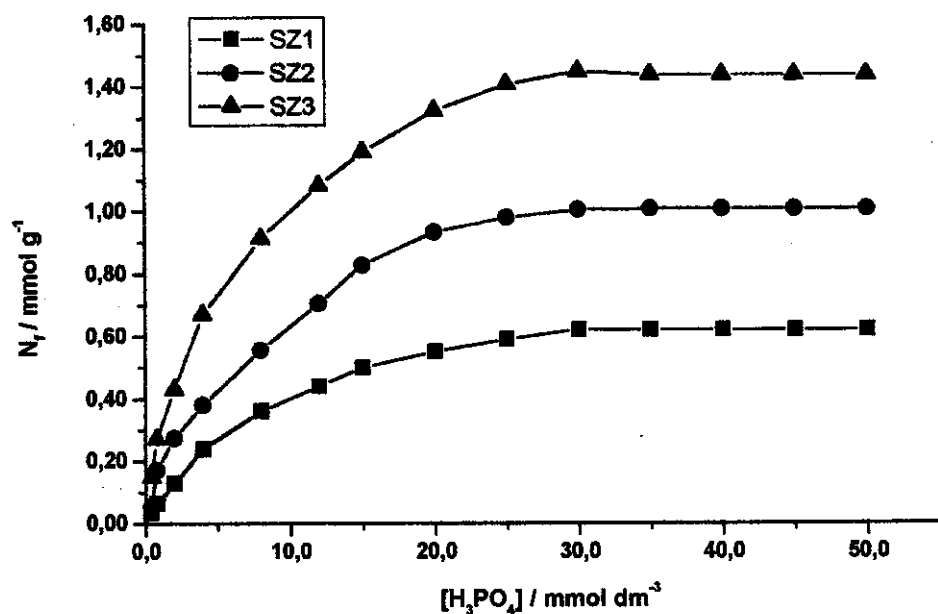


Figura 4 – Curva de adsorção de fosfato pelos xerogéis SZ1, SZ2 e SZ3 (0,100 g em todos os casos), mantendo-se o tempo de 24 h e a temperatura de 298±1 K. O pH inicial das soluções foi de 1,5.

II.3.3 – Preparação dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato (SZP)

O estudo da adsorção de fosfato pelos materiais SZ possibilitou adequar as melhores condições para a síntese dos compósitos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /Fosfato. Assim a preparação descrita no item II.2.4 foi proposta com o objetivo de se obter o máximo de adsorção de fosfato pelos xerogéis SZ.

II.3.4 – Análises químicas, área superficial e volume médio dos poros dos materiais SZ e SZP

O método de fluorescência de raio-X para a determinação do teor de zircônio nos materiais não apresentou resultados coerentes. Uma explicação para o fato pode ser baseada na dificuldade em se obter uma curva de calibração de mesma natureza do material a ser analisado (mistura física de dióxido de zircônio e sílica) e assim um possível efeito de matriz poderia estar ocorrendo⁴⁸.

Um método gravimétrico de análise química foi utilizado em nosso laboratório para a determinação do teor de zircônio nos materiais SZ e SZP, conforme descrito no item I.2.5.1. Este procedimento analítico foi realizado em triplicata.

A determinação de fósforo nos compósitos SZP foi realizada espectrofotometricamente, por meio do método do azul de molibdênio⁴⁹, da mesma forma que foi realizado para os compósitos STP (veja o item I.2.5.1). Este procedimento foi executado em triplicata.

A Tabela 1 mostra os resultados das análises químicas, as áreas superficiais específicas e o volume médio dos poros para os materiais SZ e SZP.

Os resíduos orgânicos encontrados nos xerogéis SZ1, SZ2 e SZ3 são decorrentes da hidrólise parcial das ligações $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ presentes no TEOS, o qual devido às condições experimentais utilizadas (catálise ácida branda)³¹, mantém intactas muitas destas ligações no xerogel SZ. A quantidade do resíduo orgânico decresce substancialmente nas matrizes onde o fósforo foi incorporado, compósitos SZP, porque a solução de ácido fosfórico utilizada neste processo apresenta alta acidez e é mantida em contato com o material por 24 h, possibilitando desta forma, que praticamente todas as ligações do tipo $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ sejam hidrolisadas.

Tabela 1 – Análises químicas, área superficial específica e volume médio dos poros dos xerogéis SiO₂/ZrO₂ (SZ) e dos compósitos SiO₂/ZrO₂/Fosfato (SZP).

Amostras	C%(m/m)	Zr%(m/m)	P%(m/m)	S _{BET} / m ² g ⁻¹	V _p / cm ³ g ⁻¹
SZ1	4,9	17,4		60	0,36
SZP1	0,3	17,3	1,9	636	0,38
SZ2	5,7	25,4		52	0,33
SZP2	0,4	25,1	3,1	541	0,34
SZ3	4,5	32,8		20	0,20
SZP3	0,4	32,4	4,5	432	0,29

As áreas superficiais específicas dos compósitos SZP apresentam valores muito maiores do que as dos xerogéis SZ correspondentes. No entanto, esta diferença é apenas aparente, uma vez que a presença dos grupos orgânicos na superfície dos xerogéis SZ impedem que a adsorção de gás nitrogênio como uma monocamada na superfície dos materiais seja completa durante o processo de medida (método BET) e, conseqüentemente, valores de área superficial menores sejam obtidos^{31,50}.

Os compósitos SZP mostram que as suas áreas superficiais específicas diminuem com o aumento da quantidade de ZrO₂ e desta forma o volume médio dos poros também diminui. Os volumes médios de poros dos materiais SZ e SZP não foram muito afetados pela presença dos grupos orgânicos, uma vez que a técnica de intrusão de mercúrio nas matrizes sólidas é feito sob pressões muito altas.

Os altos valores das áreas superficiais específicas dos materiais SZP indicam que estes materiais são microporosos^{31,32,51}.

Os xerogéis SZ não se apresentam como materiais estáveis termicamente. Isto pode ser comprovado observando-se o seu comportamento sob tratamento térmico a 623 K. A Figura 5 mostra que as áreas superficiais são reduzidas a valores próximos de zero após 9 h para o SZ1 e após 5 h para o SZ2 e SZ3 de tratamento térmico a 623 K.

As capacidades de troca protônica para os compósitos SZP foram determinadas por titulação ácido-base após as amostras sólidas terem sido

submetidas ao método de batelada, utilizando-se como solução trocadora uma solução aquosa saturada de KCl (Nuclear). Os valores obtidos em mmol g^{-1} foram: SZP1= 1,22, SZP2= 2,01 e SZP3= 2,90. Estes valores quando comparados com os valores obtidos pelas isotermas de adsorção de fosfato apresentadas no item II.3.2, sugerem que a espécie fosfato adsorvida sobre a superfície dos compósitos SZP seja o H_2PO_4^- .

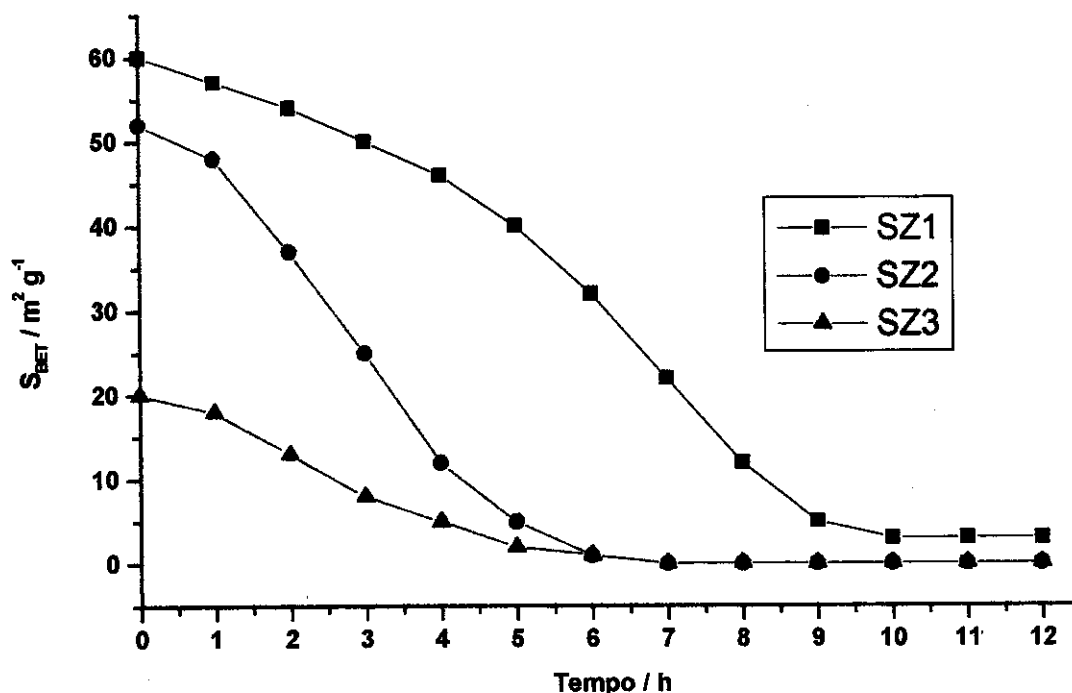


Figura 5 – Comportamento da área superficial específica dos xerogéis SZ em relação ao tempo de tratamento térmico a 623 K.

Os compósitos SZP apresentam-se como materiais altamente estáveis ao tratamento térmico a 1273 K por 16 h. Isto pode ser verificado na Figura 6 pelo comportamento da área superficial destes materiais e na Figura 7 pelo comportamento da sua capacidade de troca protônica. Sob a temperatura de 1623 K por 16 h os compósitos sofrem drástica redução de sua área superficial específica e correspondente perda de sua capacidade de troca protônica, sugerindo que nesta temperatura mudanças estruturais importantes ocorrem no compósito.

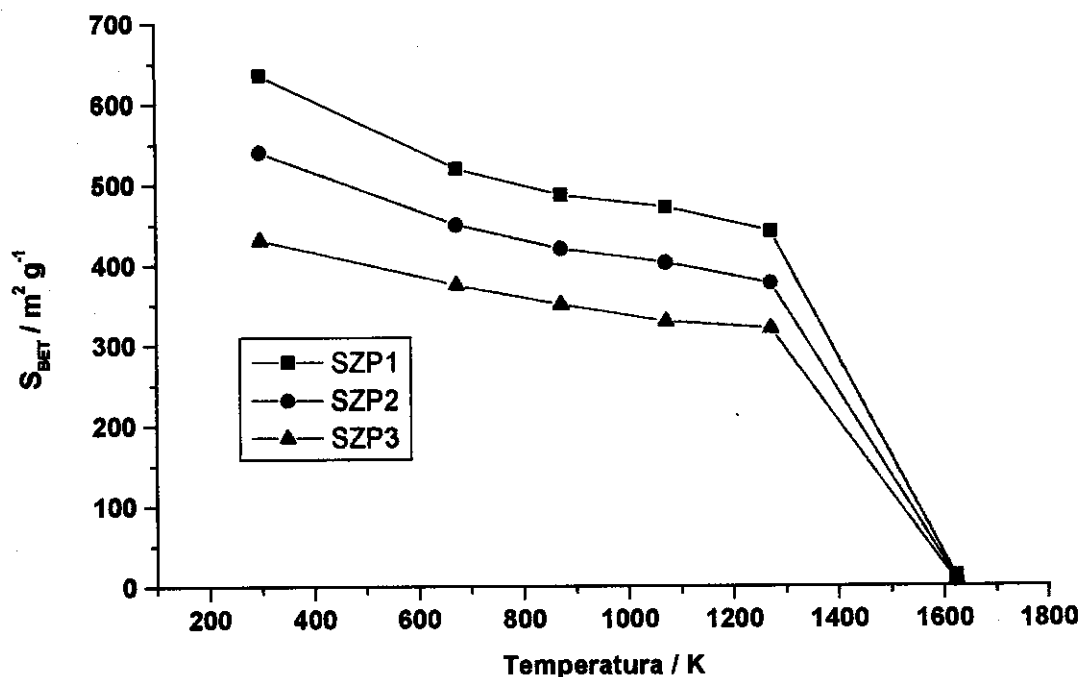


Figura 6 – Área superficial específica dos compostos SZP tratados termicamente à várias temperaturas.

II.3.5 – Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 8 mostra os espectros na região do infravermelho para os xerogéis SZ.

A banda a 2987 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento da ligação C-H, $\nu(\text{CH})^{52,53}$, dos grupos etóxi residuais da hidrólise parcial do TEOS, os quais ainda se encontram ligados na matriz e não pode ser observada na Figura 9 para os materiais SZP. O não aparecimento da banda a 2987 cm^{-1} nos compostos SZP pode ser explicado pela hidrólise dos grupos etóxi durante o processo de adsorção de fosfato pelos xerogéis SZ.

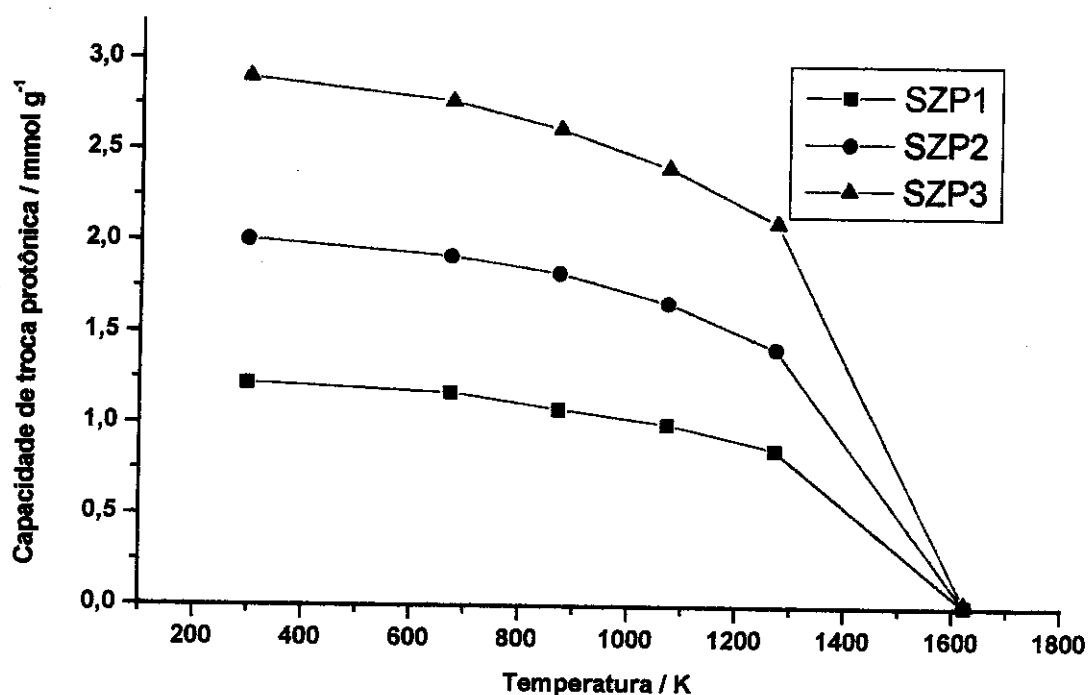


Figura 7 – Capacidade de troca protônica dos compósitos SZP tratados termicamente à várias temperaturas.

As bandas a 1187, 1063, 790 e 450 cm^{-1} na Figura 8 podem ser todas atribuídas aos diferentes modos vibracionais de estiramento dos grupos Si-O-Si e O-Si-O nos xerogéis SZ^{54,55}. Assim a banda localizada a 1187 cm^{-1} está associada com o modo vibracional de estiramento da ligação Si-O^{55,56} e as bandas a 790 e 450 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de deformação angular dos grupos Si-O-Si e O-Si-O^{54,56}. As mesmas bandas podem ser observadas nos espectros da região do infravermelho para os compósitos SZP na Figura 9.

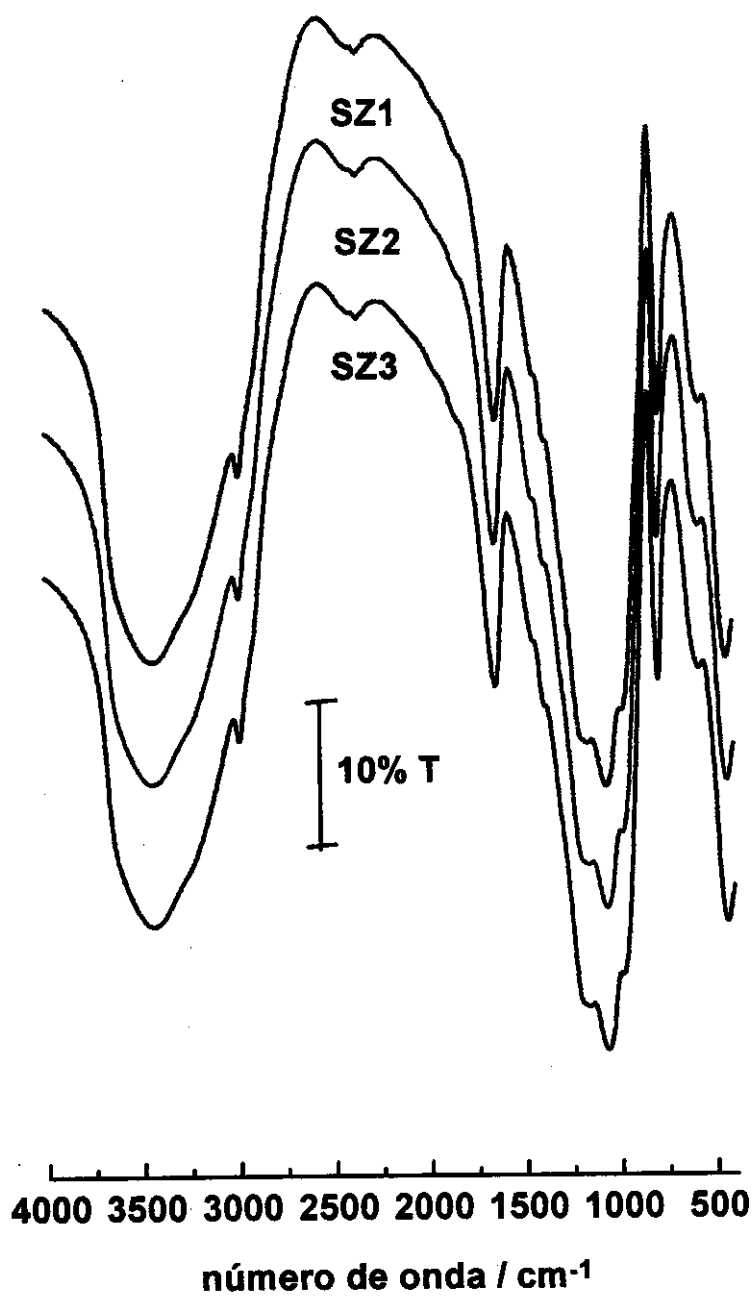


Figura 8 – Espectros na região do infravermelho dos xerogéis SZ obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).

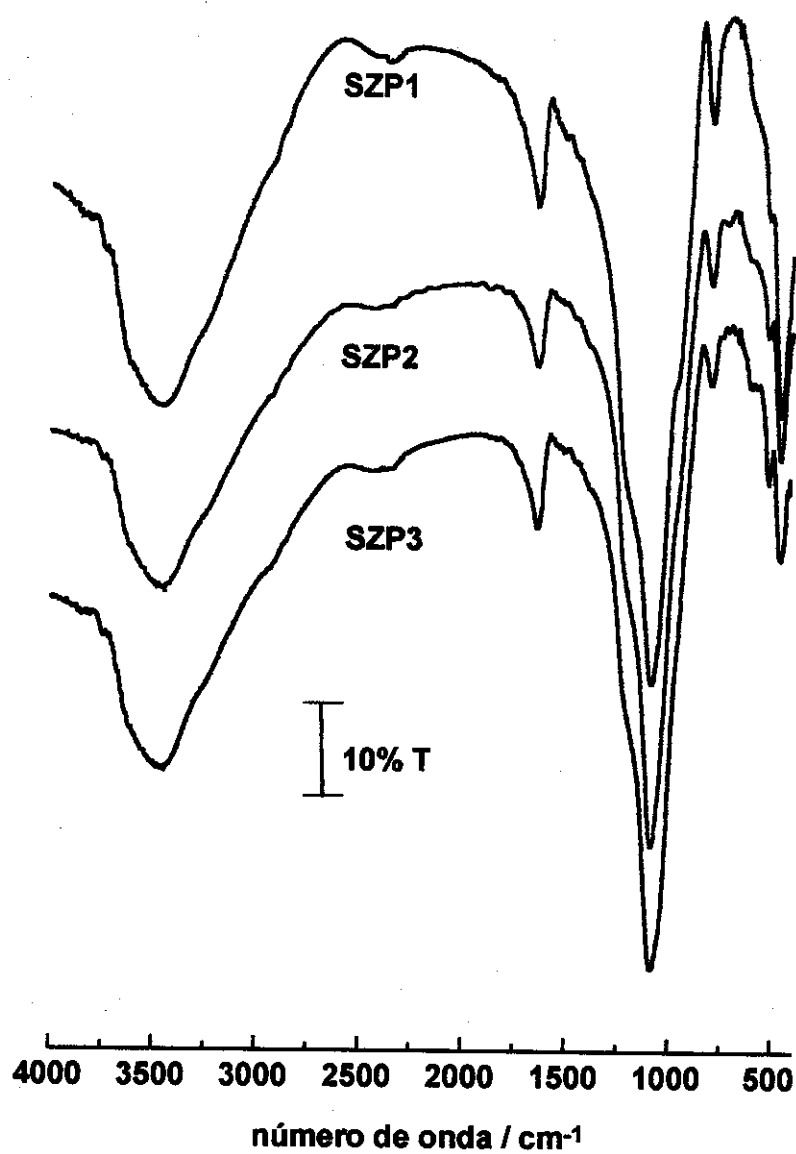


Figura 9 – Espectros na região do infravermelho dos compostos SZP obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).

A banda a 975 cm^{-1} foi atribuída por D'Yakanov e colaboradores⁵⁷ ao modo vibracional de estiramento da ligação Si-O-Zr. No entanto esta mesma banda aparece na sílica pura. Por isso, em princípio, ela deve ser atribuída a modos vibracionais de estiramento dos grupos terminais Si-OH^{58,59}. Navío e colaboradores⁵⁴ mostraram que para óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ com altos teores de zircônio, ocorre o desaparecimento da banda a 800 cm^{-1} e a intensificação da banda a 980 cm^{-1} . Este fato foi atribuído ao decréscimo do número das ligações Si-O-Si e ao aumento do número de ligações Si-O-Zr, com o aumento progressivo do teor de zircônio nestes materiais. É importante ressaltar que tais bandas não ocorrem no espectro do ZrO_2 ⁵⁴.

Navío e colab.⁵⁴ e Dirè e colab.⁶⁰ mostraram que a banda a 466 cm^{-1} da sílica pura, aparece na mesma região para os óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ com teores de zircônio pequenos (razão molar = 0,14) e sofre um deslocamento para 450 cm^{-1} nos óxidos mistos com altos teores de zircônio (razão molar = 0,75) coincidindo com a banda do ZrO_2 atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação Zr-O. Assim, estes autores sugerem que as bandas na região de 466 a 450 cm^{-1} podem ser atribuídas provavelmente à sobreposição do modo de deformação da ligação Si-O-Si e o modo de estiramento da ligação Zr-O.

Nos espectros na região do infravermelho dos compósitos SZP (Figura 9) não é possível a observação do modo assimétrico $\nu(\text{P-O})$, que normalmente ocorre a aproximadamente a 1033 e 1010 cm^{-1} e do estiramento simétrico da ligação P-O desse grupamento em 1116 e 970 cm^{-1} ⁶¹⁻⁶⁴. Estas bandas, correspondentes ao grupamento fosfato, podem estar encobertas sob as bandas $\nu(\text{Si-O})$ da sílica, as quais ocorrem nas mesmas regiões.

Os materiais SZ e SZP quando submetidos à temperaturas entre 423 a 1273 K por 16 h , não apresentam mudanças em seus respectivos espectros na região do infravermelho. No entanto, quando são aquecidos a 1623 K por 16 h , apresentam mudanças significativas (Figura 10). O perfil dos espectros apresenta-se semelhante ao de uma sílica polimórfica. As bandas a 470 , 790 , 1100 , um ombro a 1170 cm^{-1} e a ausência das bandas a 620 e 1200 cm^{-1} nos sugere a presença da β -cristobalita^{65,66}.

Com o aquecimento das amostras SZ e SZP esperava-se o aparecimento de uma banda a 620 cm^{-1} nos espectros da Figura 10 que é característica de compostos

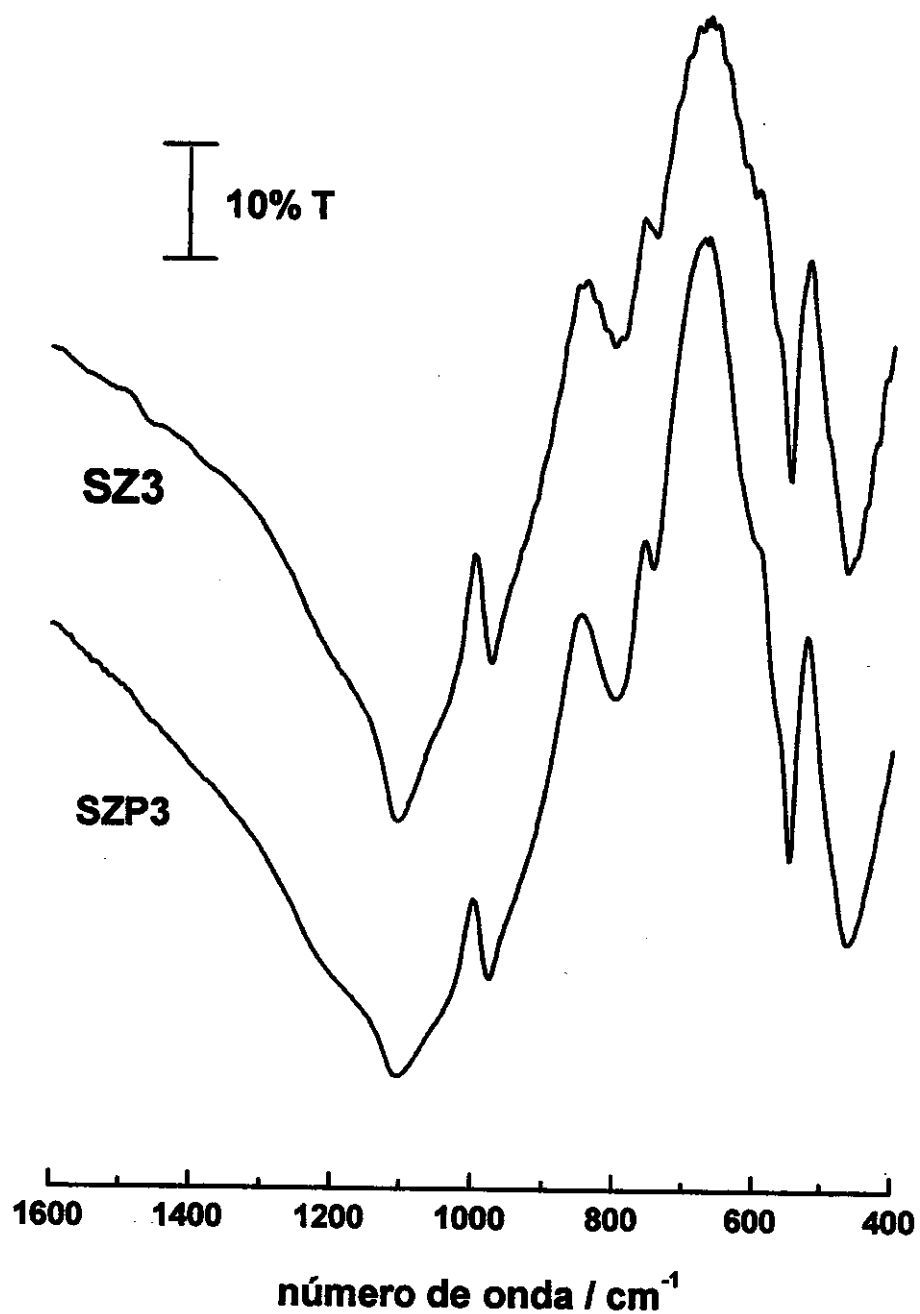


Figura 10 – Espectros na região do infravermelho do xerogel SZ3 e do compósito SZP3, após tratamento térmico a 1623 K por 16 h obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).

cristalinos de ZrSiO_4 ⁵⁷. No entanto, esta banda não pode ser detectada, sugerindo que compostos cristalinos tipo zircon não são formados nos materiais tratados a 1623 K por 16 h.

A presença de uma forte banda a 975 cm^{-1} nos materiais SZ e SZP após tratamento térmico (1623 K / 16 h), corrobora com a atribuição feita por D'Yakanov⁵⁷ como sendo o modo vibracional de estiramento da ligação Si-O-Zr, pois na sílica pura calcinada esta banda apresenta-se bastante reduzida^{31,57}.

Com o aumento do teor de zircônio em óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (60-80%) aparece nos espectros da região do infravermelho uma banda a 740 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional da ligação Zr-O-Zr, a qual é uma das mais características nos espectros de ZrO_2 ^{57,67}. Esta mesma banda aparece apenas nos espectros dos materiais SZ e SZP calcinados a 1623 K por 16 h (Figura 10), sugerindo uma separação de fases de ZrO_2 nestes materiais. O aparecimento da banda a 550 cm^{-1} nos materiais calcinados a 1623 K é atribuída aos modos de deformação angular da ligação Zr-O e reforça a idéia de mudanças estruturais do material nesta temperatura, pois ela é utilizada para caracterizar a presença de ZrO_2 em fase monoclinica^{45,68,69}.

II.3.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)

A Tabela 2 apresenta os dados de XPS dos materiais SZ e SZP.

Os picos de energia de ligação do O 1s do SiO_2 , $\text{O}_{(i)}$, foram observados entre 531,9 e 532,6 eV ^{54,70} e para o O 1s do ZrO_2 , $\text{O}_{(ii)}$, foram observados entre 530,2 e 531,0 eV ^{54,71,72}.

A energia de ligação P 2p foi observada a 134,1, 134,3 e 134,7 eV para os compósitos SZP1, SZP2 e SZP3, respectivamente. A energia de ligação P 2p para as várias espécies de fosfato foram observadas anteriormente a 132,2, 133,0 e 134,1 eV, para as amostras Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , respectivamente e para o P elementar a 129,9 eV ^{70,73}. Estes valores sugerem que a espécie fosfato presente nos compósitos SZP seja o H_2PO_4^- . Esta proposta é corroborada com os dados de capacidade de troca protônica e da isoterma de adsorção de fosfato.

Na Tabela 3 são mostradas as razões atômicas, obtidas pelos dados de XPS

para os xerogéis SZ e os compósitos SZP.

As razões atômicas O_{total}/Si para todos os xerogéis SZ permaneceram praticamente constantes sugerindo que na superfície destes materiais os átomos de silício e de zircônio se encontram altamente dispersos. Com relação aos compósitos SZP as razões atômicas O_{total}/Si aumentam conforme aumenta o teor de zircônio nestes materiais. Isto sugere que ocorre um aumento progressivo do teor de zircônio na superfície destes materiais e com concomitante aumento do número de grupos dihidrogeno fosfato na superfície dos compósitos SZP.

Tabela 2 – Dados de XPS dos materiais SZ e dos compósitos SZP.

Amostras	Energias de ligação* / eV				
	O 1s		Zr 3d _{5/2}	Si 2p	P 2p
	O _(i)	O _(ii)			
SZ1	532,4 (96) ^a	530,4 (4)	183,4	103,2	
SZP1	532,5 (94)	530,5 (6)	183,5	103,3	134,3
SZ2	532,4 (86)	531,0 (14)	183,0	103,2	
SZP2	532,6 (91)	531,0 (9)	183,8	103,7	134,1
SZ3	532,3 (81)	530,7 (19)	183,2	103,1	
SZP3	531,9 (86)	531,0 (14)	183,5	103,6	134,7
ZrO ₂ ^b		530,9	182,2		
SiO ₂ ^b	532,5			103,3	
Na ₃ PO ₄ ^c					132,2
Na ₂ HPO ₄ ^c					133,0
NaH ₂ PO ₄ ^c					134,1
P ^b					129,9

*Nos parenteses: ^apercentagem relativa de O_(i) (Si-O_(i)) e O_(ii) (Zr-O_(ii)).

^bReferência 70. ^cReferência 73.

Em relação à razão $O_{(ii)}/Zr$ observa-se uma tendência de aumento desta razão quando o xerogel SZ foi comparado com o seu respectivo compósito SZP, sugerindo

que o grupo dihidrogeno fosfato se liga exclusivamente aos átomos de zircônio superficiais.

Observa-se que os valores das razões Zr/Si se mantêm próximos antes e depois do tratamento com ácido fosfórico, sugerindo que a adsorção da espécie dihidrogeno fosfato ocorre somente nos átomos de zircônio superficiais disponíveis. Os valores destas razões sugerem também que os átomos de zircônio superficiais se encontram bastante dispersos e, por consequência, os grupos dihidrogeno fosfato também.

Os valores das razões P/Si corroboram com a idéia de que os grupos dihidrogeno fosfato se encontram altamente dispersos sobre a superfície dos materiais SZP.

Tabela 3 – Razões atômicas calculadas a partir dos dados de XPS, para os xerogéis SZ e compósitos SZP.

Amostras	Razões atômicas				
	O _{total} /Si	O _(ii) /Zr	Zr/Si	P/Si	P/Zr
SZ	2,4	1,3	0,076		
SZP1	2,8	2,8	0,071	0,14	1,97
SZ2	2,5	2,2	0,16		
SZP2	3,8	2,2	0,17	0,39	2,29
SZ3	2,6	2,2	0,22		
SZP3	5,1	2,5	0,29	0,62	2,14

Pela observação dos valores das razões P/Zr, sugere-se que todos os átomos de zircônio superficial dos xerogéis SZ se encontram em condições de adsorver os grupos fosfato e que dois grupos dihidrogeno fosfato se ligam a cada átomo de zircônio superficial.

II.3.7 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Micrografias dos xerogéis SZ e dos compósitos SZP foram feitas no intuito de conhecer como as partículas de ZrO_2 e os grupos dihidrogeno fosfato apresentam-se dispersos nos materiais.

Os xerogéis SZ como também os compósitos SZP1 e SZP2 foram analisados por SEM, porém suas respectivas micrografias serão omitidas, por apresentarem as mesmas características morfológicas do compósito SZP3. A micrografia do compósito SZP3, mostrada na Figura 11A, indica que este possui uma superfície relativamente lisa e de forma irregular devido ao processo de obtenção das partículas do xerogel (trituração mecânica).

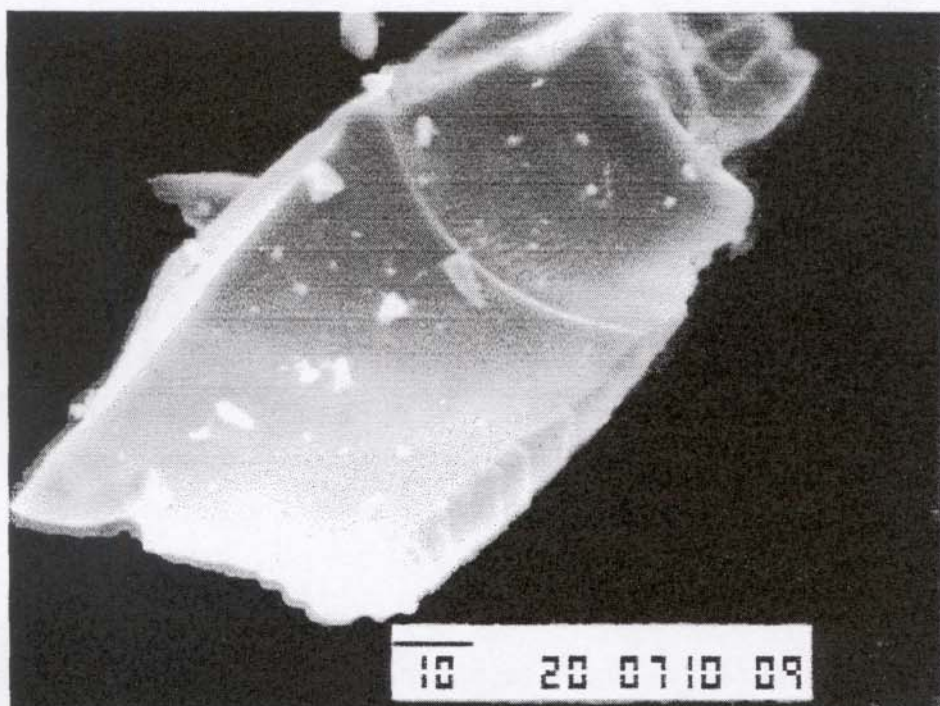
A uniformidade na dispersão das partículas de ZrO_2 e dos grupos dihidrogeno fosfato nos materiais foi verificada pelo mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A imagem correspondente a este mapeamento é mostrada na Figura 11B e observa-se que os átomos de zircônio e fósforo (pontos brancos) estão altamente dispersos na matriz. A linha de emissão utilizada foi a de 2,05 keV (P $K\alpha$ = 2,06 e Zr $L\alpha$ = 2,04 keV)⁷⁴.

Assim, é bastante claro que, dentro da ampliação utilizada (1000x), os átomos de zircônio e de fósforo encontram-se altamente dispersos na matriz e nenhuma evidência de ilhas ou aglomerados de dihidrogeno-fosfato de zircônio pode ser detectada.

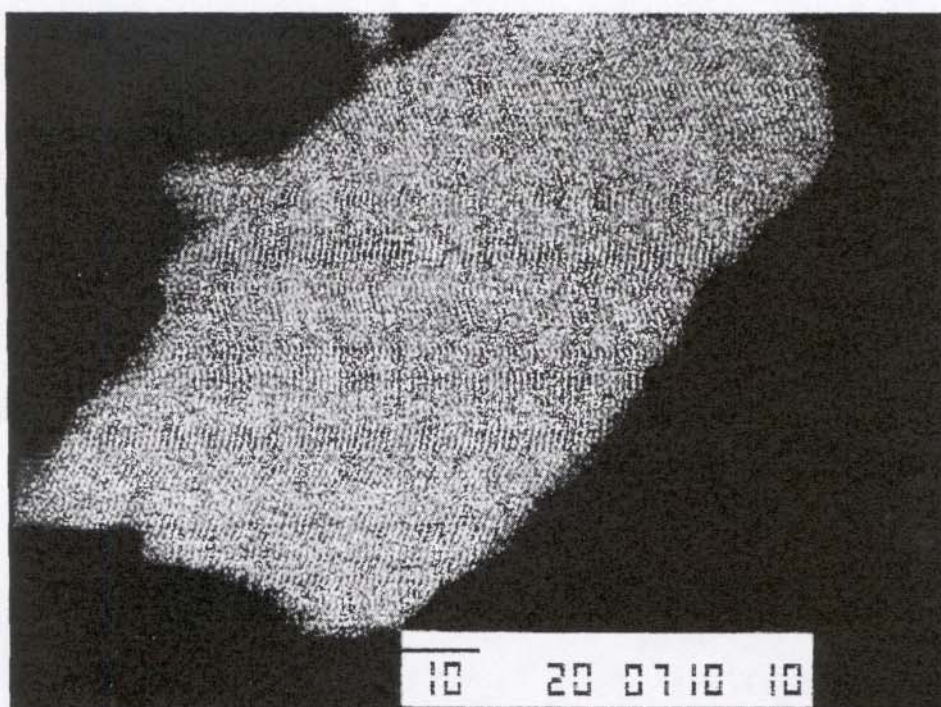
II.3.8 - Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas obtidas para o xerogel SZ3 (curva A) e para o compósito SZP3 (curva B), assim como as correspondentes curvas de DTA encontram-se na Figura 12.

Observa-se nos termogramas da Figura 12 um decréscimo de massa de 8,4% para o xerogel SZ3 (curva A) até 370 K e de 20,9% para o compósito SZP3 (curva B) até 470 K, correspondente à perda de água de hidratação pelos materiais. Na região de 370 a 870 K, foi observado um decréscimo na massa de 27,0% para o



A



B

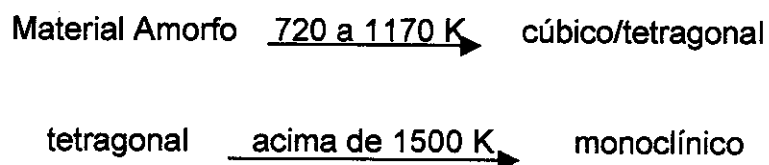
Figura 11 – Micrografias do compósito SZP3: (A) imagem, (B) mapeamento de zircônio e fósforo.

SZ3 (curva A), correspondendo à perda de água estrutural pela condensação dos grupos $\equiv\text{Si-OH}^{39}$ e $\equiv\text{Zr-OH}^{67}$ juntamente com a eliminação dos grupos etóxi remanescentes no material, provenientes da hidrólise parcial do TEOS durante o processo de síntese. Na região de 470 a 900 K, foi observado um pequeno decréscimo na massa de 5,2% para o compósito SZP3 (curva B) correspondendo à perda de água estrutural pela condensação dos grupos $\equiv\text{Si-OH}^{39}$.

A transformação do grupo hidrogeno fosfato em espécie pirofosfato quando submetido ao tratamento térmico na região de 470 a 770 K por perda de água estrutural é bem conhecido na literatura^{1,75,76}. Entretanto o compósito SZP3 (curva B) na região de 470 a 900 K não apresentou este comportamento.

Na curva de análise térmica diferencial, DTA, para o xerogel SZ3 (curva A) observa-se um pico endotérmico com máximo em 390 K e um outro pequeno em 550 K. O primeiro pode ser atribuído ao processo de volatilização da água de hidratação e o segundo ao processo de eliminação dos grupos orgânicos (etóxi) presentes na matriz. Na região até 550 K para o compósito SZP3 (curva B) observa-se apenas um pico endotérmico com o máximo em 390 K que pode ser atribuído ao processo de volatilização da água de hidratação. A curva de DTA para o compósito SZP3 (curva B) não apresenta picos na região de 720 a 920 K reforçando a idéia de que os grupos dihidrogeno fosfato na superfície do compósito SZP3 não sofrem transformação para a espécie pirofosfato até esta temperatura. No entanto, a mesma curva apresenta uma transição a 1523 K, que pode ser atribuída à transformação dos grupos dihidrogeno fosfato em espécies pirofosfato.

Nas curvas de DTA do xerogel SZ e do compósito SZP não foi possível detectar os picos exotérmicos associados com a cristalização do ZrO_2 ^{43,68,69,77-80} que ocorreria na seguinte sequência:



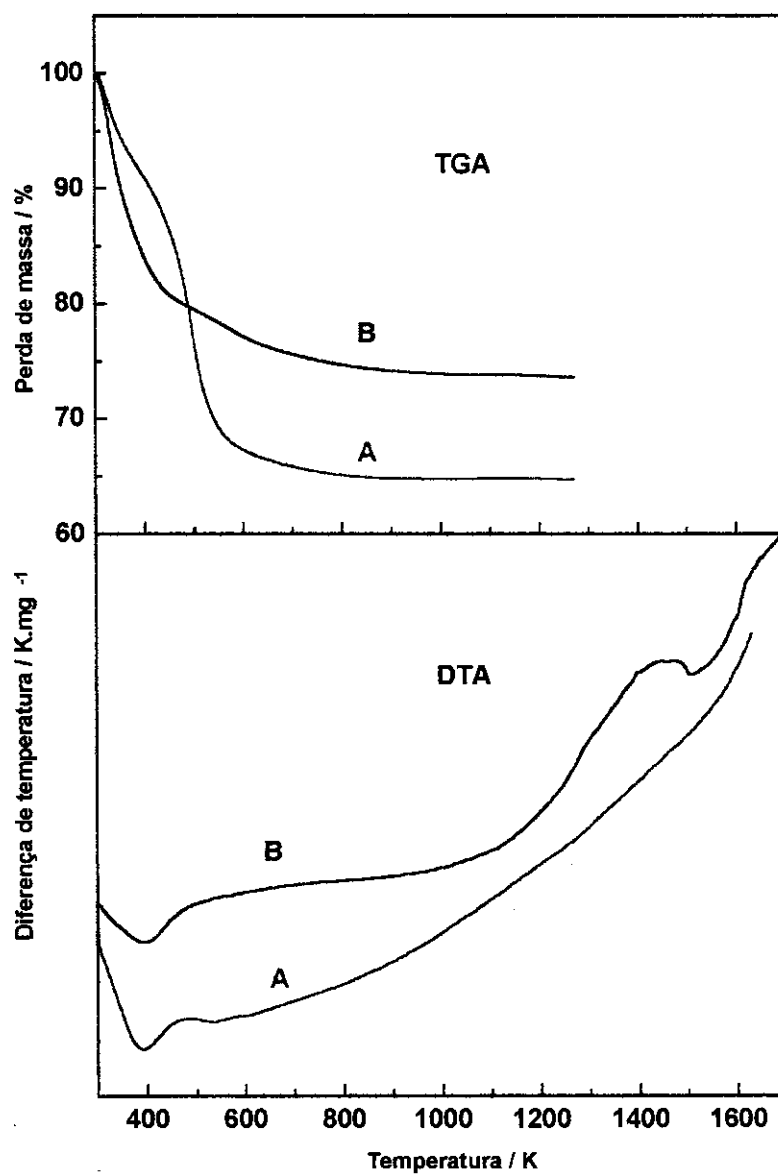


Figura 12 – Termogramas e curvas de análise térmica diferencial do xerogel SZ3 (curva A) e do compósito SZP3 (curva B).

Este fato, reforça a idéia de que as partículas de ZrO_2 encontram-se altamente dispersas nos materiais SZ e SZP, dificultando a formação de fases cristalinas.

As curvas de TG e de DTA para os outros materiais (SZ1, SZ2, SZP1 e SZP2) apresentaram o mesmo comportamento mostrado na Figura 12 para o xerogel SZ3 e para o compósito SZP3.

II.3.9 – Difratometria de raio-X

A difratometria de raio-X foi utilizada no estudo da estabilidade térmica dos materiais SZ e SZP.

A Figura 13 mostra os difratogramas de raio-X para o xerogel SZ3 tratado termicamente entre 773 e 1623 K por 16 h. Na faixa de temperatura entre 773 e 1273 K (Figura 13A-C) não foi constatado linhas de difração para o material, sugerindo que este se encontra na forma amorfa.

No entanto, quando o xerogel SZ3 foi submetido ao tratamento térmico a 1623 K por 16 h (Figura 13D), pode ser observado o aparecimento de picos de difração, sugerindo a formação de fases cristalinas no material. Os picos de difração observados foram comparados com dados padrões publicados pelo JCPDS^{81,82} e dados da literatura para sistemas mistos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ^{36,77,78,83,84}, podendo ser atribuídos a cristallitos de SiO_2 (picos marcados com a) e de ZrO_2 (picos marcados com b). Os cristallitos formados foram identificados como a cristobalita (SiO_2 JCPDS: 39-1425)^{81,82} e as fases tetragonal e monoclinica para o ZrO_2 (ZrO_2 (tetragonal) JCPDS: 42-1164 e ZrO_2 (monoclinico) JCPDS: 37-1484)^{81,82,85}.

A Figura 14A-E mostra os difratogramas de raio-X do compósito SZP3 tratado termicamente entre 473 e 1273 K por 16 h. Nenhum pico de difração foi observado, sugerindo que o material se mantém amorfo.

Com o tratamento térmico a 1623 K por 16 h, o compósito SZP3 desenvolveu picos de difração de pequena intensidade (Figura 14F). Os picos observados foram comparados com dados padrões publicados pelo JCPDS^{81,82} e dados da literatura para sistemas mistos $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ^{36,41,77,78,83,84}, podendo ser atribuídos a cristallitos de pirofosfato de zircônio (picos marcados com a), de SiO_2 (picos marcados com b) e de ZrO_2 (picos marcados com c). Os cristallitos formados foram identificados como

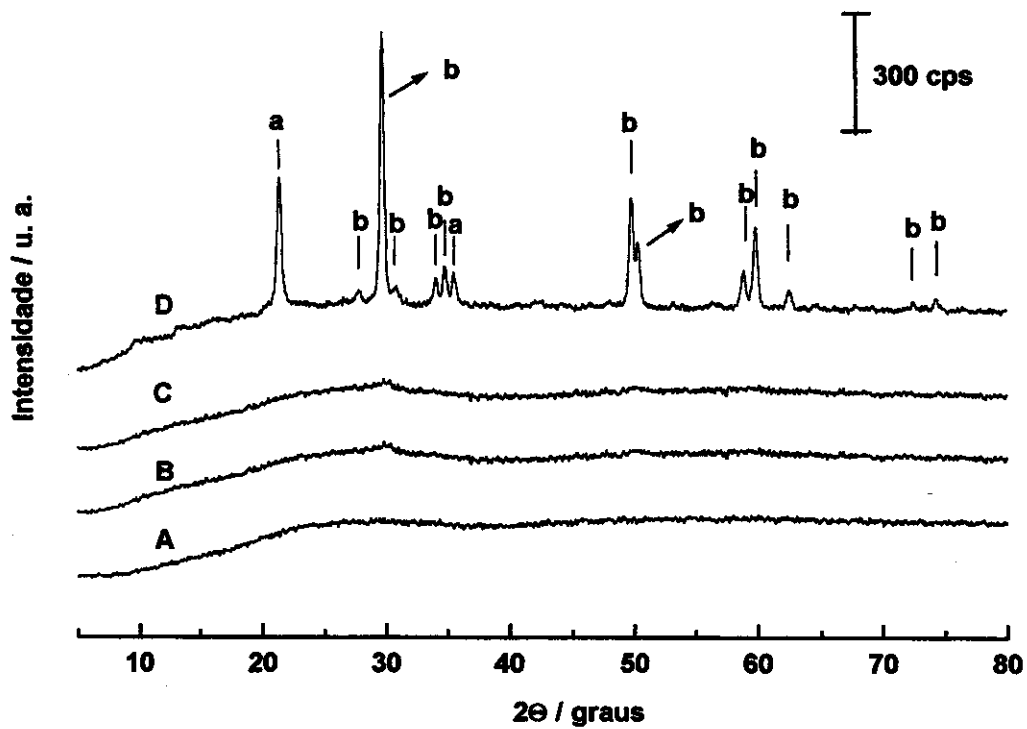


Figura 13 – Difrátogramas do xerogel SZ3 tratado termicamente por 16 h a: (A) 773, (B) 1023, (C) 1273 e (D) 1623 K. Os picos marcados com (a) são devidos à cristobalita e aqueles marcados com (b) são devidos às fases cristalinas do ZrO_2 (tetragonal e monoclinico).

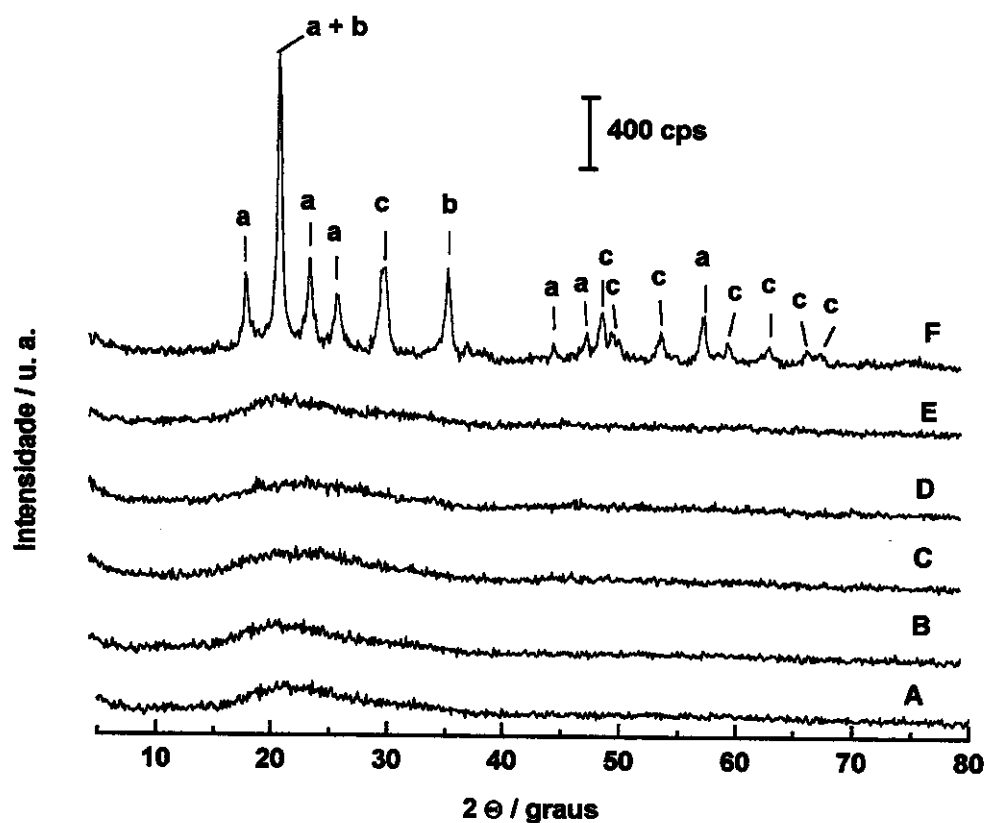


Figura 14 – Difrátogramas do compósito SZP3 tratado termicamente por 16 h a: (A) 473, (B) 673, (C) 873, (D) 1023, (E) 1273 e (F) 1623 K. Os picos marcados são devidos: (a) à fase cristalina do pirofosfato de zircônio cúbico, (b) à cristobalita e (c) à fase cristalina de ZrO_2 (tetragonal).

pirofosfato de zircônio cúbico (ZrP_2O_7 JCPDS 29-1399)^{81,82,86}, cristobalita (SiO_2 JCPDS: 39-1425)^{81,82} e o ZrO_2 tetragonal (ZrO_2 JCPDS: 42-1164)^{82,87}. Nenhuma evidência da formação de ZrO_2 cristalino monoclinico pode ser observada no compósito SZP3 tratado termicamente a 1623 K por 16 h.

O comportamento dos materiais SZ1 e SZ2 sob tratamento térmico, com relação à difração de raio-X, foi semelhante ao do SZ3 mostrado na Figura 13.

Os compósitos SZP1 e SZP2, sob tratamento térmico, com relação à difração de raio-X, apresentaram comportamento semelhante ao do SZP3, mostrado na Figura 14.

II.3.10 – Ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P de sólido

Os espectros de RMN de ^{31}P do compósito SZP3 sólido são mostrados na Figura 15.

Na Figura 15A, correspondente ao compósito SZP3 tal qual foi obtido no item II.2.4, pode-se observar um pico principal a -22,1 ppm e dois outros a -13,7 e -27,8 ppm. Isto sugere que os átomos de fósforo dos grupos dihidrogeno fosfato do compósito SZP3 se encontram em ambientes diferentes, talvez devido a graus de hidratação diferentes⁸⁸⁻⁹³. Quando o compósito SZP3 foi tratado termicamente entre 673 e 1273 por 16 h, observa-se a presença de um pico largo, cujo deslocamento químico no máximo de pico sofre pequena variação: -27,5 (15B), -28,4 (15C), -31,2 (15D) e -31,4 (15E) ppm. Este fenômeno foi verificado anteriormente por Segawa⁸⁸ quando estudou o efeito da diminuição do grau de hidratação dos grupos hidrogeno fosfato de zircônio por ressonância magnética nuclear de ^{31}P . O alargamento dos picos foi explicado pela diminuição do grau de hidratação dos grupos hidrogeno fosfato no material que, no presente caso menos hidratados, possuem uma menor mobilidade em seus respectivos ambientes. Quando o compósito SZP3 foi tratado a 1623 K por 16 h (Figura 15F), o pico largo foi deslocado para -41,1 ppm, o qual pode ser atribuído a pirofosfato^{72,88-90,94}.

O pequeno pico a -5,9 ppm observado na Figura 15A pode ser atribuído a traços de ácido fosfórico adsorvido fisicamente sobre a matriz e não removido mesmo após lavagem exaustiva do compósito com água.

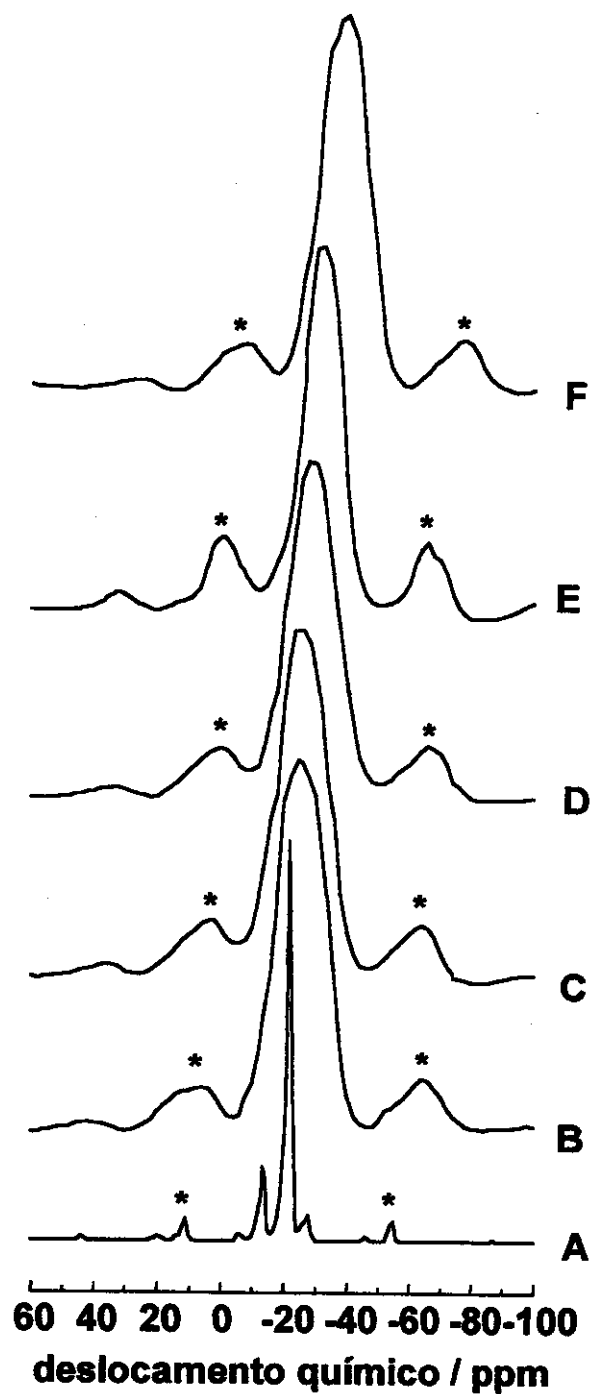


Figura 15 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P do compósito SZP3: (A) sem tratamento térmico e tratados termicamente por 16 h a (B) 673, (C) 873, (D) 1073, (E) 1273 e (F) 1623 K. Os picos marcados com (*) correspondem à bandas laterais de rotação.

A apresentação dos espectros de RMN de ^{31}P dos compósitos SZP1 e SZP2 foi omitida, por apresentarem o mesmo comportamento do compósito SZP3.

II.3.11 – Estudo da acidez dos compósitos SZP

Um fato interessante ocorreu durante a caracterização dos compósitos SZP, a sua capacidade de adsorver amônia gasosa muito rapidamente e em quantidades tais que a simples reprodutibilidade do espectro de infravermelho era muito difícil de ser obtida. Desta forma decidiu-se investigar esta característica do material.

A amônia gasosa é rapidamente adsorvida sobre a superfície dos compósitos SZP como NH_4^+ , como pode ser observado pelos espectros na região do infravermelho dos compósitos SZPA mostrados na Figura 16. As bandas largas a 3150 cm^{-1} podem ser atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{NH}_4^+)$ (modo de simetria F_2) do íon tetraédrico⁶⁴. As bandas fortes e estreitas a 1400 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de deformação $\delta(\text{NH}_4^+)$ ⁵⁴ (modo de simetria F_2) do mesmo íon⁶⁴. A intensidade desta banda aumenta conforme a quantidade de dihidrogeno fosfato de zircônio na matriz aumenta.

A Tabela 4 mostra os valores das capacidades de troca protônica e as quantidades de amônia gasosa adsorvida pelos compósitos SZP tratados e não tratados termicamente, determinadas por titulação ácido-base e por análise de Kjeldahl, respectivamente. Observa-se uma estreita correlação entre os valores de capacidade de troca protônica (Figura 7) e os valores de capacidade de adsorção de amônia gasosa (Figura 17) para os compósitos não tratados termicamente e os tratados termicamente até 1623 K. Os compósitos SZP tratados a 1623 K por 16 h sofrem modificações estruturais drásticas que podem ser confirmadas pelo comportamento da área superficial específica (Figura 6), difração de raio-X (Figura 14) e ressonância magnética nuclear de ^{31}P (Figura 15) e não apresentam mais a propriedade de adsorção de amônia gasosa.

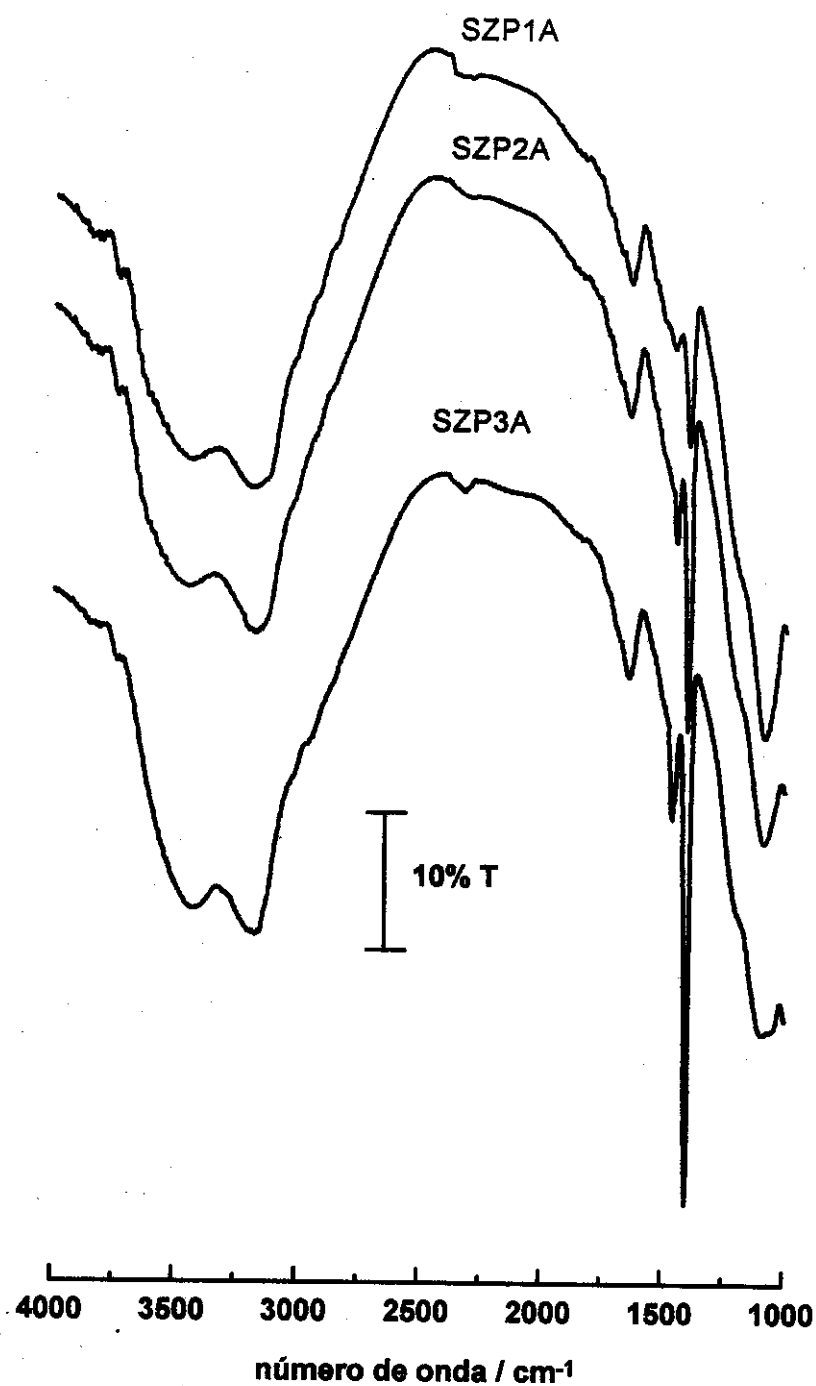


Figura 16 – Espectros na região do infravermelho dos compósitos SZPA obtidos de pastilhas de KBr a 1% (em massa).

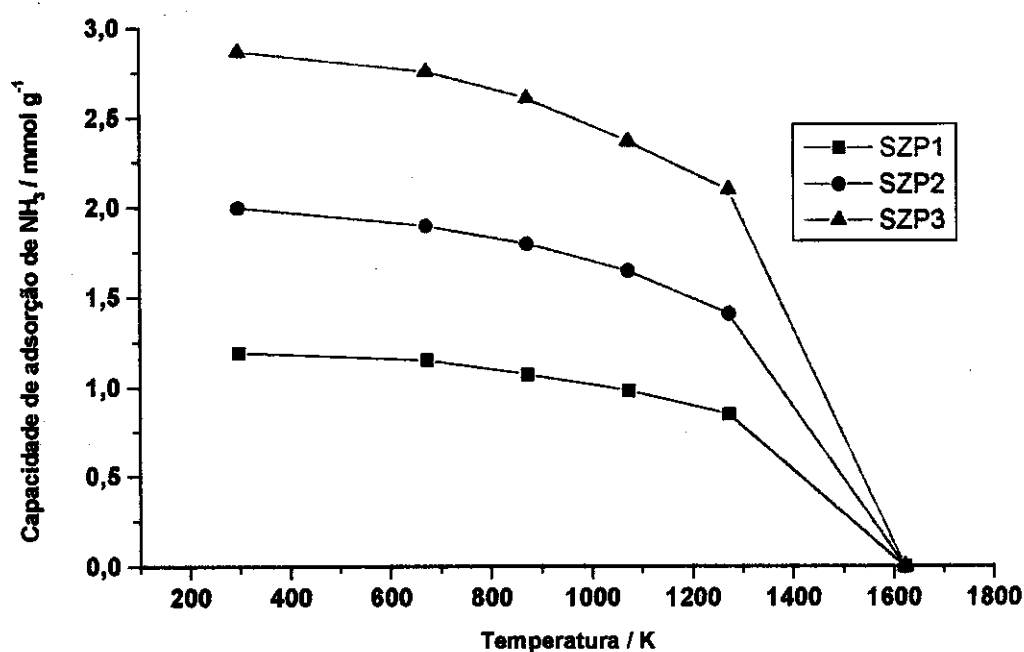


Figura 17 – Comportamento da capacidade de adsorção de amônia gasosa dos compostos SZP em relação à temperatura do tratamento térmico utilizado por 16 h.

Tabela 4 – Valores da capacidade de troca protônica (CTP) e os valores da capacidade de adsorção de amônia gasosa (CAA) para os compostos SZP, tratados e não tratados termicamente por 16 h.

Temperatura / K	CTP / mmol g ⁻¹			CAA / mmol g ⁻¹		
	SZP1	SZP2	SZP3	SZP1	SZP2	SZP3
298	1,22	2,01	2,90	1,19	2,00	2,87
673	1,17	1,92	2,77	1,15	1,90	2,76
873	1,08	1,83	2,62	1,07	1,80	2,61
1073	1,00	1,67	2,41	0,98	1,65	2,37
1273	0,86	1,42	2,11	0,85	1,41	2,10
1623	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00

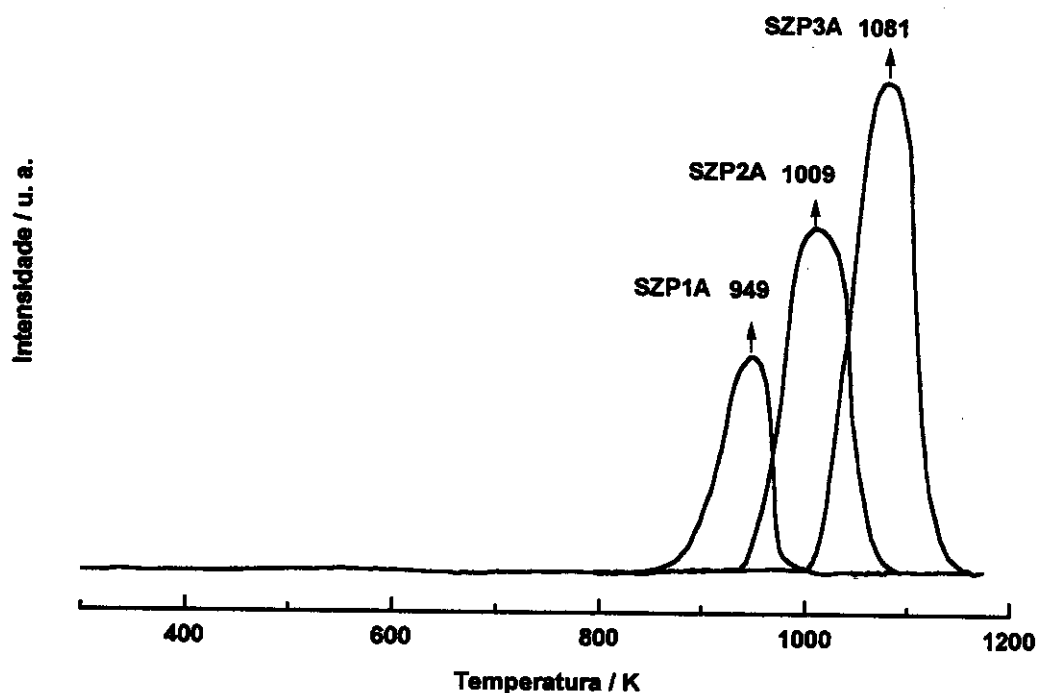


Figura 18 – Curvas de dessorção de amônia com temperatura programada (TPD) para os compósitos SZPA.

As curvas de dessorção com temperatura programada (TPD) da amônia adsorvida pelos materiais SZP são mostradas na Figura 18. Observa-se que a amônia adsorvida sobre os compósitos SZP não é facilmente liberada, a termodessorção da amônia ocorre a 949, 1009 e 1081 K para o SZP1A, SZP2A e SZP3A, respectivamente. Os materiais SZP apresentam apenas um único pico de dessorção, isto sugere que todos os sítios ácidos de Brønsted sejam idênticos. Isto é uma característica muito importante para o estudo e desenvolvimento de reações de

catálise heterogênea^{75,95-97}.

A quantidade de amônia dessorvida para cada amostra foi calculada pela integração das áreas sob as curvas (as áreas são proporcionais as quantidades de amônia pelo uso da técnica)⁷⁵ e os resultados, que mostram uma razão molar N/P= 2, indicam 100% de dessorção de amônia para todas as amostras.

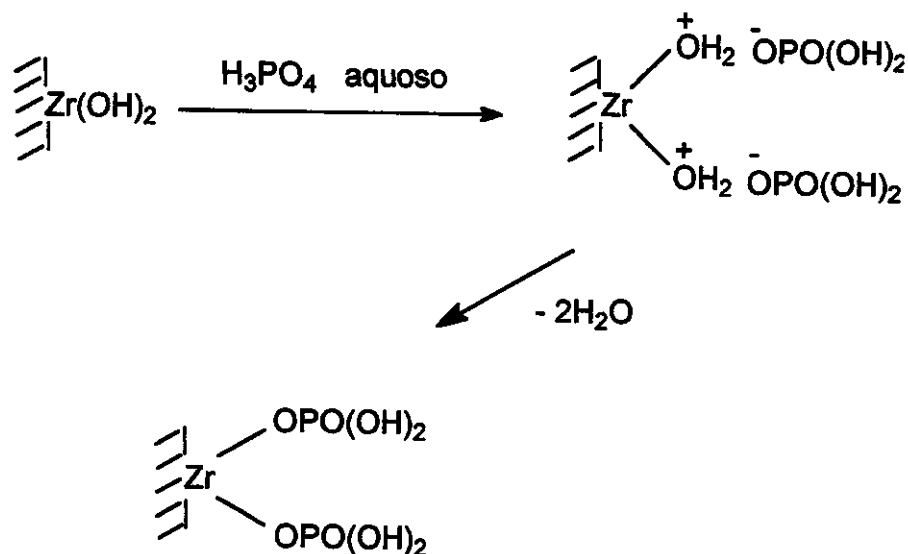
Estudos de adsorção de amônia gasosa sobre o fosfato de zircônio amorfo, fosfato de zircônio lamelar na forma alfa e óxido de zircônio puro foram realizados em nosso laboratório nas mesmas condições utilizadas para os compósitos SZP. Entretanto, apenas quantidades a nível de traços foram encontradas no fosfato de zircônio amorfo enquanto que no fosfato de zircônio lamelar na forma alfa e no óxido de zircônio puro a presença de amônia adsorvida não pode ser detectada por análise de espectroscopia na região do infravermelho e análises de nitrogênio pelo método de Kjeldhal.

II.4 – CONCLUSÕES

O método de síntese empregado neste trabalho (processo de sol-gel) mostrou ser reprodutível. Foi possível a obtenção de materiais com elevadas concentrações de zircônio altamente disperso superficialmente. A adsorção de fosfato sobre os xerogéis SZ produziu compósitos SZP com elevada capacidade de troca protônica, alta área superficial e alta estabilidade térmica.

A espécie adsorvida sobre as matrizes SZ foi caracterizada como sendo o H_2PO_4^- , a qual não é a espécie geralmente esperada a se ligar com átomos de zircônio, principalmente nas condições experimentais utilizadas (solução aquosa de ácido fosfórico)¹.

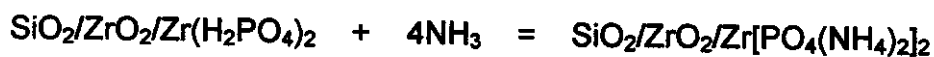
A formação do dihidrogeno fosfato de zircônio pode ser sugerida pela reação a seguir:



O óxido de zircônio hidratado é protonado em pH menor que o ponto de carga zero (5,5)³¹ e desta forma é representado como ZrOH_2^+ .

A alta estabilidade térmica da espécie H_2PO_4^- na superfície dos compósitos SZP pode ser explicada considerando-se dois aspectos: o primeiro seria que os grupos fosfato estão fortemente ligados sobre a superfície e assim apresentam pouca mobilidade; e o segundo, considerando que eles estão altamente dispersos sobre a matriz, a condensação para pirofosfato ocorre somente a 1623 K após 16 h, com um colapso da matriz e separação de fases cristalinas de ZrP_2O_7 , de SiO_2 e de ZrO_2 .

Os compósitos SZP apresentam alta capacidade de adsorver amônia gasosa. As reações no presente caso são estequiométricas e podem formalmente ser representadas pela equação :



em concordância com a razão molar de $\text{Zr:P:N} = 1:2:4$ obtida por análises químicas e por capacidade de troca protônica.

A alta resistência térmica e mecânica dos compósitos SZP associada à alta área superficial, alta capacidade de troca protônica e a sua facilidade em adsorver amônia gasosa torna o presente material extremamente interessante do ponto de

vista de sua aplicação como adsorvedor de amônia gasosa, na sua utilização como trocador inorgânico^{1,10}, no seu potencial uso como catalisador ou suporte de catalisador fortemente ácido em reações de catálise heterogênea¹⁵, em que temperaturas elevadas são necessárias e como suportes para cromatografia¹⁶ como também na construção de sensores químicos¹⁸⁻²¹ onde a alta capacidade de troca é exigida.

II.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Clearfield, A. *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1982.
- 2) Kraus, K. A.; Phillips, H. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 644.
- 3) Amphlett, C. B.; McDonald, L. A.; Redman, M. J. *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1314.
- 4) Clearfield, A. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125.
- 5) Clearfield, A. *Eur. J. Solid State, Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 37.
- 6) Gushikem, Y.; Silva, E. O. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1990**, *1*, 84.
- 7) Poojary, D. M.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3685.
- 8) Bortun, A. I.; Kryashecevskii, V. N.; Kvashenko, A. P. *Soviet Progr. Chem.* **1991**, *57*, 22.
- 9) Alberti, G.; Costantino, U.; Giovagnotti, L. *Gazz. Chim. Ital.* **1980**, *110*, 61.
- 10) Dyer, A.; Shaheen, T.; Zamin, M. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1895.
- 11) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Barbara Elvers and Stephen Hawkins, Fifth ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, v. A28, 1996, 563.
- 12) Busca, G.; Lorenzelli, V.; Galli, P.; La Ginestra, A.; Patrono, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1987**, *83*, 853.
- 13) Colon, J. L.; Thakur, D. S.; Yang, C. Y.; Clearfield, A.; Martin, C. R. *J. Catal.*, **1990**, *124*, 148.
- 14) Clearfield, A. *J. Molec. Catal.* **1984**, *27*, 25.
- 15) Johnstone, R. A. W.; Liu, Jun-Yao; Whittaker, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*,

1998, 1287.

- 16) Blackwell, J. A.; Carr, P. W. *J. Liq. Chromatogr.* **1992**, *15*, 727.
- 17) Costantino, U.; Nocchetti, M.; Marmottini, F.; Vivani, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1447.
- 18) Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T. *Electroanalysis*, **1997**, *9*, 800.
- 19) Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; Gorton, L. J. *Electroanal. Chem.* **1997**, 431, 23.
- 20) Ruan, C.; Yang, F.; Xu, J.; Lei, C.; Deng, J. *Electroanalysis* **1997**, *9*, 1180.
- 21) Kumar, C. V.; McLendon, G. L. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 863.
- 22) So, L. V. *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, **1986**, *99*, 17.
- 23) So, L. V.; Szirtes, L. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* **1986**, *99*, 45.
- 24) So, L. V.; Szirtes, L. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* **1986**, *99*, 55.
- 25) Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C. *Analyst* **1991**, *116*, 281.
- 26) Denofre, S.; Gushikem, Y.; Davanzo, C. U. *Eur. J. Sol. State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 1295.
- 27) Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. M.; Baccan, N. *Analyst* **1992**, *117*, 1029.
- 28) Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y. *Anal. Proc.* **1995**, 32, 503.
- 29) Andreotti, E. I. S.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T. *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 21.
- 30) Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 83.
- 31) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic Press Inc., San Diego, 1990.
- 32) De Lange, R. S. A.; Hekkenk, J. H. A.; Kleizer, K.; Burggraaf, A. J. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *191*, 1.
- 33) Schraml-Marth, M.; Walther, K. L.; Wokaun, A.; Handy, B. E.; Baiker, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *143*, 93.
- 34) Haereid, S.; Dahle, M.; Lima, S.; Einarsud, M. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *186*, 96.
- 35) Salvado, M. J. M.; Margaça, F. M. A.; Teixeira, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *163*, 115.
- 36) Andrianainarivelo, M.; Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1665.
- 37) Salvado, M. M.; Navarro, J. M. F. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147&148*, 256.

- 38) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- 39) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- 40) Nogami, M. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *69*, 415.
- 41) Nogami, M.; Tomozawa, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, *69*, 99.
- 42) Davies, L.; Daza, L.; Grange, P. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 5087.
- 43) Monrós, G.; Martí, M. C.; Carda, J.; Tena, M. A.; Escribano, P.; Anglada, M. J. *Mater. Sci.* **1993**, *28*, 5852.
- 44) Cogan, H. D.; Setterstrom, C. A. *Chem. Eng. News* **1946**, *24*, 2499.
- 45) Hench, L. L.; Orcel, G.; Nogues J. L. in *Better Ceramics Through Chemistry II*, C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (eds.) Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986, p. 35.
- 46) Strelko, V. V.; Khainakov, S. A.; Kvashenko, A. P.; Belyskov, V. N.; Bortun, A. I. *J. Appl. Chem., USSR* **1988**, *61*, 1922.
- 47) Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; Baccan, N. *Analyst* **1992**, *117*, 1029.
- 48) Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis* Saunders College Publishing, Orlando: Florida, 4th ed., 1992, p. 376.
- 49) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works association and Water Environment Federation, 18^a ed., 1992, p. 4-114.
- 50) Silva, C. R.; Airoidi, C. J. *Coll. Interf. Sci.* **1997**, *195*, 381.
- 51) Unger, K. K. *Porous Silica – Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 52) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, p.75.
- 53) Bourget, L.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Muttin, P. H.; Vioux, A. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *242*, 81.
- 54) Navío, J. A.; Macías, M.; Colón, G.; Sánchez-Soto, P. J.; Augugliaro, V.; Palmisano, L. *Appl. Surf. Sci.* **1994**, *81*, 325.
- 55) Denofre, S.; Gushikem, Y.; Castro, S. C.; Kawano, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1057.
- 56) Monrós, G.; Cardá, J.; Tena, M. A.; Escribano, P.; Alarcón, J. J. *Mater. Sci.* **1992**, *27*, 351.

- 57) D'Yakanov, S. S.; Lygin, V. I.; Shalumov, B. Z.; Shepalin, K. L.; Kuznetsov, A. I.; Kostina, V. M.; Rastorguev, I. *Inorg. Mater.* **1984**, *20*, 79.
- 58) Salvado, I. M. M.; Serna, C. J.; Navarro, J. M. F. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 330.
- 59) Ghou, K.; Lee, B. J. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 520.
- 60) Dirè, S.; Campostrini, R.; Ceccato, R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 268.
- 61) Bortun, A. L.; Bortun, L. N.; Clearfield, A. *Solv. Extract. Ion Exchange* **1997**, *15*, 305.
- 62) Corbridge, D. E. C.; Lowe, E. J. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 493.
- 63) Corbridge, D. E. C.; Lowe, E. J. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4555.
- 64) Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1970.
- 65) Görlich, E.; Blaszczyk, K.; Handke, M. *Min. Pol.* **1983**, *14*, 3.
- 66) Etchepare, J.; Merian, M.; Kaplan, P. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1531.
- 67) Ali, A. A. M.; Zaki, M. I. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, *139*, 81.
- 68) Colomban, Ph.; Bruneton, E. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147 & 148*, 201.
- 69) Zhan, Z.; Zeng, H. C. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *243*, 26.
- 70) Handbook of Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Jill Chastain, Minnesota, 1992.
- 71) Bosman, H. J. M.; Pijpers, A. P.; Jaspers, A. W. M. A. *J. Catal.* **1996**, *161*, 551.
- 72) Rodrigues-Filho, U. P.; Gushikem, Y.; Gonçalves, M. C.; Cachichi, R. C.; Castro, S. C. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1375.
- 73) Swift, P. *Surf. Interf. Analysis* **1982**, *4*, 47.
- 74) Goodhew, P. J.; Humphreys, F. J. *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, 2th ed., London, 1992, p. 157.
- 75) Turco, M.; Ciambelli, P.; Bagnasco, G.; La Ginestra, A.; Galli, P.; Ferragina, C. *J. Catal.* **1989**, *117*, 355.
- 76) Bortun, A. I.; Bortun, L. N.; Clearfield, A. *Solv. Extract. Ion Exchange* **1997**, *15*, 305.
- 77) Palladino, M.; Pirini, F.; Beghi, M.; Chiurlo, P.; Cogliati, G.; Costa, L. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147&148*, 335.
- 78) Navío, J. A.; Colón, G.; Macías, M.; Sánchez-Soto, P. J.; Augugliaro, V.;

- Palmisano, L. J. *Molec. Catal. A: Chem.* **1996**, *109*, 239.
- 79) Rivas, P. C.; Martinez, J. A.; Caracoche, M. C.; Rodriguez, A. M.; García, A. R. L.; Pavlik, R. S.; Klein, L. C. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 200.
- 80) Lecomte, A.; Blanchard, F.; Dauger, A.; Silva, M. C.; Guinebretière, R. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 120.
- 81) Powder Diffraction File Search Manual, published by The Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1973.
- 82) JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, 1997, PCPDFWIN, v. 1.30.
- 83) Guinebretière, R.; Dauger, A.; Lecomte, A.; Vesteghem, H. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147&148*, 542.
- 84) Wang, S. W.; Guo, J. K.; Huang, X. X.; Li, B. S. *Mater. Lett.* **1995**, *25*, 151.
- 85) Yao, T.; Inui, T.; Ariyoshi, A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 3329.
- 86) Khosrovani, N.; Korthuis, V.; Sleight, A. W.; Vogt, T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 485 .
- 87) Parida, K. M.; Pattnayak, P. K. *J. Coll. Interf. Sci.* **1996**, *182*, 381.
- 88) Segawa, Koh-Ichi; Nakajima, Y. *J. Catal.* **1986**, *101*, 81.
- 89) Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Peraio, A.; Rega, T. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1809.
- 90) Clayden, N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1877.
- 91) MacLachlan, D. J.; Morgan, K. R. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7656.
- 92) Khimyak, Y. Z.; Klinowski, J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2258.
- 93) Dines, M. B.; Cooksey, R. E.; Griffith, P. C.; Lane, R. H. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1003.
- 94) Nakayama, H.; Eguchi, T.; Nakamura, N.; Yamaguchi, S.; Danjyo, M.; Tsuhako, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1063.
- 95) Robb, G. M.; Zhang, W.; Smiriotis, P. G. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *20*, 307.
- 96) Topsøe, Nan-Yu; Pedersen, K.; Derouane, E. G. *J. Catal.* **1981**, *70*, 41.
- 97) Hidalgo, C. V.; Itoh, H.; Hattori, T.; Niwa, M.; Murakami, Y. *J. Catal.* **1984**, *85*, 362.

CAPÍTULO III

***Utilização das Propriedades Ácidas do Xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$
no Desenvolvimento de um Sensor Potenciométrico para
 Cr(VI)***

III.1 – INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio(IV) apresenta muitas aplicações, como um eletrólito em estado sólido para baterias de combustível sólido à base de óxido^{1,2}, como sensor de oxigênio^{3,4}, como catalisador ou suporte para catalisadores⁵⁻⁸ e como suporte cromatográfico^{9,10}.

Em geral, os óxidos metálicos hidratados obtidos pelo processo de precipitação apresentam-se normalmente como pós finos com baixa resistência mecânica e em muitos casos a sua utilização como materiais suporte para cromatografia tem apresentado muitas dificuldades¹¹⁻¹³. A utilização de uma matriz, como a sílica, recoberta com um substrato com características de trocador iônico pode se constituir em uma vantagem, uma vez que a sílica modificada quimicamente mantém as características originais da matriz de sílica como a sua alta rigidez, altos valores de área superficial e o diâmetro médio dos poros¹⁴.

Com o objetivo de obter óxidos metálicos com partículas possuindo altos valores de áreas superficiais, maior estabilidade térmica e alta resistência mecânica, Gushikem e colaboradores¹⁵⁻²¹ têm estudado a preparação e as propriedades dos óxidos metálicos altamente dispersos sobre a superfície da sílica gel.

O óxido de zircônio(IV) hidratado, zircônia²², apresenta-se como um material anfotérico, isto é, quando em solução aquosa tende a se polarizar e adquirir carga elétrica, sendo que a natureza desta carga depende do pH. Em meio ácido a superfície adquire carga positiva enquanto que em meio básico adquire carga negativa²²⁻²⁴.

O ponto de carga zero (PCZ) da zircônia apresenta uma certa variação dependendo das condições da sua preparação. Na maioria dos trabalhos foram encontrados valores iguais ou próximos a 6,7²⁵⁻²⁷, mas outros valores também foram encontrados, como: 8,0^{28,29}, 5,5³⁰, 5,0³¹ e até 4,0³².

Em trabalhos recentes, Gushikem e colaboradores^{15,18} descreveram a preparação de um filme de ZrO₂ enxertado sobre a superfície da sílica gel e seu uso para adsorver Cr(VI) a partir de uma solução aquosa. A adsorção foi muito seletiva

com a utilização de soluções a pH 3, mas a capacidade de adsorção foi muito baixa, devido a pequena quantidade enxertada de ZrO_2 sobre a superfície da sílica gel. Desta forma, não foi possível fabricar um sensor potenciométrico com este material, uma vez que a baixa quantidade de Cr(VI) adsorvido sobre a superfície produz resultados insatisfatórios na resposta do eletrodo em relação à variação da concentração de Cr(VI) na interface sólido-solução. Com o objetivo de contornar este problema, o xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, preparado pelo processo de sol-gel, foi testado como um sensor potenciométrico de Cr(VI) e este estudo será descrito neste capítulo. O xerogel sintetizado por sol-gel é microporoso e apresenta uma grande capacidade de adsorver íons Cr(VI) devido à grande quantidade de ZrO_2 na superfície do material, com isso a condição de equilíbrio, quando o material foi imerso em uma solução de Cr(VI) , foi alcançada rapidamente.

III.2 – PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1 – Solvente e soluções empregados

III.2.1.1 – Água desmineralizada

A água utilizada neste trabalho foi desmineralizada conforme descrito no item I.2.1.1.

III.2.1.2 – Solução tampão pH 4,0

Seca-se em estufa o ftalato ácido de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ - Nuclear) na temperatura de 383 K por 1 h. Pesa-se 20,420 g e dissolve-se em água. Leva-se o volume total da solução para 1 dm^3 (solução A). Pesa-se 0,561 g de KOH (Nuclear) em lentilhas e dissolve-se em água. Leva-se o volume total da solução para 0,1 dm^3 (solução B). Prepara-se a solução tampão pela adição de 0,40 cm^3 da solução B em 50,0 cm^3 da solução A³³.

III.2.1.3 – Dicromato de potássio

O dicromato de potássio (Nuclear) foi purificado por recristalização a partir de solução aquosa do sal. Após três recristalizações, o sólido obtido foi seco a 413 – 423 K por 2 h ³⁴.

III.2.2 – Preparação dos xerogéis SiO₂/ZrO₂ (SZ)

A preparação dos xerogéis SZ foi efetuada conforme o procedimento anteriormente descrito no item II.2.2.

III.2.3 – Adsorção de Cr(VI) sobre o xerogel SiO₂/ZrO₂

O Cr(VI) adsorvido sobre o xerogel foi obtido pela imersão de 5,0 g de SZ em 100 cm³ de uma solução 0,2 mol dm³ de K₂Cr₂O₇ (Nuclear) a pH 4,0, e a mistura foi agitada por 2 h na temperatura de 298 ± 1 K. O sólido foi filtrado, lavado com água acidulada a pH 4 e seco à temperatura ambiente. O sólido originalmente branco torna-se amarelo devido à reação ^{15,18}:



onde $\equiv\text{ZrOH}$ representa o ZrO₂ na superfície do xerogel SZ. O composto, assim obtido, passa a ser denominado SZCr(VI).

III.2.4 – Caracterização

III.2.4.1 – Análises químicas

A quantidade de zircônio nos compósitos SZCr(VI) foi determinada conforme o procedimento descrito no item II.2.6.1. As medidas foram realizadas em triplicata.

Para a determinação da quantidade de crômio nos compósitos SZCr(VI),

foram reunidas todas as fases líquidas originadas no processo de determinação do zircônio na mesma matriz, isto é, o filtrado do óxido de zircônio hidratado e todas as águas de lavagem deste precipitado. A fase solução foi acidulada com ácido sulfúrico (Nuclear) e o seu volume foi ajustado. A quantidade de crômio foi então determinada espectrofotometricamente utilizando-se o método da difenilcarbazida³⁵.

A determinação da quantidade de carbono nos materiais SZCr(VI) foi realizada em um analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN.

III.2.4.2 – Área superficial

As medidas de área superficial específica (S_{BET}) dos compósitos SZCr(VI) foram realizadas conforme descrito no item I.2.5.2.

III.2.4.3 – Espectros eletrônicos

Os espectros de absorção na região UV-Visível dos compósitos SZCr(VI) foram obtidos pela dispersão da fase sólida em CCl_4 (grau espectrofotométrico - Merck) empregando-se uma cela de quartzo com 1 mm de caminho ótico. Espectros de boa qualidade foram obtidos na faixa de leitura de 300 a 800 nm, uma vez que os índices de refração da fase sólida e do solvente são muito próximos, minimizando o espalhamento da radiação. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Beckman DU-640.

III.2.5 – Preparação do eletrodo de trabalho

A pasta de carbono foi preparada pela mistura de 50 mg do compósito SZCr(VI), 50 mg de grafite (Fluka) e duas pequenas gotas de óleo mineral parafínico (Nujol). Esta proporção foi utilizada pois apresentou, em testes preliminares, a melhor resposta. A pasta foi então depositada na extremidade do eletrodo de trabalho, esquematizado na Figura 1.

III.2.6 – Medidas potenciométricas

As medidas potenciométricas foram efetuadas em um potenciômetro Micronal B474, com precisão de 0,1 mV, com um eletrodo de referência de calomelano saturado de dupla junção com KNO₃ saturado como solução externa.

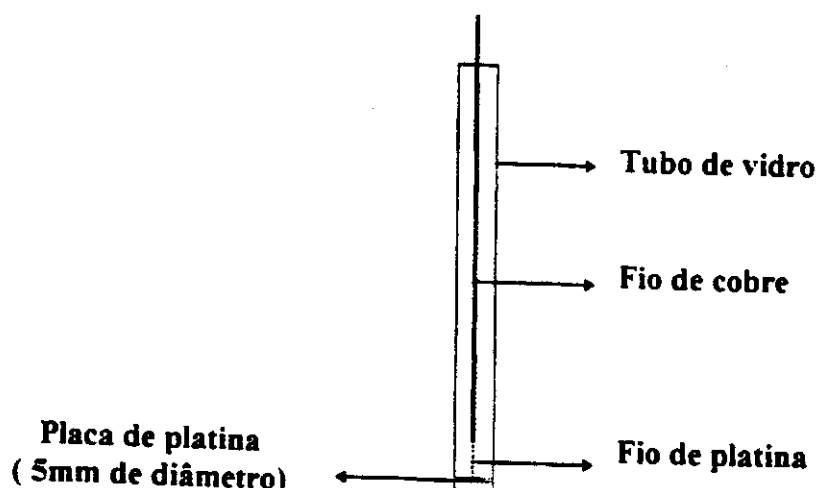


Figura 1 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono.

III.2.7 – Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrico

O coeficiente de seletividade potenciométrico, K^{pot} , foi determinado pelo método da interferência fixa^{36,37}, o qual consiste em se determinar a curva de calibração do eletrodo variando-se a concentração do íon primário [Cr(VI)] na presença do íon interferente numa concentração constante. Para isto, preparou-se solução de K₂Cr₂O₇ $9,0 \times 10^{-2}$ mol dm³, contendo os íons interferentes Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻, numa concentração fixa de 1,0 mmol dm³ (solução A) e soluções dos íons

interferentes a $1,0 \text{ mmol dm}^3$ (solução B). Todas as soluções foram tamponadas a pH 4,0 com solução tampão de ftalato ácido de potássio/KOH, numa razão molar íon da solução:ftalato ácido de potássio = 0,02.

Em cada determinação, colocou-se na cela eletroquímica, $20,0 \text{ cm}^3$ da solução B a qual adicionou-se alíquotas da solução A através de micropipetas Sinnpett, modelo Labsystems 4500 e 4027. Todas as medidas foram efetuadas com a cela eletroquímica termostatizada a $298 \pm 1 \text{ K}$.

III.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.3.1 – Características dos Compósitos SZCr(VI)

Na Tabela 1 podem ser observados os resultados das análises químicas e das áreas superficiais dos compósitos SZCr(VI) e dos materiais de partida, os xerogéis SZ.

A presença de resíduos orgânicos nos materiais decorrente da hidrólise parcial do TEOS na síntese dos xerogéis SZ, são responsáveis pelos valores pequenos de área superficial específica, uma vez que impedem a adsorção do nitrogênio gasoso sobre a superfície destes materiais durante a medida^{38,39}. Comparando-se os valores das áreas superficiais dos xerogéis SZ com os compósitos SZCr(VI), verifica-se que as áreas dos compósitos apresentam valores muito maiores (quase o dobro), presumivelmente porque os resíduos orgânicos podem ser hidrolizados durante o processo de adsorção de Cr(VI) em pH 4 durante 2 h^{38,39}.

As quantidades de Cr(VI) adsorvidas pelos xerogéis SZ aumentam com o aumento do teor de zircônio na matriz e apresentam-se valores pronunciados (5,2 % no SZ1Cr(VI), 7,0 % no SZ2Cr(VI) e 7,8 % no SZ3Cr(VI)).

Tabela 1 – Análises químicas e valor das áreas superficiais específicas, S_{BET} , dos compósitos SZCr(VI) e dos xerogéis SZ.

Amostras	C % (m/m)	Zr % (m/m)	Cr % (m/m)	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$
SZI	4,9	17,4		60
SZ1Cr(VI)	2,0	17,3	5,2	115
SZ2	5,7	25,4		52
SZ2Cr(VI)	2,1	25,1	7,0	96
SZ3	4,5	32,8		20
SZ3Cr(VI)	1,9	32,4	7,8	38

O xerogel SZ não se apresenta como um material estável termicamente (conforme mostrado no item II.3.4). Assim a sua calcinação resulta na formação de uma fase sólida, que mostrou ser insatisfatória para os nossos propósitos, uma vez que com a redução de área superficial do material e significativas mudanças na química da superfície devido à desidratação e desidroxilação, a capacidade de adsorção de Cr(VI) pelo material foi perdida. Afortunadamente, as quantidades presentes de resíduo orgânico nos xerogéis SZ não interferem nas medidas potenciométricas.

III.3.2 - Considerações gerais

Sabe-se que para eletrodos modificados contendo materiais suportados como membranas sensoras, o potencial gerado na superfície do eletrodo (E) é igual à soma dos seguintes potenciais^{40,41}:

$$E = E_m + \Sigma E_j + (E_1 - E_2), \quad [\text{Eq. 02}]$$

onde: E_m é o potencial devido à resistência dos suportes (xerogel SZ, grafite e nujol), ΣE_j é o potencial de junção líquida e $(E_1 - E_2)$, que pode ser representado por ΔE , corresponde à diferença de potencial na interface da membrana, gerado pelo gradiente de concentração.

Considerando-se que a contribuição dos termos (E_m) e (ΣE_j) não variam durante a medida, pode-se considerá-lo como uma constante, E' . Assim a equação pode ser escrita como:

$$E = E' + \Delta E. \quad [\text{Eq. 03}]$$

Aplicando-se então a equação de Nernst, teremos:

$$\Delta E = RT/zF \cdot \ln a_1/a_2 \quad [\text{Eq. 04}]$$

$$\Delta E = RT/zF \cdot \ln a_1 - RT/zF \cdot \ln a_2 \quad [\text{Eq. 05}]$$

onde: R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta; F é a constante de Faraday; z é a carga dos íons; a_1 é a atividade dos íons na solução e a_2 é a atividade dos íons na superfície do material do eletrodo.

Como a atividade dos íons na superfície do eletrodo também se mantém constante durante as medidas, o potencial será função apenas da variação da atividade dos íons em solução. Assim:

$$E = E' + RT/zF \cdot \ln a_1 \quad [\text{Eq. 06}]$$

Essa equação pode ser representada de uma forma mais geral para ânions e cátions, pela equação 07:

$$E = E' \pm RT/zF \cdot \ln a_1 \quad [\text{Eq. 07}]$$

onde o emprego do sinal + ou - dependerá da carga do íon primário.

III.3.3 – Adsorção de Cr(VI) e resposta do eletrodo

O ponto de carga zero do ZrO_2 é 5,5³⁰ e acima do pH 5,5 o Cr(VI) pode ser

lixiviado da superfície do composto SZCr(VI), uma vez que acima deste pH, o equilíbrio da reação na equação 01 está deslocada para o lado esquerdo^{15,18}.

O comportamento termodinâmico do Cr(VI) em solução aquosa é o resultado da existência de várias reações químicas cujos equilíbrios dependem, em princípio, da concentração total de Cr(VI) e do pH da solução⁴²⁻⁴⁵. O Cr(VI) pode estar presente em soluções aquosas como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogênio cromato (HCrO_4^-), dihidrogênio cromato (ácido crômico, H_2CrO_4), hidrogênio dicromato (HCr_2O_7^-), tricromato ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) e tetracromato ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Os últimos três íons foram detectados somente em soluções de $\text{pH} < 0$ ou em concentrações muito superiores a 1 mol dm^{-3} . Os possíveis equilíbrios para soluções aquosas diluídas de dicromato podem ser representados da seguinte forma⁴⁴⁻⁴⁸:



Três regiões de pH podem ser distinguidas pela presença das espécies de Cr(VI): (i) $\text{pH} \leq 0$, onde o H_2CrO_4 é a espécie predominante; (ii) $\text{pH} 2-6$, onde o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e o HCrO_4^- ocorrem juntos e (iii) $\text{pH} > 6$, onde o CrO_4^{2-} predomina. Na região intermediária de $\text{pH} 2-6$, a preponderância do HCrO_4^- sobre o CrO_4^{2-} é tanto maior quanto for a diluição do sistema⁴⁴.

O comportamento do potencial medido pelo eletrodo para uma concentração fixa de Cr(VI) contra a variação do pH da solução aquosa em relação ao potencial de referência do eletrodo de calomelano pode ser observado na Figura 2. Pode-se observar que na faixa de pH entre 4 e 5,5, o potencial medido é constante e portanto esta faixa foi utilizada para todas as medidas. Isto pode ser explicado pelo fato de que com a variação do pH da solução de dicromato de potássio, a população das espécies de Cr(VI) sofre grandes mudanças, influenciando portanto na resposta do eletrodo.

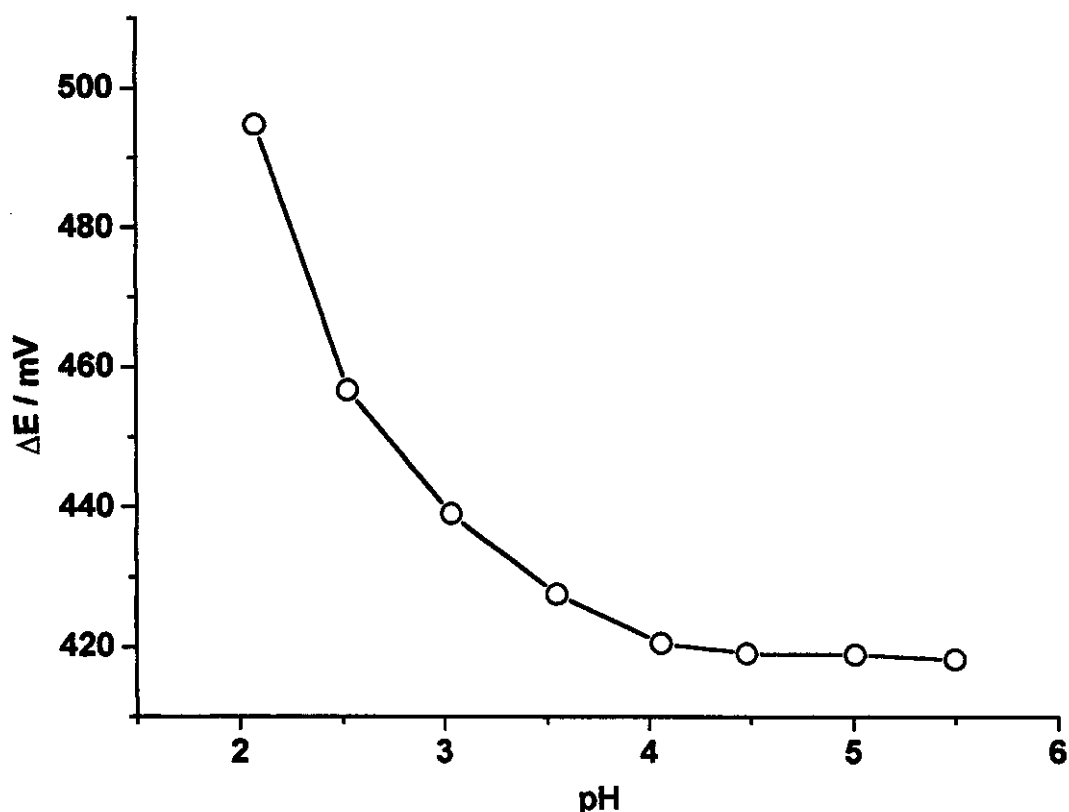


Figura 2 – Resposta do eletrodo SZ3Cr(VI) com a variação do pH de uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cr(VI).

Em soluções aquosas com pH constante (pH 4), as respostas potenciométricas dos eletrodos feitos com os compósitos SZ1Cr(VI), SZ2Cr(VI) e SZ3Cr(VI) foram estudadas. A Figura 3 mostra as curvas analíticas dos compósitos SZCr(VI) onde $a_{\text{Cr(VI)}}$ é a atividade calculada pela equação de Debye-Huckel^{49,50}.

Para o eletrodo SZ3Cr(VI), com o pH da solução ajustado a 4 com solução tampão de ftalato ácido de potássio/KOH, o gráfico E contra $-\log a_{\text{Cr(VI)}}$ mostra uma correlação linear para a faixa de atividades entre 10^{-3} a 10^{-5} , que pode ser representada pela equação $E = 337,1 - 57,2 \log a_{\text{Cr(VI)}}$ com $r = 0,999$. O coeficiente angular de 57,2 se apresenta muito próximo a 59 mV requerido para um comportamento nernstiano. Os coeficientes angulares para os outros eletrodos foram um pouco menores, isto é, 49,6 e 41,2 mV para o SZ2Cr(VI) e SZ1Cr(VI),

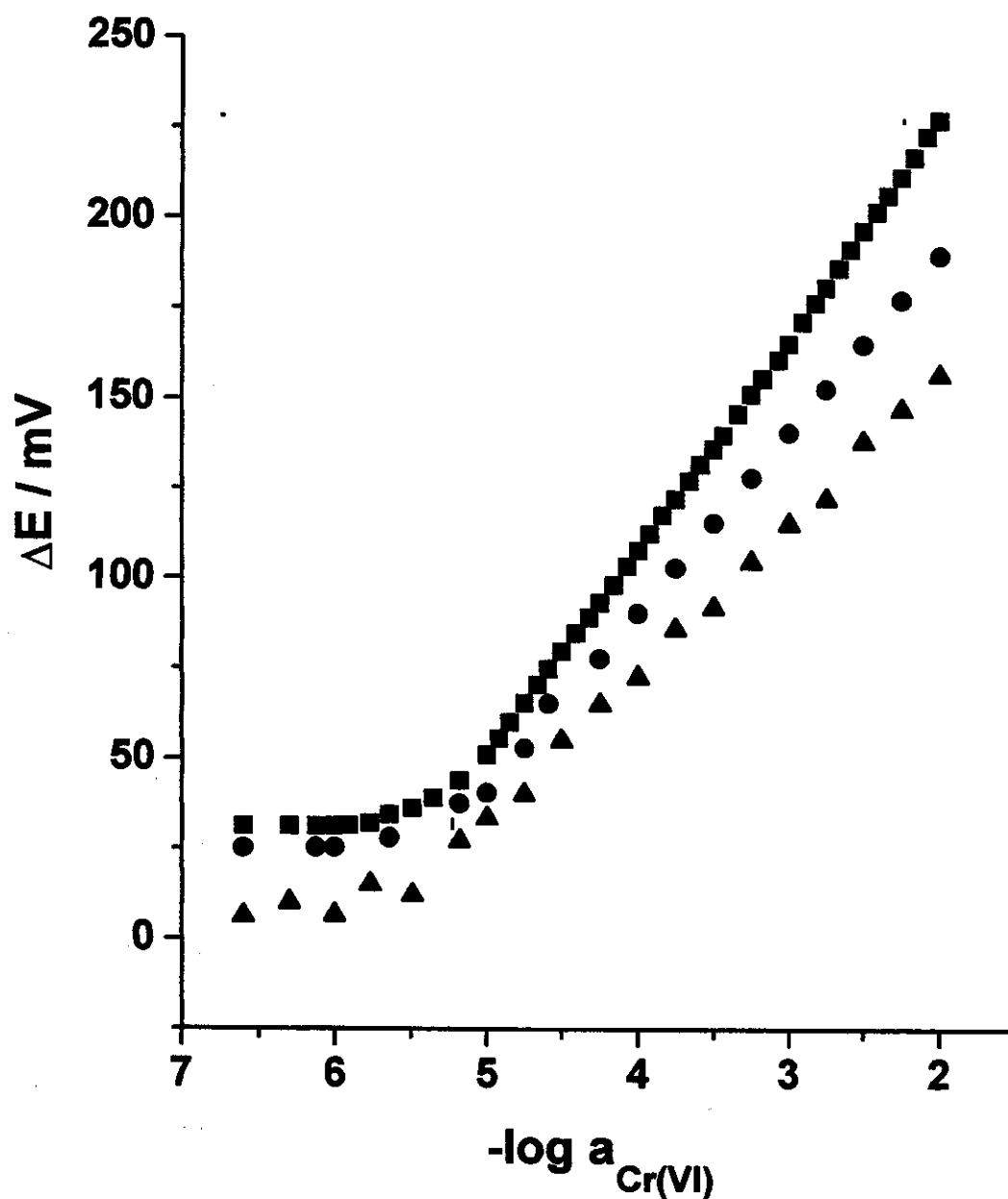


Figura 3 – Curvas analíticas para todos os eletrodos obtidas pelo método das adições sucessivas a pH 4 utilizando-se solução tampão de ftalato ácido de potássio. SZ1Cr(VI) (▲), SZ2Cr(VI) (●) e SZ3Cr(VI) (■).

respectivamente. Durante essas determinações, verificou-se que o eletrodo SZ3Cr(VI) apresentou, de um modo geral, melhor desempenho do que os demais. Essa constatação pode ser feita através das seguintes observações: o eletrodo SZ3Cr(VI) apresentou tempos de resposta mais curtos, ou seja, apresentaram potenciais estáveis dentre 30 a 60 s. Suas respostas mostraram-se também reproduzíveis, sendo que o desvio padrão dos potenciais lidos foi de $\pm 0,1$ mV, mesmo após a utilização do eletrodo em mais de 200 determinações, no período de uma semana. Além disso, o tempo de vida médio observado para o eletrodo SZ3Cr(VI) foi de três meses, envolvendo mais de quatrocentas determinações, com uma redução média na faixa linear do potencial de trabalho igual a 20 mV. Ao final desse período, os eletrodos continuaram a apresentar uma resposta linear na faixa de atividade de 10^{-3} a 10^{-5} . Em consequência desses resultados, todas as determinações aqui estudadas foram realizadas com o eletrodo SZ3Cr(VI) que apresentou um limite de resposta de $4,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ou 0,2 ppm.

III.3.4 – Efeito do íon interferente

O principal interesse no desenvolvimento de novos eletrodos íons seletivos está em se conhecer o desempenho do sensor na presença de íons interferentes. Sabe-se que a resposta do eletrodo íon seletivo, embora devido exclusivamente ao íon primário, quando em baixas concentrações do interferente, passará a ter contribuições de ambos os íons, primário e interferente quando se aumenta a concentração deste último⁵¹.

O coeficiente que mede esta interferência é dado pelo coeficiente de seletividade potenciométrico, $K^{\text{pot}}_{x,y}$, onde x é o íon primário (o Cr(VI) no presente caso) e y o íon interferente. Este coeficiente é definido como⁵¹:

$$K^{\text{pot}}_{x,y} = (a_x)^{Z_y} / (a_y)^{Z_x}, \quad [\text{Eq. 12}]$$

onde $a_x = 10^{-Z_x}$, a_y é a atividade do íon interferente, e Z_x e Z_y são as cargas dos íons primário e interferente, respectivamente. O valor $Z_x = 1$ foi assumido uma vez que a pH 4, o íon predominante na solução é o HCrO_4^- (> 96%)⁴⁴. Com o objetivo de

confirmar este fato, comparou-se os espectros de absorção eletrônica de Cr(VI) em fase de solução aquosa a pH 4 (Figura 4b) e adsorvido na superfície do compósito SZCr(VI) (Figura 4a). As bandas de transferência de carga e as posições dos máximos dos picos são quase os mesmos em ambos os casos, com o máximo observado a 347 e 430 nm. A Figura 4c mostra o espectro de Cr(VI) em solução a pH 8. Neste caso a espécie predominante é o CrO_4^{2-} (> 96 %) ⁴⁴, cujo o espectro característico apresenta apenas um máximo de absorção a 370 nm.

Os coeficientes potenciométricos de seletividade calculados estão apresentados na Tabela 2. Os resultados mostram que o material é altamente seletivo ao Cr(VI) sob as condições experimentais utilizadas. Dentre os íons mais comuns, que normalmente interferem no processo de adsorção, o Cl^- apresenta o valor de 0,24, o qual é considerado pequeno e, para os outros íons, os valores indicam fatores de interferência negligenciáveis. Um nível de interferência negligenciável pode ser esperado para o Cr^{3+} , uma vez que esta espécie não apresenta interação com o ZrO_2 em meio ácido (veja a Eq. 01) o que representa um importante aspecto para que o eletrodo possa ser utilizado com sucesso para a especiação de Cr(VI). A seguinte ordem de seletividade pode ser proposta para o eletrodo:

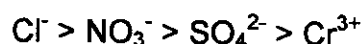


Tabela 2 – Constantes de seletividade potenciométrica, $K_{x,y}^{\text{pot}}$, para o eletrodo feito com o compósito SZ3Cr(VI) em solução aquosa a 298 ± 1 K e pH 4.

Íon interferente, y	$K_{x,y}^{\text{pot}}$
Cl^-	0,24
NO_3^-	2×10^{-3}
SO_4^{2-}	3×10^{-5}

As curvas potenciométricas obtidas na presença dos íons interferentes estudados constam dos apêndices no final desta tese.

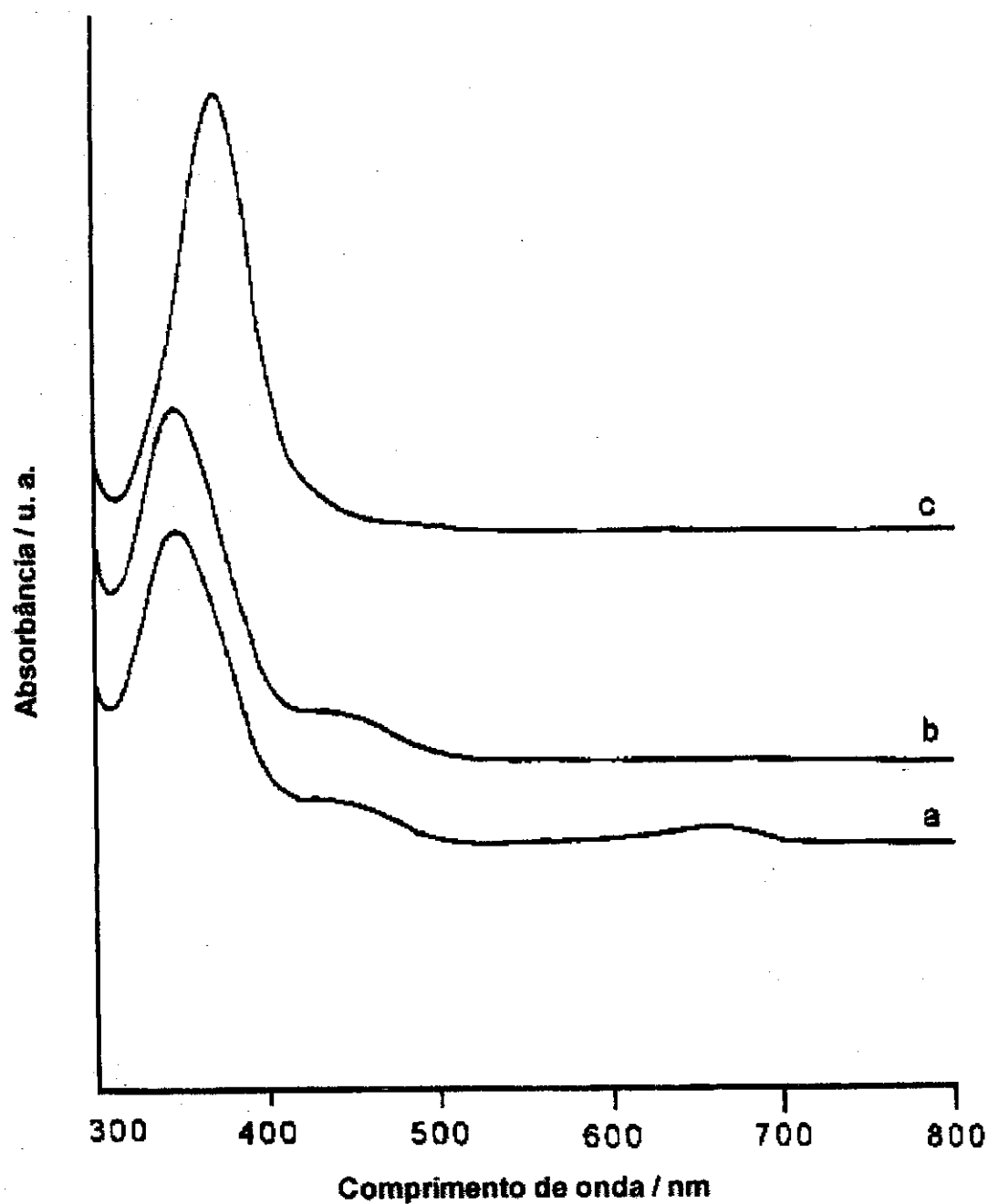


Figura 4 – Espectros de absorção eletrônica do composto SZ3Cr(VI) disperso em CCl_4 de grau espectrofotométrico em cela de quartzo com 1 mm de caminho ótico (a), de uma solução aquosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a pH 4 (b), de uma solução aquosa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a pH 8 (c).

III.4 – CONCLUSÕES

Os xerogéis $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, SZ, apresentaram alta capacidade de adsorção de Cr(VI).

O eletrodo construído com o compósito SZ3Cr(VI) mostrou-se ser muito seletivo para Cr(VI) não sofrendo interferência mesmo na presença de Cr(III).

Um baixo coeficiente de seletividade potenciométrico na presença de íons interferentes (Cl^- , NO_3^- , e SO_4^{2-}), um limite de resposta de $4,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (0,2 ppm), um tempo de resposta de 60 s e uma durabilidade de vários meses torna este material muito atrativo para a preparação de um sensor potenciométrico para Cr(VI).

III.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

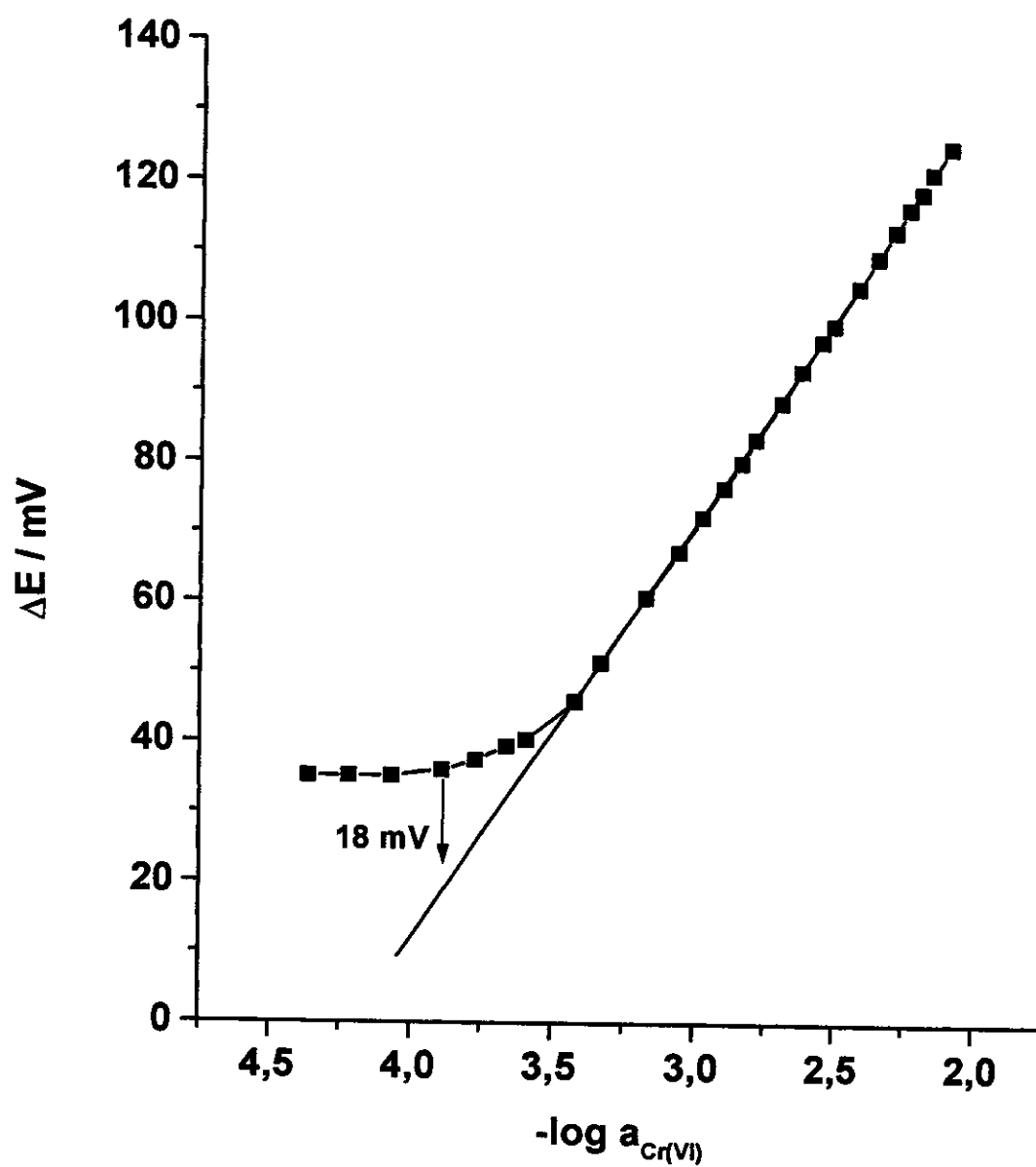
- 1) Mori, M.; Abe, T.; Itoh, H.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Kawahara, T. *Solid State Ionics* **1994**, 74, 157.
- 2) Yamamoto, O.; Arati, Y.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Mizutane, Y.; Kawai, M.; Nakamura, Y. *Solid State Ionics* **1995**, 79, 137.
- 3) Can, Z. Y.; Narita, H.; Mizusaki, J.; Tagawa, H. *Solid State Ionics* **1995**, 79, 344.
- 4) Periaswami, G.; Varambam, S. V.; Babu, S.R.; Mathews, C. K. *Solid State Ionics* **1988**, 26, 311.
- 5) Miller, T. M.; Grassian, V. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10969.
- 6) Fuji, H.; Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Lett.* **1987**, 2147.
- 7) Yamaguchi, T. *Appl. Catal.* **1990**, 61, 1.
- 8) Corma, A.; Juan-Rajadell, M. I.; Lopez-Nieto, J. M.; Martinez, A.; Martinez, C. *Appl. Catal.* **1994**, 111, 175.
- 9) Rigney, M. P.; Weber, T. P.; Carr, P. W. *J. Chromatogr.* **1989**, 484, 273.
- 10) Rigney, M. P.; Funkenbusch, E. F.; Carr, P. W. *J. Chromatogr.* **1990**, 499, 291.
- 11) Kaneko, S.; Tsukamoto, K. *Chem. Lett.* **1983**, 1425.

- 12) Kaneko, S.; Tsukamoto, K. *Che. Lett.* **1984**, 505.
- 13) Yamazaki, H.; Kanno, Y.; Inoue, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1837.
- 14) Vollet, D. R.; Moreira, J. C.; Kubota, L. T.; Varela, J. A.; Gushikem, Y. *Colloids Surf.* **1989**, 40, 1.
- 15) Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C. *Analyst* **1991**, 116, 281.
- 16) Denofre, S.; Gushikem, Y.; Davanzo, C. U. *Eur. J. Sol. State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 1295.
- 17) Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T. *Exchange Property of Titanium(IV) and Zirconium(IV) Oxides grafted on Silica Gel. Sorption of Chromium(VI) from Acid Solution* In: *New Developments in Ion Exchange. Fundamentals and Applications*; M. Abe, T. Kataoka e T. Suzuki (eds.), Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1991, p. 607-612.
- 18) Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. M.; Baccan, N. *Analyst* **1992**, 117, 1029.
- 19) Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, 6, 83.
- 20) Peixoto, C. R. M.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y. *Anal. Proc.* **1995**, 32, 503.
- 21) Andreotti, E. I. S.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T. *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 3, 21.
- 22) Clearfield, A. *Inorganic Ion Exchange Materials* CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1982.
- 23) Britz, D.; Nancollas, G. H. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1969**, 31, 3861.
- 24) Amphlett, C. B.; McDonald, L. A.; Redman, M. J. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1958**, 6, 236.
- 25) Brunelle, J. P. *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 1211.
- 26) Stankovic, J. B.; Milonjic, S. K.; Ceramic, T. S. *Colloids. Surf.* **1990**, 46, 283.
- 27) Randon, J.; Larbot, A.; Guiard, C.; Cot, L.; Lindheimer, M.; Partyka, S. *Colloids. Surf.* **1991**, 52, 241.
- 28) Ardizzone, S.; Bassi, G.; Liborio, G. *Colloids. Surf.* **1990**, 51, 207.
- 29) Ardizzone, S.; Bassi, G. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 300, 585.
- 30) Zajac, J.; Lindheimer, M.; Partyka, S. *Colloids. Surf.* **1995**, 98, 197.
- 31) Regai, J.; Tobia, S.; El-Saidi, M. *Colloids. Surf.* **1991**, 58, 363.
- 32) Milonjic, S. K.; Ilic, Z. E.; Kopecni, M. M. *Colloids. Surf.* **1983**, 6, 167.
- 33) Morita, T.; Assumpção, R. M. V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 2ª ed., 1972, p. 273.

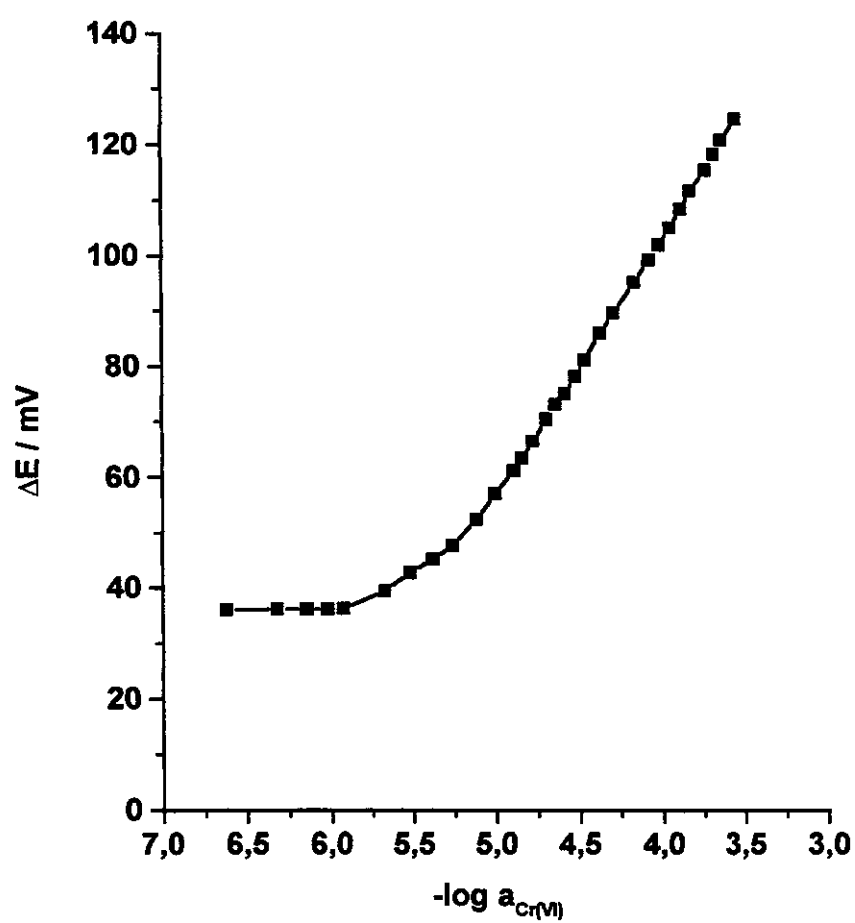
- 34) Morita, T.; Assumpção, R. M. V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 2ª ed., 1972, p. 28-29.
- 35) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 18th ed., 1992, p. 3-59.
- 36) Fernandez, J. R.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Oliveira Neto, G. *Anal. Lett.* **1993**, *26*, 2555.
- 37) Khalil, S. A. H.; Moody, G. J.; Thomas, J. D. R.; Lima, J. L. F. C. *Analyst* **1986**, *111*, 611.
- 38) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- 39) Silva, C. R.; Airoidi, C. J. *Colloid Interf. Sci.* **1997**, *195*, 381.
- 40) Plambeck, J. A. *Electroanalytical Chemistry; Basic Principles and Applications* Wiley & Sons, New York, 1982.
- 41) Lorencetti, L. L.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; Oliveira Neto, G.; Fernandes, J. R. *Mikrochim. Acta* **1995**, *117*, 239.
- 42) Cresser, M. S.; Hargitt, R. *Talanta* **1976**, *23*, 153.
- 43) Beattie, J. K.; Haight Jr., P. *Prog. Inorg. Chem.* **1972**, *17*, 93.
- 44) Tandon, R. K.; Crisp, P. T.; Ellis, J.; Baker, R. S. *Talanta* **1984**, *31*, 227.
- 45) Kalbus, L. H.; Petrucci, R. H.; Forman, J. E.; Kalbus, G. E. *J. Chem. Education* **1991**, *68*, 677.
- 46) Baccan, N.; de Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Edgard Blücher, São Paulo, 1979, Capítulo VII e Apêndice XI.
- 47) Collins, C. H.; Collins, K. E.; Ackerhalt, R. E. *J. Radioanal. Chem.* **1971**, *8*, 263.
- 48) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1966, p. 296-297.
- 49) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Analytical Chemistry* Saunders College, Philadelphia, 7ª ed., 1996, p. 153.
- 50) Jain, A. J.; Srivastava, S. K.; Singh, R. P.; Agrawal, S. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1093.

51) Bailey, P. L. *Analysis with Ion-Selective Electrode*, Heyden & Son Ltd., London, 2^a ed., 1980.

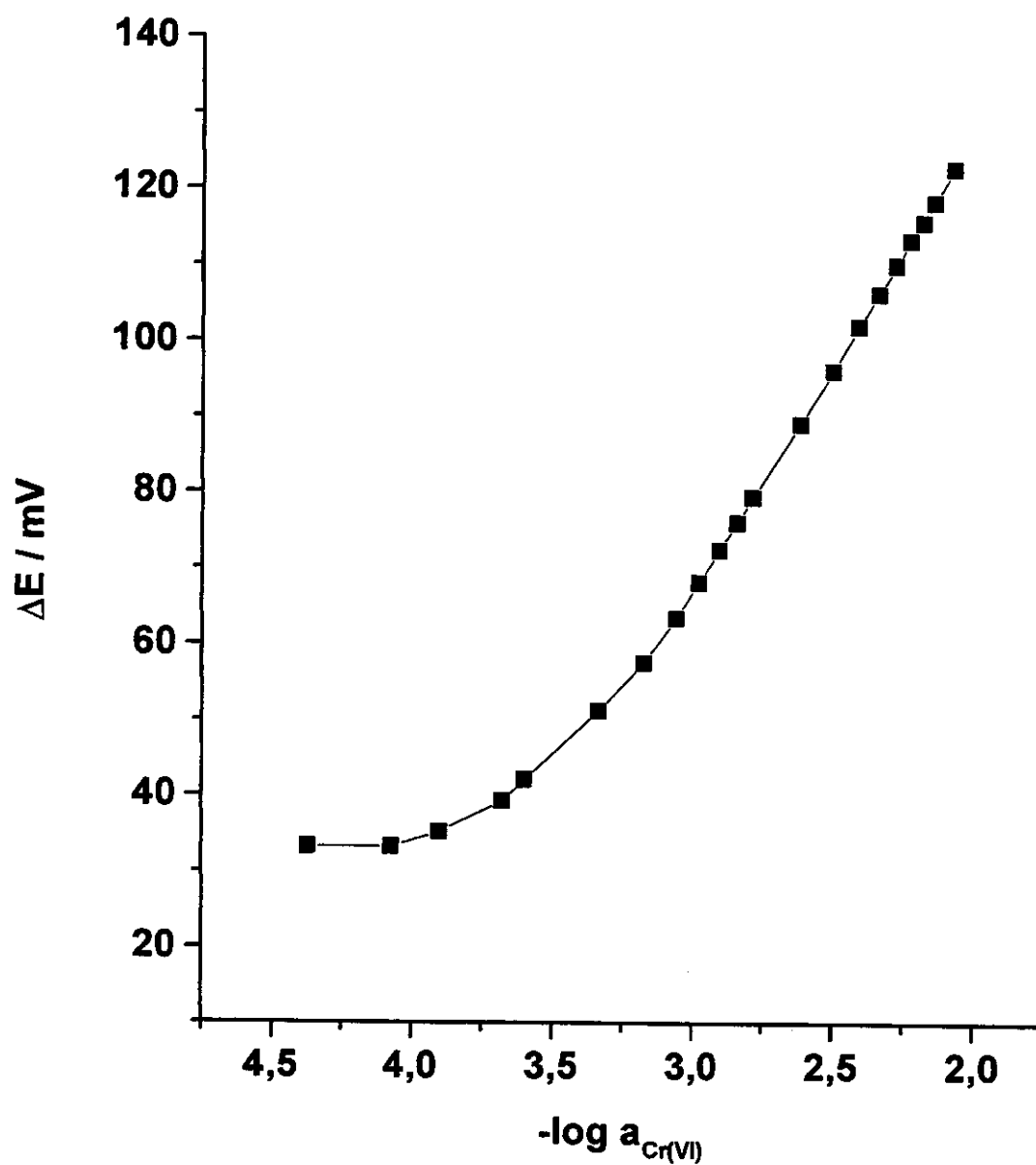
Apêndices



Apêndice 1 – Curva analítica do eletrodo SZ3Cr(VI) com interferência fixa de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do íon Cl^- .



Apêndice 2 – Curva analítica do eletrodo SZ3Cr(VI) com interferência fixa de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do íon NO_3^- .



Apêndice 3 – Curva analítica do eletrodo SZ3Cr(VI) com interferência fixa de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do íon SO_4^{2-} .