

Antimônio (V) Disperso na Superfície
de Sílica Gel.

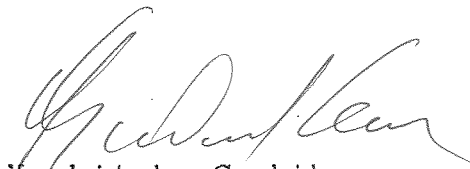
Síntese, Caracterização e Propriedades

TESE DE DOUTORADO

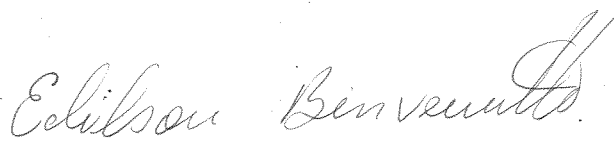
Edilson Valmir Benvenuto

Orientador: Yoshitaka Gushikem†

Este exemplar corresponde a redação final da Tese de Doutorado defendida por Edilson Valmir Benvenutti e aprovado pela Comissão Julgadora composta pelos seguintes Professores Doutores: Yoshitaka Gushikem, como Presidente, Sandra C. de Castro, Paulo Sérgio Santos, José Maria C. Bueno e Celso Aparecido Bertran, como membros, no dia 28 de setembro de 1992.



Yoshitaka Gushikem



Edilson V. Benvenutti

*Aos meus pais, que sempre estiveram
ao meu lado.*

*A Mari, pelo incentivo, dedicação,
compreensão, presença, amor...*

Agradecimentos

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

A Sandra Castro, Iris Torriani e Adalberto Vasquez, pela amizade e colaboração na obtenção e interpretação de resultados.

Ao Otávio Maldaner, pelo empurrão inicial.

Ao Celso Davanzo, pelas sugestões, incentivo, amizade e colaboração na interpretação de resultados.

A todos os colegas, amigos que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

À FAPESP e ao CNPq.

Formação Acadêmica

Graduação: Licenciatura em Química

Local: Universidade de Passo Fundo - Passo Fundo, RS

Período: 1983 - 1986.

Mestrado: Química Inorgânica

Local: UNICAMP - Campinas, SP

Período: ago/87 - jul/89, com passagem direta para o Doutorado.

Doutorado: Química Inorgânica

Local: UNICAMP - Campinas, SP

Período: ago/89 - set/92.

Trabalhos Publicados

X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Mössbauer Study of Iron (III) and Antimony (V) Oxide Grafted onto a Silica gel Surface. Edilson V. Benvenuti, Yoshitaka Gushikem, Adalberto Vasquez, Sandra C. de Castro, Gunther A. P. Zaldivar

J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1991 (19) 1325

Pyridine Used as a Probe for Internal Brønsted Acid Sites in Pyrochlore Antimony (V) Oxide: An Infrared Spectroscopy Study. Edilson V. Benvenuti, Yoshitaka Gushikem, Celso U. Davanzo

Appl. Spectr., 1992, 46 (10) 0000

Antimony (V) Oxide Grafted onto a Silica Gel Surface: Acid Properties and Thermal Stability. Edilson V. Benvenuti, Yoshitaka Gushikem, Celso U. Davanzo, Sandra C. de Castro, Iris L. Torriani

J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88 (0) 0000

Trabalhos Apresentados em Congressos

1. 40ª Reunião Anual da SBPC. USP, São Paulo, jul/88
Sílica Gel Funcionalizada com Sais de Amônio Mono e Diqartenário de 1,4 Diazabicyclo (2,2,2) Octano - pg. 468
2. 13ª Reunião Anual da SBQ. Hotel Glória, Caxambu, mai/90
Sílica Gel Modificada com Óxidos Metálicos para Fins Catalíticos - pg. QI-021
3. 14º Encontro de Física da Matéria Condensada. Hotel Glória, Caxambu, mai/91
Estudo por Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo de Óxidos de Sb(V) e Fe(III) Enxertados em Sílica Gel - pg. CRI-62
4. 14ª Reunião Anual da SBQ. Hotel Glória, Caxambu, maio/91
Evidência da Formação da Espécie $FeSbO_4$ Enxertada na superfície de Sílica Gel através de XPS e Mössbauer - pg. QI-054
5. 14ª Reunião Anual da SBQ. Hotel Glória, Caxambu, maio/91
Análise por Espectroscopia de Infravermelho de óxidos de Sb(V) e Sb(V)/Fe(III) Dispersos em Sílica Gel - pg. QI-055
6. 15ª Reunião Anual da SBQ. Hotel Glória, Caxambu, maio/92
Impregnação de Fe(III) em SiO_2 e Sb/ SiO_2 . Estudo da Dispersão e Atividade Catalítica - pg. QI-042
7. 15ª Reunião Anual da SBQ. Hotel Glória, Caxambu, maio/92
Propriedades Ácidas e Estruturais do Óxido de Antimônio (V) Disperso em Monocamada sobre Sílica Gel - pg. QI-068

1. Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Alguns Métodos de Caracterização.....	5
1.2.1 Estudo das Propriedades Ácidas por Espectroscopia no Infravermelho Usando-se Piridina como Molécula Sonda	5
1.2.2 Análise XPS.....	7
1.2.3 Análise SAXS.....	8
1.2.4 Espectroscopia Mössbauer.....	9
2. Experimental.....	12
2.1 Síntese do OAC	12
2.2 Síntese do Sb/SiO ₂	12
2.3 Síntese do Sb/SiO ₂ /2.....	13
2.4 Síntese do Fe/Sb/SiO ₂	13
2.5 Síntese do Fe/Sb/SiO ₂ /2.....	13
2.6 Síntese do Fe/SiO ₂	14
2.7 Análise Elementar.....	14
2.8 Análise Infravermelho.....	15
2.9 Difração de Raios-X.....	17
2.10 Estabilidade Química do Sb/SiO ₂ em Meio Ácido.....	18
2.11 Isotermas de Troca Iônica.....	18
2.12 Análise XPS.....	18
2.13 Análise SAXS.....	19
2.14 Espectroscopia Mössbauer.....	19
2.15 Fotografias.....	19
2.16 Análises Térmicas.....	20
2.17 Medidas de Área Superficial.....	20
2.18 Conversão Catalítica de Etanol a Acetaldeído.....	20

3. Resultados e Discussões

3.1 OAC (Óxido de Antimônio (V) Cristalino).....	22
3.1.1 Difração de Raios-X.....	22
3.1.2 Propriedades Ácidas do OAC.....	24
3.2 Antimônio (V) Disperso na Superfície da Sílica Gel..	34
3.2.1 Síntese do Sb/SiO ₂	34
3.2.2 Estabilidade Química do Sb/SiO ₂ em Meio Ácido...	35
3.2.3 Distribuição dos Átomos de Antimônio na Superfície da sílica.....	37
3.2.4 Difração de Raios-X.....	39
3.2.5 Propriedades de Troca Iônica.....	39
3.2.6 Análise Infravermelho.....	41
3.2.6.1 Adsorção de Piridina.....	45
3.2.7 Análise XPS.....	54
3.2.8 Análise SAXS.....	57
3.2.9 Análises Térmicas.....	59
3.2.10 Considerações Adicionais sobre a Estrutura.....	63
3.3 Ferro (III) Disperso sobre o Sb/SiO ₂	66
3.3.1 Síntese do Fe/Sb/SiO ₂	66
3.3.2 Análise XPS.....	66
3.3.3 Análise Mössbauer.....	72
3.3.4 Análise Infravermelho.....	79
3.3.5 Medidas de Área Superficial.....	82
3.3.6 Fotografias.....	83
3.4 Estudo Comparativo da Atividade Catalítica dos materiais Fe/Sb/SiO ₂ , Fe/Sb/SiO ₂ /2 e Fe/SiO ₂	85
4. Conclusões.....	96
5. Referências.....	98

Índice das Figuras

1. Cella unitária do óxido de antimônio (V).....	4
2. Modos vibracionais da piridina.....	6
3. Representação do deslocamento isomérico.....	9
4. Representação do desdobramento quadrupolar.....	10
5. Representação do efeito Zeeman.....	11
6. Cella de quartzo utilizada na análise infravermelho...	16
7. Espectro infravermelho do etanol.....	21
8. Espectro infravermelho do acetaldeído.....	21
9. Difratoogramas de raios-X.....	22
10. Espectros IV da sílica / piridina.....	26
11. Espectros IV do OAC/SiO ₂ / piridina.....	28
12. Espectros IV do OAC/SiO ₂ / piridina (300°C).....	33
13. Espectros IV do Sb/SiO ₂	43
14. Espectros IV da sílica gel / piridina.....	45
15. Espectros IV do Sb/SiO ₂ / piridina.....	47
16. Espectros IV do Sb/SiO ₂ /2 / piridina.....	48
17. Espectros IV do Sb/SiO ₂ /2 / piridina (100°C).....	49
18. Espectro IV do Sb/SiO ₂ /2 (piridina).....	51
19. Espectros IV do Sb/SiO ₂ / piridina (300°C).....	52
20. Espectros IV do Sb/SiO ₂ / piridina (500°C).....	53
21. Espectros XPS.....	55
22. Gráfico de Guinier.....	58
23. Curva TGA do OAC.....	60
24. Curva DSC do OAC.....	60
25. Curva TGA da sílica.....	61
26. Curva TGA do Sb/SiO ₂	62
27. Curva DSC do Sb/SiO ₂	62
28. Espectros XPS.....	67
29. Espectros Mössbauer do Fe/Sb/SiO ₂ (25°C).....	73
30. Espectro Mössbauer do Fe/Sb/SiO ₂ /2 (25°C).....	76
31. Espectro Mössbauer do Fe/Sb/SiO ₂ (4 K).....	77
32. Espectro Mössbauer do Fe/Sb/SiO ₂ /2 (4 K).....	77

33. Espectros IV Fe/Sb/SiO ₂ , Fe/Sb/SiO ₂ /2 e Fe/SiO ₂	80
34. Espectros IV da mistura reacional.....	87
35. Espectros IV da mistura reacional.....	88
36. Espectros IV da mistura reacional / sílica.....	89
37. Espectros IV da mistura reacional / Sb/SiO ₂	90
38. Espectros IV da mistura reacional / Fe/SiO ₂	93
39. Espectros IV da mistura reacional / Fe/Sb/SiO ₂	94
40. Espectros IV da mistura reacional / Fe/Sb/SiO ₂ /2.....	95

Índice das Tabelas

1. Bandas da piridina.....	7
2. Parâmetros de difração de raios-X do OAC.....	24
3. Preparação do material Sb/SiO ₂	35
4. Estabilidade Química do Sb/SiO ₂	36
5. Isoterma de troca iônica do Sb/SiO ₂	41
6. Isoterma de troca iônica do Sb/SiO ₂ /2.....	41
7. Parâmetros XPS.....	56
8. Parâmetros SAXS.....	58
9. Análise elementar do Fe/Sb/SiO ₂	66
10. Parâmetros XPS.....	68
11. Parâmetros XPS.....	70
12. Parâmetros XPS.....	71
13. Parâmetros Mössbauer a 25°C.....	74
14. Parâmetros Mössbauer a 4 K.....	78
15. Análise infravermelho.....	81
16. Área superficial.....	82
17. Atividade catalítica na conversão de etanol.....	92
18. Razão das atividades.....	92

RESUMO

Antimônio (V) Disperso na Superfície de Sílica Gel.
Síntese, Caracterização e Propriedades.

Autor: Edilson Valmir Benvenuto

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

CP: 6154 - 13081 - Campinas, SP - 1992.

O óxido de antimônio (V) foi obtido na forma altamente dispersa na superfície de sílica gel (Sb/SiO_2), através da síntese enxerto, na concentração $0,65$ átomos. nm^{-2} , reproduzível para várias preparações.

Através da análise XPS, foi observado apenas a presença de íons Sb(V) no Sb/SiO_2 , que diferente da forma não suportada, não sofreram redução com o tratamento térmico, mas reticularam com a superfície da sílica.

Através da análise infravermelho, usando-se piridina como molécula sonda, foi determinado que as propriedades ácidas do Sb/SiO_2 foram diferentes das observadas para a forma não suportada.

Usando-se o processo de troca iônica, foram suportados íons Fe(III) na superfície do Sb/SiO_2 . Este material foi caracterizado usando-se a análise XPS e espectroscopia Mössbauer, onde ficou demonstrado que os íons Fe(III) reagiram com os íons Sb(V) , resultando em uma nova fase, que foi termicamente mais estável que óxido de ferro (III) suportado através da deposição de Fe(CO)_5 , e muito mais dispersa que o óxido de ferro (III) impregnado diretamente na superfície de sílica gel.

Na conversão oxidativa de etanol a acetaldeído, a atividade catalítica dos íons Fe(III) dispersos na superfície do Sb/SiO_2 , através da síntese por troca iônica, foi superior àquela observada para os íons Fe(III) suportados via deposição de Fe(CO)_5 e método impregnação.

ABSTRACT

Antimony (V) Dispersed on a Silica Gel Surface. Synthesis, Characterization and Properties.

Author: Edilson Valmir Benvenuto;

Advisor: Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

CP: 6154 - 13081 - Campinas, SP - 1992.

The antimony (V) oxide was obtained in highly dispersed form on a silica gel surface (Sb/SiO_2), at a concentration of $0.65 \text{ atoms.nm}^{-2}$, by grafting synthesis, and was reproducible for several preparations.

After carrying out the XPS analysis, only Sb(V) ions in the Sb/SiO_2 material were observed, which unlike the unsupported form, did not suffer any reduction by thermal treatment, but reticulate with the silica gel surface.

Through the use of infrared spectroscopy, utilizing pyridine as a probe molecule, it was determined that the acid property of Sb/SiO_2 is different from bulk Sb_2O_5 .

Using the ion exchange process, Fe(III) ions were supported on the Sb/SiO_2 surface. This material was characterized by Mössbauer and XPS analyses, where it was shown that Fe(III) ions reacted with the Sb(V) ions forming a new phase. This new phase was thermally more stable than iron (III) oxide supported through Fe(CO)_5 deposition and much more dispersed than iron (III) oxide impregnated directly onto a silica gel surface.

In the oxidation of ethanol to acetaldehyde the catalytic activity of Fe(III) ions dispersed on the Sb/SiO_2 surface by exchange synthesis was larger than those obtained by the Fe(CO)_5 deposition and impregnation methods.

1. Introdução

O estudo de óxidos metálicos dispersos na superfície de suportes tais como SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 tem sido uma área de crescente interesse nos últimos anos¹⁻⁶. Estes óxidos, quando altamente dispersos na forma de monocamadas ou de pequenos aglomerados, são estruturalmente diferentes dos respectivos óxidos puros, e portanto apresentam propriedades químicas também diferentes, sendo que em alguns casos, propriedades de adsorção^{4,5} e atividade catalítica⁶⁻⁸ de óxidos altamente dispersos foram aumentadas em relação a forma não suportada.

Outro aspecto interessante destes materiais é que as propriedades morfológicas iniciais do suporte, como granulometria, área superficial e porosidade, não são profundamente alteradas, e podem ser monitoradas a partir da escolha do suporte. Já para materiais obtidos através do método de coprecipitação, a reprodutibilidade das propriedades morfológicas é mais difícil, pois depende do controle de muitos parâmetros envolvidos nas várias etapas da síntese⁹.

O estudo de óxidos metálicos suportados tem como principal objetivo a sua utilização como catalisadores heterogêneos, sendo que alguns já são utilizados em escala industrial, como por exemplo, o óxido de vanádio disperso na superfície de sílica e alumina, usado em processos de oxidação seletiva de aromáticos¹⁰, o óxido de molibdênio disperso em sílica, usado na hidrogenação de etileno¹¹, óxidos de rênio e molibdênio dispersos em alumina, usados na isomerização e metatase de alcenos¹ e óxido de cromo disperso em sílica utilizado na polimerização de alcenos¹.

Um aspecto que tem recebido especial atenção de pesquisadores tem sido a estabilidade térmica estrutural dos óxidos metálicos suportados. Alguns trabalhos tem mostrado que a estabilidade térmica dos íons metálicos dispersos está relacionada com seu grau de dispersão e sua interação com o suporte^{1,9}. Baixa dispersão e fraca interação óxido disperso - suporte resulta em alta mobilidade térmica dos íons dispersos, com formação de grandes aglomerados na superfície^{12,14}. No entanto, para óxidos altamente dispersos que apresentam forte interação com o suporte, o tratamento térmico pode produzir a migração dos íons metálicos da superfície para o interior do suporte^{15,16}. Em ambos os casos as propriedades catalíticas podem ser alteradas.

Para a obtenção de materiais suportados, vários métodos de síntese já foram relatados¹⁷, sendo que os mais utilizados são: impregnação, troca iônica e enxerto.

Impregnação¹⁸⁻²¹: Neste método o íon metálico é precipitado na superfície do suporte na forma de aglomerados pouco dispersos, heterogeneamente distribuídos. O tratamento térmico destes materiais geralmente produz a formação de cristalitos de óxido impregnado que podem resultar em alterações nas propriedades morfológicas iniciais do suporte.

Troca iônica²²⁻²⁴: Neste método os íons metálicos são fixados na superfície do suporte via troca iônica, sendo possível obter-se óxidos altamente dispersos. No entanto, este tipo de síntese exige que o suporte apresente propriedades de troca que possibilitem tal processo.

Enxerto^{5,25-29}: Neste método, o sólido é obtido através da reação em fase líquida, do suporte com o íon metálico, que

pode ser haleto ou alcóxido. Este é o mais recente método de síntese de materiais suportados, pelo qual tem sido possível obter-se óxidos altamente dispersos, mantendo-se assim praticamente inalteradas as propriedades morfológicas e estruturais do suporte.

A sílica gel tem sido muito utilizada como suporte para óxidos dispersos, devido a facilidade de ser encontrada comercialmente com propriedades morfológicas bem definidas.

A sílica gel possui estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 , ligadas entre si por pontes Si-O-Si (siloxanos)³⁰. Estes tetraédros, no entanto, estão aleatoriamente distribuídos, resultando em uma estrutura não cristalina³⁰. Embora estas pontes Si-O-Si, também estejam presentes em sua superfície, são os grupos Si-OH (silanóis) os grandes responsáveis pelas propriedades químicas da sílica, cuja concentração é de ca. 5 grupos.nm² de superfície³⁰⁻³².

Muito pouco tem sido relatado sobre óxidos metálicos e semimetálicos dos grupos 13-16 dispersos na superfície de suportes³³⁻³⁵. Alguns destes óxidos, como é o caso do óxido de antimônio, além de aplicações catalíticas³⁶⁻⁴¹, apresenta interessantes propriedades de troca iônica⁴²⁻⁴⁵.

O óxido de antimônio (V) hidratado possui fórmula geral $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n assume valores de 0,5 - 6^{42,46,47}. É também conhecido como polímero insolúvel do ácido antimônico $[\text{HSb}(\text{OH})_6]$ ^{42,48}. Sua forma não cristalina é instável, apresentando cristalinidade após três meses de estocagem à temperatura ambiente⁴⁷. A cristalinidade, no entanto, pode ser acelerada com o aquecimento.

O óxido de antimônio (V) cristalino apresenta

estrutura *pyrochlore* (grupo espacial $Fd3m$)^{42,48,49} contendo cavidades com janelas de 0,3 nm de diâmetro⁴² (Figura 1). Esta estrutura assemelha-se a zeolítica, possuindo esqueleto aniônico, devido a hexacoordenação dos íons $Sb(V)$ pelos oxigênios. A eletroneutralidade do polímero é mantida pela presença de íons H^+ nas cavidades, provavelmente na forma de H_3O^+ , que são responsáveis por suas propriedades de troca iônica. Quando fortemente hidratado, o óxido de antimônio (V) cristalino apresenta elevada condutividade protônica⁵⁰⁻⁵².

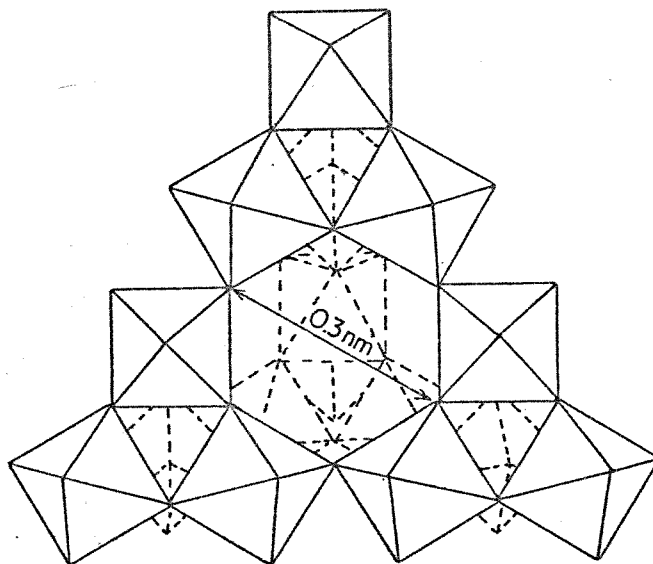


Figura 1: Cella unitária do óxido de antimônio (V) mostrando o diâmetro da janela das cavidades.

1.1 Objetivos

Sabendo-se que a acidez do óxido de antimônio (V) é uma propriedade estrutural, este material proporciona uma excelente oportunidade de estudo das alterações das suas propriedades ácidas, produzidas pela forma altamente dispersa na superfície de um suporte.

Portanto, os objetivos deste trabalho foram:

- a. Obter o óxido de antimônio (V) altamente disperso na superfície de sílica gel.
- b. Comparar suas propriedades ácidas com as do óxido puro.
- c. Verificar sua estabilidade química e térmica na superfície.
- d. Caracterizar a estrutura da superfície.
- e. Investigar a viabilidade de utilização do óxido de antimônio (V) disperso na superfície de sílica gel, como suporte de íons Fe(III) usando-se a síntese por troca iônica.
- f. Fazer um estudo comparativo da dispersão, estabilidade térmica e atividade catalítica na reação de oxidação de etanol a acetaldeído entre os íons Fe(III) dispersos na superfície da sílica gel pura, e modificada com o óxido de antimônio (V).

1.2 Alguns Métodos de Caracterização

1.2.1 Estudo das Propriedades Ácidas por Espectroscopia no Infravermelho Usando-se Piridina como Molécula Sonda

O estudo das propriedades ácidas da superfície de sólidos através da espectroscopia no infravermelho usando-se piridina como molécula sonda, tem sido extensivamente usado por longo tempo⁵³⁻⁵⁵. Este método apresenta duas importantes vantagens: Possibilita o estudo de óxidos metálicos em que o metal apresenta-se em alto estado de oxidação e

permite distinguir acidez de Lewis e de Brønsted.

A distinção entre a acidez de Lewis e de Brønsted é baseada na posição de alguns modos vibracionais da molécula de piridina conhecidos como 8a e 19b^{56,57} (Figura 2) que aparecem em diferentes regiões do espectro de infravermelho para diferentes formas de interação da piridina com a superfície de sólidos. Portanto, a partir da posição destas bandas, é possível identificar sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, além de outras interações como fisissorção e pontes de hidrogênio entre a piridina e a superfície.

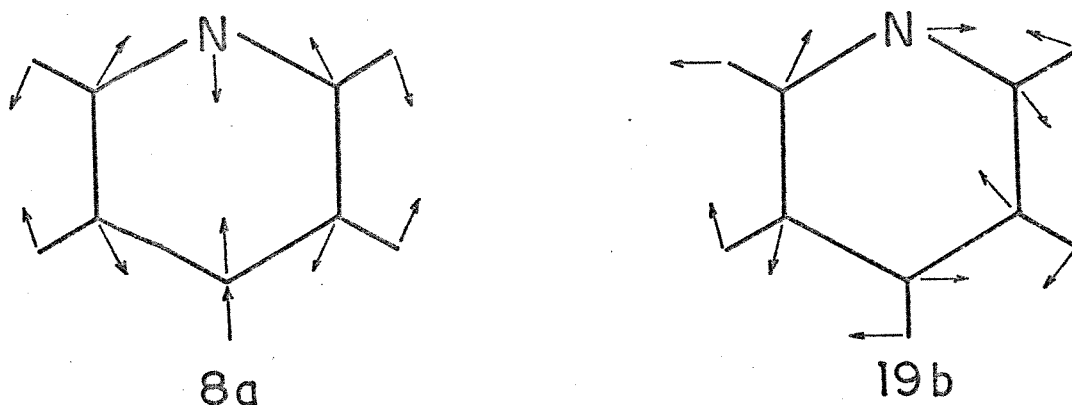


Figura 2: Modos vibracionais da piridina.

Baseado em vários trabalhos da literatura, são apresentados na Tabela 1 os intervalos de número de onda onde foram observados os modos vibracionais 8a e 19b da molécula de piridina para várias formas de interação com a superfície de sólidos.

Para que se possa detectar a acidez da superfície de um sólido é necessário não somente que a molécula sonda reaja com o sítio ácido, mas também que esta tenha livre acesso a este sítio. Esta segunda condição depende das

Tabela 1: Bandas da piridina adsorvida na superfície de sólidos^{59-55, 58-60}.

Modos	número de onda (cm ⁻¹)			
	FA	PH	SL	SB
8a	ca. 1580	ca. 1595	1600-1630	ca. 1640
19b	ca. 1438	ca. 1444	1447-1465	1530-1550

FA = fisicamente adsorvida;

PH = ligada por pontes de hidrogênio;

SL = coordenada em sítio ácido de Lewis;

SB = protonada em sítio ácido de Brønsted.

dimensões da molécula sonda que vai reagir com os sítios ácidos internos nas cavidades do sólido.

O diâmetro da molécula de piridina, estimada a partir dos comprimentos e ângulos de ligação⁶¹, é de ca. 0,4 nm, considerando-se os raios de van der Waals obtem-se 0,59 nm⁶². Portanto, em princípio, a piridina somente poderia ser usada como sonda em sólidos que apresentem cavidades ou janelas maiores que este valor.

1.2.2 Análise XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Também conhecida por ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), esta técnica consiste na análise da energia cinética de elétrons emitidos de níveis atômicos internos de átomos excitados por raio-X monocromático. A energia de ligação EL de orbitais atômicos e moleculares é obtida através da equação^{63, 64}:

$$EL = h\nu - E_c$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton e E_c a energia cinética do

elétron. No entanto, na faixa de energia acessível a ânodos convencionais (1400 - 0 eV), a profundidade de escape dos elétrons ejetados sem perda de sua energia cinética devido a sua interação com a matéria, é da ordem de apenas algumas camadas atômicas (ca. 20 Å)⁶⁴.

A análise XPS é muito importante no estudo de materiais suportados, podendo ser utilizada em análise elementar quantitativa de superfícies⁶⁵, na identificação de compostos^{66,67} e no estudo de características estruturais como dispersão de partículas suportadas⁶⁸⁻⁷⁰ e migração de átomos entre a superfície e o interior do suporte^{15,16}.

1.2.3 Análise SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*)

Para um sistema de poros com dimensões coloidais, dispersos em uma matriz com densidade eletrônica homogênea, a variação do diâmetro médio destes poros pode ser estudada por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)^{71,72}. A lei de Guinier^{72,73} estabelece que a intensidade de espalhamento $I(h)$ pode ser definida por:

$$\ln I(h) = \ln I(0) - (R_g^2 h^2) / 3$$

onde h é definido por:

$$h = (4 \pi \sin \theta) / \lambda$$

sendo 2θ o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda do raio-X utilizado. O raio de giro, R_g , pode então ser calculado aplicando-se a equação⁷³:

$$R_g = (3 p)^{1/2}$$

onde p é a inclinação do gráfico de Guinier, isto é: $\ln(h)$ vs h^2 .

Assumindo-se que os poros do material em estudo são esféricos, pode-se então calcular o raio de poro, R_p ,

aplicando-se a equação⁷³:

$$R_p = (5/3)^{1/2} R_0$$

Além da determinação da diâmetro médio de poros, esta técnica tem sido usada no estudo da área superficial^{71,74} e fractabilidade da superfície de sólidos⁷⁵⁻⁷⁷.

1.2.4 Espectroscopia Mössbauer

O Efeito Mössbauer consiste na emissão e absorção ressonante de raios- γ , sem recuo. As diferenças de energia entre a emissão e a absorção, provocadas pelo recuo dos núcleos da fonte e do absorvente, são compensadas pelo efeito Doppler, que é produzido movimentando-se a fonte e mantendo-se o absorvente em repouso, ou vice-versa⁷⁸⁻⁸⁰.

Os níveis nucleares dos átomos são perturbados por interações com os elétrons do próprio átomo e pela vizinhança eletrônica. Estas perturbações produzem deslocamentos e desdobramentos dos níveis nucleares, como deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e efeito Zeeman, e são chamados, interações hiperfínas⁷⁸⁻⁸⁰.

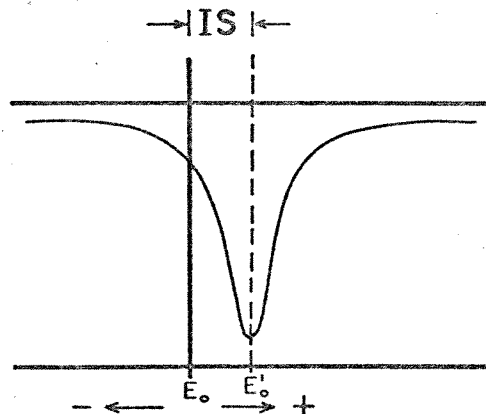


Figura 3: Representação do deslocamento isomérico no espectro Mössbauer.

a. Deslocamento isomérico (IS): É uma manifestação do tamanho finito do núcleo esférico e de sua interação com os elétrons s que possuem probabilidade não nula de serem encontrados no seu interior. Os elétrons s sofrem influência dos elétrons dos outros subníveis, logo o IS está relacionado com o estado de valência do átomo. O IS manifesta-se no espectro Mössbauer como um deslocamento no pico de absorção em relação ao zero de velocidade (Figura 3).

b. Desdobramento Quadrupolar (QS): O desvio da esfericidade na distribuição de cargas no interior do núcleo é caracterizado por uma quantidade Q chamada momento de quadrupolo nuclear. Quando um átomo se encontra cercado por uma vizinhança eletrônica não esférica, haverá um gradiente de campo elétrico agindo sobre este átomo. A interação entre o momento de quadrupolo do núcleo e o gradiente de campo elétrico externo resulta no acoplamento quadrupolar, que se manifesta como um desdobramento na linha de absorção do espectro, sem no entanto alterar sua posição (Figura 4).

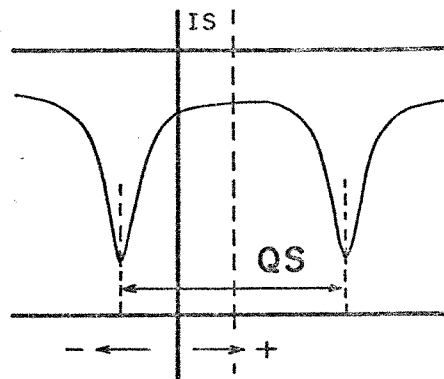


Figura 4: Representação do desdobramento quadrupolar no espectro Mössbauer.

c. Efeito Zeeman (HZ): Quando um núcleo Mössbauer se encontra em um ambiente magneticamente ordenado seus números quânticos de spin nuclear desdobram-se em $2I + 1$ subníveis,

produzindo desdobramentos nas linhas de absorção (Figura 5), que são regidas pela regra de seleção quântica.

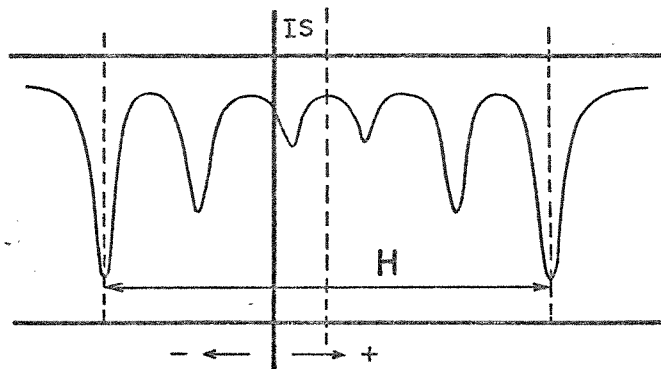


Figura 5: Representação do efeito Zeeman no espectro Mössbauer.

A análise por espectroscopia Mössbauer de Fe^{57} é uma das técnicas mais conclusivas, na distinção do estado de oxidação de íons $Fe(II)$ e $Fe(III)$ alto spin⁷⁹. Além disso, tem sido muito utilizada no estudo de materiais suportados, na análise do tamanho de partículas dispersas e sua interação com o suporte^{13,81-83}.

2. Experimental

2.1 Síntese do OAC (óxido de antimônio (V) cristalino)

Na síntese do OAC, 15 ml de SbCl_5 (Carlo Erba), previamente destilado à pressão reduzida, foram hidrolisados em 300 ml de água bidestilada⁸⁴. A reação de hidrólise foi exotérmica e produziu um precipitado branco, que após a decantação, foi filtrado e lavado com água bidestilada até obtenção de meio neutro. O sólido foi então secado em estufa à 270°C até apresentar peso constante. O OAC apresentou cor amarelo claro.

2.2 Síntese do Sb/SiO_2

Usou-se como solvente 150 ml de CCl_4 (Merck), sem tratamento, seco sobre peneira molecular de 0,4 nm, ao qual foi adicionado 10 ml de SbCl_5 (Carlo Erba), previamente destilado sob pressão reduzida e 50 g de sílica gel (Merck) com diâmetro médio de poros de 6 nm e granulometria entre 0,2 e 0,5 mm, previamente ativada sob vácuo (10^{-1} Pa) a 150°C por 5 horas. A reação permaneceu durante 20 horas sob agitação mecânica à temperatura de refluxo (80-90°C) e atmosfera de N_2 seco. Usando-se vidraria tipo Schlenk, o material foi lavado com CCl_4 seco para eliminar o SbCl_5 que não reagiu e HCl trapeado. Após, foi aquecido a 150°C por 5 horas sob pressão de 10^{-1} Pa.

A reação de hidrólise do SbCl_5 enxertado na superfície da sílica gel foi feita cuidadosamente com o auxílio de um rota-vapor, onde ar úmido foi injetado sobre o material enquanto o HCl formado era extraído pela trompa de vácuo. Após 48 horas neste sistema o material foi então

lavado com água bidestilada e secado por 5 horas a 150°C sob pressão de 10^{-1} Pa, sendo designado Sb/SiO₂.

2.3 Síntese do Sb/SiO₂/2

O material Sb/SiO₂ (20 g), previamente seco a 150°C durante 5 horas sob pressão de 10^{-1} Pa, foi submetido a reação com 4 ml de SbCl₅. Usou-se como solvente 100 ml de CCl₄ seco. A reação permaneceu durante 20 horas à temperatura de refluxo e atmosfera de N₂ seco. Usando-se vidraria tipo Schlenk, o material foi lavado com CCl₄ seco, para eliminar o SbCl₅ que não reagiu e HCl traçado. Após, foi aquecido sob vácuo (10^{-1} Pa) a 150°C por 5 horas. A reação de hidrólise do SbCl₅ enxertado foi feita através do mesmo procedimento descrito na síntese do Sb/SiO₂ (ver secção 2.2).

2.4 Síntese do Fe/Sb/SiO₂ (óxido de ferro (III) disperso na superfície de Sb/SiO₂ obtido via troca iônica)

A uma solução ácida de FeCl₃ 0,05 mol.dm⁻³ (pH = 1) foram adicionados 30 g de Sb/SiO₂. Após 24 horas em contato com esta solução o material foi lavado com solução de HNO₃ 0,1 mol.dm⁻³ e água bidestilada. Após a lavagem, foi deixado por mais 24 horas em contato com água em pH neutro. O material foi então secado em estufa a 150°C durante 5 horas. Duas sínteses foram feitas sendo que a quantidade de ferro presente nos materiais foi 0,18 e 0,11 mmol.g⁻¹, que corresponde a 1,0 e 0,60 w % de ferro, respectivamente.

2.5 Síntese do Fe/Sb/SiO₂/2 (óxido de ferro (III) disperso na superfície de Sb/SiO₂ via deposição de Fe(CO)₅)

Usando-se CCl_4 (Merck) como solvente, seco sobre peneira molecular de 0,4 nm, reagiu-se 1,4 ml de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Aldrich) com 10 gramas de do Sb/SiO_2 previamente seco a 150°C sob vácuo (10^{-1} Pa) durante 5 horas. A reação permaneceu durante 5 horas sob agitação mecânica e atmosfera de N_2 seco a temperatura de ca. 60°C . Após o material foi lavado com CCl_4 ainda sob atmosfera de N_2 e aquecido a 150°C por 3 horas sob vácuo (10^{-1} Pa). O material apresentou cor preta, e na presença de ar ou água torna-se marrom avermelhado. O material foi hidrolisado em água e secado em estufa por 5 horas a 150°C , e foi denominado $\text{Fe}/\text{Sb}/\text{SiO}_2/2$. A quantidade de Ferro presente no material foi de $0,27 \text{ mmol.g}^{-1}$, que corresponde a 1,5 w % de ferro.

2.6 Síntese do Fe/SiO_2 (óxido de ferro (III) disperso na superfície de sílica gel via método impregnação)

20 gramas de sílica gel (Merck), com diâmetro médio de poros de 6 nm e granulometria entre 0,2 e 0,6 mm, foram colocados em contato com solução de cloreto férrico contendo 2,8 mmol de $\text{Fe}(\text{III})$. A solução foi evaporada ao ar e posteriormente secada em estufa a 150°C , durante 5 horas. A quantidade de ferro presente no material Fe/SiO_2 foi $0,13 \text{ mmol.g}^{-1}$ que corresponde a 0,72 w % de ferro.

2.7 Análise Elementar

A análise elementar de antimônio e ferro nos materiais Sb/SiO_2 , $\text{Sb}/\text{SiO}_2/2$, $\text{Sb}/\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $\text{Sb}/\text{Fe}/\text{SiO}_2/2$, e Fe/SiO_2 foi feita após a digestão por 1 hora, de ca. 1 g das respectivas amostras em HCl concentrado fervente. A quantidade de Sb e Fe presentes na fase líquida após a digestão, foi determinada usando-se um espectrofotômetro de

absorção atômica "Perkin-Elmer 5000". Os padrões de Sb e Fe foram obtidos dissolvendo-se os respectivos metais em ácido clorídrico diluído.

2.8 Análise Infravermelho

Na análise de infravermelho foi utilizada uma cela confeccionada com quartzo⁸⁵ (Figura 6), especialmente construída para obtenção de espectros de materiais sob vácuo ou pressão controlada de vários gases. Através de um forno elétrico presente na parte superior da cela, o material em estudo pode ser submetido a tratamento térmico, a temperaturas de até 700°C. A cela é conectada a uma linha de vácuo sem graxa, pela qual são introduzidos os gases no seu interior sob pressão controlada. Com o auxílio de uma bomba de difusão de mercúrio pode-se conseguir pressão de 10^{-2} Pa no interior desta cela. As pastilhas utilizadas tinham 40 mg de massa, 5 cm² de área e foram obtidas a pressão de 6 MPa. Os espectros foram obtidos no equipamento Perkin Elmer FT IR 1600, com resolução de 4 cm⁻¹ e no máximo 256 varreduras

Através da espectroscopia no infravermelho, foram investigadas as propriedades ácidas dos materiais, usando-se piridina como molécula sonda. O método de análise já foi descrito na secção 1.2.1.

Devido a baixa transmitância apresentada pelo OAC, foi necessário obter uma diluição em sílica a 50 w %. A sílica utilizada nesta diluição foi do tipo aerosil. As pastilhas foram previamente desidratadas sob vácuo (10^{-2} Pa) durante 2 horas à temperatura de 300°C, e então submetidas a 1,6 kPa de piridina. A interação da piridina com a superfície do OAC foi acompanhada através do aquecimento progressivo da temperatura ambiente até 200°C sob vácuo

10^{-2} Pa).

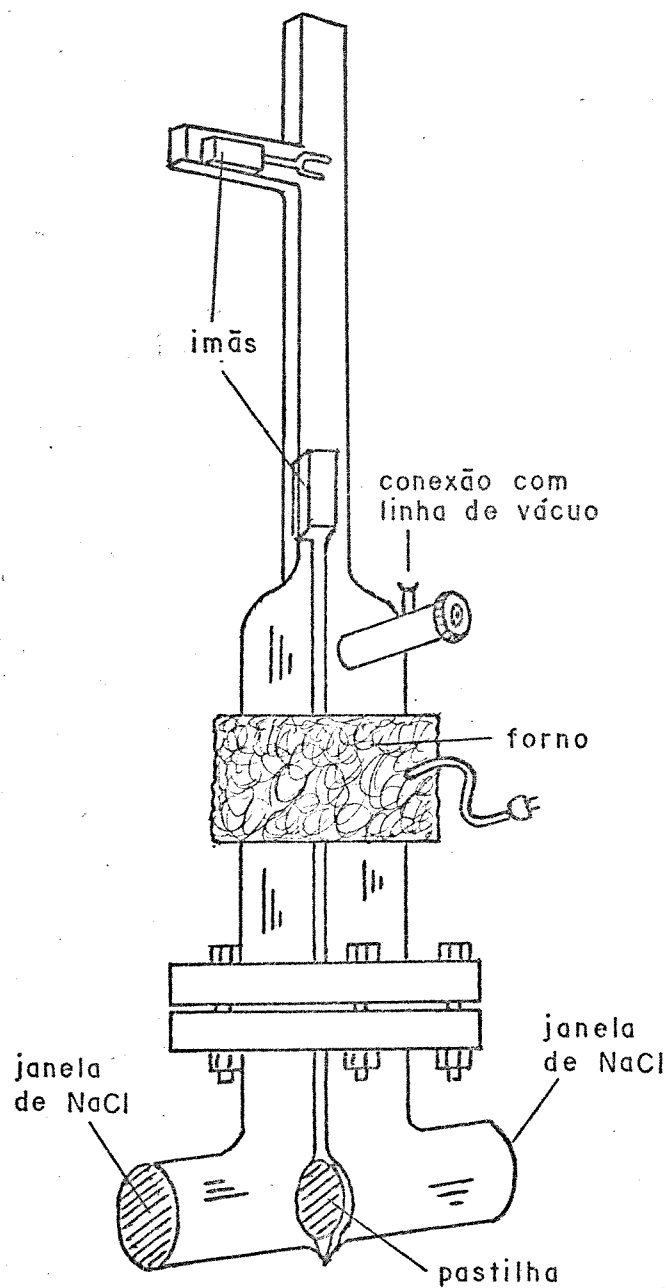


Figura 6: Cella de quartzo utilizada na análise por espectroscopia no infravermelho.

As pastilhas dos materiais Sb/SiO_2 e Sb/SiO_2-2 foram levemente evacuadas a temperatura ambiente e então

submetidas a 1,6 kPa de piridina. Após foram novamente evacuadas a temperatura ambiente durante 5 minutos. A interação da piridina com a superfície destes materiais foi feita aquecendo-se as pastilhas a várias temperaturas sob pressão de 10^{-2} Pa.

Através da espectroscopia no infravermelho foi também investigada a região de estiramento OH ($4000-3000\text{ cm}^{-1}$) do material Sb/SiO_2 e sílica gel pura. Os espectros foram obtidos nas temperaturas ambiente, 100, 200, 300, 400 e 500°C sob pressão 10^{-2} Pa.

Tentativas de comparar o espectro infravermelho do material Sb/SiO_2 com o espectro da sílica gel pura também foram feitas utilizando-se KBr como material dispersivo, a diluição de 10 w %. No interior da cela de quartzo⁸⁵, pastilhas de 200 mg de massa e 5 cm^2 de área obtidas sob pressão de 8 MPa, foram aquecidas em vácuo (10^{-2} Pa) a 200°C durante 1,5 horas. Os espectros foram obtidos antes e após este tratamento. Para diluições entre 1 e 15 w % em relação a KBr, foi também utilizado acessório para reflectância difusa⁵.

2.9 Difração de raios-X

O óxido de antimônio (V) puro (OAC), e pastilhas de OAC/SiO_2 (1:1) foram analisados por difração de raios-X antes e após tratamento térmico a 300°C durante 2 horas. Os materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ também foram analisados por difração de raios-X antes e após calcinação a 800°C durante 4 horas. O difratômetro de raios-X utilizado foi um "Shimadzu XD - 3A", usando-se radiação $\text{Cu K}\alpha$. A velocidade de varredura dos espectros foi de $2\theta.\text{min}^{-1}$.

2.10 Estabilidade Química do Sb/SiO₂ em Meio Ácido.

Várias porções de ca. 250 mg de Sb/SiO₂, foram submetidas à agitação mecânica e termostatizadas a 25,0 ± 0,2°C durante 1 hora, em contato com soluções de HNO₃ 0,1, 1,0 e 5,0 mol.dm⁻³ e HCl 0,1, 1,0 e 5,0 mol.dm⁻³, usando-se H₂O como referência. A estabilidade química do material foi estimada a partir da quantidade de antimônio presente no sobrenadante que lixiviou da fase sólida. A concentração de antimônio no sobrenadante foi determinada através da técnica de absorção atômica no equipamento "Perkim Elmer 5000".

2.11 Isotermas de Troca Iônica

As isotermas de troca iônica com Na⁺ dos materiais Sb/SiO₂ e Sb/SiO₂-2 foram feitas em solução aquosa ácida (pH inicial = 4), onde várias amostras de ca. 300 mg foram submetidas a soluções de NaCl com diferentes concentrações e volume constante. As amostras permaneceram durante 2 horas sob agitação mecânica e termostatizadas a 25,0 ± 0,2°C. A quantidade de íon sódio presente no sobrenadante após o equilíbrio, foi analisada em fotômetro de chama "Micronal B 262". A quantidade de metal trocado, fixo na fase sólida, foi obtida a partir da diferença entre a adicionada e a presente no sobrenadante, com excessão das soluções 0,1 mol.dm⁻³ e saturada, em que a análise foi feita do metal fixo na fase sólida, cuja extração do sódio foi obtida lavando-se o sólido com solução de HNO₃ 1 mol.dm⁻³ sob agitação magnética.

2.12 Análise XPS

Na análise XPS foi usado um espectrometro "ESCA-36 McPherson", que utiliza como fonte de raios-X, radiação Al

K α . A pressão na câmara da amostra foi menor que 10^{-5} Pa. Como os materiais são isolantes, há acúmulo de cargas e portanto foi necessário empregar sílicio e carbono como padrões internos de calibração. A energia de ligação foi corrigida assumindo-se os valores 103,4 eV para a energia de ligação da linha Si 2p e/ou 284,6 eV para o pico 1s do carbono de impureza.

2.13 Análise SAXS

Curvas de espalhamento de raios-X foram obtidas em um goniômetro de baixo ângulo, usando-se como fonte de raios-X, radiação Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm), obtida em um gerador anódico giratório "Rotaflex RU-200" de marca "Rigaku Denki", com colimação por fendas e um filtro de níquel como monocromador. Os espectros foram obtidos através de um detector linear sensível à posição, composto de 1024 canais (Technology for Energy Corporation, Tennessee, USA). O tempo de contagem foi de 300 segundos para cada curva.

2.14 Espectroscopia Mössbauer

Foram obtidos espectros Mössbauer dos materiais Fe/Sb/SiO₂ e Fe/Sb/SiO₂/2 utilizando-se um espectrômetro convencional operando no modo de aceleração constante. Usou-se como fonte de raios- γ ⁵⁷Co em matriz de ródio. A escala de velocidade e o campo magnético foram calibrados usando-se ferro metálico como referência.

2.15 Fotografias

Usando-se o microscópio óptico "Carl Zeiss mf AKS" foram obtidas fotografias dos materiais Fe/SiO₂ (óxido de

ferro III) disperso na superfície de sílica gel obtido via método impregnação) e Fe/Sb/SiO₂ (óxido de ferro III disperso na superfície de Sb/SiO₂ obtido via método troca iônica) com ampliação de 100 vezes.

2.16 Análises Térmicas

Os materiais foram submetidos a análise termogravimétrica (TGA) no equipamento "Du Pont 951" e análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) no equipamento "Du Pont 910", ambos interfaciados ao analisador térmico "Du Pont 9900". A velocidade de varredura foi de 10°C.min⁻¹.

2.17 Medidas de Área Superficial

A área superficial dos materiais foi obtida no equipamento "Micromeritics Flow Sorb 2300" através do método BET multiponto, 4 pontos por curva em duplicata.

2.18 Conversão Catalítica de Etanol a Acetaldeído

A conversão catalítica do etanol foi acompanhada através da análise infravermelho da fase gasosa. No interior da cela de quartzo (Figura 6), pastilhas de catalisador de ca. 40 mg obtidas a pressão de 6 MPa foram pré tratadas a 200°C durante 1 hora e então submetidas a 2,7 kPa de etanol (Merck), sem tratamento, seco sobre peneira molecular de 0,4 nm e 2,7 kPa de O₂. Obteve-se um espectro da fase gasosa após aquecer o catalisador a 150°C durante 20 minutos, e a partir da banda em ca. 1060 cm⁻¹ do espectro do etanol (Fig. 7), todos os espectros, obtidos a mesma temperatura para todos os experimentos, foram normalizados.

Este procedimento foi necessário para evitar erros no cálculo da atividade catalítica que seriam produzidos por pequenas diferenças na pressão de etanol a qual o catalisador foi submetido nos vários experimentos. O catalisador foi então aquecido durante 20 minutos a várias temperaturas com intervalos de 50°C, sendo a conversão calculada a partir da área da banda em $\text{ca. } 1750 \text{ cm}^{-1}$, devida a estiramento C=O do acetaldeído formado. Na Figura 8 é mostrado o espectro do acetaldeído (1,3 kPa) onde pode-se observar a banda mencionada acima.

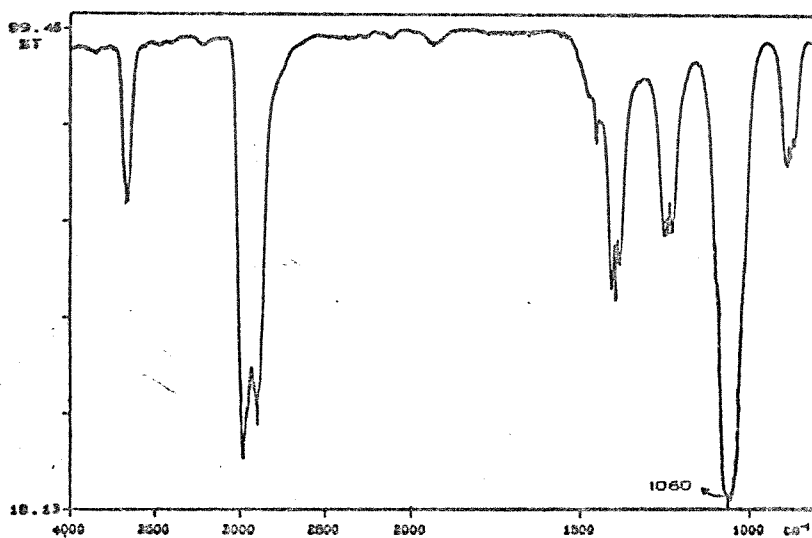


Figura 7: Espectro infravermelho do etanol (2,7 kPa).

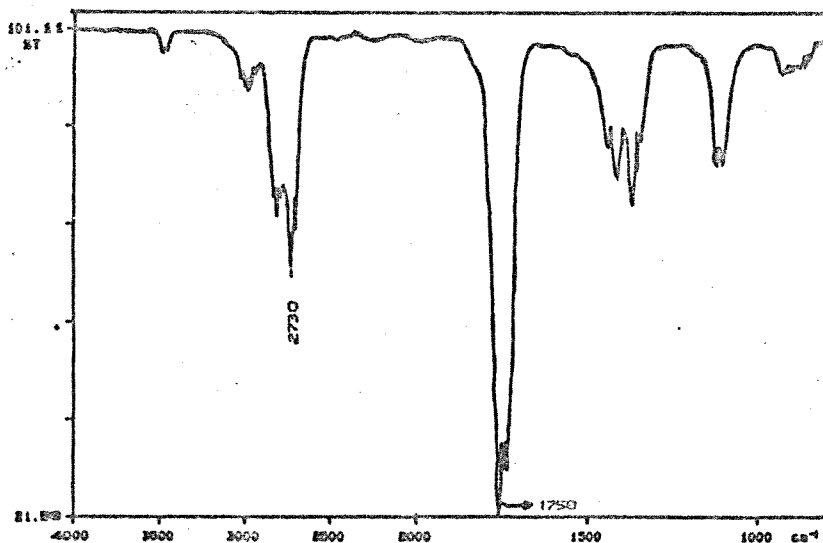


Figura 8: Espectro infravermelho do acetaldeído (1,3 kPa).

3. Resultados e Discussões

3.1 COAC) Óxido de Antimônio (V) Cristalino

3.1.1 Difração de raios-X

O OAC puro e as pastilhas de OAC diluído em SiO_2 a 50 w %, usadas na análise de infravermelho (ver secção 2.8) foram analisadas por difração de raios-X, antes e após o tratamento térmico a 300°C sob vácuo. Os difratogramas são mostrados na Figura 9.

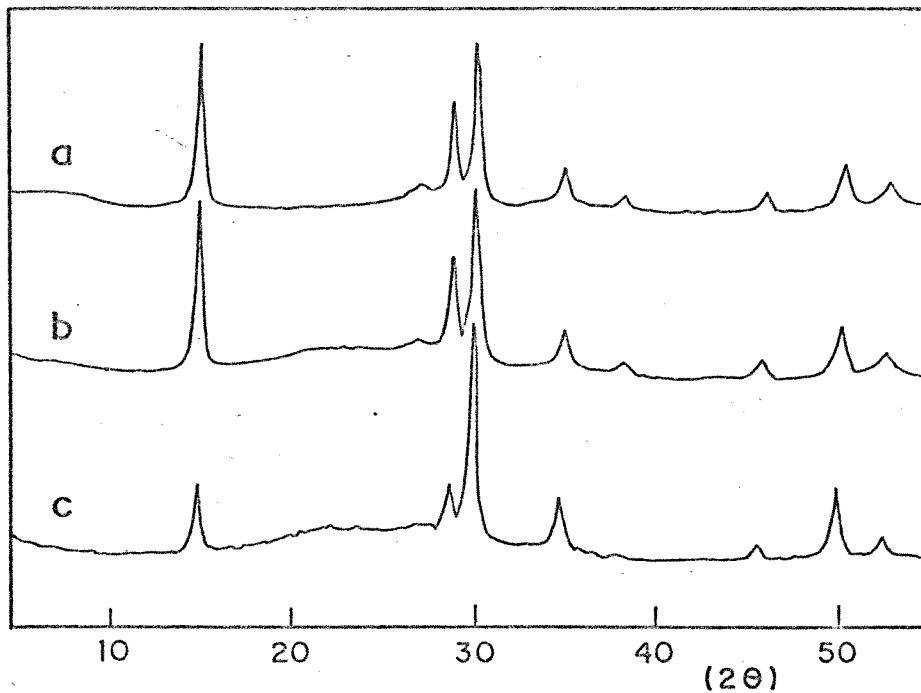


Figura 9: Difratogramas de raios-X: a) OAC puro; b) pastilha OAC/ SiO_2 (1:1); c) pastilha OAC/ SiO_2 (1:1) aquecido a 300°C .

Sabendo-se que o óxido de antimônio (V) pertence

ao grupo espacial Fd3m, portanto com simetria cúbica, os vetores de cela unitária podem ser descritos como:

$$a = b = c .$$

O cálculo do parâmetro "a" da cela unitária cúbica pode ser feito através da equação⁸⁶:

$$1/d = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$

onde "h k l" são os índices de Miller que caracterizam o plano e "d" é o espaço entre os planos que é deduzido pela equação⁸⁶:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

sendo 2θ o ângulo de medida e λ o comprimento de onda da radiação Cu K α cujo valor é 0,15418 nm.

O parâmetro "a" calculado a partir de cada pico do difratograma para as amostras é mostrado na Tabela 2.

Os parâmetros apresentados na Tabela 2 confirmam a cristalinidade do OAC e concordam perfeitamente com dados já publicados na literatura para o óxido de antimônio (V) cristalino, onde foi estabelecido que o vetor a da cela unitária tem o valor de 1,03 nm^{42,48,49,87}.

A sílica usada como diluente não produziu alterações na cristalinidade do OAC, mesmo após o tratamento térmico a 300°C. A diferença na intensidade dos picos verificada após o tratamento térmico (Figura 9), foi atribuída a cristalização do OAC na direção de alguns planos preferenciais, sem no entanto produzir alterações no valor do vetor a da cela unitária. Confirmando portanto, a viabilidade de sua utilização na análise no infravermelho.

Tabela 2: Parâmetros de difração de raios-X do OAC

d (nm)	h k l	a ^o (nm)
OAC puro		
0,591	1 1 1	1,03
0,309	3 1 1	1,03
0,298	2 2 2	1,03
0,258	4 0 0	1,03
0,235	3 3 1	1,02
0,197	5 1 1	1,02
0,181	4 4 0	1,03
0,173	5 3 1	1,03
pastilha de OAC/SiO ₂ (1:1)		
0,599	1 1 1	1,04
0,310	3 1 1	1,03
0,298	2 2 2	1,03
0,258	4 0 0	1,03
0,236	3 3 1	1,03
0,198	5 1 1	1,03
0,182	4 4 0	1,03
0,174	5 3 1	1,03
pastilha de OAC/SiO ₂ (1:1) 300°C		
0,602	1 1 1	1,04
0,311	3 1 1	1,03
0,300	2 2 2	1,04
0,258	4 0 0	1,03
-----	3 3 1	-----
0,198	5 1 1	1,03
0,183	4 4 0	1,03
0,175	5 3 1	1,03

a = desvio ± 0.01 nm

3.1.2 Propriedades ácidas do OAC

Através da análise por espectroscopia no infravermelho, usando-se piridina como molécula sonda, foram estudadas as propriedades ácidas do óxido de antimônio (V)

puro para que possam ser comparadas com as apresentadas pela forma dispersa na superfície de sílica gel.

A confecção de pastilhas do OAC puro só foi possível utilizando-se ca. 150 mg de material, massa esta suficientemente grande para impedir a análise no infravermelho, devido a baixa transmitância. Para contornar este problema, foi necessário diluir o OAC a 50 w % em sílica. A sílica utilizada foi do tipo aerosil, com área superficial de $144 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (método BET). Esta sílica apresenta maior transmitância ao infravermelho que a sílica gel, sendo que apenas 20 mg são suficientes para confeccionar uma pastilha de sílica pura.

Para melhor compreender o comportamento do OAC diluído em sílica, foram obtidos espectros no infravermelho de piridina adsorvida na superfície de sílica pura. Na Figura 10a tem-se o espectro da sílica previamente desidratada a 200°C durante 1 hora sob pressão de 10^{-2} Pa e submetida a 1,6 kPa de piridina. Várias bandas de piridina podem ser observadas em 1596, 1580, 1444 e 1438 cm^{-1} .

Após submeter a pastilha a uma pressão de 10^{-2} Pa durante 20 min à temperatura ambiente (Figura 10b), observou-se o desaparecimento das bandas em 1580 e 1438 cm^{-1} . Estas bandas foram atribuídas aos modos 8a e 19b, respectivamente, da piridina fisicamente adsorvida em multicamadas⁵⁵, que perturbam os grupos silanóis da superfície da sílica através do anel aromático⁸⁶, como pode ser deduzido a partir do espectro infravermelho da região de estiramento OH (Fig. 10a). Estas bandas foram também verificadas para piridina no estado líquido⁵³⁻⁵⁴.

O aquecimento a 100°C durante 1 hora à pressão de 10^{-2} Pa produziu o desaparecimento das bandas em 1596 e 1444 cm^{-1} (Figura 10c). Em estudos da superfície de titânia⁸⁹⁻⁹¹

e zeólitos⁹², bandas nesta região foram atribuídas a modos da piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis fracos, por

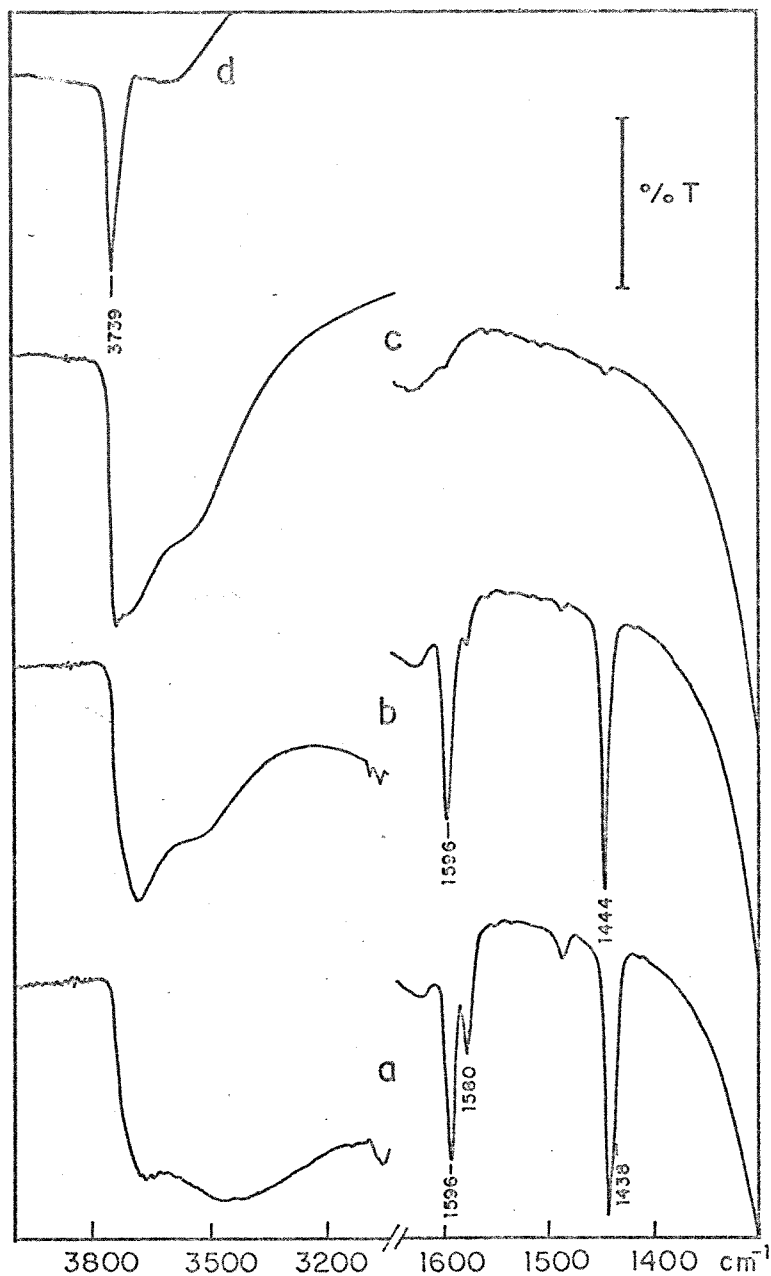


Figura 10: Espectros infravermelho da sílica usada como diluente: a) submetido 1,6 kPa de piridina a temperatura ambiente; b) após evacuação por 20 minutos (10^{-2} Pa); c) após aquecimento a 100°C por 1 hora (10^{-2} Pa); d) diferença (c - b); O valor da barra é 25% para "a - c".

outro lado, em estudos da superfície de sílica estas bandas foram atribuídas a piridina fisicamente adsorvida⁵³ (modos 8a e 19b, respectivamente).

No presente trabalho é demonstrado, no entanto, que estas bandas correspondem aos modos da piridina ligada à superfície por pontes de hidrogênio, como já havia sido proposto em trabalhos anteriores^{53, 54}. O espectro da Figura 10d é a diferença 10c - 10b, mostrando a banda 3739 cm⁻¹ que corresponde aos grupos silanóis livres da superfície da sílica⁵⁴⁻¹⁰⁰, que é uma indicação clara de que as bandas em 1596 e 1444 cm⁻¹ são devidas aos modos da piridina, ligada a estes grupos silanóis através de pontes de hidrogênio.

Não foi detectada acidez de Lewis ou de Brønsted na superfície da sílica. As únicas formas de interação da piridina com a sílica, que foram observadas, são fisissorção e pontes de hidrogênio.

A Figura 11 mostra os resultados da adsorção de piridina na amostra OAC/sílica (1:1), previamente desidratada durante 2 horas à temperatura de 300°C sob pressão de 10⁻² Pa. Na Figura 11a tem-se o espectro da pastilha submetida a pressão de 1,6 kPa de piridina. As bandas em 1580 e 1438 cm⁻¹ que desaparecem após submeter a amostra a pressão de 10⁻¹ Pa durante 15 min a temperatura ambiente (Figura 11b) foram atribuídas aos modos 8a e 19b, respectivamente, da piridina fisicamente adsorvida na superfície, enquanto as bandas em 1595 e 1444 cm⁻¹ correspondem aos modos 8a e 19b, respectivamente, da piridina ligada aos grupos silanóis livres da superfície da sílica, através de pontes de hidrogênio (compare com a Figura 10). A Figura 11c é o espectro 11b após a adição de 1,3 kPa de água, e mostra claramente o surgimento da banda em 1547 cm⁻¹ que corresponde ao modo 19b do íon piridínio^{53, 54, 59, 60, 92}, revelando a presença de sítio ácido de

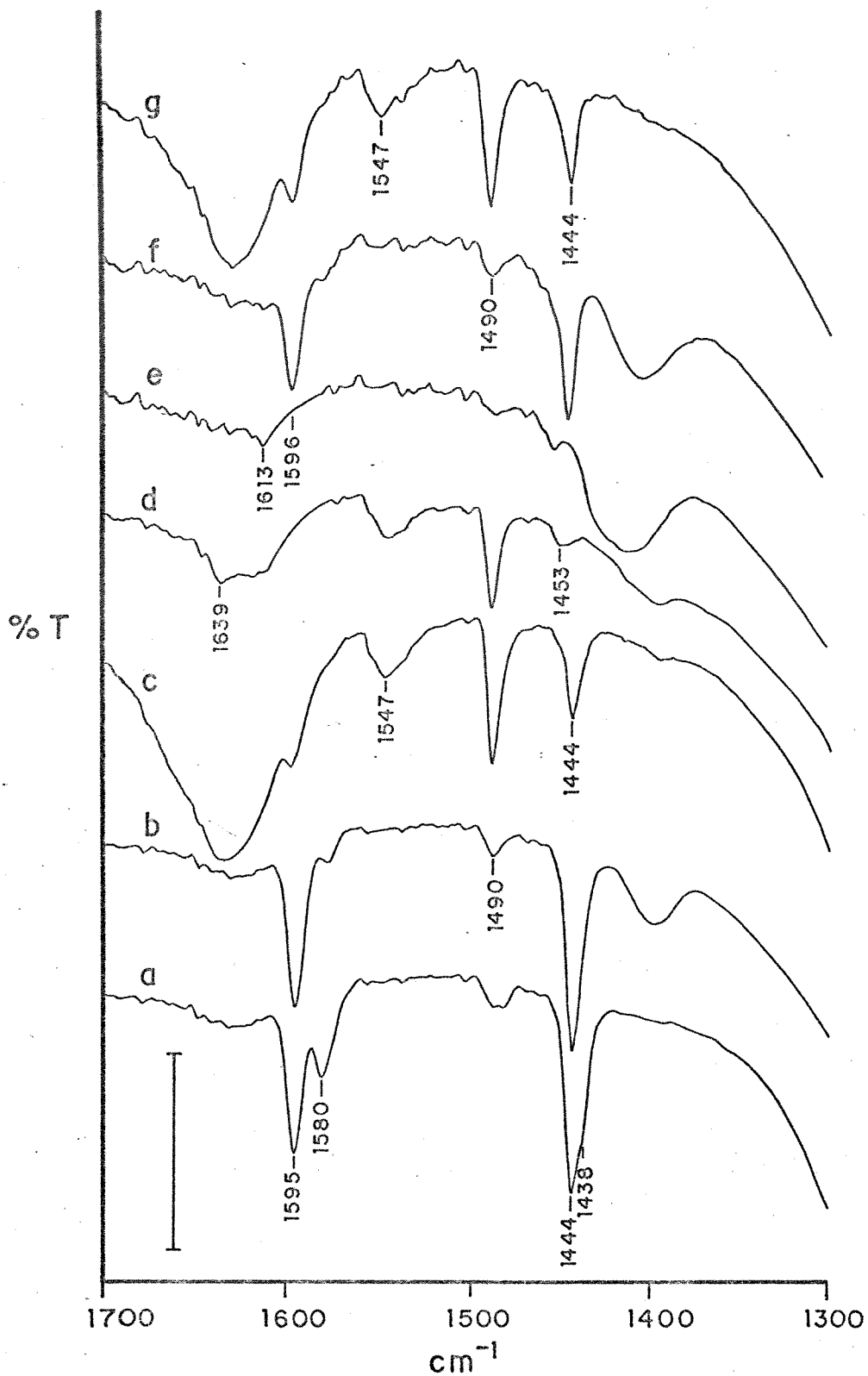


Figura 11: Espectros IV do OAC/SiO₂ (1:1): a) desidratado a 300°C por 2 h e submetido a 1,6 kPa de piridina a T amb; b) degasado 30 min; c) submetido a 1,3 kPa de H₂O; d) aquecido a 100°C por 1 h (vácuo); e) aquecido a 200°C por 1 h (vácuo); f) resubmetido a 1,6 kPa de piridina e degasado 30 min; g) resubmetido a 1,3 kPa de H₂O. O valor da barra   8%.

Brønsted. A banda em 1490 cm^{-1} é devida ao modo 19a da piridina e está sempre presente para todas as formas de adsorção com a superfície, podendo-se observar, no entanto, que sua intensidade é maior na presença do íon piridínio. A forte e larga banda em 1630 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular das moléculas de água^{101,102}, agora presentes na superfície da amostra. O espectro da Figura 11d foi obtido após aquecer a pastilha a 100°C por 1 hora sob pressão de 10^{-2} Pa , onde pode-se ainda observar a presença do íon piridínio, não somente através do modo 19b mas também através do modo 8a em 1639 cm^{-1} .

Como já foi discutido na secção 1.2.1, a piridina não tem acesso aos sítios ácidos de Brønsted no interior das cavidades do OAC, visto que o diâmetro da janela destas cavidades é de apenas $0,3\text{ nm}$ (Figura 1), portanto menor que o diâmetro molecular da piridina, que é $0,59\text{ nm}$ ⁶². Assim, a formação do íon piridínio, só pode ser atribuída à mobilidade dos prótons que podem migrar do interior das cavidades para a superfície externa do sólido, e reagir com a piridina.

Os resultados discutidos até aqui mostram que esta mobilidade somente foi observada quando o OAC apresenta-se fortemente hidratado, indicando portanto, que a água presente nas cavidades do óxido tem importância fundamental no mecanismo de transporte protônico. Estes resultados concordam perfeitamente com os estudos de condutividade protônica do óxido de antimônio (V) cristalino, onde elevada condutividade protônica somente foi observada para amostras fortemente hidratadas^{51,52,103}, sendo que alguns mecanismos já foram propostos para explicar esta propriedade. Estes mecanismos são descritos a seguir:

Mecanismo Grotthuss^{51,104-107}

A mobilidade protônica explicada através do

mecanismo *Grotthuss* envolve dois passos: orientação das moléculas de água polarizadas, seguida da transferência de próton entre H_3O^+ e H_2O via ponte de hidrogénio.

Mecanismo *vehicle*^{106,107}

Neste mecanismo é proposto que espécies H_3O^+ movimentam-se livremente através da água presente nas cavidades do sólido sem no entanto envolver orientação molecular com transferência do próton.

O interesse no estudo da mobilidade protónica em sólidos decorre da potencialidade de aplicação destes materiais em celas eletroquímicas, como baterias, dispositivos eletrocromáticos e sensores químicos, como também na compreensão de mecanismos de transporte através de membranas¹⁰⁶. Esta propriedade apresentada por alguns sólidos é convencionalmente estudada através da condutividade protónica, que é medida em $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ e obtida como consequência da aplicação de um potencial eléctrico externo.

Este foi o primeiro relato do uso de uma molécula sonda para detecção da mobilidade protónica no interior das cavidades de sólidos, sendo que, neste caso específico, o potencial eléctrico que gera esta mobilidade não foi imposto por uma corrente eléctrica externa, mas sim pela presença da piridina.

O aquecimento da amostra a $200^\circ C$ sob pressão de 10^{-2} Pa por 1 hora removeu a piridina da superfície do OAC (Figura 11e), sendo que as bandas correspondentes ao íon piridínio não foram mais observadas. A reintrodução de piridina na cela (1,6 kPa) seguida de evacuação a temperatura ambiente, resultou no espectro 11f, quase idêntico ao 11b, onde somente piridina ligada aos grupos hidroxilas através de pontes de hidrogénio foi observado,

não revelando portanto, novamente a formação de íon piridínio. Este resultado indica que a dessorção da piridina produziu a migração dos prótons para o interior das cavidades mesmo para o OAC não fortemente hidratado.

A migração dos prótons da superfície externa para o interior das cavidades do OAC pouco hidratado, agora verificada, é muito interessante, pois como já foi discutido acima, na ausência de excesso de água a mobilidade protônica diminui drasticamente⁵⁰⁻⁵². Este resultado é uma indicação de que o transporte protônico ocorreu mesmo na amostra não fortemente hidratada. Colomban *et al.*¹⁰⁸ mostraram que quanto menos hidratado se apresentar o óxido de antimônio (V), maior é a energia de ativação necessária para detectar a condutividade protônica, e propuseram um novo mecanismo para explicar esta propriedade no material pouco hidratado. Este mecanismo é descrito a seguir:

Mecanismo *Jumping*

Neste mecanismo a mobilidade protônica é explicada através de sucessivos saltos da espécie H_3O^+ entre sítios próximos nas cavidades internas do sólido.

Portanto, baseado no trabalho destes autores¹⁰⁸ podemos explicar este fenômeno, se admitirmos que os prótons envolvidos neste processo estão muito próximos da superfície, e que a dessorção da piridina a temperatura de 200°C fornece energia suficiente para empurrar os prótons na direção do *bulk* através do mecanismo *Jumping*. Através deste mecanismo a distribuição de prótons na estrutura do OAC é reestabelecida mesmo na ausência de excesso de água.

Embora os resultados apresentados sugiram o mecanismo *Jumping* para a mobilidade protônica no OAC pouco hidratado, os mecanismos *Grotthus* e *Vehicle* não são descartados quando o OAC apresenta-se fortemente hidratado.

Propõem-se portanto, que o tipo de mecanismo envolvido na condutividade protônica depende do grau de hidratação apresentado pelo sólido.

O espectro 11g foi obtido após a reintrodução de água na cela e pode-se observar novamente a presença do íon piridínio na superfície do material através da banda em 1547 cm^{-1} (comparar com espectro 11c). Este resultado, além de demonstrar a reversibilidade do processo, concorda com aqueles obtidos através da análise por difração de raios-X, onde ficou demonstrado que o tratamento térmico nas pastilhas OAC/SiO₂ (1:1) não produziu alterações estruturais no OAC.

A banda fraca em 1453 cm^{-1} (Espectros 11a-g) é devida ao modo 19b da piridina coordenada, identificando sítio ácido de Lewis. Esta acidez Lewis revela a presença de íons Sb (V) coordenativamente insaturados que podem também ser considerados como defeitos da superfície do cristal. Já foi previamente reportado^{59,91,109,110}, que em alguns materiais, sítios ácidos de Lewis podem ser convertidos em Brønsted através da hidratação. Isto no entanto, não ocorre para o OAC, já que a banda 1453 cm^{-1} apareceu com a mesma intensidade quando a amostra foi aquecida nas mesmas condições, porém sem introduzir a água na cela (Figura 12). No entanto, se estes sítios estavam presentes na amostra fortemente hidratada significa que a piridina desloca a água dos íons Sb (V). A fraca intensidade desta banda pode ser explicada pela baixa concentração destes íons Sb (V) insaturados coordenativamente, devido a pequena área superficial de $20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (método BET) apresentada pelo OAC.

Quando piridina líquida foi pingada diretamente sobre o OAC não tratado, os espectros de infravermelho também revelaram as bandas correspondentes ao íon piridínio.

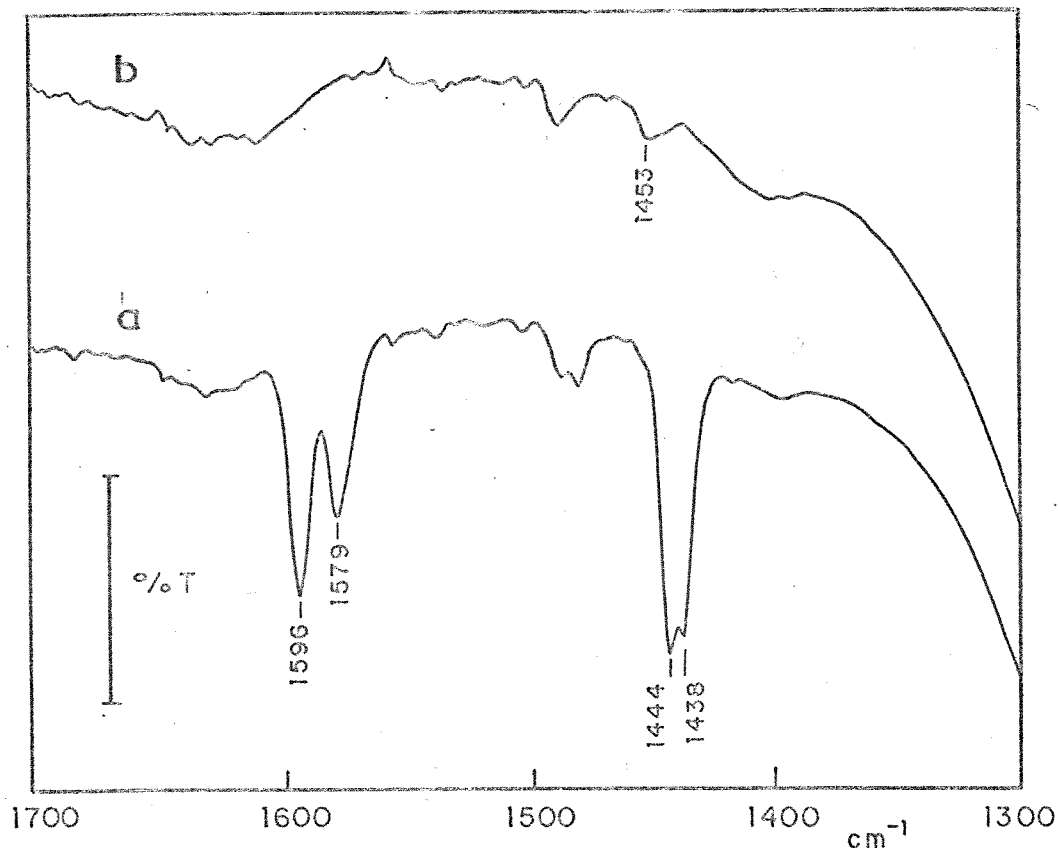


Figura 12: Espectros infravermelho da amostra OAC/SiO₂ (1:1) previamente desidratada a 300°C durante 2 horas (10⁻² Pa): a) submetida a 1,6 kPa de piridina à temperatura ambiente; b) após aquecimento a 100°C por 1 hora (10⁻² Pa). O valor da barra é 6%.

A utilização do diluente sílica neste experimento merece alguns comentários adicionais. Pode-se observar no espectro da Figura 11b, que quando a amostra foi degasada a temperatura ambiente, a piridina permaneceu ligada aos grupos silanóis da superfície da sílica através de pontes de hidrogênio (bandas em 1595 e 1444 cm⁻¹). No entanto, quando o OAC foi hidratado (Figura 11c), observou-se uma diminuição na intensidade destas bandas e simultaneamente o surgimento da banda em 1547 cm⁻¹ que corresponde ao modo 19b do íon piridínio. Isto significa que a piridina migrou da

superfície da sílica para a superfície do OAC, para reagir com os prótons.

Portanto, a sílica utilizada como diluente neste experimento, foi de fundamental importância para a detecção da acidez de Brønsted do OAC não apenas para obtenção de transmissão adequada, mas também para manter a piridina adsorvida na amostra em concentração suficiente para detectar a acidez de Brønsted após a hidratação.

3.2 Antimônio (V) Disperso na Superfície de Sílica Gel

3.2.1 Síntese do Sb/SiO₂

As equações da reação de síntese podem ser genericamente representadas por:



onde $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---OH}$ representa os grupos silanóis da superfície da sílica e $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---O)}_n \text{Sb(OH)}_{5-n}$ o antimônio (V) enxertado na superfície, que é denominado Sb/SiO₂.

Com o objetivo de estudar a reprodutibilidade na preparação do material Sb/SiO₂, foram feitas cinco sínteses. As condições experimentais estão resumidas na Tabela 3.

A sílica gel tornou-se marrom escura após a reação com o SbCl₅, sendo que, foram necessários 20 horas para observar esta mudança de cor. No entanto, para tempos

Tabela 3: Preparação do material Sb/SiO₂

Nº	T ^a (h)	SiO ₂ ^b (g)	SbCl ₅ ^c (V %)	Sb ^d (w %)	Sb (mmol.g ⁻¹)
1 ^e	20	50	8,0	3,9	0,32
2 ^f	20	50	6,7	4,5	0,37
3	24	70	9,3	5,0	0,41
4	30	70	8,0	4,7	0,39
5	32	50	6,7	4,9	0,40

a = tempo de reação; b = massa de sílica usada;

c = % volume de SbCl₅ em 150 ml de solvente CCl₄;

d = baseado no material hidratado, com ca. 12 w % de água;

e = nesta preparação a hidrólise não foi feita com ar úmido como descrito na parte experimental, mas sim diretamente em água;

f = descrito detalhadamente na secção experimental.

maiores de reação, não foi observado aumento na concentração final de antimônio enxertado na superfície da sílica (Tabela 3), que oscilou entre 0,37 e 0,41 mmol.g⁻¹, com excessão da preparação de número 1, cujo desvio foi atribuído ao diferente método de hidrólise usado nesta preparação, como será discutido na próxima secção.

3.2.2 Estabilidade Química do Sb/SiO₂ em Meio Ácido.

Amostras do material Sb/SiO₂ (2ª preparação) foram colocadas em contato com água, ácido nítrico e ácido clorídrico em diferentes concentrações. A quantidade de antimônio que lixiviou da superfície da sílica é apresentada na Tabela 4.

Como pode ser observado na Tabela 4, o material Sb/SiO₂ apresentou grande estabilidade química ao ácido nítrico, mesmo para a concentração 5 mol.dm⁻³.

Tabela 4: Estabilidade química do Sb/SiO₂ (2ª preparação), frente a meio ácido.

Solução	C ^a (mol.dm ⁻³)	X ^b (mmol.g ⁻¹)
H ₂ O		0,013
HNO ₃	0,1	0,010
	1,0	0,017
	5,0	0,034
HCl	0,1	0,011
	1,0	0,031
	5,0	0,37

a = concentração do ácido;

b = quantidade de antimônio que lixiviou.

Para a solução 0,1 mol.dm⁻³ de HNO₃ e HCl, o material apresentou apenas uma lixiviação de ca. 4 % da quantidade total de antimônio, que não deve ser consequência da ação do meio ácido, mas sim de uma fração do óxido de antimônio que está preso na superfície mecanicamente, visto que foi o mesmo valor observado para água.

O ácido clorídrico 5 mol.dm⁻³, no entanto, produziu a lixiviação total do antimônio enxertado na superfície da sílica (Tabela 4), possivelmente devido a formação de oxicloretos de antimônio que são solúveis em HCl¹¹¹.

Na síntese do Sb/SiO₂, durante a etapa de hidrólise do cloreto de antimônio enxertado na superfície da sílica, forma-se como subproduto ácido clorídrico, que pode provocar a lixiviação parcial dos íons Sb(V). Portanto, a diferença na concentração final de antimônio na superfície da sílica da primeira preparação em relação às demais, foi

atribuída ao procedimento utilizado nesta etapa, justificando assim a utilização da hidrólise controlada, onde o HCl formado vai sendo continuamente extraído (ver secção 2.2).

3.2.3 Distribuição dos Átomos de Antimônio na Superfície da Sílica.

Embora a concentração de átomos de antimônio na superfície da sílica gel tenha sido muito reprodutível (Tabela 3), foi muito inferior ao valor esperado para um recobrimento completo de uma monocamada.

A área superficial do material Sb/SiO_2 para uma preparação típica foi $372 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Assumindo-se que o óxido de antimônio (V) apresenta-se homogeneamente disperso na superfície da sílica, a densidade média, d , de átomos de antimônio na superfície, pode ser estimada através da equação:

$$d = (N_0 \cdot N) / S_{\text{BET}}$$

onde N_0 é a concentração de átomos na superfície ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), N é o número de Avogadro e S_{BET} é a área superficial expressa em $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O valor calculado foi $d = 0,65 \text{ átomos nm}^{-2}$.

A distância interatômica média, l , entre os átomos de antimônio na superfície, pode então ser calculada através da equação:

$$l = (1 / d)^{1/2}$$

cujo valor estimado foi $1,2 \text{ nm}$. No óxido de antimônio (V) cristalino, a distância $Sb - Sb$ é ca. $0,31 \text{ nm}^{48}$, e baseado

neste número seriam necessários ca. 11 átomos nm^{-2} para se obter o recobrimento de uma monocamada.

Com o objetivo de se obter um maior recobrimento de óxido de antimônio (V) enxertado na superfície da sílica gel, reagiu-se novamente o Sb/SiO_2 (obtido na síntese 4) com SbCl_5 , através do mesmo procedimento descrito para a síntese do Sb/SiO_2 . O produto resultante foi denominado $\text{Sb/SiO}_2/2$. A quantidade final de antimônio (V) enxertado na superfície da sílica foi de $0,55 \text{ mmol.g}^{-1}$, que equivale a 6,7 w %.

O material $\text{Sb/SiO}_2/2$ apresentou área superficial de $370 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (método BET). A densidade média, d , de átomos de antimônio (V) na superfície do $\text{Sb/SiO}_2/2$, e a distância interatômica média entre estes átomos, l , calculadas através do mesmo procedimento acima descrito, foi: $d = 0,89 \text{ átomos.nm}^{-2}$ e $l = 1,0 \text{ nm}$, cujo valor de d , além de ser menor que o esperado para o recobrimento completo de uma monocamada, é muito inferior a concentração de grupos silanóis na superfície da sílica gel, estimada em ca. 5 grupos. nm^{-2} ³⁰⁻³².

Os cálculos apresentados acima merecem algumas considerações adicionais. Não seria surpreendente que a concentração de antimônio enxertado na superfície da sílica gel fosse um pouco menor que o valor esperado para o recobrimento completo de uma monocamada, visto que, considerou-se como área superficial disponível, aquela obtida pelo método BET, que é baseada na adsorção de nitrogênio. A área da secção transversal da molécula de N_2 é $0,16 \text{ nm}^2$ ^{112,113}, enquanto que a área da secção transversal da espécie $\equiv\text{O}_n\text{Sb(OH)}_{5-n}$ estimada a partir dos comprimentos de ligação e dos raios atômicos de van der Waals ^{48,114}, é de ca. $0,5 \text{ nm}^2$. Considerando-se que a possibilidade de acesso de uma dada espécie na superfície irregular da sílica gel é inversamente proporcional a sua

secção transversal¹¹², a área superficial disponível para alojar o óxido de antimônio deve ser menor que aquela obtida através da adsorção de nitrogênio.

3.2.4 Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X dos materiais, Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ não mostrou picos nos difratogramas, mesmo para as amostras calcinadas a 300°C. Este resultado demonstra, a priori, uma forte interação dos íons Sb(V) com o suporte sílica gel.

A não detecção de picos no difratograma dos materiais não exclui a possibilidade de formação de pequenos cristallitos de Sb_2O_5 , cuja quantidade de planos formados pode estar abaixo do nível de detecção. No entanto, por comparação com resultados publicados na literatura para materiais similares, onde sílica foi usada como suporte, a hipótese de formação destes cristallitos torna-se muito remota. Kunibori *et al.*¹¹⁵ detectaram a fase Rh_2O_3 (4,2 w % de Rh) após calcinação a 700°C, Oyama *et al.*¹¹⁶ detectaram a formação de MoO_3 (5 w % de Mo) após calcinação a 300°C e Okamoto *et al.*¹¹⁷ detectaram a formação de Co_3O_4 após calcinação a 400°C para uma concentração de apenas 1,6 w % de Co. Portanto, baseado nestes trabalhos, seria esperado que a formação de cristallitos de Sb_2O_5 na superfície da sílica seria detectada para o material $\text{Sb/SiO}_2/2$ (6,7 w % de Sb).

3.2.5 Propriedades de Troca Iônica

Já foi relatado que o óxido de antimônio (V) cristalino tem grande seletividade ao cátion Na^+ em processos de troca iônica^{42,44,48}, portanto o Na^+ foi

utilizado para investigar as propriedades de troca iônica dos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$. Os resultados obtidos a partir das isotermas de troca iônica estão resumidos nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Para possibilitar a comparação entre as propriedades de troca iônica dos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$, obteve-se diluições equivalentes das soluções de referência de Na^+ para um mesmo número de pontos, em concentrações muito próximas.

Pode-se observar nas Tabelas 5 e 6 que a quantidade de metal trocado para o material $\text{Sb/SiO}_2/2$ (6,7 w % de Sb) foi superior a verificada para o Sb/SiO_2 (4,9 w % de Sb), nos casos em que as concentrações foram muito próximas. No entanto, as isotermas para ambos materiais foram muito semelhantes, onde o patamar de saturação não foi atingido. Portanto, a sílica gel enxertada com óxido de antimônio (V), ao contrário do óxido puro^{42,44,48}, apresentou baixa afinidade ao cátion sódio em processos de troca iônica.

As propriedades de troca iônica do óxido de antimônio (V) puro são consequência da sua estrutura cristalina, onde os átomos de antimônio (V) estão hexacoordenados por átomos de oxigênio e a eletroneutralidade do sólido é mantida pela presença de íons H^+ nas cavidades, possivelmente na forma de H_3O^+ , que podem ser substituídos por cátions^{42,48-50,52}.

A diferença nas propriedades de troca iônica, observada entre o óxido de antimônio (V) puro e a forma dispersa na superfície da sílica gel, pode ser atribuída à ausência de retículo cristalino de Sb_2O_5 nos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$.

Tabela 5 : Isoterma de troca iônica do Sb/SiO₂.

Massa (g)	Na (μmol)	C (10 ⁴) (mol.dm ⁻³)	Nf (μmol.g ⁻¹)
0,283	5,67	0,90	4
0,243	11,3	1,95	7
0,309	22,7	3,67	14
0,310	45,4	7,85	20
0,296	73,7	13,4	23
1,00	5000	1000	123
1,00	saturada	saturada	178

Na = quantidade de sódio adicionado;

C = concentração de Na⁺ no sobrenadante após equilíbrio;

Nf = quantidade de sódio trocado, fixo na fase sólida.

Tabela 6 : Isoterma de troca iônica do Sb/SiO₂/2.

Massa (g)	Na (μmol)	C (10 ⁴) (mol.dm ⁻³)	Nf (μmol.g ⁻¹)
0,262	5,05	0,76	5
0,189	10,1	1,61	11
0,192	20,2	3,38	17
0,201	40,4	7,20	21
0,180	65,7	11,7	39
0,622	5000	1000	145
0,629	saturada	saturada	237

Na = quantidade de sódio adicionado;

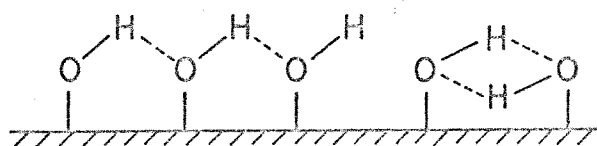
C = concentração de Na⁺ no sobrenadante após equilíbrio;

Nf = quantidade de sódio trocado, fixo na fase sólida.

3.2.6 Análise infravermelho

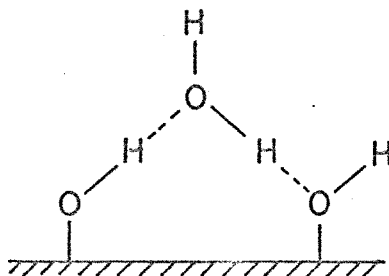
Através da espectroscopia no infravermelho, foi

investigada a região de estiramento OH do material Sb/SiO_2 para várias temperaturas de tratamento, sendo os espectros mostrados na Figura 13. O espectro da Figura 13a foi obtido para o material hidratado, onde pode-se observar forte absorção na região entre 3700 e 3000 cm^{-1} , que foi atribuída a presença de água fisicamente adsorvida em multicamadas na superfície¹⁰⁰. O espectro da Figura 13b foi obtido após submeter o material à pressão de 10^{-2} Pa durante 1 hora, à temperatura ambiente. Nestas condições, a água fisicamente adsorvida foi totalmente extraída. A forte absorção entre 3700 e 3400 cm^{-1} (Figura 13b), foi atribuída a perturbação dos grupos silanóis da superfície da sílica não coberta pelo óxido de antimônio (V) que, devido a proximidade, interagem entre si através de pontes de hidrogênio^{95,96,98-100}, conforme ilustrado no Esquema 1.



1

Antes do aquecimento (Figuras 13a-b), tem-se também, água ligada por pontes de hidrogênio aos grupos silanóis³⁰ (Esquema 2), que contribue para o alargamento da banda^{95,100}.



2

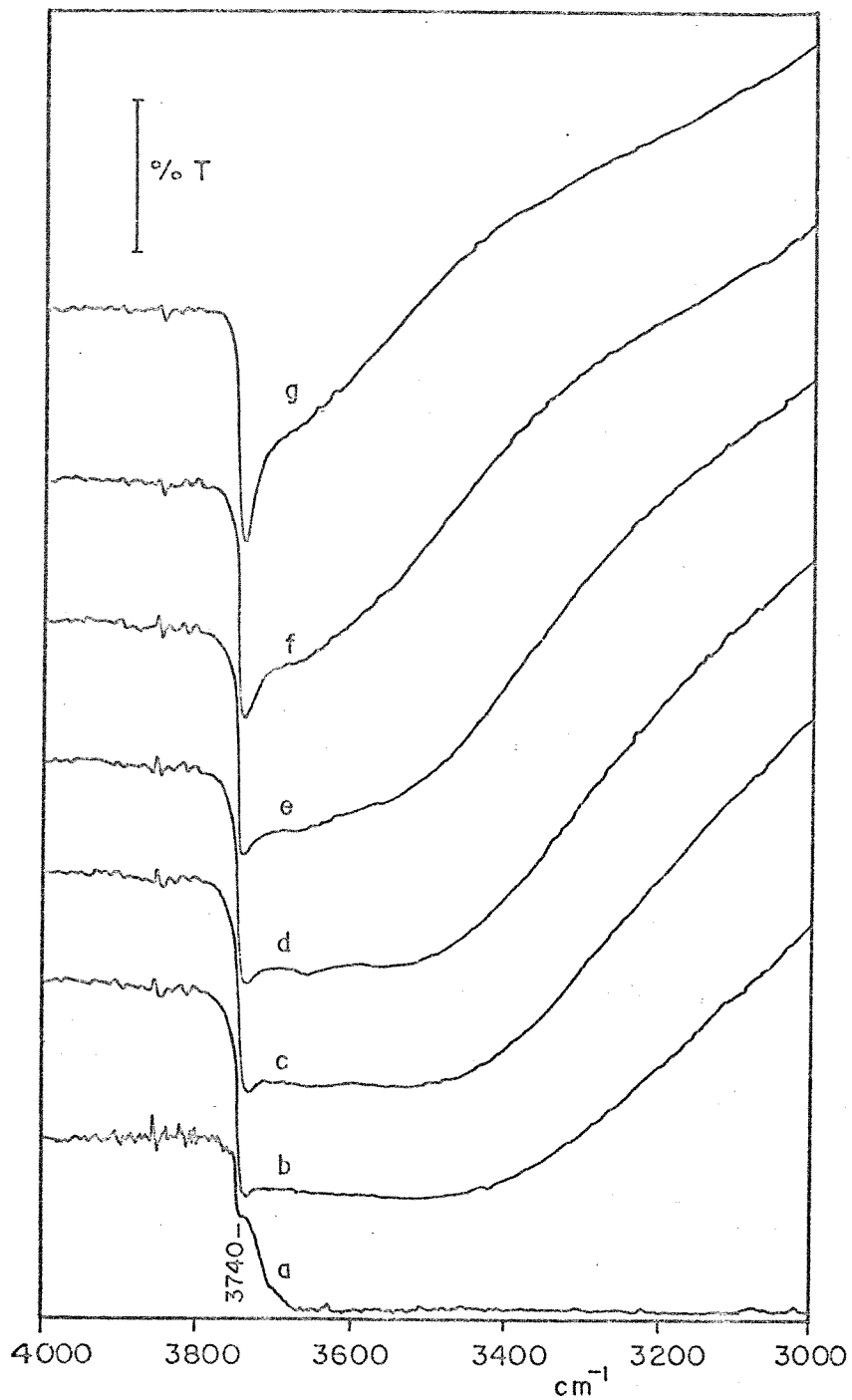
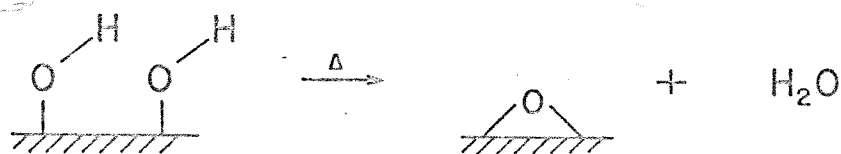


Figura 13: Espectros infravermelho do Sb/SiO_2 : a) sem tratamento; b) evacuado por 1 hora à temperatura ambiente (10^{-2} Pa); c) após aquecimento por 1 hora à 100°C (10^{-2} Pa); d) após aquecimento por mais 1 hora a 200°C (10^{-2} Pa); e) após aquecimento por mais 1 hora a 300°C (10^{-2} Pa); f) após aquecimento por mais 1 hora a 400°C (10^{-2} Pa); g) após aquecimento por mais 1 hora a 500°C (10^{-2} Pa). O valor da barra é 1%.

O aquecimento progressivo até 500°C produziu a diminuição da banda larga entre 3700 e 3400 cm^{-1} (Figura 13c-g). A diminuição da absorção no infravermelho nesta região, com o tratamento térmico, foi consequência da desidroxilação da superfície da sílica através da conversão de grupos silanóis em siloxanos^{95-97,118}, conforme ilustrado no Esquema 3.



3

Embora a concentração total dos grupos silanóis presentes na superfície do Sb/SiO_2 diminua progressivamente com o tratamento térmico, não foi possível observar diminuição na banda 3740 cm^{-1} que corresponde aos grupos silanóis livres⁹⁴⁻¹⁰⁰, que foi tão melhor definida quanto maior a temperatura de tratamento térmico (Figura 13). Este resultado é facilmente interpretado admitindo-se que a diminuição da população dos grupos silanóis da superfície produziu um aumento na distância média entre eles, gerando portanto novos grupos silanóis livres de interações com outros grupos silanóis vicinais.

Nos espectros de infravermelho do material Sb/SiO_2 (Figura 13), não foi possível observar bandas que pudessem ser atribuídas a estiramento OH de grupos Sb-OH , que no óxido puro surgem entre 3600 e 3500 cm^{-1} ^{108,119}. Estes espectros (Figura 13) foram idênticos aos obtidos para a sílica gel pura, confirmando portanto, a presença de altas concentrações de grupos silanóis na superfície do Sb/SiO_2 que não reagiram com o SbCl_5 na reação de enxerto, conforme discutido na secção 3.2.3.

Com o objetivo de observar bandas associadas a vibrações Sb-O e Sb=O, foram obtidas subtrações de espectros do Sb/SiO₂ pela sílica gel pura, para pastilhas diluídas a 10 w % em KBr, antes e após tratamento térmico à temperatura de 200°C sob vácuo (10⁻² Pa), e também para diluições de 1 a 15 w % em KBr usando-se acessório de reflectância difusa. As subtrações não revelaram bandas que pudessem ser atribuídas a vibrações Sb-O e Sb=O.

3.2.6.1 Adsorção de piridina

Através da espectroscopia no infravermelho, foram também investigadas as propriedades ácidas da superfície dos materiais Sb/SiO₂ e Sb/SiO₂/2, usando-se piridina como molécula sonda, cujo método já foi descrito na seção 1.2.1.

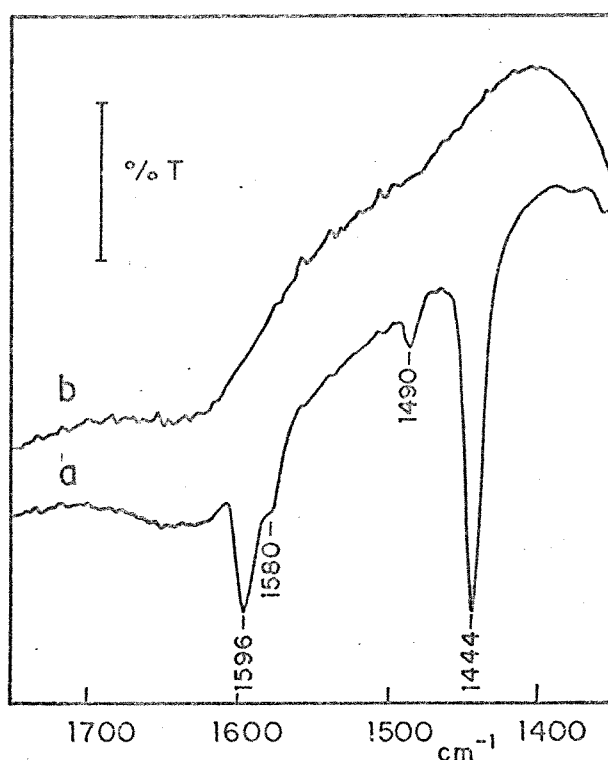


Figura 14: Espectros infravermelho da sílica gel: a) submetida a 1,6 kPa de piridina a temperatura ambiente; b) após aquecimento a 100°C por 1 hora (10⁻² Pa). O valor da barra é 6% para "a" e 8% para "b".

Inicialmente foram obtidos espectros da piridina adsorvida na superfície de sílica gel pura. O espectro de sílica gel submetida a 1,6 kPa de piridina é mostrado na Figura 14a. A banda em 1580 cm^{-1} foi atribuída ao modo 8a da piridina fisicamente adsorvida, em multicamadas^{54,55,120}. As bandas em 1596 e 1444 cm^{-1} foram atribuídas aos modos 8a e 19b da piridina ligada aos grupos silanóis da superfície da sílica através de pontes de hidrogênio (ver secção 3.1.2) e desaparecem após aquecimento a 100°C durante 1 hora à pressão de 10^{-2} Pa (Figura 14b). Após este tratamento não foram mais observadas bandas de piridina adsorvida na superfície da sílica (Figura 14b). Portanto a superfície da sílica gel não apresentou sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted.

Os espectros dos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ submetidos a 1,6 kPa de piridina são mostrados nas Figuras 15a e 16a, respectivamente. As bandas em 1596 e 1444 cm^{-1} foram atribuídas aos modos 8a e 19b, respectivamente, da piridina ligada aos grupos silanóis da superfície da sílica por pontes de hidrogênio e foram também observadas na sílica gel pura (Figura 14). Estas bandas desapareceram após o aquecimento a 100°C durante 2 horas à pressão de 10^{-2} Pa (Figuras 15b e 16b). A banda em 1579 cm^{-1} foi atribuída ao modo 8a da piridina fisicamente adsorvida na superfície^{54,55,120} (Figuras 15a e 16a). As bandas em 1617 e 1456 cm^{-1} que estão presentes nos espectros das amostras mesmo após aquecimento à 200°C durante 2 horas (Figuras 15b-c e 16b-c), foram atribuídas aos modos 8a e 19b, respectivamente, da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis^{53,55,92} presentes na superfície dos materiais. A banda em 1490 cm^{-1} (Figuras 15a-c e 16a-c) corresponde ao modo 19a da piridina. Este modo sofre pouca variação para as diferentes formas de adsorção da piridina na superfície^{54,93}.

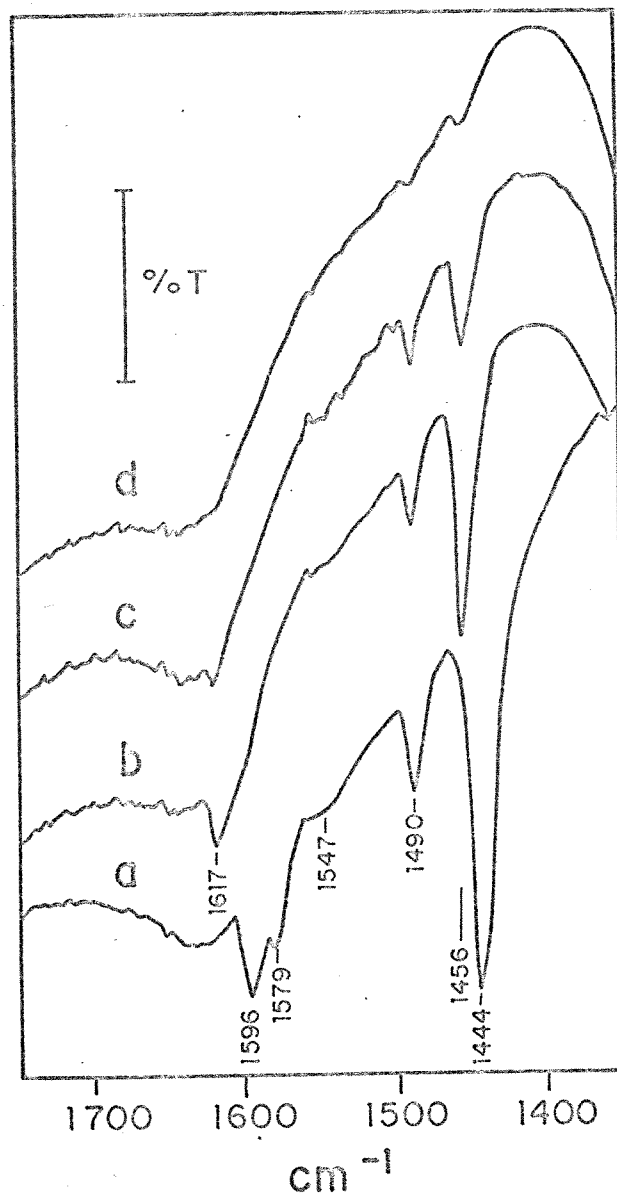


Figura 15: Espectros infravermelho do Sb/SiO_2 : a) submetido a 1,6 kPa de piridina à temperatura ambiente; b) após aquecimento por 2 horas a 100°C (10^{-2} Pa); c) após aquecimento por mais 2 horas a 200°C (10^{-2} Pa); d) após aquecimento por mais 2 horas a 300°C (10^{-2} Pa). O valor da barra é 6% para "a" e 11% para "b - d".

A banda em 1547 cm^{-1} (Figuras 15a e 16a), foi atribuída ao modo 19b do íon piridínio^{53,54,59,60,92}, isto

é, piridina ligada a sítio ácido de Brønsted. Como pode ser observado, esta banda apareceu com intensidade maior para o material $\text{Sb}/\text{SiO}_2/2$ (6,7 w % de Sb) (Figura 16a), do que para o material Sb/SiO_2 (4,9 w % de Sb) (Figura 15a), sendo portanto proporcional a concentração de antimônio na amostra. Resultado similar foi observado no estudo de troca iônica, onde maior capacidade de troca foi verificada para o

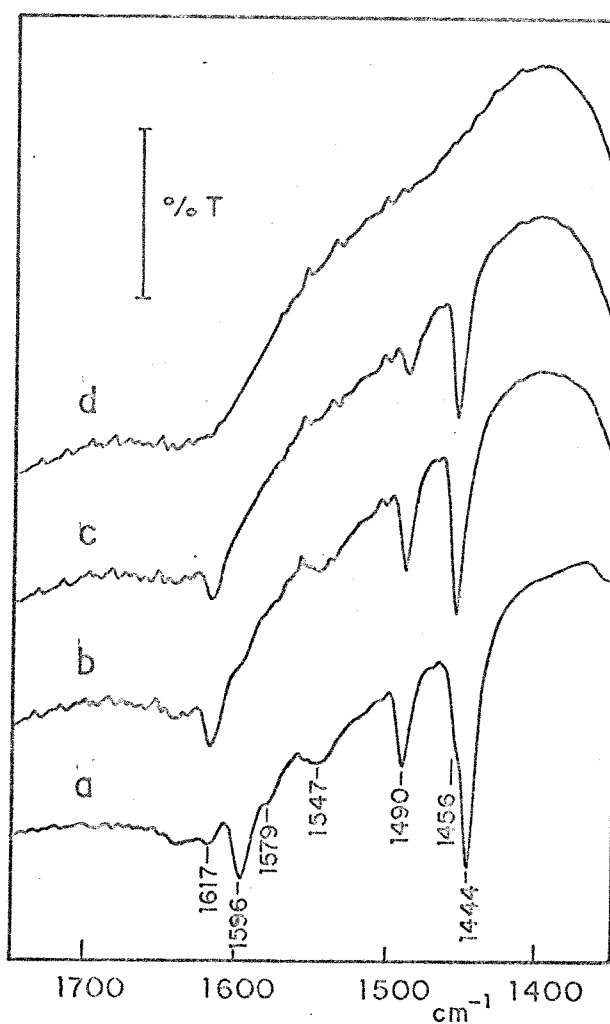


Figura 16: Espectros infravermelho do $\text{Sb}/\text{SiO}_2/2$: a) submetido a 1,6 kPa de piridina à temperatura ambiente; b) após aquecimento por 2 horas a 100°C (10^{-2} Pa); c) após aquecimento por mais 2 horas a 200°C (10^{-2} Pa); d) após aquecimento por mais 2 horas a 300°C (10^{-2} Pa). O valor da barra é 6% para "a" e 11% para "b - d".

material $\text{Sb}/\text{SiO}_2/2$. Portanto, estes sítios ácidos de Brønsted devem ser responsáveis pelas propriedades de troca iônica.

Quando os materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb}/\text{SiO}_2/2$ foram previamente desidratados a 100°C durante 1 hora, sob pressão de 10^{-2} Pa e então submetidos a 1,6 kPa de piridina, os espectros não mais revelaram a presença da banda em 1547 cm^{-1} , correspondente a íon piridínio (Figura 17). Este resultado, a princípio, poderia indicar que o óxido de antimônio disperso na superfície da sílica, apresenta-se distribuído na forma de cristalitos de Sb_2O_5 , cuja acidez de Brønsted, somente pode ser observada em amostras fortemente hidratadas, através do mecanismo de mobilidade protônica.

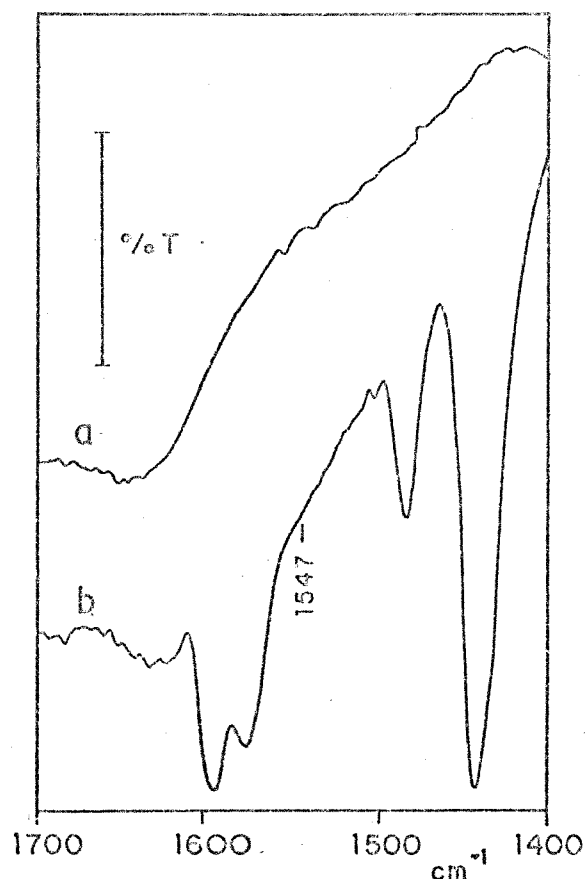
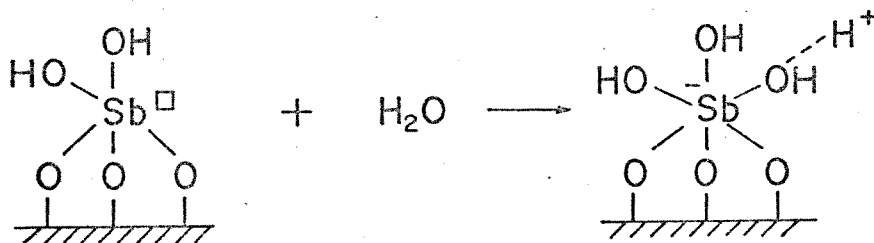


Figura 17: Espectros infravermelho do $\text{Sb}/\text{SiO}_2/2$: a) aquecido a 100°C por 1 hora (10^{-2} Pa); b) submetido a 1,6 kPa de piridina. O valor da barra é 12% para "a" e 5% para "b".

No entanto, os espectros de piridina adsorvida na superfície dos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$, mostraram predominantemente acidez de Lewis, justamente o contrário do que foi observado para o OAC (secção 3.1.2). Do mesmo modo, os resultados obtidos através das isotermas de troca iônica (secção 3.2.5) diferem daqueles já relatados para óxido de antimônio (V) puro^{42,44,48}. Esta diferença de propriedades entre o óxido de antimônio (V) puro e a forma dispersa na superfície da sílica, foi interpretada como sendo devida a ausência do retículo cristalino nos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$.

A atribuição da acidez de Brønsted a grupos Sb-OH foi descartada, visto que estes grupos devem estar presentes tanto nas amostras hidratadas como desidratadas.

Já foi discutido na secção 1 que a acidez Brønsted no óxido de antimônio (V) puro é devida a hexacoordenação dos íons Sb(V) por oxigênios, gerando assim uma carga negativa sobre o antimônio, que é neutralizada pela presença de H^+ . É proposto no entanto, que no óxido disperso na superfície da sílica, a saturação na coordenação dos íons Sb(V) deve ser produzida pela presença de água coordenada, cuja dissociação de prótons gera a acidez de Brønsted, conforme ilustrado no Esquema 4.



4

Este mecanismo de conversão de acidez Lewis em Brønsted através da hidratação já foi anteriormente proposto

para materiais similares^{59, 91, 109, 110}.

Buscando evidências do mecanismo proposto acima, foram obtidos espectros do material $\text{Sb/SiO}_2/2$ previamente desidratado durante 2 horas à temperatura ambiente, sob pressão de 10^{-2} Pa. Nestas condições a água fisicamente adsorvida na superfície do material foi totalmente desorvida, no entanto o tratamento não deve ser suficientemente forte para produzir a dessorção das moléculas de água coordenadas aos íons Sb(V) . Após este tratamento o material foi submetido a 1,6 kPa de piridina e então evacuado por mais 10 minutos à temperatura ambiente. O espectro do material exposto a piridina, subtraído do espectro obtido antes da adição da piridina é mostrado na Figura 18.

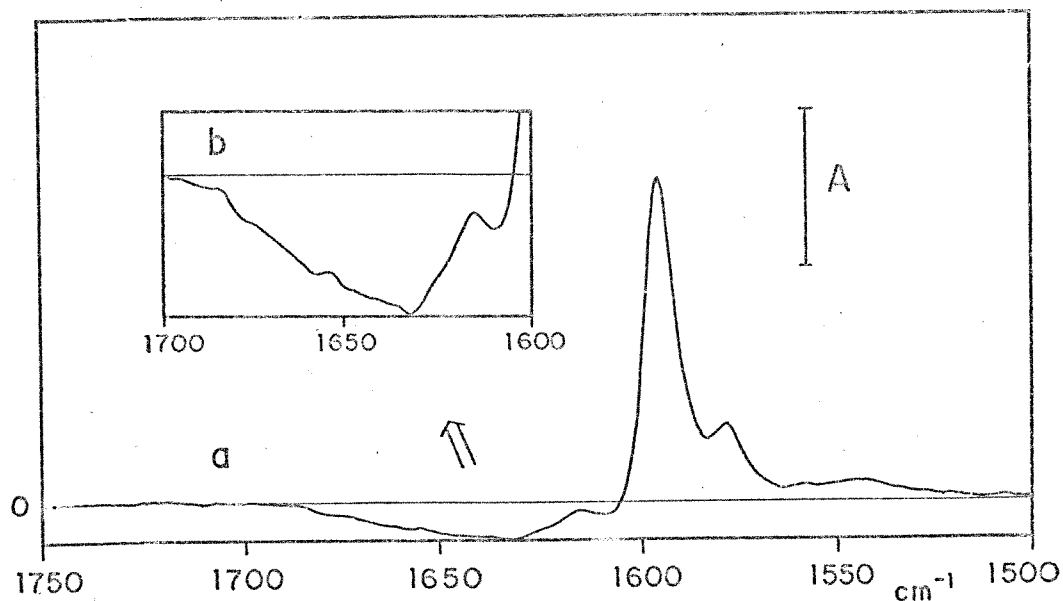


Figura 18: Espectro infravermelho do $\text{Sb/SiO}_2/2$ desidratado sob vácuo (10^{-2} Pa) durante 2 horas, submetido a 1,6 kPa de piridina, e degasado por 10 minutos a temperatura ambiente, subtraído pelo espectro obtido antes da adição de piridina. O valor da barra é 0,5 para "a" e 0,14 para "b".

Pode-se observar no espectro da Figura 18, que após a adição da piridina, houve uma diminuição na banda larga em $\text{ca. } 1630 \text{ cm}^{-1}$, que é devida a deformação angular das moléculas de água^{101,102}. Este resultado foi interpretado como sendo devido ao deslocamento da água coordenada aos sítios ácidos de Lewis, provocado pela coordenação da piridina a estes sítios. O mesmo experimento feito para a amostra OAC/SiO_2 (1:1), não revelou diferença na absorção em 1630 cm^{-1} , contribuindo assim com evidências para o mecanismo de geração da acidez de Brønsted proposto acima.

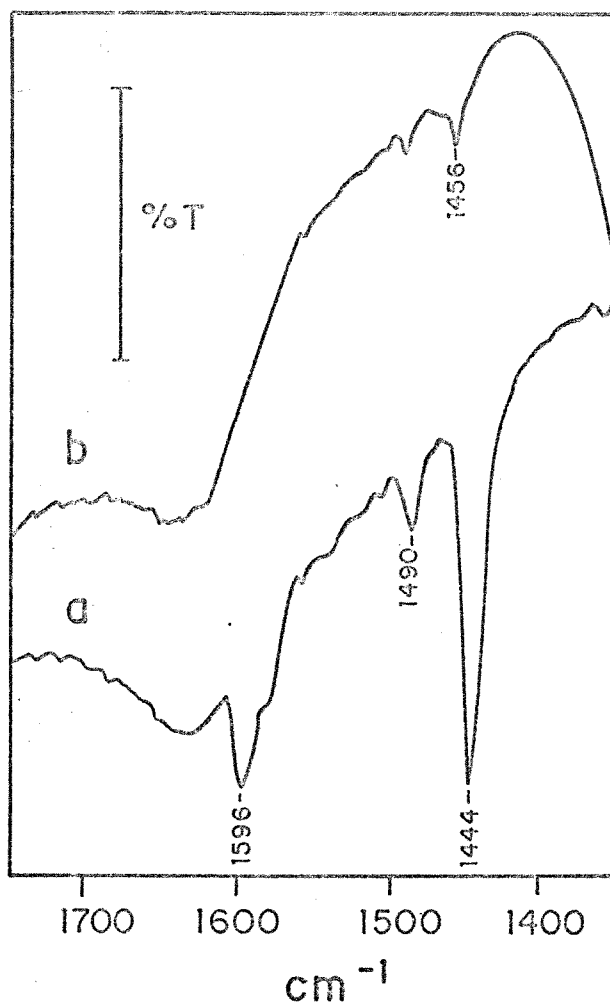


Figura 19: Espectros infravermelho do Sb/SiO_2 previamente aquecido a 300°C por 2 h (10^{-2} Pa): a) submetido a 1,6 kPa de piridina à T amb; b) após aquecimento a 100°C por 1 h (10^{-2} Pa). O valor da barra é 7% para "a" e 10% para "b".

A menor acidez de Brønsted verificada para os materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$, em comparação ao OAC, pode ser consequência da fraca coordenação das moléculas de água aos sítios ácidos de Lewis, que como demonstrado nos espectros da Figura 18, são deslocadas pela piridina.

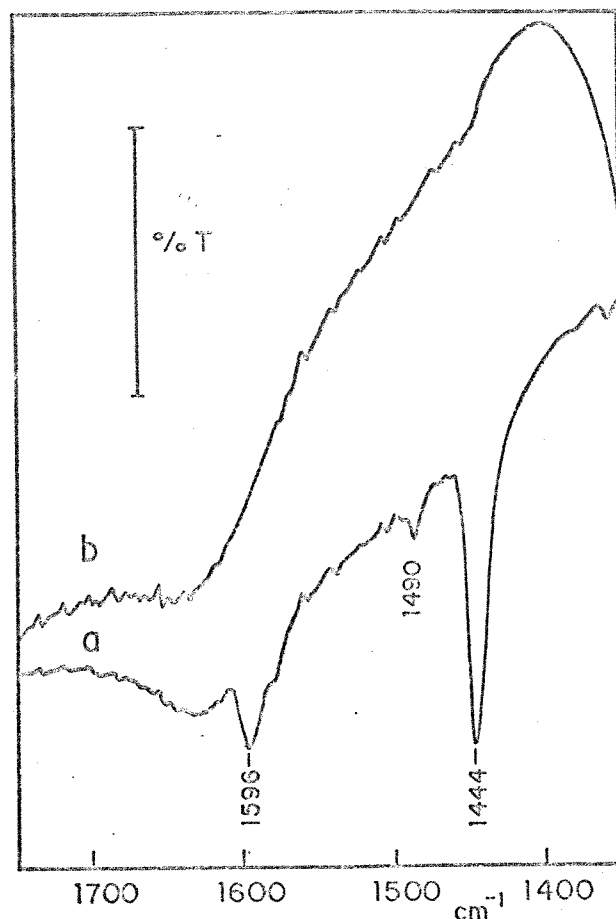


Figura 20: Espectros infravermelho do Sb/SiO_2 previamente aquecido a 500°C por 2 h (10^{-2} Pa): a) submetido a 1,6 kPa de piridina a T amb; b) após aquecimento a 100°C por 1 h (10^{-2} Pa). O valor da barra é 7% para "a" e 10% para "b".

Quando o Sb/SiO_2 foi previamente aquecido à temperatura de 300°C durante 2 horas sob pressão de 10^{-2} Pa e então submetido a 1,6 kPa de piridina, o espectro de infravermelho revelou a presença de piridina fisicamente

adsorvida na superfície e ligada aos grupos silanóis através de pontes de hidrogênio (Figura 19a). O espectro da amostra aquecida a 100°C sob pressão 10^{-2} Pa durante 1 hora, revelou apenas bandas devidas a piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis (Figura 19b), no entanto, muito menos intensas que aquelas mostradas na Figura 15.

Quando o Sb/SiO_2 foi previamente aquecido à temperatura de 500°C durante 2 horas sob pressão de 10^{-2} Pa e então submetido às mesmas condições descritas acima, as bandas do íon piridínio e da piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis não foram mais observadas (Figura 20). Portanto o tratamento térmico no material Sb/SiO_2 produziu a desativação das propriedades ácidas da superfície.

3.2.7 Análise XPS

Os resultados obtidos a partir da análise XPS para os materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ calcinados durante 4 horas a diferentes temperaturas, são mostrados na Tabela 7, juntamente com os parâmetros obtidos para os óxidos de antimônio (III) e (V). Os espectros são mostrados na Figura 21.

Pode-se observar na Tabela 7 que a energia de ligação $\text{Sb } 3d^{3/2}$ nos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ antes da calcinação foi a mesma verificada para o OAC, isto é 540.5 eV, e concorda com valores já publicados para o óxido de antimônio (V)^{121,122}.

Já foi relatado na literatura, que o tratamento térmico no Sb_2O_5 produz a redução de Sb(V) para Sb(III) ^{46,52,87,123}. Isto também foi verificado neste trabalho, onde a energia de ligação $\text{Sb } 3d^{3/2}$ para o OAC calcinado a 1100°C foi a mesma observada para o Sb_2O_3 (óxido

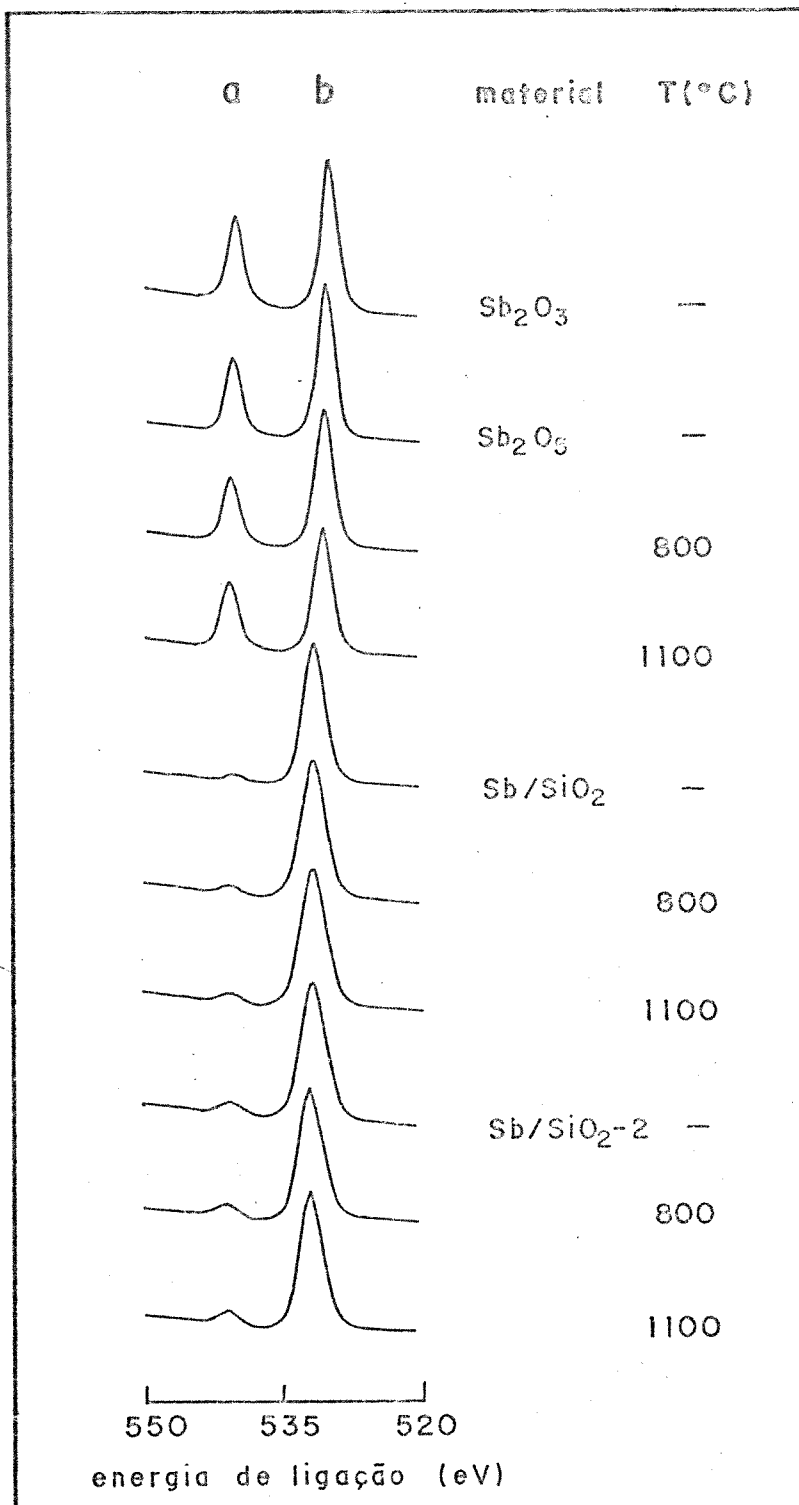


Figura 21: Espectros XPS: a = Sb 3d^{3/2}, b = Sb 3d^{5/2} + O 1s; T = temperatura de calcinação.

de antimônio (IIID). Semelhante redução, no entanto, não foi detectada para os materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ calcinados a mesma temperatura (Tabela 7).

Quando a temperatura de calcinação foi aumentada, a razão Sb/Si para os materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ permaneceu quase constante (Tabela 7). Este resultado é uma indicação de que o tratamento térmico não produziu a formação de aglomerados de óxido de antimônio na superfície da sílica gel, nem a migração dos átomos de antimônio para o interior da matriz, cuja detecção seria observada através da diminuição da razão $\text{Sb/Si}^{15,69-70}$, desde que estes efeitos ultrapassassem o limite de profundidade da análise XPS que neste caso é de ca. $2,0 \text{ nm}^{69,124}$ (ver secção 1.2.2).

Tabela 7: Parâmetros XPS.

material	energia de ligação / eV ^b	razão atômica
TC (°C) ^a	3d ^{3/2} ^c LPMA ^d	Sb/Si ^e
Sb_2O_3	539,5 (2,0)	
Sb_2O_5 (OAC)	540,5 (2,0)	
800	540,2 (2,2)	
1100	539,6 (2,3)	
Sb/SiO_2	540,6 (2,6)	0,032
800	541,0 (2,9)	0,036
1100	541,1 (2,3)	0,040
Sb/SiO_2-2	540,6 (2,2)	0,042
800	540,9 (2,7)	0,047
1100	540,8 (2,6)	0,042

- ^a = temperatura de calcinação; ^b = desvio = 0,2 eV;
^c = energia de referência, pico Si 2p como 103,4 eV;
^d = LPMA = largura de pico a meia altura (eV);
^e = desvio = 20 %.

O tratamento térmico, no entanto, produziu um aumento na energia de ligação $Sb\ 3d^{3/2}$ para os materiais Sb/SiO_2 e $Sb/SiO_2/2$ (Tabela 7). Sabendo-se que a energia de ligação em um átomo é proporcional a sua carga¹²⁵, este aumento verificado na energia de ligação foi interpretado como sendo consequência da formação de uma nova fase na superfície. Esta nova fase seria o resultado de um rearranjo dos átomos de antimônio produzido por uma reticulação com a sílica gel, restrita no entanto à superfície, já que a razão Sb/Si não diminuiu. Esta nova fase deve ser semelhante a um silicato de antimônio onde o $Si(IV)$ é mais eletronegativo que o $Sb(V)$. Esta interpretação foi baseada na participação dos orbitais s na hibridização, cujos elétrons são mais fortemente atraídos pelo núcleo. Os átomos de silício tetracoordenados apresentam hibridização sp^3 , enquanto que os átomos de antimônio possuem também participação dos orbitais d na hibridização. Portanto, se os elétrons são mais fortemente atraídos pelo silício, deve ocorrer a inibição da redução de $Sb(V)$ para $Sb(III)$, que na prática, permaneceu inclusive com um estado de oxidação ligeiramente superior ao formal (V) (Tabela 7).

Este rearranjo dos íons $Sb(V)$ na superfície da sílica implica na saturação de sua coordenação, explicando assim a desativação dos sítios ácidos na superfície do Sb/SiO_2 com o tratamento térmico.

3.2.8 Análise SAXS

A análise SAXS foi utilizada no cálculo do diâmetro médio de poros dos materiais sílica gel e Sb/SiO_2 , através do procedimento descrito na secção 1.2.3, sendo o gráfico de Guinier mostrado na Figura 22 e os resultados obtidos na Tabela 8:

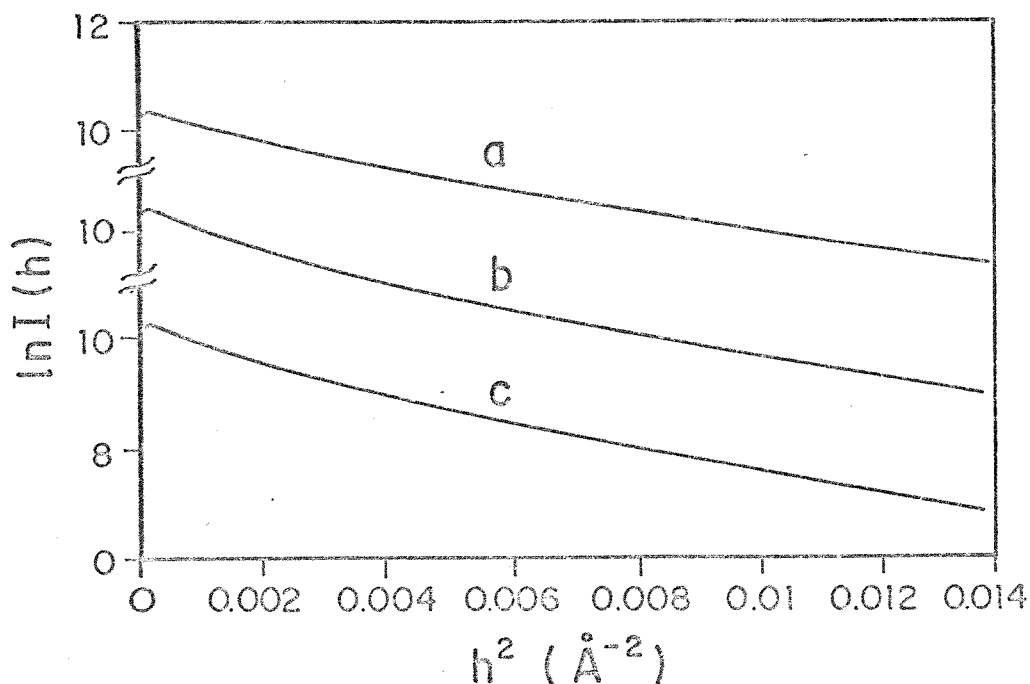


Figura 22: Gráfico de Guinier: a) sílica gel pura; b) Sb/SiO_2 ; c) Sb/SiO_2 calcinado a 800°C por 4 horas.

Tabela 8: Parâmetros SAXS

Material	R_g (± 0.05 nm)	D_p (± 0.1 nm)	S (± 5 m^2g^{-1})
Silica gel	2,49	6,4	395
Sb/SiO_2	2,65	6,8	372
Sb/SiO_2 (800°C) ^a	2,66	6,8	372

R_g = raio de giro; D_p = diâmetro médio de poros;

S = área superficial (método BET);

a = temperatura de calcinação (4 h).

O ligeiro aumento do diâmetro médio de poros verificado para o material Sb/SiO_2 em relação à sílica gel pura (Tabela 8) foi acompanhado por um decréscimo na área superficial. Este aumento de D_p pode ser explicado

levando-se em consideração que o tamanho dos poros obedece a uma distribuição gaussiana. Os poros menores devem ter sido fechados na reação de enxerto, onde uma fração dos íons Sb(V) pode atingir a saturação da coordenação e portanto ser estabilizada. Com a diminuição da população destes poros, ocorreu um deslocamento da curva de distribuição para um valor ligeiramente superior, que foi acompanhado de uma diminuição na área superficial.

Com a calcinação do material Sb/SiO₂ à temperatura de 800°C, o diâmetro médio de poros e a área superficial permaneceram constantes (Tabela 8), indicando que o tratamento térmico não produziu coalescência ou fechamento de poros.

3.2.9 Análises Térmicas

Nas Figuras 23 e 24 são mostradas as curvas TGA e DSC, respectivamente do OAC. A curva TGA do OAC (Figura 23) concorda com resultados já publicados para o óxido de antimônio (V)^{46,123}, onde as perdas de massa observadas até ca. 500°C são atribuídas a desorção de água do material. A perda de massa em ca. 550°C é devida a primeira redução parcial do antimônio (V) com formação de Sb₅O₁₃, enquanto que na perda de massa verificada em ca. 900°C tem-se a formação de Sb₂O₄, com 50 % do antimônio com estado de oxidação (III). Acima de ca. 1000°C tem-se a formação de Sb₂O₃, que no entanto não foi detectada através da análise TGA, visto que a temperatura limite de análise no equipamento utilizado é 950°C.

Na curva DSC do OAC (Figura 24), pode-se também observar os picos endotérmicos até 450°C, que são devidos a desorção de água do material. O pico endotérmico em ca. 550°C é atribuído a primeira redução parcial do antimônio.

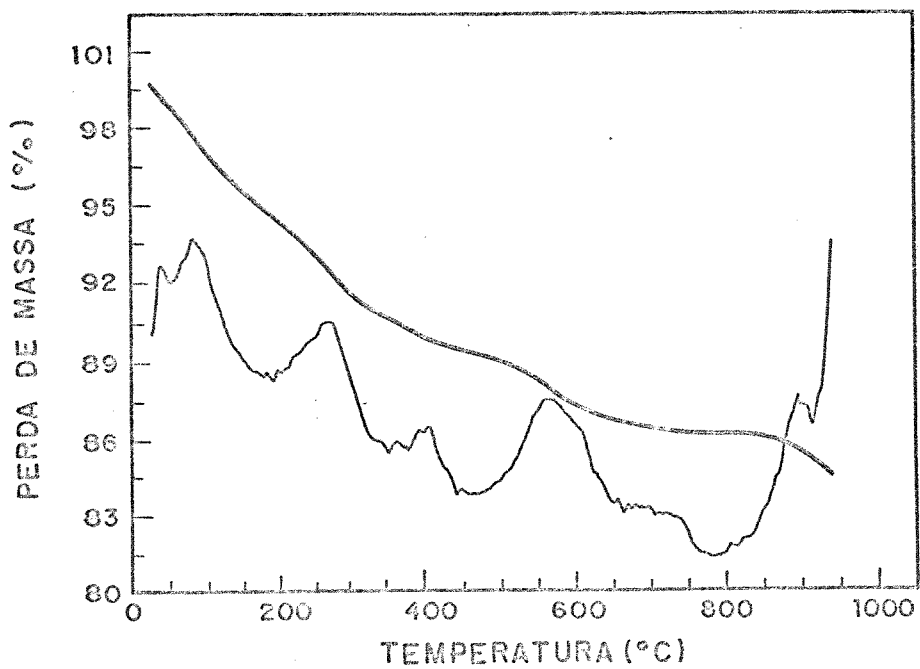


Figura 23: Curva TGA do OAC.

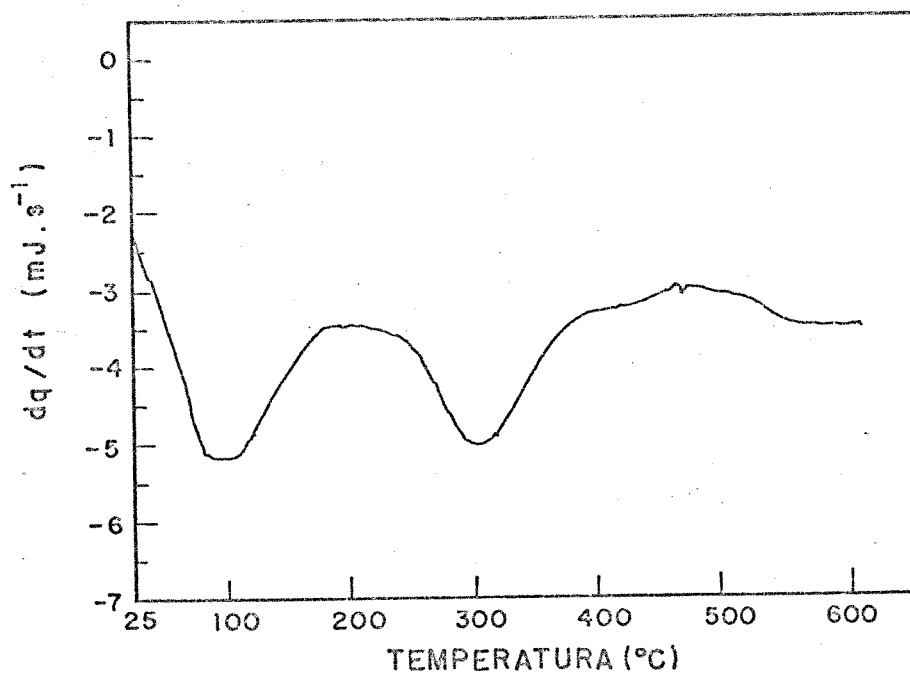


Figura 24: Curva DSC do OAC.

Acima de 600°C não foi possível obter-se curvas DSC, pois a temperatura limite de análise no equipamento utilizado é 600°C.

Na Figura 25 é mostrada a curva TGA da sílica gel pura. A perda de massa verificada até ca. 100°C foi atribuída à dessorção de água fisicamente adsorvida na superfície e ligada através de pontes de hidrogénio com os grupos silanóis. A partir de ca. 100°C até 950°C verificou-se uma inclinação constante da curva, que resultou na perda de ca. 3 % de massa. Esta perda de massa foi atribuída a desidroxilação da superfície da sílica produzida pelo tratamento térmico através da conversão de grupos silanóis em siloxanos, com liberação de água conforme foi discutido na secção 3.2.6.

Na curva TGA do material Sb/SiO_2 (Figura 26), a perda de massa verificada até ca. 100°C foi devida a dessorção de água adsorvida na superfície, fisicamente e por

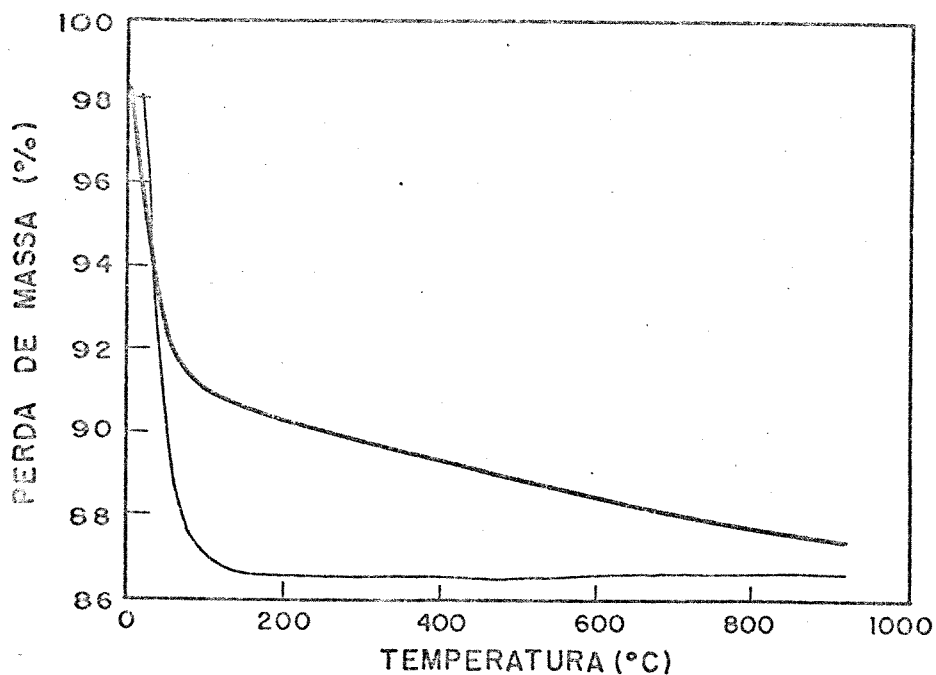


Figura 25: Curva TGA da sílica gel pura.

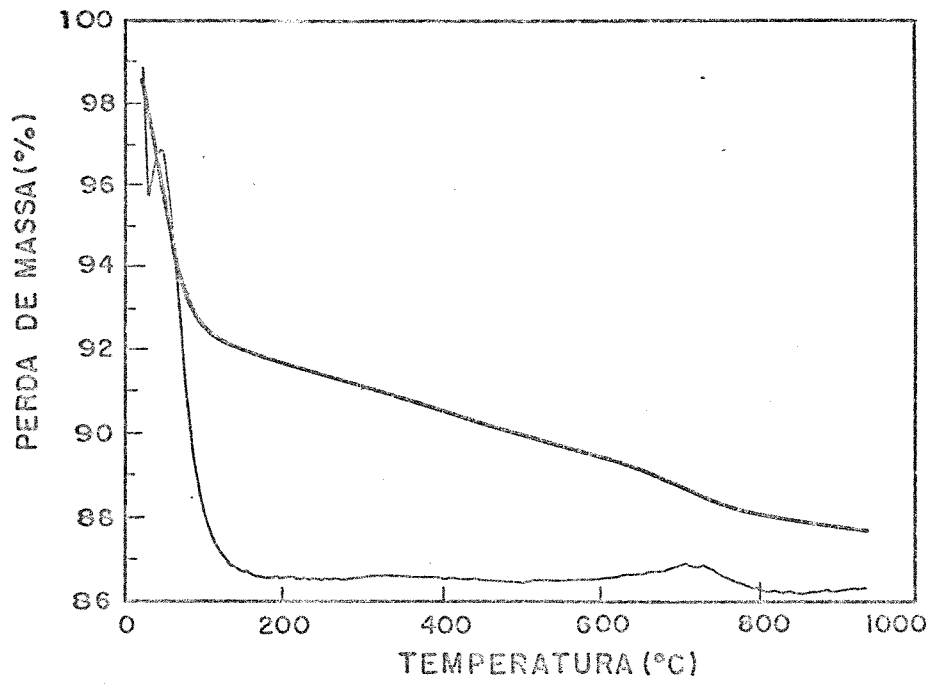


Figura 26: Curva TGA do Sb/SiO₂.

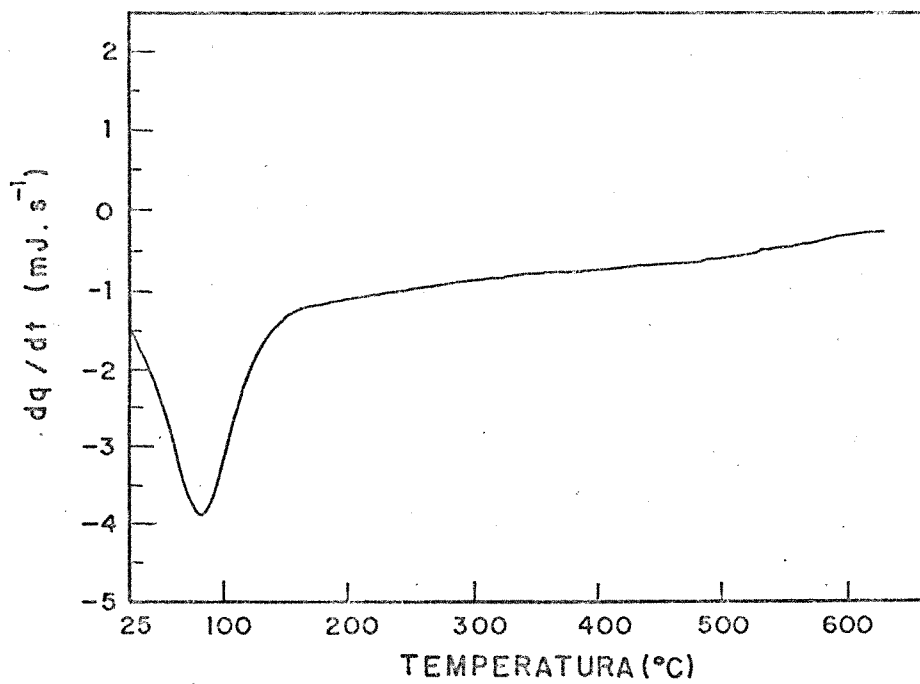


Figura 27: Curva DSC do Sb/SiO₂.

pontes de hidrogênio, do mesmo modo que foi observado para a sílica gel pura. Entre 400 e 800°C verificou-se uma perda de massa *ca.* 1 % superior àquela observada para sílica gel pura (Figura 25), que foi atribuída à reticulação dos íons Sb(V) com a superfície da sílica, como já foi discutido na secção 3.2.7, onde foram apresentados os resultados obtidos através da análise XPS. Nesta reticulação, tem-se liberação de água que é responsável pela perda de massa.

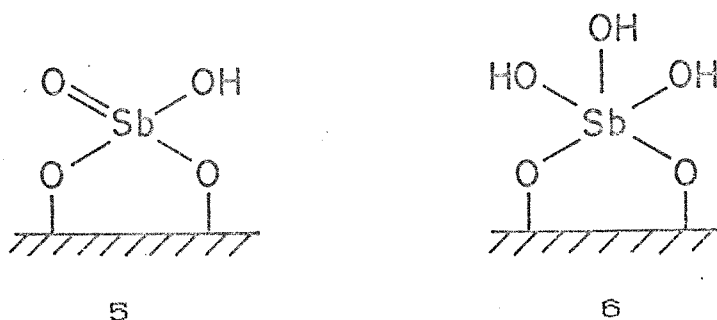
A curva DSC do material Sb/SiO₂ (Figura 27), foi compatível com a obtida através da análise TGA, com comportamento diferente daquele observado para o óxido de antimônio (V) puro.

3.2.10 Considerações Adicionais Sobre a Estrutura

Na secção experimental foram descritos os experimentos utilizados na tentativa de comparar os espectros do material Sb/SiO₂ com os da sílica gel pura. Especial atenção foi dada para a região entre 1000 e 400 cm⁻¹ onde bandas associadas a vibrações Sb=O e Sb-O eram esperadas.

Ono *et al.*³³ estudaram o óxido de antimônio disperso na superfície de TiO₂ e observaram bandas em *ca.* 850 cm⁻¹ que foram atribuídas a vibrações Sb=O. No entanto, esse material apresentou uma concentração muito maior de átomos de antimônio do que o Sb/SiO₂. Para o Sb/SiO₂ não foi possível identificar estas espécies. Bandas associadas a vibrações Sb-O também não foram observadas para o material Sb/SiO₂, no entanto, devido a heterogeneidade da superfície e dos muitos tipos de ligação Sb-O-Si, estas bandas podem se apresentar muito largas e assim impedir sua observação, mesmo quando a diferença entre os espectros do Sb/SiO₂ e SiO₂ é obtida.

Existem muitos estudos na literatura envolvendo materiais similares. Baseados em estudos com molibdênio^{2,116,126,127}, vanádio^{120,128-131} e nióbio^{2,132}, ambas estruturas dos Esquemas 5 e 6 poderiam ser propostas para o material Sb/SiO₂ (o número de ligações Sb-OH e Sb-O-Si pode ser alterado, incluindo formação de pequenos *clusters* destas estruturas).



Considerando-se que não há relatos da detecção da espécie SbO₆³⁻ mas sim da ocorrência de SbO₆ em sólidos do tipo M^{III}SbO₆¹¹⁴, somado ao fato de que em solução aquosa forma-se a espécie Sb(OH)₆⁻¹¹⁴, tem-se a preferência em admitir a espécie do Esquema 6 como verdadeira. A dupla ligação formada entre antimônio e oxigênio deve ocorrer apenas em alguns casos muito especiais, como nos poucos exemplos citados por Sala e Trifiro¹³⁹. O trabalho de Ono *et al.*³³ foi o único onde Sb=O foi detectado para materiais similares ao Sb/SiO₂, sendo que, altas concentrações de Sb(III) foram detectadas. No material Sb/SiO₂, a análise de XPS descartou a presença de Sb(III).

Nas secções precedentes foram acumuladas evidências de que o óxido de antimônio (V) disperso na superfície da sílica gel apresenta propriedades químicas diferentes daquelas apresentadas pelo Sb₂O₅ puro. Através da análise

XPS e análises térmicas foi demonstrado que os íons Sb(V), no OAC, sofrem redução com o tratamento térmico, que não foi verificada nos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$. As propriedades de troca iônica do bulk Sb_2O_5 diferem das observadas para a forma dispersa. O estudo das propriedades ácidas, através da espectroscopia no infravermelho, mostrou que os materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ contém sítios ácidos de Lewis em concentração superior aos sítios ácidos de Brønsted, sendo que o inverso foi observado para o OAC. Conclui-se portanto, que nos materiais Sb/SiO_2 e $\text{Sb/SiO}_2/2$ o óxido de antimônio (V) apresenta-se altamente disperso. Nesta situação, somada ao fato de que os íons Sb(V) interagem fortemente com a superfície da sílica, ocorre a inibição da sinterização térmica na forma de Sb_2O_5 cristalino, que não foi detectada através das técnicas XPS e difração de raios-X.

A forma altamente dispersa dos íons Sb(V) na superfície da sílica gel explica a acidez de Lewis detectada através da análise por espectroscopia no infravermelho. Estes sítios ácidos de Lewis foram atribuídos a presença de íons Sb(V) coordenativamente insaturados, como ilustrado nos Esquemas 5 e 6. A coordenação de água aos sítios ácidos de Lewis produz a dissociação de prótons, responsáveis pelas propriedades ácidas de Brønsted.

O desaparecimento das propriedades ácidas do material Sb/SiO_2 produzido pelo tratamento térmico, foi atribuído a reticulação dos íons Sb(V) com a superfície da sílica gel, produzindo a saturação na coordenação destes íons. Isto ficou demonstrado a partir da análise XPS, através do aumento da energia de ligação do pico $\text{Sb } 3d^{3/2}$, e também das análises térmicas, onde maior perda de massa foi observada para o Sb/SiO_2 com relação a sílica gel pura.

3.3 Ferro (III) Disperso sobre o Sb/SiO_2

3.3.1 Síntese do Fe/Sb/SiO_2

Embora o Sb/SiO_2 não tenha apresentado as mesmas propriedades ácidas e de troca iônica do óxido puro, mostrou acidez Brønsted, suficiente para possibilitar a fixação de íons ferro (III) em meio ácido. Duas sínteses foram feitas, sendo que a quantidade final de ferro e antimônio nos materiais é mostrada na Tabela 9:

Tabela 9: Análise elementar do Fe/Sb/SiO_2

preparação	Sb w % (antes / após adição de Fe(III))	Fe w %
1	(4,5 / 4,5)	(1,0)
2	(4,7 / 4,6)	(0,60)

A quantidade de antimônio presente nos materiais foi muito próxima, para as duas sínteses, no entanto a quantidade de ferro não foi reprodutível (Tabela 9). Esta diferença foi atribuída ao processo de lavagem do material com ácido nítrico, durante a síntese, que lixiviava parcialmente o ferro, dificultando a reprodutibilidade.

3.3.2 Análise XPS

O material Fe/Sb/SiO_2 , obtido na primeira preparação, foi analisado através da técnica de XPS para diferentes temperaturas de calcinação. Os espectros são mostrados na Figura 28 e os parâmetros obtidos na Tabela 10:

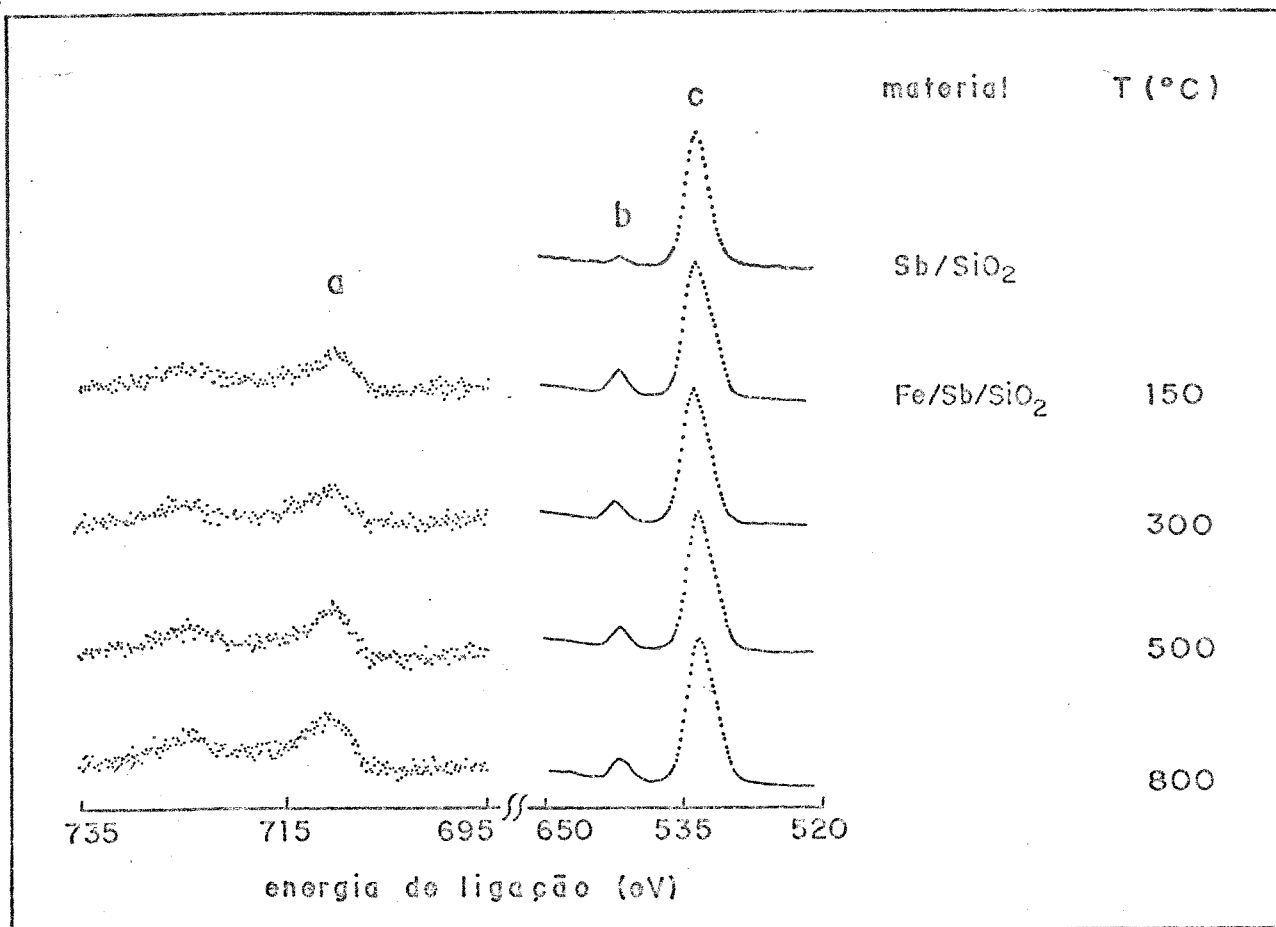


Figura 28: Espectros XPS: a = Fe 2p^{3/2}; b = Sb 3d^{3/2}; c = Sb 3d^{5/2} + O 1s. T = temperatura de calcinação.

Os valores da energia de ligação do pico Sb 3d^{3/2} são semelhantes àqueles obtidos para o óxido de antimônio (V) (comparar com Tabela 7). A energia de ligação do pico Fe 2p^{3/2} é uma indicação da presença apenas de Fe(III) e foi semelhante aos valores encontrados para FeOOH (goetita)¹³⁴ como também para a espécie FeSbO₄¹³⁵. No entanto, a identificação segura do estado de oxidação do ferro e da espécie formada na superfície, não pode ser feita baseada apenas na análise XPS, devido a incerteza produzida pela baixa concentração de ferro nas amostras.

Tabela 10: Parâmetros XPS

material	T (°C) ^a	energia de ligação / eV		razão atômica	
		Sb 3d ^{3/2} ^b LPMA ^c	Fe 2p ^{3/2} ^d LPMA ^c	Sb/Si	Fe/Si
Fe ₂ O ₃			711,3 (4,2)		
Sb/SiO ₂		540,6 (2,0)		0,03	
Fe/Sb/SiO ₂	150	540,5 (2,0)	711,8 (4,1)	0,10	0,02
	300	540,6 (1,9)	712,0 (5,3)	0,08	0,03
	500	540,6 (1,9)	711,8 (4,7)	0,09	0,03
	800	540,8 (2,0)	711,6 (5,1)	0,09	0,03

a = temperatura de calcinação;

b = desvio ± 0,2 eV;

c = largura de pico a meia altura;

d = desvio ± 0,3 eV.

Embora a análise elementar obtida através da técnica de absorção atômica tenha revelado a mesma concentração de antimônio nos materiais Sb/SiO_2 e Fe/Sb/SiO_2 (Tabela 9), a análise XPS mostra que após a adição de Fe(III) ao material Sb/SiO_2 , a razão Sb/Si é aumentada ca. três vezes (Tabela 10), muito acima da margem de erro da técnica de XPS (20 - 30 %). Este enriquecimento de antimônio na superfície pode ser claramente observado nos espectros da Figura 28, onde o pico $\text{Sb } 3d^{3/2}$ do Fe/Sb/SiO_2 é intensificado em relação ao Sb/SiO_2 .

O enriquecimento de antimônio na superfície de materiais suportados, compostos de óxidos de antimônio e ferro, já foi anteriormente observado, embora em menor proporção^{136,137}. Naqueles trabalhos, o fenômeno foi atribuído a formação de espécies do tipo $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Sb}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{1.5}^{\text{V}}\text{O}_5$, ou Sb_2O_3 . No presente trabalho, no entanto, não foi detectado Sb(III).

Com o objetivo de compreender o mecanismo de enriquecimento de Sb(V) na superfície do Fe/Sb/SiO_2 , este material foi preparado por outro método de síntese. O óxido de ferro (III) foi obtido na forma dispersa sobre o Sb/SiO_2 , através da deposição de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, em meio neutro. O produto obtido apresentou 1,5 w % de ferro e foi chamado de $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$.

Os resultados da análise XPS do material $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ são mostrados na Tabela 11:

Pode-se observar na Tabela 11 que o valor da energia de ligação $\text{Sb } 3d^{3/2}$ foi semelhante ao verificado para o material Fe/Sb/SiO_2 (Tabela 10), revelando apenas a presença de Sb(V). No entanto, não foi observado enriquecimento de antimônio na superfície após a adição de ferro, visto que a razão atômica Sb/Si permaneceu

praticamente constante.

Tabela 11: Parâmetros XPS do Fe/Sb/SiO₂/2

material	T (°C) ^a	EL ^b / eV		razão atômica	
		Sb 3d ^{3/2} ^c	Fe 2p ^{3/2}	Sb/Si	Fe/Si
Sb/SiO ₂		540,6		0,03	
Fe/Sb/SiO ₂ /2	150	540,4	711,9	0,04	0,04
	800	540,8	711,4	0,03	0,01

a = temperatura de calcinação;

b = energia de ligação;

c = desvio ± 0,2 eV;

d = desvio ± 0,3 eV.

A razão atômica Fe/Si, no entanto, foi quatro vezes menor após o tratamento térmico a 800°C (Tabela 11), que foi uma indicação clara da formação de aglomerados de óxido de ferro na superfície⁶⁹⁻⁷⁰, diferente dos resultados observados para o material Fe/Sb/SiO₂ obtido via síntese por troca iônica em meio ácido, onde os íons Fe(III) mostraram alta estabilidade térmica (ver razão Fe/Si na Tabela 10).

A mesma interpretação pode ser obtida baseado no valor da energia de ligação do pico Fe 2p^{3/2} (Tabela 11), que antes do tratamento térmico, ou seja, na forma mais dispersa, foi semelhante ao verificado para FeOOH (goetita)¹³⁴, e após a calcinação com aglomeração de partículas, aproxima-se do valor encontrado para Fe₂O₃ (hematita)¹³⁴ (compare com Tabela 10).

Os resultados apresentados até o momento, mostram que o enriquecimento de antimônio detectado através da análise XPS, somente foi observado para o Fe/Sb/SiO₂, cuja

síntese foi feita usando-se FeCl_3 em meio de ácido nítrico $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Para compreender a influência do meio ácido no mecanismo de enriquecimento de antimônio, amostras do material Sb/SiO_2 foram colocadas em contato com solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e ácido nítrico $0,1, 1,0$ e $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ durante 5 horas, sob agitação mecânica à temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, usando-se meio aquoso neutro como referência. Após lavagem com água bidestilada até pH neutro, as amostras foram secadas em estufa a 150°C durante 2 horas e então submetidas a análise XPS. Os resultados são mostrados na Tabela 12:

Tabela 12: Parâmetros XPS do Sb/SiO_2

Solução	C ^a (mol.dm^{-3})	El ^b / eV		razão atômica Sb/Si
		Sb $3d^{3/2c}$	LPMA ^d	
meio neutro		540,5	(2,6)	0,32
HNO_3	0,1	540,4	(2,1)	0,42
	1,0	540,6	(2,0)	0,37
	5,0	540,3	(2,0)	0,32
HCl	0,1	541,2	(2,1)	0,27

- a = concentração do ácido;
- b = energia de ligação;
- c = desvio $\pm 0,2 \text{ eV}$;
- d = largura de pico a meia altura;

Pode-se observar na Tabela 12 que na ausência de íons Fe(III) o tratamento ácido não produziu nenhum enriquecimento de antimônio na superfície, visto que, a razão Sb/Si permaneceu praticamente constante.

Portanto para que ocorra o enriquecimento de antimônio na superfície do material, é necessário não apenas

meio ácido, mas também a presença de íons Fe(III).

O fenômeno de enriquecimento de antimônio na superfície do Fe/Sb/SiO₂ é uma indicação de que ocorre uma reação entre os íons Sb(V) e Fe(III). Embora já tenha sido demonstrado na secção 3.2.2 que o óxido de antimônio (V) disperso na superfície da sílica gel, apresenta grande estabilidade química em meio de ácido nítrico e clorídrico na concentração 0,1 mol.dm⁻³, esta concentração foi suficiente para aumentar a mobilidade dos íons Sb(V) que migraram dos aglomerados presentes no interior dos pequenos poros (ver secção 3.2.8) para os poros maiores, para reagirem com os íons Fe(III), tornando-se assim mais dispersos e resultando no enriquecimento detectado através da análise XPS. Este rearranjo dos íons Sb(V) para uma forma mais dispersa na superfície da sílica é também suportado pela análise da área superficial, onde foi detectado uma aumento de 10 m².g⁻¹ após a adição de Fe(III).

A energia de ligação Sb 3d^{3/2} das amostras que sofreram tratamento ácido permaneceu praticamente constante (Tabela 12), com excessão da amostra tratada com HCl 0,1 mol.dm⁻³, em que o valor sofreu um pequeno acréscimo, sugerindo um estado de oxidação para o antimônio, ligeiramente maior que (V). Este acréscimo na energia de ligação Sb 3d^{3/2} foi interpretado como sendo devido a presença de espécies oxicloretos¹²¹, formados pela ação do ácido clorídrico e ainda presentes mesmo após a secagem em estufa a 150°C por 2 horas.

3.3.3 Análise Mössbauer

Foram obtidos espectros Mössbauer à temperatura ambiente do material Fe/Sb/SiO₂ calcinado à temperaturas entre 150 e 800°C. Os espectros são mostrados na Figura 29

e os parâmetros obtidos na Tabela 13.

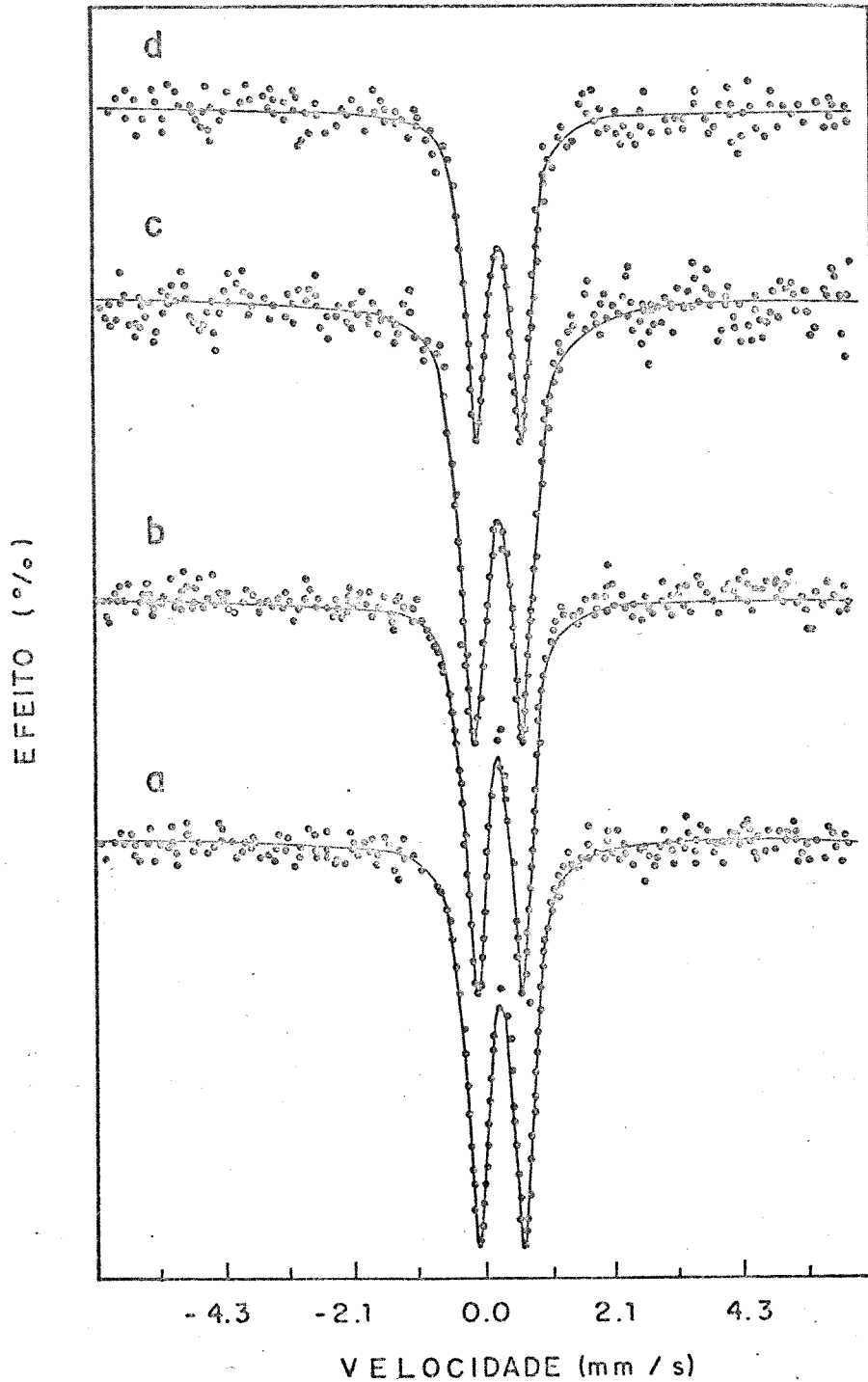


Figura 29: Espectros Mössbauer do Fe/Sb/SiO_2 obtidos à temperatura ambiente: a) calcinado a 150°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 800°C .

Tabela 13: Parâmetros Mössbauer do Fe/Sb/SiO₂ a 25°C

T (°C) ^a	IS ^b (± 0,05 mm.s ⁻¹)	QS ^c (± 0,05 mm.s ⁻¹)
150	0,37	0,71
300	0,38	0,73
500	0,37	0,77
800	0,38	0,82

a = temperatura de calcinação;

b = deslocamento isomérico em relação ao ferro metálico;

c = desdobramento quadrupolar.

Os parâmetros Mössbauer do material Fe/Sb/SiO₂ permaneceram praticamente constantes para todas as temperaturas de calcinação (Tabela 13), e foram idênticos aos já relatados para Fe(III) alto spin, octaédrico, na espécie FeSbO₄^{135, 138, 139}. O pequeno aumento no desdobramento quadrupolar, verificado com o acréscimo da temperatura de calcinação é insignificante para ser considerado como indicativo de mudança de fase. No entanto, pode ser consequência do abaixamento da simetria dos íons Fe(III) devido a distorções produzidas pelo aumento de sua dispersão¹⁴⁰.

Como pode ser observado na Figura 29, o espectro Mössbauer do material Fe/Sb/SiO₂, apresentou comportamento superparamagnético para todas as temperaturas de calcinação. Segundo Cohen⁸⁰, o superparamagnetismo é um processo de reorientação dos spins que possuem um tempo de relaxação, τ , que é definido pela equação:

$$\tau = \exp (KV / TK_B)$$

onde K é a anisotropia magnética do material, V é o volume dos aglomerados presentes na superfície do suporte, T é a

temperatura absoluta e k_B a constante de Boltzman.

Quando a anisotropia magnética do material ou o tamanho dos aglomerados suportados forem muito pequenos, ou a temperatura de análise suficientemente alta, o tempo de relaxação será muito rápido, e não detectável pelo efeito Mössbauer. Como resultado, tem-se o colapso do sexteto magnético (efeito Zeeman), característico dos compostos de ferro. Portanto, para a detecção do sexteto magnético, quanto mais dispersos estiverem os íons Fe(III) na superfície do suporte, menor deverá ser a temperatura de análise⁸².

Para óxido de ferro (III) disperso na superfície de sílica, a análise Mössbauer obtida à temperatura ambiente somente detectará o sexteto magnético, quando houver aglomerados de óxido de ferro com diâmetro maior que 13,5 nm⁸⁴, sendo que em materiais contendo 10 w % de Fe, calcinados a 450°C, tal aglomeração foi verificada¹³.

Embora no presente trabalho, a concentração de ferro no Fe/Sb/SiO₂ foi muito inferior, a aglomeração de partículas não foi detectada, mesmo após calcinação a 800°C (Figura 29). Este resultado concorda com aqueles obtidos através da análise XPS, em que ficou demonstrado que o ferro apresenta baixa mobilidade térmica visto que a razão Fe/Si permaneceu constante (Tabela 10).

O espectro Mössbauer, obtido à temperatura ambiente, do material Fe/Sb/SiO₂/2 calcinado a 150°C, também não mostrou ordem magnética (Figura 30), que é uma indicação de que até esta temperatura de calcinação, o óxido de ferro (III) apresenta-se altamente disperso. Os parâmetros obtidos foram IS = 0,36 mm.s⁻¹ e QS = 0,79 mm.s⁻¹, portanto muito próximos aos valores obtidos para o Fe/Sb/SiO₂ (Tabela 13).

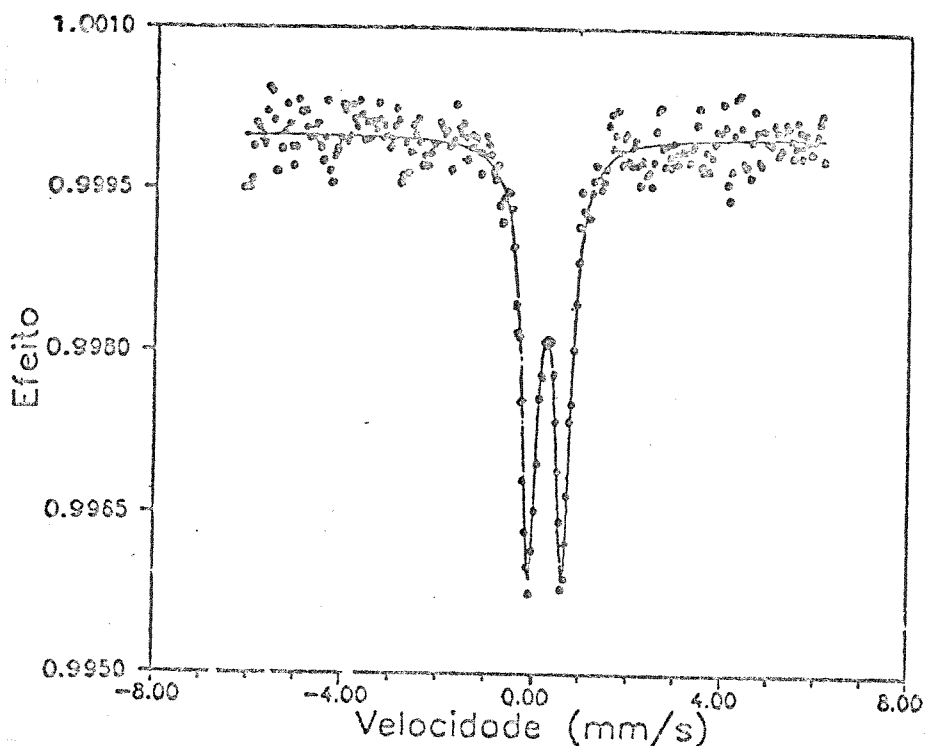


Figura 30: Espectro Mössbauer do $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ calcinado a 150°C , obtido à temperatura ambiente.

A ordem magnética dos materiais Fe/Sb/SiO_2 e $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ calcinados a 150°C , somente foi observada quando os espectros foram obtidos à temperatura de hélio líquido (Figuras 31 e 32, respectivamente). Os parâmetros são mostrados na Tabela 14.

Pode-se observar na Tabela 14, que os parâmetros Mössbauer obtidos à temperatura de hélio líquido, apresentam diferentes valores de deslocamento isomérico e campo hiperfino magnético para os materiais obtidos por diferentes métodos de síntese. Os parâmetros obtidos para o Fe/Sb/SiO_2 assemelham-se àqueles já relatados para o FeSbO_4^{141} , enquanto os valores obtidos para o $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ aproximam-se daqueles relatados para óxido de ferro (III) disperso na superfície de sílica.

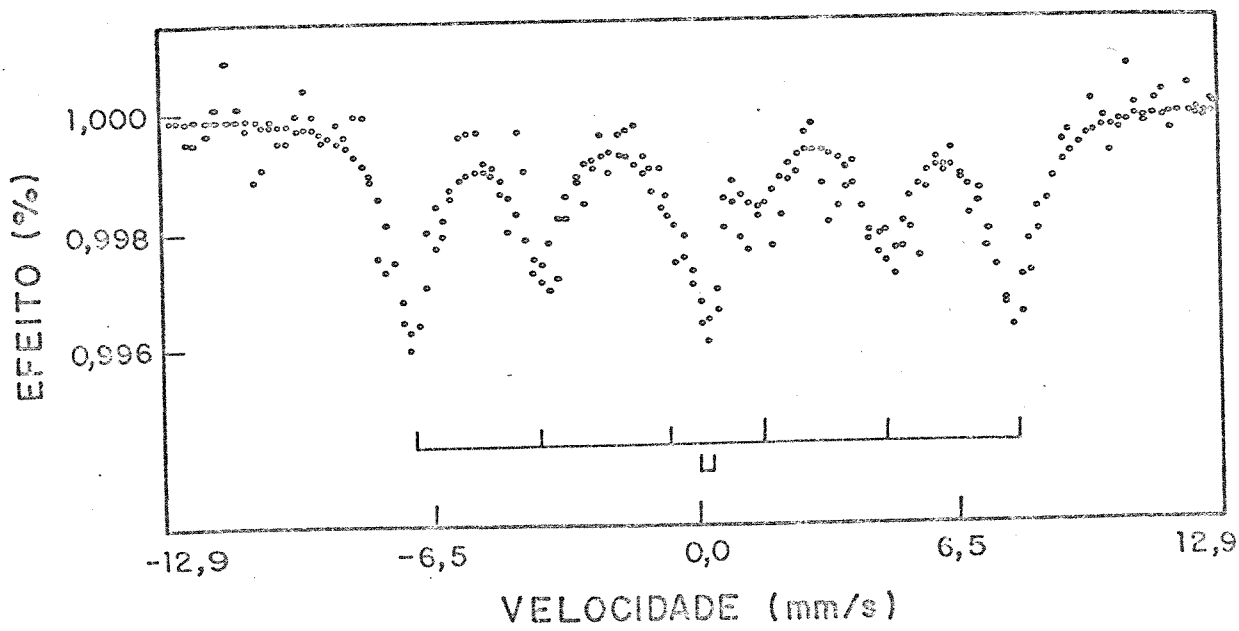


Figura 31: Espectro Mössbauer do Fe/Sb/SiO_2 calcinado à 150°C , obtido à temperatura de hélio líquido.

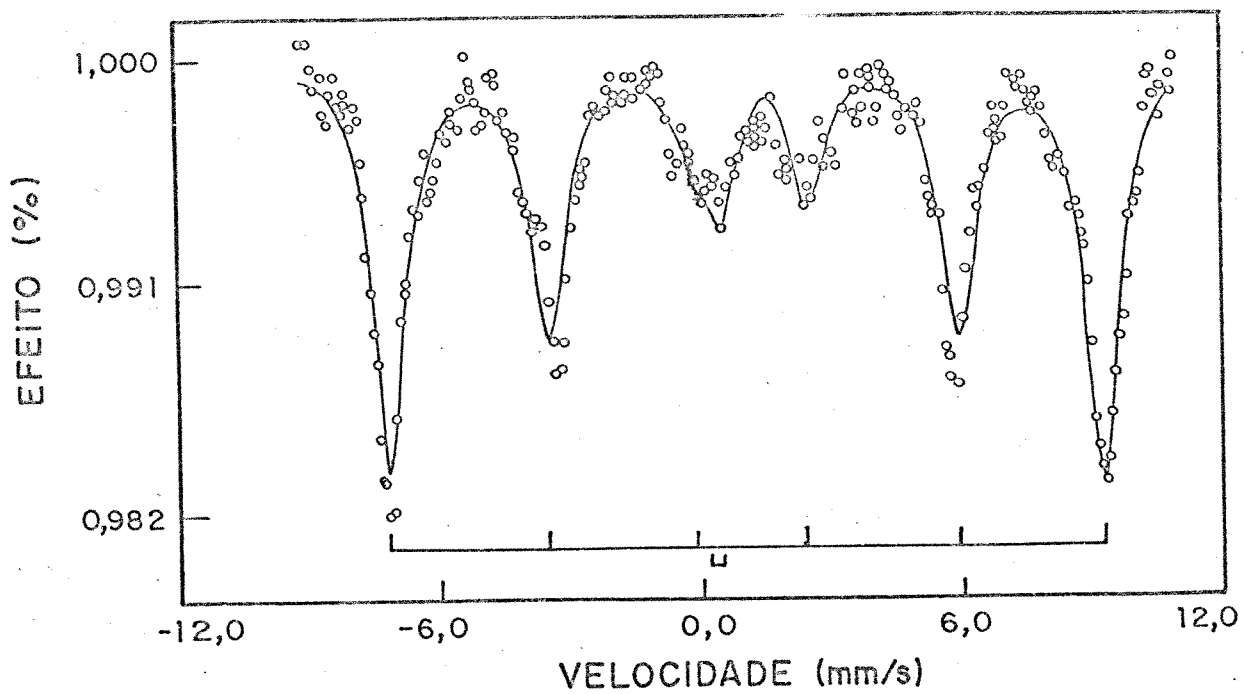


Figura 32: Espectro Mössbauer do $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ calcinado a 150°C , obtido à temperatura de hélio líquido.

Tabela 14: Parâmetros Mössbauer obtidos a 4 K

material	IS ^a (mm.s ⁻¹)	H ^b (kOe)
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ ^c	0,37 ± 0,03	531 ± 6
FeSbO ₄ ^d	0,46 ± 0,01	487 ± 2
Fe/Sb/SiO ₂	0,45 ± 0,03	461 ± 5
Fe/Sb/SiO ₂ /2	0,34 ± 0,03	511 ± 5

a = deslocamento isomérico em relação ao ferro metálico;

b = campo hiperfino magnético;

c = obtido da referência 81;

d = obtido da referência 141.

Em minerais contendo a espécie FeSbO₄, a diluição magnética imposta pela presença de outros metais, produz uma diminuição no valor do campo hiperfino magnético em relação ao FeSbO₄ puro¹⁴². Do mesmo modo, o menor valor de H observado para o Fe/Sb/SiO₂ em relação ao *bulk* FeSbO₄ (Tabela 14), é interpretado em função da diluição magnética, que neste caso, é imposta pela alta dispersão dos íons Fe(III) no material Fe/Sb/SiO₂.

Propõem-se portanto, que na síntese via troca iônica, ocorreu uma reação entre os íons Fe(III) e Sb(V), resultando em uma nova fase FeSbO₄, que foi responsável pelo fenômeno de enriquecimento de antimônio na superfície, detectado através da análise XPS.

Além do sexteto magnético, é possível observar um pico central nos espectros Mössbauer obtidos a baixa temperatura (Figuras 31 e 32), que corresponde a um dublete de Fe(III), que não foi convertido em sexteto. Este dublete é uma consequência da presença de íons Fe(III) altamente dispersos, cuja anisotropia magnética não foi

suficientemente alta para sobrepor-se a isotropia imposta pela agitação térmica, mesmo a temperatura de hélio líquido.

Este resultado confirma a proposição de que para calcinação à temperatura de 150°C os íons Fe(III) estão altamente dispersos na superfície do Fe/Sb/SiO₂/2. A aglomeração de partículas ocorreu somente após a calcinação a 800°C (Tabela 11).

No caso do material Fe/Sb/SiO₂, já foi demonstrado (Tabela 10) que mesmo após a calcinação à temperatura de 800°C os íons Fe(III) permanecem altamente dispersos.

O dublete central de Fe(III) foi claramente mais intenso para o material Fe/Sb/SiO₂ (Figura 31) do que para o material Fe/Sb/SiO₂/2 (Figura 32), que pode ser consequência não apenas a alta dispersão dos íons Fe(III) mas também da presença da espécie FeSbO₄, que possui anisotropia magnética menor que o óxido de ferro, devido a diluição magnética imposta pela presença dos íons Sb(V) diamagnéticos.

3.3.4 Análise Infravermelho

Através da análise por espectroscopia no infravermelho, usando-se piridina como molécula sonda, foram investigados os materiais Fe/Sb/SiO₂ e Fe/Sb/SiO₂/2 juntamente com o material Fe/SiO₂ (óxido de ferro (III) impregnado diretamente na superfície da sílica gel). Os espectros dos materiais previamente aquecidos a 500°C sob pressão de 10⁻² Pa, submetidos a 1,6 kPa de piridina e então aquecidos a 100°C sob pressão de 10⁻² Pa são mostrados na Figura 33, onde pode-se observar apenas a presença de acidez de Lewis, que foi atribuída a presença de íons Fe(III) insaturados coordenativamente.

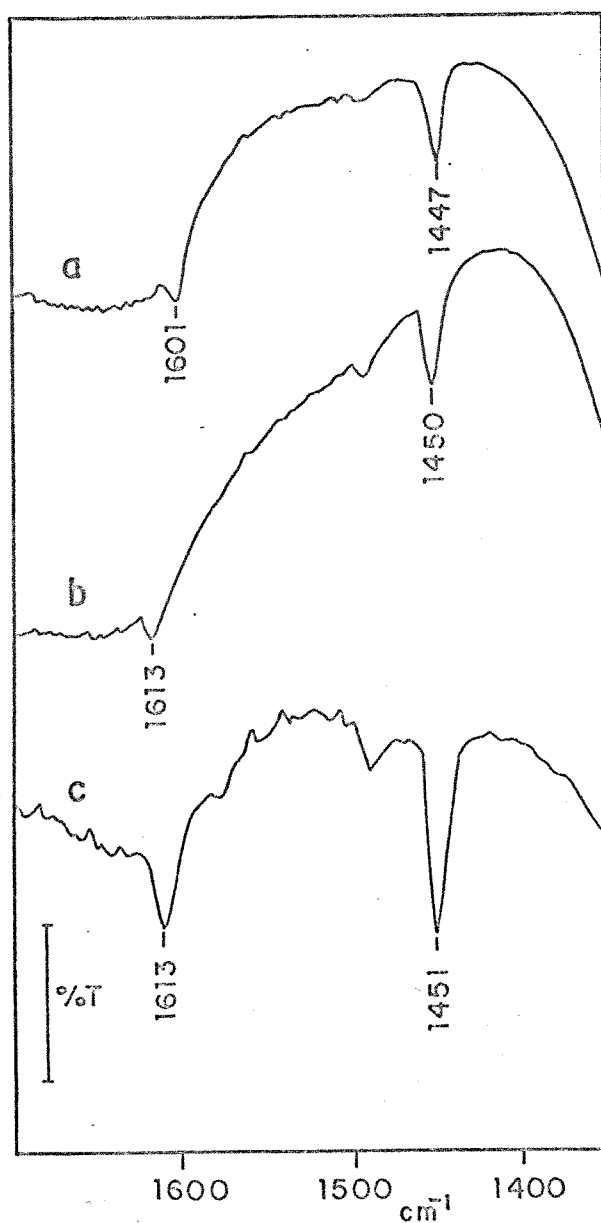


Figura 33: Espectros Infravermelho do material aquecido durante 1 hora a 500°C sob vácuo (10^{-2} Pa), submetido a 1,3 kPa de piridina e então aquecido por 1 hora a 100°C sob vácuo (10^{-2} Pa). a) Fe/Sb/SiO₂; b) Fe/SiO₂; c) Fe/Sb/SiO₂/2. O valor da barra é 10%.

O tratamento térmico à temperatura de 500°C, que precedeu a adsorção de piridina, foi necessário para produzir a desativação das propriedades ácidas dos íons

Sb(V) dispersos na superfície dos materiais Fe/Sb/SiO₂ e Fe/Sb/SiO₂/2, evitando assim o surgimento de bandas devidas a interação da piridina com os íons Sb(V) que poderiam prejudicar a análise das propriedades ácidas devidas aos íons Fe(III).

As frequências obtidas para os modos 8a e 19b da piridina coordenada aos sítios ácidos da superfície dos materiais são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Análise infravermelho

material	bandas da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis (cm ⁻¹)	
	modo 8a	modo 19b
Fe/Sb/SiO ₂	1601	1447
Fe/Sb/SiO ₂ /2	1613	1451
Fe/SiO ₂	1613	1450
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ ^a	1613	1453

^a = obtido da referência 93.

As frequências dos modos 8a e 19b da piridina coordenada na superfície dos materiais Fe/SiO₂ e Fe/Sb/SiO₂/2 foram iguais, e concordam com resultados já publicados para o óxido de ferro⁹³. No entanto, no material Fe/Sb/SiO₂, o modo 8a apareceu em frequências mais altas, o que contribuiu como evidência de que quando o material foi obtido via síntese por troca iônica os íons Fe(III) não estão presentes na forma de óxido de ferro, mas sim combinados com os íons Sb(V), em uma nova fase.

As bandas devidas aos modos vibracionais da piridina adsorvida na superfície do Fe/Sb/SiO₂/2 (Figura 33c) foram mais intensas do que aquelas obtidas para os materiais Fe/Sb/SiO₂ (Figura 33a) e Fe/SiO₂ (Figura 33b).

Isto foi atribuído a heterogeneidade das pastilhas e principalmente ao fato de que no Fe/Sb/SiO₂/2 a concentração de ferro foi 1,5 w %, enquanto que nos materiais Fe/Sb/SiO₂ e Fe/SiO₂ a concentração de ferro foi 0,60 e 0,72 w %, respectivamente.

3.3.5 Medidas de área superficial

As áreas superficiais, obtidas através do método BET, dos materiais Fe/Sb/SiO₂, Fe/Sb/SiO₂/2 e Fe/SiO₂, calcinados a 150°C por 5 horas e a 800°C por 4 horas são mostradas na Tabela 16, juntamente com os resultados obtidos para a sílica gel pura.

Tabela 16: Área superficial (método BET)

Material	T (°C) ^a	S _{BET} (m ² .g ⁻¹) ^b
sílica gel		395
	800	390
Fe/Sb/SiO ₂	150	380
	800	376
Fe/Sb/SiO ₂ /2	150	365
	800	320
Fe/SiO ₂	150	366
	800	335

a = temperatura de calcinação;

b = desvio ± 5 m².g⁻¹.

No caso da sílica gel pura, a temperatura de tratamento térmico não foi suficientemente alta para produzir reticulação com fechamento parcial de poros, visto que a área superficial se manteve praticamente constante (Tabela 16). O mesmo resultado foi obtido para o material Fe/Sb/SiO₂, onde o tratamento térmico não provocou diminuição da área superficial (Tabela 16). Este resultado

é interpretado em função da baixa mobilidade dos íons Fe(III) presentes na forma da espécie FeSbO_4 .

Pode-se observar no entanto, que para os materiais $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ e Fe/SiO_2 , a calcinação a 800°C produziu uma diminuição na área superficial. Este efeito demonstra que o óxido de ferro (III) disperso, mostra mobilidade com o tratamento térmico, que resulta na formação de aglomerados com fechamento parcial dos poros da sílica.

Embora a diminuição da área superficial dos materiais $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ e Fe/SiO_2 com o tratamento térmico represente apenas ca. 15 % do valor inicial, é muito significativo para uma concentração de ferro de apenas 1,5 w % e 0,72 w %, respectivamente.

3.3.6 Fotografias em Microscópio Óptico

Com o objetivo de comparar a homogeneidade da dispersão dos íons Fe(III) entre os materiais Fe/Sb/SiO_2 e Fe/SiO_2 , obtidos pelos métodos troca iônica e impregnação, respectivamente, foram obtidas fotografias em microscópio óptico, que são mostradas nas Fotos 1 e 2.

Embora as concentrações de Fe(III) sejam muito próximas, 0,60 w % para Fe/Sb/SiO_2 e 0,72 w % para Fe/SiO_2 , pode-se observar claramente que o ferro (III) obtido via troca iônica sobre o Fe/Sb/SiO_2 (Foto 1) apresenta-se muito mais homogêneamente disperso que o obtido via impregnação diretamente sobre a sílica gel (Foto 2). Esta diferença na dispersão é atribuída ao fato de que quando usa-se uma interface de um óxido mais ácido que o suporte sílica, no caso óxido de antimônio (V), criam-se sítios preferenciais para a adsorção dos íons Fe(III), portanto, obtem-se um substrato altamente disperso.

Foto 1: Fe/Sb/SiO₂ (0,60 w % de Fe).

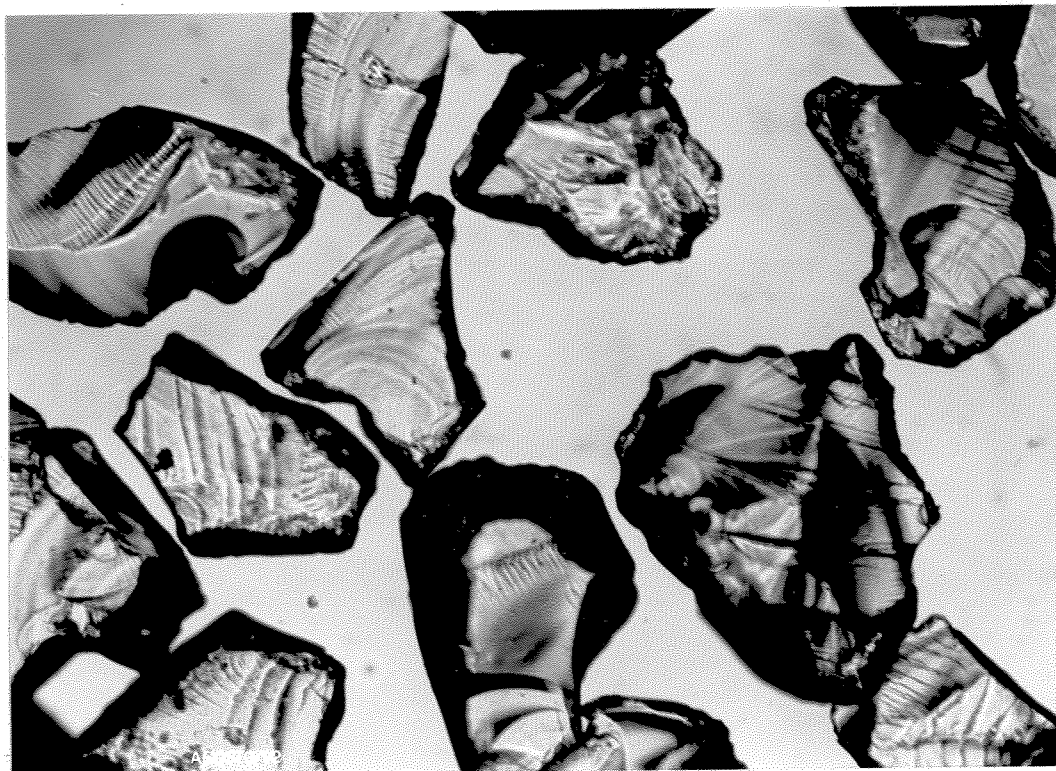
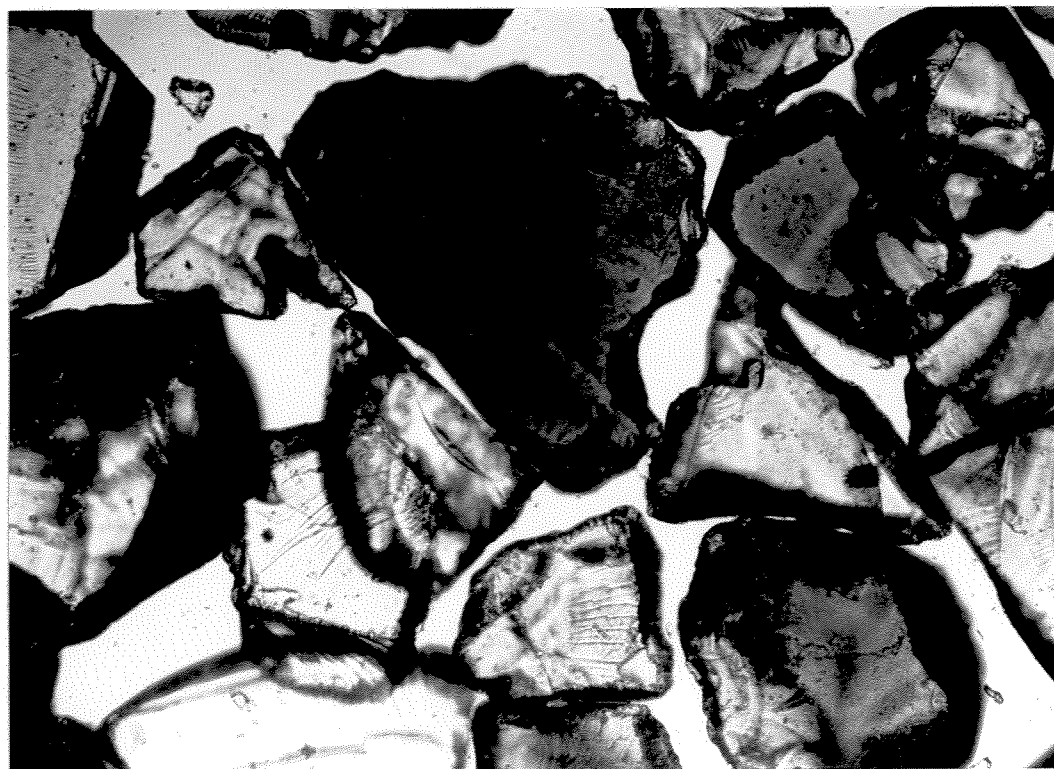


Foto 2: Fe/SiO₂ (0,72 w % de Fe).



3.4 Estudo Comparativo da Atividade Catalítica dos Materiais Fe/Sb/SiO₂, Fe/Sb/SiO₂/2 e Fe/SiO₂

Considerando-se a diferença na dispersão dos íons Fe(III) entre os materiais Fe/Sb/SiO₂, Fe/Sb/SiO₂/2 e Fe/SiO₂ e sabendo-se que coprecipitados compostos de óxido de antimônio (V) e Ferro (III) apresentam atividade catalítica na oxidação de olefinas^{143,144}, conversão de propeno a acrilonitrila¹³⁵ e oxidação de etanol a acetaldeído¹⁴⁵, investigou-se a atividade catalítica destes materiais.

A reação catalítica escolhida foi a conversão oxidativa de etanol a acetaldeído, pois além de já ter sido relatado a atividade dos íons Fe(III)^{35,145}, o estudo desta reação pode ser realizado nas condições experimentais disponíveis, que foram descritas na secção 2.18.

A atividade catalítica, a , dos diferentes materiais foi quantificada arbitrariamente através da equação:

$$a = A \cdot 100 / (m \cdot \%)$$

onde A é a área da banda C=O do acetaldeído (ca. 1750 cm⁻¹), m é a massa de catalisador e $\%$ é a porcentagem de ferro presente no catalisador.

Embora o valor arbitrário da atividade catalítica, cuja unidade é (cm⁻¹. Abs) / g, não represente a atividade catalítica absoluta, serve perfeitamente como parâmetro comparativo das atividades dos materiais.

A razão pela qual foi escolhida uma atividade arbitrária deve-se aos seguintes fatores:

a. Para o cálculo da quantidade molar do produto formado seria necessário a temperatura da fase gasosa no feixe de infravermelho. Esta temperatura deve ter um valor intermediário entre a temperatura da reação e a ambiente, que no entanto não podia ser medida devido a impossibilidade de introduzir um termopar dentro da cela, naquela posição.

b. Neste trabalho usou-se um sistema muito semelhante ao método batelada, onde a concentração dos produtos da reação aumenta continuamente, produzindo conseqüentemente o aumento da velocidade da reação inversa. No método de leito fixo com fluxo contínuo dos gases, a pressão dos produtos da reação é sempre muito pequena, quase desprezível, visto que os produtos são continuamente arrastados. Por este motivo, as atividades catalíticas dos materiais estudados, não representam as atividades absolutas que estes materiais mostrariam em um experimento onde fosse utilizado um catalisador de leito fixo e fluxo contínuo, e mesmo que as atividades fossem calculadas em função da concentração molar do produto formado, não poderiam ser comparadas com outras atividades já relatadas na literatura para outras matérias, cujas condições experimentais são muito diferentes.

Inicialmente foram feitos testes de controle com a mistura reacional na ausência de catalisador. Os espectros obtidos no intervalo entre 150 e 300°C são mostrados na Figura 34; e no intervalo entre 350 e 450°C são mostrados na Figura 35.

Pode-se observar na Figura 34, que os espectros obtidos até a temperatura de 300°C são idênticos ao espectro do etanol puro (compare com Figura 7). No entanto a partir de 350°C (Figura 35) verifica-se a formação de acetaldeído, através do surgimento da banda em *ca.* 1750 cm^{-1} , devida a estiramento C=O, sendo que a 450°C pode-se inclusive

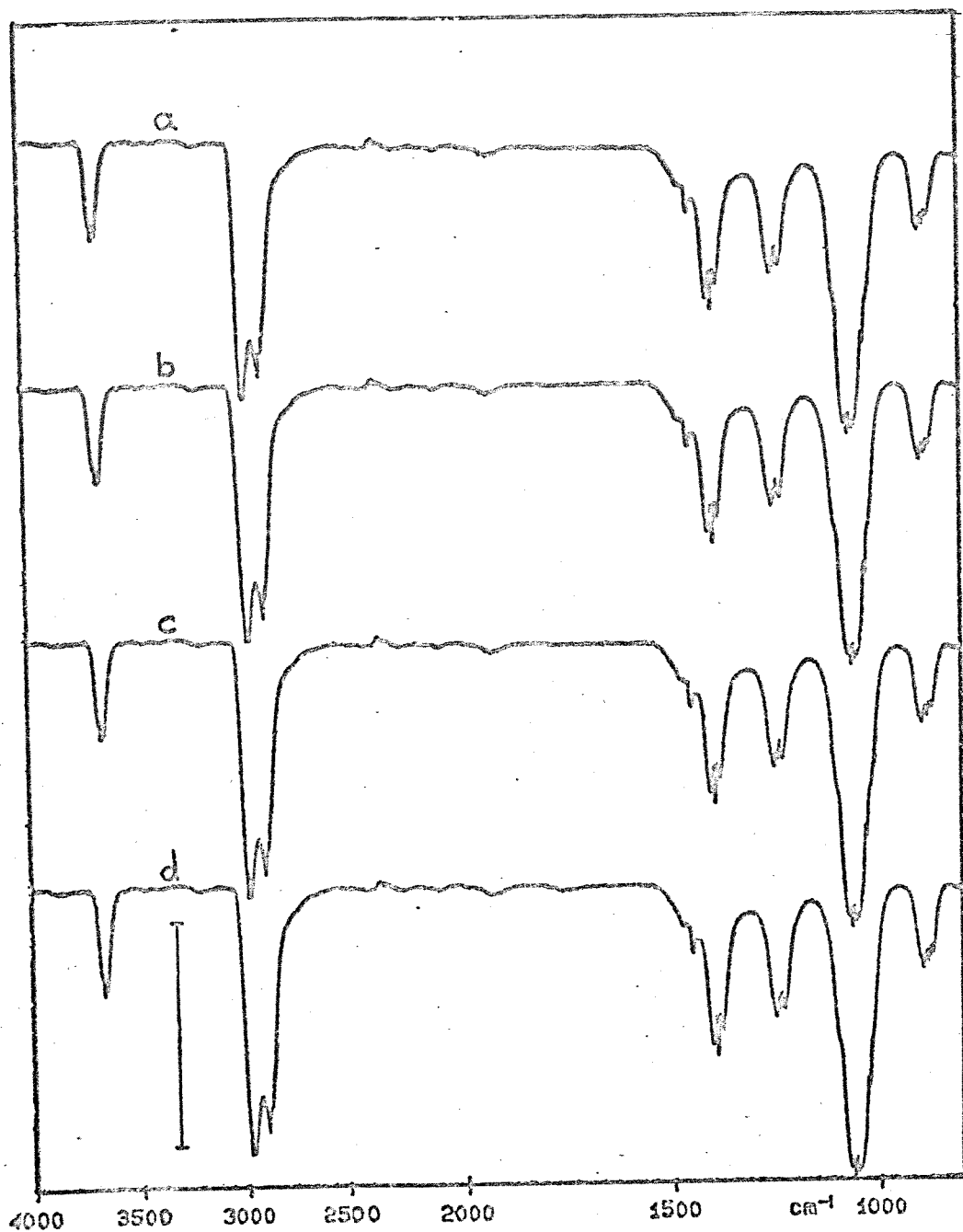


Figura 34: Espectros infravermelho da mistura reacional na ausência de catalisador: a) 150°C; b) 200°C; c) 250°C; d) 300°C. O valor da barra é 60 %.

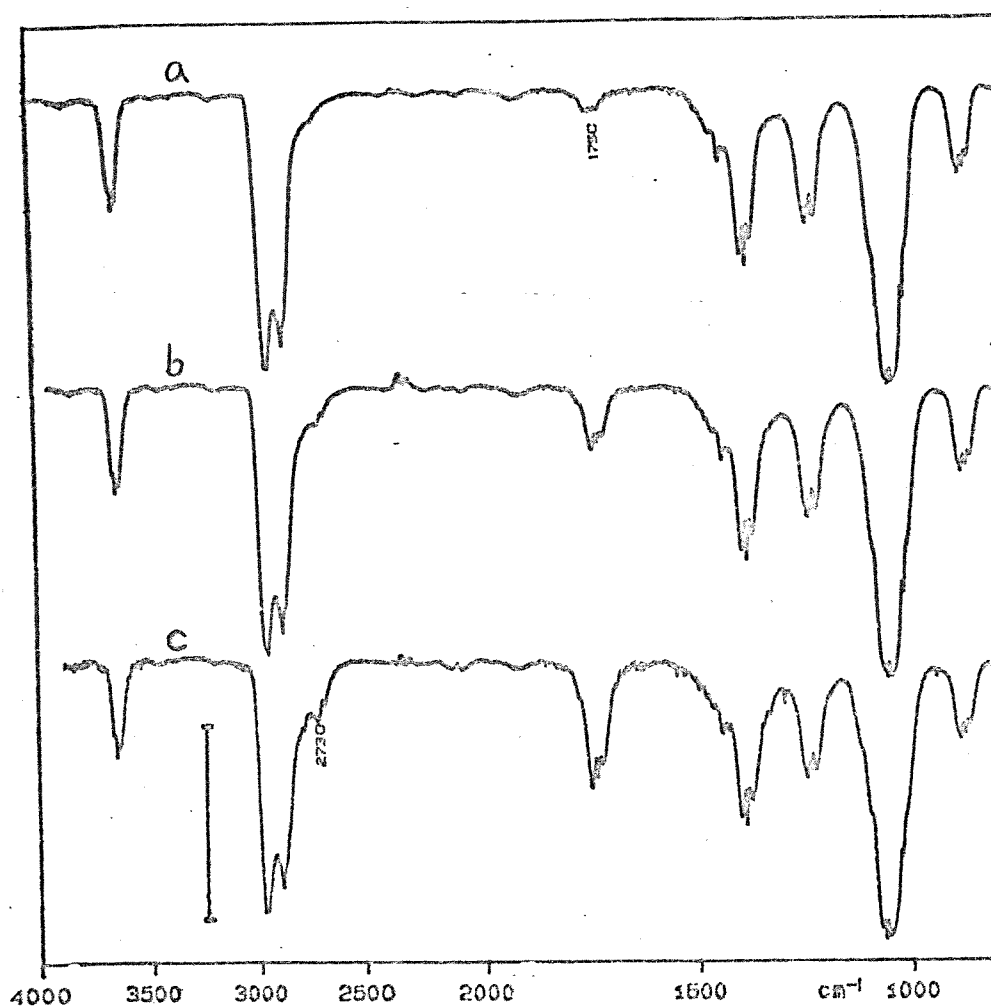


Figura 35: Espectros infravermelho da mistura reacional na ausência de catalisador: a) 350°C; b) 400°C; c) 450°C. O valor da barra é 50 %.

observar a banda devida ao estiramento C-HO do acetaldeído em 2730 cm^{-1} . Portanto, acima de 350°C a reação de conversão oxidativa de etanol para acetaldeído ocorre mesmo na ausência de catalisador.

Foram também obtidos espectros da mistura reacional na presença de sílica gel pura e Sb/SiO_2 . Os espectros obtidos no intervalo entre 150 e 300°C são mostrados nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

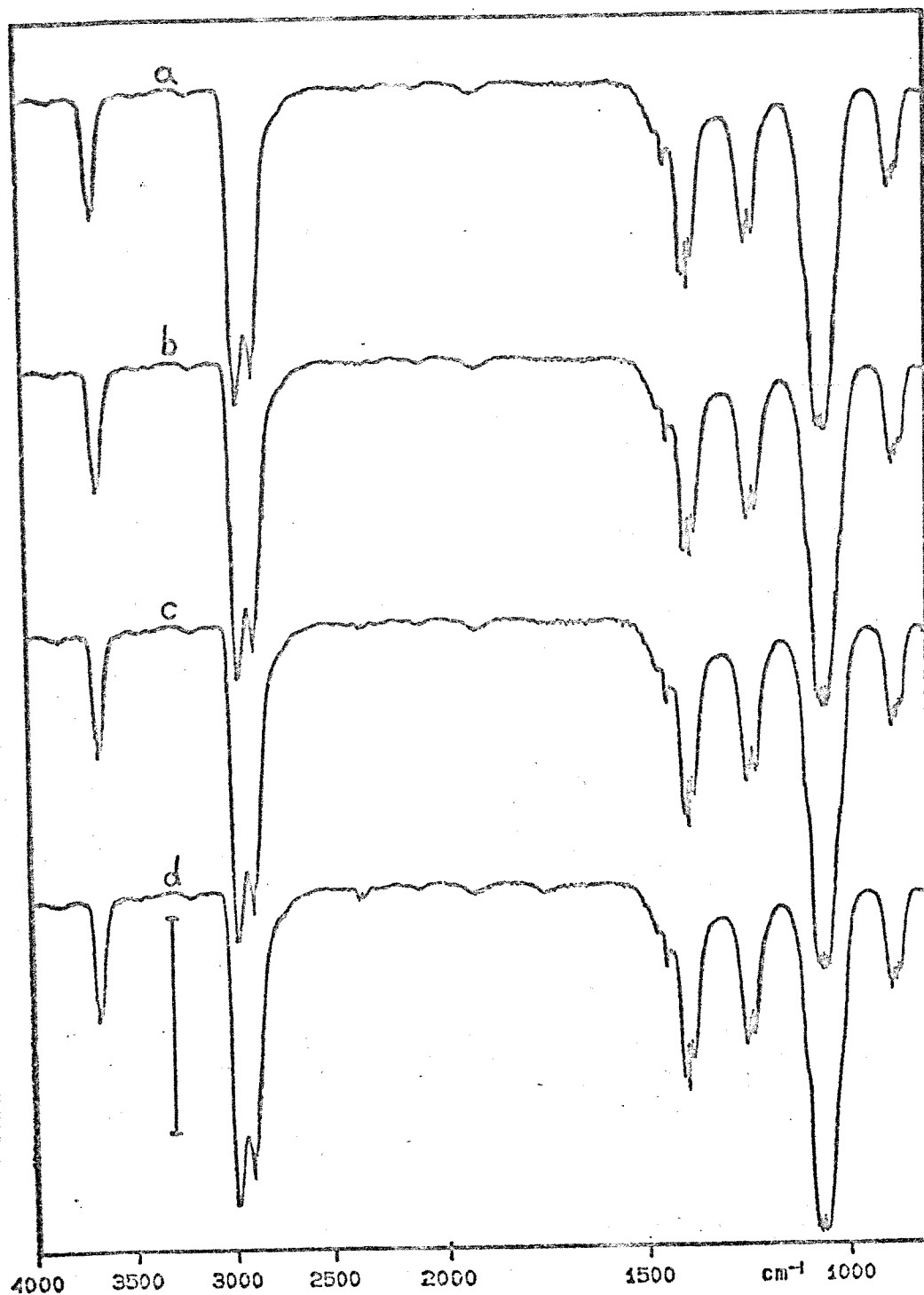


Figura 36: Espectros infravermelho da mistura reacional na presença de sílica gel: a) 150°C; b) 200°C; c) 250°C; d) 300°C. O valor da barra é 60 %.

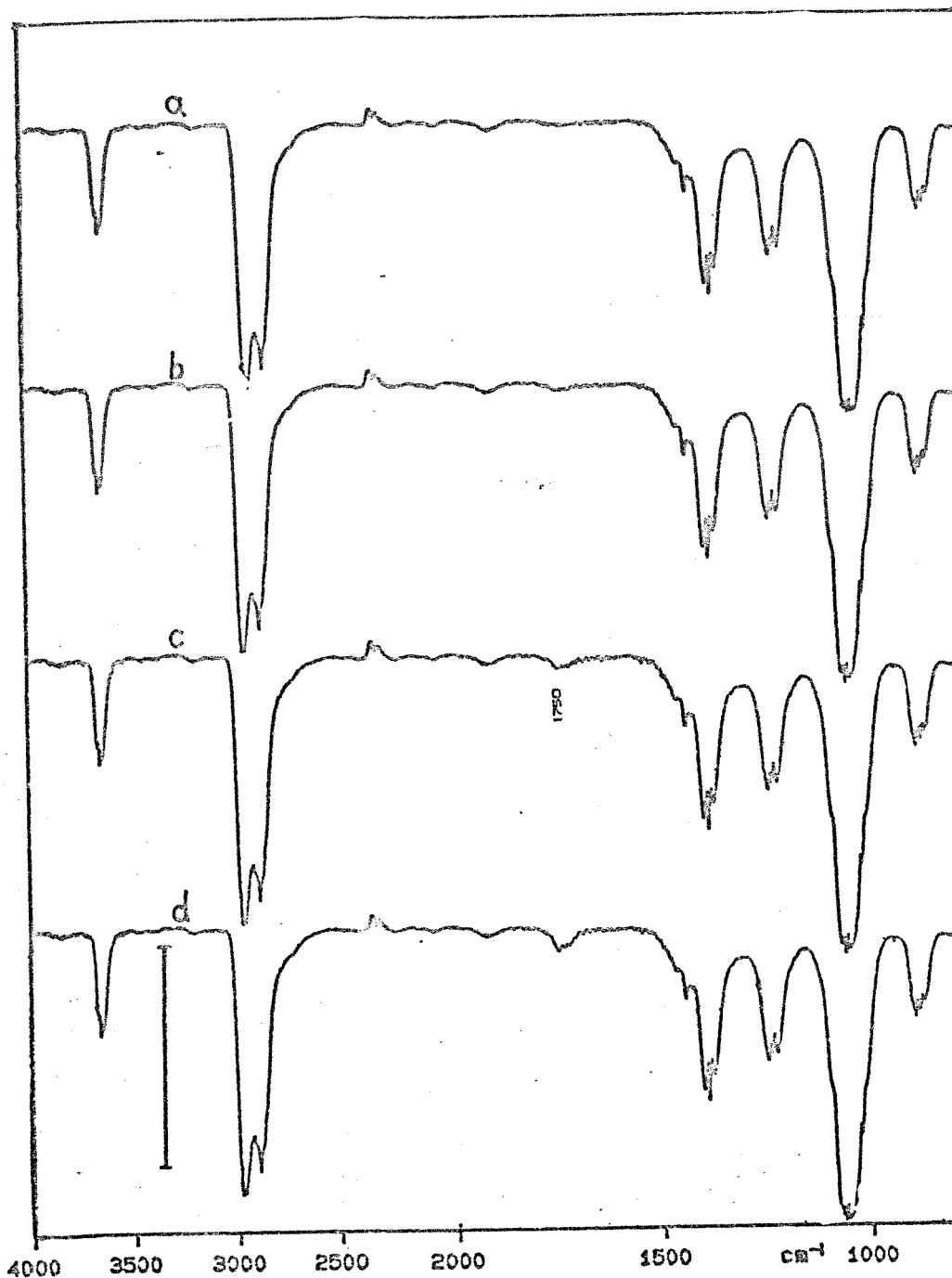


Figura 37: Espectros infravermelho da mistura reacional na presença do Sb/SiO_2 : a) 150°C ; b) 200°C ; c) 250°C ; d) 300°C . O valor da barra é 50 %.

Pode-se observar nos espectros da Figura 36, a ausência da banda devida estiramento C=O do acetaldeído, em 1750 cm^{-1} . Portanto, a sílica gel pura não apresenta atividade catalítica para esta reação, até a temperatura de 300°C . Para o Sb/SiO_2 (Figura 37) foi verificada uma fraca atividade a 300°C , que no entanto pode ser desprezada se comparada a atividade observada à mesma temperatura para os materiais que contém ferro.

Os espectros obtidos para os materiais Fe/SiO_2 , Fe/Sb/SiO_2 e $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ no intervalo entre 150 e 300°C são apresentados nas Figuras 38, 39 e 40, respectivamente.

Pode-se observar que o material Fe/SiO_2 apresentou atividade catalítica somente acima de 250°C (Figura 38), enquanto que os materiais Fe/Sb/SiO_2 e $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$ mostraram atividade já a 200°C (Figuras 39 e 40).

As atividades catalíticas dos materiais calculadas para as diferentes temperaturas são mostradas na Tabela 17, e a razão das atividades é mostrada na Tabela 18.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 18, pode-se observar que a atividade catalítica do material Fe/Sb/SiO_2 foi pelo menos 30 % superior a verificada para o $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$. Como já foi demonstrado que em ambos materiais os íons Fe(III) estão altamente dispersos (secção 3.3), esta diferença foi atribuída a uma maior atividade da espécie FeSbO_4 presente na superfície do Fe/Sb/SiO_2 .

No entanto a atividade catalítica do Fe/Sb/SiO_2 foi superior a 500 % daquela verificada para o material Fe/SiO_2 (Tabela 18). Se considerarmos que o aumento na atividade produzido pela presença da espécie FeSbO_4 é de apenas pouco mais de 30 %, esta diferença deve ser atribuída quase que totalmente ao diferente grau de dispersão dos íons

Fe(III) na superfície destes materiais (ver secção 3.3.6).

Estes resultados demonstram a importância do estudo do grau de dispersão de íons metálicos suportados utilizados em processos de catálise heterogênea.

Tabela 17: Atividade catalítica na conversão de etanol

Material	x (w %) ^a	m (mg) ^b	T (°C) ^c	A ^d	a ^e
Fe/SiO ₂	0,72	50,1	200	--	--
			250	1,58	4,4
			300	6,24	17,3
Fe/Sb/SiO ₂	0,60	46,6	200	1,22	4,4
			250	7,20	26,4
			300	25,98	92,8
Fe/Sb/SiO ₂ /2	1,50	26,4	200	1,23	3,1
			250	8,21	20,7
			300	28,62	72,2

a = porcentagem de ferro no catalisador;

b = massa de catalisador;

c = temperatura de reação;

d = área da banda C=O;

e = atividade catalítica.

Tabela 18: razão das atividades

T (°C) ^a	a_2/a_1	a_2/a_3	a_3/a_1
200	-	1,4	-
250	6,0	1,3	4,7
300	5,3	1,3	4,2

a = temperatura de reação;

a_1 = atividade catalítica do Fe/SiO₂;

a_2 = atividade catalítica do Fe/Sb/SiO₂;

a_3 = atividade catalítica do Fe/Sb/SiO₂/2.

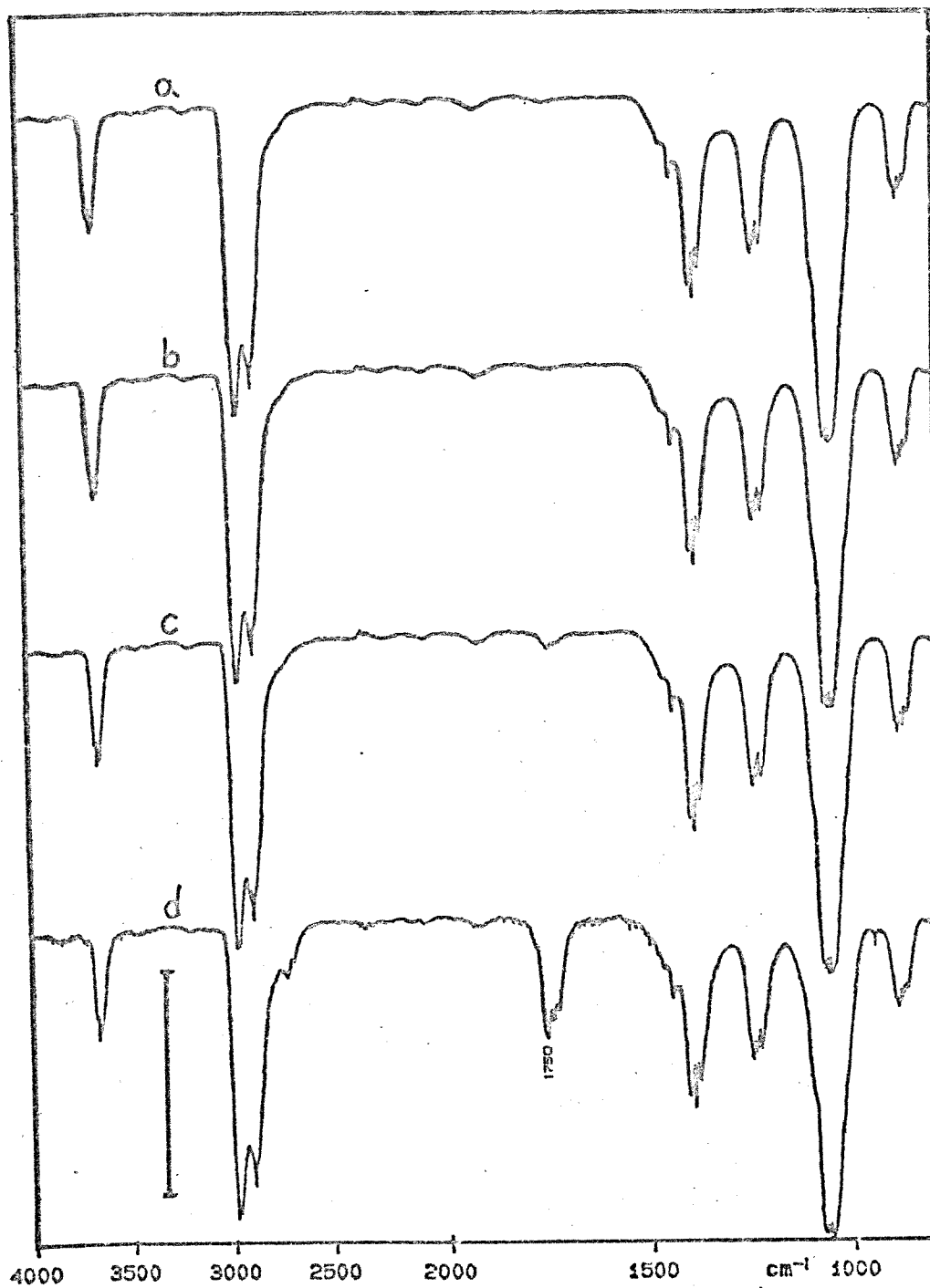


Figura 38: Espectros infravermelho da mistura reacional na presença do Fe/SiO₂: a) 150°C; b) 200°C; c) 250°C; d) 300°C. O valor da barra é 50 %.

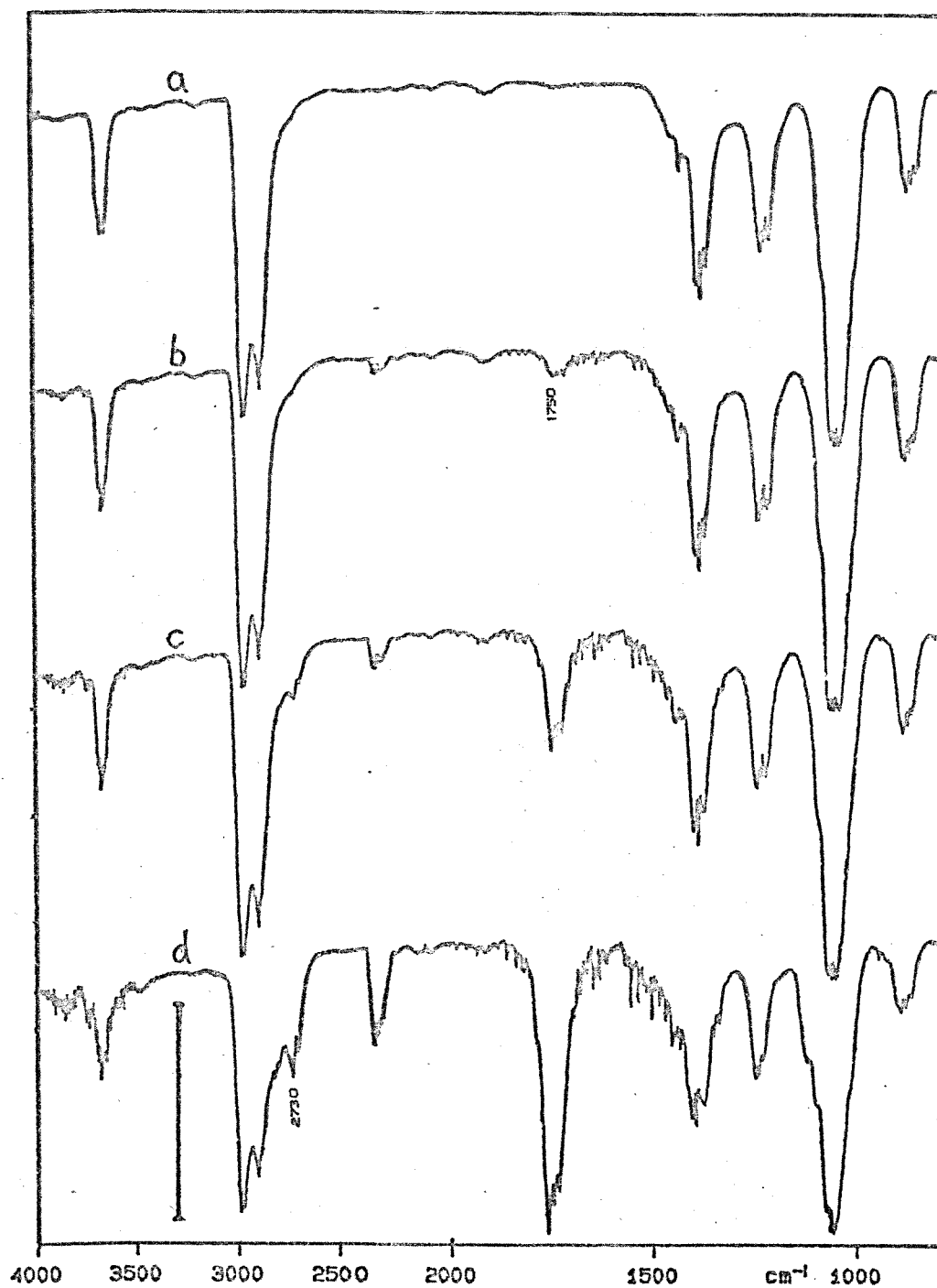


Figura 39: Espectros infravermelho da mistura reacional na presença do Fe/Sb/SiO₂: a) 150°C; b) 200°C; c) 250°C; d) 300°C. O valor da barra é 50 %.

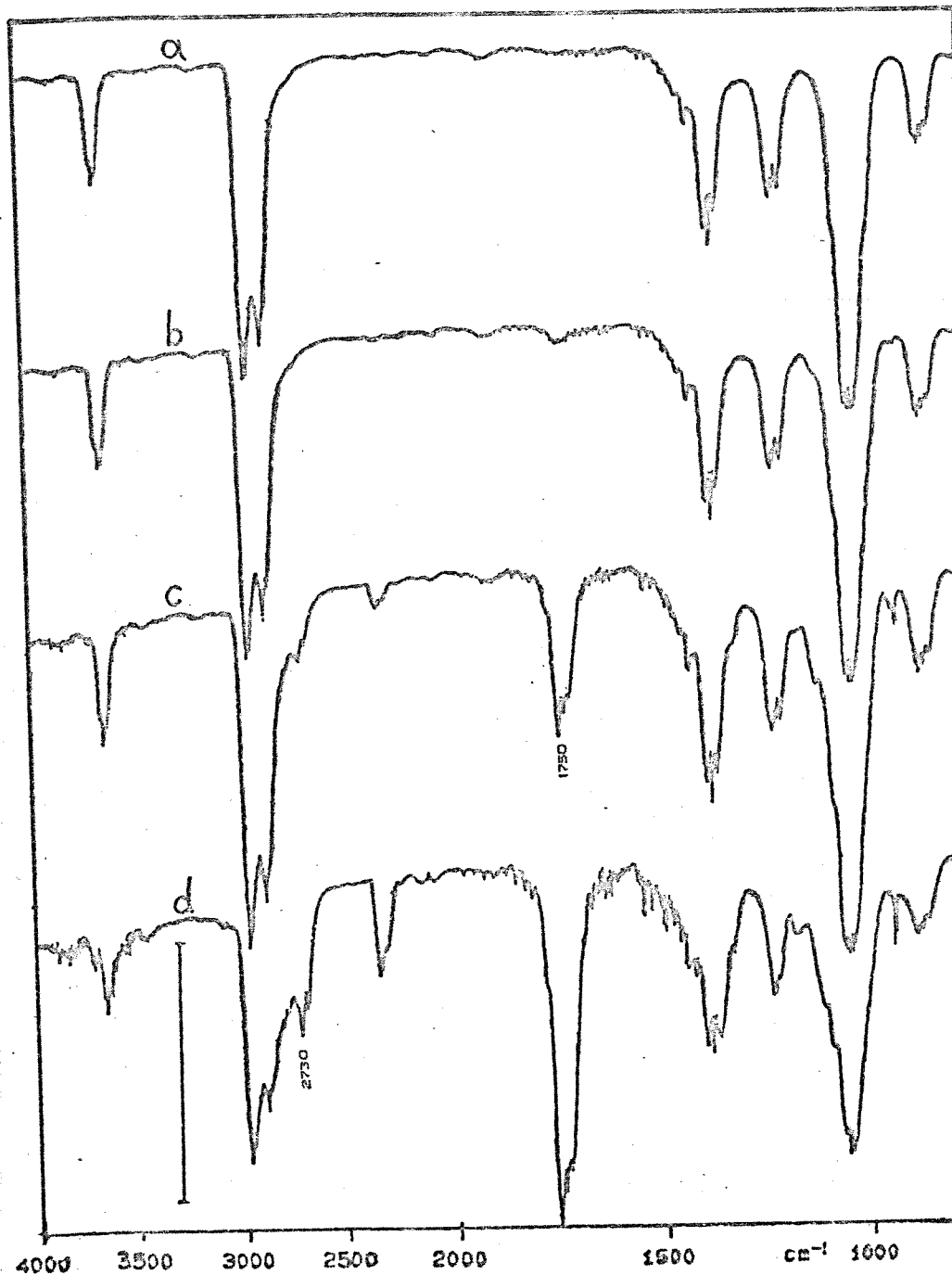


Figura 40: Espectro infravermelho da mistura reacional na presença do $\text{Fe/Sb/SiO}_2/2$: a) 150°C; b) 200°C; c) 250°C; d) 300°C. O valor da barra é 50 %.

4. CONCLUSÕES

O óxido de antimônio (V) suportado em sílica gel, obtido via método enxerto (Sb/SiO_2) apresenta-se altamente disperso na superfície e não reproduz a estrutura *pyrochlore* do óxido de antimônio (V) puro. Nesta situação os íons Sb(V) estão insaturados coordenativamente, e portanto, ao contrário do óxido puro, o Sb/SiO_2 apresenta predominantemente acidez de Lewis.

O tratamento térmico acima de 300°C no material Sb/SiO_2 , produz um rearranjo dos íons Sb(V) com a superfície da sílica gel, resultando em uma nova fase, com perda das propriedades ácidas.

A coordenação de moléculas de água nos sítios ácidos de Lewis gera acidez de Brønsted, que possibilita a fixação de íons Fe(III) na superfície do Sb/SiO_2 , através do processo de troca iônica. Estes íons Fe(III) dispersos, reagem com os íons Sb(V) , resultando em uma nova fase, caracterizada como FeSbO_4 . Esta nova fase é termicamente muito mais estável que o óxido de ferro (III) suportado via deposição de Fe(CO)_5 , e muito mais disperso que o óxido de ferro (III) suportado em sílica via método impregnação.

Na conversão oxidativa de etanol para acetaldeído, os íons Fe(III) suportados sobre o Sb/SiO_2 via troca iônica apresentaram uma atividade catalítica 500 % superior ao óxido de ferro impregnado na superfície de sílica gel. Esta maior atividade catalítica foi devida principalmente a diferença no grau de dispersão.

A alteração das propriedades ácidas do suporte sílica gel pela presença do óxido de antimônio (V) altamente

disperso na superfície, abre perspectivas de utilização da síntese via troca iônica de catalisadores suportados, altamente dispersos, mesmo em suportes que apresentem propriedades ácidas fracas.

5. Referências

1. G. C. Bond, S. Flamerz, R. Shukri, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1989, 87, 65
2. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5008
3. C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. -M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 8791
4. C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem, N. Baccan, *Analyst*, 1992, 117, 1029
5. S. Denofre, Y. Gushikem, C. U. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1991, 28, 1295
6. M. Shirai, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9999
7. G. C. Bond, K. Bruckman, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1981, 72, 235
8. E. C. Alyea, K. F. Brown, K. J. Fisher, *J. Mol. Catal.*, 1990, 63, L11
9. J. M. C. Bueno, *Contribuição ao Estudo da Preparação e Caracterização de Catalisadores de Al-Zn para Transformação de Etanol em Butadieno*, Escola Politécnica - USP, São Paulo, 1987, Tese de doutorado.
10. R. D. Srivastava, *Heterogeneous Catalytic Science*, CRC Press, Boca Raton, Flórida, 1988
11. Y. Iwasawa, B. C. Gates, *CHEMTECH*, 1989, 173
12. R. Psaro, C. Dossi, A. Fusi, R. D. Pergola, L. Garlaschelli, D. Roberto, L. Sordelli, R. Ugo, R. Zandoni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 369
13. J. -Fu. Lee, M. -D. Lee, P. -K. Tseng, *Appl. Catal.*, 1989, 52, 193
14. Z. Hu, T. Wakasugi, A. Maeda, K. Kunimori, T. Uchijima, *J. Catal.*, 1991, 127, 276
15. L. T. Kubota, Y. Gushikem, S. C. de Castro, J. C. Moreira, *Colloids Surf.*, 1991, 57, 11

16. J. M. Stencel, J. R. Diehl, J. R. D'Este, L. E. Makovsky, L. Rodrigo, K. Marcinkowska, A. Adnot, P. C. Roberge, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 4739
17. J. Haber, *Pure Appl. Chem.*, 1991, 63, 1227
18. F. Roozeboom, M. C. M. -Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer, P. J. Gellings, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 2783
19. A. K. Datta, J. -W. Ha, J. R. Ragalbuto, *J. Catal.*, 1992, 133, 55
20. N. C. -Martínez, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 1991, 127, 706
21. Y. Onodera, T. Iwasaki, H. Hayashi, K. Torii, *Chem. Lett.*, 1990, 1801
22. F. Fujitani, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1991, 827
23. M. Anpo, T. Nomura, T. -Kitao, E. Giamello, M. Che, M. A. Fox, *Chem. Lett.*, 1991, 889
24. A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás, *J. Catal.*, 1990, 125, 243
25. M. Nishimura, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1660
26. C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. -M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 8791
27. R. S. Drago, E. E. Getty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 3311
28. K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *Chem. Lett.*, 1990, 1207
29. Q. Zhuang, A. Fukuoka, T. Fujimoto, K. Tanaka, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 745
30. R. H. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, N. York, 1979
31. R. L. Burwell, *CHEMTEC*, 1974, 370
32. P. V. D. Voort, I. G. -D'Hamers, E. F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 3751
33. T. Ono, M. Kiryu, M. Komiyama, R. L. Kuczkowski, *J. Catal.*, 1991, 127, 698
34. P. Meriaudeau, C. Naccache, *J. Mol. Catal.*, 1990, 59,

L31

35. M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 1168
36. M. Forissier, N. C. Fai, M. Ganne, M. Tournoux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1989, 745
37. L. T. Weng, N. Spitaels, B. Yasse, J. Ladrière, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.*, 1991, 132, 319
38. J. C. Culmann, J. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 4057
39. A. B. Azimov, A. A. Davydov, V. P. Vislouskii, E. A. Mamedov, A. G. Rizaev, *Kinet. Catal.*, 1991, 32, 96
40. W. R. Patterson, *J. Mol. Catal.*, 1991, 65, L41
41. Y. A. Panteleeva, A. M. Musaev, R. M. Talyshinskii, Z. M. Seifullaeva, R. G. Rizaev, *Kinet. Catal.*, 1991, 32, 571
42. F. A. Belinskaya, E. A. Militsina, *Russ. Chem. Rev.*, 1980, 49, 933
43. V. Vesely, V. Pekarek, *Talanta*, 1972, 19, 219
44. M. Abe, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41, 85
45. K. G. Varshney, V. Gupta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63, 1515
46. M. Abe, K. Sudoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55, 615
47. B. G. Novikov, E. A. Materova, F. A. Belinskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1975, 20, 876
48. L. H. Baetsle, D. Huys, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 639
49. M. Abe, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, 41, 333
50. W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 1980, 1, 231
51. U. Chowdhry, J. R. Barkley, A. D. English, A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 1982, 17, 917
52. C. Forano, J. P. Besse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1988, 25, 141
53. E. P. Parry, *J. Catal.*, 1963, 2, 371
54. P. Pichat, M. -V. Mathieu, B. Imelik, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, 2611

55. C. Morterra, G. Cerrato, *Langmuir*, 1990, 6, 1810
56. C. H. Kline, J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, 1944, 12, 300
57. J. K. Wilmshurst, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 1957, 35, 1183
58. K. W. Pohle, P. Bräuer, *J. Catal.*, 1982, 77, 511
59. M. Lefrancois, G. Malbois, *J. Catal.*, 1971, 20, 350
60. H. Knözinger, *Specific Poisoning and Characterization of Catalytic Active Oxide Surface*, IN: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, *Advances Catal.*, 1976, 25, 184
61. L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, Burlington House, London, 1965, № 18, p M120s.
62. G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, 28, 359
63. T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, N. York, 1975
64. C. S. Fadley, *Basic Concepts of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IN: C. R. Brundle, A. D. Baker, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol 2, Academic Press, N. York, 1978
65. J. H. Block, A. M. Bradshaw, P. C. Gravelle, J. Haber, R. S. Hansen, M. W. Roberts, N. Sheppard, K. Tamaru, *Pure Appl. Chem.*, 1990, 62, 2297
66. S. Srivastava, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1988, 24, 81
67. N. G. Rambid, *Mendeleev Chem J.*, 1989, 34, 175
68. D. P. Hoffmann, A. Proctor, M. Houalla, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 5552
69. B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 855
70. R. B. Quincy, M. Houalla, D. M. Hercules, *J. Catal.*, 1987, 106, 85
71. D. R. Vollet, J. C. Moreira, L. T. Kubota, J. A. Varela, Y. Gushikem, *Colloids Surf.*, 1988, 1
72. A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Ray*, Wiley, N.York, 1955, cap 2

73. O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982, part II
74. P. Bosch, A. Montoya, I. Schifter, J. M. Domínguez, *J. Mol. Catal.*, 1989, 54, 263
75. H. D. Bale, P. W. Schimidt, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, 596
76. J. M. Drake, P. Levitz, J. Klafter, *New J. Chem.*, 1990, 14, 77
77. M. H. Reich, S. P. Russo, I. K. Snook, H. K. Wagenfeld, *J. Coll. Interf. Sci.*, 1990, 135, 353
78. T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1976
79. U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag, N. York, 1975
80. R. L. Cohen, *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, London, 1976, Vol 1
81. W. Künding, H. Bömmel, *Phys. Rev.*, 1966, 142, 142
82. J. W. Niemantsverdriet, A. M. Van der Kraan, W. N. Delgass, M. A. Vannice, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 67
83. F. J. Berry, X. Changai, S. Jobson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 165
84. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol 1, 2nd Ed, Academic Press, N. York, 1963
85. C. C. Chu, PhD Thesis - University of East Anglia, 1983
86. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 3^a Ed, McGraw Hill, N. York, 1988, p 874-879
87. D. J. Stewart, O. Knop, C. Ayasse, *Can. J. Chem.*, 1972, 50, 690
88. C. Morterra, A. Chiorino, G. Ghiotti, E. Garrone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1979, 75, 271
89. G. Connell, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 1986, 102, 216
90. T. J. Dines, C. H. Rochester, A. M. Ward, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 643
91. H. Miyata, K. Fujii, T. Ono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1988, 84, 3121
92. J. A. Lercher, G. Rumplmayr, *Zetts. Phys. Chem.*, 1985,

146, 113

93. G. Connell, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 1986, 101, 103
94. A. J. McFarlan, B. A. Morrow, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 5388
95. S. P. Zhdanov, *Langmuir*, 1987, 3, 960
96. B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *Langmuir*, 1991, 7, 1695
97. V. Bolis, B. Fubini, L. Marchese, G. Martra, D. Costa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 497
98. B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 1395
99. A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 4991
100. M. Zaborsky, A. Vidal, G. Ligner, H. Balard, E. Papi-rer, A. Burneau, *Langmuir*, 1989, 5, 447
101. D. L. Wood, E. M. Rabinovich, *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43, 263
102. A. Burneau, O. Barrès, J. P. Gallas, J. C. Lavalley, *Langmuir*, 1990, 6, 1364
103. Y. Ozawa, N. Miura, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1982, 1741
104. H. Arribart, Y. Piffard, *Solid State Commun.*, 1983, 45, 571
105. C. D. -Morin, J. P. Fraissard, J. P. Besse, R. Cheva-lier, *Solid State Ionics*, 1985, 17, 93
106. K. -D. Kreuer, *J. Mol. Struct.*, 1988, 177, 265
107. K. -D. Kreuer, H. Hampele, K. Dolde, A. Rabenau, *Solid State Ionics*, 1988, 28-30, 589
108. P. Colomban, C. D. -Morin, Y. Piffard, M. H. Limage, A. Novak, *J. Mol. Struct.*, 1989, 213, 83
109. T. Kataoka, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 1988, 112, 66
110. F. Hatayama, T. Ohno, T. Moruoka, T. Ono, H. Miyata, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1991, 87, 2629
111. R. C. West, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1st Student Edition, CRC Press, Boca Raton - Florida, 1987
112. D. Farin, D. Avnir, *J. Chromat.*, 1987, 406, 317

113. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface*, 3th Ed, Wiley, N. York, 1976, p 554
114. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed, Wiley, N. York, 1980
115. Z. Hu, T. Wakasugi, A. Maeda, K. Kunimori, T. Uchijima, *J. Catal.*, 1991, 127, 276
116. A. N. Desikan, L. Huang, S. T. Oyama, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 10050
117. Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 310
118. P. V. D. Voort, I. G. -D. Hammers, K. C. Vranoken, E. F. Vansat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 3899
119. M. Abe, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, 41, 2366
120. G. Busca, *Langmuir*, 1986, 2, 577
121. T. Birchall, J. A. Connor, I. H. Hillier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 2003
122. F. Garbassi, *Surf. Interface Anal.*, 1980, 2, 165
123. C. A. Cody, L. DiCarlo, R. K. Darlington, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 1572
124. T. L. Barr, *Critical Rev. Anal. Chem.*, 1991, 22, 229
125. U. Gelius, *Phys. Scripta*, 1974, 9, 133
126. T. Machej, B. Doumain, B. Yasse, B. Delmon, *J. Chem. Soc. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1988, 84, 3905
127. H. M. Ismail, C. R. Theocharis, D. N. Waters, M. I. Zaki, R. B. Fahim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1987, 83, 1601
128. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, A. M. Hirt, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 9928
129. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, L. Wang, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 5831
130. T. J. Dines, C. H. Rochester, A. M. Ward, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, 87, 1611
131. I. E. Wachs, *J. Catal.*, 1990, 124, 570
132. K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 1711
133. F. Sala, F. Trifiro, *J. Catal.*, 1976, 41, 1

134. N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1521
135. N. Burriesci, F. Garbassi, M. Petrera, G. Petrini, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1982, 78, 817
136. I. Aso, T. Amamoto, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1980, 365
137. P. A. Cox, R. G. Egdell, C. Harding, W. R. Patterson, P. J. Tavener, *Surf. Sci.*, 1982, 123, 179
138. G. M. Bartnev, R. R. Zakirov, A. D. Tsyganov, *Sov. Phys. Solid State*, 1975, 16, 2409
139. M. Petrera, A. Gennaro, N. Burriesci, J. C. J. Bart, *Z. Allg. Chem.*, 1981, 472, 179
140. T. Yoshioka, J. Koezuka, H. Ikoma, *J. Catal.*, 1970, 16, 264
141. F. J. Berry, A. Labarta, X. Obradors, R. Rodriguez, M. I. Sarson, J. Tejada, *Hyperf. Interactions*, 1988, 41, 463
142. F. J. Berry, M. I. Sarson, A. Labarta, X. Obradors, R. Rodriguez, J. Tejada, *J. Solid State Chem.*, 1987, 71, 582
143. I. Aso, S. Furukawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Catal.*, 1980, 64, 29
144. G. W. Keulks, M. -Y. Lo, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 4768
145. L. Wang, K. Egushi, H. Arai, T. Seiyama, *Chem. Lett.*, 1986, 1173