

Análise térmica e propriedades ácidas do material SiO₂/ZrO₂/Fosfato obtido pelo método de processamento sol-gel.

Victor L. Leidens (PG)^{1*}, Richard Landers(PQ)², Edilson V. Benvenutti(PQ)³, Yoshitaka Gushikem (PQ)¹.

leidens@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, Campinas, SP¹

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, C.Postal 6165, Campinas, SP²

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS³

Palavras chaves: zirconiofosfosilicato, sol gel, ácido sólido de Brønsted, fosfato de zirconio suportado, sílica gel

Introdução

Os óxidos mistos fosfatados, SiO₂/MO₂/Fosfato (onde M= metal de transição), podem ser preparados pelo método de sol-gel com alta dispersão dos componentes no sólido obtido¹⁻³.

Buscando produzir um sólido com alta resistência mecânica e térmica, além de alta área superficial específica, foi sintetizado o material compósito SiO₂/ZrO₂/Fosfato pelo método de processamento sol-gel, utilizando 3 diferentes precursores(H₃PO₄, Cl₃PO e (MeO)₃PO para a obtenção das espécies fosfato, quimicamente ligadas ao Zr.

Resultados e Discussão

Os materiais obtidos, designados por SZP1, SZP2 e SZP3, obtidos utilizando-se os precursores H₃PO₄, Cl₃PO e (MeO)₃PO, respectivamente, e apresentando as seguintes características apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1. Resultados das análises químicas e área superficial

amostras	P/mmol g ⁻¹	ZrO ₂ / % *	S _{BET} / m ² g ⁻¹
SZP1	6.5	22,4	176
SZP2	4.2	20,2	270
SZP3	3.7	19,4	56

*porcentagem em massa

Os resultados obtidos pelas análises de XPS do P e NMR de ³¹P são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Deslocamento químico e energia de ligação do P das amostras

amostras	³¹ P / ppm	P _{2p} / eV
SZP1	-26	133.5
SZP2	-12	134.6
SZP3	-15	134.8
NaH ₂ PO ₄		134.1*
Na ₂ HPO ₄		133.0*
Na ₃ PO ₄		132.2*

*ref. 3

A Tab. 1 mostra que a quantidade de P incorporada pela matriz é substancial. A área superficial do SZP3 que utiliza (MeO)₃PO como precursor, é no entanto bastante baixa. Sob aquecimento, a matriz SZP3 mostrou que a mesma não apresenta resistência térmica e houve um

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

colapso entre as partículas, ocorrendo então a diminuição da área superficial.

Os valores do deslocamento químico e também as energias de ligação (Tab.2) claramente indicam que a espécie ligada a matriz é a espécie HPO₄²⁻ para o SZP1 e H₂PO₄⁻ para SZP2 e SZP3.

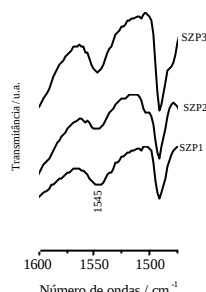


Fig. 1 Espectro de IV da piridina adsorvida sobre SZP

A quantificação dos sítios ácidos de Brønsted foi efetuada pela adsorção de amônia gasosa e os seguintes valores foram encontrados (em mmol g⁻¹): SZP1= 4,0; SZP2= 4,2 e SZP3= 3,9. Os materiais possuem, portanto, uma elevada densidade superficial de hidrogênio ácidos.

A análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrou que SZP1 e SZP2 são termicamente muito estáveis, com perda de água estrutural acima de 400°C. No caso de SZP3 há um colapso das partículas com o aquecimento, diminuindo a área superficial.

Conclusões

O zirconio fosfosilicato contém as espécies HPO₄²⁻ (SZP1) e H₂PO₄⁻ (SZP2 e SZP3) ligadas a matriz de sílica-zirconia. A capacidade de adsorção de amônia pelos grupos ácidos mostrou ser excepcional, cerca de 4 mmol g⁻¹.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo suporte financeiro.

- 1]. Brinker C. J.; Scherer, G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., San Diego, **1990**.
- [2]. Francisco M. S. P.; Cardoso W. S.; Gushikem Y., Landers R, Kholin Y. V. *Langmuir*, **2004**, 20, 8707.
- [3]. A. A. S. Alfaya; Y. Gushikem; S.C. de Castro, *Microp. Mesop. Mater.* **2000**, 39, 57.