

## Estudo espectroscópico do intermediário formado na preparação do óxido de titânio sol-gel em presença de $\text{HNO}_3$

Lúcia K. Noda<sup>1</sup>(PQ)\*, Thaís H. Francisco<sup>1</sup> (IC), Charlotte Reinicke<sup>1</sup> (IC), Norberto S. Gonçalves<sup>1</sup>(PQ) - \*lucia.noda@unifesp.br

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo,

Palavras-chave: óxido de titânio sulfatado sol-gel, espectroscopia Raman, UV-visível, reflectância difusa, ácido nítrico

### Introdução

O óxido de titânio sulfatado preparado pelo método sol-gel é uma importante substância na Catálise devido às suas propriedades superácidas e fotocatalíticas. Rotas de preparo usuais empregam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  (este como promotor da pectização do sol [1]) na obtenção do óxido de titânio sulfatado, pois o  $\text{HNO}_3$  é de fácil remoção. Durante o preparo, após a precipitação do sol e repouso para formação do gel, este desenvolve uma cor amarela clara após aquecimento a  $70^\circ\text{C}$  [2]. Aumentando-se para  $100^\circ\text{C}$ , a cor amarela passa para uma cor ocre claro. Na síntese sem  $\text{HNO}_3$  não se observam estas cores. Nosso objetivo é relacionar esta coloração às prováveis espécies oriundas do emprego de ácido nítrico na síntese. Tal informação pode contribuir para entender o papel do  $\text{HNO}_3$  nas propriedades superácidas do óxido de titânio sulfatado.

### Resultados e Discussão

O óxido de titânio sol-gel foi preparado a partir da mistura de 2,0 mL de isopropóxido de titânio, 1,1 mL de isopropanol, 0,1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 0,2 mL de  $\text{HNO}_3$  em um béquer de 10 mL. A esta solução gotejou-se uma outra formada por 2,0 mL de isopropanol e 0,5 mL de água destilada, sob agitação. Após a formação do sol, bastante espesso, agitou-se com bagueta e deixou-se em repouso por uma hora. Então, aqueceu-se a  $70^\circ\text{C}$  para evaporar o líquido residual, restando um gel solidificado amarelo claro. Retirou-se uma alíquota e aumentou-se a temperatura para  $100^\circ\text{C}$ , obtendo-se um pó ocre-claro. Os espectros UV-visível dos óxidos de titânio foram obtidos pela técnica de reflectância difusa, num espectrômetro Shimadzu UV3101PC, equipado com esfera integradora. Espectros Raman (Renishaw System 3000, linha 514,5 nm) foram obtidos para procurar bandas atribuíveis a modos relacionados ao ânion nitrato. Para comparação, usou-se óxido de titânio comercial sulfatado (Tibrás) sem  $\text{HNO}_3$ . Na Figura 1, observa-se que os óxidos preparados com ácido nítrico possuem absorções na região visível do espectro, que aumentam na direção do UV, resultando nas cores observadas. A cor da amostra intensifica com o aumento da temperatura de aquecimento.

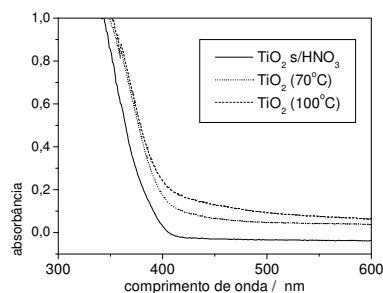


Figura 1. Espectros UV-Vis dos óxidos de titânio.

A Figura 2 mostra os espectros Raman das amostras. Todos os espectros apresentam bandas nas regiões de  $1000$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  atribuíveis ao sulfato coordenado [2]. As amostras preparadas com  $\text{HNO}_3$  mostram uma banda fraca em ca.  $1230\text{ cm}^{-1}$ , ausente no  $\text{TiO}_2$  sem  $\text{HNO}_3$  que pode ser devida a um modo de estiramento N-O.

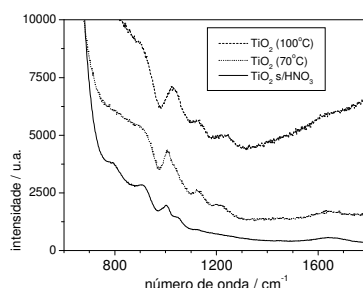


Figura 2. Espectros Raman dos óxidos de titânio.

### Conclusões

O ácido nítrico origina espécies que conferem uma cor amarela ao óxido de titânio gel solidificado, possivelmente devido a transições de transferência de carga envolvendo o óxido metálico. O aumento da temperatura de reação favorece a formação destas espécies conforme indica o espectro eletrônico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao LEM-IQUSP pelo uso dos instrumentos e ao CNPq pelas bolsas e auxílios.

<sup>1</sup> Yang, J.; Mei, S. e Ferreira, J.M.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 83, 1361.

<sup>2</sup> Noda, L.K.; de Almeida, R.M.; Probst, L.F.D. e Gonçalves, N.S. *J. Mol. Cat. A - Chemical* **2005**, 225, 39-46.