

# Espécies radicalares formadas resultantes da interação de benzeno com a superfície de TiO<sub>2</sub> sulfatado - estudo por EPR e espectroscopia Raman

Giovana G. M. Silva (IC), Norberto S. Gonçalves (PQ), Daniel Rettori (PQ), Lucia K. Noda (PQ)\*

e-mail: lucia.noda@unifesp.br

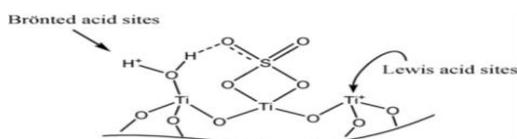
Depto de Ciências Exatas e da Terra, UNIFESP, Diadema, SP, CEP 09972-270

Palavras Chave :TiO<sub>2</sub> sulfatado, benzeno, radicais, EPR, espectroscopia Raman

## Introdução

Sólidos ácidos são os mais importantes catalisadores utilizados na refinação do petróleo e na indústria química, sendo ativos em diversas reações que necessitam de sítios ácidos<sup>1</sup>.

Óxidos metálicos sulfatados, como TiO<sub>2</sub> sulfatado e ZrO<sub>2</sub> sulfatado, são classificados por alguns autores como superácidos. As excepcionais propriedades catalíticas destes materiais é explicada pela presença de sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted e pelas suas propriedades oxidantes.



Observou-se que benzeno era oxidado sobre ZrO<sub>2</sub> sulfatado, originando vários produtos de oxidação, como ésteres fenílicos e fenóis<sup>2</sup>. Outros autores verificaram que a interação de benzeno e tolueno com ZrO<sub>2</sub> sulfatado gerava cátions radicais destas moléculas.

Em um trabalho anterior reportamos o estudo por espectroscopia Raman ressonante de benzeno com TiO<sub>2</sub> sulfatado comercial, em que foi utilizado grande excesso de benzeno<sup>3</sup>. Concluiu-se que havia formação de complexo de transferência de carga entre o benzeno e o TiO<sub>2</sub>, porque as bandas observadas nos espectros Raman ressonante não apresentavam as frequências esperadas do cátion radical do benzeno.

No presente trabalho investigou-se a interação de benzeno com TiO<sub>2</sub> sulfatado, preparado pelo método sol-gel, para verificar a possível formação de radicais de benzeno, utilizando-se quantidades controladas de benzeno, para verificar se quantidades menores do adsorbato poderiam favorecer a formação dos cátions radicais.

## Resultados e Discussão

O TiO<sub>2</sub> sulfatado foi preparado através do método sol-gel, a partir do isopropóxido de titânio, em que a hidrólise e a sulfatação ocorreram em uma única etapa.

As amostras de TiO<sub>2</sub> sulfatado/benzeno são preparadas em tubo de vidro. O TiO<sub>2</sub> é ativado ao ar, a 100°C/15 minutos, a 200°C/20 minutos e a

300/60 minutos e depois, ativado em vácuo, a 100°C/1 hora e a 200°C/30 minutos. Após o resfriamento da amostra, em vácuo, é injetado benzeno, com uma microsseringa. Após alguns minutos de contato entre o TiO<sub>2</sub> e o benzeno, o excesso de benzeno é retirado, fazendo-se vácuo, e o tubo com a amostra é selado.

Os espectros Raman ressonante foram obtidos utilizando-se as radiações excitantes em 457,9 nm; 476,5 e 488,0 nm de um laser de Ar<sup>+</sup>. Os espectros EPR foram obtidos com as amostras em tubos Pyrex, tendo sido posteriormente subtraído do espectro da amostra o espectro do tubo Pyrex. As medidas quantitativas de radicais foram feitas utilizando-se como padrão o TEMPOL.

Os espectros Raman de amostras de TiO<sub>2</sub> sulfatado/benzeno, excitados com a linha em 457,9; 476,5 e 488,0 nm apresentaram um padrão bem diferente do benzeno puro: intensificação de bandas na região de 1600cm<sup>-1</sup> e aparecimento de bandas entre 920-940 cm<sup>-1</sup> e ausência da banda em cerca de 990 cm<sup>-1</sup>, a banda mais intensa no espectro Raman do benzeno puro.

Os espectros de EPR mostraram a presença de radicais de benzeno, da ordem de 10<sup>15</sup> radicais/g de TiO<sub>2</sub>, que corresponde a cerca de 10<sup>-8</sup> mols de radicais/g TiO<sub>2</sub>. A quantidade de radicais dependia da quantidade de benzeno colocada no tubo com o TiO<sub>2</sub>.

## Conclusões

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman e EPR indicam a formação de cátions radicais de benzeno nas amostras de TiO<sub>2</sub> sulfatado/benzeno. Pretende-se continuar a investigação, para determinar as condições que favorecem a formação dos radicais de benzeno ou do complexo de transferência de carga.

## Agradecimentos

Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP, PIBIC/CNPq

<sup>1</sup>Corma, A., *Chem. Rev* **1995**, 95, 559.

<sup>2</sup>Ghenciu, A.; Farcasiu, A., *J. Mol. Catal. A* **1996**, 109, 273.

<sup>3</sup>Noda, L. K.; Rosales, R.; Gonçalves, N. S.; Sala, O., *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 415.