

FILME FINO DE ZrO₂ ENXERTADO SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL: PREPARAÇÃO E PROPRIEDADE DE ADSORÇÃO DE Cr(VI)

Angélica M. Lazzarin, Claudemir A. Borgo e Yoshitaka Gushikem*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP

Recebido em 2/7/01; aceito em 24/10/01

ZrO₂ THIN FILM GRAFTED ON SILICA GEL SURFACE: PREPARATION AND Cr(VI) ADSORPTION PROPERTY. The present experiment describes an easy procedure for obtaining SiO₂/ZrO₂ by reacting ZrOCl₂ with SiO₂ with the following characteristics: S_{BET} = 500 m² g⁻¹ and an average pore diameter of 6 nm. The material obtained presented 1.3 wt% ZrO₂ content corresponding to 140 μmol g⁻¹. The average density of ZrO₂ onto SiO₂/ZrO₂ matrix is 2.8x10⁻¹¹ mol cm⁻². The adsorption isotherm for Cr(VI) showed a maximum of adsorption value (200 μmol g⁻¹) at pH 2. The adsorption can be described by the reaction: =Zr(OH)₂ + 2HCrO₄⁻ + 2H⁺ ⇌ [(=Zr(OH₂⁺)₂)(HCrO₄⁻)₂]. Above the zero point of charge, i.e. pH > 5.5 due to the surface charge inversion, desorption of Cr(VI) occurs according to the reaction: [(=Zr(OH₂⁺)₂)(HCrO₄⁻)₂] + 6OH⁻ ⇌ (=ZrO₂)₂²⁻ + 6H₂O + 2CrO₄²⁻.

Keywords: silica gel; zirconium(IV) oxide; chromium(VI).

INTRODUÇÃO

As técnicas de preparação de filmes finos de uma espécie química sobre a superfície de substratos com algumas características tais como grande resistência mecânica e elevada porosidade são de grande interesse do ponto de vista tecnológico. Os substratos comumente utilizados são compostos inorgânicos, como sílica gel, alumina e zeólitos¹.

A sílica gel é normalmente utilizada pelo fato de preencher a maioria dos requisitos acima das características de um substrato. A sílica é um óxido inorgânico, representado por SiO₂, no qual cada átomo de silício é coordenado tetraédricamente por quatro átomos de oxigênio². Os grupos silanóis (Si-OH) da superfície da sílica gel permitem a imobilização de uma grande variedade de moléculas organofuncionais ou inorganofuncionais em sua superfície³⁻⁵.

Objetivos da experiência

Este experimento, que já foi testado e aprovado nos laboratórios de química inorgânica experimental do IQ/Unicamp, consiste na preparação e utilização de SiO₂/ZrO₂. Este material apresenta uma sílica altamente porosa em que a superfície foi recoberta com um filme fino de ZrO₂. O óxido imobilizado possui um ponto de carga zero 5,5⁶, abaixo do qual ele pode adsorver seletivamente Cr(VI)^{7,8}. O experimento proposto inclui então, além da preparação do material, o estudo da isoterma de adsorção do Cr(VI) em diversos pH da solução.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação de SiO₂/ZrO₂

Em um béquer adicionou-se 0,25 g de ZrOCl₂·8H₂O e 25 mL de água destilada. À solução resultante adicionou-se 5 g de sílica gel (Fluka), diâmetro de poro médio de 60 Å e área superficial específica de 500 m²g⁻¹. Esta mistura foi colocada em um banho-maria à 353 K por aproximadamente 3 h. Após este período o sólido foi

filtrado e lavado com excesso de água destilada até que todos os íons Cl⁻ fossem removidos. O teste é realizado com AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹ em meio de ácido nítrico diluído (0,01 mol L⁻¹). O sólido resultante, designado por SiO₂/ZrO₂, foi seco em estufa por aproximadamente 30 min à 423 K.

Análise química

A quantidade de zircônio na superfície da sílica gel quimicamente modificada foi analisada através da fluorescência de raios-X, utilizando-se o aparelho EDX-700 da Shimadzu. A análise química não é fundamental para o sucesso do experimento, visto que um teste simples e rápido permite que se observe a presença ou não do Cr(VI) na superfície da sílica. O teste consiste em colocar um pouco do sólido obtido SiO₂/ZrO₂ em uma solução acidulada (pH 3) de Cr(VI).

Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção de íons Cr(VI) pela SiO₂/ZrO₂ foi realizada em soluções aquosas a diversos pH pela técnica de batelada a 298 K. Os frascos contendo 25 mL das soluções padrões de K₂Cr₂O₇ 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ em diversos pH foram agitados com aproximadamente 0,1 g de SiO₂/ZrO₂ por aproximadamente 30 min à temperatura ambiente. Os pH foram ajustados através de uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando-se um pHmetro devidamente calibrado. A solução sobrenadante pode ser recolhida por decantação cuidadosa ou por filtração, sendo preferido o primeiro método pois o material é denso e fica no fundo do recipiente.

Preparou-se uma solução estoque de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e o seu pH foi medido, encontrando se o valor 1,0 ± 0,3 (solução estoque). Esta solução foi transferida a balões volumétricos de 100 mL juntamente com 1 mL das alíquotas dos sobrenadantes que foram recolhidos previamente. Além disso, em cada balão volumétrico, adicionou-se 2,0 mL de uma solução 0,25 % m/v de difenilcarbazida e seu volume completado com a solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ (estoque). A solução de difenilcarbazida foi preparada utilizando-se uma mistura de acetona-água (1:1). Agitou-se estas soluções e esperou-se de 5 a 10 min para o desenvolvimento de cor⁹. Para a determinação da

*e-mail: gushikem@iqm.unicamp.br

quantidade de íons Cr(VI), transferiu-se uma porção apropriada destas soluções para uma cubeta de caminho ótico de 1 cm e as leituras de absorbância foram realizadas em 540 nm em um espectrofotômetro Beckman DU 640. É importante que neste ponto, os alunos obtenham o espectro de absorção na região do UV-Visível do complexo Cr(VI)/difenilcarbazida das soluções a serem analisadas.

A quantidade do íon metálico adsorvida, N_p , por grama do material adsorvente utilizado, pode ser calculada pela equação 1:

$$N_p = (N_a - N_s) / m \quad (1)$$

onde:

N_a = quantidade de moles de Cr(VI) inicial

N_s = quantidade de moles de Cr(VI) na solução em equilíbrio com a fase sólida

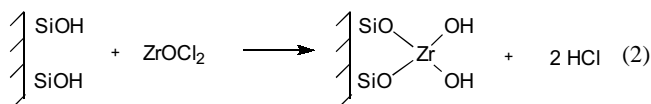
m = massa de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ utilizada

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modificação da superfície da sílica gel

A quantidade de zircônio na superfície da sílica gel quimicamente modificada obtida através da fluorescência de raios-X foi de 1,3% (m/m) o que corresponde a 140 μmol de ZrO_2 por grama de SiO_2 .

As reações químicas de modificação da sílica gel podem ser representadas conforme a equação 2, abaixo



Os grupos $=\text{ZrOH}$ (pK_a 7) dispersam-se uniformemente pela superfície da sílica, presumivelmente pela formação da ligação SiO-Zr mostrada acima. Um dos argumentos mais fortes para tal afirmação é que a microscopia eletrônica de varredura, acoplada a um sistema de mapeamento do Zr na superfície, não mostra sinais visíveis de que as partículas de ZrO_2 tenham formado aglomerados. A formação deste aglomerados não ocorre, porque o óxido metálico interage fortemente com o substrato.

Admitindo-se que o ZrO_2 esteja uniformemente disperso na superfície formando uma monocamada, a densidade média do óxido metálico, δ , pode ser determinada pelo aluno aplicando-se a equação 3:

$$\delta = \frac{n}{S_{\text{BET}}} \quad (3)$$

onde n é a quantidade de ZrO_2 por grama do material (em mol g^{-1}) e S_{BET} é a área superficial específica determinada pelo método de BET. A área superficial específica já vem indicada no rótulo da sílica gel utilizada. No presente caso, $\delta = 2,8 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$.

Isotermas de adsorção

Na obtenção dos valores para a isoterma de adsorção de íons Cr(VI) realizou-se a leitura espectrofotométrica pelo método de complexação de íons Cr(VI) com a difenilcarbazida. A reação dos íons Cr(VI) em meio ácido com a difenilcarbazida produz um complexo colorido com absorção máxima em 540 nm (Figura 1). O método colorimétrico para determinação de íons Cr(VI) utilizando a difenilcarbazida é mais sensível em relação a outros métodos analíticos¹⁰.

A adsorção do íon Cr(VI) na superfície de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ é fortemente influenciada pelo pH da solução, como podemos observar na Figura 2. Verificou-se que a máxima adsorção ocorre em pH 2, onde a quantidade adsorvida é de 200 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Em soluções aquosas de íons Cr(VI), entre pH 1 a 8, observa-se uma mistura de espécies¹¹ em equilíbrio como CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , H_2CrO_4 como mostrado na Figura 3. Em pH 2, a adsorção do íon pode ser representada pelo equilíbrio abaixo (equação 4).

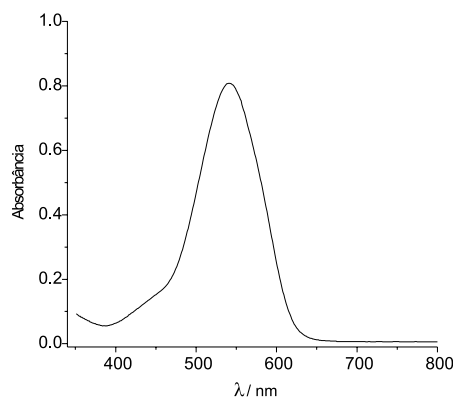
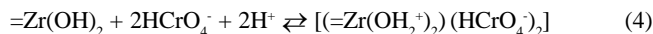


Figura 1. Espectro de absorção eletrônica do complexo Cr(VI)/difenilcarbazida

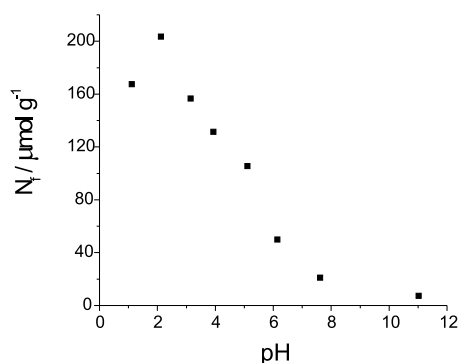


Figura 2. Isoterma de adsorção de Cr(VI) por $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ de soluções em diversos pH à 298K

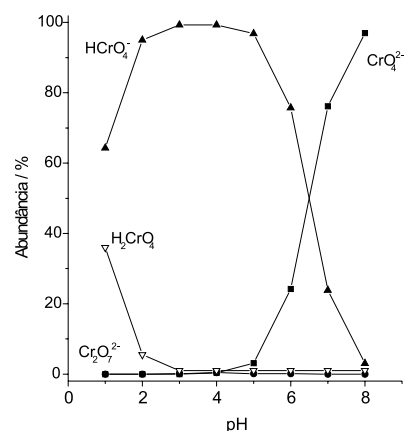
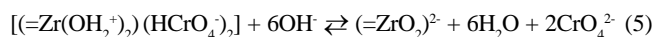


Figura 3. Abundâncias relativas de espécies de Cr(VI) em função do pH da solução

onde $=\text{Zr}(\text{OH})_2$ e $[(=\text{Zr}(\text{OH}_2^+)_2)(\text{HCrO}_4^-)_2]$ representam, respectivamente, o óxido metálico hidratado imobilizado à superfície da sílica gel e o par iônico formado na interface sólido-solução. Pois para a concentração total de Cr(VI) $\leq 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em equilíbrio com a fase sólida, a abundância relativa observada para a espécie iônica HCrO_4^- é da ordem de 97%.

Em pH menor que 2 verifica-se uma diminuição na adsorção de íons Cr(VI) pela matriz devido a uma competição crescente de Cl^- cuja concentração aumenta em pH menores. Lembre que a concentração inicial total da espécie HCrO_4^- é constante em todos os frascos de reação.

Em valores de pH maiores do que 3 verificou-se um decréscimo da quantidade de íon adsorvido pelo substrato. Isto ocorre porque o ponto de carga zero do ZrO₂ é 5,5⁶, isto é, acima de pH 5,5, a superfície da matriz se desprotona observando uma inversão da carga superficial e então a repulsão eletrostática entre os íons Cr(VI) e a superfície da matriz, como é representado no equilíbrio abaixo^{12,13} (equação 5):



CONCLUSÃO

Nesta experiência, que é dirigida ao curso de graduação em química, foram abordados aspectos importantes da química de modificação da superfície de um substrato através de um experimento relativamente simples. O experimento pode ser realizado em um dia,

entretanto, a impossibilidade de utilizar o aparelho de fluorescência de raios-X não impede a compreensão e interpretação dos resultados obtidos.

AGRADECIMENTOS

A. M. Lazarin e C. A. Burgo agradecem à FAPESP e ao CNPq pelas bolsas de doutoramento recebidas.

REFERÊNCIAS

1. Lisichkin, G. V.; Kudryavtsev, G. V.; Nesterenko, P. N.; *J. Anal. Chem. USSR*. **1983**, *38*, 1288.
2. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons: New York, 1958.
3. Yamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 275.
4. Guignard, F.; Lecuyer, C.; Bougault, C.; Lefebvre, L.; Choplin, A.; Oliver, D.; Basset, J. M.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 928.
5. Spencer, N. D.; Pereira, C. J.; Graselli, R. K.; *J. Catal.* **1990**, *126*, 546.
6. Zajac, M. L.; Partyka, S.; *Colloids Surf.* **1995**, *98*, 197.
7. Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C.; *Analyst* **1991**, *116*, 281.
8. Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; Bacan, N.; *Analyst* **1992**, *117*, 1029.
9. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, 18th ed., 1992, p 3-90.
10. Vogel, A. I. Em *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4^a ed., Ed. Guanabara S. A.: Rio de Janeiro, Brasil, 1981, p. 549.
11. Tandon, R. K.; Crisp, P. T.; Ellis, J.; Baker, R. S.; *Talanta* **1984**, *3*, 227.
12. Abe, M.; Wang, P.; Shitkar, R.; Tsuji, M.; *Analyst* **1989**, *114*, 435.
13. Britz, D.; Nancollas, G. H.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 3861.