

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TROCADORES IÔNICOS INORGÂNICOS A BASE DE ÓXIDOS MISTOS ESTANHO-TITÂNIO

P. P. Paganini¹, C. A. K. Góes¹, M. C. F. C. Felinto¹, H. F. Brito², E. E. S. Teotonio²
Av Prof Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil.

paganini@ipen.br

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear – IPEN/CNEN

²Departamento de Química Fundamental – IQ/USP

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese de dois trocadores iônicos inorgânicos visando sua utilização na recuperação de metais em efluentes aquosos. Os trocadores são à base de óxidos mistos de estanho-titânio sendo um dos trocadores dopado com európio. Foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, espectroscopia de luminescência, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Os trocadores apresentaram-se na forma de aglomerados de superfície homogênea, com uma distribuição granulométrica heterogênea e em sua maioria com diâmetros menores que 20 μm . As análises de difratogramas de raios-X mostram picos largos o que indicam que os trocadores apresentam tamanhos de cristalitos nanométricos (~5nm).

Palavras-chaves: trocadores inorgânicos, óxidos mistos, estanho, titânio, európio.

INTRODUÇÃO

Dentre os principais problemas enfrentados pela humanidade, atualmente, encontra-se em destaque, a poluição do meio ambiente que tem desequilibrado os sistemas ecológicos naturais de uma maneira assustadora. O aumento desordenado da população e como consequência a industrialização da sociedade tem causado severos danos às nossas fontes naturais de água. Significantes quantidades de poluentes, especialmente íons de metais pesados, encontram seu caminho no sistema biológico.

O fenômeno de adsorção/dessorção entre íons metálicos em solução aquosa e óxidos de metais hidratados interface com a água são conhecidos e tidos como processo de grande importância no destino que afeta os traços de íons metálicos no sistema aquático natural.

Os trocadores iônicos inorgânicos normalmente apresentam uma alta capacidade e velocidade de troca iônica e são superiores às resinas orgânicas em

sua estabilidade térmica e radiativa. Eles também apresentam alta seletividade para diferentes íons que podem ser modificados por transformação química ou composição cristalográfica do material trocador. As propriedades dos íons trocadores também dependem do método e condições de preparação.⁽¹⁾

Os óxidos precipitados a partir de sistemas aquosos, os chamados óxidos hidrosos, são uma importante classe de trocadores iônicos inorgânicos sintéticos, bastante utilizados na área de tecnologia de separação, aplicação catalítica e processamento químico no ciclo do combustível nuclear.⁽²⁾ Os óxidos hidratados foram um dos materiais de troca iônica mais estudados devido suas propriedades características de adsorverem ou coprecipitarem muitos íons. As propriedades de troca iônicas desses trocadores dependem das reações anfóteras dos grupos hidroxilas como grupos funcionais. Óxidos de elementos tetravalentes são na maior parte, trocadores anfóteros e apresentam a seguinte série de afinidade: ⁽²⁾



A fácil troca de íons nas classes de compostos como as zeólitas, os óxidos hidratados e os fosfatos ácidos, pode ser entendida em termos da presença de gaiolas interconectadas, canais ou camadas de dimensões suficientes para permitir o transporte de íons.

Os trocadores mistos pertencem a uma classe de adsorvedores desenvolvidos para melhorar processos de separação e concentrar ou remover íons metálicos de soluções. Combinações de óxidos tem sido estudadas especialmente por Rawat e Singh⁽³⁾ e Quresh et al.⁽⁴⁾, e cada um segue um modelo distinto de seletividade. Essas combinações incluem Zr – Sb, Fe³⁺ - As⁵⁺; Sn⁴⁺ - Sb⁵⁺; Bi³⁺ - W⁶⁺; Sn⁴⁺ – V⁵⁺ – As⁵⁺, e muito mais. Alguns são formados como precipitados, outros como géis que são lavados, secos e quebrados antes de serem usados. Os precipitados são geralmente refluxados antes da filtração para proporcionar o crescimento dos cristais. Esses trocadores altamente seletivos têm a desvantagem de possuir pouca estabilidade física e grãos irregulares que limitam a sua utilização em colunas. Porém, essas desvantagens podem ser contornadas suportando esses trocadores inorgânicos em matrizes adequadas, por exemplo, resinas ou polímeros sintéticos.⁽²⁾

As propriedades espectroscópicas de compostos de TR³⁺ tem sido largamente estudadas com base no desdobramento dos níveis ^{2S+1}L_J da configuração 4f⁶ pertencente ao íon Eu³⁺. Do ponto de vista espectroscópico este íon

em geral apresenta emissão vermelha intensa e também tem sido usado como sonda fotoluminescente devido aos seguintes fatos: a) os estados excitados 5D_J ($J= 0, 1, 2$ e 3) são bem separados ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$) do estado fundamental 7F_J ($J'= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6); b) o principal nível emissor, 5D_0 , e o estado fundamental, 7F_0 , são não degenerados, consistindo de uma única transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, o que possibilita indicar se o íon Eu^{3+} ocupa um único sítio de simetria do tipo C_s , C_n e C_{nv} . Esta peculiaridade facilita a interpretação dos dados espectrais fornecendo informações importantes sobre uma eventual existência de mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} ; c) a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é usualmente tomada como uma referência por ser permitida por dipolo magnético, e conseqüentemente a intensidade desta transição não é consideravelmente alterada pela perturbação do campo cristalino; d) tempo de vida de decaimento luminescente longo para o nível emissor 5D_0 (milissegundos) e e) apresenta grande deslocamento Stokes quando seus espectros de emissão são obtidos com excitação diretamente no nível 5L_6 ($\sim 394 \text{ nm}$) do próprio íon Eu^{3+} ou em níveis de maior energia pertencentes aos ligantes em caso de complexos ou matrizes inorgânicas. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ são usualmente muito fracas.⁽⁵⁾

Neste trabalho, prepararam-se dois trocadores a base de óxidos de estanho e titânio para serem utilizados na separação de metais pesados de efluentes industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos trocadores

O óxido composto de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ foi preparado por neutralização de uma solução mista de do cloreto de estanho(IV), cloreto de titânio(III) com solução de amônia em um reator tipo "batch". À solução foi adicionado hidróxido de amônio até neutralização, pH 7. A composição molar da solução contendo os metais foi de $0,25 \text{ mol Sn}$, $0,03 \text{ mol Ti}$ e $3,85 \times 10^{-4} \text{ mol Eu}$. As partículas foram envelhecidas na solução licor por 48h. O precipitado era muito fino desta maneira optou-se pela migração de íons cloreto utilizando-se membranas de celofane onde o gradiente para separação utilizado foi a diferença de concentração dos íons Cl^- em solução. Para controle analítico dos íons cloretos optou-se pelo teste com AgNO_3 . Após eliminação dos íons cloreto, secou-se o material a 110°C . O óxido composto de

SnO₂/Ti₂O₃ dopado com európio foi preparado via mesma rota de síntese sendo que o óxido de európio foi aberto utilizando-se ácido clorídrico concentrado.

Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de Infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção na região do infravermelho com FTIR BOMEN 102 utilizando-se pastilhas de KBr.

Difração de raios-X

Utilizou-se um Difratorômetro de raios X Bruker-AXS modelo D8 Advance. Com fonte de radiação CuK_α. As amostras foram dispersas em silicone em laminas de quartzo.

Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente (≈ 298 K) e do nitrogênio líquido (77 K), da amostra dopada com Eu³⁺, foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos 0.22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450W, como fonte de radiação. Todo este aparato é totalmente controlado por um sistema do tipo DM3000F. A curva de decaimento radiativo foi obtida usando-se um fosforímetro (SPEX 1934D) acoplado ao espectrofluorímetro à 298K.

Análise Térmica

Obtiveram-se as curvas TG em uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo) usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50mL min⁻¹. Fez-se termodecomposição com uma razão de aquecimento de 10 °C×min⁻¹. Registrando-se as curvas DTG a partir da diferenciação eletrônica do sinal TG. As curvas de DSC foram registradas no calorímetro diferencial DSC 822^e (Mettler Toledo) suporte acoplado a um amostrador Robot TSO 801RO, nas mesmas condições que as curvas TG.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Para se analisar a morfologia das amostras utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XR-30. As amostras foram

pulverizadas sobre um suporte metálico adequado e recoberta com ouro pela técnica de "sputtering", que consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados que estão carregados negativamente. Por uma diferença de potencial aplicada, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrendo assim a amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho apresentado na figura 1, apresentaram bandas largas características na região de $3413\text{-}3190\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento νOH e em $\sim 1636\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à vibração δHOH . Na região de 1026 cm^{-1} as bandas foram atribuídas ao estiramento $\nu\text{Sn-O}$ e na região de $662\text{-}564\text{ cm}^{-1}$ atribuiu-se à deformação $\delta\text{Sn-O-Sn}$ e ao estiramento $\nu\text{Ti-O}$ respectivamente.

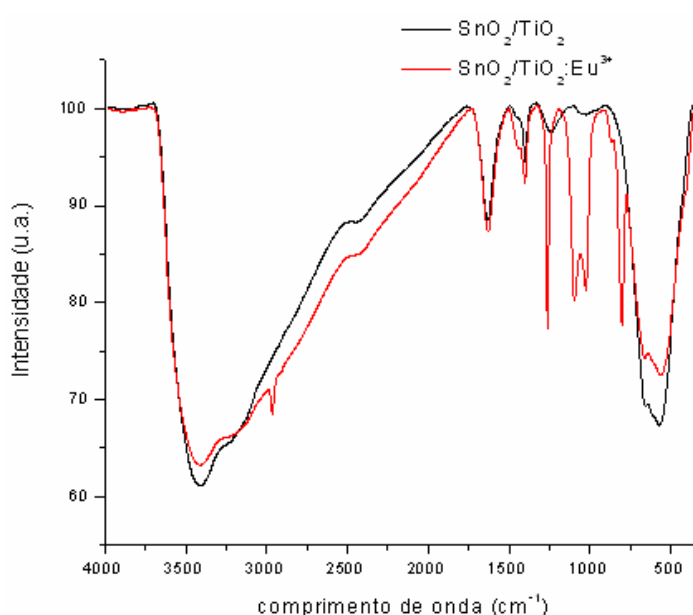


Figura 1 – Espectros de infravermelho dos trocadores estudados.

Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X, apresentados na figura 2 mostram picos largos o que indicam que os trocadores são cristalinos embora apresentem tamanhos de cristalitos nanométricos. O óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ é principalmente formado com a estrutura anastase ⁽⁶⁾. Observa-se em 2θ : $27,25$ (TiO_2) (ficha 34-0180), $52,35$ (Ti_2O_3)

(ficha 12-0754) de acordo com os dados de padrões ICDD ⁽⁷⁾ e 34,4(SnO₂), 38,2(SnO₂) (ficha 41-1445) padrões do JCPDS. ⁽⁸⁾

A medida do diâmetro da partícula pode ser determinada a partir da medida da largura do pico a meia altura através da fórmula de Scherrer(A):⁽⁹⁾

$$d = \frac{0.94\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (A)$$

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação em nm, $\Delta(2\theta)$ é a largura a meia altura da linha em radianos na escala 2θ , θ é o ângulo de difração.

Os difratogramas foram refinados pelo método dos mínimos quadrados e foi então calculado o diâmetro médio de ambos os trocadores observando-se $\Phi \sim 5$ nm.

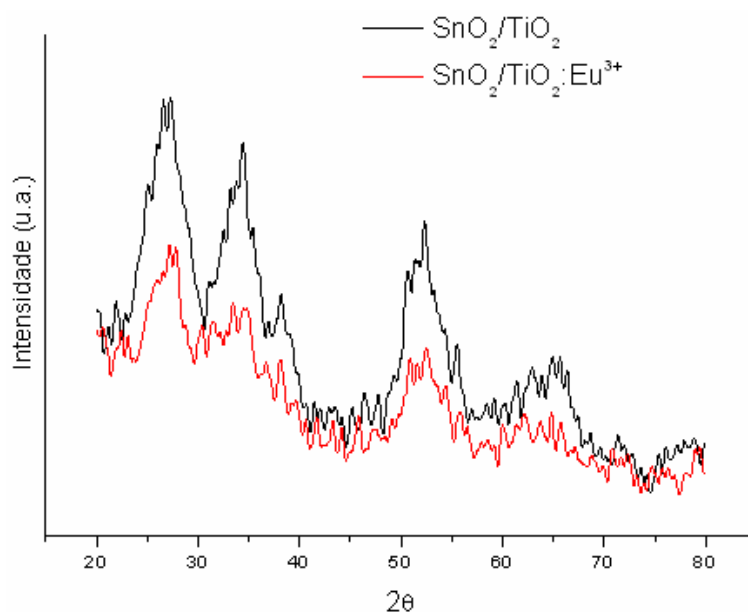


Figura 2 – Difratogramas de raios-X dos trocadores estudados.

Análise Térmica

Na figura 3 observam-se as curvas de TG e DTG dos trocadores SnO₂/TiO₂ e SnO₂/TiO₂:Eu³⁺. Os dois trocadores apresentam dois eventos de perda de massa que foram atribuídos à desidratação e a perda de água de cristalização respectivamente.⁽¹⁰⁾ Para o trocador sem európio estas perdas ocorrem no intervalo de 31,54 a 132, 89 °C (6,1183%) e 131,63 a 492,90 °C (5,8289%) e para o trocador dopado estas perdas ocorrem no intervalo de 31,87 a 132,55 °C (8,8222%) e 131,30 a 550,58 (5,9598%).

Os trocadores apresentam boa estabilidade térmica e o trocador dopado com európio é o mais estável termicamente.

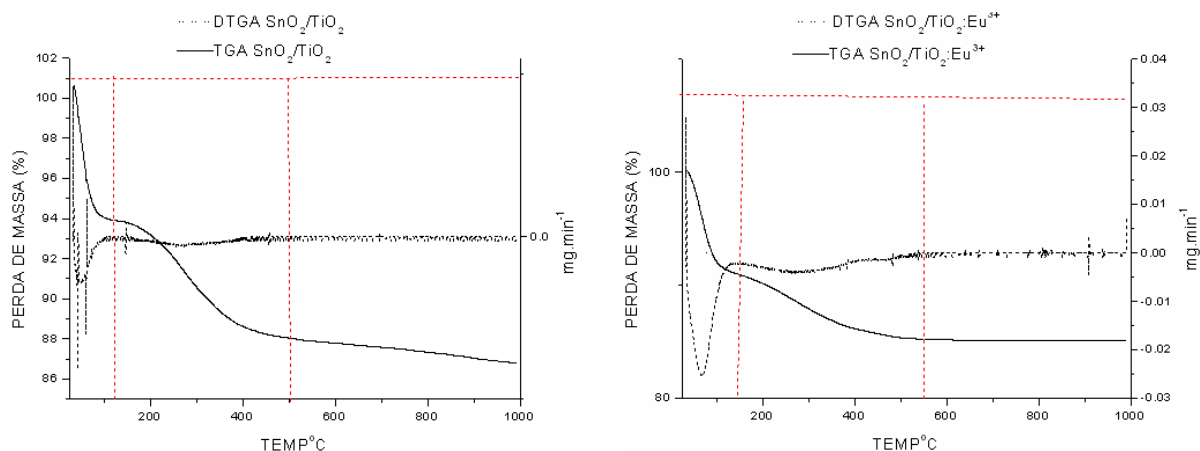


Figura 3 – Curvas TG e DTG dos trocadores estudados.

As curvas de DSC apresentadas na figura 4, mostram endotermas em 118,86°C (-381,94 mJ) e em 283,23°C (-183,44 mJ) para o trocador sem európio e picos em 125,87 °C (-3422,04 mJ) e 293,83 (-82,48mJ) para o trocador dopado. Eles mostram o caráter endotérmico do processo de perda de moléculas de H₂O e rearranjo cristalino dos sistemas estudados.

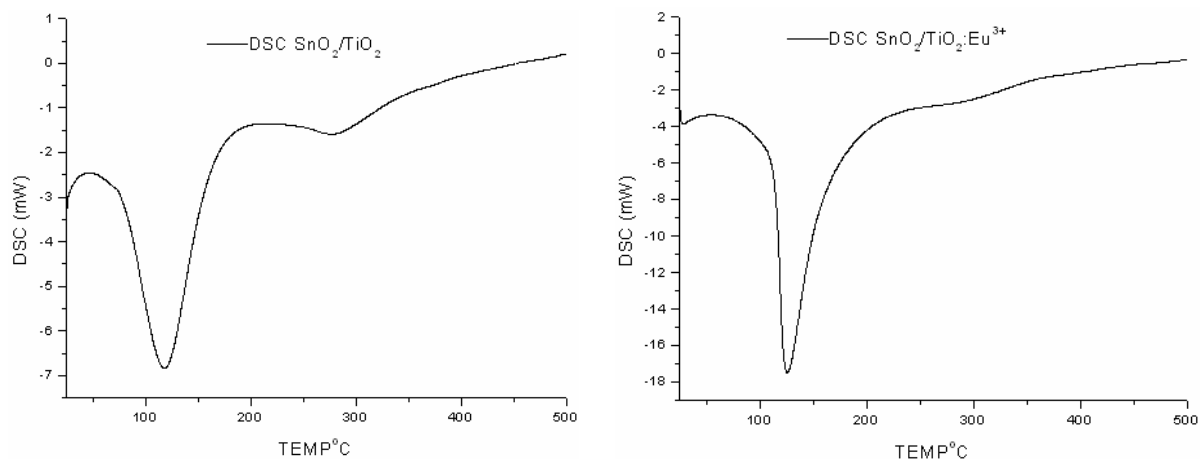


Figura 4 – Curvas DSC dos trocadores estudados.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos trocadores estudados, apresentadas na figura 5, indicam que os trocadores apresentam-se em forma de aglomerados com superfícies homogêneas. Os aglomerados cristalinos e se distribuem de forma heterogenia e em sua maioria com diâmetros menores que 20 µm.

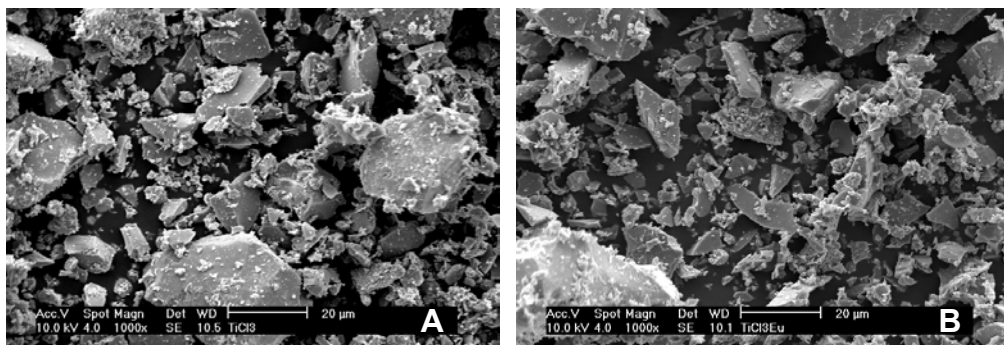


Figura 5 Micrografias dos trocadores SnO₂/TiO₂ (A) e SnO₂/TiO₂:Eu³⁺ (B)

Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação do composto SnO₂/TiO₂:Eu³⁺, figura 5, foram registrados na temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, na faixa espectral de 250 a 590nm sob emissão monitorada em 614nm. Para o espectro à temperatura ambiente observou-se uma banda de baixa intensidade na região de 300 a 400nm atribuída à transferência de carga LMCT do O→Sn e O→Eu³⁺ respectivamente.

Estas bandas estão sobrepostas pelas bandas fixas em 352; 360,5; 376 e 393 que correspondem às transições ⁷F₀→⁵D_J, ⁵L_J, do íon Eu³⁺. Como se pode observar, os espectros de excitação, a temperatura ambiente, apresentam ainda linhas consistentes com as transições ⁷F₀→⁵L_J (J=0–3) do íon Eu³⁺. No espectro de excitação a 77K uma banda centrada em ~310nm aparecem no espectro e foi atribuída a transição da banda de condução – banda de valência do composto estudado e as transições referentes à configuração 4f–4f do íon európio, desapareceu neste espectro, como é o caso das linhas em 360,5; 414 e 525,5 que foram atribuídas à ⁷F₀→⁵D₄; ⁷F₀→⁵D₃ e ⁷F₀→⁵D₁ respectivamente (tabela1) devido ao rearranjo estrutural.

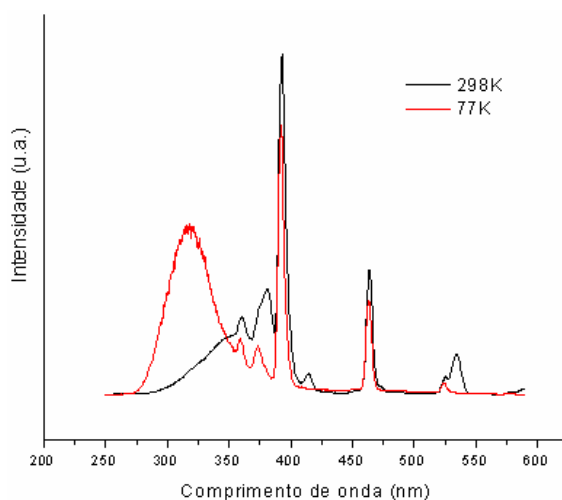


Figura 5 - Espectro de excitação com emissão em 614nm

Tabela 1 – Energias e transições dos espectros de excitação.

Temperatura ambiente		Temperatura 77K	
Transição	Energia (cm ⁻¹)	Transição	Energia (cm ⁻¹)
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	28409	${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$	31496
	27739		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$	26560	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	26774
	26247		${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_8$
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	25445	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	21598
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	24155	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	19084
	21552		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21164		
	20597		
	19030		
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	18727		
	18100		
	17376		

Na Figura 6 apresentam-se os espectros de emissão a temperatura ambiente e 77K para a matriz SnO₂/TiO₂:Eu³⁺. Estes espectros foram registrados com excitação monitorada na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, no intervalo de 420 a 750nm. Estes espectros apresentam bandas provenientes do nível 5D_J (J = 0 e 1) sendo que o registrado a temperatura do N₂ líquido apresenta uma melhor resolução. O perfil das bandas é característico de matrizes vítreas, dopadas com lantanídeos.

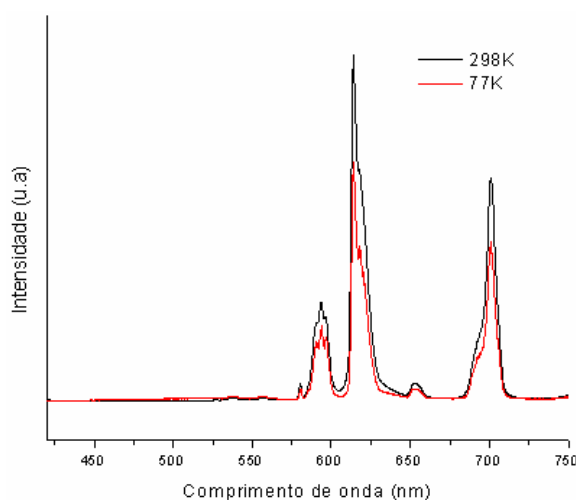


Figura 6 - Espectro de emissão com excitação em 393nm

Quatro grupos de linhas são centradas em ~580, ~591, 614 e 692nm correspondendo as transições dentro da configuração 4f entre o estado 5D_0 para os

níveis de energia mais baixos 7F_J ($J= 0, 1, 2, 4$). As bandas em 591nm são atribuídas a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que é permitida por dipolo magnético e não se altera com modificação no sítio de simetria (a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ não é afetada pela simetria porque é permitida por regra de seleção de paridade). O pico em ~580nm é proibido por dipolo elétrico e magnético e está presente em simetrias do tipo C_{nv} , C_n e C_s devido a mistura dos estados eletrônicos J (J – mixing).

Tabela 2 – Energias e transições dos espectros de emissão.

Temperatura ambiente		Temperatura 77K	
Transição	Energia (cm ⁻¹)	Transição	Energia (cm ⁻¹)
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	18968	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	18954
	18664		18671
	18615		18601
	18505		18532
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	18012	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	18505
	17986		18005
	17928		17973
	17883		17921
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	17825	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	17224
	17230		
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16932	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16932
	16846		16835
	16773		16762
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16287	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16292
	16186		16181
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	16124	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	16124
	15333		15291
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14451	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14447
	14269		14273
			14261

A transição dominante em ~614nm responsável pela emissão no vermelho é atribuída a transição permitida por dipolo elétrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Esta transição geralmente é muito mais intensa que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ quando a simetria em redor do íon Eu^{3+} não possui centro de inversão. Esta transição é chamada transição hipersensível e sua intensidade pode variar por ordem de magnitude, dependendo da simetria local. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ centrada em 692nm está relacionada aos parâmetros de intensidade de quarta ordem. Suas intensidades são menos afetadas por regra de seleção de simetria do que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Nos espectros também são observadas transições provenientes do primeiro nível excitado de

emissão 5D_1 para os níveis $^7F_{1,2}$ nas regiões de 537nm e 558nm respectivamente. Estas bandas são suprimidas devido, provavelmente, aos processos de relaxação cruzada ($^5D_J \rightarrow ^5D_0$) \rightarrow ($^7F_0 \rightarrow ^7F_J$).

CONCLUSÕES

As sínteses dos trocadores foram efetivas. Os trocadores estudados mostraram-se cristalinos, com tamanho nanométrico, apresentando-se em forma de aglomerados de superfícies homogêneas. São principalmente formados com a estrutura anastase e apresentam rearranjo cristalino no trocador dopado. O $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ emite na cor vermelha com pico máximo em ~614nm atribuído a transição permitida por dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a RENAMI e ao IM²C pelo apoio financeiro. Agradecem também aos laboratórios de MEV, Raios-X (Pojeta Multiusuário FAPESP 96/09604-9) e Análise térmica do Ipen e central analítica do IQ/USP pelas análises.

REFERÊNCIAS

- [1] PAGANINI, P. P. **Estudo da adsorção do gálio em trocadores iônicos inorgânicos a base de estanho**. 2004, 59p. Monografia (Conclusão de curso de Engenharia Química) – Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo.
- [2] SANTOS, J. L. **Trocadores iônicos inorgânicos à base de manganês e potássio para recuperação e remoção de metais poluentes de efluentes aquosos**. 2001, 139p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
- [3] RAWAT, J. P. and SINGH, D. K. Synthesis, ion-exchange properties and analytical applications of iron (III) antimonate, **Analytical Chimica Acta** v.87, p. 157, 1976.
- [4] QURESHI, M.; KUMAR, R. and SHARMA, V., Synthesis of reproducible tin(IV) based ion exchangers. Separation of lanthanum(III) from yttrium(III), europium(III), and lutetium(III), **Analytical Chemistry**, v.46, n.12, p. 1855-1858, 1974.
- [5] BÜNZLI, J-C.G. AND CHOPPIN, G. R. (Eds.), **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice**, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[6] SCHNITZLER, D.C.; MERUVIA, M.S.; HU"MMELGEN, I.A. and ZARBIN, A. J. G.; Preparation and Characterization of Novel Hybrid Materials Formed from (Ti,Sn)O₂ Nanoparticles and Polyaniline. *Chemistry Mateial*, v. 15, p. 4658-4665, 2003.

[7] 50 International Centre for Diffraction Data. **Power Diffraction File**. Newton Square. CD-Room, 1994.

[8] CAI, D.; SUT, Y.; CHEN, Y.; JIANG, J.; HE, Z.; CHEN, L.; Synthesis and photoluminescence properties of novel SnO₂ asterisk-like nanostructures. **Materials Letters**, v. 59, p. 1984– 1988, 2005.

[9] CULLITY, B. D. **Elements of X-rays diffraction**. Addison Wesley Publishing Company, 1972.

[10] CLEMENT, D. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**, Elsevier Publishing Company, New York, 1963.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF INORGANIC ION EXCHANGE BASED ON TIN-TITANIUM MIXED OXIDE

ABSTRACT

This work presents the syntheses of two inorganic ion exchange aiming to be used in the recovery of metals in aqueous effluents. The exchangers are based on tin-titanium mixed oxides and being one of them doped with europium. They were characterized by infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, luminescence spectroscopy, thermal analysis and scanning electronic microscopy. The exchangers present agglomerate form with homogeneous surface, with grain distribution heterogeneous and in their majority with diameters smaller than 20 µm. The analyses of X-ray powder diffraction shown wide picks indicating that the exchangers present crystallite sizes on the order of (~5 nm).

Key-words: inorganic exchange, mixed oxide, tin, titanium, europium.