

UNESP
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química de Araraquara

**"OBTENÇÃO DE SÍLICA. EFEITO DE CRÔMIO, DE TEMPERATURA E DE
ULTRA-SOM"**

MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Química de Araraquara**

Orientadora:
Profª. Drª. Marian Rosaly Davolos

Co-orientador:
Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr.

Araraquara
1993

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Marian Rosaly Davolos (Orientadora) - Instituto de
Química de Araraquara - UNESP

Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran - Instituto de Química
UNICAMP

Prof. Dr. José Maria Correia Bueno - Universidade Federal de São
Carlos

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento : 08/09/1965
- 1.2. Nacionalidade: brasileira
- 1.3. Naturalidade : Santa Adélia, São Paulo
- 1.4. Estado Civil : Solteiro
- 1.5. Filiação Pai: Rozendo Manoel Utrera Martines
 Mãe: Ana Maria Valereto Utrera
- 1.6. Profissão : Estudante
- 1.7. Documento de Identidade: 18.333.534
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 071.345.118-12
- 1.9. Endereço: Rua Tabatinga, 41 - Quitandinha
 Araraquara, São Paulo
- 1.10. Endereço Profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/nº
 Araraquara, São Paulo

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Bacharelado com Atribuições Tecnológicas em 1990
Curso de Química concluído em 13/01/1989, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP
- 2.2. Mestrado em 1993
Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química Inorgânica, em andamento, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP

3. TRABALHO CIENTÍFICO PUBLICADO

- 3.1. DAVOLOS, M.R., JAFELICCI Jr., M., MARTINES, M.A.U. Ultrasonic effect on chromium-containing silica. Mater. Sci. Monogr. 66B (Ceram. Tomorrows Ceram., Pt.B), p. 969-78, 1991.

*A Deus pela força e proteção
que me conduziram até aqui...*

*a meus pais
Rozendo M. Utrera Martines e
Ana M. V. Utrera*

*à minha namorada
Clizeide da Costa Aguiar*

*e à família de meu irmão
Vladimir J. Utrera Martines,
Maria I. M. Utrera e Vanessa
Utrera*

aos meus orientadores

Marian R. Davolos e Miguel Jafelicci Jr
pela amizade, pelo incentivo e pelo
ensinamento

Agradecimentos

- Ao CNPq pela concessão da bolsa de pós-graduação.
- À ICI do Brasil pela doação do Silicato de Sódio Solúvel-"MEIA-LUA".
- Aos Professores responsáveis pelos aparelhos utilizados: Dr. Antonio E. Mauro, Dr. José A. Varela, Dr. Júlio C. Rocha, Dr. Mário Cilense e Dr. Nilso Barelli.
- Aos Professores Dr. Celso V. Santilli e Dra Elizabeth B. Stucchi pelas discussões no Exame de Qualificação.
- Ao Professor Dr. Romeo Magnani pela discussão dos resultados de distribuição de tamanho de partículas.
- Aos funcionários Fernanda C.S. Sahão, Irene A. Costa e Jeferson S. Reis pelas medidas de espectroscopia vibracional infravermelho.
- À Neide A.F. Perruci pelas medidas de porosimetria de mercúrio e superfície específica.
- Ao Ricardo J. Giagio pelas medidas de difração de raios-X.
- Ao Sebastião A. Dametto pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura e ao José P. Casagrande pelas fotos.
- À Cilene C.F. Padilha pelas medidas de absorção atômica.
- Ao colega Vagner Sargentelli pela integração de área das bandas dos espectros vibracionais infravermelho.
- À Valéria A.M. Novelli pela correção das Referências Bibliográficas.
- Ao Ernesto Gasparetto Jr. e a Juliene C. Leiva pelas figuras desta dissertação.
- Aos funcionários da oficina de vidraria: Claudio C. Ramos, Oséias C. Leite e Paulo S. Peres.
- Aos funcionários da Biblioteca: Dirce A. Dias, Dirce Gonçalves, Marco A. Farconi, Maria A.P. Consolaro, Maria A. Pavaneli, Maria I.M. Uthman, Maria R. Catarino, Marilda C.L. Santos e Valéria A.P. Silva.
- Aos funcionários dos Departamento de Química Geral e Inorgânica e de Físico-Química: Angela M.A. Lombardi, Aparecida A. Alves, Benedicto A.F. Silva, Cintia M.G. Grillo, Eva N.P. Mello, Maria P.P. Formariz, Maria Z.T. Pavanelli, Marilene B. Bach, Marisa

- H.R. Felício, Regina C.M. Mazzi e Valéria C.M.B. Scarmato.
- Aos funcionários da Seção de Pós-graduação: Izolina A. Fachini, Luisa T. Utuni e Sandra R. Pavanelli.
 - À Edna S.B. Gobatti do Laboratório de Apoio Técnico.
 - Aos funcionários do Laboratório de Computação: Adriana C. Sanchez, Josiberti F.A.M. Silva, Márcio P. Toledo e Silvia H. Moraes.
 - À Ubirajara Steinberg pelos serviços de xerox.
 - Aos colegas que colaboraram neste trabalho: Aninha, Claudinha, Chico, Daniela, Édison, Jan, Luca, Maurinho, Petr Melnikov, Piraju, Ricardo e Suzi.
 - À todos os meus amigos do Instituto de Química.
 - Aos Professores responsáveis pela minha formação.
 - A todos aqueles que indiretamente colaboraram para a realização da Dissertação.

RESUMO DO TRABALHO

Sílica contendo crômio faz parte de uma classe importante de materiais devido às suas aplicações como catalisadores de polimerização e oxidação, fibras ópticas e pigmentos. Alta pureza e partículas uniformes determinam propriedades físicas e químicas específicas de sílica para cada aplicação. São vários os métodos propostos para preparação de sílica-crômio, sendo a precipitação um dos métodos muito utilizados. A preparação de sílica contendo íons metálicos é influenciada por: natureza e concentração dos reagentes, velocidade de adição da mistura e temperatura. Neste trabalho obteve-se sílica, a partir de silicato de sódio solúvel (VIDRO-LÍQUIDO), com adição lenta de solução ácida de nitrato de crômio sob quatro diferentes condições: i) aquecimento convencional a 50°C e a 80°C; ii) banho de ultra-som a 50°C e a 80°C. Em ambos os métodos controlou-se sistematicamente a agitação e a velocidade de adição. Comparou-se os resultados de preparação e de caracterização de sílica-crômio com aqueles de sílica pura obtidos pelos mesmos métodos. A dispersão coloidal de sílica obtida foi tratada por extrações com solução de ácido nítrico e com água deionizada, e em seguida dialisada contra água. Secou-se a dispersão coloidal em forno de microondas. Comparou-se sílica contendo crômio obtida sob aquecimento convencional, à diferentes temperaturas, com sílica contendo crômio obtida sob banho de ultra-som, à diferentes temperaturas e sílica puras obtidas pelos respectivos métodos. As amostras foram caracterizadas por: análise de crômio por espectroscopia de absorção atômica; difração de raios-X, método do pó; espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho; distribuição de tamanho de partículas por sedimentometria detectada por raios-X; microscopia eletrônica de varredura; picnometria de hélio para medida de densidade; porosimetria de mercúrio e medidas de superfície específica através da adsorção de nitrogênio, pelo método de isotérma de B.E.T. Dentro dos limites de detecção das técnicas concluímos que: i) as amostras são não-cristalinas; ii) as extrações e a diálise eliminam parte do nitrato de sódio, parte do excesso de nitrato iônico, parte de íons crômio e também de íons metálicos (Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+}) presentes como impurezas no silicato de

sódio solúvel; iii) a diálise é o tratamento mais eficiente na eliminação de nitrato de sódio, nitrato iônico, íon crômio e provavelmente íons ferro(III), alumínio(III) e magnésio(II); iv) o aumento da temperatura e o uso de ultra-som induzem à maior polimerização ou agregação de sílica ou de sílica-crômio; v) o aumento de temperatura induz o aumento da cadeia ou do agregado de sílica ou sílica-crômio com baixa porosidade, enquanto o banho de ultra-som favorece a condensação ou agregação de sílica ou sílica-crômio com porosidade maior. vi) temperatura de 80°C induz a maior polimerização de sílica ou de sílica-crômio, mas o ultra-som é eficiente em temperaturas menores; viii) o crômio induz maior polimerização de sílica.

ABSTRACT

Chromium-containing silica is an important material because of its technological applications, such as: polymerization and oxidation catalyst, fiber optic and pigments. High purity and particles determine physical and chemical specific properties for each application. Precipitation is one of the several silica-chromium preparation methods. Preparation of silica is a function of: reagent nature and concentration rate, pH and temperature. This work reports on silica obtention from soluble sodium silicate (water glass), with slowly addition of acidic chromium nitrate solution by methods, controlling systematically stirring and reagents addition rate: i) conventional heating at 50°C and 80°C and ii) sonication and heating at 50°C and 80°C. Both preparation and characterization results from silica and silica-chromium were compared. Silica colloidal dispersions were treated by acid solution continuous extraction followed by distilled water one, and then dialysed against distilled water. Product dispersions were dried at microwave oven. Samples were characterized by absorption chromium analysis, powder X ray diffraction infrared spectroscopy, size distribution by sedimentation rate analysis, scanning electron microscopy, helium picnometry, mercury porosimetry and specific surface area measurements. Investigated samples were non-crystalline. Extractions and dialysis partially eliminate sodium nitrate and excess of ionic nitrate, as well as metallic ions present in soluble sodium silicate. Dialysis is the most important treatment used to remove Fe(III), Al(III) and Mg(II). Increasing temperature and sonication implies on more polymerization or silica/silica-chromium particles aggregation. Also, increasing temperature provides longer chain or larger silica/silica-chromium aggregates with low pore volume, while using sonication it favours condensation mechanism particles aggregation with higher pore volume. At 80°C silica polymerization reaction takes place but sonication is more efficient in lower temperatures. Chromium provides preferentially silica polymerization reaction.

SUMÁRIO DE ASSUNTOS

	pg.
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO DO TRABALHO	iii
ABSTRACT	v
SUMÁRIO DE ASSUNTOS	vi
SUMÁRIO DE FIGURAS	ix
SUMÁRIO DE TABELAS	xiv
 I. INTRODUÇÃO	 1
I.1. O ULTRA-SOM E SUA UTILIDADE EM QUÍMICA	1
I.2. UTILIZAÇÃO DE MICROONDAS EM QUÍMICA	6
I.3. SISTEMA SÍLICA-CRÔMIO	7
a. SÍLICA	7
b. CRÔMIO	10
c. SÍLICA-CRÔMIO	15
 OBJETIVOS	 18
 III. PARTE EXPERIMENTAL	 19
III.1. ANÁLISE QUÍMICA DE SILICATO DE SÓDIO SOLÚVEL DE PARTIDA	 19
III.1.1. TITULAÇÃO DE ÓXIDO DE SÓDIO	19
III.1.2. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA DE SÍLICA	20
III.2. MÉTODOS	20
III.2.1. PRECIPITAÇÃO DE SÍLICA SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL	 20
III.2.2. PRECIPITAÇÃO DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL	 21
III.2.3. PRECIPITAÇÃO DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO SOB BANHO DE ULTRA-SOM	 21
III.2.4. TRATAMENTO DOS SISTEMAS	21
III.2.4.1. EXTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO	22
III.2.4.2. EXTRAÇÃO COM ÁGUA DEIONIZADA	22
III.2.4.3. DIÁLISE	22
III.2.4.4. SECAGEM	22
III.3. CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICA	23

III.3.1. ANÁLISE DE CRÔMIO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	23
III.3.1.1. PREPARAÇÃO DA CURVA-PADRÃO DE CRÔMIO	23
III.3.1.2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	23
III.3.1.3. DETERMINAÇÃO DE CRÔMIO NA SÍLICA	24
III.3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	24
III.3.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	25
III.3.4. PICNOMETRIA DE HÉLIO PARA MEDIDA DE DENSIDADE	26
III.3.5. SEDIMENTOMETRIA DETECTADA POR RAIOS-X	26
III.3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	28
III.3.7. POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	28
III.3.8. MEDIDA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO, PELO MÉTODO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE B.E.T.	29
IV. RESULTADOS	34
IV.1. FIGURAS	34
IV.2. TABELAS	71
V. DISCUSSÃO	82
V.1. ANÁLISE QUÍMICA DO SILICATO DE SÓDIO SOLÚVEL	82
V.2. PRECIPITAÇÃO DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO	83
V.3. ANÁLISE DE CRÔMIO NA SÍLICA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	84
V.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	85
V.5. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	86
V.6. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS POR SEDIMENTOMETRIA DETECTADA POR RAIOS-X	87
V.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	89
V.8. PICNOMETRIA DE HÉLIO PARA MEDIDA DE DENSIDADE	90
V.9. POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	91
V.10. MEDIDAS DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA	93
VI. CONCLUSÃO	95

VII. PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTO	97
VIII. APÊNDICE	98
APÊNDICE 1 (Teoria da Sedimentação)	98
APÊNDICE 2 (Porosimetria de Mercúrio)	101
APÊNDICE 3 (Superfície Específica)	102
IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

SUMÁRIO DE FIGURAS

	pg.
Figura 1. Modelo de fenda para estabilização do núcleo de cavitação, adaptado de LORIMER e MASON, 1987. (a) Para o ciclo de compressão. (b) Para o ciclo de expansão	1
Figura 2. Crescimento e implosão da cavidade, adaptado de SUSLICK, 1989	2
Figura 3. Espectro de sonoluminescência de dodecano sob argônio. Emissão é do estado excitado C_2 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$). A temperatura é 0,006 torr, adaptado de SUSLICK e FLINT, 1987	5
Figura 4. Diagrama "carga-pH", adaptado de LIVAGE et alii, 1988	12
Figura 5. Fluxograma dos métodos de precipitação e tratamentos de purificação	31
Figura 6. Esquema do aparelho de precipitação de sílica e de sílica-crômio	32
Figura 7. Esquema do extrator Soxhlet	33
Figura 8. Curva-padrão de crômio, para análise por espectroscopia de absorção atômica, o coeficiente de correlação é igual a 0,9997.....	34
Figura 9. Difrátogramas de raios-X do pó de: a) 1Sa; b) 1Sb; c) 1Sc; d) 1Sd; e) 1Se; f) 1Sf; g) 1Sg e h) 1Sh	35
Figura 10. Difrátogramas de raios-X do pó de: a) 1SCa; b) 1SCb; c) 1SCc; d) 1SCd; e) 1SCe; f) 1SCf; g) 1SCg e h) 1SCH	36

Figura 11. Difratoogramas de raios-X do pó de: a) 2Sa; b) 2Sb;
c) 2Sc; d) 2Sd; e) 2Se; f) 2Sf; g) 2Sg e h) 2Sh ... 37

Figura 12. Difratoogramas de raios-X do pó de: a) 2SCa_{amarelo};
b) 2SCb; c) 2SCc; d) 2SCd; e) 2SCe; f) 2SCf;
g) 2SCg e h) 2SCH 38

Figura 13. Difratoogramas de raios-X do pó de: a) 3Sa; b) 3Sb;
c) 3Sc; d) 3Sd; e) 3Se; f) 3Sf; g) 3Sg e h) 3Sh ... 39

Figura 14. Difratoogramas de raios-X do pó de: a) 3SCa;
b) 3SCb; c) 3SCc; d) 3SCd; e) 3SCe; f) 3SCf;
g) 3SCg e h) 3SCH 40

Figura 15. Difratoogramas de raios-X do pó de: a) 4Sa; b) 4Sb;
c) 4Sc; d) 4Sd; e) 4Se; f) 4Sf; g) 4Sg e h) 4Sh ... 41

Figura 16. Difratoogramas de raios-X do pó de: a) 4SCa;
b) 4SCb; c) 4SCc; d) 4SCd; e) 4SCe; f) 4SCf;
g) 4SCg e h) 4SCH 42

Figura 17. Espectros vibracionais de absorção no
infravermelho de: a) 1Sa; b) 1Sb; c) 1Sc e d) 1Sd . 43

Figura 18. Espectros vibracionais de absorção no
infravermelho de: a) 1Se; b) 1Sf; c) 1Sg e d) 1Sh . 44

Figura 19. Espectros vibracionais de absorção no
infravermelho de: a) 1SCa; b) 1SCb; c) 1SCc e
d) 1SCd 45

Figura 20. Espectros vibracionais de absorção no
infravermelho de: a) 1SCe; b) 1SCf; c) 1SCg e
d) 1SCH 46

Figura 21. Espectros vibracionais de absorção no
infravermelho de: a) 2Sa; b) 2Sb; c) 2Sc e d) 2Sd . 47

- Figura 22. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 1SCe; b) 1SCf; c) 1SCg e d) 1Sch 48
- Figura 23. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 2SCa_{amarelo}; b) 2SCa; c) 2SCd, d) 2SCc e e) 2SCd 49
- Figura 24. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 2SCe; b) 2SCf; c) 2SCg e d) 2Sch 50
- Figura 25. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3Sa; b) 3Sb; c) 3Sc e d) 3Sd . 51
- Figura 26. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3Se; b) 3Sf; c) 3Sg e d) 3Sh . 52
- Figura 27. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3SCa; b) 3SCb; c) 3SCc e d) 3SCd 53
- Figura 28. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3SCe; b) 3SCf; c) 3SCg e d) 3Sch 54
- Figura 29. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4Sa; b) 4Sb; c) 4Sc e d) 4Sd . 55
- Figura 30. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4Se; b) 4Sf; c) 4Sg e d) 4Sh . 56
- Figura 31. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4SCa; b) 4SCb; c) 4SCc e d) 4SCd 57

Figura 32. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4SCe; b) 4SCf; c) 4SCg e d) 4SCh	58
Figura 33. Integração da banda (ν_3 -NO ₃ ⁻) para o grupo nitrato dos espectros de absorção vibracional no infravermelho	59
Figura 34. Integração de banda (ν_3 -NO ₃ ⁻) para o grupo nitrato dos espectros de absorção vibracional no infravermelho	59
Figura 35. Distribuição do tamanho de partículas de: a) 1Sh; b) 1SCh; c) 2Sh e d) 2SCh	60
Figura 36. Distribuição do tamanho de partículas de: a) 3Sh; b) 3SCh; c) 4Sh e d) 4SCh	60
Figura 37. Distribuição do tamanho de partículas de: a) 1Se e b) 1Sa	61
Figura 38. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1Sh	61
Figura 39. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1SCh	62
Figura 40. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 2Sh	62
Figura 41. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 2SCh	63
Figura 42. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 3Sh	63

Figura 43. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 3SCh	64
Figura 44. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 4Sh	64
Figura 45. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 4SCh	64
Figura 46. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1Se	64
Figura 47. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1Sa	64
Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura de: 1Sh	64
Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura de: 1SCh	64
Figura 50. Microscopia eletrônica de varredura de: 2Sh	64
Figura 51. Microscopia eletrônica de varredura de: 2SCh	64
Figura 52. Microscopia eletrônica de varredura de: 3Sh	64
Figura 53. Microscopia eletrônica de varredura de: 3SCh	64
Figura 54. Microscopia eletrônica de varredura de: 4Sh	64
Figura 55. Microscopia eletrônica de varredura de: 4SCh	70
Figura 56. Fases no sistema ternário $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, adaptado de BARBY et alii, 1977	80

SUMÁRIO DE TABELAS

pg.

Tabela I. Comparação de rendimento e velocidade de reação para os métodos de obtenção sob refluxo e sob ultra-som	1
Tabela II. Constante de equilíbrio para vários políácidos de crômio(III), adaptado de HENRY et alii, 1992	12
Tabela III. Resultado de análise química de silicato de sódio solúvel de partida	71
Tabela IV. Constante de estabilidade de complexos de crômio(III) e de ferro(III), SILLÉN, 1971	71
Tabela V. Identificação das amostras obtidas	72
Tabela VI. Cor da amostra após o tratamento para purificação .	72
Tabela VII. Resultado de análise de crômio na sílica	73
Tabela VIII. Valores de distâncias interplanares (d_{hkl}) e respectivas intensidades relativas (I/I_1) das amostras, obtidas do difratograma de raios-X ...	73
Tabela IX. Distâncias interplanares (d_{hkl}) das possíveis impurezas e as suas respectivas intensidades relativas (I/I_1)	76
Tabela X. Frequências vibracionais de absorção no infravermelho das amostras	77
Tabela XI. Frequências vibracionais de absorção no infravermelho de SiO_2 e SiO_4^{4-} e atribuições da literatura	77

Tabela XII. Frequências vibracionais de absorção no infravermelho do grupo nitrato	78
Tabela XIII. Média do tamanho de partículas por sedimentometria detectada por raios-X	79
Tabela XIV. Resultados de medidas de densidade por picnometria de hélio	79
Tabela XV. Porosimetria de mercúrio	80
Tabela XVI. Volume específico de poros pequenos	80
Tabela XVII. Medidas de superfície específica por adsorção de nitrogênio, pelo método de absorção de isoterma de B.E.T.	81

I. INTRODUÇÃO

I.1. O ULTRA-SOM E SUA UTILIZAÇÃO EM QUÍMICA

As transformações químicas e físicas podem ocorrer devido à interação da radiação com a matéria. Então, é importante conhecer o efeito da radiação ultra-sônica nessas transformações.

A descoberta do ultra-som ocorreu em 1880, por Curie, estudando o efeito piezelétrico. A primeira aplicação comercial de ultra-som ocorreu em 1917 com a descoberta do SONAR para detecção de icebergs e evitar a repetição de acidentes como o do Titanic em 1912, LORIMER e MASON, 1987.

Denomina-se ultra-som a região de frequência de ondas sonoras superior àquela que o ouvido humano pode detectar, compreendendo frequências de 16kHz a 1MHz.

Para que haja propagação de ondas ultra-sônicas é necessário que o meio de propagação (sólido, líquido, ou gasoso) tenha propriedades elásticas. As ondas ultra-sônicas causam uma vibração das moléculas do meio, as moléculas adjacentes à fonte de ultra-som transmitem esse movimento às moléculas que estão na vizinhança mais próxima e retornam à posição original. Esse movimento periódico cria ciclos de compressão e expansão. Durante a compressão, os gases adsorvidos nos poros das partículas sólidas são comprimidos para o interior dessas partículas, Figura 1.

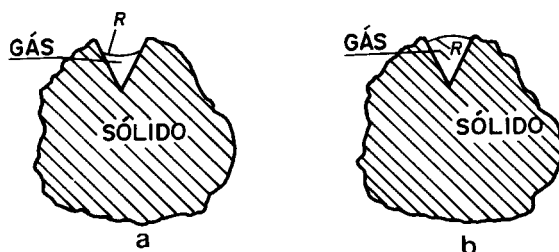


Figura 1. Modelo de fenda para estabilização do núcleo de cavitação, adaptado de LORIMER e MASON, 1987. (a) Para o ciclo de compressão. (b) Para o ciclo de expansão.

Enquanto que, durante o ciclo de expansão, há diminuição de pressão (vácuo), denominada de pressão negativa, os gases são aspirados para o interior do líquido, formando uma cavidade, Figura 1. Durante a expansão a cavidade é libertada da partícula sólida.

Durante a expansão da cavidade os gases adsorvidos no líquido migram para o interior destas e as moléculas do líquido, que estão na interface da cavidade, evaporam-se em direção à cavidade. Com o movimento periódico de compressão e expansão a cavidade aumenta, pelo fato que durante a compressão nem todas as moléculas dos gases e vapores retornam para o interior do líquido. A cavidade implode ao atingir um tamanho crítico devido a esses ciclos, Figura 2.

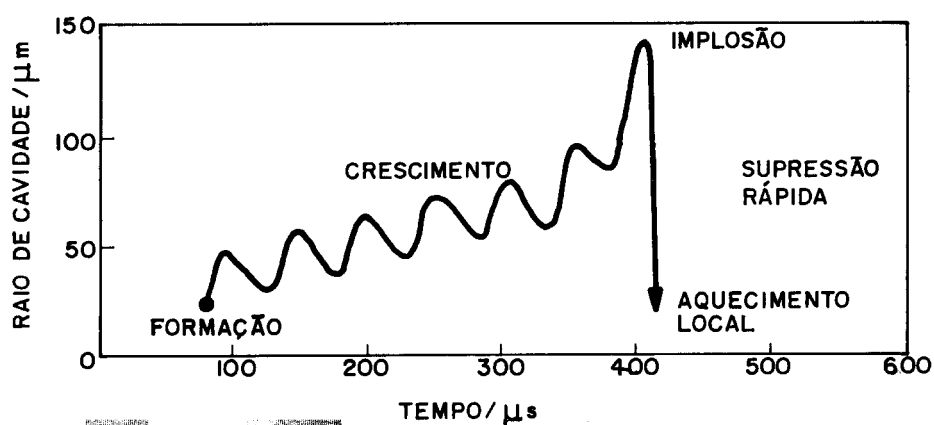


Figura 2. Crescimento e implosão da cavidade, adaptato de SUSLICK, 1989.

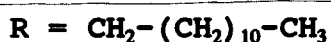
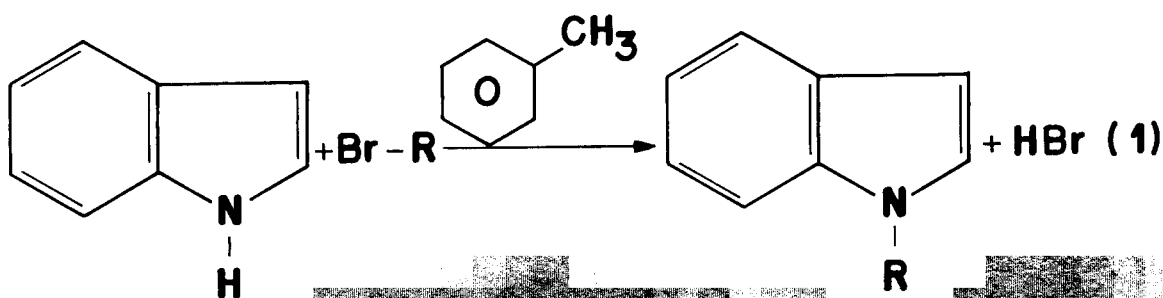
O calor liberado durante a implosão não pode ser medido por um termômetro, porque ele ocorre em um curto período de tempo. David A. Hammenton estimou a temperatura no momento da implosão baseando-se na cinética de reações químicas conhecidas. Essa temperatura é de 5.500°C no interior da cavidade e ao redor dela é de 2.100°C . Como a pressão está relacionada com a temperatura, estimou-se a pressão da cavidade em 500 atm, SUSLICK, 1989.

Lorimer e Mason chegaram aos valores de temperatura e pressão teoricamente, supondo que na etapa final da implosão a cavidade continha nitrogênio (calor específico, $\gamma = 1,33$) em água à temperatura ambiente (20°C) e pressão ambiente 10^{-5} Pa ($0,987$ atm). Os valores calculados por esses autores foram de 3925°C e de

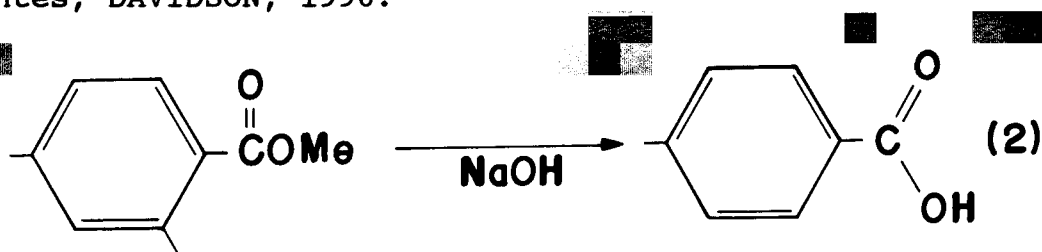
$9,75 \times 10^{-3}$ Pa (962 atm), respectivamente, LORIMER e MASON, 1987.

Esses valores de temperatura e pressão elevados alcançados em pontos locais por período de tempo muito curto, durante a implosão da cavidade, provocam um efeito não usual nas reações químicas.

Em síntese orgânica o uso do ultra-som é muito importante. Alguns exemplos estão citados a seguir. Em reações de alquilação do indol (equação 1) o ultra-som favorece a migração do nucleófilo para a fase orgânica, tornando o ataque mais fácil. A utilização de ultra-som aumentou o rendimento de 19% para 90%, diminuiu o tempo de reação de 3 horas para 1,3 horas e aumentou a pureza do produto obtido, DAVIDSON, 1990.



Na hidrólise de éster (equação 2) o ultra-som aumentou o rendimento e a velocidade de reação, Tabela 1, porque favoreceu a formação de emulsão mais estável de partículas pequenas dos reagentes, DAVIDSON, 1990.



HENGLLEN, e GUTIERREZ, 1990, investigando a degradação de poliacrilamida e oxidação de iodeto, concluíram que a ruptura de partículas grandes, quando se usa um ultra-som de 20 kHz, independe da formação ou presença de radicais livres.

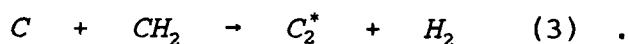
Tabela 1. Comparação de rendimento e velocidade de reação para os métodos de obtenção sob refluxo e sob ultra-som.

tempo de reação/min.	90	10	60
condições	refluxo	)))	)))
rendimento/%	15%	15%	94%

*))) = ultra-som

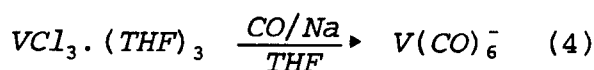
DONALDSON et alii, 1979, estudaram a velocidade de polimerização de nitrobenzeno em um campo ultra-sônico intenso na presença de solutos gasosos e líquidos. Observaram que a presença de solutos com solubilidade alta diminui a velocidade de reação como na presença de soluto líquido com pressão de vapor alta.

Sonólise de hidrocarbonetos à temperatura inferior a 0°C, leva à formação de hidrogênio, metano e etileno. O intermediário dessa reação envolve a formação de carbono excitado (C_2^*) que é luminescente, equação 3, SUSLICK e FLINT, 1987.



Suslick obteve o espectro do dodecano a -4°C, Figura 3, e atribuiu a transição do estado $d^3 \Pi_g$ para o estado $a^3 \Pi_u$. Esse efeito foi denominado sonoluminescência.

Na obtenção de compostos organometálicos é muito importante o uso de ultra-som. A reação de carbonilação apresentada na equação 4 ilustra o efeito do ultra-som. A metodologia clássica requer condições de temperatura e pressão altas, 160°C e 200 atm, respectivamente. Usando ultra-som estas condições podem ser reduzidas para 10°C e $4,3 \times 10^{-5}$ Pa (4,4 atm), respectivamente, MASON, 1990.



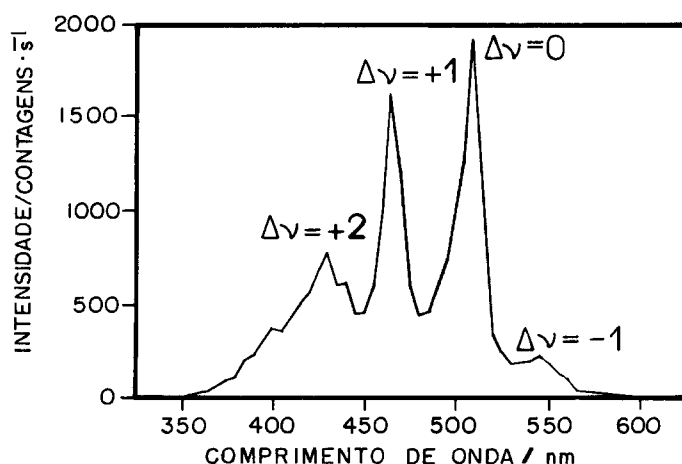


Figura 3. Espectro de sonoluminescência de dodecano sob argônio. Emissão é do estado excitado C_2 ($d^3 \Pi_g \rightarrow a^3 \Pi_u$). A temperatura da célula é -4°C ; pressão de vapor para esta temperatura é 0,006 torr, adaptado de SUSLICK e FLINT, 1987.

WEISSLER, 1959, propôs a formação de radicais hidroxílicos (OH) e átomos de hidrogênio (H), a partir dos resultados de irradiação por ondas ultra-sônicas de soluções aquosas de acrilamida, ácido fórmico e alil-tiouréia, sugerindo que radicais hidroxílicos recombina-se para formar peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

A sonificação de solução aquosa de 4,4-dimetil-1-pirrolina-1-óxido (DMPO), 4-[(1,1-dimetiletil)imino]metil]-metilpiridinium N-óxido (PYBN) e 2 metil-N-(4-piridinilmetileno)-2-propanamina N,N'-dióxido (POBN) leva a formação de radicais hidroxílicos e átomos de hidrogênio. Esses radicais foram detectados por espectroscopia de ESR pela identificação de adutos de: (H-DMPO), (OH-DMPO), (H-PYBN), (OH-PYBN), (H-POBN) e (OH-POBN), MAKINO et alii, 1982 e 1983.

Na manufatura de toners, usa-se fonte ultra-sônica como meio de dispersar o suporte e os monômeros contendo os agentes corantes, HIYOZU et alii, 1987.

RAO e DANFORTH, 1988, investigando o efeito da agitação ultra-sônica sobre a velocidade da sedimentação, dispersão de

sedimento, e dispersão da substância filtrada concluíram que o grau de dispersão de sílica após a filtração aumenta com o aumento do nível energético do ultra-som utilizado, diminuindo a área de superfície e o volume dos poros.

Quando dois líquidos imiscíveis (por exemplo água e óleo) são tratados com ultra-som, há um aumento na velocidade de formação de gotículas microscópicas com o aumento da superfície de contato e das forças coesivas, SUSLICK, 1989, resultando na formação de microemulsões.

1.2. UTILIZAÇÃO DE MICROONDAS EM QUÍMICA

Frequência de microondas está compreendida na faixa de 1×10^9 Hz a 5×10^{11} Hz abaixo da frequência da luz visível (aproximadamente 6×10^{14} Hz), WALKER, 1987.

No processo de aquecimento por microondas, o calor é gerado no interior do material em vez de se originar na parte externa. Como resultado o gradiente térmico e o fluxo de calor em materiais processados por microondas é o oposto daquele produzido em materiais por aquecimento convencional, baseado na condutividade térmica. Consequentemente, o aquecimento das partículas pequenas e grandes é rápido e eficiente, removendo constituintes voláteis com eficiência e reduzindo a tensão térmica que causa quebra durante o processamento. A absorção de energia microondas varia com a composição e estrutura de diferentes fases, SUTTON, 1989.

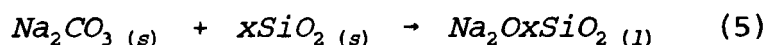
A água, solvente polar, é um excelente meio de aquecimento por energia de microondas, devido a absorção de energia que ocorre do interior do material para a superfície. Em consequência, nos sólidos hidratados a água se evapora e a secagem do material é rápida e homogênea, VILLEMIN e THIBAUT-STARZYK, 1991.

O forno de microondas doméstico por ser usado em laboratório de pesquisa, PAGNOTTA et alii, 1992, com o objetivo de diminuir o tempo de reação de Diels-Alder, Claisen e outras reações, GIGUERE et alii, 1986. GREEN e GOETZ, 1991, utilizaram forno de microondas para secagem de drierita (CaSO_4) reciclável.

I.3. SISTEMAS SÍLICA-CRÔMIO

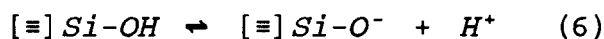
I.3.1. Sílica

Silicato de sódio solúvel, um dos precursores de sílica, pode ser obtido na fusão alcalina de areia com carbonato de sódio (barrilha) em fornos à temperatura de 1.500°C produzindo um líquido viscoso, silicato de sódio solúvel, conhecido comercialmente como "VIDRO-LÍQUIDO", conforme indicado na equação 5:

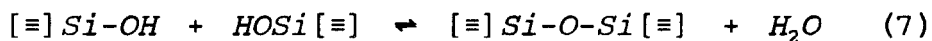


onde x representa a razão entre os óxidos do produto obtido. Comercialmente, soluções de silicato de sódio solúvel são produzidas pela dissolução em água sobre pressão, GLASSER, 1982.

A estrutura e a estabilidade das espécies presentes em solução são muito pouco definidas. A distribuição das espécies é governada por dois equilíbrios interdependentes: ácido-base, equação 6.



e polimerização-despolimerização, equação 7.



Abaixo de pH = 9, a solubilidade de todas as espécies da policondensação do ácido silícico é baixa, ocorrendo precipitação de sílica não cristalina ou gel. Acima de pH = 9, a dissociação torna-se significativa e a solubilidade entre as espécies monoméricas aumenta. Nestas condições tem-se uma mistura complexa das espécies em equilíbrio dinâmico, GLASSER, 1982.

Na precipitação de sílica a partir de silicato de sódio solúvel muitos parâmetros influem na precipitação: velocidade e

ordem de adição dos reagentes, temperatura, velocidade de agitação e natureza dos reagentes, PACKTER, 1986.

Quando silicato de metal alcalino é misturado com óxido forma-se inicialmente uma solução coloidal de óxido ortossilicato que, dependendo das condições de reação, resulta na formação de gel hidratado lenta ou rapidamente. Admite-se que os géis deste tipo consistem de um sólido de estrutura micelar com uma fase fluida presa por atração nos interstícios, KUMINS e GREENING, 1952 e ILER⁽⁴⁾, 1979.

Conhece-se alguns géis de sílica que contém 300 ou mais moléculas de água para cada SiO_2 . Na secagem, dependendo da temperatura alcançada no aquecimento, o gel de sílica é convertido a dióxido de silício anidro com maior ou menor eficácia, KUMINS e GREENING, 1952.

Um dos métodos de se obter sílica é através da precipitação a partir de silicato de sódio solúvel com solução aquosa de ácidos minerais, SEKI et alii, 1988 e 1990; SHIODA et alii, 1987, e WATABE et alii, 1987. Sílica pode ser obtida também através da mistura de silicato de sódio solúvel com sílica gel, YAMAMOTO et alii, 1987 e PORCHIA et alii, 1988.

Sílica coloidal é preparada pela precipitação rápida de soluções diluídas de silicato de sódio solúvel com ácido clorídrico e a retirada de cloreto com adição de solução diluída de hidróxido de sódio, ANTON, et alii, 1985.

KODAMA et alii, 1987, prepararam sílica pelo tratamento de casca de cereal (arroz) com solução de ácido fluorídrico. O composto obtido H_2SiF_6 , o qual é tratado com solução de hidróxido de amônio formando o $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ é filtrado e sua decomposição resulta na formação de sílica.

Sílica de alta pureza pode ser obtida através da oxidação do tetracloreto de silício, HENCH e VASCONCELOS, 1990 e MELLIAR-SMITH, 1980.

Purificação de sílica, obtida a partir de silicato de sódio solúvel, é feita pelo tratamento do precipitado com soluções de ácido nítrico, de peróxido de hidrogênio e depois separação do gel, SEKI et alii, 1988 e 1990, ou por método que utiliza aplicação de eletrodiálise reversa, DVORIN e PASQUA, 1989.

Sílica é usada na fabricação de fibras ópticas para telecomunicações à longa distância, FRANK e GOERTZ, 1988. Materiais de fibras ópticas para aplicações em telecomunicações podem ser divididos em duas classes: vidros com alto teor de sílica e vidros multicomponentes, ambas usando sílica de alta pureza. O método de obtenção do primeiro consiste de 90-95% de SiO_2 com pouca quantidade de GeO_2 , P_2O_5 , e/ou B_2O_3 adicionados para alterar o índice de refração. O vidro multicomponente usa borossilicato de sódio com aproximadamente 60% de sílica, MELLIAR-SMITH, 1980.

Sílica é também utilizada principalmente como camadas ópticas e aerogéis. Aerogéis, sólidos porosos transparentes preparados pela secagem dos géis acima do ponto crítico do solvente são usados como detectores de radiação "Cherenkov"* em reatores nucleares, FRICKE, 1988. Aerogéis são também comercializados como materiais vitrificados isolantes, SCHAEFER, 1989.

Hidrosol de sílica é usado como suporte de catalisador na polimerização de propileno até acrilonitrila, FROLOV, et alii, 1985. Sílica gel de estrutura porosa modificada é usada como suporte de catalisador, adsorvente, ou fase estacionária para cromatografia gasosa ou líquida, NASUTO, 1988 e ITO et alii, 1989.

Sílica não cristalina é utilizada como agente reforçante e carga para borrachas e elastômeros; como adsorvente; suporte de catalisadores; ou material isolante. Sílica em pó tem grande valor como agente para aprimorar o acabamento de superfícies no recobrimento com tintas, lacas e outras camadas orgânicas ("flatting"), KUMINS e GREENING, 1952.

Sílica gel com tamanho de poros finos é excelente como adsorvente de gases prontamente condensáveis. Agregados grandes são

*Radiação Cherenkov: Quando uma partícula de alta energia propagando-se através de um sólido transparente, inicialmente com velocidade superior à de radiação eletromagnética, perdem energia rapidamente, é observada a irradiação na forma de luz visível.

Esta radiação, denominada Cherenkov, pode ser comparada à onda de choque que se origina quando um objeto se move num fluido com velocidade maior do que a do som no mesmo meio. Esse efeito pode ser observado em reatores nucleares, onde é observada a emissão de luz azul-violeta em forma de cone na água que está sobre o reator nuclear.

inconvenientes ou menos convenientes como enchimento, agente testurizante, abrasivos de polimento ou materiais isolantes, KUMINS e GREENING, 1952.

Sílica purificada é utilizada na manufatura de semicondutor de silício, OKADA e MATSUDA, 1989, em circuito integrado, MATSUBARA et alii, 1987 e KASHIWASE et alii, 1986, e como enchimento ou carga (fillers) em resina selante para circuito integrado, substratos, partes eletrônicas e diversos vidros semicondutores, WATABE et alii, 1987 e KASHIWASE et alii, 1986. Microesfera de sílica colorida é usada como agente corante em cosmético, plástico, e lubrificantes, MIYOSHI KASEI, 1985.

Fibra óptica (multimodal) contendo sílica de alta pureza é utilizada para detecção de energia de microondas, AUCHTERLONIE et alii, 1987.

Também entre outras aplicações utiliza-se sílica na manufatura de materiais odontológicos moldados, WALKOWIAK et alii, 1986.

I.3.2. Crômio

Complexos de crômio(III) são considerados como compostos bastantes inertes, HENRY et alii, 1992, no entanto estão descrito na literatura, como em BAES e MESMER, 1976, cinco espécies de crômio(III) em solução aquosa em função do pH:

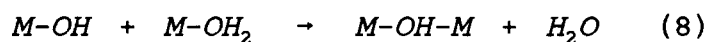
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	$h = 0$
$[\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$	$h = 1$
$[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$	$h = 2$
$[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^0$	$h = 3$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$	$h = 4,$

onde h é definido como a razão molar de hidrólise. Como consequência, o íon crômio(III) forma complexos aqua, aqua-hidróxido ou hidróxidos em solução aquosa, mas nunca óxido complexo.

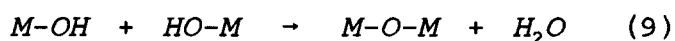
Estas observações podem ser sumarizadas de modo qualitativo usando-se um diagrama "carga-pH" como apresentado na Figura 4. Este

diagrama revela a natureza dos precursores como uma função da carga formal z do cátion M^{z+} e o pH da solução aquosa. Três domínios podem ser definidos, isto é: aqua complexo $[M(OH_2)_N]^{z+}$, hidróxido $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$, e óxido $[MO_N]^{(2N-z)}$. Assim um diagrama que apresenta cátions de valência baixa ($z < +4$) formam complexos aqua-hidróxido e/ou hidróxido em toda a faixa de pH. Cátion de valência alta ($z > +5$) formam complexos óxido-hidróxido e/ou óxido em toda a faixa de pH. Cátion tetravalentes ($z = +4$) estão na interface da linha, e por isso conduzem a um maior número de espécies possíveis, LIVAGE et alii, 1988.

Olação: O ataque nucleofílico de um grupo OH com carga negativa num cátion metálico com carga positiva leva à saída de um ligante aqua da esfera de coordenação do metal, formando uma ponte OH como apresentado na equação 8:



Oxolação: Dois grupos hidroxílicos reagem simultaneamente formando uma molécula de água e uma ponte "oxo" como apresenta a equação 9:



Esta reação inicia-se com adição nucleofílica de grupos OH no íon metálico. Em ambos os casos, as espécies reagentes são grupos OH e a condensação não ocorre em precursores hidrolizados em solução aquosa.

À temperatura ambiente, espécies altamente condensadas são obtidas ao redor do ponto de carga zero. No entanto, para que a oxolação ocorra, os grupos OH tem de estar carregados negativamente ($\delta_{OH} < 0$, onde δ = carga parcial). Por outro lado a adição nucleofílica não é possível e a condensação termina levando a um maior número de espécies oligoméricas pequenas chamadas de poliânions, POPE, 1983.

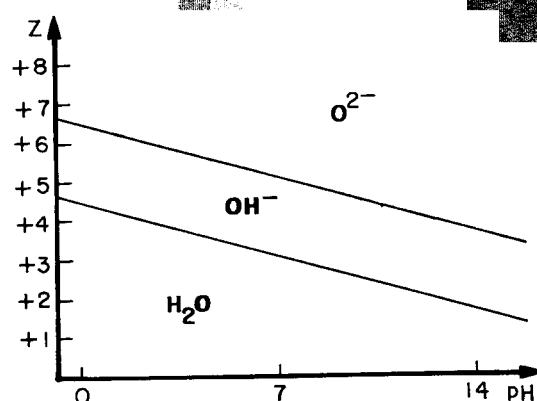


Figura 4- Diagrama "carga-pH", adaptado de LIVAGE et alii, 1988.

Várias espécies químicas são formadas quando uma base é adicionada em uma solução aquosa. Essas espécies estão em equilíbrio lento e são formadas simultaneamente devido ao gradiente de pH durante a adição de base, Tabela II.

TABELA II. Constante de equilíbrio para vários poliácidos de crômio(III), adaptado de HENRY et alii, 1992.

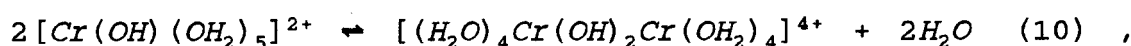
espécie	pK
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$	4,29
$[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{OH})_5]^{5+}$	1,60
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})_4]^{4+}$	3,68
$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{5+}$	4,35
$[\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{10}]^{6+}$	3,53
$[\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_5(\text{OH}_2)_{10}]^{5+}$	0,89

A adição de excesso de base na solução de crômio(III) à temperatura ambiente leva à formação de uma solução verde contendo ânions cromito, $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^-$. A acidificação rápida não regenera o íon crômio(III), azul-violeta, mas uma solução verde, cor de cromito.

Embora a natureza da solução de cromito não tenha sido estudada em detalhe, esta observação sugere que cada solução é

composta de espécies polinucleares. A formação do hidróxido trímero é favorecida pela acidificação de uma solução contendo cromito, SPICCIA, 1988.

Quando $z-h \geq 1$ a condensação inorgânica não ocorre indefinidamente para formar uma fase sólida. Isto é principalmente devido ao fato de que a força nucleofílica do grupo hidróxido $\delta(OH)$ varia durante o processo de condensação. Na reação de dimerização típica de crômio(III), equação 10:



grupos OH são carregados negativamente no monômero [$\delta(OH) = -0,02$]. Estes tornam-se carregados positivamente no dímero [$\delta(OH) = +0,01$]. A carga parcial dos grupos hidróxido pode mudar o sinal durante o processo de condensação, devido à eliminação de moléculas de água, diminuindo seu poder nucleofílico, LIVAGE et alii, 1988.

O modelo de carga parcial de uma espécie é baseado no simples conceito de eletronegatividade χ , dureza de Person η e maleabilidade σ , equação 11:

$$\delta_i = (\chi - \chi_i^0) / 1,36 (\chi_i^0)^{\frac{1}{2}} \quad (11) \quad .$$

A equação 11 pode ser escrita por:

$$\delta_i = \sigma_i (\chi - \chi_i^0) \quad (12) \quad ,$$

$$\text{onde: } \chi = \sum_i (\chi_i^0)^{1/2} + 1,36z / \sum_i 1 (\chi_i^0)^{-1/2};$$

$$\sigma_i = [1,36 (\chi_i^0)^{1/2}]^{-1};$$

χ^0 = eletronegatividade de Pauling;

z = estado de oxidação do cátion ($1 \leq z \leq 8$).

Estas reações de dimerização podem ser facilmente acompanhadas pela troca de cor. O monômero $h=0$ e o dímero μ -hidróxido-tetraaquacrômio(III), proveniente de sulfato de crômio,

são verdes enquanto o composto di- μ -hidróxido-bis[tetraaquacrômio(III)]Cr-Cr, equação 10, é azul.

Grupos hidróxidos tem carga parcial positiva ($\delta = +0,01$), enquanto no dímero azul, a carga parcial é negativa e não favorece a condensação, HENRY et alii, 1992.

Géis de óxido de crômio hidratados podem ser obtidos por tratamento de precursores de sulfato, nitrato, cloreto, ou acetato de crômio(III) com hidróxido de amônio ou de potássio, BUNCE e FINCH, 1913. Estes géis são não cristalinos para raios-X, mas frações pequenas de CrOOH cristalino e Cr(OH)₃ microcristalino podem às vezes ser detectadas. Medidas de TG tem mostrado que os géis tem estequiometria [Cr(OH)₃(OH₂)₃].nH₂O e confirmados por EXAFS que grupos hidroxílicos condensam-se para formar ligação Cr-O-Cr sem diminuir o número de coordenação do crômio(III), SINGH et alii, 1983.

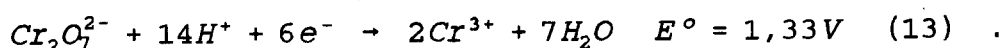
Entre os diferentes métodos de obtenção, o processo sol-gel oferece algumas vantagens para produzir catalisadores. Por esse processo podem ser obtidos pós com área de superfície alta e distribuição de tamanho de poros uniformes. Desde que misturas homogêneas podem ser feitas em escalas moleculares, a reatividade química da superfície do óxido pode ser aumentada, LIVAGE et alii, 1988.

Adsorção de hidrogênio ocorre na superfície de géis de óxido de crômio que é catalisador eficiente de desidrogenação-ciclicização de parafinas, BURLWELL e TAYLOR, 1936. Estes géis tem sido preparados pela precipitação lenta com solução diluída de hidróxido de amônio e de nitrato de crômio, e pela gelificação de acetato de crômio e redução de ácido por álcool ou outro agente redutor, tal como açúcar ou ácido oxálico. O gel de óxido de crômio obtido através da redução com ácido oxálico é o catalisador mais eficiente na reação de desidrogenação-ciclicização de n-heptano, TURKEVICH et alii, 1941.

O óxido de crômio(III) tem estrutura do tipo corundum, e sua maior aplicação é como pigmento verde. Ele é um semicondutor e é antiferromagnético abaixo de 35°C, GRENWOOLD e EARNSHAW, 1985.

Dicromato de sódio, Na₂Cr₂O₇.2H₂O, produzido a partir do cromato é comercialmente o composto mais importante do crômio.

Constitui uma grande variedade de pigmento usados na manufatura de tinta, tinta de impressão, borracha e cerâmica. A partir deste são formados cromatos usados como inibidor de corrosão, fungicida, etc. Dicromato de sódio é usado como oxidante em alguns processos de química orgânica; igualmente, soluções de dicromato acidificada são usadas como oxidantes fortes em análise volumétrica, equação 13:



O dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é usado como padrão primário por não ter caráter higroscópico, GRENWOOLD e EARNSHAW, 1985.

I.3.3. Sílica-crômio

Segundo Iler^(a), 1979, quando silicato de sódio solúvel é misturado com soluções de sais de íons metálicos ocorre precipitação de silicato contendo o íon metálico de natureza não cristalina e insolúvel. De qualquer maneira, a natureza do precipitado é muito influenciada pela intensidade de agitação localizada da mistura e da solução presente em excesso. Quando o sal de íon metálico é misturado, em alguns pontos da solução resulta na formação de íons metálicos poliméricos ou hidróxidos de íons metálicos coloidais, não cristalinos. Para essas reações a precipitação de silicato de íon metálico a partir de solução aquosa à temperatura ambiente não produz o silicato correspondente, mas em vez disso usualmente resulta numa mistura coloidal onde pode ser visualizada como uma adsorção do íon metálico na sílica gel ou uma coagulação mútua (heterocoagulação) do hidróxido coloidal de carga positiva e sílica coloidal de carga negativa.

BALAYAN et alii, 1982, prepararam sílica contendo íons európio(III), pela precipitação de sílica a partir de silicato de sódio solúvel com solução ácida de terra-rara, controlando a velocidade de adição do ácido, a temperatura, o tempo de reação e o envelhecimento. O precipitado foi separado do sobrenadante por filtração à pressão reduzida e os sais solúveis foram eliminados lavando sob agitação com água deionizada à temperatura ambiente.

MYERS e LUNSFORD, 1985, prepararam crômio(III) suportado em sílica gel através da impregnação, na sílica gel, com solução aquosa de cloreto de crômio hexahidratado. O gel impregnado foi seco em ar a 100°C por 12 horas. A impregnação de crômio(VI) na sílica gel foi feita pelo mesmo método, usando-se solução diluída de ácido crômico.

CLIMENT et alii, 1988, prepararam sílica contendo dicromato de potássio através da impregnação de sílica com solução aquosa de ácido sulfúrico e dicromato de potássio.

Na precipitação de sílica contendo crômio, ITO et alii, 1987, misturaram solução aquosa de nitrato de crômio com amônia e sílica coloidal, e secaram o precipitado. Outro método semelhante é o de precipitação a partir de solução aquosa de sais de crômio (cloreto ou nitrato) misturada com solução diluída de hidróxido de amônio. O precipitado obtido é filtrado e seco. O hidróxido de crômio é misturado com sílica coloidal sobre pressão moderada, e depois sinterizado, AJIOKA et alii, 1987.

IONE et alii, 1984, prepararam sílica cristalina contendo crômio pelo método hidrotérmico, usando sílica gel, hidróxido de sódio, sal de crômio e brometo de tetrabutylamônio.

O íon crômio(III) apresenta uma inércia química peculiar em relação à sílica monomérica, quando comparado com o íon alumínio(III). O íon cromito não reage tão facilmente com sílica como o íon aluminato (AlO_2^-). Isso ocorre porque o íon crômio(III) é maior que o alumínio(III) e não pode se ajustar na estrutura da sílica para dar ânion estável igual ao aluminossilicato (SiAlO_4^-). SIFFERT e SANYAL, 1968, aqueceram sílica não cristalina sobre pressão com uma mistura de hidróxido de crômio(III) e hidróxido de alumínio(III) por dois dias a 300°C, unicamente se formou aluminossilicato. Este fato explica a provável raridade de silicato de crômio na natureza, ILER^(b), 1979.

Devido à escassez de silicato de crômio na natureza é importante desenvolver rotas sintéticas de obtenção de silicato de crômio. O domínio da técnica de preparação de crômio suportado em sílica é de interesse devido a importância industrial desse sistema como catalisador de polimerização e de oxidação e como pigmento.

A identificação do estado de oxidação do crômio presente no

sítio ativo do catalisador é um assunto de controvérsia, MYERS e LUNSFORD, 1985. Nesse mesmo trabalho, Myers e Lunsford concluíram que o sítio ativo do crômio está no estado de oxidação +3 (Cr^{3+}).

Tem sido investigado por vários grupos de pesquisa a questão do sítio catalítico ativo do catalisador de Philips, crômio (VI) na sílica gel obtido por CLARK et alii, 1956. Na polimerização de etileno esse catalisador consiste de superfície mononuclear e dinuclear de crômio(II). REBENSTORF, 1989, concluiu em seu trabalho que as espécies dinucleares de crômio(II) e crômio(III) são ativas para a polimerização.

Na manufatura de produtos oligoméricos puros pela polimerização de olefinas (C_4-6), pode-se utilizar silicato de crômio como catalisador heterogêneo, VLASOV et alii, 1989.

Cloro gasoso pode ser obtido a partir de cloreto de hidrogênio em presença de oxigênio, utilizando-se óxido de crômio suportado em sílica como oxidante, AJIOKA et alii, 1987.

Dicromato de potássio suportado em sílica pode ser usado na reação de oxidação de mentol a mentona, CLIMENTE et alii, 1988.

Para melhorar a resistência à umidade e oxidação em discos ópticos utiliza-se camada protetora de crômio, ONO et alii, 1987.

Filmes de óxido de silício e crômio são utilizados como semicondutores, HEINRICH, 1985.

$\text{NaCr}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, sintetizado à baixa temperatura, de estrutura "clinipyroxene" apresenta uma excelente cor esmeralda, de alta pureza e pode ser usado como pigmento cerâmico de estabilidade térmica alta para pintura de vidros cerâmicos e plásticos orgânicos, HUND, 1986.

O método de obtenção de sílica de alta pureza a partir de alcóxidos é de valor elevado. Uma rota alternativa e econômica, de obtenção de sílica, pode ser através de sua precipitação a partir de silicato de sódio solúvel com solução ácida e com purificação posterior.

II. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são:

- Obtenção e purificação de sílica e sílica contendo crômio em pequenas proporções, a partir de silicato de sódio solúvel e solução ácida de nitrato de crômio;
- Estudar o efeito de crômio, de temperatura e do ultra-som nas características morfológicas de sílica.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. ANÁLISE QUÍMICA DE SILICATO DE SÓDIO SOLÚVEL DE PARTIDA

Neste trabalho utilizou-se silicato de sódio solúvel "MEIA LUA", tipo semi-alcalino, H300 NDL da ICI do Brasil S.A. Fez-se análise de silicato de sódio solúvel, para determinação da razão (R) entre sílica e óxido de sódio, onde R especifica a composição química do silicato de sódio solúvel. Essa relação R é equivalente a x na fórmula química, por exemplo: $\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$, onde x corresponde ao valor de R.

A análise química consiste na titulação ácido-base de óxido de sódio e análise gravimétrica de sílica, catálogo da ICI do Brasil.

III.1.1 Titulação de óxido de sódio

Pesou-se aproximadamente 1 g de silicato de sódio solúvel em balança analítica METTLER H51. Diluiu-se com água destilada até completar o volume de 100 mL. Titulou-se a amostra com solução de ácido clorídrico Titrisol 1,0 Mol L^{-1} , usando solução etanólica de vermelho de metila a 5% como indicador.

A porcentagem de óxido de sódio foi calculada pela equação 1:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}) \times \text{Mol} \times 100}{m_{\text{am}} \times 2} \quad (1) ,$$

onde: V_{HCl} = volume gasto de HCl;

M_{HCl} = molaridade de HCl;

Mol = massa molecular = 61,9790 g;

m_{am} = massa da amostra.

III.1.2. Análise gravimétrica de sílica

Tarou-se um cadinho com tampa em balança analítica. Adicionou-se aproximadamente 1 g de silicato de sódio solúvel. Calcinou-se a 400°C por 2 horas em forno mufla da FORLABO nº 620. A diferença de massa é o teor em água da amostra.

A porcentagem de sílica é calculada pela equação 2:

$$\%SiO_2 = \frac{m_{SiO_2} \times 100}{m_{am}} \quad (2) \quad ,$$

onde: $m_{SiO_2} = m_s - m_{Na_2O}$,

m_s = massa do sólido;

$m_{Na_2O} = m_{am} \times \%Na_2O$;

m_{am} = massa da amostra.

III.2. MÉTODOS

A preparação de sílica e sílica contendo crômio consiste nas respectivas precipitações a partir de silicato de sódio solúvel com solução aquosa de ácido nítrico, ou solução aquosa de ácido nítrico contendo nitrato de crômio. Os métodos de precipitação e purificação estão esquematizados na Figura 5, pg. 31. e Tabela V em anexo, ou pg. 72 descrevendo os tratamentos com a respectiva identificação.

III.2.1 Precipitação de sílica sob aquecimento convencional

Pesou-se em frasco Kettle, 66,82 g de silicato de sódio solúvel (20 g de SiO_2) em balança semi-analítica METTLER PC 4.400-DELTA RANGE. Diluiu-se com 334 g de água deionizada (16,4 vezes a massa de sílica). Precipitou-se nas temperaturas de 50°C e 80°C, com o sistema sob refluxo e agitação moderada, Figura 6, pg. 32. O controle de temperatura foi feito com um banho termostatizado da VEB MLW PRÜFGERATE-WERK MEDINGEN SITZ FREITAL U6 e a agitação foi feita com agitador mecânico FANEN, CONTRAC MOD 1000.

Adicionou-se 120 mL de solução de ácido nítrico 3 MolL⁻¹ p.a. da Merck ou da Reagem, fez-se a adição desta solução em 1 hora. Terminada a adição de ácido, deixou-se o sistema sob refluxo por mais 1 hora, obtendo-se uma dispersão coloidal.

III.2.2. Precipitação de sílica contendo crômio sob aquecimento convencional

Precipitou-se sílica contendo crômio semelhante ao método anterior, substituindo-se solução de ácido nítrico 3 MolL⁻¹ por solução de ácido nítrico 3 MolL⁻¹ contendo nitrato de crômio nonohidratado p.a. da Riedel-de-Haen, na proporção de Cr₂O₃/SiO₂ de 3% em massa (3,16 g Cr(NO₃)₃.9H₂O).

III.2.3. Precipitação de sílica e de sílica contendo crômio sob banho de ultra-som

Procedeu-se seguindo os métodos anteriores (precipitação de sílica e de sílica contendo crômio sob aquecimento convencional), acoplando-se ao banho termostatizado um banho de ultra-som da THORNTON, tipo U.SOM, modelo T14, potência de entrada 90 W, 60 Hz e potência de saída 40 KW.

III.2.4. Tratamentos dos sistemas

Para eliminação de impurezas de íons Al³⁺, Fe³⁺ e Mg²⁺ presentes no silicato de sódio solúvel de origem e nitrato de sódio, dividiu-se a dispersão coloidal obtida em oito partes. Fez-se as etapas de purificações com extração com ácido nítrico 3 MolL⁻¹, extração com água deionizada e diálise, ou a combinação dessas, como representado na Figura 5.

III.2.4.1. Extração com solução de ácido nítrico 3 MolL⁻¹

Colocou-se uma fração da dispersão coloidal em um tubo com placas de vidro sinterizado nas duas extremidades e introduziu-se em extrator contínuo (Soxhlet), Figura 7, pg. 33. Fez-se a extração até completar cinco refluxos, aproximadamente 3 horas após o primeiro refluxo.

III.2.4.2. Extração com água deionizada

Procedeu-se semelhante ao método de purificação anterior, substituindo-se solução ácida por água deionizada, o tempo para completar 5 refluxos foi de 3,5 horas após o primeiro refluxo.

III.2.4.3. Diálise

Colocou-se uma fração da dispersão coloidal em membrana porosa (tubo de diálise) da Inlab com dimensões de 25x16 mm cod. 132,812661. Introduziu-se em uma proveta contendo 600 mL de água deionizada. Após 3 dias trocou-se a água da proveta e deixou-se por mais 4 dias.

III.2.5. Secagem

A dispersão coloidal tratada foi seca em forno de microondas WESTINGHOUSE EM 900 adaptado no laboratório. PECORARO et alii, 1989. Controlou-se a secagem através de um temporizador, deixando o forno 5 segundos ligado e 20 segundos desligado, alternadamente. O sólido obtido foi pulverizado em almofariz de ágata por 5 minutos.

III.3. CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICA

Sílica e sílica-crômio pulverizados foram caracterizados por: difratometria de raios-X e espectroscopia vibracional infravermelho para acompanhar a eficácia das purificações. Caracterizações por: microscopia eletrônica de varredura; picnometria de hélio para medida de densidade; sedimentometria detectada por raios-X; espectrofotometria de absorção atômica; porosimetria de mercúrio e medida de superfície específica por adsorção de nitrogênio, pelo método de isothermas de B.E.T., para obter informações a respeito da morfologia e tamanho das partículas, quantidade de crômio na sílica, porosidade e superfície específica das partículas.

III.3.1. Análise de crômio por espectroscopia de absorção atômica

A análise de crômio na sílica foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica da INTRALAB AA-1475. Na preparação da amostra fez-se digestão de sílica com uma mistura de ácido nítrico concentrado p.a. da Merck e ácido fluorídrico a 40% p.a. da Rio Lab. Obteve-se a curva-padrão e fez-se a análise de crômio na sílica.

III.3.1.1. Preparação da curva-padrão de crômio

Preparou-se soluções nas concentrações de 8 ppm a 2 ppm, a partir de solução estoque de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,1000 molL⁻¹ em meio de HCl 0,1 molL⁻¹. Leu-se três valores de absorbância para cada padrão e traçou-se a curva-padrão.

III.3.1.2. Preparação da amostra

Secou-se a amostra em estufa da FABBE 119, a 100°C por 1 hora, pesou-se em bequer de teflon aproximadamente 0,5 g de amostra. Adicionou-se 1 mL de água deionizada, 5 mL de ácido

nítrico concentrado e 25 mL de ácido fluorídrico a 40%. Aqueceu-se a 100°C por 1 hora com o bequer tampado. Eliminou-se o tetrafluoreto de silício (SiF_4), excesso de vapores de ácidos fluorídrico e nítrico (vapores brancos) a 100°C por 4 horas. Durante a evaporação adicionou-se água deionizada pelas paredes do bequer. Diluiu-se a solução a 500 mL.

III.3.1.3. Determinação de crômio na sílica

Fez-se 3 leituras de absorbância para cada amostra, utilizando-se chama levemente redutora, fenda de 0,2 nm, corrente da lâmpada de 5 mA e comprimento de onda de 357,9 nm. Por interpolação da curva-padrão determinou-se a concentração de crômio na sílica.

III.3.2. Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos compostos foram obtidos pelo método do pó, em difratômetro de raios-X HZG-4B, no intervalo de 2θ de 4° a 60°, utilizando-se tubo de cobre e filtro de níquel. As amostras foram colocadas em suporte de alumínio metálico, tomando-se o cuidado de compactar as amostras evitando orientação de partículas.

Pelos difratogramas obtidos com os picos de difração, calculou-se as distâncias interplanares, d_{hkl} . Através das distâncias interplanares dos possíveis compostos esperados pode-se obter informações sobre as fases de impurezas contidas nas amostras.

As distâncias interplanares d_{hkl} são calculadas através da equação 3:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3) \quad ,$$

onde: n = número inteiro;

λ = comprimento de onda de raios-X, $\text{Cu}(k\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$;

d = distância interplanar;

θ = ângulo de refração.

III.3.3. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção no infravermelho dos compostos foram obtidos em espectrofotômetro Nicolet 730 FT-IR, na região de $4.000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de KBr. Usou-se uma relação de amostra:KBr de 1:10, misturadas e trituradas sistematicamente em almofariz de ágata. As pastilhas foram feitas sob pressão de 10.000 Kgcm^{-2} .

Para os espectros vibracionais, estimou-se as frequências das bandas pelas leituras das intensidades máximas. As atribuições das bandas observadas foram feitas por comparação de espectros já conhecidos, tanto para o grupo nitrato como para a sílica e silicatos.

Para se acompanhar a eficiência do tratamento de purificação fez-se integração, do espectro de % de absorbância, na região de $1560,2\text{--}1300,0 \text{ cm}^{-1}$ para amostras contendo grande quantidade de íon nitrato e de $1391,4\text{--}1356,2 \text{ cm}^{-1}$ para amostra contendo pouca quantidade de íon nitrato.

Como estes resultados são influenciados por: relação de massa da amostra com a massa de KBr; mistura, tamanho de partícula e espessura da pastilha, manteve-se sempre as mesmas condições. Obteve-se os espectros diretamente sem fazer correções (função de ajuste de curva).

III.3.4. Picnometria de hélio para medida de densidade

Medidas de densidade foram feitas em picnômetro de hélio MICROMERITCS, (MULTIVOLUME PYCNOMETER 1.305). As amostras foram inicialmente secas por 3 horas em forno de microondas, deixou-se 5 segundos ligado e 45 segundos desligado. Colocou-se a amostra no recipiente (5 cm³), fez-se vácuo por 4 horas. Leu-se a pressão da câmara da amostra e depois a pressão de expansão das câmaras. Calculou-se o volume da amostra aplicando-se os valores de pressões lidos anteriormente na equação 4:

$$V_{am} = V_{cell} - V_{exp} / \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (4) \quad ,$$

onde, V_{am} = volume da amostra;

V_{Cell} = volume da câmara da amostra (8,297 cm³);

V_{exp} = volume de expansão das câmaras (6,259 cm³);

P_1 = pressão da câmara da amostra;

P_2 = pressão de expansão das câmaras.

Pesou-se a amostra e calculou-se a densidade (ρ) pela equação 5:

$$\rho = m_{am} / V_{am} \quad (5) \quad ,$$

onde: m_{am} = massa da amostra (g);

V_{am} = volume da amostra (cm³).

III.3.5. Sedimentometria detectada por raios-X

Distribuição do tamanho de partículas foi obtida em um sedígrafo MICROMERITCS, MICROMERITICS SEDIGRAPH 5.000 ET; utilizando fonte de raios-X mole com radiação primária da linha WL _{α} , tendo energia de aproximadamente 10.000 eV e comprimento de onda de 1,25Å. A medida fundamenta-se na velocidade de sedimentação de partículas da suspensão.

Preparou-se uma suspensão usando aproximadamente 1,8g de amostra em 20mL de uma mistura de água deionizada e etileno glicol p.a. da Merck a 50% em massa. Estabilizou-se a suspensão empregando-se uma sonda ultra-sônica pulsada (50% do tempo) à frequência de 20KHz e a potência de 12 Wcm⁻² por 5 minutos. A sonda ultra-sônica usada foi Vibra Cell da SONICS & MATERIAL, INC, VC 600. Adicionou-se solução de pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇.10H₂O) p.a. da Nuclear, sonificou-se por 10 segundos continuamente à mesma frequência e potência.

A velocidade de varredura do feixe de raios-X foi calculado em função da densidade da amostra, equação 6:

$$Velocidade \text{ (start } \mu\text{m)} = \frac{(211,8) (\rho - \rho_o)}{\eta} \text{ (multiplicador)} \quad (6) ,$$

onde: ρ = densidade da amostra;

ρ_o = densidade do solvente;

η = viscosidade do solvente;

multiplicador = 3,239.

O Apêndice 1 resume o princípio da técnica.

Da curva de distribuição de tamanho de partículas em função da porcentagem em massa acumulada fez-se o histograma de tamanho de partícula em função da frequência (% em massa acumulada). Como a distribuição do tamanho de partícula não segue uma distribuição normal, então calculou-se o tamanho médio das partículas pela equação 7:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (7) ,$$

desvio-padrão (s), equação 8:

$$s = [(\sum x^2 - n\bar{x}^2) / (n - 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (8) \quad ,$$

onde: $\sum x$ = somatório do tamanho de partículas;

$\sum x^2$ = somatório dos quadrados do tamanho de partículas;

n = número de família.

Mediana e moda: mediana é a família de tamanho de partículas onde a soma das frequências é igual a 50% do valor total (50% da massa acumulada); moda é a família ou conjunto de famílias mais populosos (maior frequência).

III.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-T330A. Fez-se uma suspensão da amostra numa mistura de água deionizada e etileno glicol ($C_2H_6O_2$) p.a. da Merck a 50% em massa. A suspensão foi estabilizada empregando-se uma sonda ultra-sônica pulsada (50% do tempo) a frequência de 20 KHz, potência de 12 Wcm⁻² por 20 segundos.

Gotejou-se duas ou três gotas da suspensão sobre uma placa de mica limpa, previamente colada sobre um suporte limpo e polido. Após evaporação do solvente, metalizou-se com ouro utilizando-se um metalizador EDWARDS S150B. Fez-se a medida aplicando-se corrente de 4 mA no filamento e diferença de potencial de 20 KV entre o filamento e a amostra.

III.3.7. Porosimetria de mercúrio

Medidas de porosidade foram obtidas em porosímetro de mercúrio MICROMERITCS, PORE SIZER 9310, acoplado a um microcomputador PCxt de 256 Kbytes de memória RAM e uma impressora GRAPHICS 5.000.

Colocou-se aproximadamente 0,1g de amostra num porta-amostra (penetrômetro). Fez-se vácuo até atingir pressão de 0,1 psia. Completou-se o volume do penetrômetro com mercúrio, retirou-se as bolhas de ar do óleo e ajustou-se a pressão para 14,3 psia (1 atm). Aplicou-se pressão no mercúrio, pela pressurização do óleo, até pressão de 30.000 psia (2.095 atm), essa etapa é chamada de intrusão de mercúrio. O outro estágio é a despressurização do mercúrio e é conhecido como extrusão de mercúrio.

Os valores de pressão aplicada e de volume de mercúrio gasto foram analisados pelo microcomputador, que relaciona a pressão aplicada ao diâmetro de poro. Como as amostras possuem três tamanhos de poros distintos, fez-se um gráfico de intrusão de mercúrio em função do diâmetro de poros, através de um programa gráfico (CHART). O tamanho médio de poros e o volume gasto na intrusão foram determinados pelos pontos de inflexão da curva, aplicando-se o método dos círculos.

Pela equação 9 estimou-se o volume de microporos (V_{ma}) que não foram preenchidos por mercúrio.

$$V_{ma} = (1/\rho_{Hg}) - (1/\rho_{He}) \quad (9) \quad ,$$

onde: ρ_{Hg} = densidade da amostra obtida pela porosimetria de mercúrio;

ρ_{He} = densidade da amostra obtida por picnometria de hélio.

O Apêndice 2 apresenta o resumo do princípio da técnica.

III.3.8. Medida de superfície específica por adsorção de nitrogênio, pelo método de isotermas de adsorção de B.E.T.

As medidas de superfície específica foram realizadas através da adsorção física de nitrogênio à temperatura de seu ponto de ebulição (aproximadamente -195°C), em medidor de superfície

específica CG 2.000 da INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS LTDA, acoplado a um integrador processador CG 300.

Colocou-se aproximadamente 0,1g de amostra e passou-se uma mistura a 10% de $N_{2(g)}$ em $He_{(g)}$ até pressão de 2 atmosferas e pressão relativa (P/P_0) inferior a 0,3. O hélio foi empregado como diluente, pois nestas condições de temperatura, ele não é adsorvido. O nitrogênio adsorvido fisicamente, em cada pressão parcial, causa uma alteração na composição da mistura dos gases após a passagem pelo porta-amostra e é detectada pelo detector de condutividade térmica ligado ao integrador processador.

Aqueceu-se a amostra, retirando-se o frasco Dewar com $N_{2(l)}$. A dessorção é registrada sob a forma de picos de sinais contrários, porém com a mesma linha base que corresponde à posição de equilíbrio entre a fase gasosa e a amostra.

As etapas de adsorção e dessorção foram feitas 3 vezes para cada amostra. As áreas das bandas de cada adsorção e dessorção, foram integradas e aplicadas na equação de B.E.T. (Apêndice 3) pelo integrador processador que fornece o valor de superfície específica.

Calculou-se o diâmetro médio de partícula (d) primária, admitindo-se a forma esférica, a partir da equação 10:

$$d = (2x3) / (\rho S) \quad (10) \quad ,$$

onde: ρ = densidade do esqueleto;

S = superfície específica.

No Apêndice 3 encontra-se um resumo do princípio da técnica.

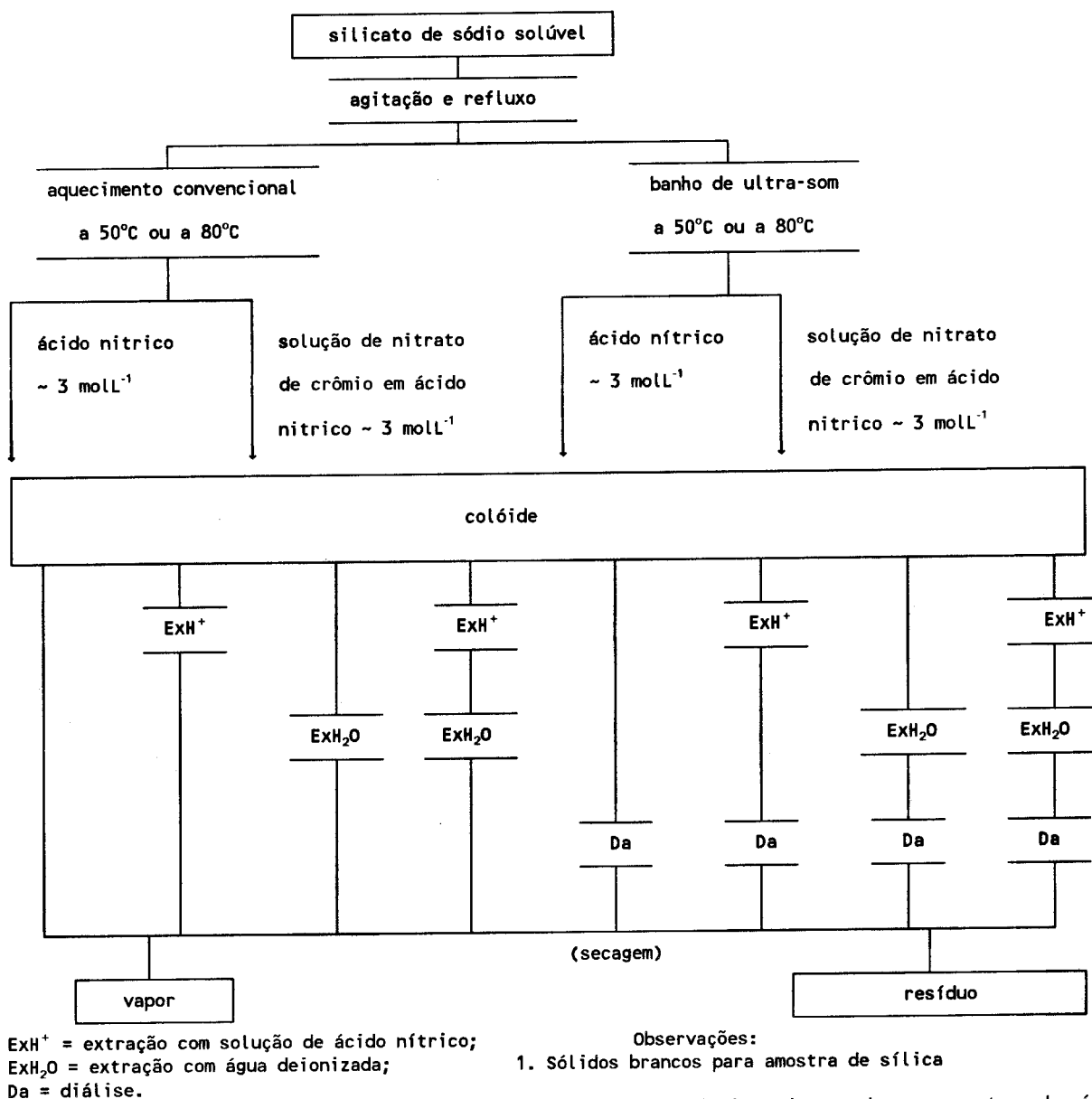


Figura 5. Fluxograma dos métodos de precipitação e tratamentos de purificação

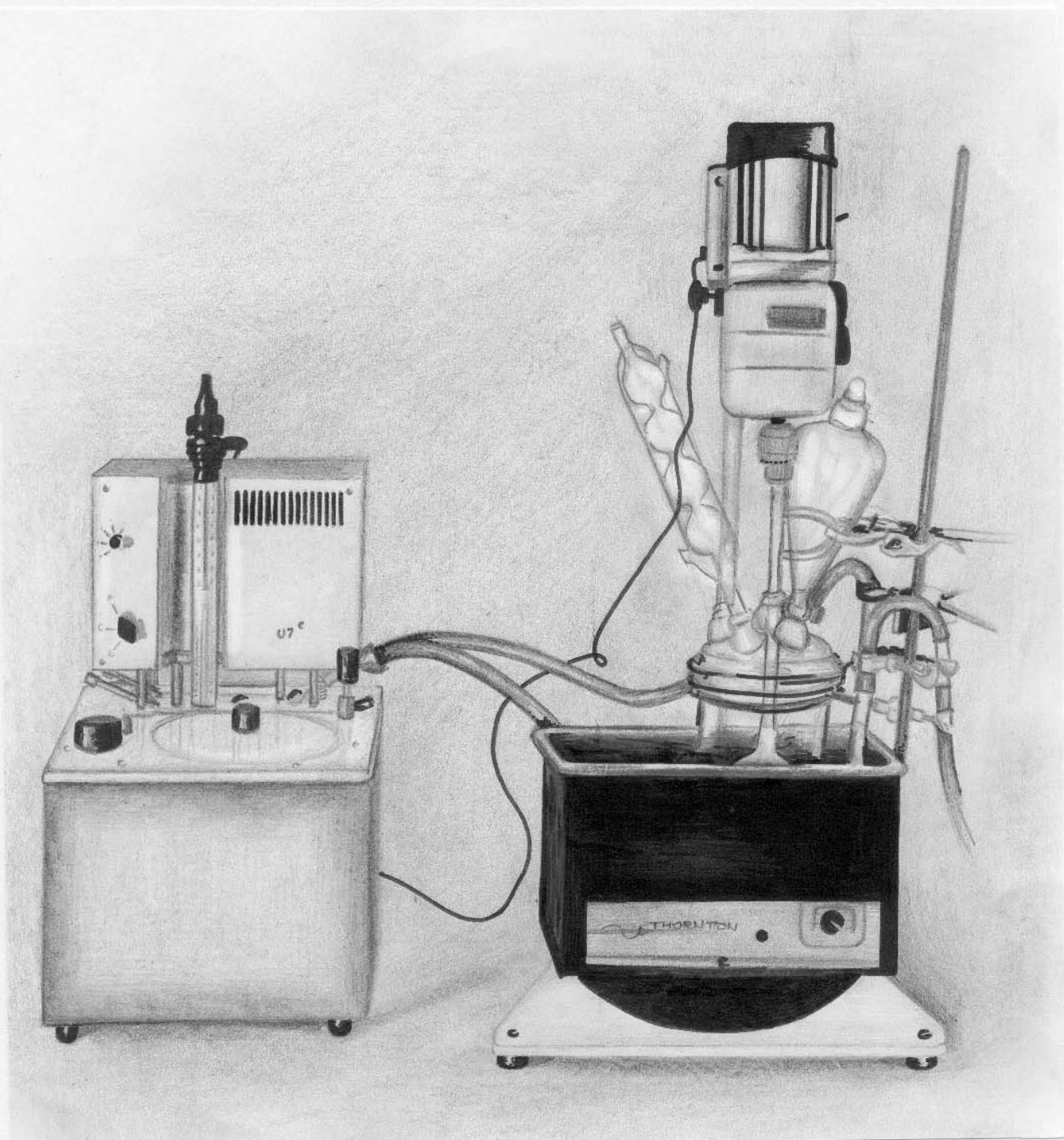


Figura 6. Esquema do aparelho de precipitação de sílica e de sílica-cromo

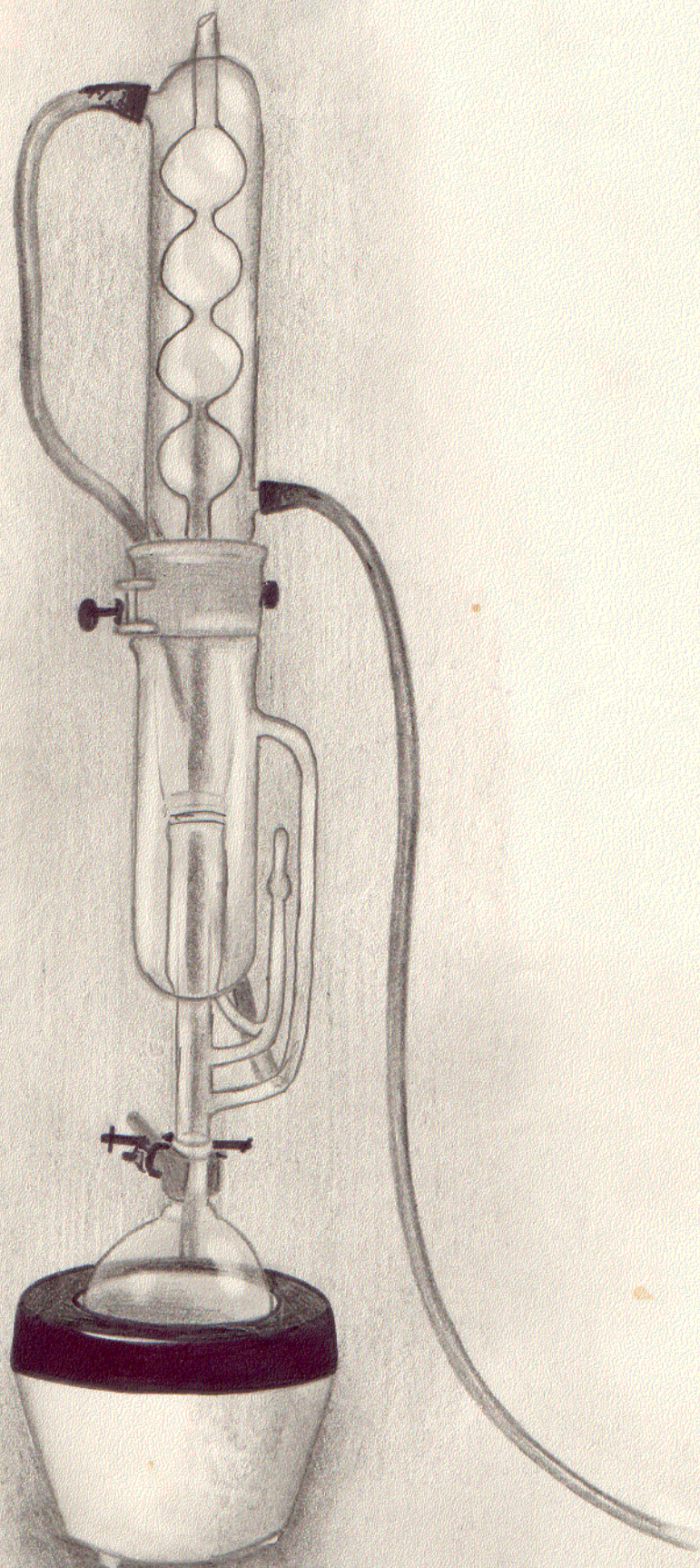


Figura 7. Esquema do extrator Soxhlet

IV. RESULTADOS

IV.1 Figuras

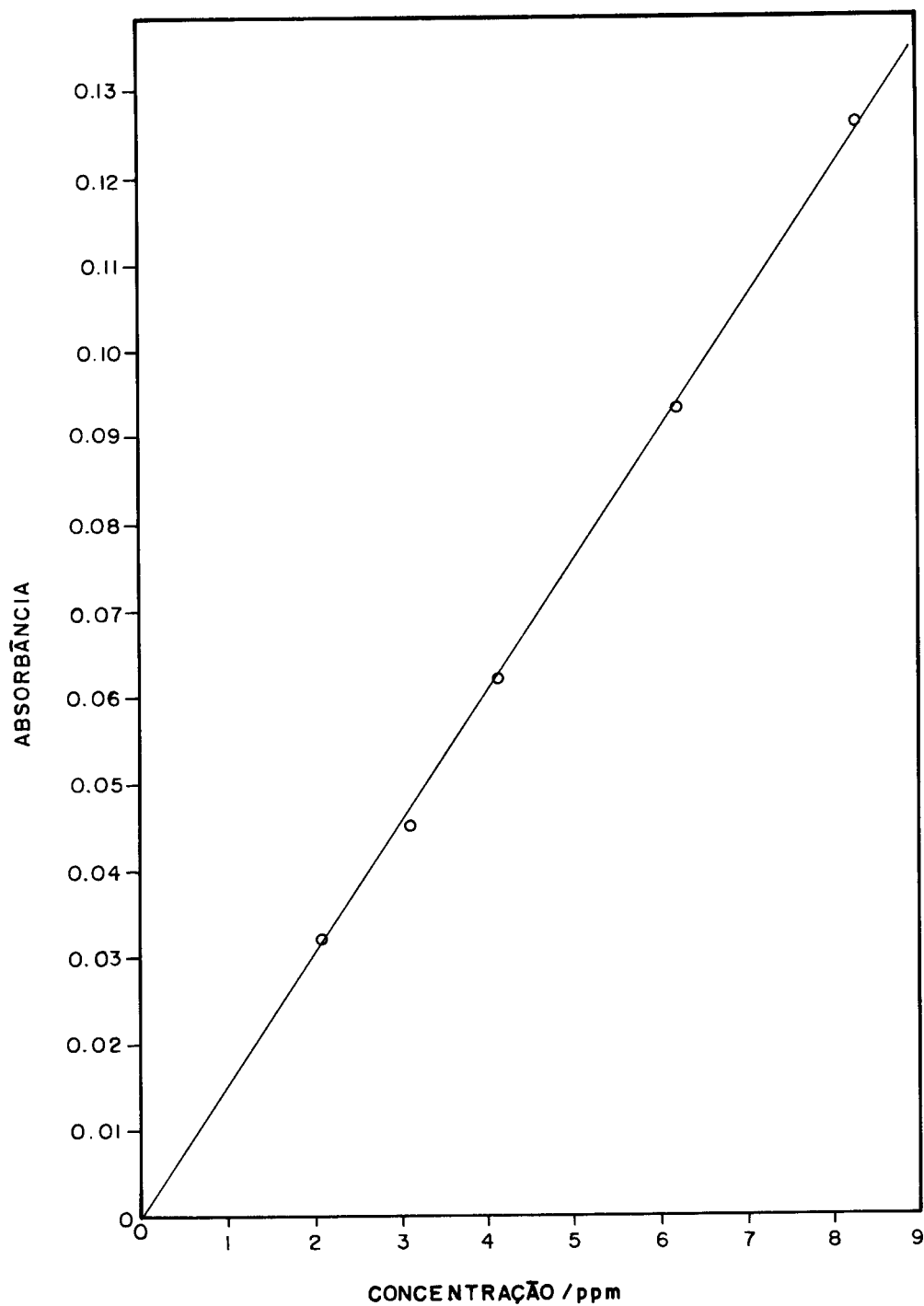
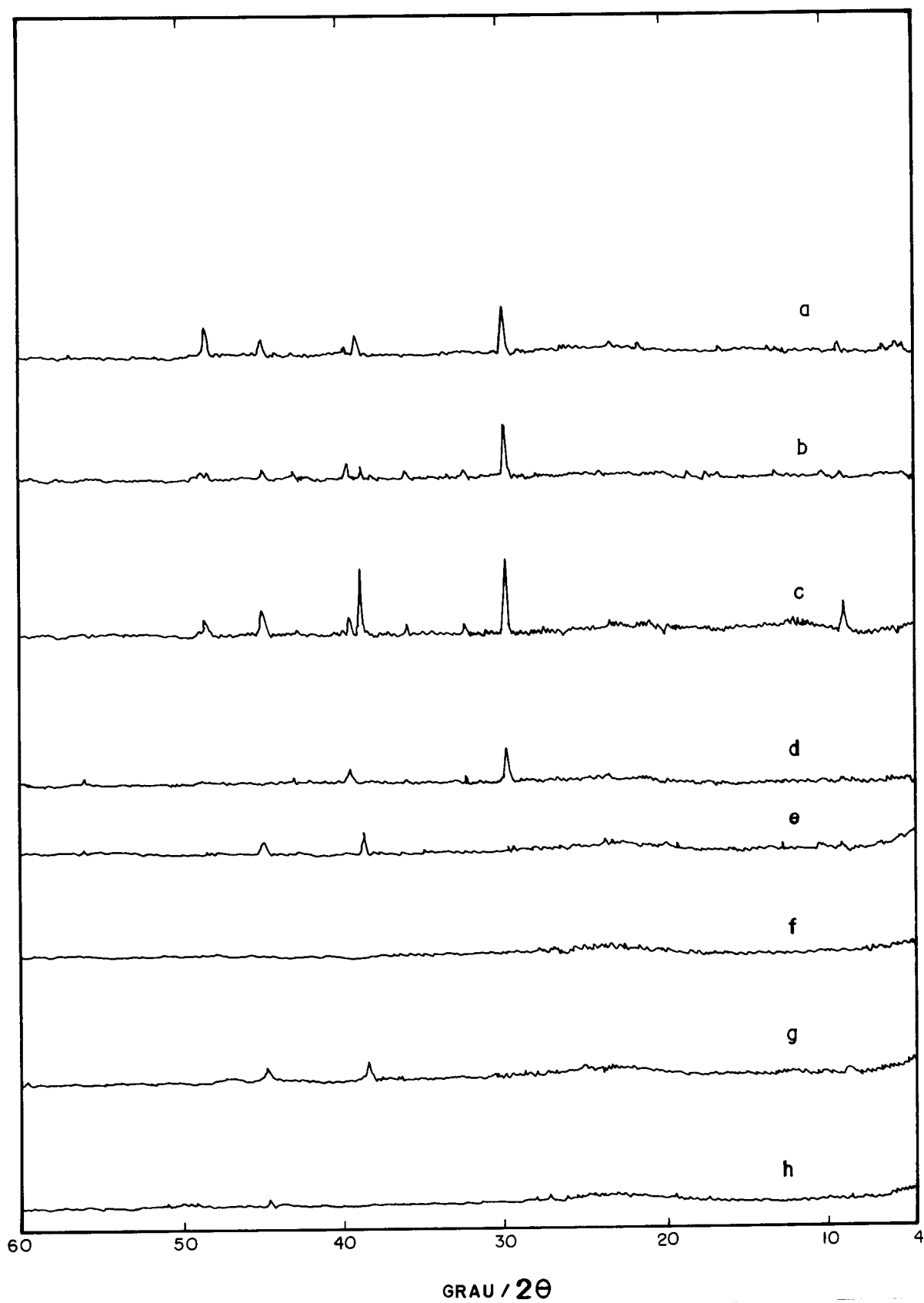


Figura 8. Curva-padrão de crômio para análise por espectroscopia de absorção atômica, coeficiente de correlação é igual a 0,9997.



gura 9. Difratoqramas de raios-X do pó de: a) 1Sa; b) 1Sb;
c) 1Sc; d) 1Sd; e) 1Se; f) 1Sf; g) 1Sg e h) 1Sh.

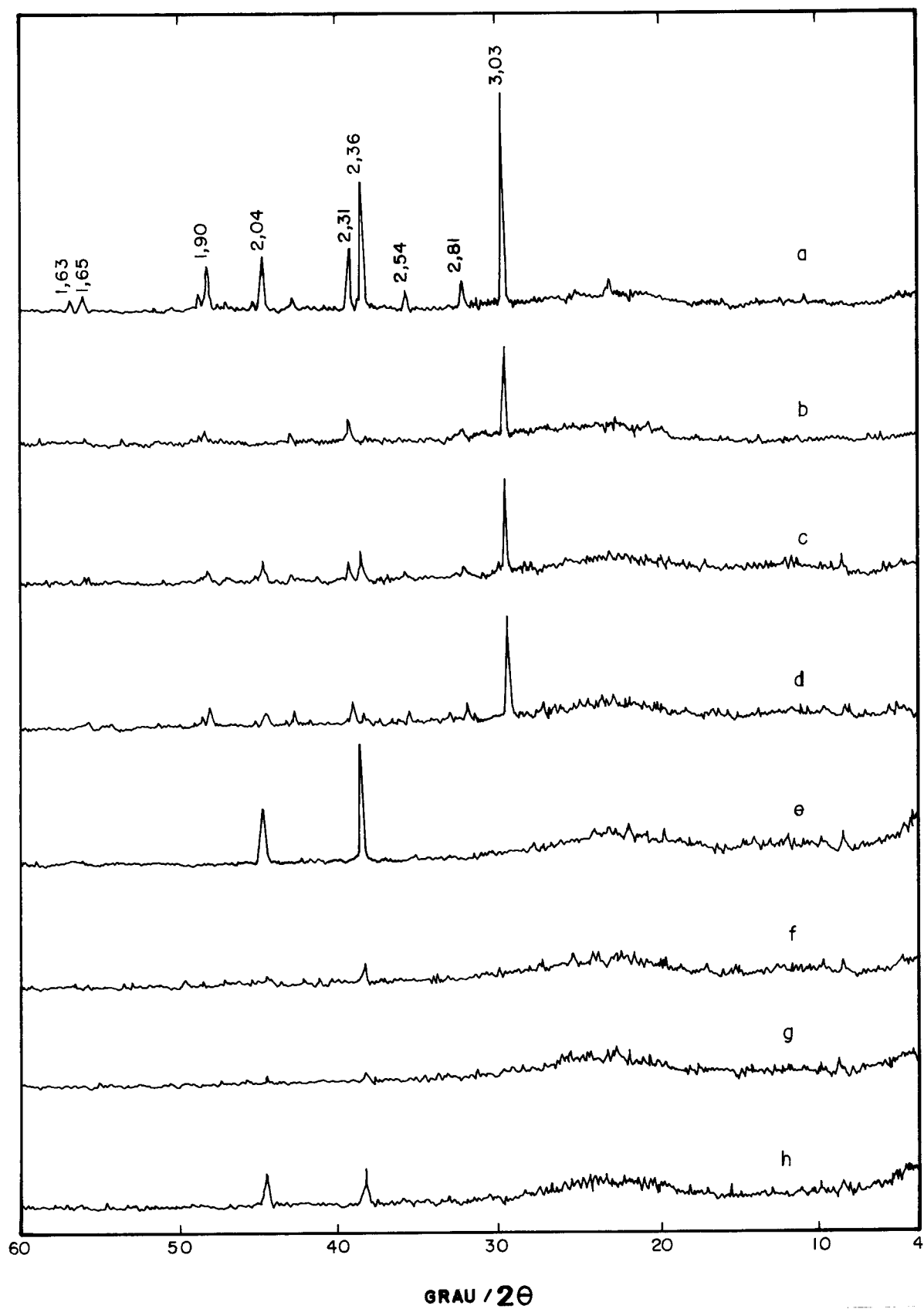


figura 10. Difrátogramas de raios-X do pó de: a) 1SCa; b) 1SCb;
 c) 1SCc; d) 1SCd; e) 1SCe; f) 1SCf; g) 1SCg e h) 1SCH

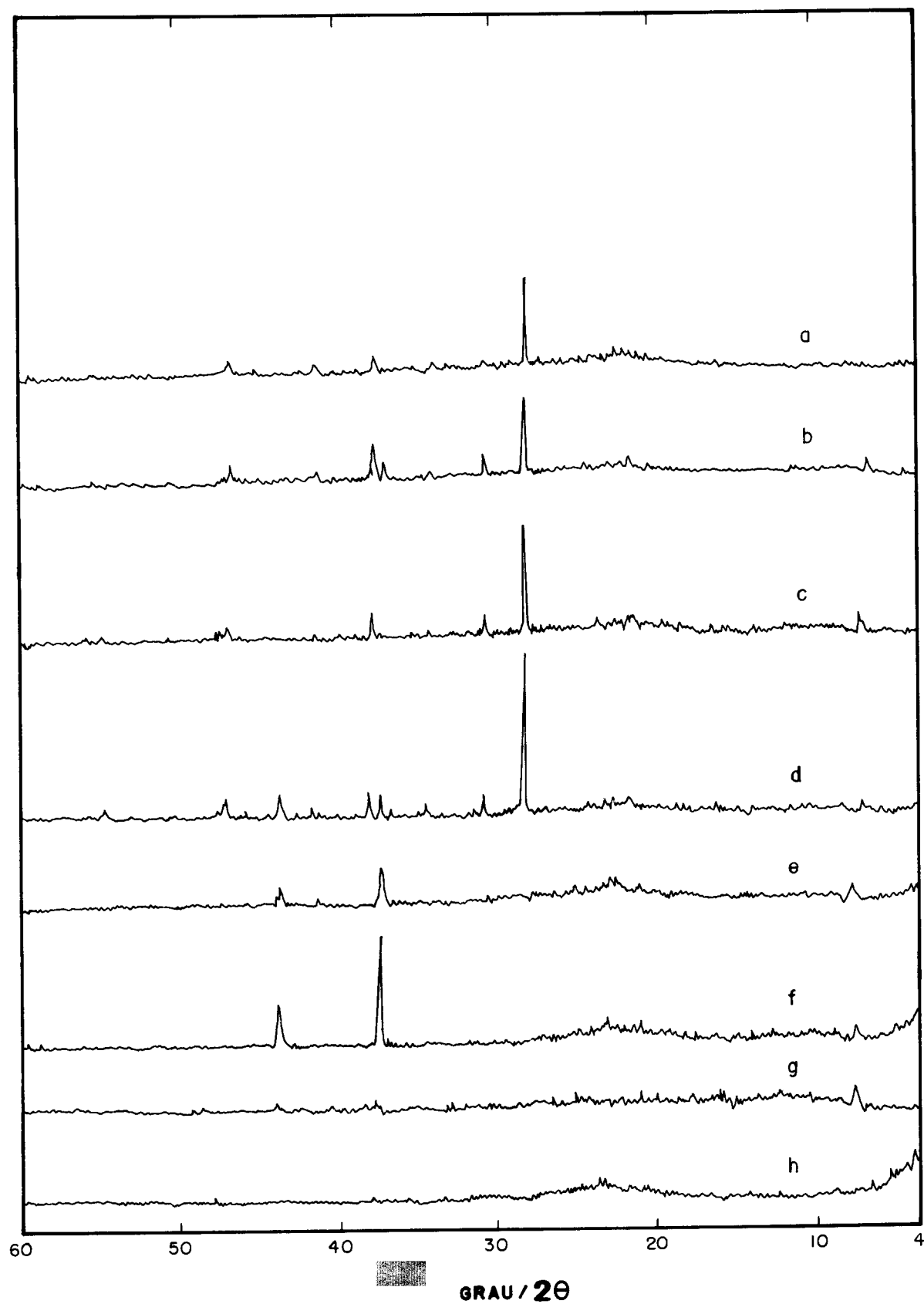


Figura 11. Difrátogramas de raios-X do pó de: a) 2Sa; b) 2Sb; c) 2Sc; d) 2Sd; e) 2Se; f) 2Sf; g) 2Sg e h) 2Sh.

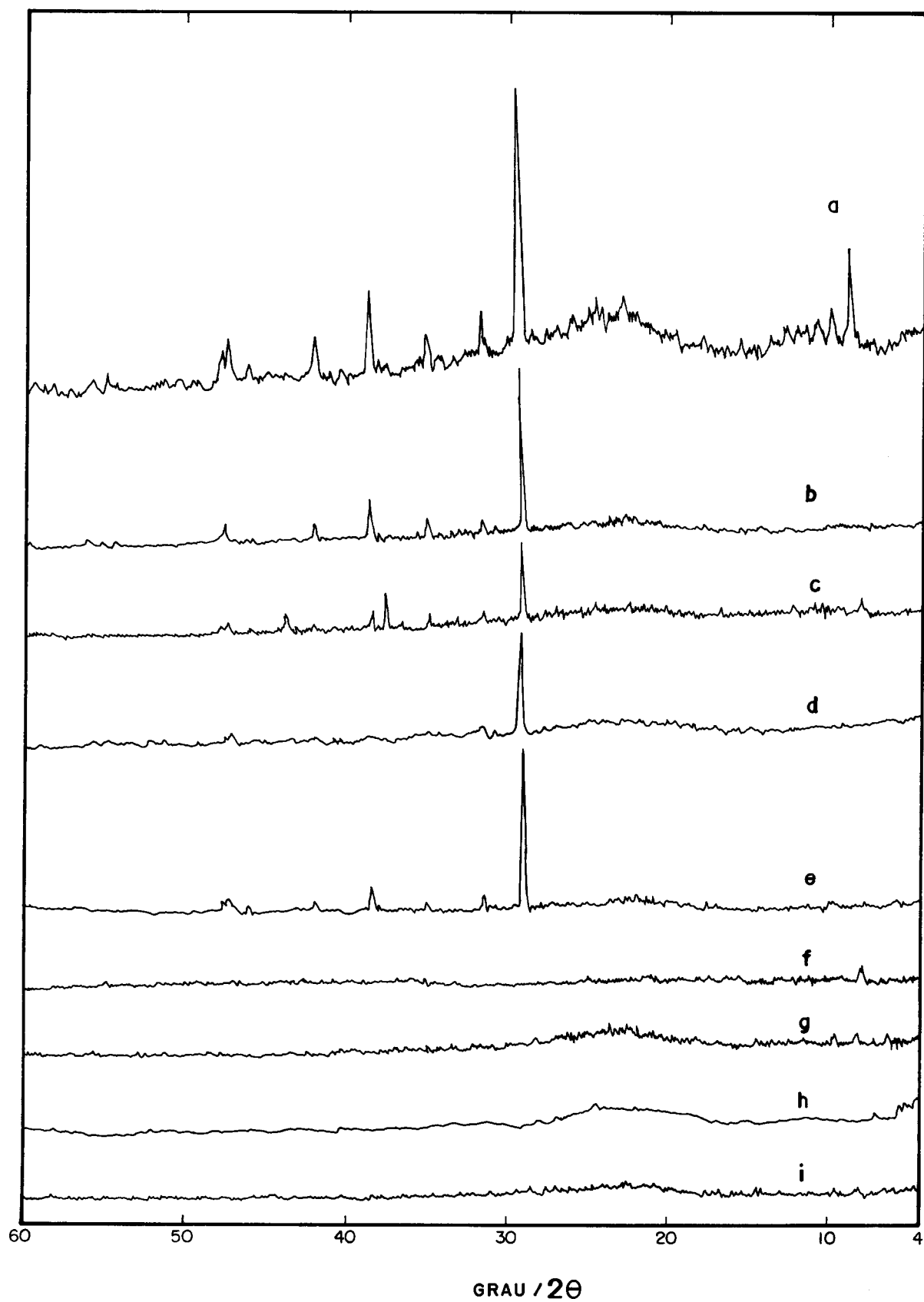


Figura 12. Difrátogramas de raios-X do pó de: a) 2SCa_{amarelo}; b) 2SCa; c) 2SCb; d) 2SCc; e) 2SCd; f) 2SCe; g) 2SCg e i) 2SCh.

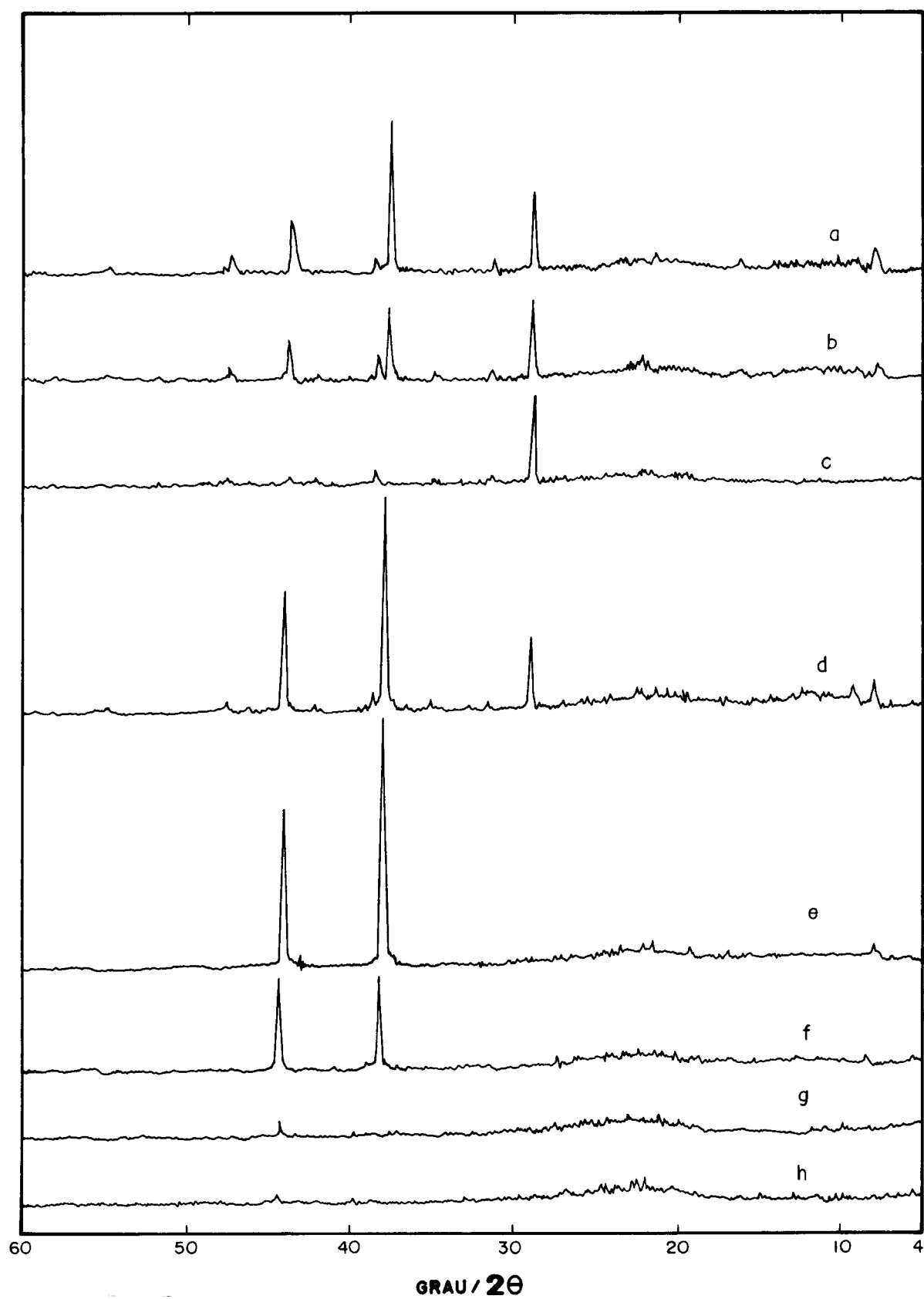


figura 13. Difrátogramas de raios-X do pó de: a) 3Sa; b) 3Sb; c) 3Sc; d) 3Sd; e) 3Se; f) 3Sf; g) 3Sg e h) 3Sh.

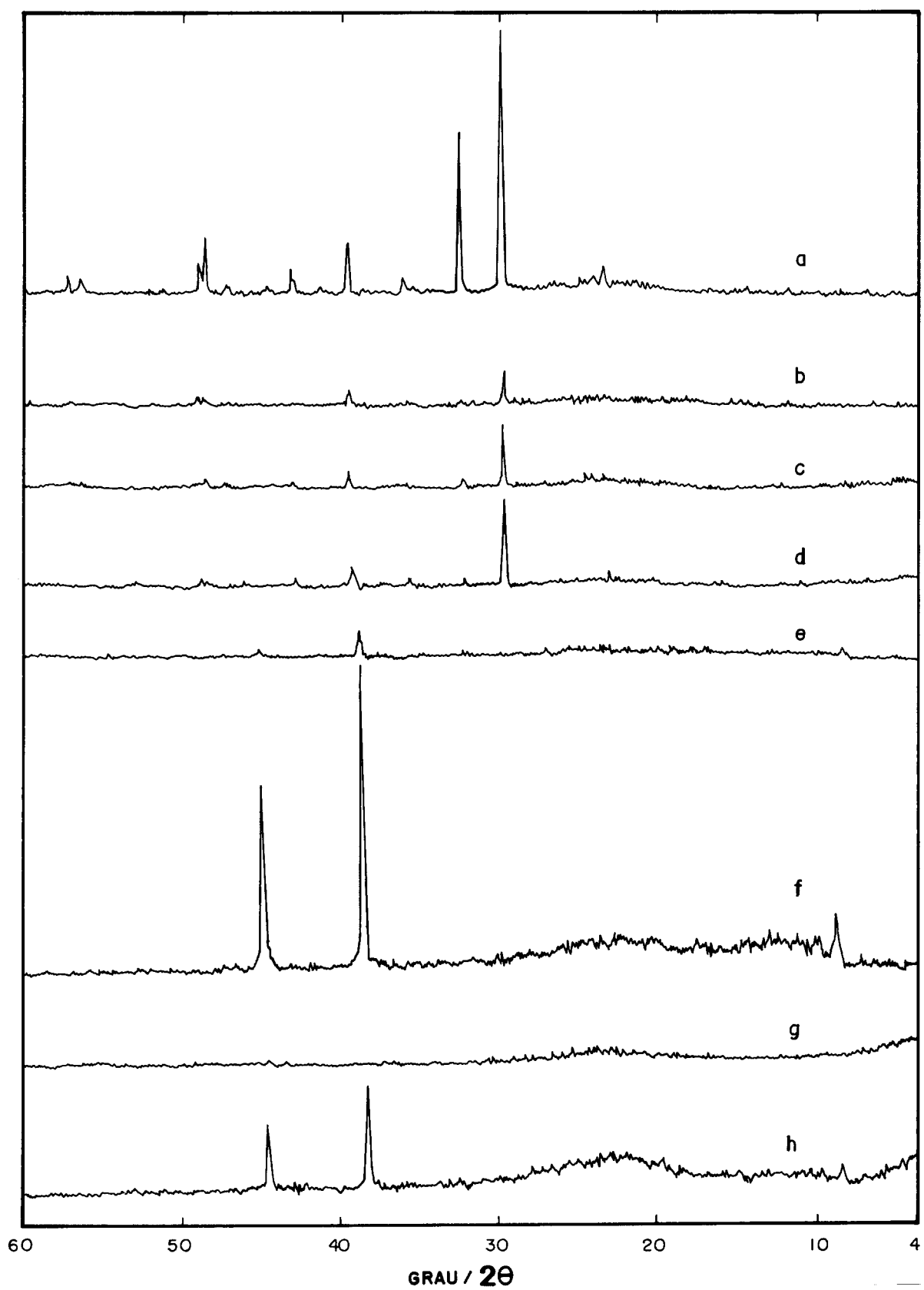


Figura 14. Difratoigramas de raios-X do pó de: a) 3SCa; b) 3SCb; c) 3SCc; d) 3SCd; e) 3SCe; f) 3SCf; g) 3SCg e h) 3Sch.

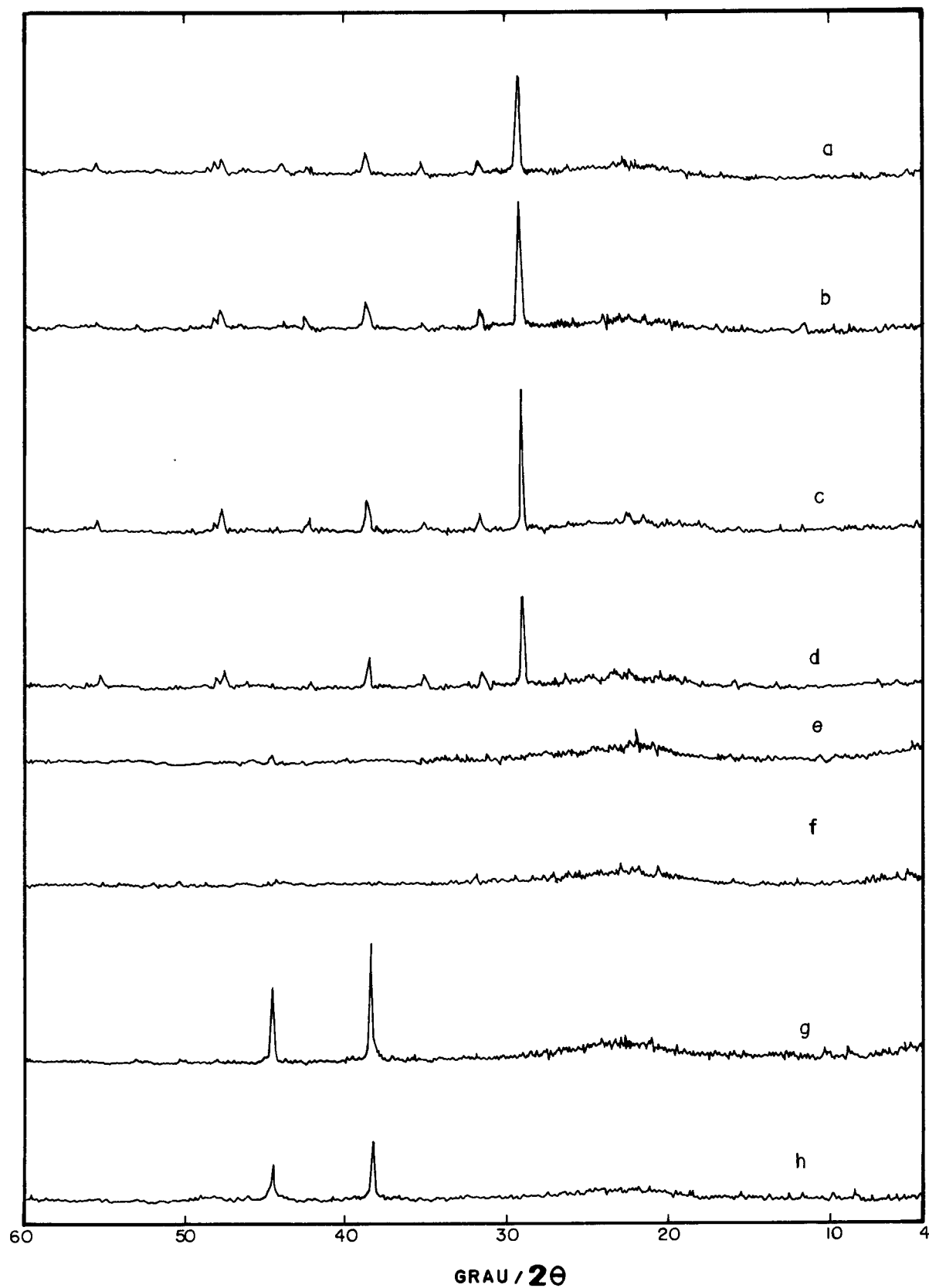
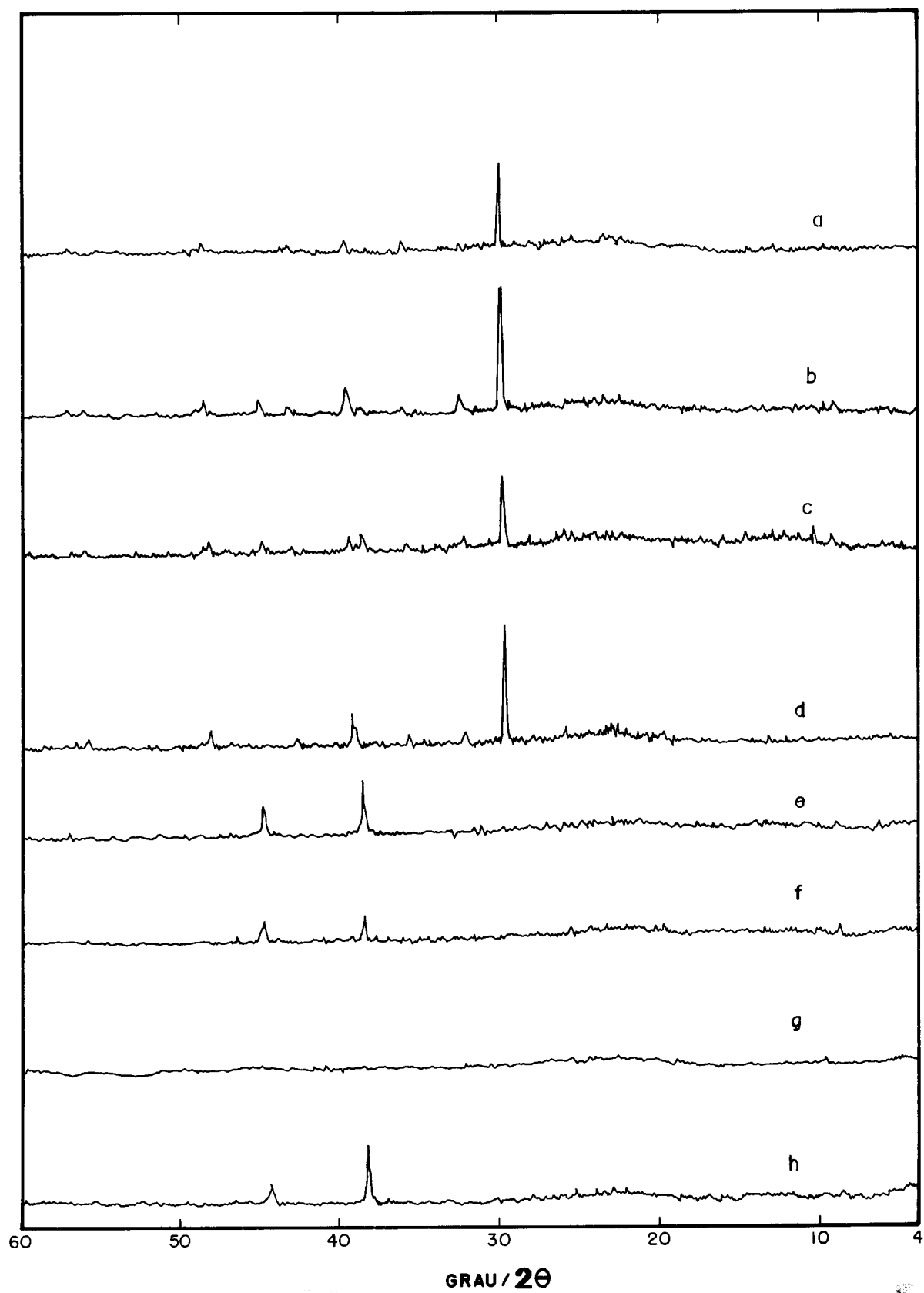


Figura 15. Difratoformas de raios-X do pó de: a) 4Sa; b) 4Sb; c) 4Sc; d) 4Sd; e) 4Se; f) 4Sf; g) 4Sg e h) 4Sh.



gura 16. Difratoqramas de raios-X do pó de: a) 4SCa; b) 4SCb;
c) 4SCc; d) 4SCd; e) 4SCe; f) 4SCf; g) 4SCg e h) 4SCh.

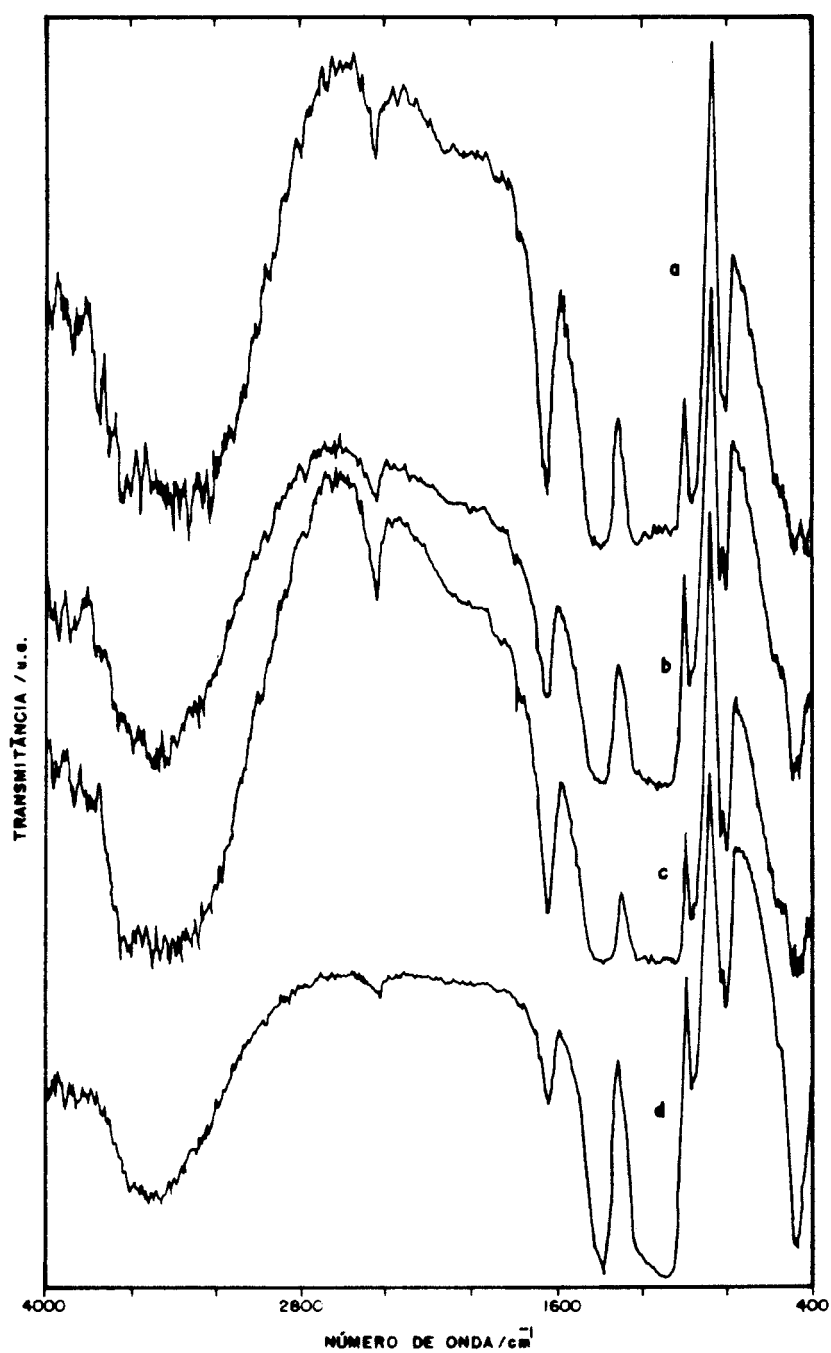


Figura 17. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 1Sa; b) 1Sb; c) 1Sc e d) 1Sd.

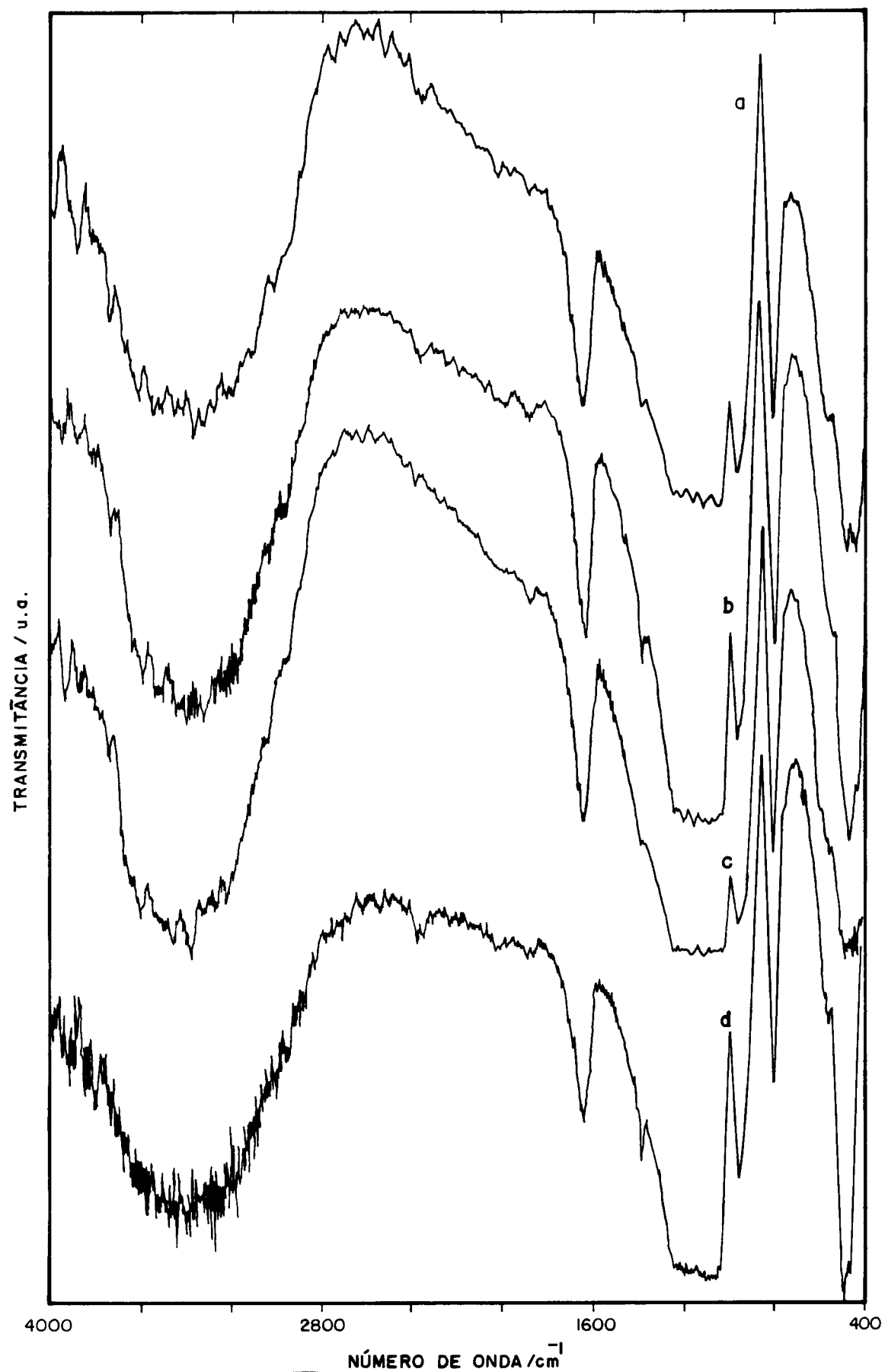


Figura 18. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 1Se; b) 1Sf; c) 1Sg e d) 1Sh.

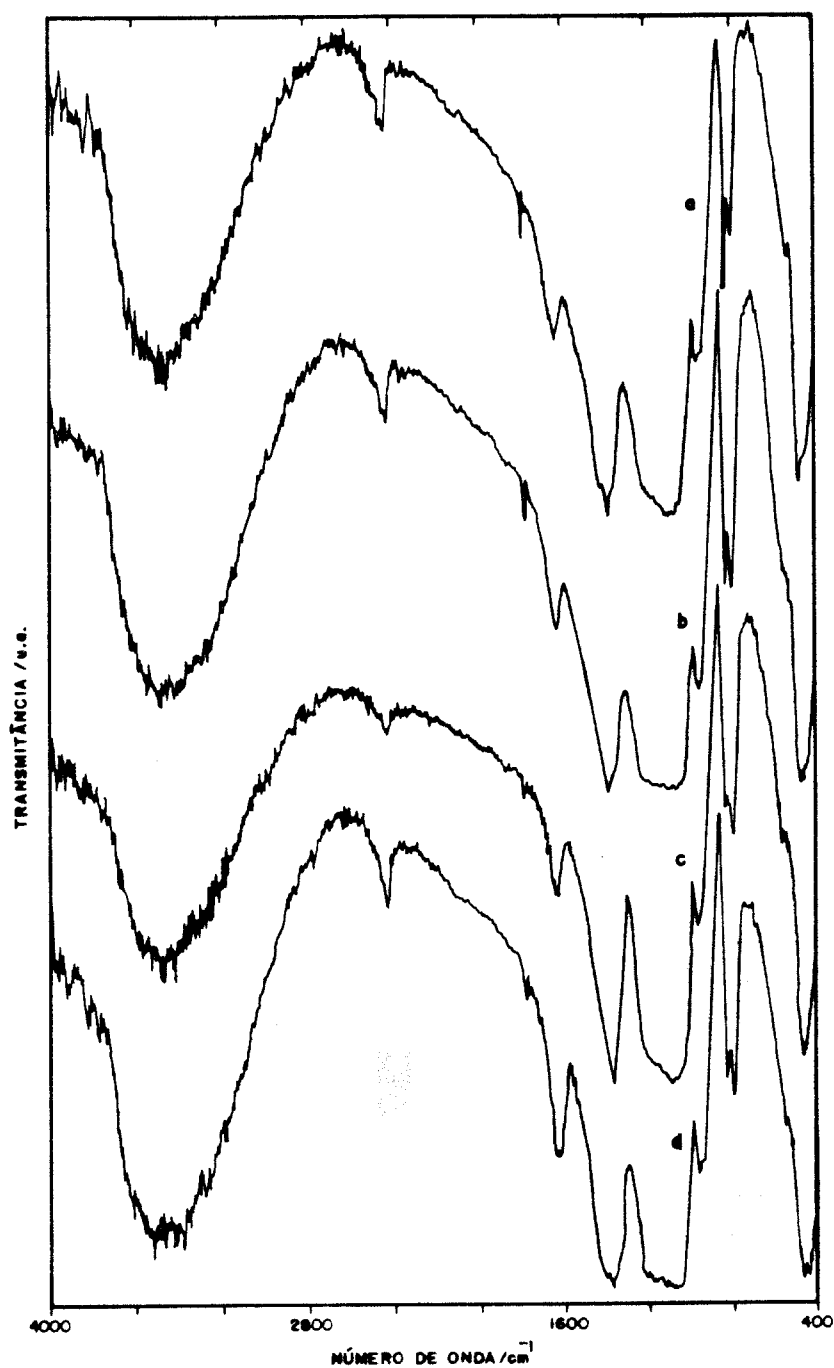


Figura 19. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 1SCa; b) 1SCb; c) 1SCc e d) 1SCd.

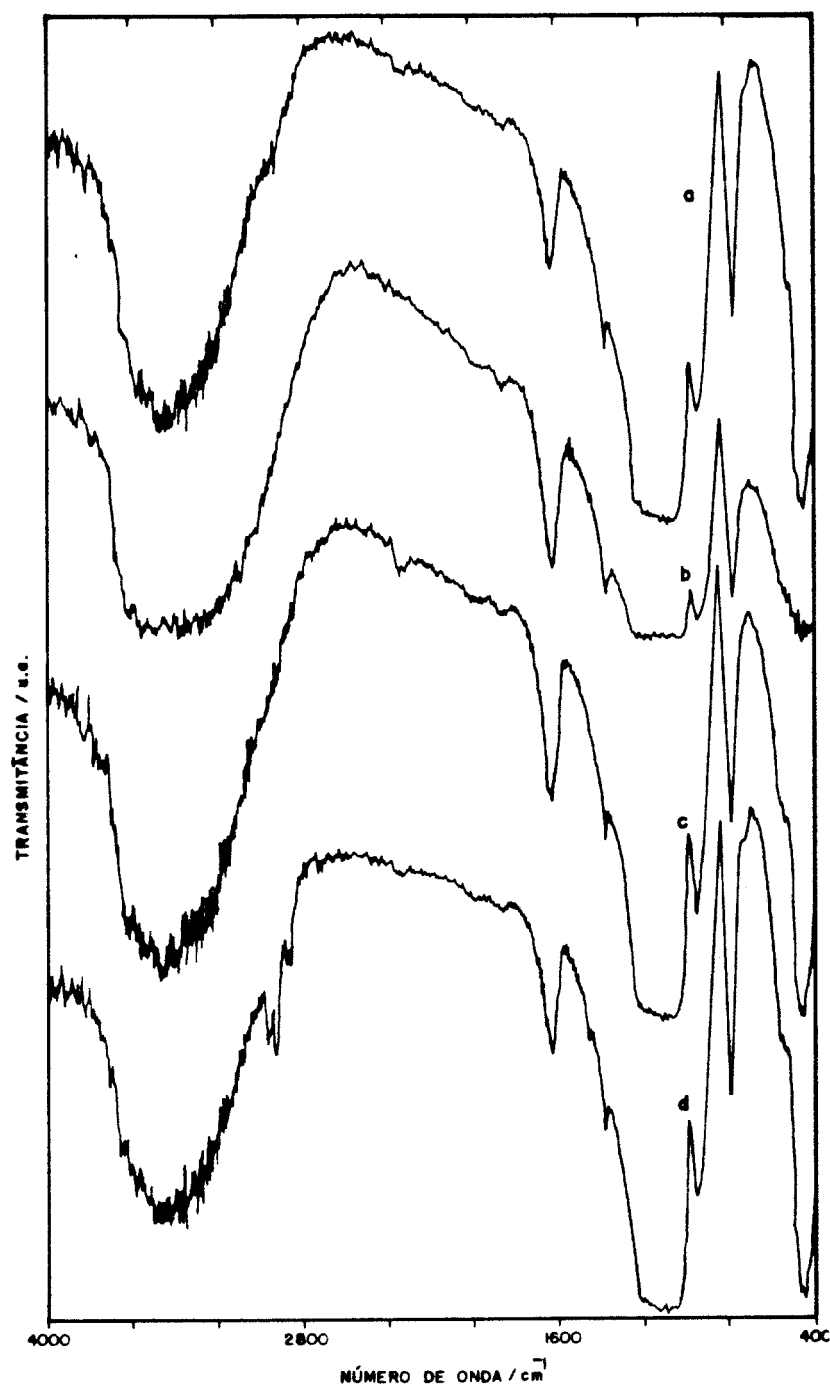


Figura 20. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 1SCe; b) 1SCf; c) 1SCg e d) 1SCH.

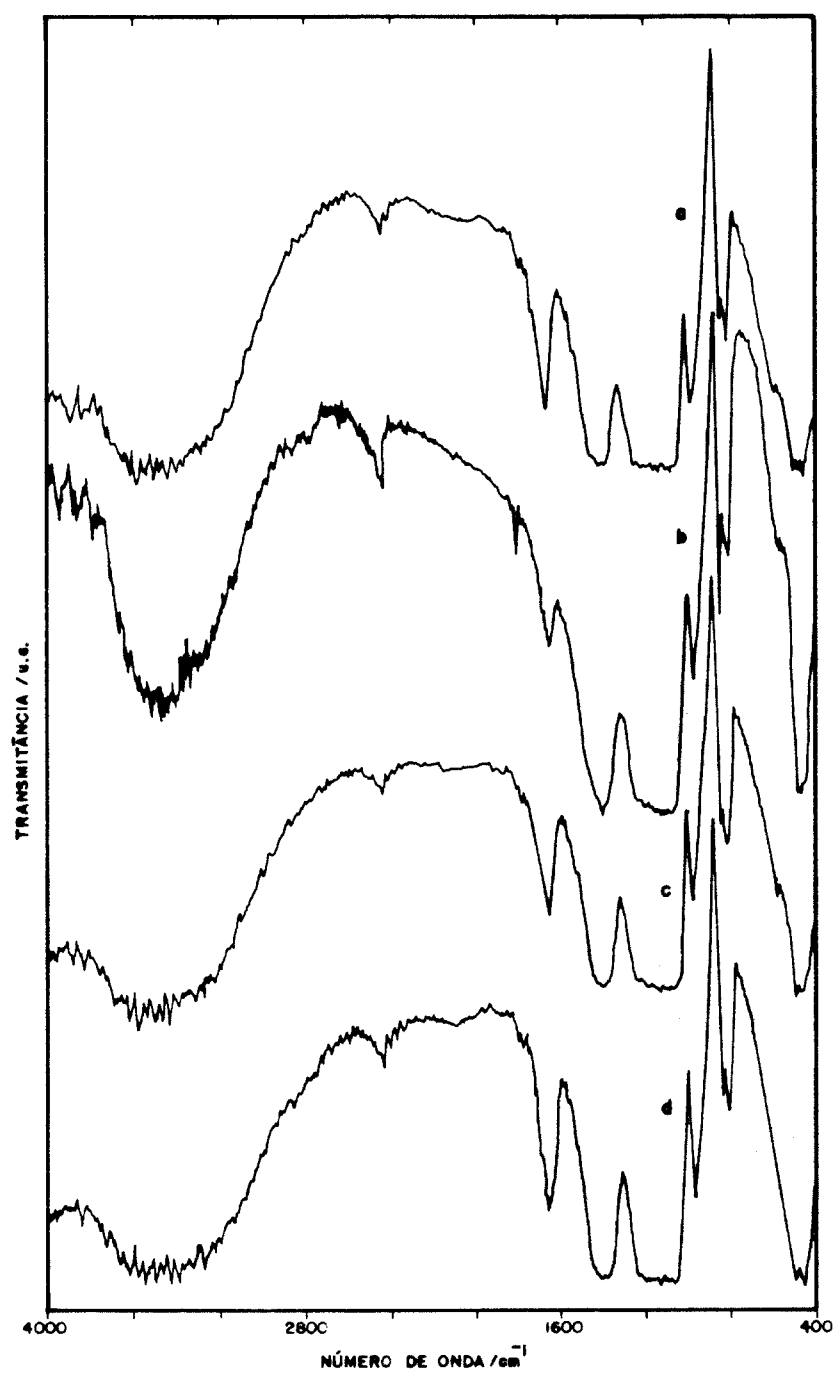


Figura 21. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 2Sa; b) 2Sb; c) 2Sc e d) 2Sd.

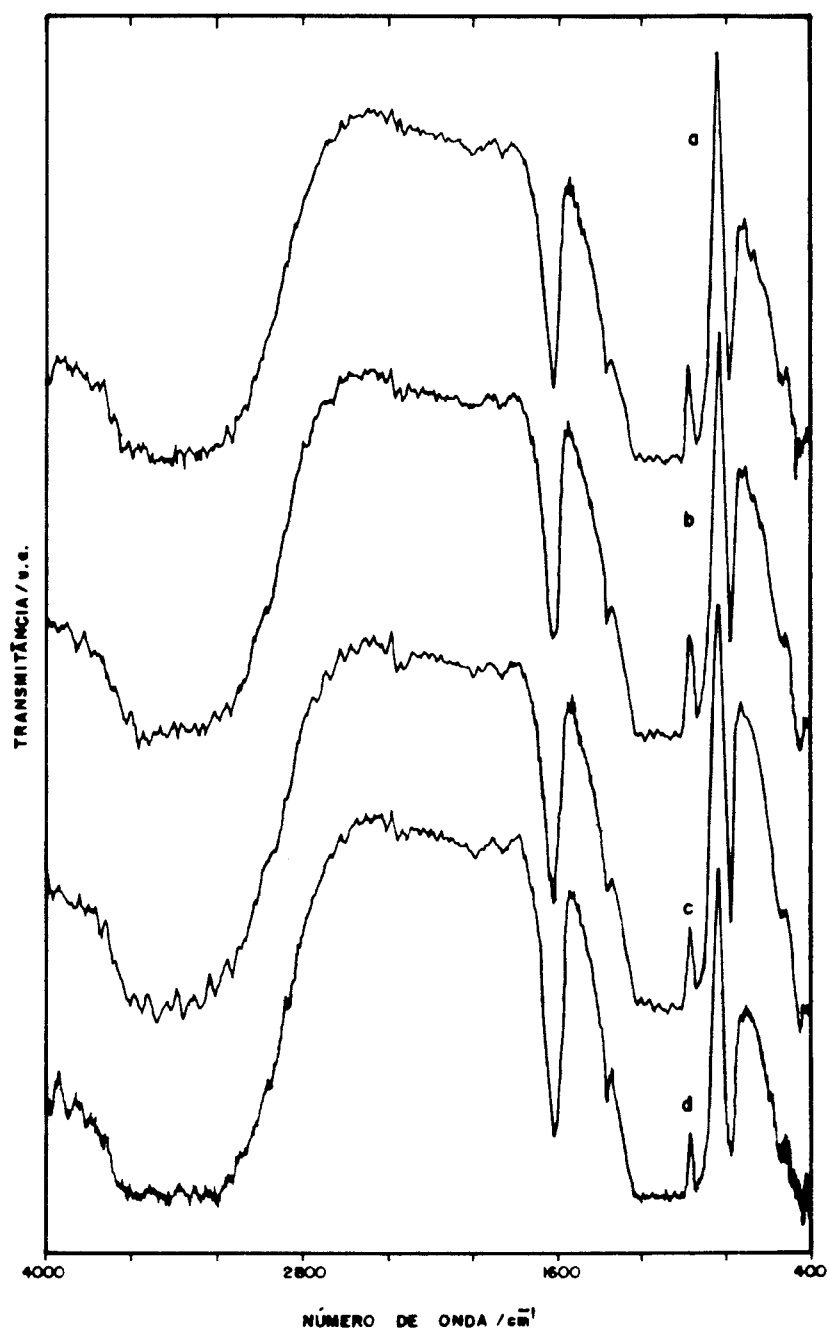


Figura 22. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 2Se; b) 2Sf; c) 2Sg e d) 2Sh.

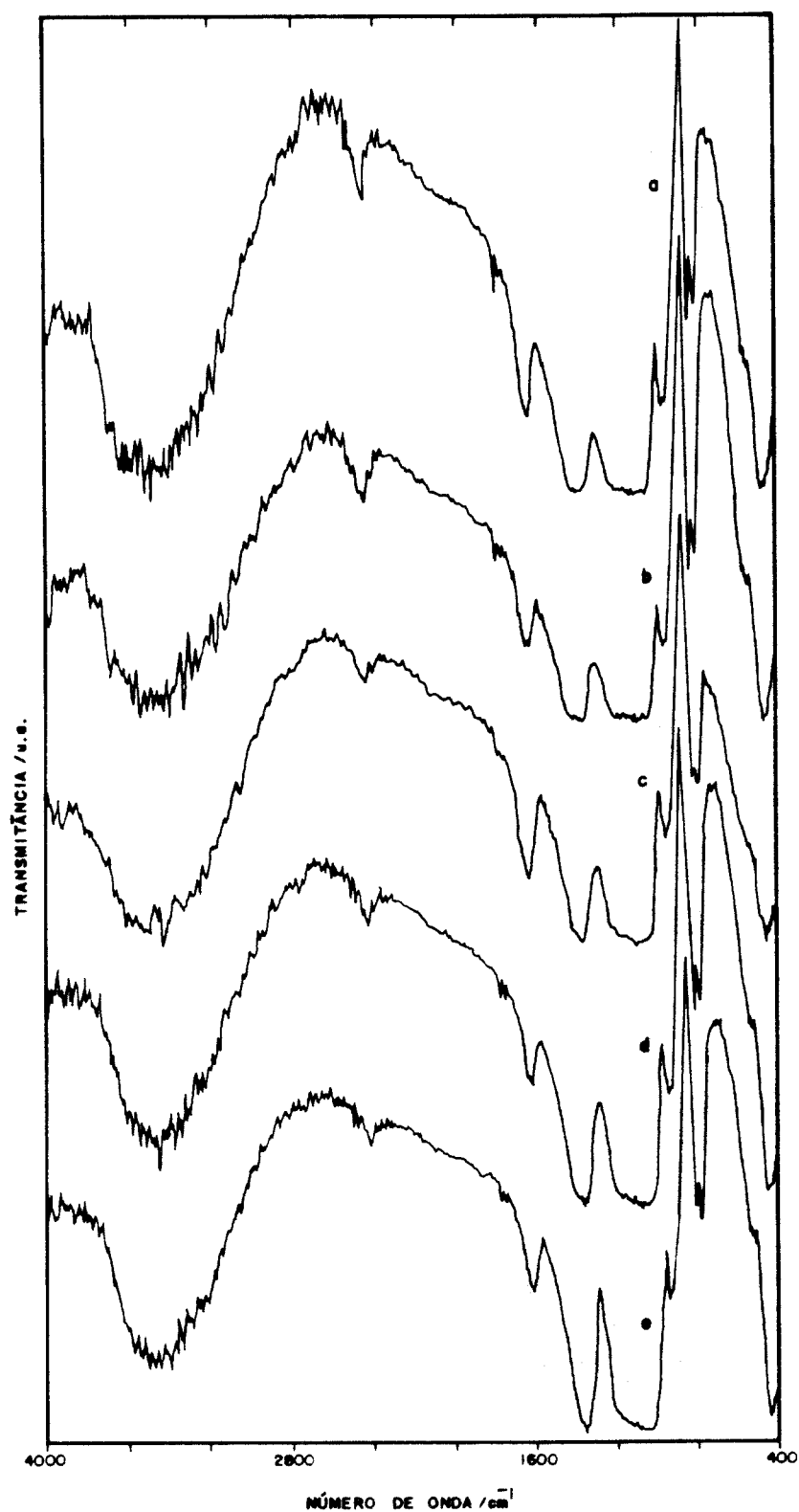


Figura 23. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 2SCa_{amarelo}; b) 2SCa; c) 2SCb; d) 2SCc e e) 2SCd.

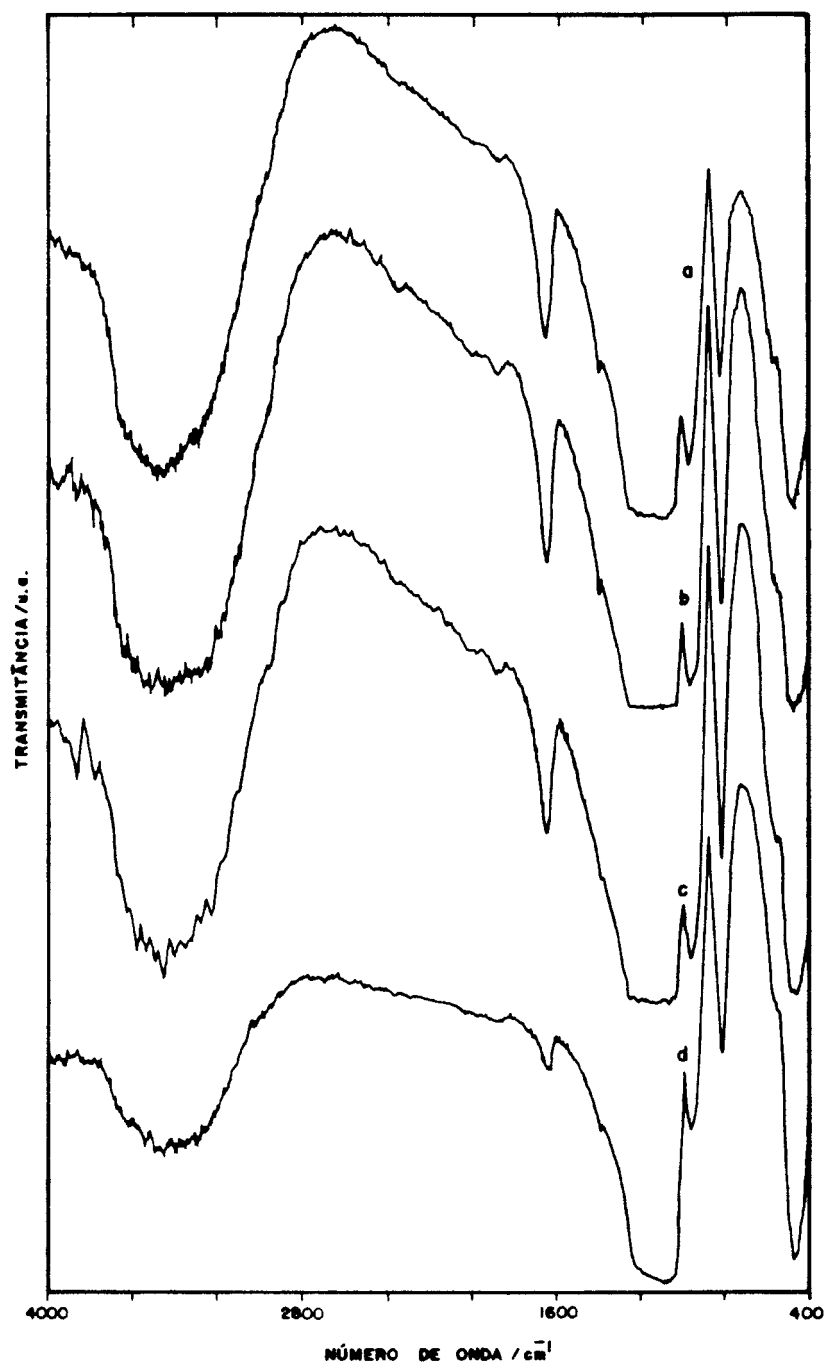


Figura 24. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 2SCe; b) 2SCf; c) 2SCg e d) 2Sch.

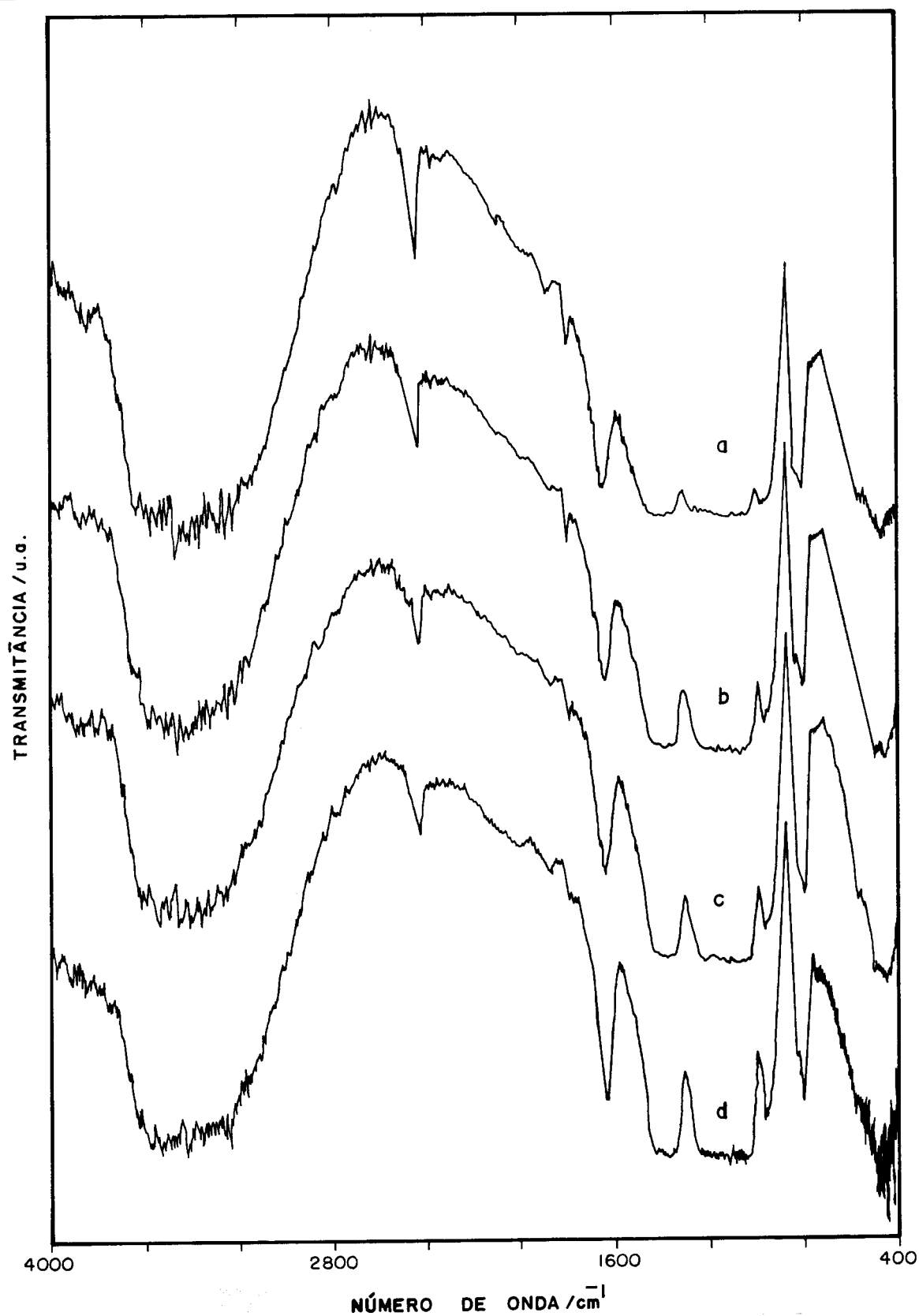


Figura 25. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3Sa; b) 3Sb; c) 3Sc e d) 3Sd.

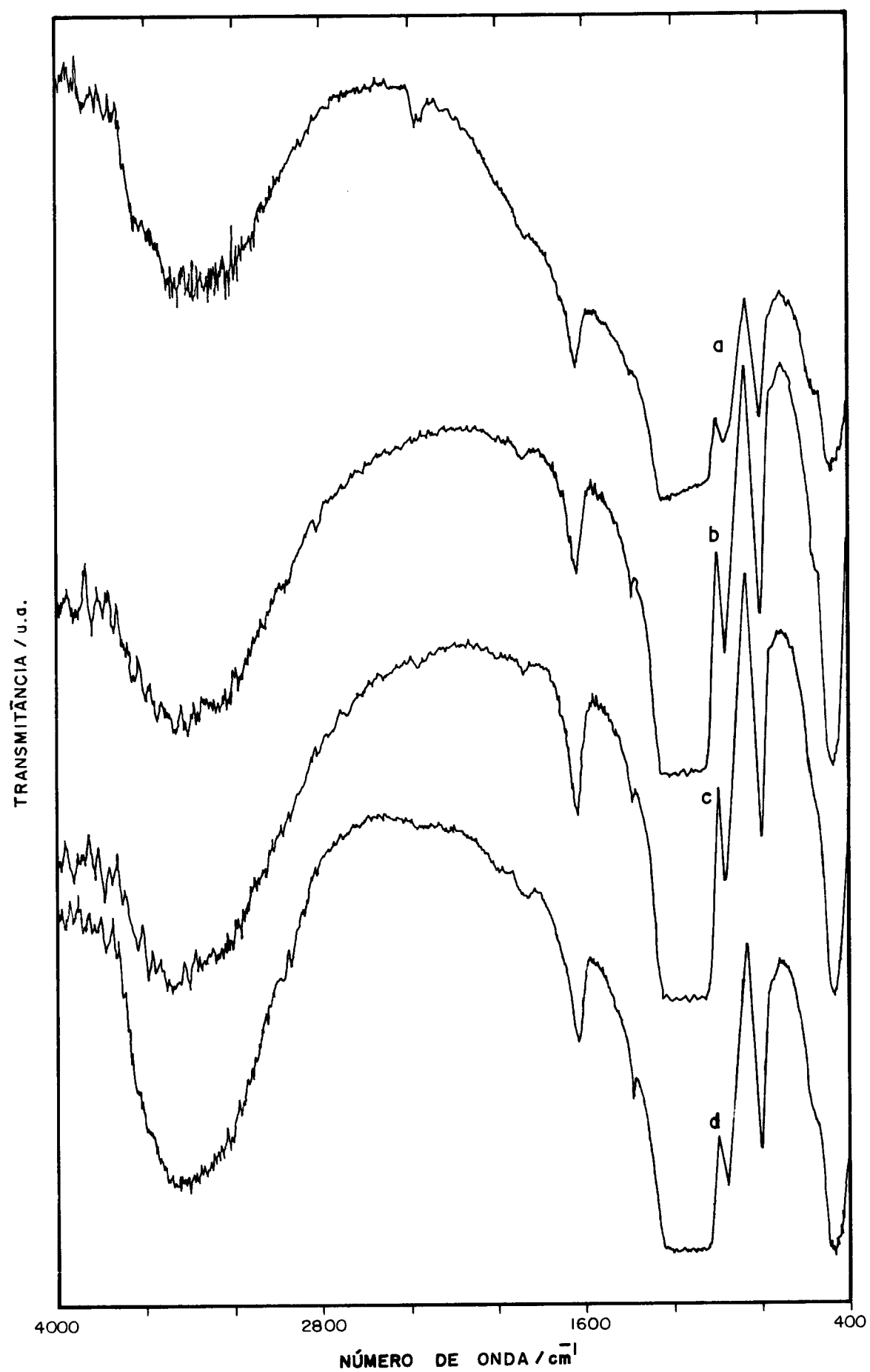


Figura 26. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3Se; b) 3Sf; c) 3Sg e d) 3Sh.

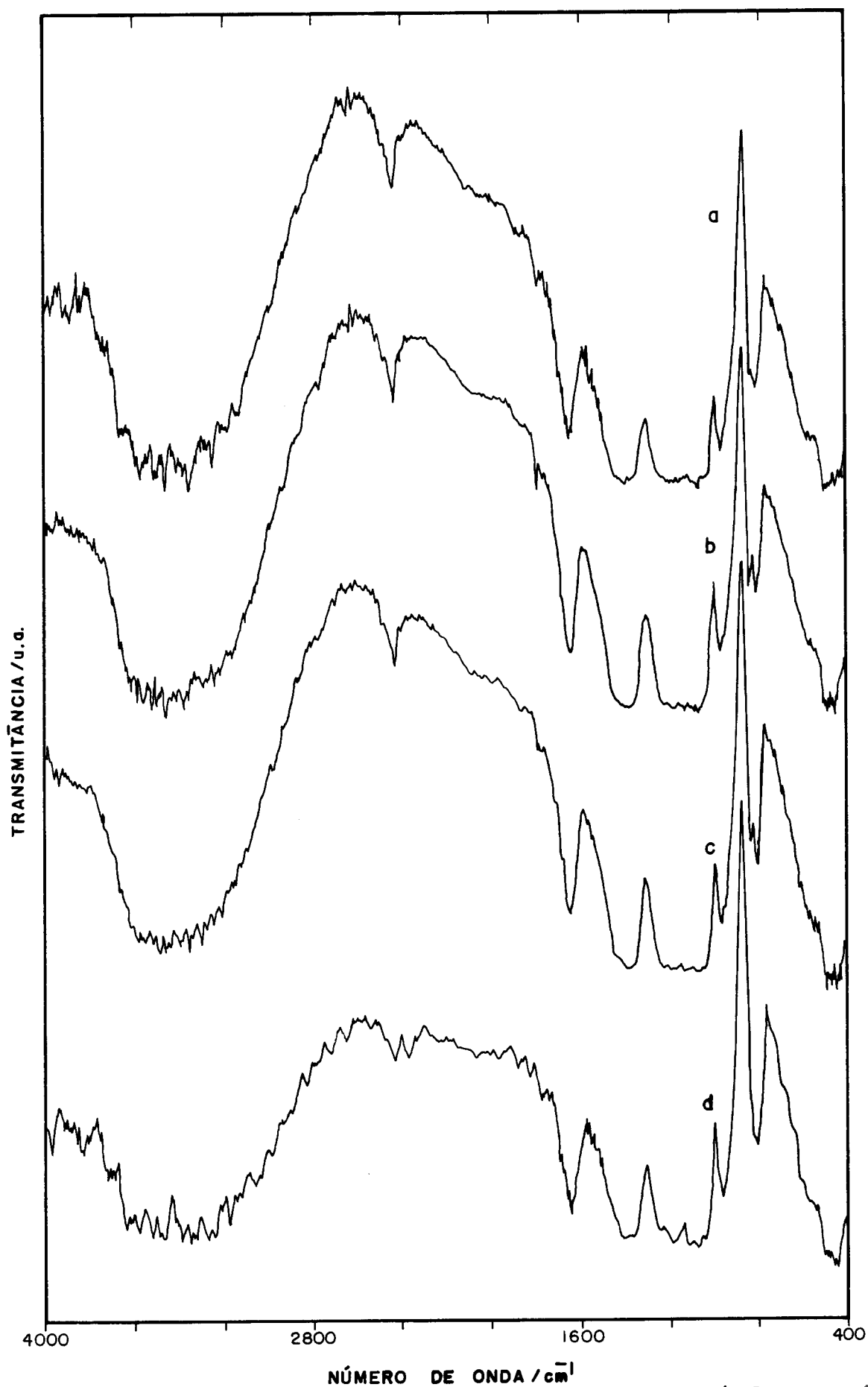


Figura 27. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3SCa; b) 3SCb; c) 3SCc e d) 3SCd.

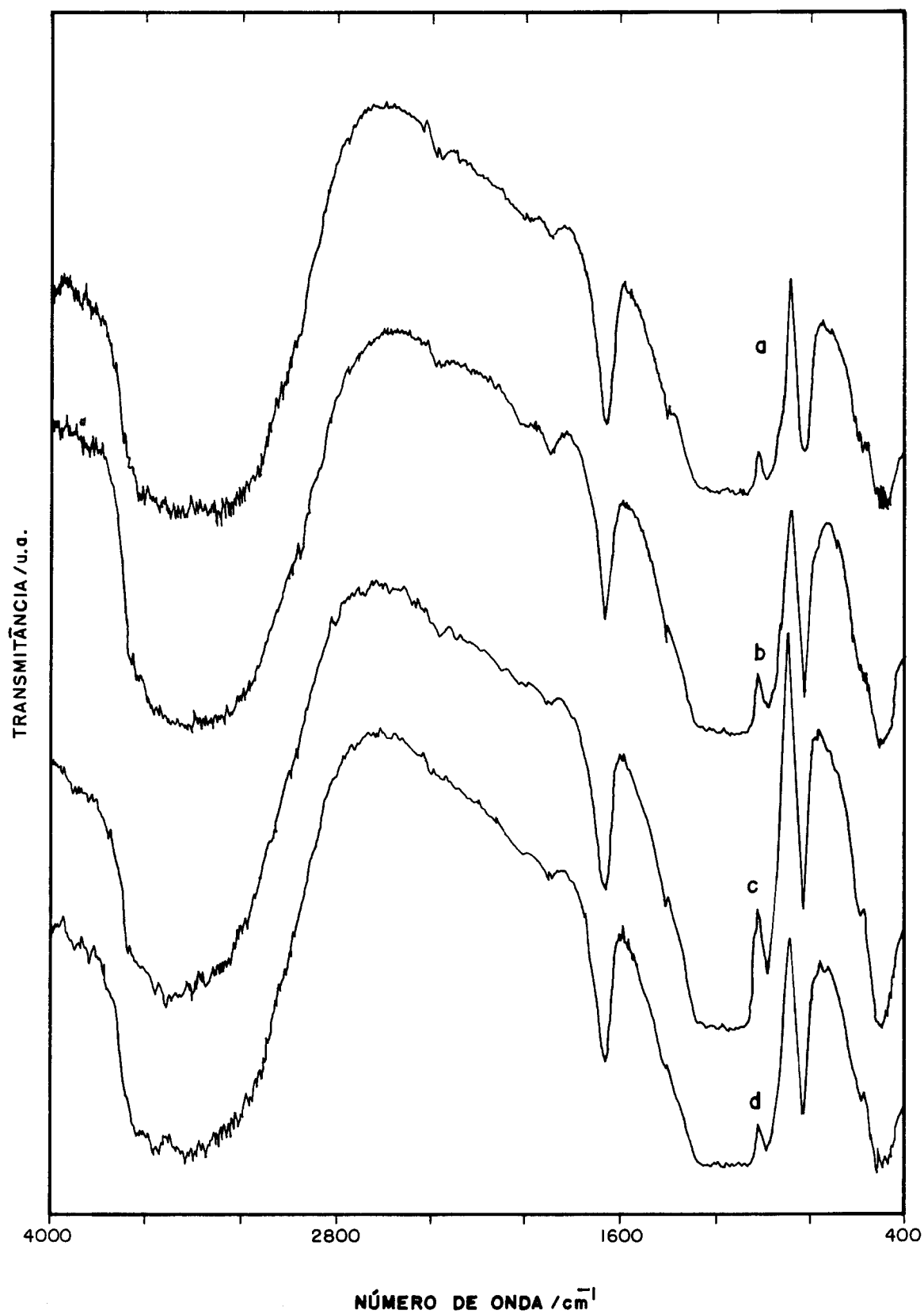


Figura 28. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 3SCe; b) 3SCf; c) 3SCg e d) 3Sch.

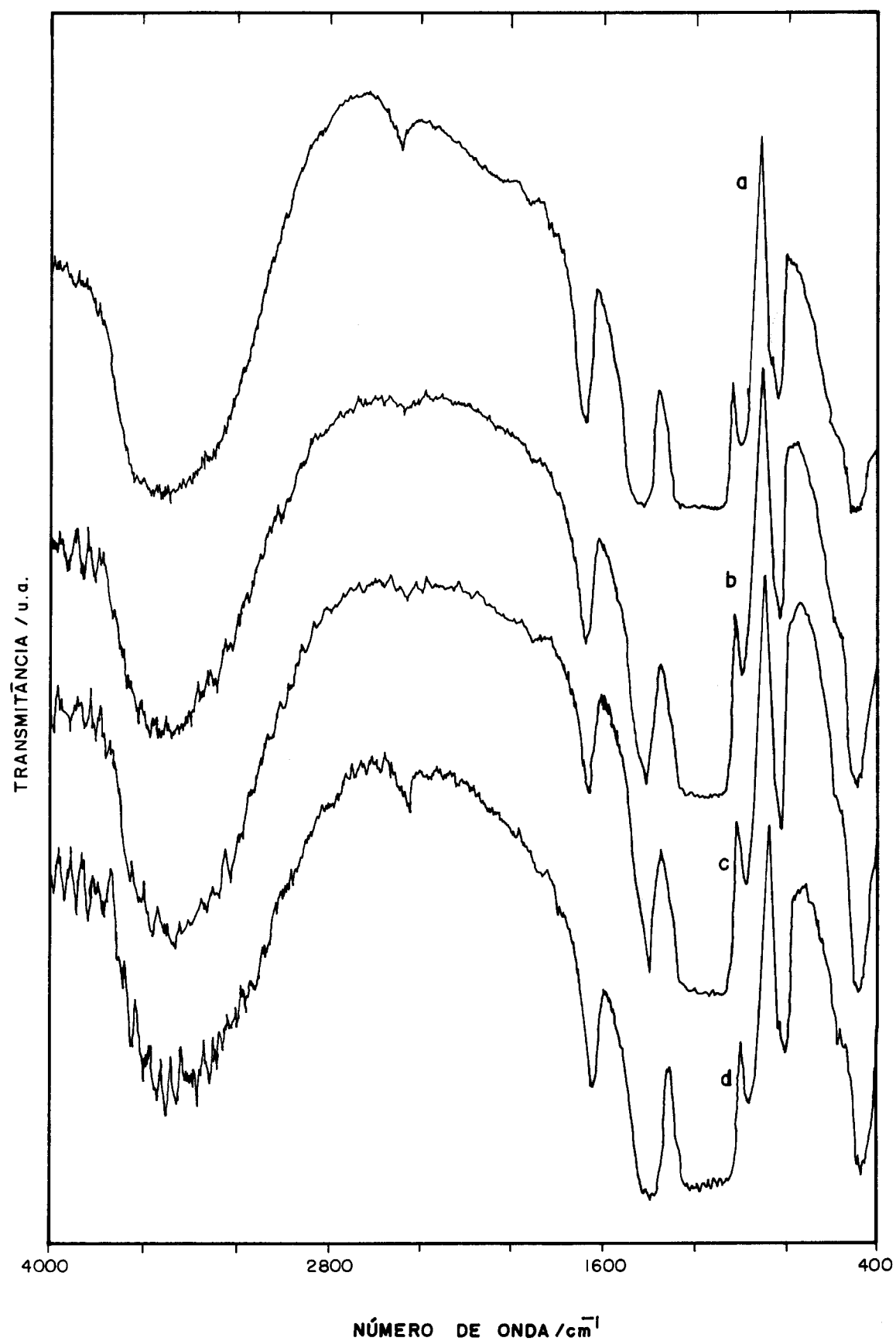


Figura 29. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4Sa; b) 4Sb; c) 4Sc e d) 4Sd.

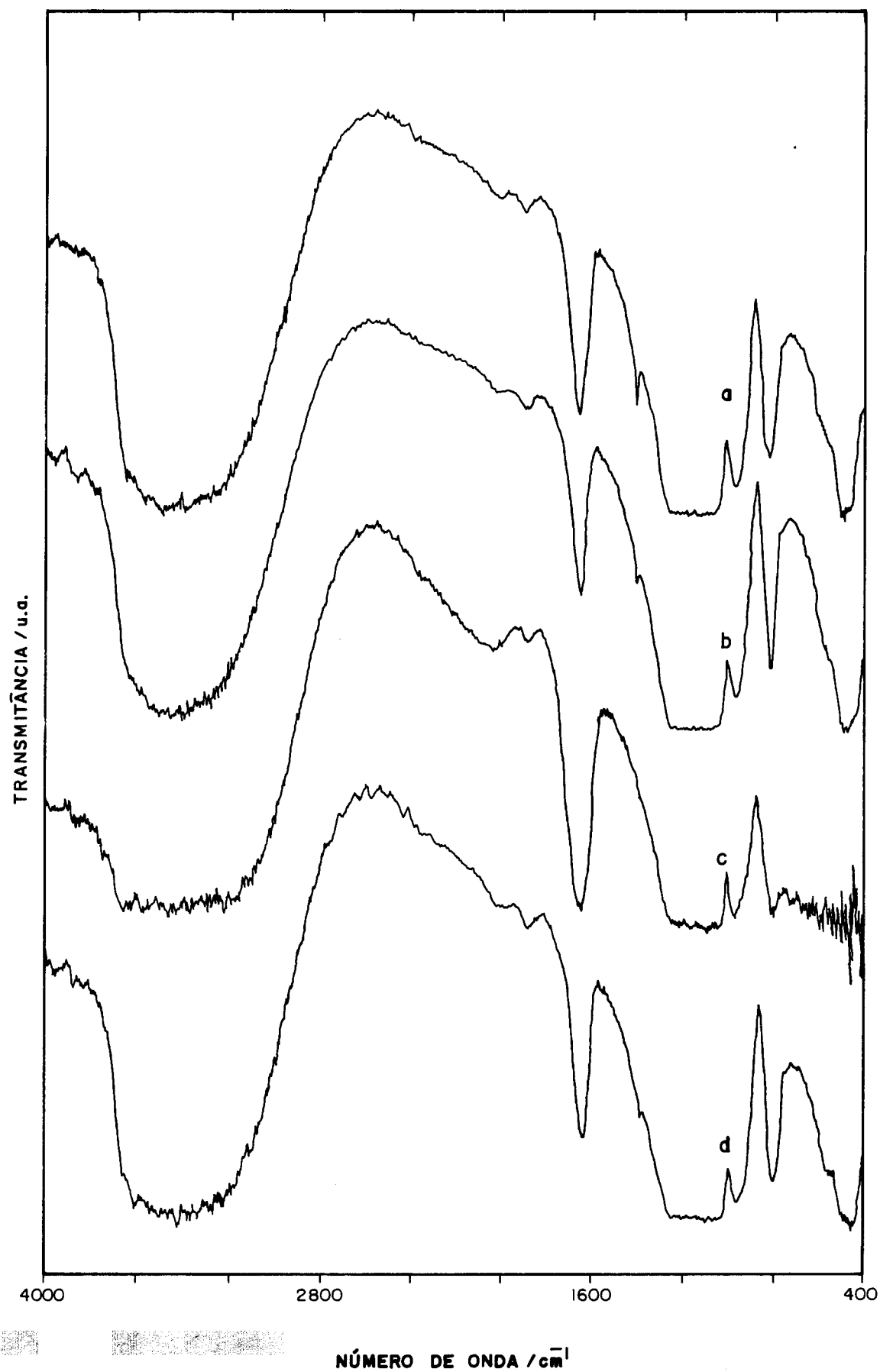


Figura 30. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4Se; b) 4Sf; c) 4Sg e d) 4Sh.

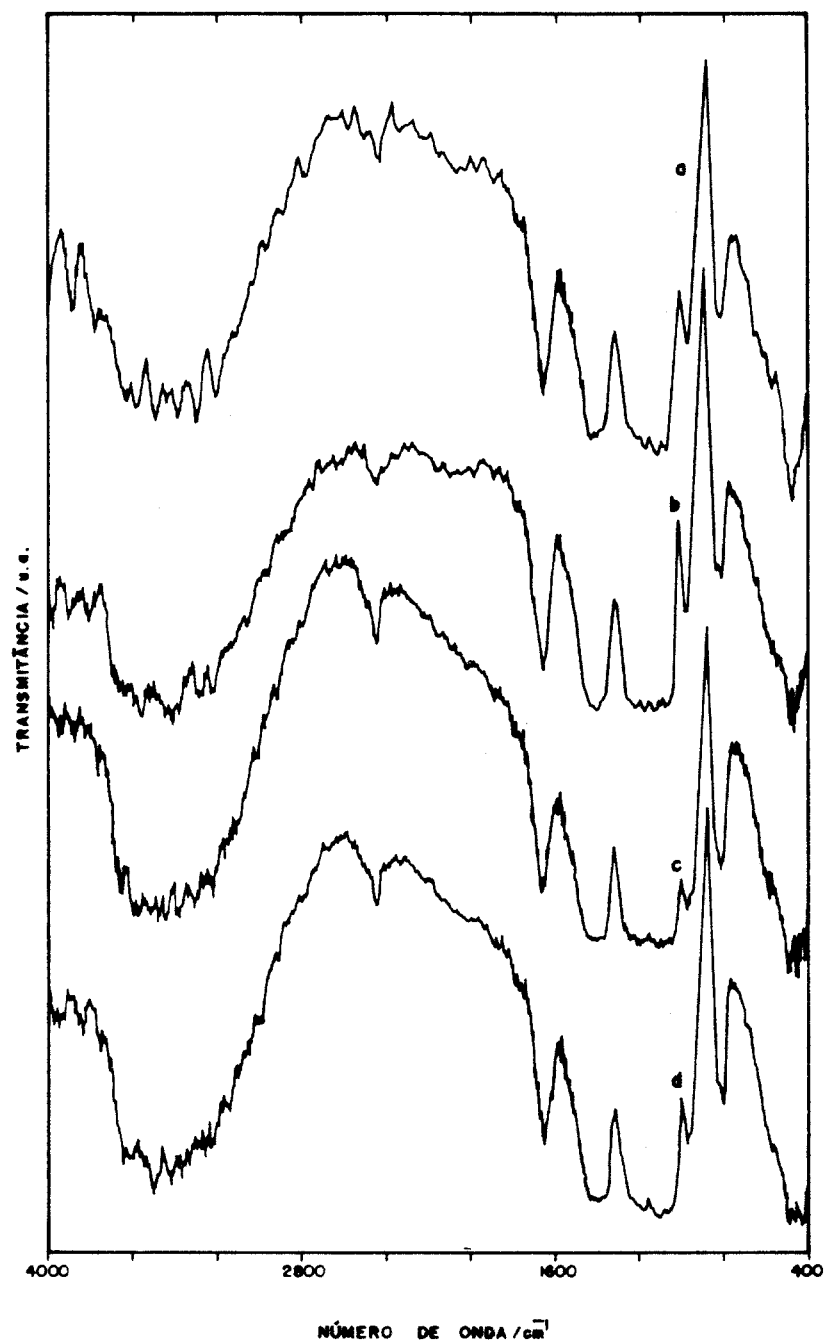


Figura 31. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4SCa; b) 4SCb; c) 4SCc e d) 4SCd.

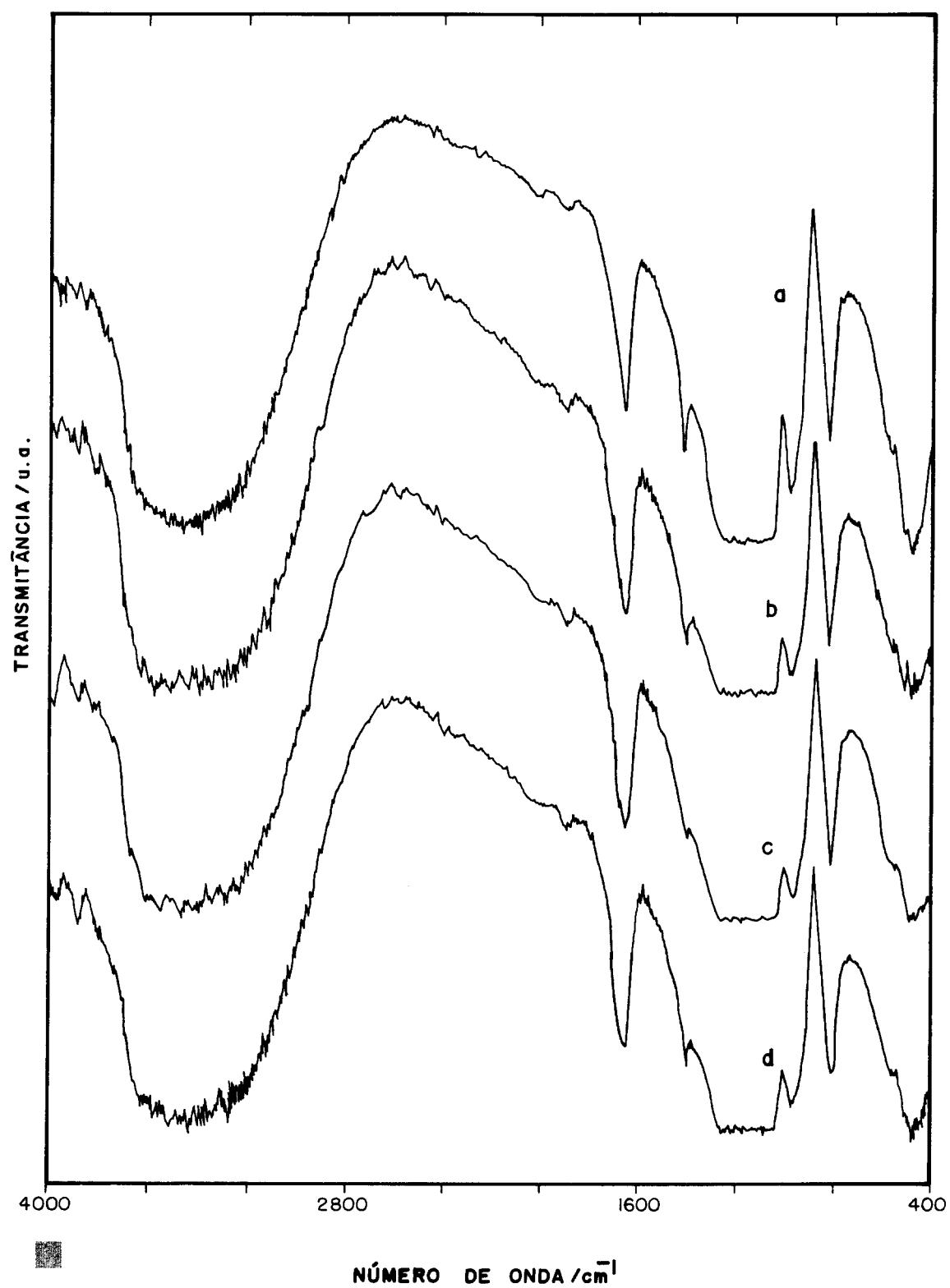


Figura 32. Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de: a) 4SCe; b) 4SCf; c) 4SCg e d) 4SCh.

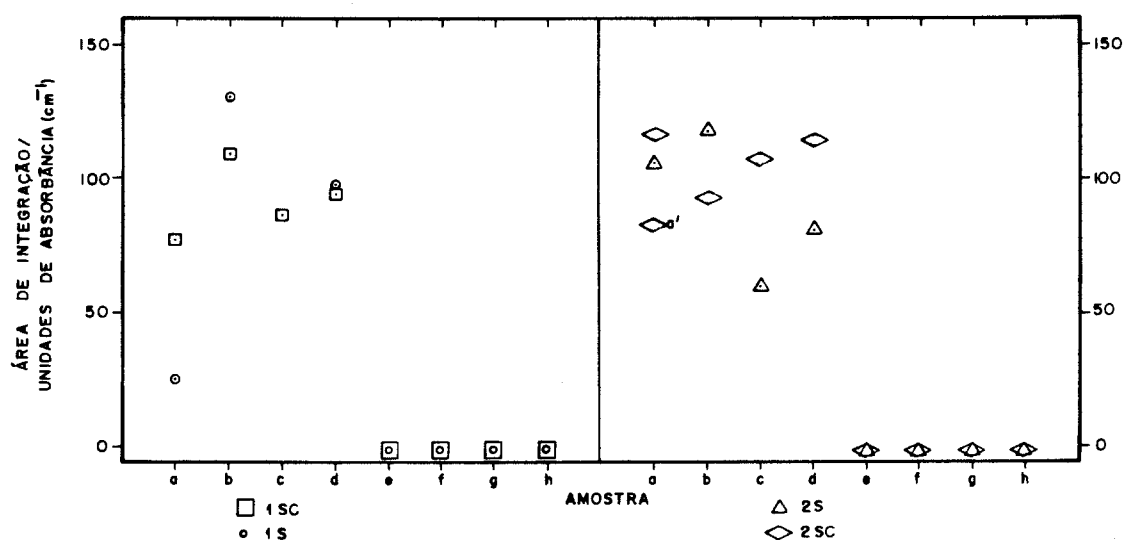


Figura 33. Integração da banda (ν_3 -NO₃⁻) para o grupo nitrato dos espectros de absorção vibracional no infravermelho.

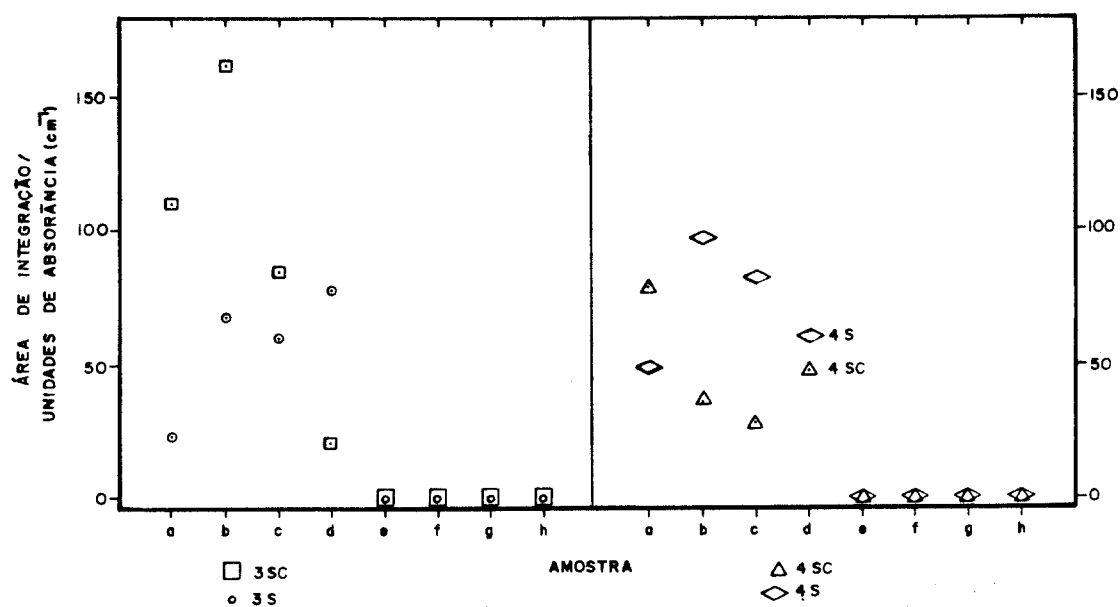


Figura 34. Integração de banda (ν_3 -NO₃⁻) para o grupo nitrato dos espectros de absorção vibracional no infravermelho.

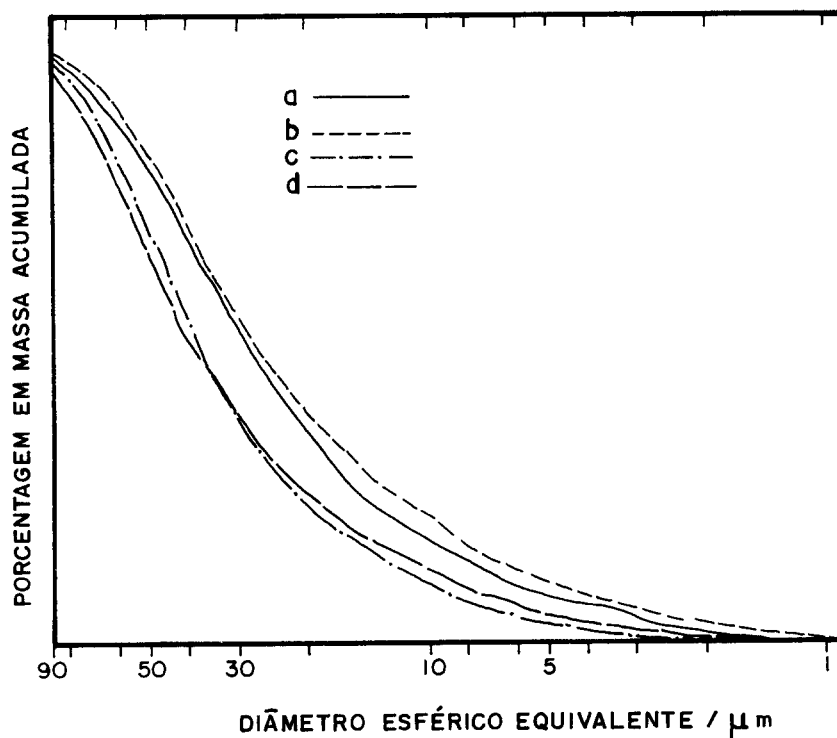


Figura 35. Distribuição do tamanho de partículas de:
a) 1Sh; b) 1Sch; c) 2Sh e d) 2Sch.

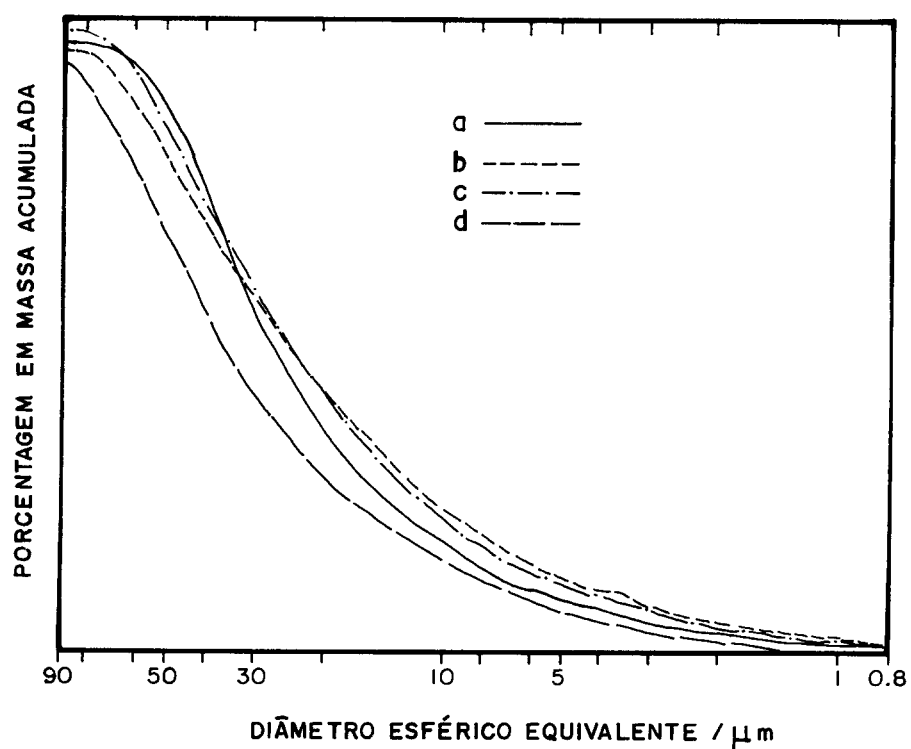


Figura 36. Distribuição do tamanho de partículas de:
a) 3Sh; b) 3Sch; c) 4Sh e d) 4Sch.

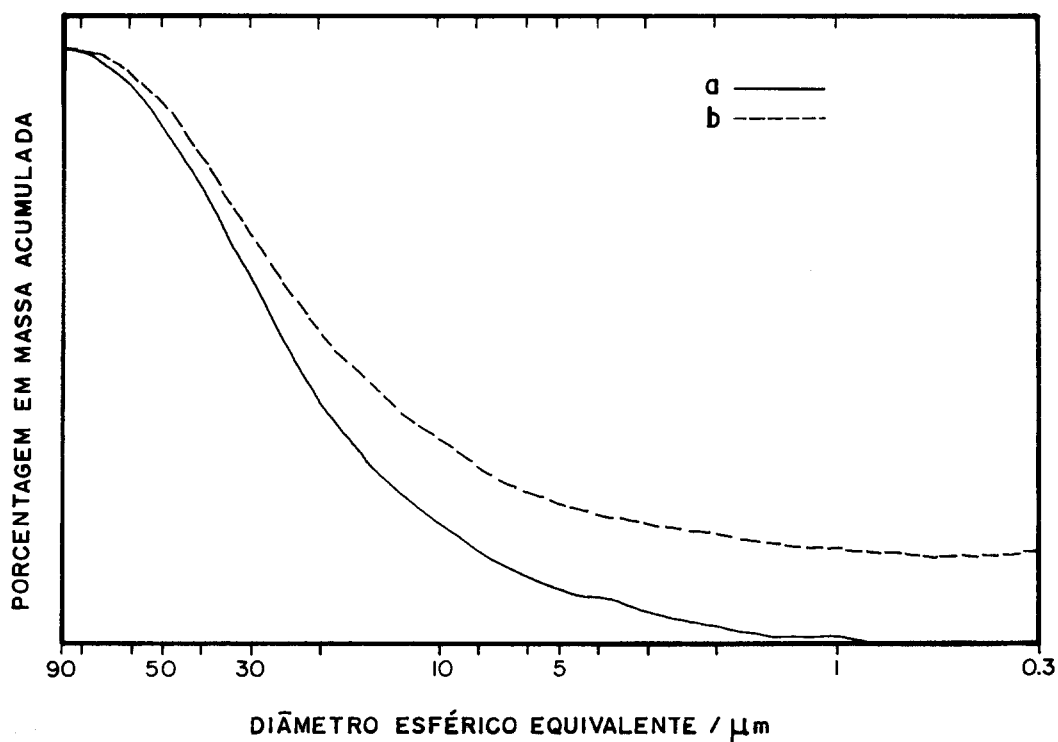


Figura 37. Distribuição do tamanho de partículas de:
a) 1Se e b) 1Sa.

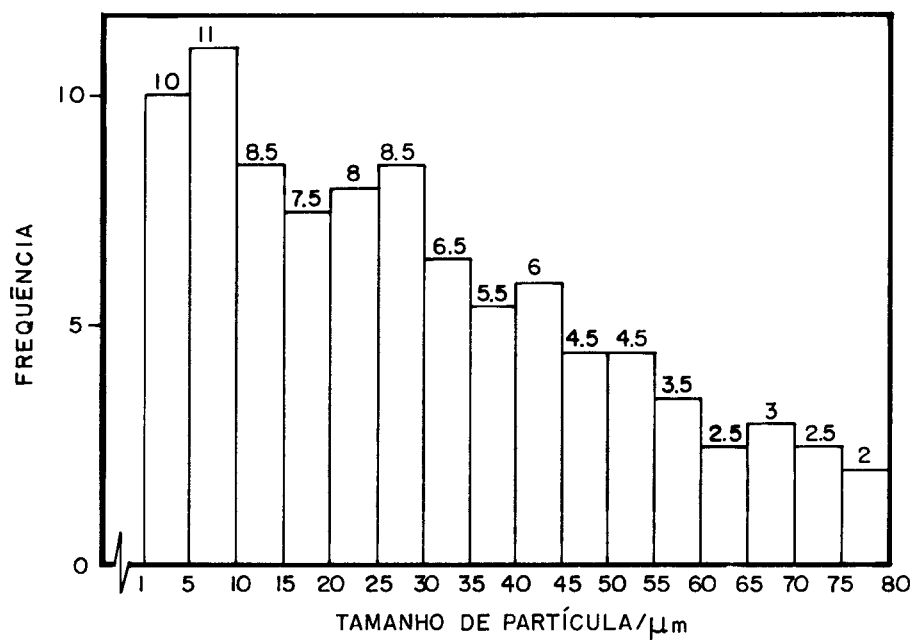


Figura 38. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1Sh.

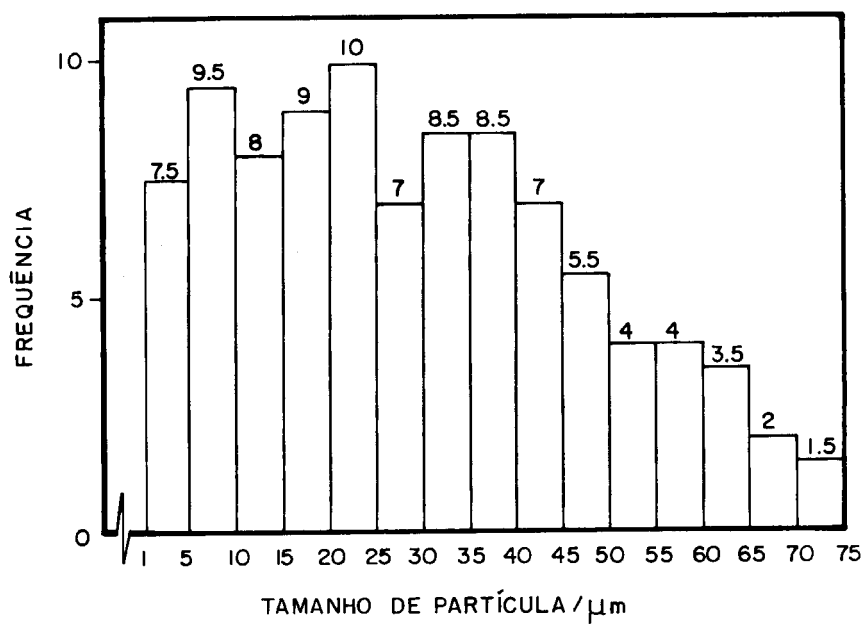


Figura 39. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1Sch.

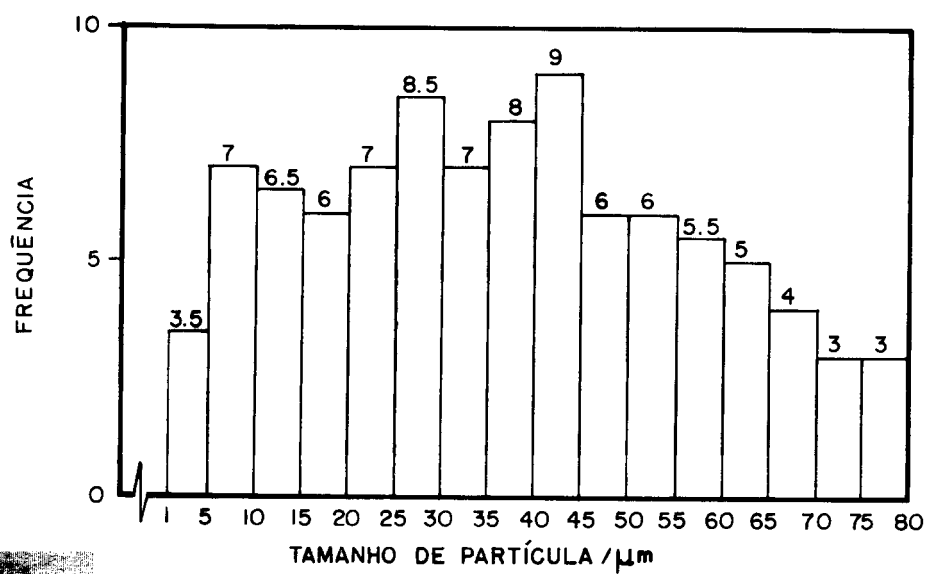


Figura 40. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 2Sh.

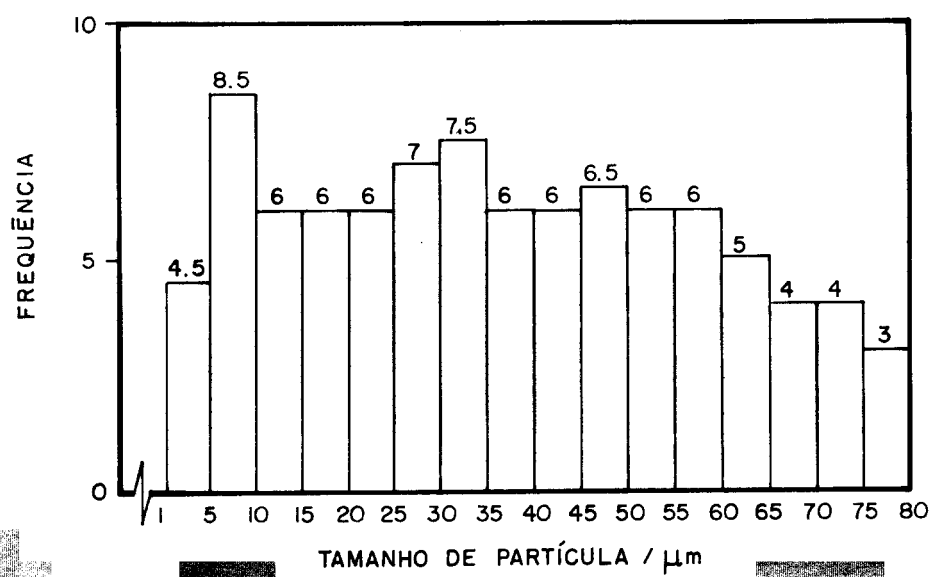


Figura 41. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 2SCh.

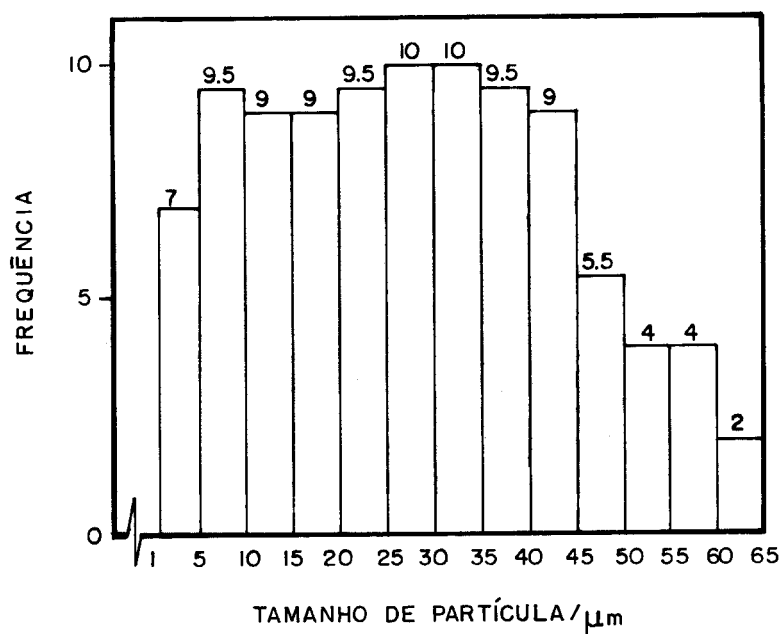


Figura 42. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 3Sh.

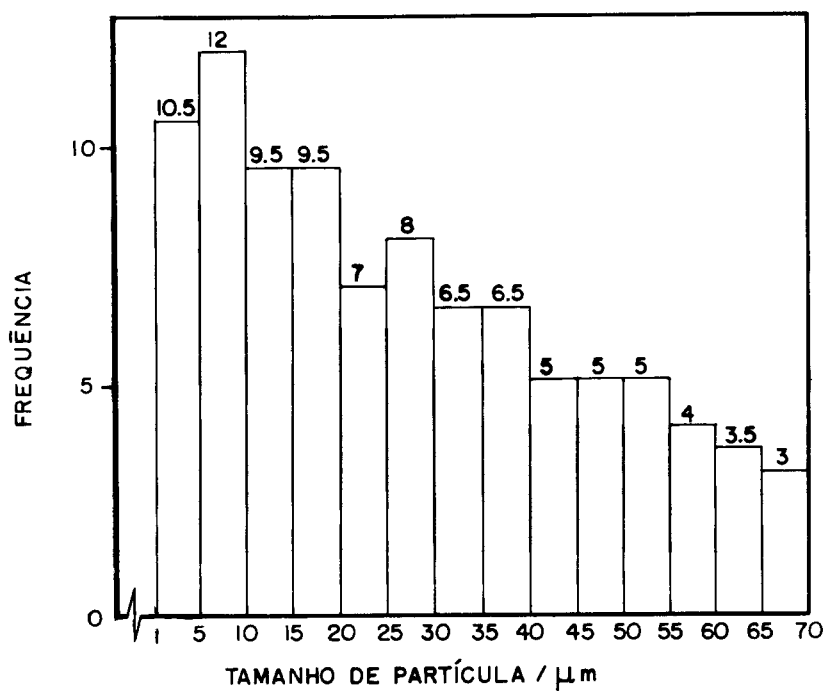


Figura 43. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 3Sch.

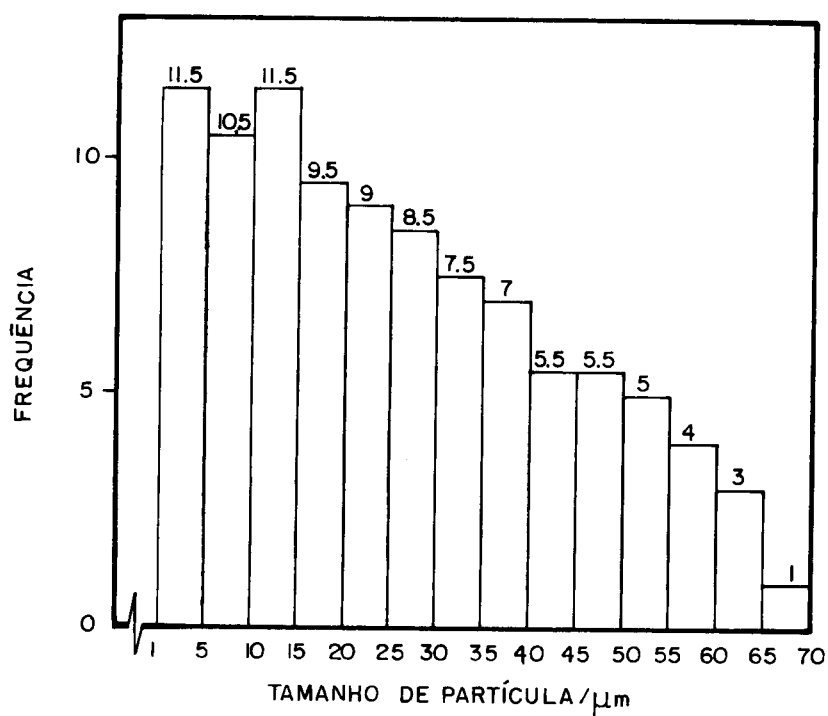


Figura 44. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 4Sh.

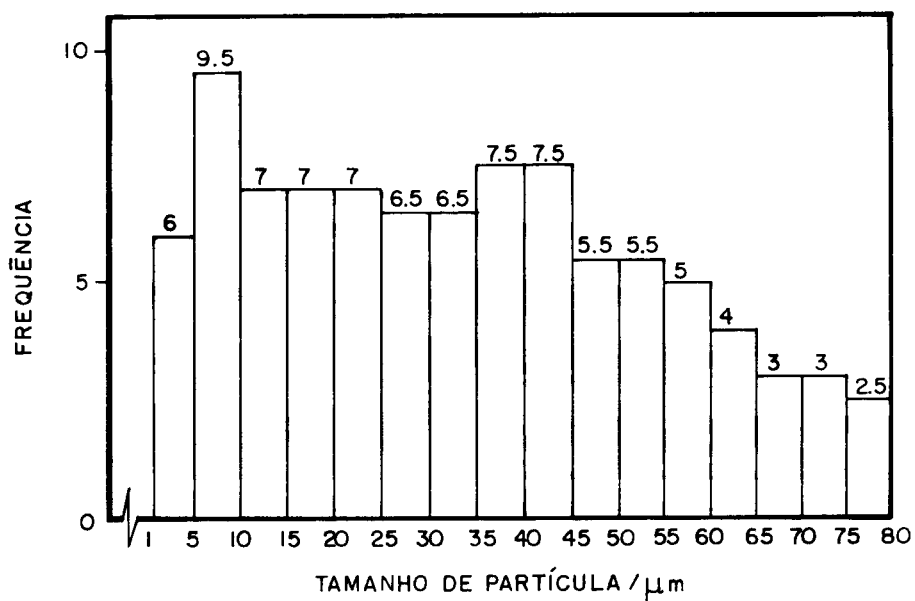


Figura 45. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 4SCh.

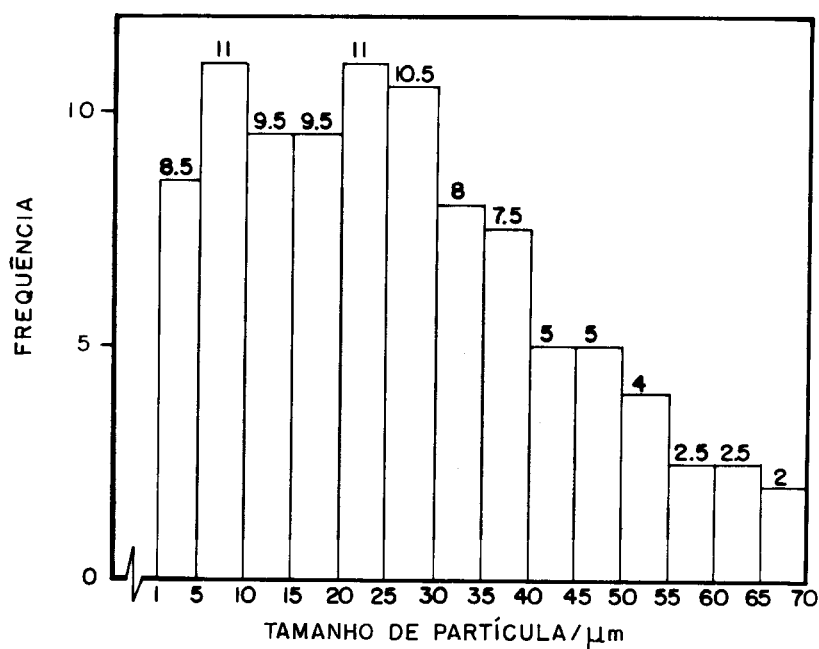


Figura 46. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1Se.

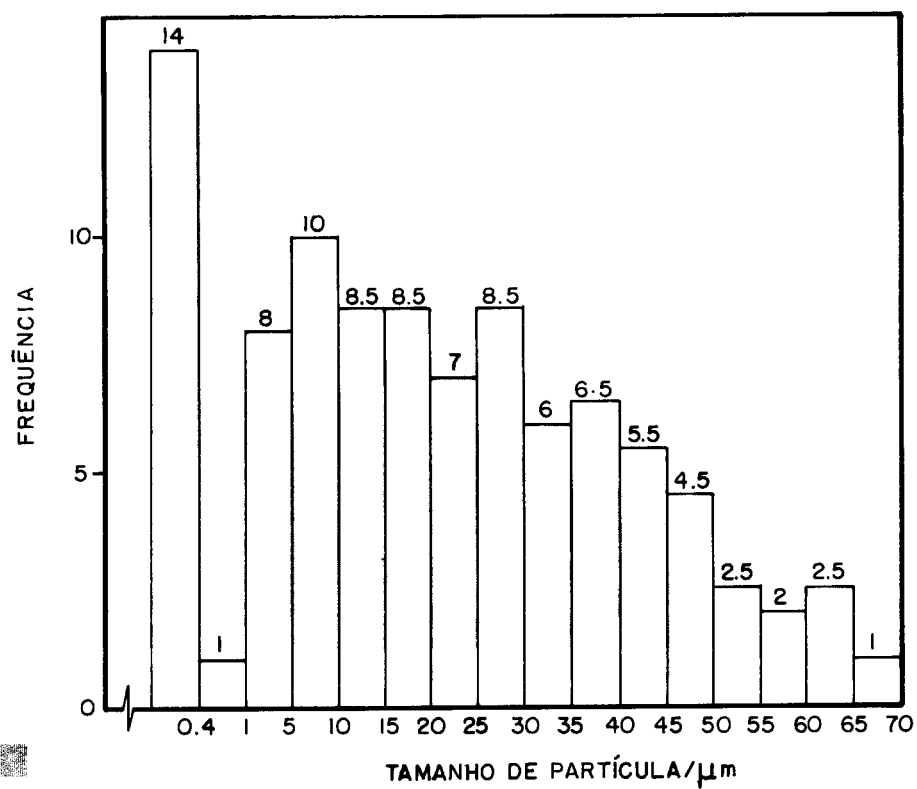


Figura 47. Histograma da distribuição de tamanho de partículas da amostra 1Sa.

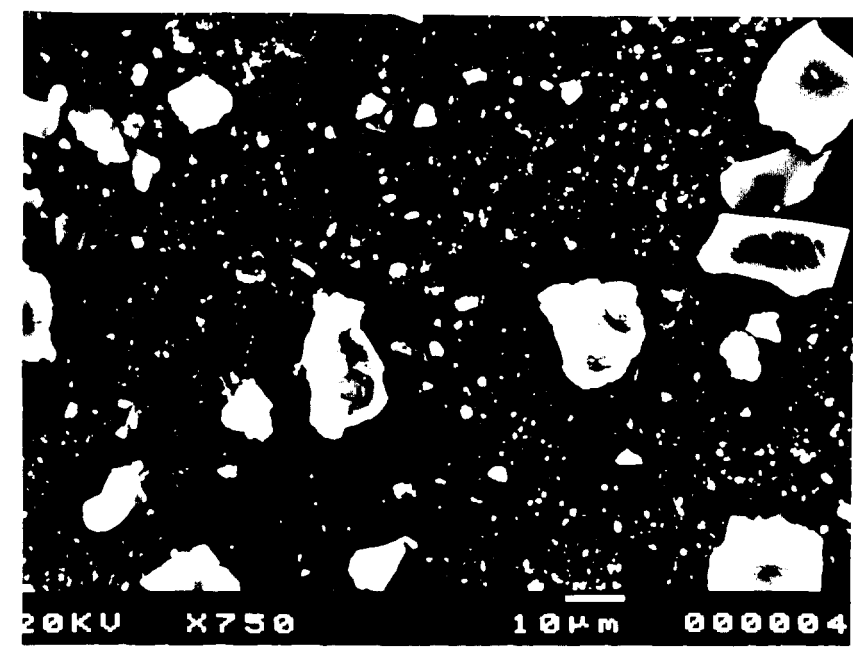


Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura de: 1Sh.

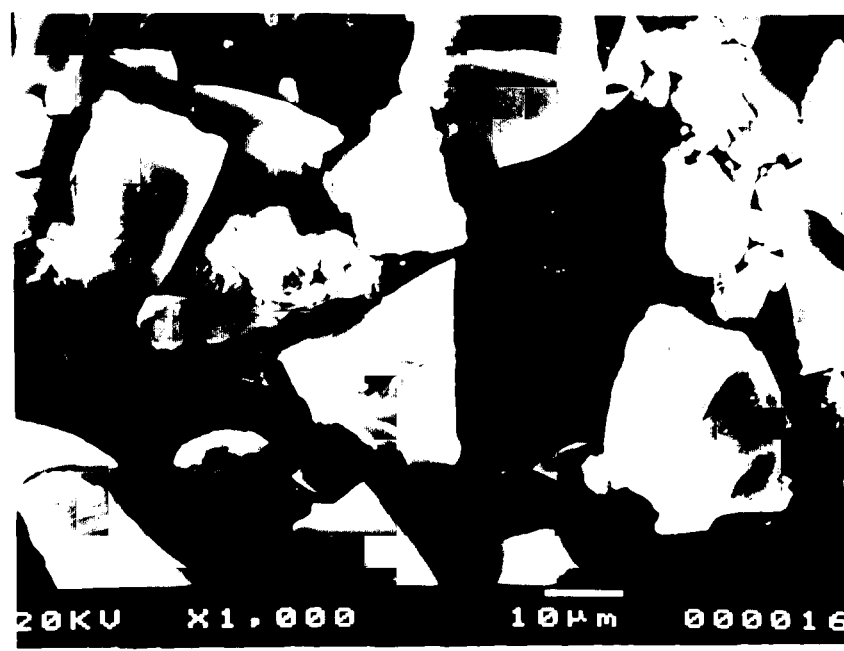


Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura de: 1Sch.

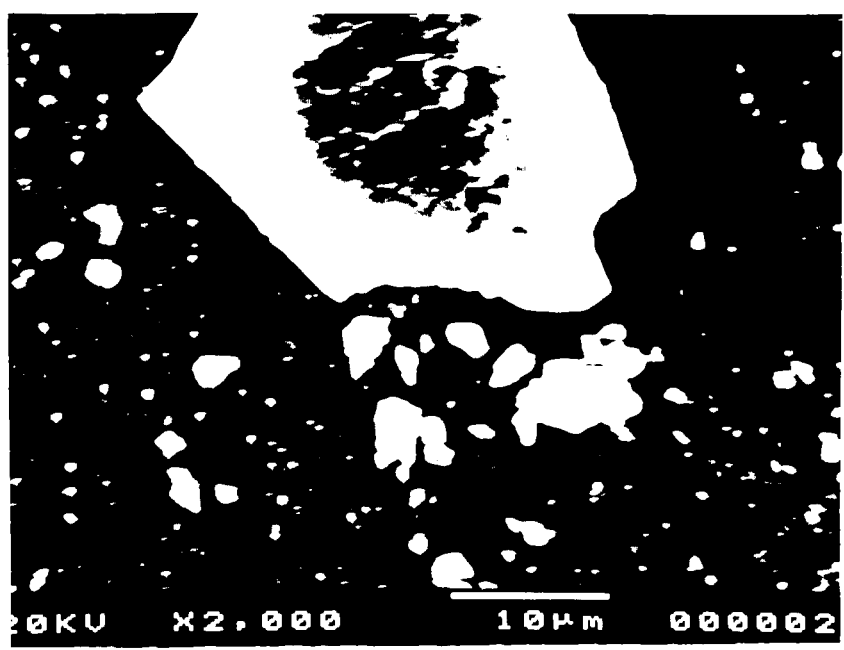


Figura 50. Microscopia eletrônica de varredura de: 2Sh.

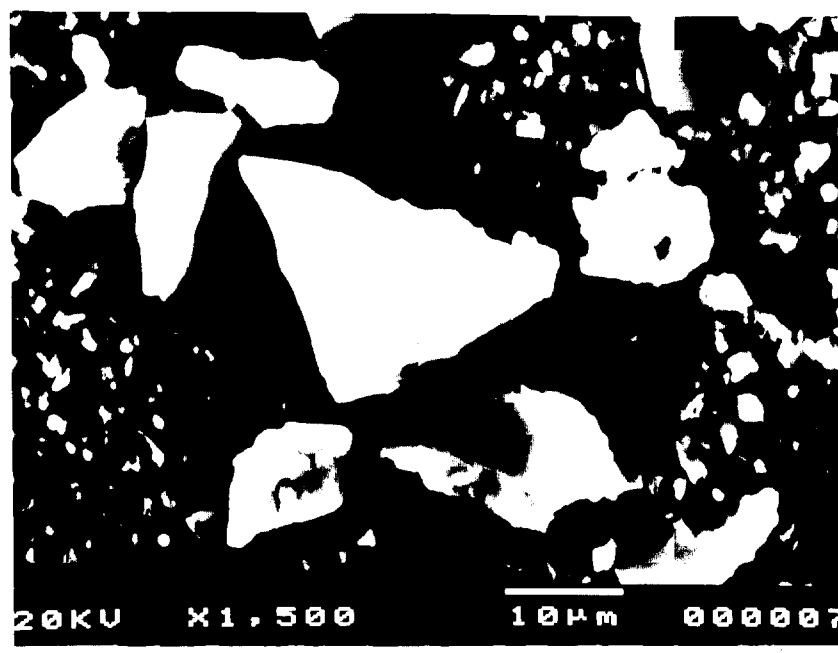


Figura 51. Microscopia eletrônica de varredura de: 2Sch.

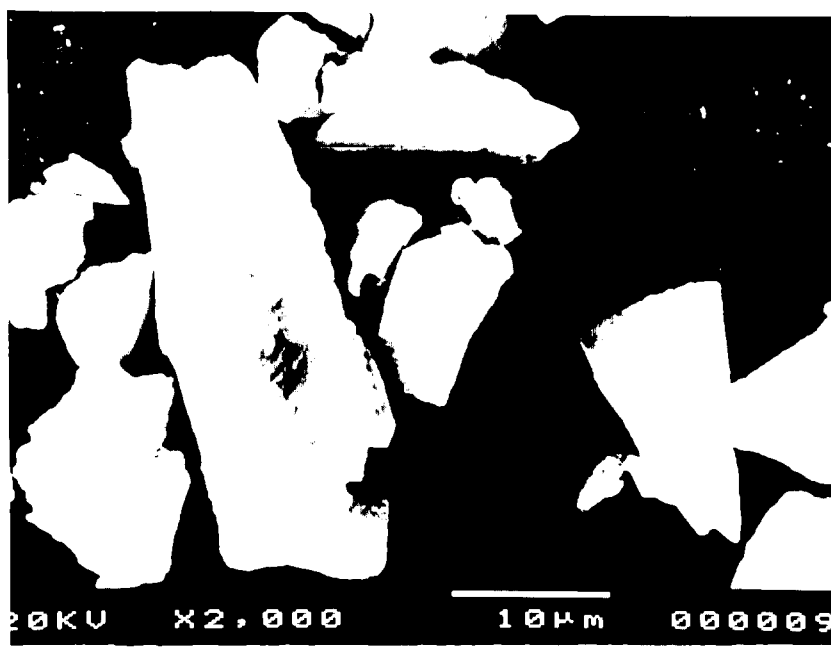


Figura 52. Microscopia eletrônica de varredura de: 3Sh.



Figura 53. Microscopia eletrônica de varredura de: 3Sch.

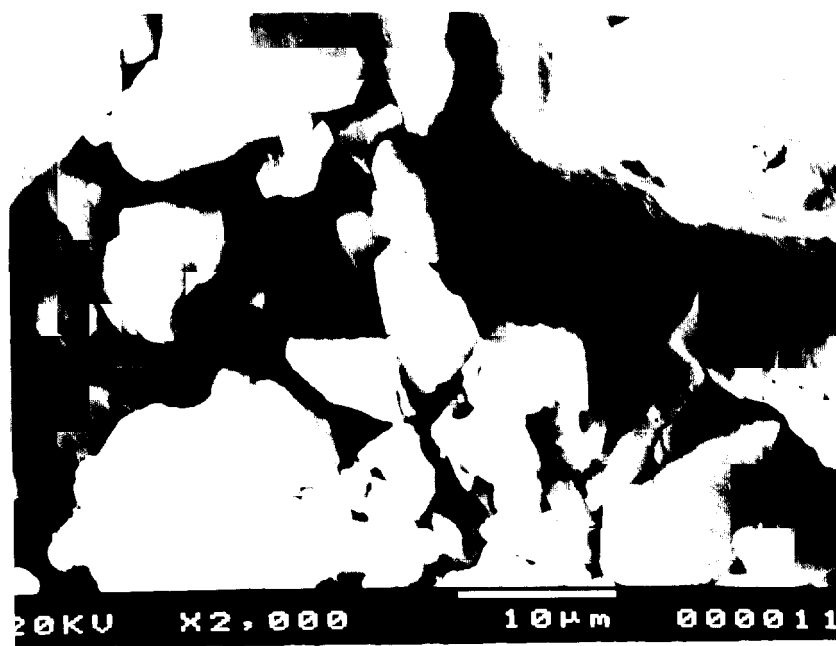


Figura 54. Microscopia eletrônica de varredura de: 4Sh.



Figura 55. Microscopia eletrônica de varredura de: 4SCh.

IV 1. TABELAS

Tabela III. Resultados de análise química de silicato de sódio solúvel de partida

análise	SiO ₂ /%	Na ₂ O/%	R (%SiO ₂ /%Na ₂ O)
1	----	8,98	----
2	----	9,22	----
3	----	9,01	----
4	29,9	----	----
média	29,9	9,07	3,30
I.C.I.	28,6	8,80	3,25

* I.C.I. = catálogo da I.C.I. do Brasil

Tabela IV. Constantes de estabilidade de complexos de crômio(III) e de ferro(III), SILLÉN, 1971

complexo	temperatura/°C	força iônica/ I	pK
Cr(NO ₃) ²⁺	25	1(HCl), 0,4 H ⁺	-2,01
Fe(NO ₃) ²⁺	25	variado	0,76
CrCl ²⁺	30	0,418 (NaClO ₄)	0,92
CrCl ²⁺	44	0,418 (NaClO ₄)	0,76
CrCl ²⁺	40	4 (HClO ₄)	0,34
FeCl ²⁺	25	4 (HClO ₄)	1,10

Tabela V. Identificação das amostras obtidas

condição de precipitação	AC 50°C	))) 50°C	AC 80°C	))) 80°C
amostra tratamento	SiO ₂ SiO ₂ -Cr	SiO ₂ SiO ₂ -Cr	SiO ₂ SiO ₂ -Cr	SiO ₂ SiO ₂ -Cr
secagem	1Sa 1SCa	2Sa 2SCa	3Sa 3SCa	4Sa 4SCa
extração com H ⁺	1Sb 1SCb	2Sb 2SCb	3Sb 3SCb	4Sb 4SCb
extração com água	1Sc 1SCc	2Sc 2SCc	3Sc 3SCc	4Sc 4SCc
extrações com H ⁺ e com água	1Sd 1SCd	2Sd 2SCd	3Sd 3SCd	4Sd 4SCd
diálise	1Se 1SCe	2Se 2SCe	3Se 3SCe	4Se 4SCe
extração com H ⁺ e diálise	1Sf 1SCf	2Sf 2SCf	3Sf 3SCf	4Sf 4SCf
extração com água e diálise	1Sg 1SCg	2Sg 2SCg	3Sg 3SCg	4Sg 4SCg
extrações com H ⁺ e com água, e diálise	1Sh 1SCH	2Sh 2SCH	3Sh 3SCH	4Sh 4SCH

*AC = aquecimento convencional (sem ultra-som);

))) = banho de ultra-som;

H⁺ = solução de ácido nítrico;

água = água deionizada.

Tabela VI. Cor da amostra após o tratamento para purificação

amostra	cor
1-4Sa-h	branca
1,3e4SCa-d	azul
1,3e4SCe-h	verde
2SCa	azul e amarela
2SCb-d	azul
2SCe-g	azul pouco intensa
2SCH	branca-azulada

Tabela VII. Resultados de análise de crômio na sílica

amostra	n° moles _{Cr} :g _{SiO₂} / n° molesg ⁻¹	Cr ₂ O ₃ :SiO ₂ / % (m/m)
1Sch	$3,54 \times 10^{-5}$	0,27
2Sch	$1,96 \times 10^{-5}$	0,15
3Sch	$5,76 \times 10^{-5}$	0,44
4Sch	$6,24 \times 10^{-5}$	0,47

Tabela VIII. Valores de distâncias interplanares (d_{hkl}) e respectivas intensidades relativas (I/I_1) das amostras, obtidos do difratograma de raios-X

amostra					
1Sa	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	1,90 ⁽⁶⁰⁾	2,35 ⁽³³⁾	2,31 ⁽³⁰⁾	2,04 ⁽²⁰⁾
1Sb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²⁶⁾	2,35 ⁽²⁵⁾	2,04 ⁽²¹⁾	2,13 ⁽¹⁸⁾
1Sc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,35 ⁽⁹²⁾	2,04 ⁽³⁸⁾	10,6 ⁽³⁴⁾	2,31 ⁽²¹⁾
1Sd	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²⁵⁾	2,81 ⁽¹³⁾	1,35 ⁽¹¹⁾	1,63 ⁽¹¹⁾
1Se	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁶²⁾	-----	-----	-----
1Sf	-----	-----	-----	-----	-----
1Sg	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁶⁴⁾	-----	-----	-----
1Sh	-----	-----	-----	-----	-----
1SCa	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,36 ⁽⁶¹⁾	2,31 ⁽³⁰⁾	2,04 ⁽²⁶⁾	1,90 ⁽²¹⁾
1SCb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²²⁾	2,81 ⁽¹⁵⁾	2,13 ⁽¹³⁾	1,90 ⁽¹³⁾
1SCc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,35 ⁽³⁵⁾	2,04 ⁽²⁷⁾	2,31 ⁽¹⁸⁾	1,90 ⁽⁹⁾
1SCd	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²⁹⁾	2,81 ⁽¹⁶⁾	1,90 ⁽¹⁴⁾	2,04 ⁽¹⁴⁾
1SCe	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁴⁰⁾	-----	-----	-----
1SCf	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁵⁰⁾	-----	-----	-----
1SCg	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁶⁰⁾	-----	-----	-----
1Sch	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁸⁰⁾	-----	-----	-----
2Sa	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽¹⁵⁾	1,90 ⁽¹²⁾	2,75 ⁽⁶⁾	-----
2Sb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽⁵⁶⁾	1,90 ⁽¹⁷⁾	2,16 ⁽¹⁷⁾	2,36 ⁽¹⁷⁾
2Sc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²¹⁾	9,90 ⁽¹⁸⁾	1,90 ⁽¹⁴⁾	2,81 ⁽¹⁴⁾
2Sd	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²¹⁾	2,37 ⁽¹⁷⁾	2,04 ⁽¹⁷⁾	1,90 ⁽¹⁴⁾

cont.

cont. Tabela VIII. Valores de distâncias interplanares ($d_{hk\ell}$) e respectivas intensidades relativas (I/I_1) das amostras, obtidos dos difratogramas de raios-X

amostra					
2Se	2,37 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁴⁴⁾	-----	-----	-----
2Sf	2,36 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽²⁸⁾	-----	-----	-----
2Sg	-----	-----	-----	-----	-----
2Sh	-----	-----	-----	-----	-----
2SCa'*	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	10,7 ⁽³³⁾	2,30 ⁽²⁹⁾	2,80 ⁽¹⁷⁾	2,08 ⁽¹⁶⁾
2SCa	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,30 ⁽²⁷⁾	1,90 ⁽¹⁵⁾	1,64 ⁽¹¹⁾	2,80 ⁽¹⁰⁾
2SCb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,33 ⁽⁴⁸⁾	2,28 ⁽²³⁾	2,02 ⁽²¹⁾	1,88 ⁽¹⁵⁾
2SCc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,30 ⁽⁵³⁾	2,80 ⁽⁹⁾	1,98 ⁽⁷⁾	-----
2SCd	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽¹⁶⁾	2,80 ⁽¹⁰⁾	1,90 ⁽⁷⁾	-----
2SCe	2,36 ⁽¹⁰⁰⁾	10,7 ⁽⁷¹⁾	-----	-----	-----
2SCf	-----	-----	-----	-----	-----
2SCg	-----	-----	-----	-----	-----
2Sch	-----	-----	-----	-----	-----
3Sa	2,36 ⁽¹⁰⁰⁾	3,03 ⁽⁵³⁾	2,04 ⁽²⁴⁾	1,90 ⁽¹¹⁾	2,31 ⁽⁹⁾
3Sb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,36 ⁽⁹⁰⁾	2,04 ⁽⁵⁸⁾	2,31 ⁽³⁴⁾	1,90 ⁽²⁰⁾
3Sc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽¹⁸⁾	1,90 ⁽⁹⁾	-----	-----
3Sd	2,36 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁵⁶⁾	3,03 ⁽³³⁾	2,31 ⁽⁸⁾	-----
3Se	2,36 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁶⁴⁾	10,6 ⁽⁷⁾	-----	-----
3Sf	2,36 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁹⁷⁾	-----	-----	-----
3Sg	2,04 ⁽¹⁰⁰⁾	-----	-----	-----	-----
3Sh	-----	-----	-----	-----	-----
3SCa	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,80 ⁽⁶³⁾	1,89 ⁽¹⁸⁾	2,30 ⁽¹⁷⁾	1,88 ⁽¹¹⁾
3SCb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,30 ⁽⁴¹⁾	1,90 ⁽²³⁾	1,88 ⁽²³⁾	-----
3SCc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽³⁰⁾	2,80 ⁽¹⁵⁾	1,90 ⁽¹³⁾	2,59 ⁽⁸⁾
3SCd	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²⁷⁾	2,13 ⁽¹⁷⁾	1,90 ⁽¹³⁾	2,59 ⁽¹²⁾
3SCe	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	10,5 ⁽⁴⁰⁾	2,06 ⁽²⁵⁾	-----	-----
3SCf	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁴⁹⁾	10,7 ⁽¹³⁾	-----	-----
3SCg	-----	-----	-----	-----	-----

* 2SCa' = 2SCa_{amarelo}

cont.

cont. Tabela VIII. Valores de distâncias interplanares (d_{hkl}) e respectivas intensidades relativas (I/I_1) das amostras, obtidos dos difratogramas de raios-X

3SCh	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,03 ⁽⁵⁷⁾	10,7 ⁽¹³⁾	-----	-----
4Sa	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²⁴⁾	1,90 ⁽¹⁷⁾	2,80 ⁽¹⁴⁾	2,54 ⁽¹⁴⁾
4Sb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²²⁾	1,90 ⁽¹⁶⁾	2,80 ⁽¹⁶⁾	2,13 ⁽¹¹⁾
4Sc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²³⁾	1,90 ⁽¹⁶⁾	2,80 ⁽¹³⁾	2,13 ⁽¹¹⁾
4Sd	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽³³⁾	1,90 ⁽¹⁹⁾	2,80 ⁽¹⁷⁾	2,54 ⁽¹⁶⁾
4Se	-----	-----	-----	-----	-----
4Sf	-----	-----	-----	-----	-----
4Sg	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁶⁰⁾	-----	-----	-----
4Sh	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁶⁶⁾	-----	-----	-----
4SCa	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽¹⁸⁾	2,53 ⁽¹⁸⁾	1,90 ⁽¹⁴⁾	1,88 ⁽¹³⁾
4SCb	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²⁴⁾	2,80 ⁽¹⁵⁾	2,04 ⁽¹⁵⁾	1,90 ⁽¹⁵⁾
4SCc	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,36 ⁽³³⁾	2,31 ⁽²²⁾	2,13 ⁽²²⁾	1,90 ⁽²²⁾
4SCd	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽²²⁾	1,90 ⁽¹⁶⁾	2,54 ⁽¹³⁾	2,80 ⁽¹⁰⁾
4SCe	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁵⁹⁾	-----	-----	-----
4SCf	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁷⁶⁾	-----	-----	-----
4SCg	-----	-----	-----	-----	-----
4SCh	2,35 ⁽¹⁰⁰⁾	2,04 ⁽⁴⁴⁾	-----	-----	-----

Tabela IX. Distâncias interplanares (d_{hkl}) principais das possíveis impurezas e as suas respectivas intensidades relativas (I/I_1)

composto				
SiO ₂ (coesite)	3,09 ⁽¹⁰⁰⁾	3,43 ⁽³⁰⁾	1,71 ⁽¹²⁾	6,20 ⁽⁸⁾
SiO ₂ (silica O)	3,38 ⁽¹⁰⁰⁾	1,84 ⁽⁶⁰⁾	1,32 ⁽⁴⁰⁾	4,32 ⁽⁴⁰⁾
SiO ₂ (tridymite)	4,27 ⁽¹⁰⁰⁾	4,08 ⁽⁹⁰⁾	3,80 ⁽⁹⁰⁾	2,53 ⁽²⁰⁾
SiO ₂ (tridymite)	4,11 ⁽¹⁰⁰⁾	4,33 ⁽⁹⁰⁾	3,82 ⁽⁵⁰⁾	4,33 ⁽⁹⁰⁾
Na ₂ O	1,95 ⁽¹⁰⁰⁾	3,19 ⁽⁴⁰⁾	2,76 ⁽⁴⁰⁾	3,89 ⁽⁴⁰⁾
NaNO ₃	3,03 ⁽¹⁰⁰⁾	2,31 ⁽⁴⁰⁾	1,90 ⁽⁴⁰⁾	3,89 ⁽⁶⁾
Na ₂ SiO ₃	3,04 ⁽¹⁰⁰⁾	2,41 ⁽⁵⁰⁾	2,57 ⁽⁴⁵⁾	5,26 ⁽⁴⁰⁾
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	2,72 ⁽¹⁰⁰⁾	6,22 ⁽⁸⁵⁾	1,90 ⁽⁸⁵⁾	7,10 ⁽⁵⁾
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	6,24 ⁽¹⁰⁰⁾	3,33 ⁽⁸⁰⁾	3,16 ⁽⁵⁰⁾	11,0 ⁽⁴⁾
Na ₂ SiO ₃ ·6H ₂ O	4,30 ⁽¹⁰⁰⁾	2,79 ⁽¹⁰⁰⁾	2,56 ⁽¹⁰⁰⁾	11,2 ⁽⁸⁵⁾
Na ₂ SiO ₃ ·8H ₂ O	5,20 ⁽¹⁰⁰⁾	2,76 ⁽¹⁰⁰⁾	3,89 ⁽¹⁰⁰⁾	7,77 ⁽⁵⁰⁾
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	2,78 ⁽¹⁰⁰⁾	3,84 ⁽⁸⁴⁾	2,93 ⁽⁸⁵⁾	8,51 ⁽⁵⁰⁾
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	3,84 ⁽¹⁰⁰⁾	2,77 ⁽⁹⁵⁾	4,78 ⁽⁸⁰⁾	8,49 ⁽⁴⁰⁾
Na ₂ SiO ₇ ·11H ₂ O	6,82 ⁽¹⁰⁰⁾	3,82 ⁽⁸⁰⁾	3,24 ⁽⁸⁰⁾	6,82 ⁽¹⁰⁰⁾
Cr ₂ O ₃	2,66 ⁽¹⁰⁰⁾	2,47 ⁽⁷⁶⁾	1,67 ⁽⁷⁰⁾	3,60 ⁽⁶⁰⁾
Cr ₂ O ₃ *	2,43 ⁽¹⁰⁰⁾	2,02 ⁽⁸⁰⁾	2,23 ⁽⁷⁶⁾	3,60 ⁽⁶⁰⁾
(Cr ₂ O ₃) ₁₀ ^R	2,67 ⁽¹⁰⁰⁾	2,48 ⁽⁹⁵⁾	1,67 ⁽⁹⁰⁾	3,63 ⁽⁷⁵⁾
Cr ₂ O ₅	3,26 ⁽¹⁰⁰⁾	8,45 ⁽⁸⁰⁾	6,24 ⁽⁷⁰⁾	8,45 ⁽⁸⁰⁾
Cr ₃ O ₄	2,58 ⁽¹⁰⁰⁾	1,66 ⁽⁹⁰⁾	1,43 ⁽⁸⁰⁾	4,78 ⁽⁴⁰⁾
Cr ₃ O ₁₂	3,51 ⁽¹⁰⁰⁾	3,61 ⁽⁶⁰⁾	2,67 ⁽⁶⁰⁾	6,01 ⁽²⁰⁾
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	4,04 ⁽¹⁰⁰⁾	6,70 ⁽⁸⁰⁾	6,30 ⁽⁸⁰⁾	6,70 ⁽⁸⁰⁾
NaCrSi ₂ O ₆	2,96 ⁽¹⁰⁰⁾	2,87 ⁽¹⁰⁰⁾	2,52 ⁽⁷⁰⁾	6,29 ⁽⁵⁰⁾
Na ₂ CrO ₄	2,91 ⁽¹⁰⁰⁾	2,73 ⁽⁶⁴⁾	4,09 ⁽⁴⁸⁾	4,97 ⁽¹¹⁾
Na ₂ CrO ₄ ·4H ₂ O	4,50 ⁽¹⁰⁰⁾	3,58 ⁽⁶⁷⁾	3,20 ⁽⁶⁷⁾	6,00 ⁽³³⁾
Na ₂ Cr ₂ O ₇	3,27 ⁽¹⁰⁰⁾	4,69 ⁽³³⁾	3,10 ⁽³³⁾	6,60 ⁽³⁾
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	3,04 ⁽¹⁰⁰⁾	3,92 ⁽⁸⁵⁾	5,40 ⁽⁸⁰⁾	8,20 ⁽⁶⁾
Al ^o	2,34 ⁽¹⁰⁰⁾	2,02 ⁽⁴⁷⁾	1,22 ⁽²⁴⁾	2,34 ⁽¹⁰⁰⁾

* seco em forno de microondas

Tabela X. Frequências vibracionais de absorção no infravermelho das amostras

Frequência/ cm^{-1}						
atribuição	ν_{OH}	δ_{OH}	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}$ $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{SiO}$	δ_{SiO}
amostras	3800-2850	1665-1630	1300-1020	970	800	480-450

atribuição	$\nu_3\text{NO}_3^-$	$\nu_2\text{NO}_3^-$
amostras	1470-1340	840-830

Tabela XI. Frequências vibracionais de absorção no infravermelho de SiO_2 e SiO_4^{2-} e atribuições da literatura

Frequência/ cm^{-1}					
atribuição	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}$	$\nu_{\text{s}}\text{SiO}$	cristobalita	δ_{SiO}	δ_{SiO}
SiO_2 ^(a)	1100	800-790	625	485-560	---
SiO_2 ^(b)	1100-1040	730	---	465-410?	270?
SiO_4^{2-} ^(b)	1000-800	800-750	---	600-450	400-300
SiO_4^{2-} ^(c)	956	819	---	527	340
atribuição	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}$ $\nu_{\text{as}}\text{SiOSi}$	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}^-$ $\nu_{\text{as}}\text{OSiO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{SiO}^-$ $\nu_{\text{s}}\text{OSiO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{SiO}$ $\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$	δ_{SiO}
SiO_3^{2-} ^(b)	1060-1000	---	940-880	734-640	-----
SiO_3^{2-} ^(d)	1043-1007	976	898-873	716-583	545-450

^(a) BALAYAN et alii, 1982;^(b) ETCHEPARE, 1970;^(c) NAKAMOTO, 1978;^(d) LAZAREV, 1972.

Tabela XII. Frequências vibracionais de absorção no infravermelho do grupo nitrato^(a)

Frequência/ cm⁻¹

D _{3h} (b)	v ₁ (P)	v ₂	v ₃ (D)		v ₄ (D)	
	A ₁ (R)	A ₁ ["] ₂ (IV)	E' (R, IV)		E' (R, IV)	
iônico	v _s	δ-fora do plano	v _{as}		δ-no plano	
	1050	830	1390		720	
C _{2v} (c)	v ₂ (P)	v ₆ (D)	v ₁ (P)	v ₄ (D)	v ₃ (P)	v ₅ (D)
monodentado	A ₁ (R, IV)	B ₂ (R, IV)	A ₁ (R, IV)	B ₁ (R, IV)	A ₁ (R, IV)	B ₁ (R, IV)
(II)	vN-O(II)	ρ _r fora do plano	v _s N-O(I)	v _{as} N-O(I)	δ _s N-O(I)	δ _{as} N-O(I)
M-O-NO ₂ (I)	1034	800-781	1290-1253	1531-1481	~739	~713
(d)						
bidentado (ou ponte)	v _s N-O(II)		vN-O(I)			
O(I)						
M< >N-O(II)	1040-1037	828-822	1312-1307	1516-1508	750-736	
O						

(a) P e D indicam bandas polarizadas e depolarizadas;

(b) ADDISON, C.C., SUTTON, D., 1967;

(c) ADDISON, C.C., GATEHOUSE, B.M., 1960;

(d) DIECH, R., MOELLER, T., 1974;

v_s = estiramento simétrico;

v_{as} = estiramento assimétrico;

δ = deformação;

ρ_r = "rocking".

Tabela XIII. Média do tamanho de partículas por sedimentometria detectada por raios-X

amostra	média _{tam. part.} / μm^*	desvio-padrão	mediana/ μm	moda/ μm
1Sh	30	21	30	5-10
1Sch	30	19	30	20-25
2Sh	37	20	40	40-45
2Sch	36	21	40	5-10
3Sh	28	15	30	25-35
3Sch	28	19	25	5-10
4Sh	28	18	25	1-5/10-15
4Sch	34	22	35	5-10
1Se	37	27	25	5-10/20-25
1Sa	22	18	20	← 0,4

* média_{tam. part.} = média do tamanho de partículas

Tabela XIV. Resultados de medidas de densidade por picnometria de hélio

amostra	densidade/ g cm^{-3}
1Sh	2,664
1Sch	2,483
2Sh	2,458
2Sch	2,476
3Sh	2,676
3Sch	2,297
4Sh	2,421
4Sch	2,248
1Se	2,384

Tabela XV. Porosimetria de mercúrio

amostra	1ª faixa	1ª faixa	2ª faixa	2ª faixa	3ª faixa	3ª faixa
	$D/\mu\text{m}$	$V_{\text{int}}/\text{ccHg}$	$D/\mu\text{m}$	$V_{\text{int}}/\text{ccHg}$	$D/\mu\text{m}$	$V_{\text{int}}/\text{ccHg}$
1Sh	< 0,1	0,22	3,0	0,18	14,5	0,66
1Sch	< 0,1	0,35	5,2	0,23	21,0	0,70
2Sh	< 0,1	0,08	6,2	0,28	----	----
2Sch	< 0,1	0,06	2,0	0,60	----	----
3Sh	< 0,1	0,27	6,2	0,17	----	----
3Sch	< 0,1	0,55	7,0	0,26	16,3	0,74
4Sh	< 0,1	0,60	2,1	0,21	13,5	0,87
4Sch	< 0,1	0,40	2,1	0,16	22,0	0,65

D = diâmetro médio de poros;

V_{int} = volume de intrusão de mercúrio.

Tabela XVI. Volume específico de poros pequenos

amostra	volume específico de microporos/ cm^3g^{-1}
1Sh	0,467
1Sch	0,417
2Sh	0,806
2Sch	0,682
3Sh	1,68
3Sch	0,430
4Sh	0,374
4Sch	0,130

Tabela XVII. Medidas de superfície específica por adsorção de nitrogênio, pelo método de isoterma de adsorção de B.E.T.

amostra	superfície específica/m ² g ⁻¹	tamanho de partícula primária/nm
1Sh	894	2,52
1SCh	648	3,73
2Sh	748	3,26
2SCh	564	4,30
3Sh	335	6,69
3SCh	117	22,3
4Sh	485	5,11
4SCh	430	6,21

V- DISCUSSÃO

Quando não especificados, as amostras referidas foram tratadas por extrações com solução de ácido nítrico e com água deionizada, e diálise.

V.1. ANÁLISE QUÍMICA DO SILICATO DE SÓDIO SOLÚVEL

Pela Tabela III verificamos que a porcentagem de óxido de sódio é de 9,07% enquanto que de sílica é de 29,9%. Comparando-se esses valores com os do catálogo da ICI do Brasil, observamos que há boa concordância entre eles.

A análise química do silicato de sódio solúvel é importante para saber a razão alcalina do silicato de sódio solúvel, ou seja, a relação entre a sílica e o óxido de sódio.

É bom ressaltar que com o passar do tempo o silicato de sódio solúvel perde água, aumentando a sua densidade. Para se evitar perda de água manteve-se o recipiente fechado.

Na Figura 56 pode-se situar o silicato de sódio solúvel utilizado ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$, onde $x = 3,3$) na faixa de soluções comerciais.

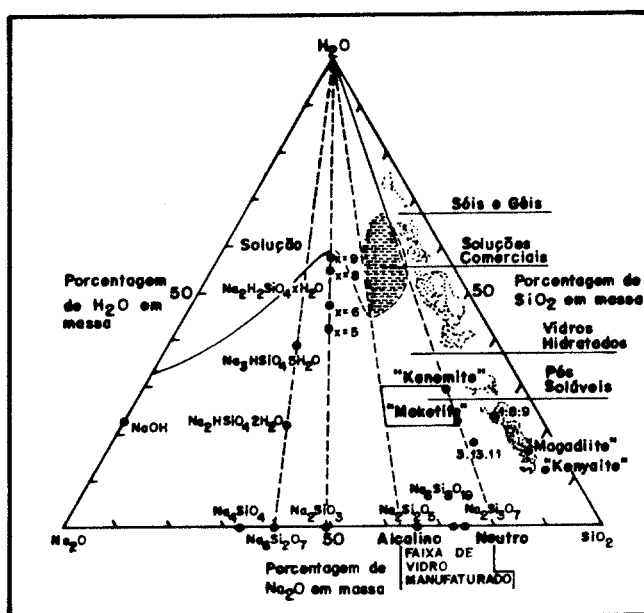


Figura 56. Fases no sistema ternário Na_2O - SiO_2 - H_2O , adaptado de BARBY et alii, 1977.

V.2. PRECIPITAÇÃO DE SÍLICA E DE SÍLICA CONTENDO CRÔMIO

Como descrito na Introdução, uma das aplicações do sistema sílica-crômio é na confecção de fibras ópticas. Um dos requisitos para tal aplicação é a substituição de um átomo de silício por um de crômio na rede da sílica. O aumento de temperatura para 80°C favorece a polimerização de sílica, ILER^a, 1979, então, escolheu-se a temperatura de 80°C para obtenção de sílica polimerizada e durante a polimerização a possível substituição de alguns átomos de silício por crômio.

A temperatura de 50°C também foi escolhida pelo fato de que no estudo da polimerização inorgânica de sílica e/ou de íon crômio na presença de ondas ultra-sônicas, o banho de ultra-som estabiliza em torno de 50°C, tornando esta temperatura tecnicamente mais viável de ser mantida.

Nas precipitações utilizou-se excesso de solução de ácido nítrico para garantir o pH baixo e facilitar a solubilidade do íon ferro(III) para sua eliminação posterior.

Manteve-se o sistema sob agitação para que a gelificação não ocorresse localmente e a precipitação fosse mais uniforme.

Na precipitação utilizou-se solução de ácido nítrico porque no tratamento térmico é mais fácil eliminar íons nitrato.

Fez-se extração com solução de ácido nítrico e/ou extração com água deionizada e/ou diálise com o intuito de se eliminar as impurezas provenientes do silicato de sódio solúvel e outros produtos. A extração com solução de ácido nítrico teve como objetivo eliminar impurezas como íons ferro(III), alumínio(III) e magnésio(II) provenientes do silicato de sódio solúvel, e nitrato de sódio formado. Os objetivos da extração com água deionizada e da diálise foram eliminar nitrato de sódio formado durante a reação, íons nitrato e/ou sódio em excesso e íons ferro(III), alumínio(III) e magnésio(II).

Durante as extrações com solução de ácido nítrico e com água deionizada e durante a diálise observamos através da cor da solução que se elimina íons crômio(III), principalmente quando se faz precipitação em banho de ultra-som a 50°C. Pela Tabela IV, observamos que a constante de estabilidade dos complexos de FeCl_2^+

e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2^+$ é maior do que para os complexos de CrCl_2^+ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2^+$, então, se o crômio é eliminado durante as extrações e a diálise, o ferro(III) deve ser eliminado também, a Tabela V resume as condições feitas e a identificação das amostras tratadas.

As sílicas obtidas são todas brancas, Tabela VI. Já para os compostos de sílica contendo crômio a cor varia de azul para verde. As amostras de sílica-crômio obtidas em banho de ultra-som a 50°C são azuis, quando se faz diálise ou diálise associada a outra técnica de purificação essas apresentam coloração azul clara ou branca azulada. Para os compostos obtidos com método ou condição diferente não submetidos ao tratamento com diálise os produtos são azuis, já as amostras dialisadas são verdes.

O nitrato de crômio inicial é azul púrpura, quando o pH é aumentado hidrolisa e dependendo do pH há formação de cromito $[\text{Cr}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ de cor verde. Durante o abaixamento de pH e/ou o aquecimento pode ocorrer a formação de espécies condensadas, poliméricas, que são azuis. Os compostos azuis são devido a formação de espécies condensadas e/ou o hexaaquacrômio(III) presente no final onde o valor de pH é predominantemente baixo. Os compostos são verdes devido à presença de cromito e o tratamento por diálise retira o hexaaquacrômio(III) da superfície das partículas.

Sob ultra-som a 50°C o crômio provavelmente está menos retido na sílica. O aumento de pH leva à formação de precursores para condensação, o abaixamento de pH desloca o equilíbrio para formação de espécies condensadas azuis. Durante os tratamentos de extrações e diálise o crômio é eliminado facilmente porque está mais na superfície.

A secagem em forno de microondas foi escolhida porque com a radiação na região de microonda ocorre secagem uniforme e do interior das partículas para o exterior.

V.3. ANÁLISE DE CRÔMIO NA SÍLICA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A quantidade de crômio detectada na sílica, Tabela VII,

curva-padrão na Figura 8, permite sugerir que o aumento da temperatura de 50°C para 80°C favorece a formação de espécies polinucleares e menos solúveis, as quais durante as extrações e diálise são eliminadas com menor frequência. O ultra-som pode induzir a condensação tanto do crômio como da sílica. A atividade do ultra-som é maior a 50°C resultando em espécies mais condensadas. No início da precipitação o crômio condensa-se mais devido ao ultra-som, formando espécies com massa molecular elevada, dificultando a incorporação do crômio pela sílica, portanto, o crômio deve estar na superfície da sílica.

V.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Por difração de raios-X acompanhou-se a eliminação de impurezas cristalinas. Os difratogramas de raios-X das amostras de sílica e sílica-crômio, Figuras 9-16 e Tabela VIII, apresentam picos de nitrato de sódio com valores de distância interplanares d_{hkl} = 3,03; 2,31 e 1,90, que são consistentes com os de nitrato de sódio, JCDs ficha nº 7-271; esses valores de d_{hkl} constam na Tabela IX. Observa-se que o nitrato de sódio é eliminado a medida que se faz os tratamentos com extrações e com diálise. Quando se utiliza diálise em pelo menos uma das etapas de purificação, todo nitrato de sódio é eliminado ao nível de detecção de raios-X nas condições utilizadas.

Alguns difratogramas apresentam picos de alumínio metálico, com distâncias interplanares d_{hkl} = 2,35 e 2,04 provenientes do porta-amostra que é de alumínio. Para se evitar a orientação das partículas não se fez movimentos verticais na compactação do pó, ficando eventualmente interstícios e expondo o alumínio aos raios-X.

Tanto as amostras de sílica como de sílica contendo crômio são não cristalinas. O aquecimento durante a secagem em forno de microondas não levou à formação de fases cristalinas de sílica.

V.5. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais de absorção no infravermelho de algumas amostras de sílica e sílica-crômio estão representados nas Figuras 17-32 e as atribuições relativas aos modos de vibração estão na Tabela X. Estes espectros são típicos de sílica não cristalina, incluindo bandas de nitrato.

A banda larga e intensa na região de $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento assimétrico Si-O, Tabela XI, e ao estiramento assimétrico Si-O-(Si). Os espectros não apresentam banda típica de cristobalita a 625 cm^{-1} , evidenciando que o aquecimento durante a secagem em forno de microondas não induz a cristalização da sílica. Observa-se que os espectros das amostras tratadas por diálise apresentam bandas alargadas na região de 1200 cm^{-1} característica de estiramento assimétrico Si-O. Os espectros apresentam bandas de estiramento assimétrico SiO⁻ na região de 970 cm^{-1} e de estiramento simétrico Si-O, e "rocking" Cr-OH₂, na região de 800 cm^{-1} ; deformação de Si-O e "wagging" de Cr-OH₂ na região de $470\text{--}455\text{ cm}^{-1}$. Os espectros apresentam bandas de estiramento e deformação típicas de água respectivamente nas regiões de $3750\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ e $1665\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, o deslocamento para número de onda maior dessa última região é devido a presença do grupo H₃O⁺.

As frequências de bandas do grupo nitrato iônico (NO₃⁻), grupo pontual D_{3h}, são atribuídas, Tabela XII, aos modos normais de vibração: $\nu_3(\text{E})$ na região de $1470\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$, estiramento assimétrico; $\nu_2(\text{A}_2)$ na região de 830 cm^{-1} , deformação fora do plano. Acompanha-se a eliminação de excesso de íon nitrato observando-se a banda relativa ao estiramento N-O ($\nu_3 = 1400\text{ cm}^{-1}$).

Pelos espectros vibracionais de absorção no infravermelho dos precipitados observa-se que o excesso de íon nitrato é eliminado à medida que se faz os tratamentos de extrações e diálise. Quando se faz apenas secagem ou extração com solução de ácido nítrico e secagem, ou extração com água deionizada e secagem, ou extrações com solução de ácido nítrico e com água deionizada e secagem, observa-se que há íon nitrato residual, Figuras 33 e 34. No entanto, quando se faz apenas diálise e secagem, ou extração com solução de ácido nítrico, diálise e secagem, ou extração com água

deionizada, diálise e secagem, ou extrações com solução de ácido nítrico e com água deionizada, diálise e secagem, observa-se que a quantidade de íon nitrato é pequena. Isso indica que a diálise é um dos processos mais importantes para eliminação de íon nitrato.

Quando se faz diálise ou diálise associada à outro tratamento observa-se a banda de nitrato iônico ($\nu_3\text{-NO}_3^-$) na região de 1390 cm^{-1} muito fraca.

V.6. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS POR SEDIMENTOMETRIA DETECTADA POR RAIOS-X

Observando-se as Figuras 35-36 de distribuição de tamanho de partículas obtidas diretamente da medida, constata-se que tanto o aquecimento à temperatura de 80°C como o ultra-som levam ao deslocamento da curva para região de tamanho maior. Analisando os histogramas, Figura 38-47 verificamos que sílica e sílica-crômio são constituídas basicamente de agregados e as curvas não descrevem uma distribuição normal. Na Tabela XIII encontra-se valores da média da distribuição, seu desvio-padrão, mediana e moda. A moda não é significativa porque há mais de uma moda em cada histograma. Por exemplo, no caso de sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C observam-se várias modas. Tanto a média como a mediana podem ser utilizadas para avaliação de tamanho médio de partículas ou agregados.

A seguir os resultados serão discutidos em função do efeito de temperatura, tipo de aquecimento e presença de crômio.

Efeito da temperatura:

Os agregados de sílica obtidos com aquecimento convencional a 80°C , Figura 42, possuem distribuição mais uniforme na faixa de tamanho de $5\text{ }\mu\text{m}$ a $45\text{ }\mu\text{m}$, descrevendo o perfil de uma parábola, enquanto que a 50°C , Figura 38 os agregados possuem uma taxa de decrescimento linear, isto é, a medida que se aumenta o tamanho dos agregados diminui a frequência dos mesmos. A semelhança entre os valores de média e desvio-padrão é devida à compensação de agregados maiores na sílica obtida a 50°C . Pela mediana observamos que 50% da massa dos agregados é maior do que $30\text{ }\mu\text{m}$.

Os valores da mediana, da média e desvio-padrão para sílica-crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C e a 80°C são semelhantes, Figuras 39 e 43. No entanto para os perfis das curvas de distribuição observa-se uma inversão a 50°C (Figura 38), a curva descreve o perfil de uma parábola e a 80°C (Figura 42) a taxa de frequência decresce linearmente com o tamanho dos agregados.

Em banho de ultra-som, sílica obtida a 50°C (Figura 40) possui distribuição de tamanho de agregados mais uniforme do que a 80°C (Figura 44). A 80°C a taxa de frequência decresce linearmente com o aumento do tamanho dos agregados e 50% da massa está localizada na faixa até 25 μm . A 50°C essa mesma massa está distribuída numa faixa de tamanho até 40 μm , sugerindo que nessa temperatura a sílica está mais condensada ou agregada devido à atividade mais efetiva do ultra-som em temperaturas menores.

Sílica-crômio obtida em banho de ultra-som, tanto a 50°C como a 80°C (Figuras 41 e 45) possui curvas de distribuição de tamanho de partículas semelhantes. Essas curvas indicam que a distribuição do tamanho de agregados é uniforme, variando numa faixa de 1 μm a 65 μm .

Efeito do tipo de aquecimento:

A 50°C o ultra-som (Figura 40) leva à formação de agregados com distribuição de tamanho de agregado mais uniforme do que sílica ou sílica-crômio obtida sob aquecimento convencional, Figura 38. Pelos valores de média, desvio-padrão e mediana observa-se que a condensação ou agregação da sílica ou sílica-crômio é maior quando se utiliza ultra-som.

Sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C, Figura.42, apresenta distribuição de tamanho de agregado mais uniforme do que sílica obtida em banho de ultra-som, Figura 44. A baixa atividade do ultra-som a 80°C não favorece a condensação ou agregação da sílica e sim a ruptura dos agregados, e no entanto resulta em valores de média, desvio-padrão e mediana semelhantes. Entretanto, para sílica-crômio obtida sob banho de ultra-som a 80°C os agregados são maiores, Figura 45, provavelmente nestas condições a condensação ou agregação do crômio é mais dependente do ultra-som do que da temperatura, Figura 44.

Efeito do crômio:

Sílica-crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C, Figura 39, possui partículas com distribuição mais uniforme do que sílica obtida nas mesmas condições, Figura 38. Enquanto a sílica-crômio obtida sob aquecimento convencional a 80°C, Figura 43, apresenta distribuição com taxa de decrescimento linear com o aumento do tamanho de partícula, quando comparada com sílica obtida nas mesmas condições, Figura 42.

A 50°C a condensação ou agregação de sílica e de crômio devido à radiação ultra-sônica levam à formação de partícula mais uniforme. Provavelmente o crômio deve estar mais na superfície da sílica, ou fora do agregado de sílica, Figuras 40 e 41. A 80°C o ultra-som favorece a ruptura dos agregados de sílica, mas a baixa condensação do crômio leva a maior condensação da sílica ou agregação do sistema, Figuras 44 e 45.

Efeito específico:

Sílica obtida sob aquecimento convencional a 50°C e tratada por diálise, Figuras 37 e 46, é constituída de agregados com distribuição de tamanho uniforme na faixa de 1 μm a 40 μm , descrevendo perfil de uma parábola, enquanto que para a amostra obtida nas mesmas condições e tratada por extrações com solução de ácido nítrico e com água deionizada, e com diálise, Figura 38, os agregados ou condensados possuem uma taxa de decrescimento linear. Como para este segundo caso a média, desvio-padrão e mediana são maiores podemos dizer que as extrações induzem à agregação ou condensação das partículas. A amostra obtida pelo mesmo método e sem tratamento de purificação, Figura 47, possui média, desvio-padrão e mediana ainda menores do que a amostra obtida pelo mesmo método e tratada por diálise, Figura 38, devido a presença de partículas de sílica pequena.

V.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias dos pós obtidos estão nas Figuras 48-55. Pelas micrografias observa-se que as partículas dos precipitados de sílica e de sílica-crômio possuem morfologia e tamanho irregulares. As partículas são densas com baixa porosidade e são constituídas

basicamente de agregados.

O tamanho dos agregados varia de alguns μm até 50 μm , esses valores estão de acordo com os obtidos pelas curvas de distribuição do tamanho de partículas por sedimentometria detectada por raios-X.

FUKUSHIMA et alii, 1990, observaram que para a alumina a radiação de microondas facilita a fusão da fase de contorno de grão, sem a fusão das partículas de alumina.

No caso dos pós aqui estudados, a secagem em forno de microondas pode ter levado à formação de agregados, em um processo cooperativo com ativação da superfície com o ultra-som. Para confirmação desse efeito parte do produto poderia ter sido liofilizado em vez de seco em forno de microondas, visando preservar a conformação dos agregados em dispersão.

V.8. PICNOMETRIA DE HÉLIO PARA MEDIDA DE DENSIDADE

O aumento da densidade observado nas amostras na Tabela XIV deve ser devido à diminuição da porosidade ou pode ser consequência do menor número de grupos silanóis (OH) na superfície.

Pela Tabela XIV, observa-se que há três classes distintas de valores de densidade nas amostras de sílica e de sílica contendo crômio.

O ultra-som assim como a presença de crômio na condição de 50°C levam à formação de amostra com valor de densidade intermediária. O ultra-som além de favorecer agregação das partículas, ele age como dispersante; a inclusão do crômio na sílica aumenta a porosidade interna da sílica.

A 80°C, tanto no método de preparação sob aquecimento convencional como sob banho de ultra-som, a incorporação do crômio pela sílica deve favorecer a inclusão dos poros fechados na sílica pois a densidade diminui.

Sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C é mais densa devido a sua maior condensação ou agregação. Já o aumento de densidade para sílica obtida sob aquecimento convencional a 50°C se deve a maior facilidade de compactação dos agregados ou condensados, que são de tamanho menor.

O tratamento apenas com diálise de sílica obtida sob

aquecimento convencional a 50°C resulta em agregados mais porosos, ou com poros mais oclusos, ou com mais grupos silanóis na superfície do que sílica obtida nas mesmas condições e tratada por extrações com solução de ácido nítrico e com água deionizada, e com diálise. Isso porque a diálise é um meio brando de purificação, onde as impurezas solúveis entram em equilíbrio com o solvente até a sua saturação, já nas extrações o aquecimento induz ao fechamento dos poros dos condensados ou agregados.

V.9. POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

Pela Tabela XV, verificamos de modo geral que as amostras possuem três faixas de tamanho de poros. A primeira faixa, diâmetro médio de poros menor do que 0,1 μm , correspondentes a poros intrapartícula pequenos.

A segunda e a terceira faixa de tamanho de poros pode ser devida à presença de agregados (poros interpartículas) ou devido a compactação dos agregados ou condensados com o peso da coluna de mercúrio. No entanto, o peso da coluna de mercúrio nas diferentes amostras em pó, durante a medida, pode resultar em diferentes valores de diâmetro médio de poros. O aumento do volume de intrusão de mercúrio é devido ao aumento desses poros ou ao aumento do volume interno dos agregados.

Os resultados estão discutidos segundo os efeitos: efeito de temperatura, efeito do tipo de aquecimento e efeito do crômio.

Efeito da temperatura:

Sob aquecimento convencional, o aumento de temperatura de 50°C para 80°C leva à diminuição do diâmetro médio de poros e à diminuição do volume de intrusão de mercúrio, devido a maior condensação ou agregação da sílica. A porosidade a 50°C é semelhante à de sílica-crômio obtida sob mesmo método a temperatura de 80°C, devido a polimerização ou agregação de sílica provocada pelo crômio.

Tanto sílica como sílica-crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C possuem diâmetro médio de poros e volume de intrusão de mercúrio menores do que na temperatura de obtenção a 80°C, devido a maior condensação ou agregação provocada pelo ultra-som a 50°C.

Efeito do tipo de aquecimento:

A 50°C, tanto para sílica como para sílica contendo crômio, a maior condensação ou agregação causadas pelas ondas ultra-sônicas induzem ao fechamento dos poros e à diminuição do volume de intrusão.

Para sílica obtida a 80°C o ultra-som provoca a ruptura dos agregados ou condensados de sílica, levando ao aumento do tamanho médio de poros e do volume de intrusão. Já para sílica contendo crômio obtida em banho de ultra-som, o aumento de condensação ou agregação do sistema devido à presença de crômio faz com que o tamanho médio de poros e o volume de intrusão sejam semelhantes ao do sistema sílica-crômio obtidos sob aquecimento convencional.

Efeito do crômio:

O aumento do tamanho de agregado de sílica-crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C é devido à baixa condensação do crômio. Essa baixa polimerização do crômio leva ao aumento das cadeias de sílica, aumentando a sua porosidade. Já a 80°C o aumento da polimerização e agregação de crômio e de sílica levam ao aumento dos condensados, ou dos agregados e do diâmetro médio de poros.

A 50°C sílica-crômio obtida sob banho de ultra-som possui distribuição de tamanho de condensado, ou de agregado semelhante e porosidade menor ao de sílica obtida nas mesmas condições. No entanto, a 80°C o ultra-som promove a condensação ou agregação maior de sílica-crômio do que de sílica, mas o volume médio de poros dos dois sistemas são semelhantes.

Na Tabela XVI estão os valores de volume de poros pequenos que não foram preenchidos por mercúrio. Quanto maior o volume de microporos, maior a frequência de microporos ou maior a extensão de microporos. Observamos que sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C, sílica e sílica-crômio obtidos sob banho de ultra-som a 50°C possuem maior volume de microporos. O que está de acordo com a proposição de que nessas condições ocorre em maior extensão a condensação-polimerização de sílica.

V.10. MEDIDAS DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Para melhor interpretação dos resultados, comparou-se os valores de superfície específica, Tabela XVII, e os valores de tamanho de partículas primárias dada pela equação 10.

Os resultados estão discutidos comparando-se os efeitos: efeito de temperatura, do tipo de aquecimento e do crômio.

Efeito de temperatura:

O aumento acentuado de superfície específica de sílica obtida sob aquecimento convencional a 50°C quando comparada com sílica obtida a 80°C pode ser atribuído à diminuição de tamanho de partículas primárias, à diminuição de tamanho de agregados, e ao aumento de porosidade.

A superfície específica de sílica-crômio obtida sob aquecimento convencional a 50°C é maior do que a superfície específica de sílica-crômio obtida nas mesmas condições de preparação na temperatura de 80°C. Esta diminuição se deve provavelmente à diminuição de tamanho de partículas primárias.

Sílica e sílica-crômio obtidas em banho de ultra-som a 50°C possuem superfícies específicas maiores do que as respectivas sílica e sílica-crômio obtidas com o mesmo método a 80°C, devido principalmente a diminuição do tamanho de partículas primárias.

Efeito do tipo de aquecimento:

Comparando-se sílica e sílica-crômio obtidas sob banho de ultra-som a 50°C com as respectivas sílica-crômio obtidas sob aquecimento convencional a 50°C, observa-se que a diminuição de superfície específica obtida com amostras preparadas pelo método de ultra-som é devido ao aumento do tamanho de partículas primárias e diminuição de porosidade.

A superfície específica de sílica obtida em banho de ultra-som a 80°C é maior do que sílica obtida com aquecimento convencional a 80°C, devido à diminuição do tamanho de partículas primárias e aumento de porosidade.

A formação de partículas primárias maiores de sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C induz a diminuição da superfície específica.

Efeito do crômio:

A diminuição de superfície específica de sílica-crômio em relação à sílica pura, obtidas sob aquecimento convencional a 50°C é devida provavelmente a maior condensação de sílica e de crômio. Esta observação também é válida para o método de preparação com banho de ultra-som a 50°C e 80°C, e sob aquecimento convencional a 80°C, no entanto, a condensação do crômio provavelmente ocorre na entrada do poro, levando a diminuição de superfície específica e consequente aumento de tamanho de partícula primária. Estes resultados são consistentes com os resultados de densidade.

VI- CONCLUSÃO

As amostras que não foram tratadas por diálise são azuis porque as extrações são feitas em meios drásticos de purificação, levando à formação de espécies condensadas de crômio ou de hexaaquacrômio(III);

A cor das amostras quando se faz diálise ou diálise associada a outra técnica é verde, devido a presença de cromito. Exceção para sílica-crômio obtida em banho de ultra-som a 50°C, que são azuis devido à presença do crômio mais na superfície da sílica e o meio predominantemente ácido no final da reação desloca para formação de espécies condensadas ou de hexaaquacrômio(III);

Pelos resultados de difratometria de raios-X e de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho e dentro dos limites de detecção das técnicas concluímos que:

As amostras são não cristalinas e o aquecimento durante a secagem em forno de microondas não induz à formação de silicatos ou cristobalita;

A medida que se faz os tratamentos para purificação, o nitrato de sódio e o nitrato iônico são eliminados;

A etapa mais eficiente na eliminação de nitrato de sódio e nitrato iônico é a diálise;

Pelos resultados obtidos das demais análise concluímos que:

A baixa polimerização de sílica obtida sob aquecimento convencional a 50°C induz ao aumento da porosidade e ao aumento da superfície específica, em relação as outras amostras;

A presença do crômio na sílica obtida sob aquecimento convencional a 50°C leva ao aumento da cadeia polimérica de sílica e aumento de sua porosidade. A eliminação de grande parte de íons crômio neste sistema se deve ao fato do crômio estar mais nos poros ou nos canais da sílica, ou na superfície;

A diminuição de porosidade e de superfície específica de sílica obtida sob banho de ultra-som a 50°C deve estar associada com o aumento de massa molecular;

A 50°C o ultra-som favorece a polimerização de sílica-crômio,

aumentando o tamanho de partículas primárias. Provavelmente o crômio polimerizado ou não deve estar nos poros e/ou na superfície do polímero de sílica devido à facilidade de eliminação da maior parte de crômio;

A condensação de sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C induz à diminuição da porosidade e da superfície específica;

Sob aquecimento convencional a 80°C o aumento acentuado do tamanho de partículas primárias se deve provavelmente ao aumento da polimerização do crômio e sua oclusão na sílica polimerizada;

O efeito de ultra-som na preparação de sílica obtida a 80°C induz a ruptura dos agregados, levando ao aumento da porosidade e diminuição do tamanho de agregados quando se compara com sílica obtida sob aquecimento convencional a 80°C;

O aumento de distribuição de tamanho de agregado e porosidade de sílica-crômio obtida em banho de ultra-som a 80°C, provavelmente favorece a oclusão do crômio na sílica ou condensação do sistema sílica-crômio;

A maior polimerização de sílica ou sílica-crômio é mais significativa com o aumento de temperatura. No entanto, a polimerização à temperatura menor é mais eficiente quando se usa ultra-som.

VII- PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTO

a) Métodos de preparação

Para se estudar o efeito do ultra-som, pretende-se obter sílica e sílica-crômio em banho de ultra-som e sob aquecimento convencional à temperatura entre 10°C a 5°C.

b) Caracterização

Abaixo estão relacionadas as técnicas de caracterização que se necessita fazer para melhor compreensão do comportamento do sistema sílica-crômio:

Investigar sódio na sílica ou na sílica-crômio por espectrofotometria de chama;

A formação das espécies de crômio na presença de sílica devem ser investigadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, através de medidas de reflectância difusa ou de espectroscopia fotoacústica;

Também será interessante fazer o mapeamento de crômio na sílica por espectroscopia de elétrons dispersivos;

Identificar o estado de oxidação do crômio por espectroscopia paramagnética eletrônica;

Investigar a polimerização de sílica e de sílica-crômio por espectroscopia eletrônica de transmissão e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Investigar a composição da amostra por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

c) Estudo da condensação do sistema sílica-crômio em função do pH

Como a polimerização da sílica e do crômio dependem do pH, pretende-se preparar sílica e sílica-crômio com variação de pH e através da caracterização por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, espectroscopia de absorção ultravioleta-visível, pela medida de reflectância difusa e microscopia eletrônica de transmissão.

VIII. APÊNDICE

APÊNDICE 1

Teoria da Sedimentação

Análise de tamanho de partículas por sedimentação depende da velocidade de equilíbrio da partícula num meio viscoso e sob a ação da força gravitacional. A lei de Stokes relaciona o tamanho ou volume de partícula com a velocidade de sedimentação. Para partículas esféricas, a lei de Stokes é expressa por:

$$D = Kv^{\frac{1}{2}} \quad (1) ,$$

onde:

$$K = \left(\frac{18\eta}{(\rho - \rho_o)g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2) ,$$

e D é o diâmetro da partícula, v é a velocidade de sedimentação no equilíbrio, e ρ é a densidade. O meio fluido é caracterizado pela viscosidade η , densidade ρ_o e g é a aceleração da gravidade.

Formas irregulares não podem ser descritas por uma dimensão linear simples, a lei de Stokes é praticamente utilizada para especificar o tamanho de partículas não esféricas, porque admite-se que partículas não esféricas com a mesma dimensão de partículas esféricas têm a mesma velocidade de sedimentação.

Para partículas não esféricas usa-se o termo "diâmetro de Stokes", ou "diâmetro esférico equivalente" (ESD).

A análise de tamanho de partícula pela velocidade de

sedimentação pode ser feita por dois modos: (1) pela medida da concentração de partículas restantes em suspensão, em função do tempo, ou (2) pela medida da quantidade de sedimento produzido em função do tempo. O último é menos desejável matematicamente, devido à diferenciação gráfica requerida para reduzir os dados da curva de distribuição de tamanho de partícula. A medida pelo modo 1, fundamenta-se na dispersão agitada até se tornar homogênea, então, deixa-se em repouso para sedimentação. O tempo é medido do início do período estabelecido. Pela lei de Stokes, uma partícula de diâmetro D percorre uma distância h no tempo t , de acordo com a expressão:

$$D = K \left(\frac{h}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3) ,$$

onde K é dado pela equação 2. Depois de um tempo t_1 , todas as partículas maiores que o diâmetro correspondente a D_1 , estarão abaixo da distância h da superfície da suspensão. Se a concentração inicial é C_0 gcm⁻³, no tempo t_1 a concentração na distância h da superfície é C_1 gcm⁻³. Então, a porcentagem de massa de material mais fino do que D_1 é dado por P_i :

$$P_i = 100 \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \quad (4) .$$

Obtem-se uma curva P_i em função de D_i . Sendo esse gráfico correspondente a distribuição cumulativa de tamanho de partículas em função de ESD.

O aparelho de medida de distribuição do tamanho de partículas usa feixe de raios-X mole colimado, que não interfere na suspensão, para medir a concentração de partículas.

Se um dos lados de um recipiente ou cela de amostra for irradiado por um feixe de raios-X, a fração de radiação incidente

transmitida pela cela, quando cheia com a suspensão, é dada por:

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-(a_l\phi_l + a_s\phi_s)L_1 - a_cL_2] \quad (5) ,$$

onde I e I₀ são as intensidades transmitida e incidente; a_l, a_s, e a_c são os coeficientes de absorção de raios-X do líquido, das partículas sólidas, e das paredes da cela, respectivamente; ϕ_l e ϕ_s as frações de massa do líquido e sólidos presentes na suspensão; L₁ a espessura de cela interna na direção de radiação; L₂ a espessura total das paredes da cela.

Usando-se a relação $\phi_l = 1 - \phi_s$ e definindo-se transmitância T a razão entre as transmissões da cela cheia com a suspensão e com a cela cheia com o líquido puro, obtém-se a equação 6:

$$T = \exp[-\phi_s(a_s - a_l)L_1] \quad (6) ,$$

ou

$$\ln T = -A\phi_s \quad (7) ,$$

onde A é uma constante do aparelho em particular e dos componentes da suspensão.

O valor medido de T pode ser usado no cálculo da distribuição de tamanho de partículas, quando se usa feixe de raios-X mole colimado, equação 8:

$$P = 100(\ln T_i / \ln T_0) \quad (8) ,$$

onde T₀ refere-se a transmitância inicial da suspensão.

Portanto o diâmetro de partícula (D) está relacionado com o gradiente de concentração (C_i/C_o) através da razão dos logaritmos de transmitância ($\ln[T_i/T_o]$).

Referência: Instruction Manual SediGraph 5000ET - Particle Size Analyzer, 1987.

APÊNDICE 2

Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio é baseada na lei de condensação capilar que governa a penetração de um líquido, no caso mercúrio que não molha a superfície do material, em poros pequenos. Esta prevê que os poros são cilíndricos e é expressa por:

$$D = -\left(\frac{1}{P}\right)4\gamma\cos\theta \quad (1)$$

onde: D = diâmetro de poros;

P = pressão aplicada;

γ = tensão superficial do mercúrio (484 dinas cm^{-1});

θ = ângulo de contato (130°).

Através da técnica de porosimetria de mercúrio, pode-se calcular:

Volume de Intrusão Total é o volume máximo de mercúrio introduzido nos poros a pressão máxima, antes de um decréscimo na pressão de 10 psia ou mais. É dada por:

$$A = -\frac{1}{\gamma\cos\theta}\int_{V_{\min}}^{V_{\max}} Pdv \quad (2) ,$$

onde: $V_{\max}$ e $V_{\min}$ correspondem ao volume de mercúrio que penetra nos poros de tamanho maior e o volume de mercúrio que penetra nos poros

de tamanho menor, respectivamente.

Medida de Diâmetro de Poros (ou Raio) é o valor de 50% obtido para ambas as curvas de distribuições de área e volume. Frequentemente estes valores diferem porque os poros menores contribuem mais para área de superfície total do que poros maiores, para um dado aumento de volume de intrusão de mercúrio. Por isso, as distribuições de área tenderão a mudar para os tamanhos de poros menores quando comparadas à distribuições de volume de poros.

Diâmetro Médio de Poros ($4v/A$) é obtido assumindo-se que todos os poros são cilíndricos. Assim, quando o volume de poros ($v = \pi d^2 l / 4$) é dividido pela área de poros ($A = \pi d l$), fornece o diâmetro médio de poros (d), que é igual a $4v/A$.

Densidade Aparente é calculada a partir da massa da amostra (g) e do volume da amostra (cm^3) na pressão de enchimento inicial de mercúrio.

Densidade Total é a densidade da amostra como calculada da densidade aparente e ajustada para o volume de poro medido na pressão máxima de enchimento, atingida durante o trajeto (por exemplo, 30000 psia ou menos). Se todos os poros da amostra estiverem preenchidos com mercúrio, o valor de densidade estará próximo do valor real.

Extrusão de mercúrio dos poros, sob redução de pressão, em geral é concordante com a equação 1, mas se o sólido tiver grande número de poros, eles serão sempre compensados por poros grandes, resultando em valor de extrusão de mercúrio a pressões maiores, devido provavelmente a poros irregulares, dando cavidade maior e estrutura tipo "tinteiro". Este fenômeno de histerese, resulta em gráficos de $P \times V$ de intrusão distinto de extrusão.

Referência: Instruction Manual PoreSizer 9310, 1988.

APÊNDICE 3

Adsorção de Nitrogênio na Medida de Superfície Específica, pelo Método de B.E.T.

Adsorção é o fenômeno pelo qual, quando, duas fases imiscíveis são postas em contato, uma delas tende a acumular-se sobre a superfície da outra. Ela ocorre porque os átomos de qualquer superfície possuem certo grau de insaturação.

A adsorção é um processo espontâneo, ocorrendo com a diminuição da energia livre superficial (ΔG°), as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição da entalpia, ΔS .

A equação 1 mostra que a entalpia (ΔH°) do sistema deve diminuir, portanto, a adsorção é um processo exotérmico.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1) .$$

O equilíbrio da adsorção sólido gás é governado pela pressão, pela temperatura, pela natureza química, pela área de superfície e pela natureza química do adsorbato.

A equação de Brunauer, Emmet e Teller, conhecida como B.E.T., é dada em 2:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_o} \quad (2) ,$$

onde: V = volume adsorvido (geralmente em cm³ ou mL, em condições normais de P e T);

V_m = volume requerido para cobrir a superfície com duas monocamadas do adsorbato;

P_o = pressão de vapor de saturação do adsorbato;

Sendo todos os outros símbolos constantes.

A equação de B.E.T. assume que a adsorção se dá em multicamadas, mas supõe que o número dessas monocamadas é finito e restrito a n camadas.

A equação de B.E.T. ignora a interação lateral e heterogeneidade superficial.

A equação de B.E.T. permite entrar em mais detalhes fenômeno de adsorção física e ela é aplicada principalmente determinação da superfície específica de sólidos finamente divididos.

Referência: Manual de operação do medidor de área superficial
CG 2000.

IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Seguiu-se as normas da ABNT para citação das referências bibliográficas, exceção para as patentes que se adotou citar o autor no início. No caso de depositante ser indústria o autor é citado no início em letra minúscula e seguido do depositante com letra maiúscula.

Ajioka, M., Takenaka, S., Ito, H., Kataita, M., Jinno, Y., Kyora, T., MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC. Manufacture of chlorine. Cl. C01B7/04. Jpn. n. JP 62153103 [87153103]. 08 Jul. 1987. Chemical Abstracts, v. 107, 1987. ref. P136915n.

Anton, E., Elie, I. N., Gluck, P., Ilie, I., Ionescu, M., CENTRUL DE CERCETARI, RIMNICU-VILCEA. Preparation of colloidal silica. Cl. C01B33/14. Rom. n. RO 87635. 30 Sep. 1985. Chemical Abstracts, v. 105, 1986. ref. P81712v.

AUCHTERLONIE, L. J., HARRIS, A. J., SACCO, M. J. A novel intrinsic multimode fiber-optic sensor for the detection or monitoring of microwave power. J. Lightwave Technol., v. LT-5, n. 7, p. 888-894, 1987. Apud Chemical Abstracts, v. 107, 1987. ref. 186827f.

ADDISON, C. C., GATEHOUSE, B. H. The infrared spectra of anhydrous transition nitrates. J. Chem. Soc., p. 613-616, 1960.

ADDISON, C. C., SUTTON, D. Complexes containing the nitrate ion. Progr. Inorg. Chem., v. 8, p. 195-286, 1967.

BAES, C. F., MESMER, R. E. The hydrolysis of cations. New York: Wiley, 1976. Apud LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Prog. Solid State Chem., v. 18, n. 4, p. 259-341, 1988.

- BALAYAN, M. A., BALEKAEV, A. G., LAKLAKYAN, S. A., PILOYAN, A. A., AVETISYNA, Kh. R., BABAYAN, S. C., KHACHATRYAN, A. G. Preparation and physicochemical properties of silicon dioxide doped with europium oxide. Inorg. Mater., v. 18, n. 1, p. 56-9, 1982.
- BARBY, D. et al. In the modern inorganic chemicals industry, London: R. Thomson (ed)-Chemical Society, 1977, p. 320. Apud GLASSER, L. S. D. Sodium silicates. Chem. Britain, v. 18, n. 1, p. 33-49, 1982.
- BUNCE, E. H., FINCH, L. S. Chromic oxide jellies. J. Phys. Chem., v. 17, p. 769-779, 1912/13.
- BURWELL, R. L. Jr., TAYLOR, H. S. The activated adsorption of hydrogen on chromic oxide gel. The effect of gas pressure. J. Am. Chem. Soc., v. 58, p. 697-705, 1936.
- CLARK, A., HOGAN, J. P., BANKS, R. L., LANNING, W. C. Ind. Eng. Chem., v. 48, p. 1152-1154, 1956. Apud REBENSTORF, B. On the catalytic activity of mononuclear and dinuclear chromium(II)-A surface species on silica gel. Acta Chem. Scand., v. 43, p. 413-416, 1989.
- CLIMENTE, M. S., MARINAS, J. M., SINISTERRA, J. V. Oxidising supported reagents. II. influence of the chemical and textural properties of the potassium dichromate supported reagents on the oxidation of menthol. Tetrahedron, v. 44, n. 10, p. 2963-2968, 1988.
- DAVIDSON, R. S. Ultrasound in organic synthesis. IN: MASON, T. S. Sonochemistry; the uses of ultrasound in chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990, cap. 6, p. 76-81.
- DIECK, R. L., MOLLER, T. The rare earths. Syntheses and properties of isocyanato adducts of the lanthanides(III) nitrate Inorg. Nucl. Chem., v. 36, p. 2283-2286, 1974.

DONALDSON, D. J., FARRINGTON, M. D., KRUUS, P. Cavitation-induced polymerization of nitrobenzene. J. Phys. Chem., v. 83, n. 24, p. 3130-3135, 1979.

DVORIN, R., PASQUA, T. Dissolved solids, carbon dioxide, and silica reduction by electrodialysis reversal. Ultrapure Water, v. 5, n. 9, p. 18, 22-23, 1988. Apud Chemical Abstracts, v. 110, 1989. ref. R81991p.

ETCHEPARE, J. Interprétation des spectres de diffusion Raman de verres de silice binaires. Spectrochim. Acta, v. 26A, p. 2147-2154, 1970.

FRANK, W. F. X., GOERTZ, W. Measurement of transmission properties of optical fibers for telecommunications by FT-IR spectroscopy. Mikrochim. Acta, v. 1, n. 1-6, p. 309-14, Jan. 1988.

FRICKE, J. Aerogels. Sci. Am., v. 258, n. 5, p. 92-97, May 1988. Apud SCHAEFER, D. M. Polymers, fractal, and ceramic material. Science, v. 243, n. 24, p. 1023-1027. Feb. 1989.

FROLOV, Yu. G., SHABANOVA, N. A., KHORKIN, A. A., RESHETMIKOVA, L. V., SUD'INA, R. K. RASTEGIN, Yu. I., RUZ'MIN, M. P. Production of a silica hydrosol used as a catalyst support. Khim. Prom-st, n. 3, p. 160-162, 1985. Apud Chemical Abstracts, v. 102, 1985. ref. 222794a.

FUKUSHIMA, H., YAMANAKA, T., MATSUI, M. Microwave heating of ceramics and its application to joining. J. Mater. Res., v. 5, n. 2, Feb., 1990.

GIGUERE, R. J., BRAY, T. L., DUNCAN, S. M., MAJETICH, G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. Tetrahedron Letters, v. 27, n. 41, p. 4945-4948, 1986.

GLASSER, L. S. D. Sodium silicates. Chem. Britain, v. 18, n. 1, p. 33-49, 1982.

GREEN, J. A., GOETZ, R. W. Recycling drierite. J. Chem. Educ., v. 68, n. 5, p. 429, May 1991

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. Chromium, Molybdenum, and Tungsten. In: _____. Chemistry of the elements. Oxford: Pergamon Press, 1985. cap. 23, p. 117-1210.

HEINRICH, A. Electrical transport properties of heterogeneous thin films based on the chromium silicon oxygen (CrSiO) system. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH-PURITY MATERIALS SCIENCE TECHNOLOGY, 6., 1985, Dresden. Proceedings... p. 103-117. Apud Chemical Abstracts, v. 104, 1986. ref. 139957b.

HENCH, L. L., VASCONCELOS, W. Gel-silica science. Annu. Rev. Mater. Sci., v. 20, p. 269-98, 1990.

HENGLEIN, A., GUTIERREZ, M. Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound: A comparative study of polymer degradation and iodide oxidation. J. Phys. Chem., v. 94, p. 5169-5172, 1990.

HENRY, M., JOLIVET, J. P., LIVAGE, J. Aqueous chemistry of the metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. Struct. Bonding, 153-206, 1992.

Hiyozu, Y., Ikeda, T., Kanda, H., Mori, H. CANON, K. K. Manufacture of electrophotographics toners comprising ultrasonic dispersion and suspension-polymerisation. Cl. G03G9/08. Jpn n. JP 62299863 [87299863]. 26 Dec. 1987. Chemical Abstracts, v. 109, 1988. ref. P30079u.

HUND, F. Pure and mixed-phase pigments with clinopyroxene structure. Z. Anorg. Allg. Chem., v. 532, p. 225-34, 1986. Apud Chemical Abstracts, v. 105, 1986. ref. 163780e.

ILER^(a), R. K. Water-soluble silicates. In: _____. The chemistry of silica. New York: John Wiley & Sons, 1979. cap. 2, p. 161-3.

ILER^(b), R. K. Polymerization of silica. In: _____. The chemistry of silica. New York: John Wiley & Sons, 1979. cap. 3, p. 192.

IONE, K. G., VOSTRIKOVA, L. A., PETROVA, A. V., MASTIKHIN, V. M. Catalytic properties of crystalline silicates of Group I-VIII elements. In: INTERNATIONAL CONGRESS CATALYSIS, 8, 1984, Weinheim. Proceedings ... p. IV519-IV529. Apud Chemical Abstracts, v. 105, 1986. ref. 233006h.

Ito, M., Okamura, K., Yamada, G. FUJI-DAVISON CHEMICAL Ltd. Manufacture of high-purity spherical silica. Cl. C01B33/16. Jpn. n. JP 0133012 [8933012]. 02 Feb. 1989. Chemical Abstracts, v. 110, 1989. ref. P215716p.

Ito, H., Jinno, Y., Kataita, M., Takenaka, S., Ajioka, M., MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC. Manufacture of chlorine by oxidation of hydrogen chloride. Cl. 01B7/07. Jpn. n. JP 62241805 [87241805]. 22 Oct. 1987. Chemical Abstracts, v. 108, 1988. ref. P78147w.

Kashiwase, H., Sato, G., Konose, Y., NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd. High-purity silica. Cl. C01B33/12. Jpn. n. JP 6117416 [8617416]. 25 Jan. 1986. Chemical Abstracts, v. 104, 1986. ref. 170900b.

Kodama, S., Itakura, T., Sonoda, K., DAIKI ENGINEERING Co., Ltd. High-purity silica. Cl. C01B33/18. Jpn. n. JP 62288110 [87288110]. 15 Dec. 1987. Chemical Abstracts. v. 108, 1988. ref. P97201a.

KUMINS, A. C., GREENING, G. R. Method of producing silica powder. Cl. 23-182. US. n. 2588853. 11 March 1952.

- LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Prog. Solid State Chem., v. 18, n. 4, p. 259-341, 1988.
- LORIMER, J. P., MASON, T. J. Sonochemistry. Part1-The physical aspects. Chem. Soc. Rev., v. 16, p. 239-274, 1987.
- MAKINO, K., MOSSOBA, M. M., RIESZ, P. Chemical effects of ultrasound of aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. J. Phys. Chem., v. 87, p. 1369-1377, 1983.
- MASON, T. J. A General Introductio to Sonochemistry. IN: _____. Sonochemistry; the uses of ultrasound in chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990, cap. 1, p. 7.
- Matsubara, H., Kashiwase, H., Sato, G., Konose, Y., NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd. High-purity silica and its preparation. Cl. C01b33/154. Jpn. n. JP 6212608 [8712608]. 21 Jan. 1987. Chemical Abstracts, v. 107, 1987. ref. P80485c.
- MELLIAR-SMITH, C. M. Optical fibers and solid state chemistry. J. Chem. Educ., v. 57, n. 8, p. 574-9, Aug. 1980.
- MIYOSHI KASEI, Y. K. Colored fine silica gel for cosmetics. Cl. C01B33/14. Jpn. n. JP 6081012 [8581012]. 09 May 1985. Chemical Abstracts, v. 103, 1985. ref. P128814f.
- MYERS, D. L., LUNSFORD, J. H. Silica-supported chromium catalysts for ethylene polymerization. J. Catal., v. 92, p. 260-271, 1985.
- NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1978.

Nasuto, R., UNIWERYTET MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ. Modification of porous structure of silica gel. Cl.C01B33/16. Pol. n. PL 139432. 30 Jan. 1988. Chemical Abstracts, v. 113, 1990. ref. P155331j.

Okada, S., Matsuda, Y. DOWA MINING Co., Ltd. Purification of silicon dioxide. Cl. C01B33/12. Jpn. n. JP 01108110 [89108110]. 25 Apr. 1989. Chemical Abstracts, v. 111, 1989. ref. P177378r.

Ono, E., Kudo, Y., Yashiro, Maruno, Y., M., MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL Co., Ltd. Protective layers for optical disks and their manufacturing process. Cl. G11B1/24. Jpn. n. JP 62289937 [87289937]. 16 Dec. 1987. Chemical Abstracts. v. 108, 1988. ref. P177340k.

PACKTER, A. Precipitation of alkaline-earth metal silicate hydrates from aqueous solution: ionic equilibria, crystalline phases and precipitation mechanisms. Cryst. Res. Technol., v. 21, n. 5, p. 575-585. Apud Chemical Abstracts, v. 105, 1986. ref. 49856j.

PAGNOTTA, M., NOLAN, A., KIM, L. A simple modification of a domestic microwave oven for improved temperature control. Chem. Educ., v. 69, n. 7, p. 599-600, July, 1992.

PECORARO, E., REIS, W. S., LOPES, N., DAVOLOS, M. R. Adaptações em forno de microondas doméstico para utilização em laboratório. Cien. Cult. (Supl.), v. 41, n. 7, p. 588, 1989.

POPE, M. T. Heteropoly and isopolyoxometallates. Berlin: Springer, 1983. Apud HENRY, M., JOLIVET, J. P., LIVAGE, J. Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. Struct. Bonding, p. 153-206, 1992.

Porchia, J., Reddy, D., Garces, J. M., Timm, E. E., DOW CHEMICAL Co. Process of making uniform size silica spheres. Cl. C01B33/16. Eur. P. n. Ep 255321. 03 Feb. 1988.

RAO, A. S., DANFORTH, S. C. Effect of ultrasound energy on sedimentation and lower-pressure filtration behavior of aqueous silica dispersions. Ceram. Trans. 1(Ceram. Powder Sci. 2, Pt. B), p. 716-723, 1988. Apud Chemical Abstracts, v. 111, 1989, ref. 139278a.

REBENSTORF, B. On the catalytic activity of mononuclear and dinuclear chromium(II)-A surface species on silica gel. Acta Chim. Scand., v. 43, p. 413-416, 1989.

SCHAEFER, D. W. Polymers, fractals, and ceramic materials. Science, v. 243, n. 24, p. 1023-1027, Feb. 1989.

Seki, A., Narita, S., Nagata, T., KAWATETSU MINING Co., Ltd. Manufacture of high-purity silica. Cl. C01B33/193. Jpn. n. JP 63291808 [88291808]. 29 Nov. 1988. Chemical Abstracts, v. 110, 1989. ref. P117692h.

Seki, A., Narita, Y., Nagata, S., KAWATETSU MINING Co. Ltd. Cl. C01B33/18. Ger. n. DE 3830777. 15 Mar. 1990. Chemical Abstracts, v. 112, 1990. ref. P182381m.

Shioda, E., Yamamoto, K., Sasaki, M., TOYO SODA Mfg. Co., Ltd. Preparation of silica gel for liquid chromatography. Cl. C01B33/154. Jpn. n. JP 6252120 [875210]. 06 Mar. 1987. Chemical Abstracts, v. 107, 1987. ref. P137022f.

SIFFERT, B., SANYAL, P. Unusual behavior of chromium(III) ions in the presence of a monomolecular silica solution. Bull. Group Fr. Argiles, v. 20, n. 2, p. 99, 1968. Apud ILLER, R. K. Polymerization of silica. In: _____. The chemistry of silica. New York: John Wiley & Sons, 1979. cap. 2, p. 192.

SILLÉN, L. G. Stability Constants Supplement n° 1. Special Publication 25. The Chemical Society, London, SB. 85186019, 1971.

SINGH, K. K., SARODE, P. R., GANGULY, P. Evolution of α -Cr₂O₃ from hydrous chromium oxides: magnetic susceptibility and extended X-ray absorption fine structure studies. J. Chem. Soc. Dalton Trans., n. 9, p. 1895-1899, 1983.

SPICCIA, L., MARTY, W., GIOVANOLI, R. Hydrolytic trimer of chromium(III). Synthesis through chromite cleavage and use in the preparation of the "active" trimer hydroxide. Inorg. Chem., n. 27, p. 2660-2666, 1988.

SUSLICK, K. S., FLINT, E. B. Sonoluminescence from non-aqueous liquids. Nature, v. 330, n. 10, Dec. 1987.

SUSLICK, K. S. The chemical effects of ultrasound. Sci. Am., Feb. 1989.

SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials. Ceramic Bulletin, v. 68, n. 2, p. 376-386, 1989.

TURKEVICH, J., FEHRER, H., TAYLOR, H. S. Chromium oxide gel catalysts for dehydro-cyclization of n-heptane. J. Am. Chem. Soc., v. 63, n. 4, p. 1129-1133, 1941.

VILLEMIN, D., THIBAUT-STARZYK, F. Domestic microwave ovens in the laboratory. J. Chem. Educ., v. 68, n. 4, p. 346. April, 1991.

VLASOV, A. V., KOTOV, S. V., PROKOF'EV, K. V., SANGALOV, Yu. A., KOROLEVA, E. N. Synthesis of oligomeric products in the presense of heterogeneous catalytic systems. Nefteperab. Neftekhin., v. 2, p. 16-9, 1989. Apud Chemical Abstracts, v. 111, 1989. ref. 195866c.

Yamanoto, K., Shioda, E., Sasaki, M., TOYO SODA Mfg. Co., Ltd. Spherical silica gel from silica sol. Cl. C01B33/16. Jpn. n. 62143818 [87143818]. 27 Jun. 1987. Chemical Abstracts, v. 107, 1987. ref. P117836w.

WALKER, J. The secret of a micriwave oven's rapid cooking action is disclosed. Sci. Am., v. 256, n. 2, p. 98-102, Feb. 1987.

Walkowiak, M., Nehren, K., Podszun, W., Finger, W., BAYER, A.
-G. Porous filling materials in polymerizable compositions and their use in molded [dental] materials manufacture. Cl.
C08F2/44. Ger. n. DE 3430801. 06 Mar. 1986. Chemical Abstracts,
v. 105, 1986. ref. P66491d.

Watabe, Y., Ando, M., Kagaminiya, T., NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES,
Ltd. Preparation of stable fine silica sol. Cl. C01B33/148.
Jpn. n. JP 6207622 [8707622]. 14 Jan. 1987. Chemical Abstracts,
v. 108, 1988. ref. P115113e.