

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Adsorção dos gases NH_3 , NO e H_2S em fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por Al, Co, Mn e Cr

José Carlos Vieira de Miranda

Tese de Doutorado
Natal/RN, julho de 2013

José Carlos Vieira de Miranda

Adsorção dos gases NH_3 , NO e H_2S em fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por Al, Co, Mn e Cr.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias

Co-orientador: Prof. Dr. Rui Carlos Barros da Silva

Co-orientadora: Prof.^a Dra. Deyse de Souza Dantas

Natal, RN
2013

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Miranda, José Carlos Vieira de.

Adsorção dos gases NH_3 , NO e H_2S em fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por Al, Co, Mn e Cr. / José Carlos Vieira de Miranda. – Natal, RN, 2013.

181. f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias.

Co-orientador: Prof. Dr. Rui Carlos Barros da Silva.

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Deyse de Souza Dantas.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica.

1. Adsorção - Tese. 2. Fosfato de vanadila - Tese. 3. Amônia - Tese. 4. Óxido de nitrogênio - Tese. 5. Sulfeto de hidrogênio - Tese. I. Farias, Robson Fernandes de. II. Silva, Rui Carlos Barros da. III. Dantas, Deyse de Souza. IV. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. V. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 541.183

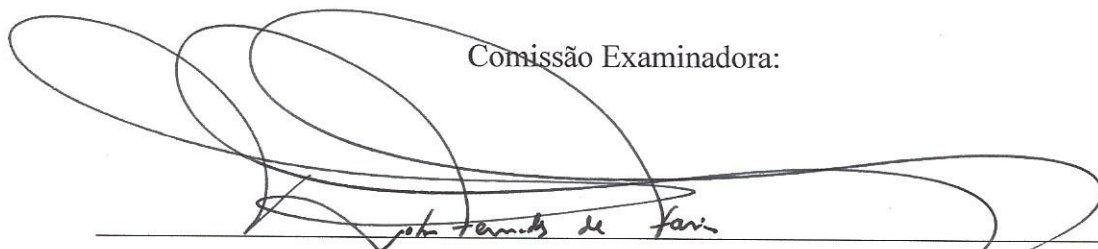
José Carlos Vieira de Miranda

ADSORÇÃO DOS GASES NH₃, NO E H₂S EM FOSFATO DE VANADILA,
HIDROGENO FOSFATO DE VANADILA E FOSFATOS DE VANADILA
DOPADOS POR Al, Co, Mn E Cr

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 31 de julho de 2013.

Comissão Examinadora:



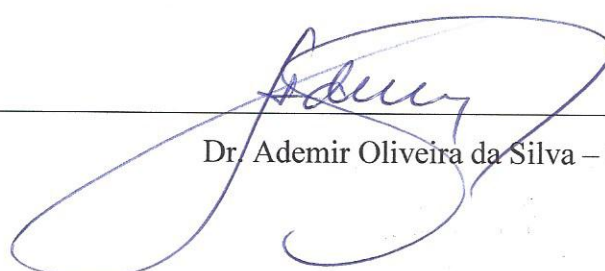
Dr. Robson Fernandes de Farias – UFRN (orientador)



Dra. Deyse de Souza Dantas – F.M.Nassau (co-orientadora)



Dr. Rui Carlos Barros da Silva – UECE (co-orientador)



Dr. Ademir Oliveira da Silva – UFRN

Ana Lúcia Rodrigues da Silva

Dra. Ana Lúcia Rodrigues da Silva – UECE

Cicero Wellington Brito Bezerra

Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra – UFMA

Aos meus pais João Batista de Miranda (*in memoriam*), minha querida mãe Maria de Nazaré Vieira de Miranda e meu padrasto Miguel Ferreira Pessoa por todo amor, carinho e apoio dados ao longo dessa caminhada, a minha eterna gratidão;

Ao meu estimado tio Francisco Vieira de Andrade e minha amada avó Maria Vieira de Andrade, que sempre acreditaram no meu potencial como estudante;

À minha amada Luiza Isabela Rodrigues Ribeiro (Belinha), que me incentivou na busca por mais conhecimento;

Ao meu filho Ruan Thales Braz Dote de Miranda;

Aos meus irmãos Nazareno, Rogério, Michele e Assis.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por ter me proporcionado mais força para continuar na minha jornada, que em todos os momentos de minha vida está presente, me guiando com sua luz divina, meu mais sublime agradecimento;

Ao professor e amigo Dr. Robson Fernandes de Farias por todo incentivo, apoio, confiança, amizade e orientação no desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores Nilson de Souza Cardoso e Cristiane Brandão da Universidade Estadual do Ceará (UECE); Quando muitas luzes de perto se apagaram foram as distantes que me guiaram na escuridão;

Ao professor Dr. Rui Carlos Barros da Silva, pelo acolhimento em seu laboratório e sugestões para a construção deste trabalho.

Ao professor Dr. Francisco Claudece Pereira, por nos ter cedido gentilmente seu laboratório, nossos sinceros agradecimentos, sem o mesmo seria impossível a realização deste trabalho;

Ao professor e amigo, Dr. João Bosco Lucena de Oliveira, pelos momentos de discussão, apoio e incentivo;

Ao professor e amigo Dr. Ademir Oliveira Silva, pelas análises, ajuda na interpretação dos resultados de espectroscopia de infravermelhos e das curvas termogravimétricas;

A professora Dra. Fabiana Vilella da Motta pelas análises realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X e Florescência de Raios-X;

Aos professores da FAEC Marcello Façanha, Karlo David, Cléia Rocha, José Ossian, Ana Lúcia e Luis Carlos, pela amizade, companheirismo e solidariedade nos momentos difíceis;

A aluna do curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFRN, Rafaela Luiz Pereira Santos, que prontamente me atendeu e realizou as análises de Florescência de Raios-X;

A aluna do curso graduação em Engenharia dos Materiais da UFRN, Thatiana Cristina Pereira de Macedo, pelas análises de EDS e MEV;

Ao mestre vidreiro, Willams Pereira de Castro, que prontamente me atendeu, meus sinceros agradecimentos;

Ao aluno do curso de graduação em Engenharia Química e amigo, João Edson Tavares, pelos momentos de convivência e companheirismo diários no laboratório;

Aos meus amigos conquistados na UFRN Valdicleide, Alciney, Saulo, Vladimir, Fernanda, Genickon (Gengen), Tatiane, Eliane, Franco, Mauricio e Romário pela amizade, convivência, apoio e companheirismo diário;

Aos meus amigos de Crateús João Coelho (Massaroca), Aguiar, Aurineide, Fabiane, Danilo, Liduina, Seu Mário, Dede Machado, Dona Maria e Seu Gerônimo;

A todos que compõem a família Rodrigues Ribeiro, Maria Rodrigues (Dona Lucinha) e Antonio Joaquim (Seu Neto), Gabriela (minha comadre), Rafaela (Kaká), Tenório e Maria Isadora (Dorinha);

As minhas tias Luiza (tia Lulu) e Lupercinda, meu tio Feitosa e Cristovam e meu primo Neuton (Neutinho), que me acolheram e me incentivaram nesta jornada;

A todos meus familiares pelo carinho, compreensão e incentivo. Apesar da distância, sempre estive com meus pensamentos em todos vocês;

Ao Laboratório de Magnetismo do Departamento de Física pela obtenção dos difratogramas;

A todos que fazem a Faculdade de Educação de Crateús (FAEC), da Universidade Estadual do Ceará (UECE), alunos, professores e servidores que me fizeram ter uma compreensão ainda maior da realidade que vivemos;

A todos meus amigos da FAEC pela amizade e incentivo;

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

“Existem muitas hipóteses em ciências que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”.

(Carl Sagan)

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados os materiais denominados fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por metais de transição com fins na adsorção de amônia, sulfeto de hidrogênio e óxido de nitrogênio. Para a caracterização dos compostos de partida, recorre-se às técnicas de DRX, FTIR, FRX e TG. Após a caracterização dos substratos, procedeu-se a adsorção dos gases NH_3 e H_2S em reator, passando os gases a vazão contínua durante 30 min e temperatura ambiente. Dados gravimétricos indicam que as matrizes de maior desempenho na adsorção de amônia foram àquelas dopadas por alumínio e manganês, obtendo resultado de 216,77 mgNH_3/g e 200,40 mgNH_3/g de matriz, respectivamente. A matriz de maior desempenho para a adsorção de sulfeto de hidrogênio foi àquela dopada por manganês, obtendo resultado de 86,94 $\text{mgH}_2\text{S}/\text{g}$ de matriz. As sínteses dos substratos $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o gás óxido de nitrogênio foram realizadas em solução, objetivando-se os produtos finais $\text{VOPO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ($\text{G} = \text{NO}$ e $\text{n} =$ número de moléculas de água). O comportamento termoanalítico e a espectroscopia na região do infravermelho são indicativos da formação do composto $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos materiais fosfatos de vanadila e fosfatos de vanadila dopados após reação no estado sólido ou em solução com os gases indicam mudança na morfologia dos substratos, além da formação de cristais de enxofre ortorrômbico sobre seus respectivos hospedeiros quando estes adsorvem sulfeto de hidrogênio.

Palavras-chave: Adsorção. Fosfato de vanadila. Amônia. Óxido de nitrogênio. Sulfeto de hidrogênio.

ABSTRACT

In this work were synthesized the materials called vanadyl phosphate, hydrogen vanadyl phosphate and vanadyl phosphate doped by transition metals with the aim in adsorption the following compounds: ammonia, hydrogen sulfide and nitrogen oxide. To characterize the starting compounds was used DRX, FTIR, FRX and TG analysis. After the characterization of substrates, proceeded de adsorption of NH_3 and H_2S gases in reactor, passing the gases with continuous flow for 30 min and room temperature. Gravimetric data indicate that the matrices of higher performance in adsorption of ammonia was those doped by aluminum and manganese, obtaining results of 216,77 mgNH_3/g and 200,40 mgNH_3/g of matrix, respectively. The matrix of higher performance in adsorption of hydrogen sulfide was that doped by manganese, obtaining results of 86,94 $\text{mgH}_2\text{S}/\text{g}$ of matrix. The synthesis of substrates $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with nitrogen oxide was made in solution, aiming the final products $\text{VOPO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ and $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ($\text{G} = \text{NO}$ and $\text{n} =$ number of water molecules). The thermo analytical behavior and the infrared spectroscopy are indicative of formation of $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ compound. Results of scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive spectroscopy (EDS) of materials vanadyl phosphate and vanadyl phosphate modified after reaction in solid state or in solution with the gases show morphology changes in substrates, beyond the formation of orthorhombic sulfur crystals over their respective hosts when these adsorb hydrogen sulfide.

Keywords: Adsorption. Vanadyl Phosphate. Ammonia. Nitrogen oxide. Hydrogen sulfide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação convencional de compostos octaédricos e quadráticos de vanádio que possuem o ligante oxo (L= ligantes equatoriais e X = ligante em oposição <i>trans</i> ao grupo oxo).....	34
Figura 2	Diagrama esquemático da estrutura química do VOPO ₄ .2H ₂ O.....	35
Figura 3	Fluxograma de síntese e modificação dos compostos de fosfato de vanadila (M = metal, R* é a razão acetona: água no meio reacional e SAP** = solução aquosa de partida).....	37
Figura 4	Representação esquemática do arranjo da molécula de glicina entre as estruturas das lamelas dos compostos MOPO ₄ (M = V ou Nb).....	40
Figura 5	Estrutura da anilina polimerizada nos espaços lamelares do composto VOPO ₄ .2H ₂ O.....	41
Figura 6	Comportamento térmico do fosfato de vanadila com respectivas perdas de molécula de água.....	42
Figura 7	Ilustração do ancoramento do dioxano, C ₄ H ₈ O ₂ , no fosfato de vanadila, VOPO ₄ , para formação do composto VOPO ₄ .C ₄ H ₈ O ₂	43
Figura 8	Segmento da molécula de fosfato de vanadila e a ligação com o grupo -CN da cianidrina.....	44
Figura 9	Representação esquemática da intercalação de dodecilamina dentro do hospedeiro VOPO ₄ .2H ₂ O.....	44
Figura 10	Mecanismo provisório proposto para a oxidação da piridoxina mediada pelo eletrodo de pasta de carbono modificado pelo complexo VO(Salen).....	45
Figura 11	Modelo estrutural da coordenação entre o oxigênio da ciclopentanona e o vanádio da espécie química hospedeira.....	46
Figura 12	Proposta da organização estrutural das moléculas de ciclopentanona na estrutura lamelar do fosfato de vanadila.....	47
Figura 13	Modelo estrutural do fosfato de vanadila, VOPO ₄ , após intercalação com dimetil sulfóxido.....	47
Figura 14	Estruturas da Inulina, frutose e hidroximetilfurfural.....	49
Figura 15	Mecanismo catalítico proposto por Anamula et al. (2013) para a síntese do composto orgânico tipo octahidroquinazoliona.....	50
Figura 16	Absorção de gás sulfídrico através das vias respiratórias.....	52

Figura 17	Estruturas das principais alcolaminas utilizadas na remoção de gases ácidos.....	54
Figura 18	Interação sofrida pelo gás sulfídrico quando quimissorvido em uma superfície de dióxido de titânio.....	56
Figura 19	Mecanismo proposto para a oxidação do sulfeto de hidrogênio a gases do tipo SO _x (x=2 ou 3).....	56
Figura 20	Estruturas de ressonância para o óxido de nitrogênio.....	58
Figura 21	Representação das formas coordenadas do NO ⁺ (cátion nitrosônio), NO ^o (óxido de nitrogênio) e NO ⁻ (ânion nitróxido), respectivamente.....	58
Figura 22	Componentes básicos de um instrumento de análise térmica TGA-50.....	60
Figura 23	Ilustração de parte do equipamento utilizado na Análise Térmica Diferencial (DTA).....	63
Figura 24	Representação esquemática do tipo de DSC com compensação de potência.....	64
Figura 25	Representação esquemática do tipo de DSC com fluxo de calor.....	64
Figura 26	Representação do esquema de um espectrofotômetro com transformada de Fourier FT-IR de feixe simples.....	67
Figura 27	Esquema representativo para a equação de Bragg.....	68
Figura 28	Representação de um espectro produzido em um tubo de Raios-X....	68
Figura 29	Estrutura de funcionamento de um difratômetro de Raios-X.....	69
Figura 30	Esquema simplificado para análise elementar quantitativa de CHN...	71
Figura 31	Comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	72
Figura 32	Equipamento para produção e preparação dos materiais fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por metais de transição.....	76
Figura 33	Sistema reacional para produção do óxido de nitrogênio, NO.....	77
Figura 34	Sistema reacional para produção do gás amônia (NH ₃) e sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) utilizado nas emulsões dos materiais.....	79
Figura 35	Sistema reacional para produção do gás amônia (NH ₃) e sulfeto de	

	hidrogênio (H ₂ S) com reator para reação dos materiais no estado sólido.....	80
Figura 36	Fluxograma de preparação dos compostos VOPO ₄ .2H ₂ O, VOHPO ₄ .0,5H ₂ O e VOPO ₄ .G..n.H ₂ O (G = NH ₃ , NO ou H ₂ S e n = moléculas de água).....	86
Figura 37	Fluxograma de preparação dos materiais [M _x (nH ₂ O)](VOPO ₄) _{1-x} .G.nH ₂ O (M = Mn, Co ou Cr, G = NO, H ₂ S e NH ₃ e n = moléculas de água de hidratação).....	87
Figura 38	Arranjo proposto para a formação do material do tipo M _x (VO) _{1-x} PO ₄ .nH ₂ O (M = metal de transição e n = número de moléculas de água).....	88
Figura 39	Arranjo proposto para a intercalação via substituição de moléculas de H ₂ O na estrutura do fosfato de vanadila puro (X = NO).....	89
Figura 40	Espectro vibracional na região do infravermelho do VOPO ₄ .2H ₂ O disperso em KBr.....	93
Figura 41	Espectro vibracional na região do infravermelho do material MnVOPO ₄ .2H ₂ O disperso em KBr.....	95
Figura 42	Espectro vibracional na região de infravermelho do material AlVOPO ₄ .2H ₂ O disperso em KBr.....	96
Figura 43	Espectro vibracional na região do infravermelho do material CoVOPO ₄ .2H ₂ O dispersa em pastilha de KBr.....	96
Figura 44	Espectro vibracional na região do infravermelho do material CrVOPO ₄ .2H ₂ O disperso em KBr.....	97
Figura 45	Espectro vibracional na região do infravermelho do material VOHPO ₄ .0,5H ₂ O disperso em KBr.....	99
Figura 46	Espectro vibracional na região de infravermelho do material VOPO ₄ .2,5NO.3H ₂ O disperso em KBr.....	107
Figura 47	Espectro vibracional na região do infravermelho do material MnVOPO ₄ .NO.H ₂ O disperso em KBr.....	109
Figura 48	Diagramas de energia para o monóxido de nitrogênio em seus diversos estados de oxidação.....	112
Figura 49	Acompanhamento por espectroscopia de infravermelho da liberação do grupo NO no material VOPO ₄ .2,5NO.3H ₂ O em KBr a diferentes temperaturas. 25 °C (1) 200 °C (2) 450 °C (3).....	113

Figura 50	Acompanhamento por infravermelho da liberação do grupo NO no material $MnVO PO_4.NO.2H_2O$ em diferentes temperaturas.....	114
Figura 51	Curva de dessorção de $1/T$ ($1/T$ = inverso da transmitância) versus a temperatura do óxido nítrico do composto $[Mn(H_2O)]_x(VO)_{1-x}PO_4.NO.2H_2O$ em diferentes temperaturas.....	115
Figura 52	Difratograma obtido para o material sintetizado, $VOPO_4.2H_2O$	116
Figura 53	Difratograma obtido para o material sintetizado, $VOPO_4.2H_2O^*$ (o asterisco na fórmula $VOPO_4.2H_2O^*$ indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio).....	117
Figura 54	Difratograma obtido para o material sintetizado, $MnVOPO_4.2H_2O$...	118
Figura 55	Difratograma obtido para o material sintetizado, $CoVOPO_4.2H_2O$...	119
Figura 56	Difratograma obtido para o material sintetizado, $CrVOPO_4.2H_2O$	120
Figura 57	Difratograma obtido para o material sintetizado, $VOHPO_4.0.5H_2O$...	122
Figura 58	Difratograma obtido para o material $VOPO_4.2H_2O$ após exposição por 30 minutos em atmosfera de H_2S . Em asterisco “*” destacam-se os valores de 2θ relativos a novos planos formados.....	124
Figura 59	Difratograma obtido para o material $VOPO_4.2H_2O$ após reação, em suspensão, com óxido de nitrogênio (NO) durante 7 h. Em asterisco “*” destacam-se os valores de 2θ relativos a novos planos formados.	124
Figura 60	Difratograma obtido para o material sintetizado, $MnVOPO_4.NO.2H_2O$	124
Figura 61	Curvas de TG-DTG do material $VOPO_4.2H_2O$ em atmosfera de N_2 vazão do gás $50 mL.min^{-1}$ e razão de aquecimento $10 ^\circ C/min$	126
Figura 62	Curvas de TG-DTG do material $VOPO_4.2,5NO.3H_2O$ em atmosfera de N_2 vazão do gás $50 mL.min^{-1}$ e razão de aquecimento $10 ^\circ C/min$.	128
Figura 63	Curva de DSC do material $VOPO_4.2,5NO.3H_2O$ em atmosfera de N_2 , vazão do gás $50 mL.min^{-1}$ massa da amostra 2mg cadinho de alumina e razão de aquecimento $10 ^\circ C.min^{-1}$	130
Figura 64	Possível mecanismo térmico proposto para a perda do monóxido de nitrogênio com a regeneração do material $VOPO_4.2,5NO.3H_2O$ a $25 ^\circ C$	131
Figura 65	Imagem micrográfica obtida por MEV do material $VOPO_4.2H_2O$. Aumento 1000X.....	132

Figura 66	Imagens micrográficas obtida por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio. Aumento 250X (A) e aumento 1000X (B).....	132
Figura 67	Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Síntese procedimento da literatura (NAKATO et al. 2000; FARIAS 2003) (A) e procedimento efetuado em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio (B). Aumento 1000X.....	133
Figura 68	Imagem micrográfica obtida por MEV do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X.....	133
Figura 69	Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X (A) e aumento 2000X (B).....	134
Figura 70	Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X (A) e 5000X (B).....	134
Figura 71	Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000x (A) e 2000X (B).....	135
Figura 72	Imagens comparativas de micrografia do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes (A) e, após exposição ao sulfeto de hidrogênio reação no estado sólido (B). Aumento 1000X.....	136
Figura 73	Imagem micrográfica obtida por MEV do material CoVOPO_4 após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio no estado sólido. Aumento 2000X.....	136
Figura 74	Imagens micrográficas do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes (A) e depois da passagem do gás óxido de nitrogênio em suspensão (B). Aumento 1000X.....	137
Figura 75	Imagem micrográfica do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após passagem de gás NO. Aumento 1000X.....	137
Figura 76	Imagens micrográficas do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes (A) e depois de passar gás óxido de nitrogênio em suspensão (B).....	138
Figura 77	Imagens micrográficas do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 118X (A), 300X (B).....	138
Figura 78	Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após 30 minutos de exposição ao gás amônia (NH_3). Aumento 1000X (A), 2000X (B), 2000X (C), 2500X (D), 4000X (E) e 5000X (F).....	139

Figura 79	Comparação entre as imagens micrográficas dos materiais VOPO ₄ .2H ₂ O (A) e AlVOPO ₄ .2H ₂ O (B) antes e depois da exposição ao gás sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) durante 30 minutos. Aumento 1000X.....	140
Figura 80	Comparação entre as imagens micrográficas dos materiais CoVOPO ₄ .2H ₂ O (A), MnVOPO ₄ .2H ₂ O (B) e CrVOPO ₄ .2H ₂ O (C) antes e depois da exposição ao gás sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) durante 30 minutos. Aumento 1000X.....	141
Figura 81	Fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C).....	143
Figura 82	Fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio, aumento de 800X (A) e respectiva espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (B).....	143
Figura 83	Superfície do fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O, com destaque para o cristal formado na superfície, aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	144
Figura 84	Superfície do fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O, com destaque na superfície, aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	145
Figura 85	Fosfato de vanadila sintetizado em atmosfera de óxido de nitrogênio (VOPO ₄ .2H ₂ O*) após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C).....	146
Figura 86	Superfície do fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O*, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio com aumento de 800X (A) e respectiva espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (B).....	147
Figura 87	Superfície do fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O*, com destaque para o cristal formado na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	147
Figura 88	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O*, com destaque para o cristal formado na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	148
Figura 89	Superfície do fosfato de vanadila, VOPO ₄ .2H ₂ O*, com destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	149
Figura 90	Superfície do material hidrogeno fosfato de vanadila após exposição	

	ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos (A) e respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	150
Figura 91	Fosfato de vanadila dopado com alumínio, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C).....	151
Figura 92	Superfície do material fosfato de vanadila dopado com alumínio após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos (A) e respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	152
Figura 93	Superfície do fosfato de vanadila dopado com alumínio, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos com destaque para o cristal formado na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	152
Figura 94	Superfície do fosfato de vanadila dopado com alumínio, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	153
Figura 95	Fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C).....	154
Figura 96	Superfície do fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos com destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	155
Figura 97	Superfície do fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos com destaque para o cristal formado na superfície e aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	155
Figura 98	Superfície do fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	156
Figura 99	Fosfato de vanadila dopado com manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C).....	157
Figura 100	Superfície do fosfato de vanadila dopado com manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	157

Figura 101	Fosfato de vanadila dopado com cromo, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C).....	159
Figura 102	Superfície do fosfato de vanadila dopado com cromo, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentração de sulfeto de hidrogênio, tempo de exposição e efeitos provocados nos seres humanos.....	52
Tabela 2	Acidentes com sulfeto de hidrogênio entre os anos 1950 a 2000.....	53
Tabela 3	Dados referentes aos reagentes utilizados neste trabalho.....	74
Tabela 4	Condições para a preparação dos materiais fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila modificados.....	81
Tabela 5	Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material VOPO ₄ .2H ₂ O. As T% indicam apenas intensidades relativas.....	94
Tabela 6	Análise comparativa das principais bandas na região de infravermelho médio para os materiais MnVOPO ₄ .2H ₂ O, AlVOPO ₄ .2H ₂ O, CoVOPO ₄ .2H ₂ O e CrVOPO ₄ .2H ₂ O. As %T indicam apenas intensidades relativas. Estiramento assimétrico dos grupos (MO ₄), M=Mn, Al, Co e Cr.....	98
Tabela 7	Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material VOHPO ₄ .0,5H ₂ O. As %T indicam apenas intensidades relativas.....	100
Tabela 8	Composição química dos substratos determinada por FRX fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopados por cobalto, alumínio, manganês e cromo. O asterisco “*” indica que a síntese foi realizada em atmosfera de óxido de nitrogênio.....	101
Tabela 9	Cores adquiridas pelas matrizes após reação em suspensão e no estado sólido. O asterisco no material VOPO ₄ .2H ₂ O* indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio.....	102
Tabela 10	Massa em mg de amônia (NH ₃) adsorvida nas matrizes sólidas VOPO ₄ .2H ₂ O, VOPO ₄ .2H ₂ O*, MnVOPO ₄ .3H ₂ O, AlVOPO ₄ .2H ₂ O, CoVOPO ₄ .2H ₂ O, VOHPO ₄ .0,5H ₂ O. O asterisco no material VOPO ₄ .2H ₂ O* indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio.....	103

Tabela 11	Análise elementar dos substratos após a quimissorção de amônia (NH ₃). O asterisco no material VOPO ₄ .2H ₂ O* indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio.....	104
Tabela 12	Massa em mg de sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) adsorvido nas matrizes sólidas VOPO ₄ .2H ₂ O, VOPO ₄ .2H ₂ O*, MnVOPO ₄ .3H ₂ O, AlVOPO ₄ .2H ₂ O, CoVOPO ₄ .2H ₂ O, CrVOPO ₄ .2H ₂ O, VOHPO ₄ .0,5H ₂ O. O asterisco no material VOPO ₄ .2H ₂ O* indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio.....	106
Tabela 13	Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material VOPO ₄ .2,5NO.3H ₂ O. As %T indicam apenas intensidades relativas.....	108
Tabela 14	Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material MnVOPO ₄ .NO.3H ₂ O. As %T indicam apenas intensidades relativas.....	109
Tabela 15	Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material VOPO ₄ .NO.2H ₂ O e MnVOPO ₄ .NO.3H ₂ O. As %T indicam apenas intensidades relativas.....	110
Tabela 16	Frequência de estiramento, em cm ⁻¹ e constante de força, em mDyne/A, para monóxido de nitrogênio, cátion nitrosônio e ânion nitrosônio, calculados pelo método B3LYP/6-311++G**.....	111
Tabela 17	Valores de 2θ, distância interplanar e percentagem relativas entre os picos no material VOPO ₄ .2H ₂ O síntese convencional e VOPO ₄ .2H ₂ O* síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio.....	117
Tabela 18	Valores comparativos de 2θ e distâncias interplanares observados nos materiais fosfato de vanadila sínteses convencional, sínteses em atmosfera de óxido de nitrogênio e fosfato de vanadila modificado por cobalto em relação aos planos (001), (002) e (003).....	120
Tabela 19	Comparação dos valores de 2θ e distâncias interplanares dos materiais VOPO ₄ .2H ₂ O síntese convencional, VOPO ₄ .2H ₂ O síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio e CrVOPO ₄ .2H ₂ O.....	121
Tabela 20	Valores de 2θ observados nos materiais VOPO ₄ .H ₂ S.2H ₂ O e VOPO ₄ .NO.2H ₂ O e comparados com aqueles do fosfato de vanadila (VOPO ₄ .2H ₂ O).....	125
Tabela 21	Valores das distâncias interplanares “d” observados nos materiais VOPO ₄ .H ₂ S.2H ₂ O e VOPO ₄ .NO.2H ₂ O comparados com aqueles do fosfato de vanadila (VOPO ₄ .2H ₂ O).....	125

Tabela 22	Comparação dos valores de 2θ e distâncias interplanares entre os materiais $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125
Tabela 23	Valores teóricos e experimentais de perda da primeira e segunda molécula de H_2O e percentual de VOPO_4 desidratado.....	127
Tabela 24	Valores teóricos e experimentais de perda de água e óxido de nitrogênio do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	129
Tabela 25	Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes da área apresentada na Figura 82.....	144
Tabela 26	Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área em destaque da Figura 83.....	144
Tabela 27	Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área em destaque na Figura 84.....	145
Tabela 28	Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 86.....	147
Tabela 29	Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área em destaque na Figura 87.....	148
Tabela 30	Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área destacada na Figura 88.....	149
Tabela 31	Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 89.....	149
Tabela 32	Percentagens de vanádio e fósforo presentes na área apresentada da Figura 90 do material hidrogeno fosfato de vanadila.....	150
Tabela 33	Percentagens de alumínio, fósforo, enxofre e vanádio presentes na área apresentada na Figura 92.....	152
Tabela 34	Percentagens de alumínio, fósforo, enxofre e vanádio presentes no cristal destacado na Figura 93.....	153
Tabela 35	Percentagens de alumínio, fósforo, enxofre e vanádio presentes na área destacada na Figura 94.....	153
Tabela 36	Percentagens de cobalto, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 96.....	155
Tabela 37	Percentagens de cobalto, vanádio, fósforo e enxofre presentes no cristal destacado na Figura 97.....	156

Tabela 38	Percentagens de cobalto, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 98.....	156
Tabela 39	Percentagens de manganês, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 100.....	158
Tabela 40	Percentagens de cromo, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 102.....	160

LISTA DE SIGLAS, ABREVIACOES E SÍMBOLOS

TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Infravermelho médio com transformada de Fourier
DRX	Difraco de Raios-X
FRX	Florescência de raios-X
n	Números de moléculas de água
	Angstrom
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DTG	Derivativa Termogravimetria
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
L	Ligantes
ν	Frequência de estiramento
δ	Deformaes no plano
A	Absorbância
θ	ngulo de difraco de raios-X
d	Distância interplanar
ν_s	Frequência de estiramento simétrico
%T	Intensidade relativa em porcentagem
Ψ	Híbrido de ressonância
φ_n	Funes de onda de estruturas de ressonância
C	Massa da molécula real no híbrido de ressonância
OL	Ordem de ligao
ΔT	Variacão de Temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	28
2	JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	30
2.1	JUSTIFICATIVAS	30
2.2	OBJETIVO GERAL.....	33
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	34
3.1	OXOVÂNADIO ($VO^{2+/3+}$), INTERCALAÇÃO DE ÍONS, MOLÉCULAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS NOS ESPAÇOS LAMELARES DO FOSFATO DE VANADILA E FOSFATO DE VANADILA MODIFICADOS POR METAIS.....	34
3.1.1	Oxovanádio, $VO^{2+/3+}$	34
3.1.2	Intercalação de íons, moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaços lamelares do fosfato de vanadila e fosfato de vanadila modificados por metais.....	36
3.2	GASES H_2S , NO e NH_3	51
3.2.1	Considerações sobre sulfeto de hidrogênio.....	51
3.2.2	Considerações sobre a amônia.....	57
3.2.3	Considerações sobre o óxido de nitrogênio.....	57
3.3	CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	59
3.3.1	Análise Térmica.....	59
3.3.2	Termogravimetria.....	61
3.3.3	Termogravimetria derivada.....	62
3.3.4	Análise Térmica Diferencial.....	62
3.3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	63
3.3.6	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	65
3.3.7	Difratometria de raios-X.....	67
3.3.8	Florescência de Raios-X.....	70

3.3.9	Análise elementar	70
3.3.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	71
4.	PARTE EXPERIMENTAL	73
4.1	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	73
4.2	EQUIPAMENTOS	75
4.2.1	Sistema reacional de refluxo	75
4.2.2	Sistema reacional para produção do gás óxido de nitrogênio	76
4.2.3	Sistema reacional para produção de NH₃ e H₂S	78
4.3	SÍNTESES DOS MATERIAIS	81
4.3.1	Síntese do material lamelar VOPO₄.2H₂O	81
4.3.2	Síntese do material lamelar V^{III}OPO₄.2H₂O	82
4.3.3	Síntese do material lamelar VOHPO₄.0.5H₂O	82
4.3.4	Síntese do material lamelar M_xVOPO₄.2H₂O (onde M_x= Al ou Cr)	82
4.3.5	Síntese do material lamelar CoVOPO₄.2H₂O	83
4.3.6	Síntese do material lamelar MnVOPO₄.2H₂O	83
4.3.7	Síntese do material VOPO₄.2,5NO.3H₂O	83
4.3.8	Síntese do material lamelar MnVOPO₄.NO.2H₂O	84
4.3.9	Teste da reatividade química dos precursores com amônia (NH₃) em suspensão	84
4.3.10	Teste da reatividade química dos precursores com sulfeto de hidrogênio (H₂S) em suspensão	84
4.3.11	Adsorção de gás amônia (NH₃) pelos materiais precursores no estado sólido	84
4.3.12	Quimissorção de sulfeto de hidrogênio (H₂S) pelos materiais precursores	85
4.4	FLUXOGRAMAS DE SÍNTESES	85

4.4.1	Fluxograma de síntese dos materiais VOPO₄.2H₂O, VOHPO₄.0,5H₂O, VOPO₄.G.n.H₂O (X = NH₃, NO ou H₂S e n = moléculas de água).....	85
4.4.2	Fluxograma de síntese dos materiais M_x(VO) _{1-x}PO₄.G.nH₂O (M = Al, Mn, Co ou Cr, G = NO, H₂S e NH₃ e n = moléculas de água de hidratação).....	86
4.5	ESTRUTURAS CRISTALINAS PROPOSTAS.....	87
4.5.1	Proposta das redes cristalinas obtidas.....	87
4.6	INSTRUMENTAÇÃO.....	89
4.6.1	Análise elementar de N e H.....	89
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
4.6.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	90
4.6.4	Florescência de Raios-X (FRX).....	90
4.6.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	90
4.6.6	Difração de Raios-X de Pó.....	91
4.6.7	Termogravimetria (TG).....	91
4.6.8	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	91
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	92
5.1.1	Caracterização por Espectroscopia na região do infravermelho do material VOPO₄.2H₂O.....	93
5.1.2	Caracterização dos materiais de partida M_xVOPO₄.2H₂O (M_x=Mn, Al, Co e Cr) e VOHPO₄.0,5H₂O.....	95
5.2	FLORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) DOS SUBSTRATOS DOPADOS.....	100
5.3	ADSORÇÃO DOS GASES NH ₃ , H ₂ S E NO NAS MATRIZES.....	101
5.3.1	Cores adquiridas pelas matrizes em suspensão após adsorção com amônia (NH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S).....	101

5.3.1.1	Massa de amônia adsorvida nos substratos.....	102
5.3.1.2	Análise elementar de N e H das amostras após adsorção da amônia (NH ₃).....	103
5.3.2	Massa após a adsorção de sulfeto de hidrogênio (H₂S).....	104
5.3.3	Caracterização dos materiais VOPO₄.2,5NO.3H₂O e MnVOPO₄.NO.H₂O.....	107
5.3.4	Estabilidade térmica dos materiais VOPO₄.2,5NO.3H₂O e MnVOPO₄.NO.H₂O.....	112
5.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	115
5.4.1	Difratograma de Raios-X dos precursores.....	115
5.4.2	Difratograma dos materiais após quimissorção dos gases NO e H₂S.....	122
5.5	ANÁLISE TÉRMICA (TG, DTG e DSC).....	126
5.5.1	Comportamento térmico do material VOPO₄.2H₂O (TG e DTG)..	126
5.5.2	Comportamento térmico do material VOPO₄. 2,5NO.3H₂O (TG e DTG).....	128
5.5.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do material VOPO₄.2,5NO.3H₂O.....	129
5.5.4	Possível mecanismo térmico proposto para a decomposição térmica e regeneração ao material lamelar VOPO₄.2H₂O.....	130
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURRA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	131
5.6.1	Micrografias dos Materiais de Partida.....	131
5.6.2	Micrografias obtidas por MEV da superfície dos materiais após a adsorção dos gases, NH₃, H₂S e NO.....	135
5.6.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos materiais após reação no estado sólido com H₂S.....	142
5.6.3.1	EDS para o material VOPO ₄ .2H ₂ O após reação com sulfeto de hidrogênio no estado sólido.....	142
5.6.3.2	EDS para o material VOPO ₄ .2H ₂ O* após adsorção do sulfeto de hidrogênio.....	145

5.6.3.3	EDS para os materiais $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio.....	149
5.6.3.4	EDS para o material $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio.....	150
5.6.3.5	EDS para o material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio.....	153
5.6.3.6	EDS para o material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio.....	156
5.6.3.7	EDS para o material $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio.....	158
6	CONCLUSÃO.....	161
	REFERÊNCIAS.....	163
	ANEXOS.....	179

1 INTRODUÇÃO

No final do século XX e início de século XXI grandes avanços ocorreram nas áreas de processos químicos e físicos envolvendo síntese inorgânica, adsorção, catálise homogênea e heterogênea (GATES, 1991; GRECCO; RANGEI, 2013; DOMINGUES et al, 2013). Estudos fundamentados, tem se prestado como modelos para o conhecimento da química no estado sólido, com ênfase especial aos materiais inorgânicos nanométricos e suas relações com os fenômenos de superfície (ZARBIN, 2007; MATIOLI; MIAGAVA; GÔVEA, 2012). Neste sentido, destacam-se os materiais inorgânicos sintéticos, com ênfase especial, os compostos de vanádio, os quais têm despontado como importantes materiais para a inclusão de íons, moléculas orgânicas e inorgânicas com finalidades diversas (CENTI; FORNASARY; TRIFIRÕ, 1985; BENZIGER; GULIANTS; SUNDARESAN, 1997; SERIO et al, 2007).

Face às propriedades peculiares dos materiais lamelares, em especial fosfatos de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por metais de transição, estes podem atuar como hospedeiros possuidores de sítios ácidos e capazes de acomodar íons, complexos e moléculas orgânicas nos seus espaços interlamelares (DATTA et al 1994; MELÁNOVÁ et al 1999; CAPAKOVÁ et al, 2000; BENEŠ et al, 2002; BENEŠ et al, 2003).

A busca por sistemas que interajam com moléculas gasosas é almejada por profissionais do campo da química inorgânica (MAINIER; ROCHA, 2003; CÓN SUL et al, 2004; LOO; EIK; VERSTEEG, 2007; BATISTA, 2012). Especificamente, a organização estrutural de metais de transição com átomos não metálicos e/ou semi-metálicos tem contribuído significativamente para se elucidar os fenômenos de interação sólido-gás. Diversos estudos foram realizados, nas últimas décadas, com a finalidade de se conhecer as estruturas dos sólidos inorgânicos, bem como suas potenciais aplicações, principalmente nas áreas da tecnologia, meio ambiente, catálise homogênea e heterogênea (GATES, 1991; MELÁNOVÁ et al, 1995; CÓN SUL et al, 2004). Tratando-se, mais especificamente, da química de coordenação, juntamente com os da química do estado sólido, têm-se uma nova área de conhecimento chamada de química dos materiais, a qual vem se desenvolvendo nas últimas décadas.

É importante salientar que diversos sistemas inorgânicos, como por exemplo, zeólitas tem sido modelo estrutural para a compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos na adsorção de gases (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍRES, 2003; CÓN SUL et al, 2004). Estes sistemas são amplamente explorados por pesquisadores que buscam entender os fenômenos que ocorrem nos processos que envolvem o craqueamento catalítico de parafinas e

moléculas orgânicas de elevada octanagem (GATES, 1991; LUNA; SCHUCHARDT, 2001). De acordo com as interações que ocorrem nos materiais lamelares, têm sido apontados produtos provenientes das reações que ocorrem nestes sólidos, embora ainda não sejam conhecidos os mecanismos catalíticos que os regem (KINOMURA; TOYAMA; KUMADA, 1995; BAGNASCO et al, 1998).

A inclusão ou substituição de um metal de transição em uma rede cristalina hospedeira quer seja como contaminante ou modificador, nestes sistemas químicos, influencia diretamente os processos de adsorção no material. Embora muito já se saiba sobre o mecanismo envolvido nas reações de quimissorção de gases em materiais nanométricos que contém um metal dopado, testes simples de reatividade química antes e depois de cada inclusão do metal na estrutura cristalina são promovidos (BAGNASCO et al 1998; MELÁNOVÁ et al, 1999; ZIMA et al 1999; MARENCO et al, 2002; BENEŠ et al, 2012; BATISTA, 2012).

A busca por novos materiais inorgânicos que possuam a habilidade de adsorver, armazenar e/ou separar seletivamente moléculas gasosas é um desafio, haja vista a necessidade cada vez maior da obtenção de moléculas gasosas com elevado grau de pureza para satisfazer uma demanda industrial cada vez mais crescente. Os novos materiais inorgânicos sintéticos ou naturais, modificados por metais de transição têm importância fundamental na indústria petroquímica, posto que, de acordo com suas modificações, podem ser utilizados na remoção de gases nocivos (IWAMAMOTO; RAMADA, 1991; CÓNUL et al, 2004; FARIAS, 2008).

Ao realizar a síntese do material inorgânico, cuja finalidade é a quimissorção de determinada molécula específica, deve-se levar em consideração o estado de oxidação do centro metálico, o número de sítios ativos presente na estrutura, as lamelas, os espaços interlamelares ou canais presentes na estrutura capazes de acomodar, sem modificar, estas espécies químicas hospedeiras. A nova estrutura formada a partir das reações ocorridas entre a matriz sólida e o gás, ainda leva em conta, sua capacidade regenerativa e o seu potencial catalítico.

2 JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

2.1 JUSTIFICATIVAS

A química dos materiais fosfato de vanadila, ($\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e fosfatos de vanadila dopados por metais, ($\text{MVOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ($\text{M} = \text{Mn, Co, Al ou Cr}$, $n =$ moléculas de água coordenada e de hidratação), tem sido sistematicamente estudada, objetivando-se novas estratégias para quimissorver os gases nocivos amônia (NH_3), monóxido de nitrogênio (NO) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) nos espaços interlamelares destes materiais hospedeiros (BAGNASCO et al, 2000).

Em solução, o fosfato de vanadila ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de vanadila dopados por manganês, experimentam rápidas reações de substituição da água coordenada com ligantes fortes π aceptores, tais como o ligante monóxido de nitrogênio (NO), originando um produto estável. Consequentemente, este material dopado por outros metais de transição devem apresentar as mesmas características químicas, prestando-se, portanto, como adsorvedores de gases nocivos tais como; amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) no estado sólido. Ressalta-se, ainda, que os metais de transição cobalto, manganês, alumínio e cromo, quando incorporados na matriz de fosfato de vanadila devem proporcionar ambiente ainda mais estável e reativo para a adsorção destas moléculas gasosas. Em particular, o fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por metais são materiais adequados para a incorporação de gases, posto que o mesmo possui sítios ácidos e espaços lamelares que variam entre 4,0 Å a 10,0 Å, capazes de intercalar, ancorar ou quimissorver em seus interstícios moléculas de dimensões pequenas.

Dependendo do tipo de dopagem com o metal de transição, os espaços lamelares entre as camadas do material hospedeiro podem sofrer aumento ou diminuição do diâmetro devido à hidratação sofrida pelo substituinte, o que possibilita a inclusão em seus espaços interlamelares dos mais variadas espécies gasosas. Vale ressaltar que, íons de complexos metálicos intercalados, dentro dos espaços interlamelares, em geral proporcionam aumento dos espaços entre as lamelas do hospedeiro fosfato de vanadila e seus derivados.

No escopo deste trabalho, serão enfatizadas as alterações das características morfológicas do fosfato de vanadila adquirida antes e depois das dopagens e adsorção dos gases.

Os compostos derivados do fosfato de vanadila dopados por metais de transição e metais alcalinos são reportados na literatura (MELÁNOVÁ et al, 1995; WANG et al, 2011)

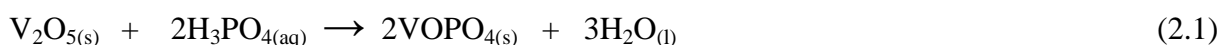
como excelentes precursores na síntese de novos materiais do tipo $MVOPO_4 \cdot nH_2O$ (M = metal alcalino ou metal de transição, n = número de moléculas de água coordenada e hidratada da espécie hospedeira e $x = 0,2$ a $0,4$) (CHAUVEL et al, 1995; MELÁNOVÁ et al, 1999; KISSINGER apud BENEŠ et al, 2000; FARIAS, 2003).

O fosfato de vanadila dihidratado, $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, é um composto inorgânico sintético de alta organização cristalina e de elevada estabilidade térmica (BENES et al 2000). O átomo de vanádio é coordenado ao grupo oxo e por quatro ligantes fosfatos, permitindo ainda, uma sexta ligação com a molécula de água na posição *trans* ao ligante oxo (MELÁNOVÁ et al, 1999). A ligação entre cada uma das unidades monoméricas, que contém o vanádio, gera um material polimerizado de elevada organização cristalina. Os compostos constituídos pelo grupo oxovanadium ($V=O^{2+/3+}$), possuem sítios ácidos capazes de acomodar moléculas doadoras de pares de elétrons provenientes de espécies químicas gasosas tais como o NH_3 , NO e H_2S .

Como consequência da adsorção destas moléculas gasosas nos espaços internos do material lamelar fosfato de vanadila e seus derivados, busca-se desenvolver sistemas inorgânicos cujas habilidades sejam separar seletivamente as mais diversas moléculas inorgânicas gasosas. Suas aplicações como absorvedores gasosos e a sua utilização na área da adsorção constitui-se um dos principais fatores motivadores para a preferência do sistema inorgânico escolhido.

Usando como estratégia a labilidade relativa das moléculas de água presente no fosfato de vanadila puro ou dopados pelos metais cobalto, manganês, alumínio e cromo, pode-se realizar a síntese de novos materiais do tipo $MVOPO_4 \cdot (G) \cdot nH_2O$ (M = Mn, Co, Al e Cr, G = NO, H_2S e NH_3 e n = moléculas de água de hidratação e coordenada), objetivando a obtenção de um produto estável a temperatura ambiente. Estes materiais, sintetizados a partir do precursor pentóxido de vanádio, V_2O_5 , apresentam boa estabilidade térmica, inviabilizando a dessorção do gás na temperatura e pressão ambiente. A proposta das reações de acordo com a literatura (MELÁNOVÁ et al, 1999; FARIAS, 2003), para os precursores $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ e fosfatos de vanadila dopados por metais de transição $MVOPO_4 \cdot nH_2O$ (M = Al, Co, Mn e Cr, n = número de moléculas de água) e produtos desejados após reações com os gases NH_3 , NO e H_2S estão representadas nas etapas reacionais a seguir:

Etapa 1 - Reação de síntese do precursor $VOPO_4 \cdot 2H_2O$



Etapa 2 - Reação de síntese do precursor $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$



Etapa 3 - Reação de síntese do precursor $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Etapa 4 - Reação de síntese do precursor $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



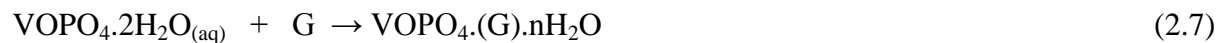
Etapa 5 - Reação de síntese do precursor $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



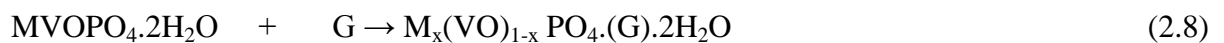
Etapa 6 - Reação de síntese do precursor $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Etapa 7 - Reação de síntese dos materiais $\text{VOPO}_4(\text{G}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{G} = \text{NO}, \text{H}_2\text{S}$ e NH_3 e n =número de moléculas de água de hidratação).



Etapa 8 - Reação de síntese dos materiais $\text{MVOPO}_4 \cdot (\text{G}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}$ e Cr ; $\text{G} = \text{NO}, \text{H}_2\text{S}$ e NH_3 e n =número de moléculas de água de hidratação).



2.2 OBJETIVO GERAL

Neste trabalho, busca-se investigar a adsorção dos gases NH_3 , NO e H_2S nos compostos de vanádio, especificamente fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopados pelos íons de metais alumínio, cobalto, manganês e cromo. Estes materiais têm a vantagem de possuir espaços interlamelares capazes de hospedar, ancorar ou intercalar as mais variadas espécies químicas gasosas, além de ambiente químico ativo e estruturado potencialmente utilizável na adsorção de gases nocivos.

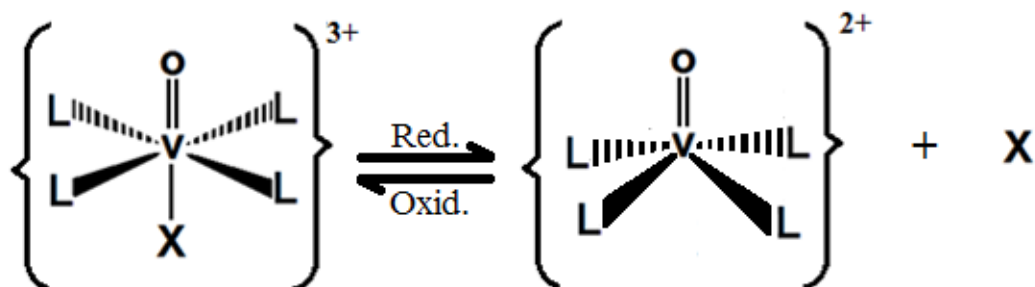
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 OXOVANÁDIO ($\text{VO}^{2+/3+}$), INTERCALAÇÃO DE ÍONS, MOLÉCULAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS NOS ESPAÇOS LAMELARES DO FOSFATO DE VANADILA E FOSFATO DE VANADILA MODIFICADOS POR METAIS

3.1.1 Oxovanádio, $\text{VO}^{2+/3+}$

O vanádio é um elemento químico de configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$, está situado no grupo cinco e quarto período da Tabela Periódica. Este elemento foi descoberto pelo mineralogista espanhol Don Andrés Manuel del Rio no século XVIII quando estudou o mineral vanadinita proveniente de minas existentes no México (FILGUEIRAS, 1999; RIART; CARCEDO, 1993). Devido aos diferentes estados de oxidação que o vanádio pode assumir, de +2 a +5, uma infinidade de materiais lamelares contendo o grupo oxovanádio (IV ou V) pode ser sintetizados com as mais variadas aplicações (OSAGAWARA; MALTA, 2001; NUNES; RAIMONDI; NIEDWIESKI, 2003). Dentre os muitos materiais conhecidos que contém o vanádio como átomo central destacam-se aqueles que apresentam o oxocátion de vanádio, $\text{VO}^{2+/3+}$, em que o vanádio possui estado de oxidação +4 ou +5, respectivamente. Compostos de vanádio que possuem o grupo oxocátion de vanádio são em sua maioria quadráticos piramidais, no entanto, devido à configuração d^0 , o íon vanádio permite uma sexta ligação na posição *trans* ao ligante oxo (Figura 1). A ligação coordenada entre o oxigênio e o átomo de vanádio, $\text{V}=\text{O}$, é mais curta em relação às demais ligações $\text{V}-\text{L}$ (L= ligantes monodentados ou bidentados) o que permite uma sobreposição de orbitais $p\pi$ do átomo de oxigênio com orbitais $d\pi$ dos do átomo de vanádio (SHRIVER; ATKINS, 2003; ATKINS et al, 2006).

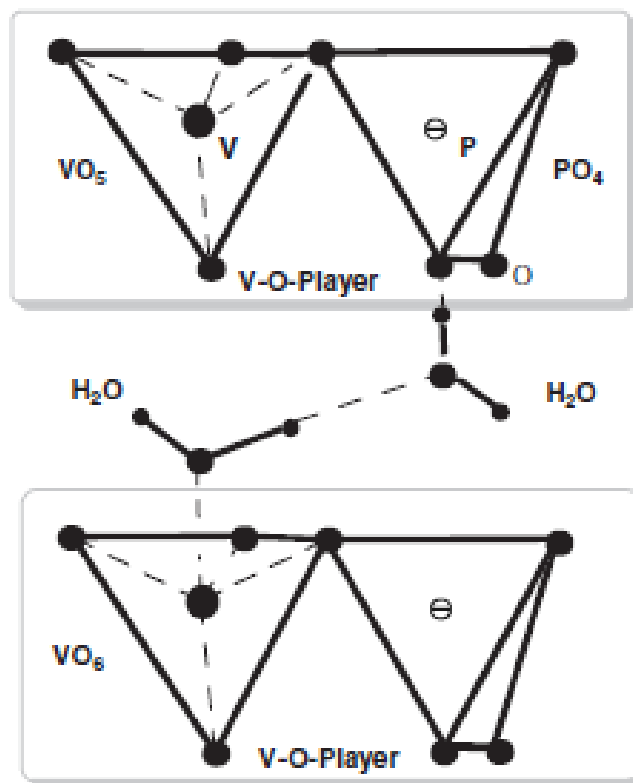
Figura 1 - Representação convencional de compostos octaédricos e quadráticos de vanádio que possuem o ligante oxo (L= ligantes equatoriais e X= ligante em posição *trans* ao grupo oxo)



Compostos de vanádio IV e V coordenados aos mais variados ligantes são apresentados na literatura como estrutura cristalina na forma de pirâmides de base quadrada e octaédricas, respectivamente (BALLHAUSEN; GRAY, 1962; BALEIZÃO et al, 2003; SMITH; BORER; OLMSTEAD, 2003). A formação de espaços lamelares ocorrem em compostos contendo vanádio(IV) e vanádio(V) interligados a ligantes fosfatos originando estruturas quadráticas ou octaédricas. Vários são exemplos de síntese de materiais lamelares que possuem o grupo $V=O^{2+/3+}$ como mediadores da rede cristalina (JOHNSON et al, 1982; GULIANTS; BENZIGER; SUNDERASAN, 1995).

O material denominado fosfato de vanadila ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) é formado por estruturas octaédricas do tipo, VO_6 . Seis oxigênios ligam-se ao átomo de vanádio, destes, quatro equatoriais formam pontes do tipo V-O-P-O-V, um átomo de oxigênio liga-se na forma, $V=O$, uma sexta ligação *trans* a este grupo se dá com o oxigênio da molécula de água originando uma estrutura de elevada organização cristalina e em camadas. A segunda molécula de água está livre, ocupando os espaços entre as camadas na estrutura (KALOUSOVÁ et al, 1998 apud MELÁNOVÁ, et al, 2007). A Figura 2 representa o diagrama esquemático da estrutura química do $VOPO_4 \cdot 2H_2O$.

Figura 2 - Diagrama esquemático da estrutura química do $VOPO_4 \cdot 2H_2O$



Fonte: De; Dey; De (2007b)

3.1.2 Intercalação de íons, moléculas orgânicas e inorgânicas nos espaços lamelares do fosfato de vanadila e fosfato de vanadila modificados por metais

A partir da segunda Guerra Mundial uma infinidade de materiais lamelares não naturais foram sintetizadas com as mais variadas aplicações industriais (KERR, 1969; CREPALDI; VALIM, 1998; LISI; PATRONO; RUOPPOLO, 2003; JOSÉ; PRADO, 2005). Nesta linha de pesquisa destacaram-se aquelas que utilizavam fosfatos, hidrogenofosfatos e zeólitas com fins de síntese, troca iônica, intercalação e ancoramento das mais variadas moléculas inorgânicas e orgânicas nas suas estruturas hospedeiras (MAIA et al, 2000; SATSUMA et al, 2001; BENEŠ et al, 2002; AZMI et al, 2003; BIZETO et al, 2006; MARTINS; CARDOSO, 2006; YAP-TAUFIQ; MATALI; HUSSEIN, 2009).

Os primeiros compostos lamelares de fosfatos de vanadila, designados por α -VOPO₄.2H₂O, foram utilizados por Bordes e Courtine (1979) como precursores de catalisadores para a oxidação seletiva do buteno para anidrido maléico. Hutchings et al. (1994) utilizaram este material lamelar para promover a oxidação do n-butano para anidrido maléico. Vários estudos foram realizados com a finalidade de se entender os mecanismos de síntese, estrutura e aplicação dos compostos lamelares de vanádio (JOHNSON; JACOBSON, 1983; BELTRÁN et al, 1989; BENEŠ et al, 2000; PARK; KIM; CHANG, 2001; SANCHEZ et al, 2001; MACHADO; FARIAS; AIROLDI, 2004). Fosfato de vanadila é um precursor para a síntese do catalisador pirofosfato de vanadila, (VO)₂P₂O₇, que tem aplicação na oxidação do n-butano para anidrido maléico (CENTI; FORNASARY; TRIFIRÕ, 1985; BENZIGER; GULIANTS; SUNDARESAN, 1997).

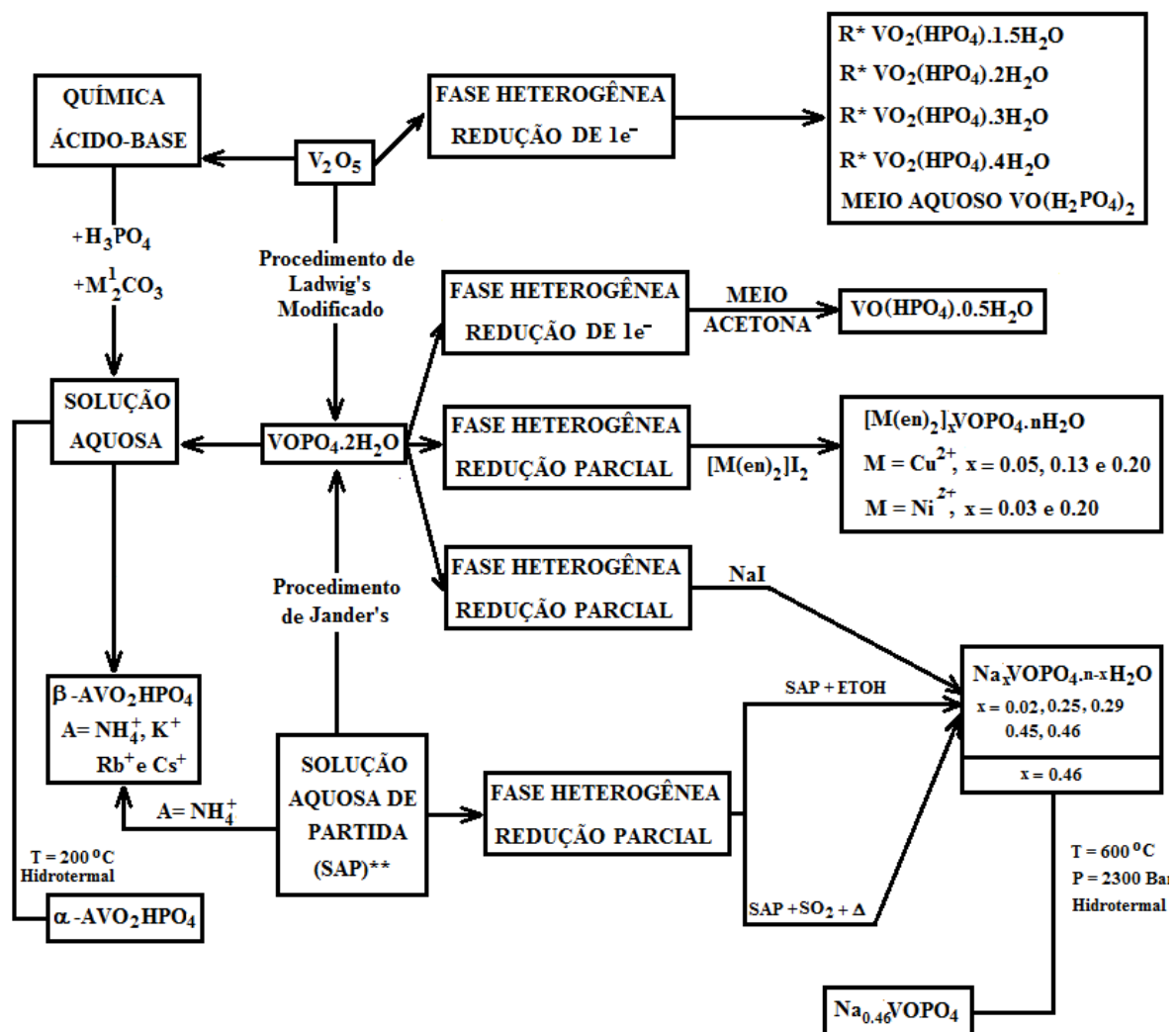
Luciani (2009) realizou estudo minucioso sobre a atividade catalítica, mudanças estruturais e comportamento dinâmico de catalisadores a base de óxidos de vanádio. A autora compara em sua tese o sistema catalítico pentóxido de vanádio (V₂O₅), suportado nas fases rutilo (TiO₂) e anatase (TiO₂). Os resultados obtidos pela autora comprovaram que pentóxido de vanádio incorporado na forma anatase era mais ativo frente à forma rutilo na oxidação de o-xileno.

Medidas de condutividade elétrica em fosfato de vanadila modificado por ferrocianeto de potássio e íons hidrônio foram realizadas através de impedância (BARRADO-RAMOS et al, 1991). Os autores constataram que há significativa diminuição da condutividade elétrica no material após a desidratação, no entanto, ocorre acréscimo da condutividade nos materiais quando esses se encontram parcialmente desidratados em função do aumento da temperatura. Segundo foi observado, isso se deve ao fato de haver condução

na superfície dos materiais e não entre as lamelas do material preparado por Barrado-Ramos e seus colaboradores (1991).

Beltrán et al (1989), descreveram minuciosamente as etapas e vias sintéticas dos compostos de fosfato de vanadila. As vias sintéticas propostas por Beltrán e colaboradores, são a base de sínteses dos precursores contendo o grupo oxovanádio nos estados oxidados, +4 ou +5, na estrutura cristalina. A Figura 3 representa as vias de modificação nos compostos de fosfato de vanadila proposta por Beltrán e colaboradores.

Figura 3 - Fluxograma de síntese e modificação dos compostos de fosfato de vanadila (M = metal, R* é a razão acetona: água no meio reacional e SAP** = solução aquosa de partida)



Fonte: Beltrán et al (1989)

Centi (1993) publicou um estudo abordando de forma crítica e didática, uma análise sobre o conhecimento dos compostos de fosfato de vanadila, suas características físicas,

cinética, estado de valência do vanádio, papel do vanádio no mecanismo de reação, estrutura e reatividades dos compostos de vanádio como catalisadores na oxidação seletiva do n-butano e n-pentano. O autor enfatiza ainda, a necessidade de uma maior investigação sobre os aspectos que regem a ação catalítica do fosfato de vanadila e seus derivados.

Complexos do tipo ferroceno foram intercalados nos espaços interlamelares do fosfato de vanadila por Matsubayasbi, Ohta e Okuno (1991). Os autores observaram que os espaços interlamelares com as espécies químicas dos complexos de ferroceno, hospedados, provocam significativa separação entre as placas que adquirem diâmetros internos médios de 8,0 Å, após a intercalação.

Satusuma et al (2001) realizaram com êxito a inserção nos espaços interlamelares do material benzilfosfato de vanadila, do complexo *tris*-acetilacetato de ferro(III), Fe(acac)₃ (acac=acetilacetato), indicando que a incorporação neste hospedeiro aumentava significativamente as distâncias dos espaços lamelares para 1,78 nm, frente ao material de partida que possui distâncias interlamelares média da ordem de 1,48 nm.

Na busca de novos catalisadores inorgânicos, similares aqueles intercalados em zeólitas, Datta et al. (1994) realizaram a incorporação do complexo tetracarbonilródio(I) nos espaços lamelares do fosfato de vanadila. Os autores observaram que o ambiente químico, no qual o vanádio se encontrava no estado de oxidação +5, não provocava a oxidação do ródio, sendo que este permanecia no estado de oxidação +1. O estudo catalítico do fosfato de vanadila modificado por ródio ainda é um desafio, uma vez que, este elemento intercalado, tem potencialidade catalítica na oxidação de gases do tipo óxidos de nitrogênio (NO_x) a nitrogênio gasoso (N₂) com baixa formação de amônia (NH₃) e na presença de hidrogênio gasoso (H₂) (CÓNSUL et al, 2004).

Yap-Taufiq, Matali e Hussein (2009) usaram o VOPO₄.2H₂O como hospedeiro do complexo *bis*-acetilacetatocobalto(II). Segundo os autores a intercalação do complexo nas camadas do hospedeiro provoca a mudança de fase V⁺⁴ para a fase V⁺⁵ devido à remoção de um átomo de oxigênio da espécie hospedeira.

Richová et al. (1995) realizaram a síntese, modificação e caracterização de um novo composto de fosfato de vanadila modificado com manganês. Os autores relataram que o sólido amarelo-marrom e cristalino obtido era estável ao ar e possuía composição química variável. A fórmula geral do composto sintetizado por Richtrová e colaboradores foi proposta como: [Mn(H₂O)]_x(VO)_{1-x}PO₄.2H₂O com (0 ≤ x ≤ 0.25).

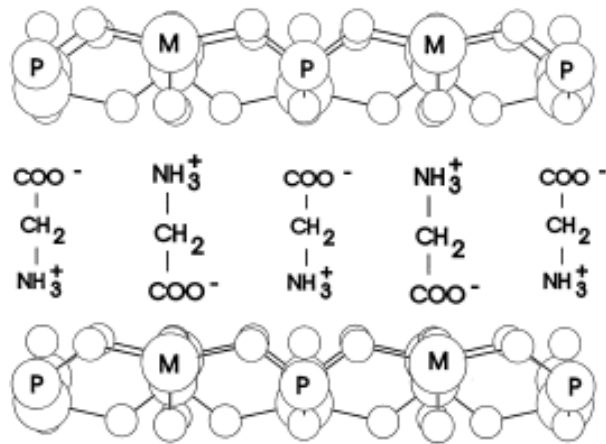
A intercalação redox de íons de metais alcalinos dentro de fosfatos de vanadila, designado por M_xVOPO₄.2H₂O com M=Li, Na, K, Rb e Cs, foram caracterizados por difração

de raios-X (DRX), análises térmica (TG e DTA), espectroscopia na região do infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) (CHAUVEL et al, 1995). Os autores concluíram através da análise de difratometria de raios-X (DRX), que a intercalação destes íons provoca a diminuição dos espaços interfoliar entre as camadas do $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ devido à atração eletrostática do cátion intercalado e as camadas que tem carga negativa. Observaram, ainda, associado à diminuição interfoliar, a redução dos átomos de vanádio do estado de oxidação +5 para +4. O fosfato de vanadila foi posteriormente utilizados por Zima et al. (2004) para incorporar o íon amônio seguindo a rota sintética de Johnson e Jacobson (1983). O produto obtido da intercalação redox designado pela fórmula geral $(\text{NH}_4)_x\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi utilizado pelos autores na tentativa infrutífera de troca iônica com íons Li^+ , Na^+ , K^+ e Rb^+ .

Estudos comparativos da intercalação do íon hidrônio, para formar o composto $\text{H}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ com íons de metais alcalinos nos compostos lamelares do tipo $\text{M}_x\text{VOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ e K) possibilitaram concluir que a condutividade elétrica do composto com o íon hidrônio intercalado, provoca um decréscimo na condutividade do produto sólido. Estes estudos indicaram que a maior parte da densidade de carga negativa estava localizada no vanádio com estado de oxidação +4 (ZIMA et al, 1995). A diferença na condutividade destes materiais foi melhor avaliada por Barrado-Ramos et al (1987).

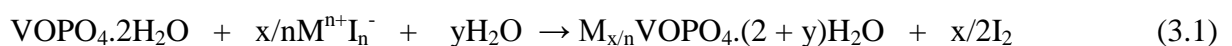
Devido as similaridades químicas e físicas do composto fosfato de oxoniobato hidratado ($\text{NbOPO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $y = 1-3$) com o fosfato de vanadila ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Zima, Beneš e Melánová (1998), realizaram estudos comparativos da intercalação da molécula de glicina na estrutura destes compostos. Os autores observaram, através de análise por impedância, que a condutividade nos compostos se dava através das lamelas, e que a glicina, nos espaços interlamelares não participava dos mecanismos de condução eletrônica. A Figura 4 ilustra a organização da molécula de glicina no espaço interlamelar dos compostos vanadil ou niobil fosfatos.

Figura 4 - Representação esquemática do arranjo da molécula de glicina entre as estruturas das lamelas dos compostos MOPO_4 ($\text{M} = \text{V}$ ou Nb)



Fonte: Zima; Beneš; Melánová (1998)

Zima et al (1999) realizaram a intercalação redox do rubídio no material fosfato de vanadila dihidratado, a partir de uma mistura reacional do sal de iodeto de rubídio (RbI) com acetona e água. As medidas de condutividade relatadas pelos autores revelaram que a condutividade é tão somente eletrônica a um percentual de água menor que 30%, a partir do aumento deste percentual a condutividade passa a ser iônica-eletrônica como consequência da hidratação dos microcristais. A reação geral para a intercalação redox de íons positivos e formação do composto do tipo $\text{RbxVOPO}_{4-y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ já havia sido descrita por Johnson e Jacobson (1983), conforme representada abaixo na equação 3.1:



De, Dey e De (2006a), realizaram a deposição do composto orgânico polipirrol sobre a estrutura do fosfato de vanadila. Comparações das propriedades elétricas do material, fosfato de vanadila polipirrol, realizadas por estes autores demonstraram que a condutividade elétrica no material era 1000 vezes maior frente à matriz pura, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Melánová et al (1995) sintetizaram vários compostos derivados de fosfato de vanadila dihidratado modificados pelos íons metálicos Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ga^{3+} . Os autores perceberam que na preparação dos compostos do tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]_x(\text{VO})_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, até um quarto dos íons VO^{3+} eram substituídos pela espécie química denominada $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ga^{3+}).

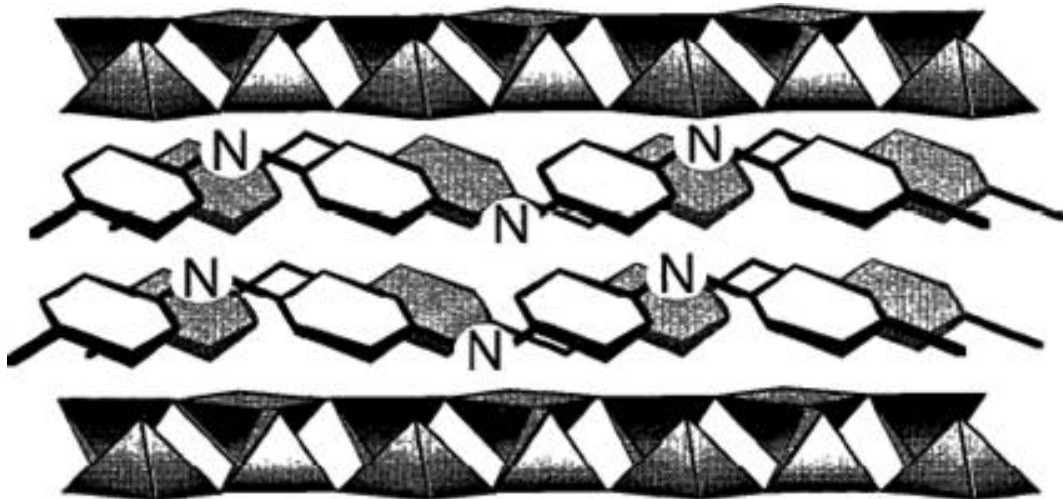
A modificação do fosfato de vanadila com dois cátions trivalentes, cuja fórmula geral foi representada por: $\text{M}_x^1\text{M}_z^2(\text{H}_2\text{O})_{x+z}(\text{VO})_{1-x-z}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^1 e $\text{M}^2 =$ íons metálicos

trivalentes Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{3+} ; $x, z = 0,04 - 0,15$ e $n = 2-3$) foram realizadas seguindo a metodologia de refluxo em ácido fosfórico e pentóxido de vanádio, V_2O_5 . Estas modificações com íons trivalentes permitem que a inserção do hospedeiro aumente o espaço basal entre as lamelas devido a hidratação que ocorre com os cátions dos metais na estrutura do hospedeiro (MELÁNOVÁ et al,1999).

Marengo et al (2002) observaram que ao dispersar fosfato de vanadila incorporados pelos íons de metálicos Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} sobre titânia e sílica, estes apresentavam elevada atividade catalítica para a oxidação do n-propano. Os autores atribuíram esta elevada atividade catalítica, devido ao aumento na área superficial e uma subsequente diminuição do poro do material modificado.

Kinomura, Toyama e Kumada (1995) estudaram e caracterizaram os produtos obtidos da intercalação da anilina no composto lamelar fosfato de vanadila. Os produtos da reação: molécula de anilina neutra, íons anilina protonados e anilina polimerizada foram observados como resultado da catálise oxidativa da molécula orgânica. A Figura 5 ilustra o arranjo da anilina polimerizada nos espaços lamelares do fosfato de vanadila.

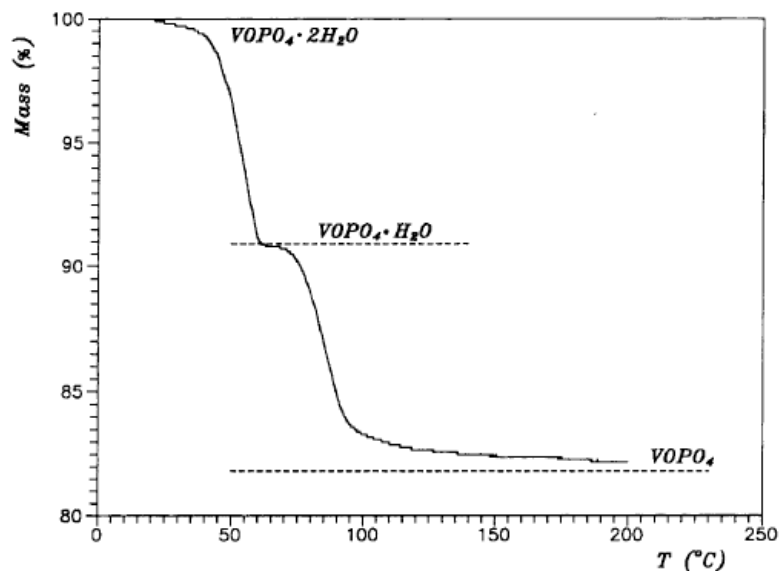
Figura 5 - Estrutura da anilina polimerizada nos espaços lamelares do composto $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Kinomura; Toyama; Kumada (1995)

A Figura 6 é ilustrativa da perda de massa da primeira e segunda moléculas de água para a forma fosfato de vanadila dihidratado, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Segundo Beneš et al (2000) e Farias 2003, a primeira perda está associada à desidratação do fosfato de vanadila dihidratado, enquanto a segunda perda, associa-se à formação do fosfato de vanadila anidro.

Figura 6 - Comportamento térmico do fosfato de vanadila com respectivas perdas de molécula de água



Fonte: Beneš et al. (2000)

O estudo cinético da desidratação do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi realizado por Beneš et al. (2000). O cálculo da energia de ativação (E_a) utilizando-se do método de Kissinger apud Beneš et al (2000) foi de 92 ± 7 e $82 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, para a primeira e segunda desidratação, respectivamente.

Bagnasco et al (2000) realizaram estudos da adsorção e atividade catalítica com o composto $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]_{0.20}(\text{VO})_{0.80}\text{PO}_4$ na redução do monóxido de nitrogênio pela amônia. Os autores utilizaram técnicas de dessorção em temperatura programada e técnicas de infravermelho com transformada de Forrier (FT-IR) para determinar os produtos da catálise e percentual de conversão de NO para N_2O .

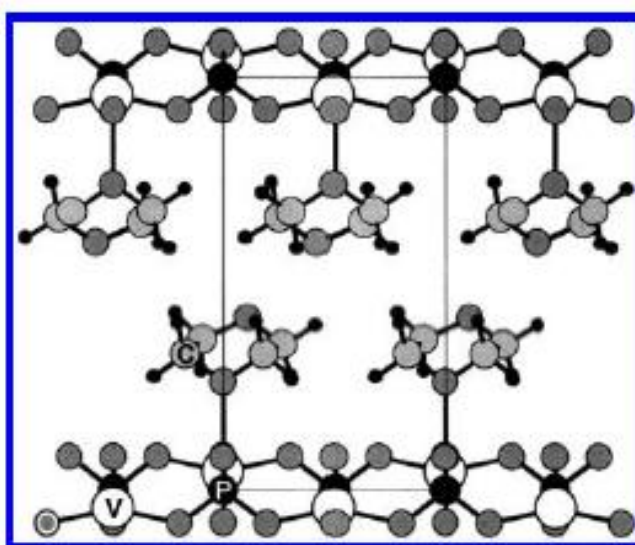
Os estudos da incorporação de acetona nos espaços lamelares do fosfato de vanadila demonstraram desordem na espécie hospedada. Esta desordem ocorre devido ao tautomerismo que é favorecido no espaço lamelar acarretando uma conversão parcial da forma ceto para a forma enol dentro da estrutura hospedeira (CAPAKOVÁ et al, 2000).

O efeito da desidratação do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SANCHEZ et al, 2001) e a consequente oxidação catalítica seletiva de moléculas orgânicas envolvendo n-butano e pirofosfato tem sido bem ilustrada na literatura (PAPERÁ et. al, 1985; AIT-LACHGAR et al., 1998, OKUHARA et al, 2003; HIYOSHI et al, 2004).

Imobilização da Dioxana-, trioxana- e 18-crown-6-intercaladas em fosfato de vanadila foram preparadas e caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX),

termogravimetria (TG), UV-visível, infravermelho (IR) e espectroscopia Raman. Os autores relataram que o processo de imobilização da molécula do dioxano, $C_4H_8O_2$, provoca a formação de dois compostos distintos do tipo $VOPO_4.C_4H_8O_2$ a baixas temperaturas e $VOPO_4.0.5C_4H_8O_2$ a elevadas temperaturas (BENEŠ et al, 2002). A Figura 7 ilustra o ancoramento do dioxano, $C_4H_8O_2$, no fosfato de vanadila, $VOPO_4$, para formação do composto $VOPO_4.C_4H_8O_2$.

Figura 7 - Ilustração do ancoramento do dioxano, $C_4H_8O_2$, no fosfato de vanadila, $VOPO_4$, para formação do composto $VOPO_4.C_4H_8O_2$

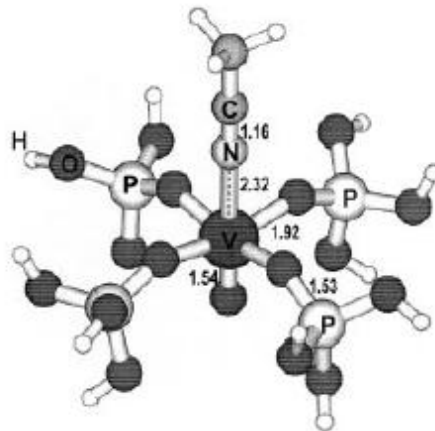


Fonte: Beneš et al. (2002).

O composto lamelar α - $VOPO_4$ foi utilizado como precursor na síntese e caracterização de um novo composto de fórmula $VOPO_4$ -DMA. Segundo Farias (2003), a solubilização em água seguida de lenta evaporação do solvente, implica em uma maior cristalização da matriz hospedeira $VOPO_4$ -DMA (X = molécula de água e DMA= dimetilacetamida).

As lamelas de fosfato de vanadila podem acomodar as mais diferentes estruturas orgânicas. Beneš et al (2003) realizaram o ancoramento das moléculas de benzonitrila e tononitrila observando, por técnicas de infravermelho e espectroscopia Raman, que as mesmas se ligavam a estrutura hospedeira através do grupo $-CN$ ao átomo de vanádio via coordenação pelo átomo de nitrogênio. A Figura 8, ilustra o segmento da molécula de fosfato de vanadila e a ligação entre o grupo $-CN$ de uma cianidril.

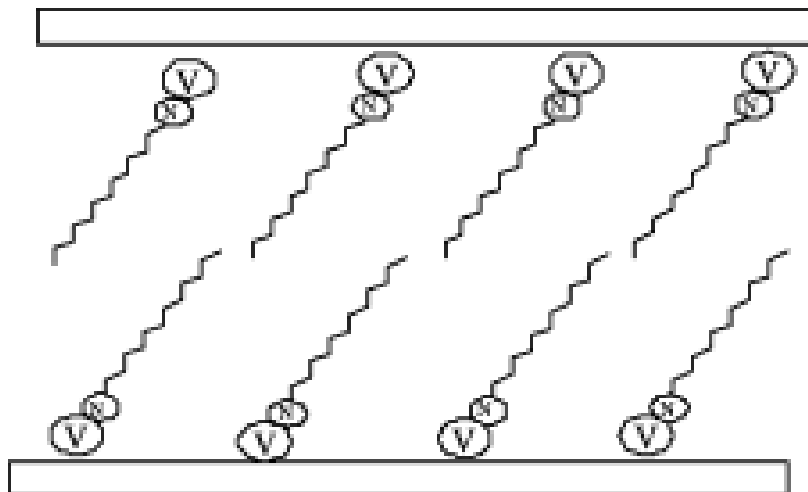
Figura 8 - Segmento da molécula de fosfato de vanadila e a ligação com o grupo –CN da cianidrina



Fonte: Beneš et al (2003)

Machado, Farias e Airoidi (2004) estudaram duas diferentes rotas de síntese, em solução e no estado sólido, da reação entre a dodecilamina e nicotinamida com fosfato de vanadila. Os autores evidenciaram que, em ambos os meios reacionais, a intercalação das moléculas ocorriam sem que a estrutura lamelar fosse afetada. A representação esquemática da intercalação da molécula de dodecilamina está ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática da intercalação de dodecilamina dentro do hospedeiro $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



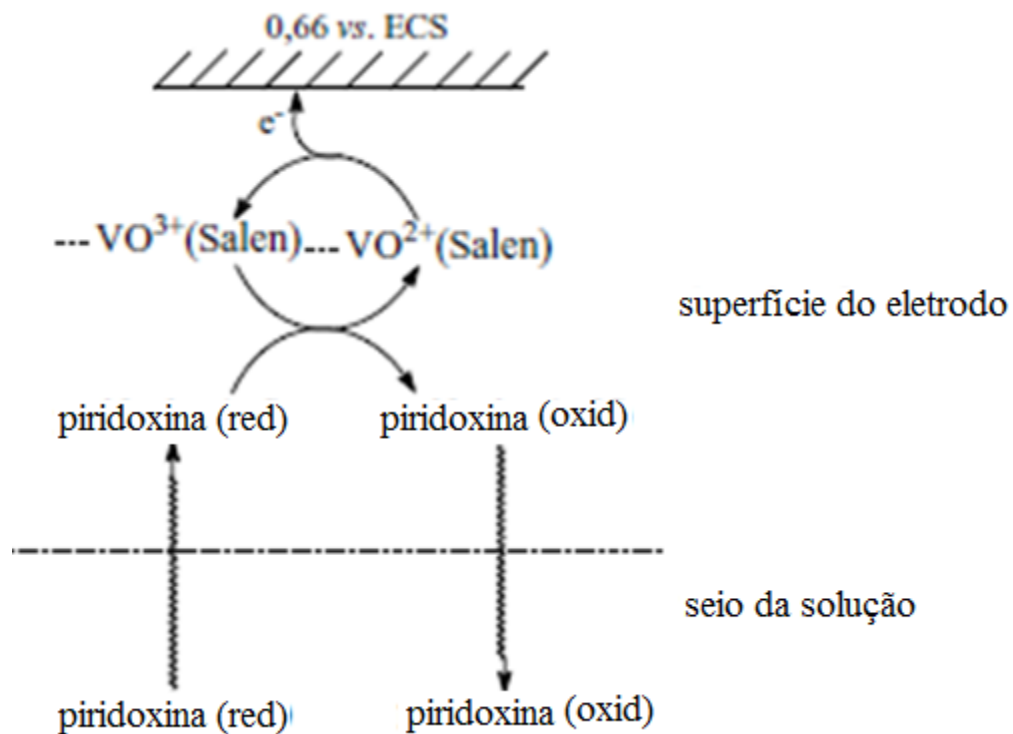
Fonte: Machado; Farias; Airoidi (2004)

Zhu e Huang (2010) intercalaram aminas de cadeia curta nos espaços lamelares do α - $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Neste trabalho os autores observaram através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{51}V (^{51}V RMN), que as aminas podem assumir uma orientação inclinada

e perpendicular na estrutura do hospedeiro devido à interação das amins com os sítios ácidos do V^{+5} .

Teixeira et al (2004) determinaram por métodos voltamétricos a concentração de piridoxina (vitamina B₆) em meio aquoso utilizando pasta de carbono misturado ao complexo *N,N*-etileno-bis(salicydeneiminato)oxovanadium(IV) ([VO(Salen)]). Os autores reportaram que o pico de oxidação da piridoxina em 1,05 V versus eletrodo de calomelano saturado (ECS) é mascarado pelos intensos processos redox relacionado ao VO^{2+}/VO^{3+} observado em 0,66 V. A Figura 10 representa o mecanismo provisório da oxidação da molécula de piridoxina.

Figura 10 - Mecanismo provisório proposto para a oxidação da piridoxina mediada pelo eletrodo de pasta de carbono modificado pelo complexo [VO(Salen)]



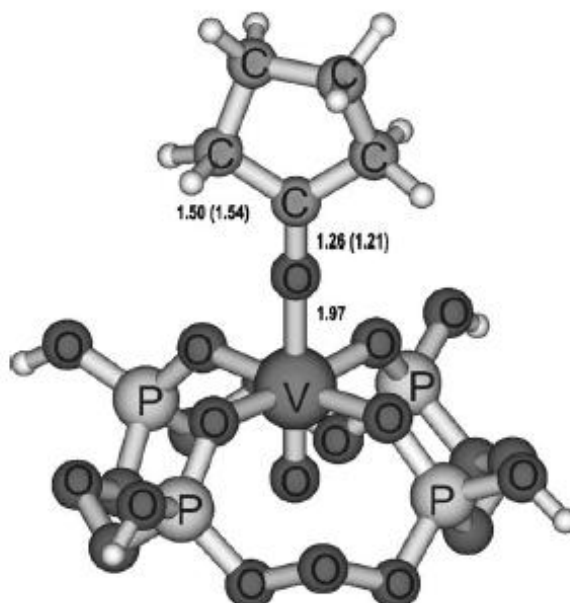
Fonte: Teixeira et al. (2004)

Estudos realizados por Bolkent et al (2005) demonstraram o efeito protetor do composto lamelar sulfato de vanadila, $VOSO_4$, sobre o pâncreas de ratos com diabetes induzidas pela estreptozotocina (SILVA et al, 2011; DELFINO et al, 2002). Os estudos realizados pelos pesquisadores sobre a ação do composto lamelar sobre o pâncreas de ratos são sugestivos de um potencial agente antidiabetes.

Compostos de vanádio têm sido sistematicamente estudados como possíveis agentes antitumorais, no entanto, devido a sua toxicidade, há limites para seu uso em potencial (BARAN, 1997a). O estudo dos complexos de oxovanádio(IV) e oxovanádio(V) tem tido papel relevante na química bioinorgânica, uma vez que, as estruturas destes complexos são fundamentais como modelos para mimetizar e entender o metabolismo de desintoxicação do vanádio no organismo humano (BARAN, 2000b; REHDER, 2003).

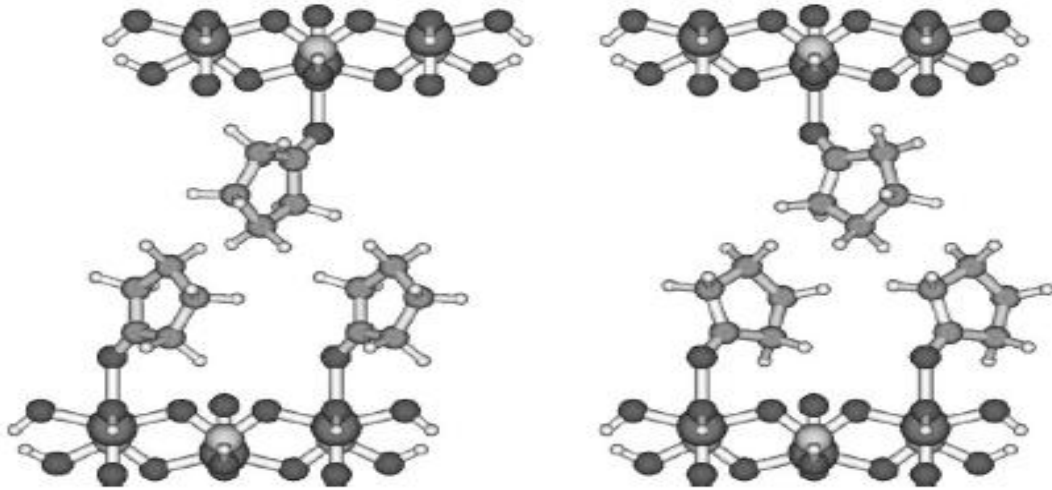
Zima et al (2005) estudaram a intercalação das cetonas do tipo ciclopentanona, ciclohexanona, 4-metilciclohexanona e 1,4-ciclohexadiona nos espaços lamelares do fosfato de vanadila. Os autores observaram que a intercalação ocorre com o ancoramento das cetonas cíclicas via substituição das moléculas de água coordenada aos átomos de vanádio da espécie hospedeira. As Figuras 11 e 12 são representativas da coordenação das cetonas via ligação pelo átomo de oxigênio ao vanádio da espécie hospedeira e arranjo da ciclopentanona nas lamelas do fosfato de vanadila, respectivamente.

Figura 11 - Modelo estrutural da coordenação entre o oxigênio da ciclopentanona e o vanádio da espécie química hospedeira



Fonte: Zima et al (2005)

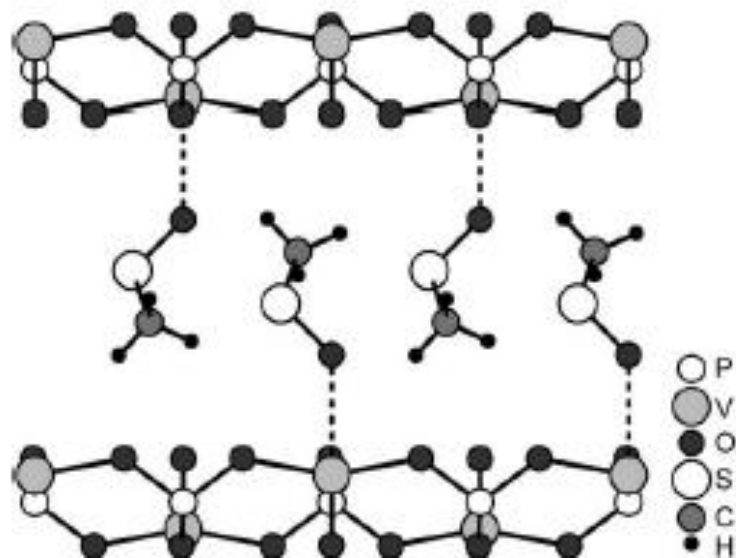
Figura 12 - Proposta da organização estrutural das moléculas de ciclopentanona na estrutura lamelar do fosfato de vanadila



Fonte: Zima et al. (2005)

Beneš et al (2006) realizaram o ancoramento do composto sulfurado, dimetil sulfóxido (DMSO), nos espaços lamelares do fosfato de vanadila. Conforme evidenciou Zima et al (2005), o ancoramento ocorre via coordenação do átomo oxigênio da molécula de dimetil sulfóxido com o átomo de vanádio da estrutura da hospedeira, (Figura 13)

Figura 13 - Modelo estrutural do fosfato de vanadila, VOPO_4 , após intercalação com dimetil sulfóxido



Fonte: Beneš et al (2006).

Melánová et al (2006a) realizaram o ancoramento das moléculas α -metil- γ -butirolactona, γ -varelolactona, γ -caprolactona, δ -varelolactona e ϵ -caprolactona e calcularam o aumento no espaço lamelar entre as estruturas do fosfato de vanadila e as cetonas intercaladas. De acordo com as observações dos autores, os espaços basais entre as lamelas do fosfato de vanadila, após a inserção das moléculas, aumentaram na ordem de $d= 9,67\text{Å}$, $d= 9,97\text{Å}$, $d= 10,33\text{ Å}$, $d= 12,90\text{Å}$, $d= 11,07\text{Å}$ e $d= 15,67\text{ Å}$ e correspondiam a γ -varelolactona, δ -varelolactona, ϵ -caprolactona, α -metil- γ -butirolactona, γ -varelolactona e γ -caprolactona intercalados, respectivamente. Estudos realizados por Melánová et al. (2006b) demonstraram a eficácia da atividade do ancoramento de ésteres na matriz hospedeira fosfato vanadila.

As moléculas de polianilina sofrem intercalação redox na estrutura cristalina do fosfato de vanadila, os átomos de vanádio no estado oxidado V^{5+} são reduzidos para a forma V^{4+} . As curvas termogravimétricas (TG) indicam um decréscimo na quantidade de água presente na estrutura do fosfato de vanadila após a intercalação. Foram observados que a intercalação, dessa molécula, promovem a protonação da polianilina devido à interação entre a matriz hospedeira e a molécula hospedada. A inclusão da molécula de polianilina cria um novo ambiente, inorgânico-orgânico, que possui atividade termoelétrica a baixas temperaturas De, Dey e De (2007b).

De acordo com Imai, Kamiya e Okuhara (2008), o composto hidrogenofosfato de vanadila, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$, um derivado da oxidação catalítica do fosfato de vanadila com n-butano (SANCHEZ et al, 2001), sofre transformação gradual e cristalização para a forma vanadilpirosfosfato, $(VO)_2P_2O_7$, quando exposto a 1,5% n-butano, 17% oxigênio e 81,5% de He a uma temperatura de 663K.

A possibilidade do fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopado com cobre serem utilizados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel tem sido investigada nos últimos anos (SERIO et al, 2007a; 2007b; CHEN, et al, 2011; DOMINGUES et al, 2013). Durante a atividade catalítica utilizando o fosfato de vanadila para a produção do biodiesel, os autores observaram a desativação gradativa do catalisador em virtude da redução das espécies oxidadas na forma de V^{5+} e V^{4+} para a forma reduzida V^{3+} . Esta desativação deve-se à presença do metanol que durante a catálise age como agente redutor dos átomos de vanádio presentes nas estruturas lamelares. Como consequência da redução dos átomos de vanádio, o catalisador fosfato de vanadila perde sua funcionalidade (SERIO et al, 2007b). Recentemente, Domingues et al, (2013), publicaram artigo enfatizando o uso do fosfato de vanadila para a catálise de subprodutos de ácidos graxos industriais obtidos da produção de biodiesel de óleos

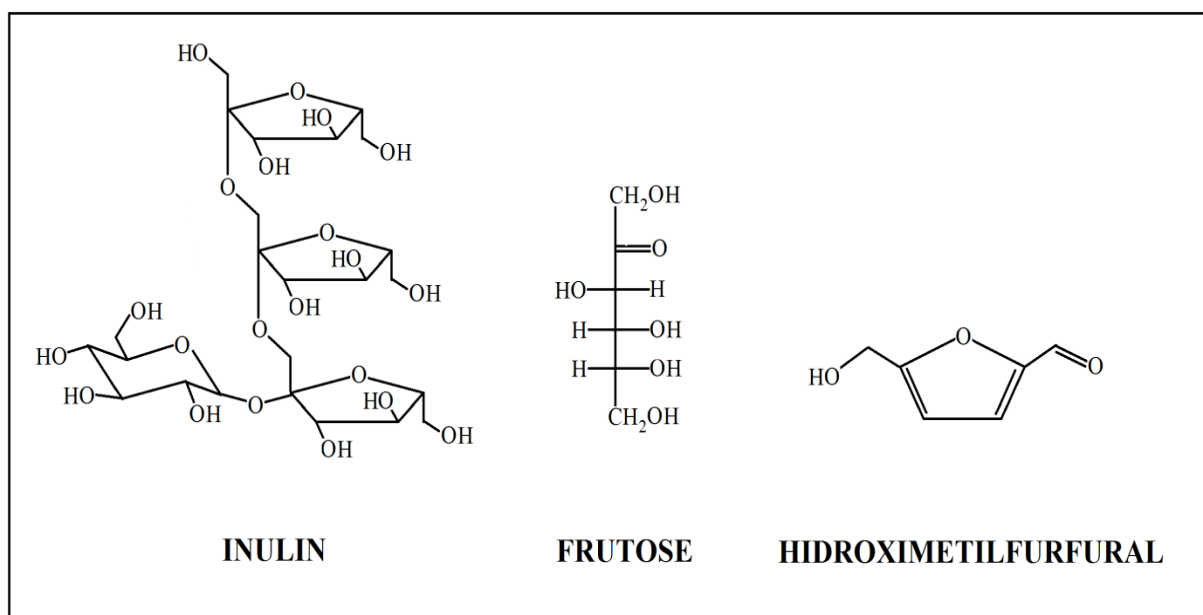
vegetais. Testes catalíticos realizados pelos autores com estes materiais, também confirmaram a redução dos átomos de vanádio para baixos estados de oxidação. Os autores propuseram para a regeneração do catalisador, uma simples calcinação sob atmosfera de ar e em temperaturas médias de 500°C.

O uso de fosfatos de vanadila modificados por cobalto, cromo e molibidênio como catalisadores heterogêneos na amonioxidação do composto orgânico 2-cloro benzaldeído tem sido investigada por Nagaraju et al (2008). Os autores sugerem que o principal produto orgânico obtido na catálise oxidativa é 2-cloro benzonitrila. Evidenciaram ainda, a formação do pirofosfato de vanadila, $(VO)_2P_2O_7$, um catalisador do n-butano (CENTI; FORNASARY; TRIFIRÕ, 1985; BENZIGER; GULIANTS; SUNDARESAN, 1997).

Fosfato de vanadila foi suportado nas monocamadas do anatase (TiO_2), alfa alumina (Al_2O_3) e dióxido de silício (SiO_2) e multicamadas do rutilo (TiO_2) sendo posteriormente utilizados em teste de dehidrogenação oxidativa do etano objetivando obter o produto final etileno (LISI; PATRONO; RUOPPOLO, 2003).

Carlini et al (2004) utilizaram o fosfato de vanadila como catalisador heterogêneo para a desidratação da frutose a 5-hidroxiacetil-2-furaldeído. Os autores estudaram, ainda a possibilidade dos derivados do fosfato de vanadila $M_xVO_{1-x}PO_4 \cdot 2H_2O$ (M^{3+} = íon de metal trivalente) serem capazes de desidratarem a frutose e, a inulina em hidroximetilfurfural (HMF) em soluções aquosas, (Figura 14).

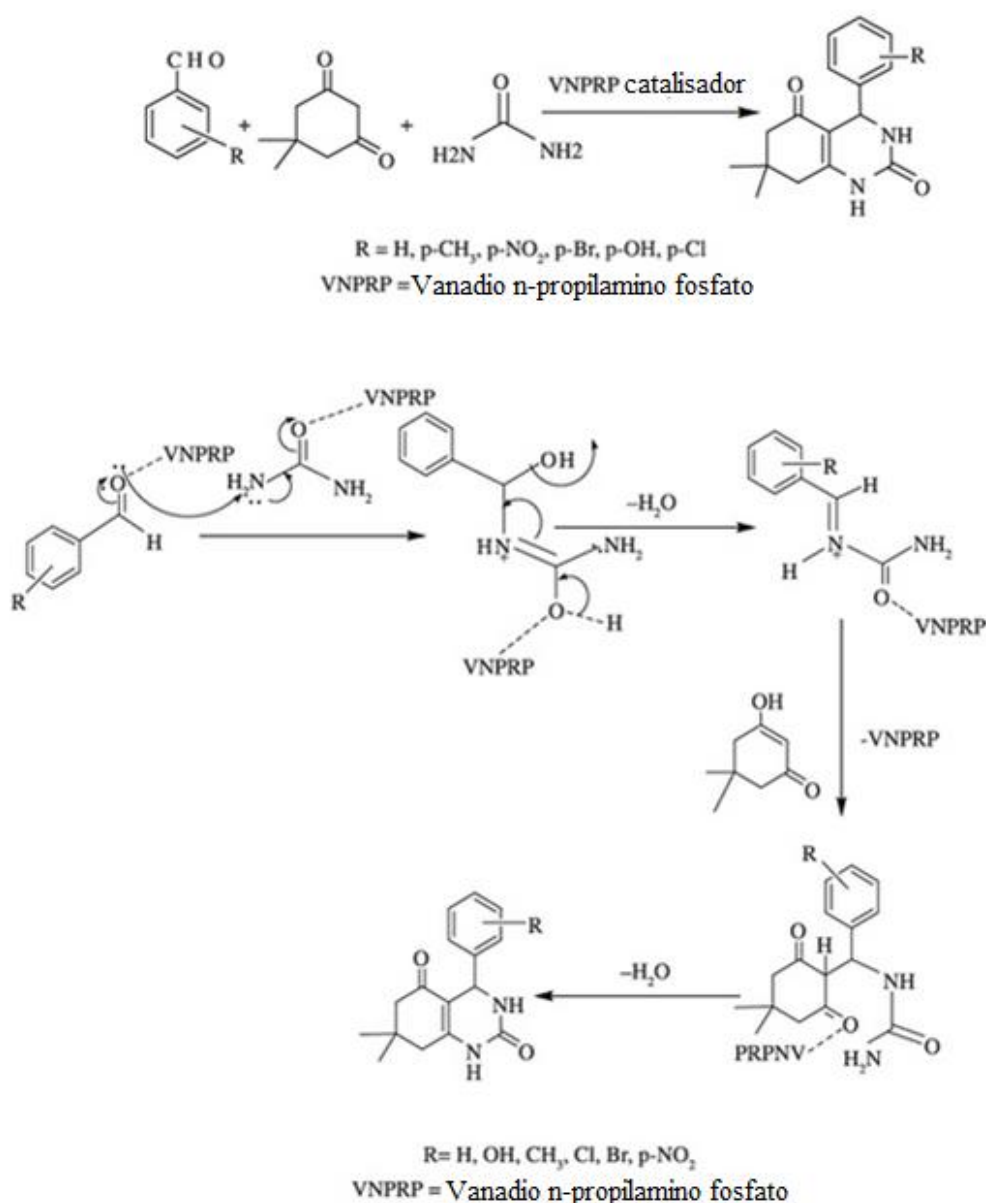
Figura 14 - Estruturas da Inulina, frutose e hidroximetilfurfural



Fonte: adaptado de Haully; Moscatt (2002); Francisco (2008); Silva et al (2008)

Recentemente Anamula et al (2013) sintetizaram um novo composto denominado vanádio n-propilamino fosfato (VNPRP). Os autores observaram por análises de difratometria de raios-X (DRX) a presença de vanádio nos estados oxidados mistos, +5 e +4, além da fase VOPO_4 presente no material sintetizado. Anamula e seus colaboradores (2013), empregaram o novo material lamelar como mediador catalítico na síntese do composto orgânico octahidroquinazoliona, estudaram a influência da quantidade do catalisador e sua reutilização após atingir a máxima eficiência catalítica. A Figura 15 representa o mecanismo catalítico proposto.

Figura 15 - Mecanismo catalítico proposto por Anamula et al (2013) para a síntese do composto orgânico tipo octahidroquinazoliona



Embora haja vastas pesquisas no sentido de elucidar os mecanismos de ancoramento e reatividade química deste sistema com moléculas orgânicas e inorgânicas, pouco se tem explorado quanto à interação oxidativa-redutiva de moléculas gasosas inorgânicas com o sistema escolhido. O fosfato de vanadila possibilita a substituição do grupo $(VO)^{3+}$ por íons de metais de transição. A substituição do grupo $(VO)^{3+}$ permite a obtenção de matrizes com diversas aplicações industriais.

3.2 GASES H_2S , NO e NH_3

3.2.1 Considerações sobre sulfeto de hidrogênio

Presente em rochas sulfatadas, o enxofre é o elemento base responsável pela formação das mais variadas moléculas orgânicas e inorgânicas em que o enxofre apresenta-se no estado de oxidação, -2. A ação de bactérias e atividade vulcânica associado a mecanismo térmico sobre estas moléculas é responsável pela formação do gás sulfídrico (DOUGLAS, 1994). O gás sulfídrico é incolor, mais denso que o ar e extremamente tóxico para os seres vivos. É encontrado naturalmente em regiões pantanosas, em jazidas de sal, em águas subterrâneas, poços de petróleo e gás natural. Possui dois hidrogênios ionizáveis com valores de constante de ionização K_1 e K_2 $9,1 \times 10^{-8}$ e $1,2 \times 10^{-15}$, respectivamente, ionizável em meio aquoso. Sua formação necessita de uma fonte de enxofre e seu mecanismo geológico de formação se baseia em reações físico-químicas ou microbiológicas. Devido à sua alta toxicidade, é o principal responsável por acidentes em campos petrolíferos. Ao ser absorvido pelo organismo, atua no sistema respiratório e no sistema nervoso central podendo levar a morte, dependendo da concentração, em poucos minutos (MAINIER; ROCHA, 2003).

Segundo Mainier e Viola (2005), a concentração mínima detectável, do sulfeto de hidrogênio, pelo olfato humano é da ordem de 0,05 ppm, no entanto, indivíduos que são expostos a concentrações acima de 150 ppm, entre 2 (dois) e 15 (quinze) minutos, não conseguem sentir o odor característico deste gás devido à fadiga que ocorre no sistema olfativo. Na Tabela 1 estão representados os valores da concentração de sulfeto de hidrogênio, tempo de exposição e efeitos provocados nos seres humanos.

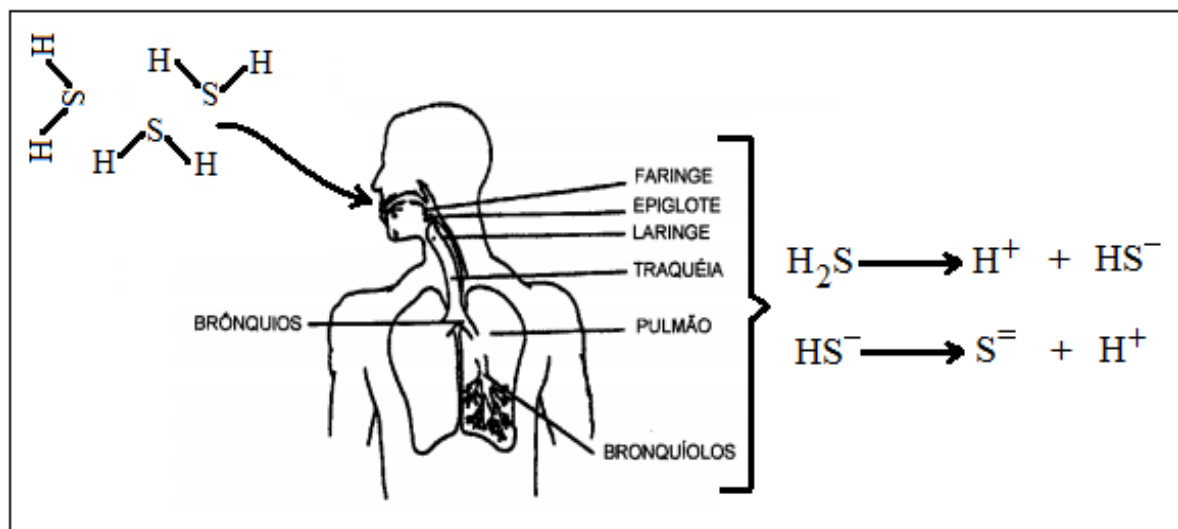
Tabela 1 - Concentração de sulfeto de hidrogênio, tempo de exposição e efeitos provocados nos seres humanos

Concentração de H ₂ S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeitos nos Seres Humanos
0,05 - 5	1 min	Deteção de odor característico
10 - 30	6 – 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min – 1 h	Conjuntivites e dificuldades de respiração
150 - 200	2 – 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 – 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 – 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 – 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 – 2 min	Colapso, morte

Fonte: Mainier; Viola (2005)

Em uma primeira etapa, o gás sulfídrico é aspirado para as vias respiratórias, sendo imediatamente percebido pelo odor característico de “ovo podre”. Em uma segunda etapa, ocorre a irritação dos olhos e mucosas olfativas que, com o decorrer do tempo de exposição, o odor desaparece devido à destruição das células olfativas. Em uma terceira etapa, ocorre desmaio, coma e morte do indivíduo que se expôs ao gás. A Figura 16 ilustra o sistema respiratório humano absorvendo sulfeto de hidrogênio.

Figura 16 - Absorção de gás sulfídrico através das vias respiratórias



Fonte: adaptado de Bricks; Neto (1999)

Embora com pouca publicidade, no Brasil ocorreram acidentes com este gás. No ano de 1996, três trabalhadores se expuseram à altas concentrações de sulfeto de hidrogênio presente em um silo de milho no Rio Grande do Sul, levando-os a morte (MAINIER;

ROCHA, 2003). Em 2001, dois operários na plataforma P-37 da Petrobras foram vítimas desse gás (BALBI, 2001 apud MAINIER; ROCHA, 2003).

A exploração de matrizes energéticas se tornou essencial para o desenvolvimento das sociedades modernas. A partir da Revolução Industrial ocorrida em meados do século XVIII o carvão e o petróleo têm sido fontes primárias na produção de energia para as mais diversas máquinas criadas pelo homem. Conseqüentemente, o uso dessas matrizes energéticas tem elevado preço ambiental, uma vez que, os produtos gasosos (dióxido de enxofre, óxido de nitrogênio, monóxido de nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono) provenientes de suas queimas são nocivos (FARIAS, 2008).

Registraram no período de 1950 a 2000, segundo dados apresentados por Mainier e Rocha (2003), diversos acidentes ocorridos no mundo com vítimas em unidades industriais conforme se observa na Tabela 2.

Tabela 2 - Acidentes com sulfeto de hidrogênio entre os anos 1950 a 2000

Local/ Data	Vazamento de H ₂ S	Vítimas	
		Intoxicados	Mortes
Poza Rica, México 1950	Remoção de H ₂ S em gás natural	320	22
Texas, USA, 1969	Refinaria de Petróleo	6	3
Maine, USA, 02/04/1961	Descarga de produtos químicos	-	6
Chicago, USA, 14/02/1978	Descarga de produtos químicos	6	3
Genova, Itália, 19/08/1978	Descarga de produtos químicos	29	8
Texas, USA, 1979	Refinaria de petróleo	10	2
Rajasthan, Índia, 28/10/1984	Usina de água pesada	3	1
Texas, USA, 20/02/1989	Parque de tanque de petróleo	30	-
Whitehall, USA, 26/10/1999	Descarga de produtos químicos	1	1
Memphis, USA, 26/10/1999	Refinaria de petróleo	11	-
Dalian, China, 29/12/1999	Fábrica de produtos químicos	11	4
Ufa, Rússia, 24/11/2002	Fábrica de ácido sulfúrico	9	3

Fonte: Mainier; Rocha (2003)

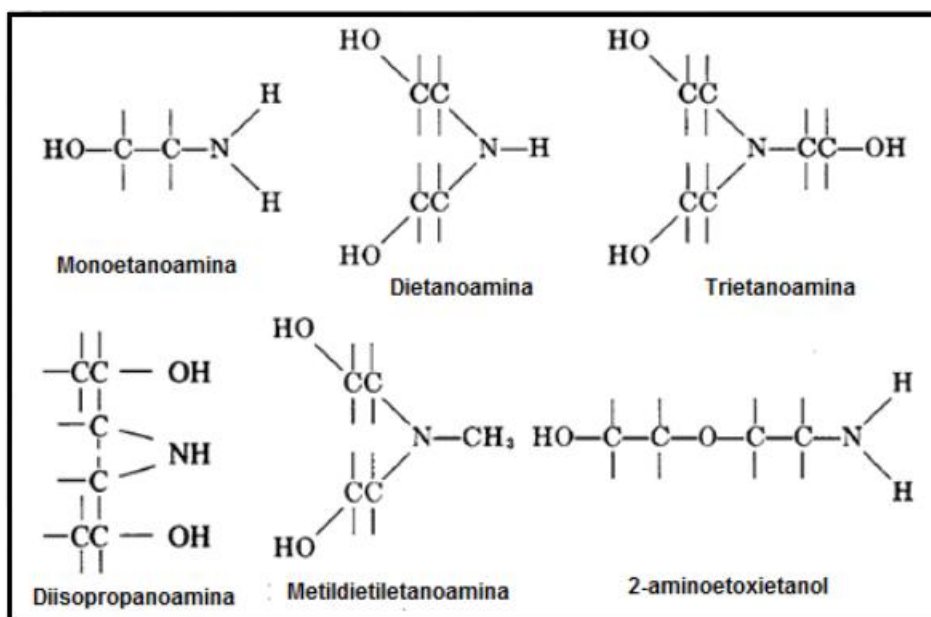
O petróleo, apesar de ser o principal componente da matriz energética mundial, tem sido duramente criticado em virtude dos produtos gasosos liberados durante seu processo de extração, refino e queima dos seus produtos combustíveis. Em virtude da demanda crescente por matrizes energéticas têm sido explorados a partir de meados do século XIX fontes alternativas, como o gás natural. O gás natural, um produto presente em poços de petróleo, tem como um dos principais contaminantes o gás sulfídrico, H₂S, que é responsável pela

corrosão de gasodutos e morte de operários, no entanto, este gás, pode ser reaproveitado na indústria da produção de tioorgânicos e compostos de enxofre pela oxidação do ácido sulfídrico a enxofre, S⁰, aumentando sua viabilidade econômica (FARIAS, 2008).

Apesar de muitos compostos de enxofre poderem ser reduzidos no processo industrial durante o refino do petróleo, certa quantidade de enxofre, ainda permanece, o que acarreta, durante a queima da gasolina e óleo diesel a produção de dióxido de enxofre, um contaminante atmosférico responsável por precipitações pluviométricas com pH menor que 5,6.

A remoção dos gases CO₂ e H₂S tem sido investigada utilizando-se uma solução de N-metil-dietanolamina (HUTTENHUIS et al, 2007; LOO et al, 2007; SEDI-BOUMEDINE et al, 2004; CHUNXI; FURST, 2000; ETOUMI, 2007), uma vez que, ocorre a adsorção dessas espécies gasosas nas soluções de aminas. Apesar de sua pouca estabilidade e baixa capacidade de adsorção, a alcolamina trietanolamina (TEA) foi utilizada durante aproximadamente 20 anos (KOHL; NIELSEN, 1997). Após a descoberta das aminas monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) a trietanolamina foi substituída dos processos de remoção destes gases (BATISTA, 2012). Na Figura 17, estão apresentadas as principais alcolaminas utilizadas na remoção dos gases ácidos.

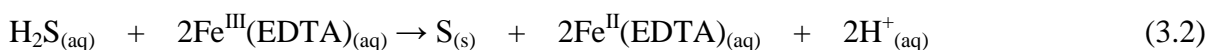
Figura 17 - Estruturas das principais alcolaminas utilizadas na remoção de gases ácidos



Fonte: Kohl; Nielsen (1997)

Atualmente, o complexo quelatado etilenodiaminotetracetato de ferro(III), Fe^{III}(EDTA), tem sido utilizado em processo de remoção de sulfeto de hidrogênio produzido

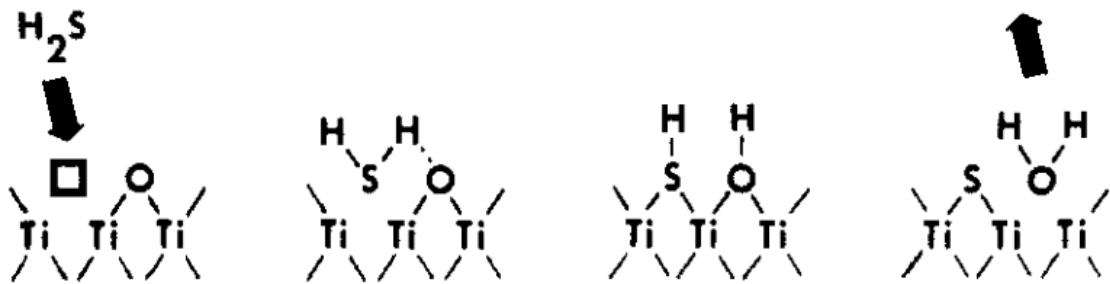
em biodigestores (ABATZOGLOU; BOLVIN, 2009; FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2009). Os primeiros pesquisadores a utilizarem o complexo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})$ como oxi-catalisador do sulfeto de hidrogênio foram Wubs e Beenackers (1993). Segundo estes autores, as principais reações de oxidação do enxofre e a possível regeneração do complexo podem ser descritas segundo as reações apresentadas a seguir:



Deo, Lana e Habgood (1971) foram os pioneiros a estudar a adsorção dos gases sulfeto de hidrogênio e dióxido de enxofre nas matrizes sólidas γ -alumina dopada com hidróxido de sódio, zeólita NaY e zeólita HY. Os autores observaram por infravermelho que os gases adsorvidos sofrem adsorção física nas matrizes estudadas, entretanto há quimissorção seguida de catálise para formação de espécies sulfatadas nas matrizes onde o hidróxido é o modificador. O efeito da adsorção do sulfeto de hidrogênio sobre a zeólita denominada faujasita, foi explicada por Karge e Kaskó (1978). Os autores observaram que quando adsorve-se gás sulfídrico em zeólitas rica em alumínio, há o aumento significativo da quantidade de grupos OH na estrutura cristalina do hospedeiro, semelhante a faujasitas ricas em hidrogênio, devido à dissociação sofrida pelo gás na estrutura. Concluíram ainda que, em zeólitas possuidoras de baixas quantidades de sódio, a quimissorção das primeiras moléculas de gás sulfídrico ocorre por dissociação, no entanto, em zeólitas do tipo NaY, há adsorção sem que haja dissociação deste gás.

Adsorção de gás sulfídrico em dióxido de titânio nas fase rutilo e anatase foram realizados por Beck, White e Ratcliff (1986). Os resultados apresentados por estes pesquisadores indicaram que a adsorção na fase rutilo ocorre de forma irreversível com o enxofre quimissorvido em ponte aos sítios ácidos de Ti^{4+} presente na superfície da estrutura cristalina. O mecanismo proposto indica subsequente doação de hidrogênio para o oxigênio da estrutura, acarretando a formação do grupo hidróxido (OH) ligado a titânio, H_2O e/ou H_2 . A Figura 18 representa a interação sofrida pelo gás sulfídrico quando quimissorvido em uma superfície de dióxido de titânio.

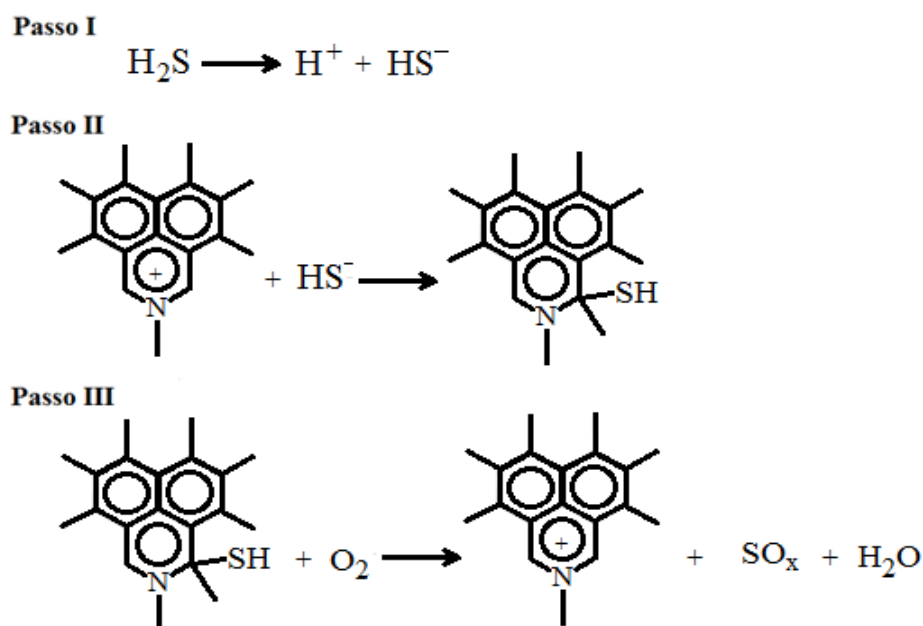
Figura 18 - Interação sofrida pelo gás sulfídrico quando quimissorvido em uma superfície de dióxido de titânio



Fonte: Beck, White e Ratcliff (1986)

O uso de carvão modificado com nitrogênio tem demonstrado boa atividade catalítica na oxidação do sulfeto de hidrogênio a dióxido de enxofre. Os resultados apresentados por Abid, Bagreev e Bandosz (2000) demonstram claramente a importância de grupos nitrogenados básicos em matrizes de carbono para a oxidação do sulfeto de hidrogênio, formando ácido sulfúrico. Em uma primeira etapa (Passo I), o gás sulfídrico é adsorvido e ionizado na matriz modificada com nitrogênio, posteriormente, o ânion hidrogênio-sulfeto liga-se a matriz (Passo II), finalmente é oxidado e liberado da matriz na forma de SO_x ($x=2$ ou 3) (Passo III). A Figura 19 representa o mecanismo proposto para a oxidação do sulfeto de hidrogênio aos gases do tipo SO_x ($x=2$ ou 3) em carvão ativado modificado por nitrogênio.

Figura 19 - Mecanismo proposto para a oxidação do sulfeto de hidrogênio a gases do tipo SO_x ($x=2$ ou 3)



Fonte: Abid, Bagreev e Bandosz (2000)

3.2.2 Considerações sobre a amônia

A amônia (17 g.mol^{-1}) é um gás incolor, alcalino, altamente irritante e mais leve que o ar. Possui baixa densidade, viscosidade e condutividade elétrica, possuindo alta constante dielétrica ($\epsilon=22$) quando na forma líquida. Aproximadamente 80% da amônia produzida industrialmente no mundo é utilizada na preparação de fertilizantes. Cerca de 20% da amônia tem seu uso industrial como explosivos, preparo de fibras plásticas, em refrigeração, inibidores de corrosão, manufatura de detergentes, indústria de bebidas, indústria farmacêutica, indústria de purificação de água e na síntese química de numerosas moléculas orgânicas e inorgânicas (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

Segundo Huheey (1993), a amônia é uma das moléculas mais estudadas extensivamente. Suas propriedades físicas são semelhantes as da molécula de água, exceto que, sua permissividade é menor. Devido à sua alta constante dielétrica poucos compostos iônicos são solúveis em amônia líquida, no entanto, a química de coordenação de metais de transição com a amônia já é bastante conhecida (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984; DOUGLAS; MCDANIEL; COTTON; WILKINSON, 1988; ALEXANDER, 1994).

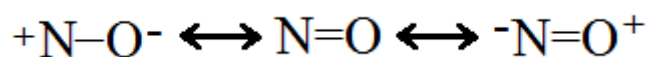
Devido à sua elevada solubilidade em água, este gás reage em superfícies úmidas do corpo como olhos, faringe e mucosas do trato respiratório, provocando desde leve conjuntivite química a insuficiências respiratória, com consequente obstrução das vias aéreas (CAPLIN, 1941 apud COSTA et al, 1995). Estes efeitos são provocados quando no organismo é formado o hidróxido de amônio, produto da reação da amônia com a água das membranas celulares e que posteriormente reage com lipídeos causando a sua saponificação.

3.2.3 Considerações sobre o óxido de nitrogênio

Durante muitos anos, o óxido de nitrogênio tem recebido atenção especial dos pesquisadores do campo da química inorgânica, uma vez que, tem-se buscado conhecer complexos inorgânicos capazes de serem empregados na catálise de compostos organonitrogenados e controle de poluentes na atmosfera (redução de NO em exaustores de chaminés). No entanto, a descoberta de que o óxido de nitrogênio tem efeito vasodilatador, atua no sistema nervoso e apresenta papel fundamental na resposta imune do organismo, resultou em atenção especial deste ligante em complexos inorgânicos (QUEIROZ; BATISTA, 1999; MACHURA, 2005).

O óxido de nitrogênio é um gás incolor e paramagnético de configuração eletrônica $(\delta 2s)^2 (\delta 2s^*)^2 (\delta 2pz)^2 (\pi 2p)^4 (\pi 2p^*)^1$, podendo ser produzido facilmente a partir da reação entre o cobre metálico e ácido nítrico diluído ou entre nitrito de sódio e ácido sulfúrico (COTTON; WILKINSON, 1988; DOUGLAS; McDANIEL; ALEXANDER, 1994). Este gás possui a habilidade de existir nas três formas NO^+ , NO e NO^- . Em várias reações, o grupo NO perde ou ganha um elétron, no entanto, mantém sua identidade. A distância internuclear entre os átomos de nitrogênio e oxigênio é de aproximadamente 1,14 Å como resultado das três formas existente de ressonância (ADDISON; LEWIS, 1955). A Figura 20 ilustra as três estruturas de ressonância para o óxido de nitrogênio.

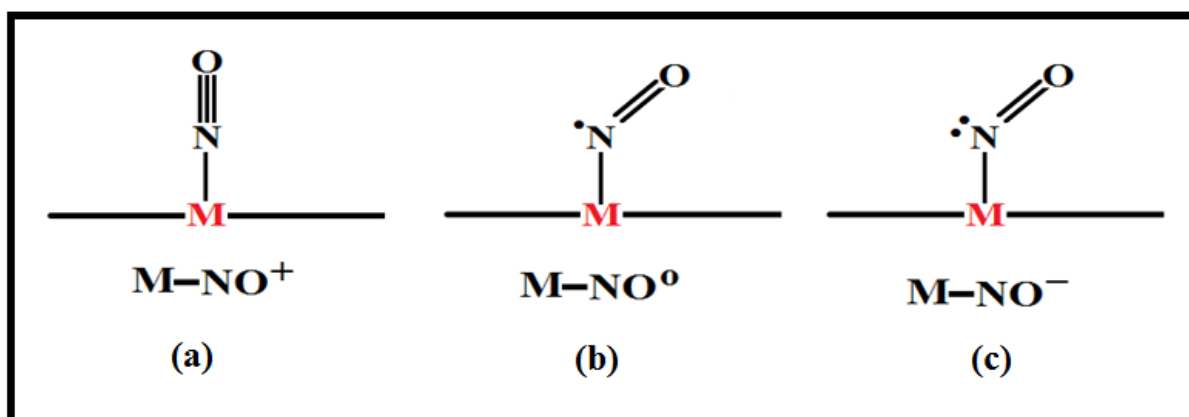
Figura 20 - Estruturas de ressonância para o óxido de nitrogênio



Fonte: Addison; Lewis (1955)

Segundo Richter-Addo apud Machura (2005), o óxido de nitrogênio pode se coordenar a centros metálicos formando ângulos diferentes. Para compostos cujo óxido de nitrogênio encontra-se na forma catiônica, NO^+ (cátion nitrosônio) o ângulo formado é da ordem de 180° , NO^0 e NO^- (ânion nitróxido) os valores encontrados em compostos contendo estas espécies são da ordem de $145 \pm 10^\circ$ e $125 \pm 10^\circ$, respectivamente. A Figura 21 representa as três formas coordenadas a um centro metálico do tipo $\text{M}-\text{NO}^+$ (a), $\text{M}-\text{NO}^0$ (b) e $\text{M}-\text{NO}^-$ (c) (M=metal de transição).

Figura 21 - Representação das formas coordenadas do NO^+ (cátion nitrosônio), NO^0 (óxido de nitrogênio) e NO^- (ânion nitróxido), respectivamente



Fonte: Adaptado de Machura (2005)

De acordo com a definição de Cónsul (2004), os óxidos de nitrogênio, cuja denominação é NO_x , são o óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). O estudo da coordenação desses óxidos de nitrogênio em complexos de metais de transição é bem discutido na literatura (ADDISON; LEWIS, 1955; LOPES et al, 2002; MACHURA, 2005, CRUZ; SHEPPARD, 2011).

Demmink, Gils e Beenackers (1997) realizaram estudo catalítico da absorção de óxido de nitrogênio em solução contendo complexos de ferro quelato por etilenodiaminotetracético e/ou seus derivados. Estes complexos têm importância relevante na conversão de monóxido de nitrogênio a nitrogênio gasoso e oxigênio quando exposto a moléculas de dióxido de enxofre (SO_2) e trióxido de enxofre (SO_3) (SHI; LITTLEJOHN; CHANG, 1996; XU; CHANG, 2007).

Uma vez que os ciclos naturais são afetados diretamente pelas atividades antropogênicas, está ocorrendo significativo desequilíbrio na atmosfera da Terra. O acúmulo de substâncias nocivas à vida gera uma necessidade cada vez maior de se desenvolver adsorvedores artificiais capazes de ajudar a reequilibrar os ciclos naturais.

3.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.3.1 Análise Térmica

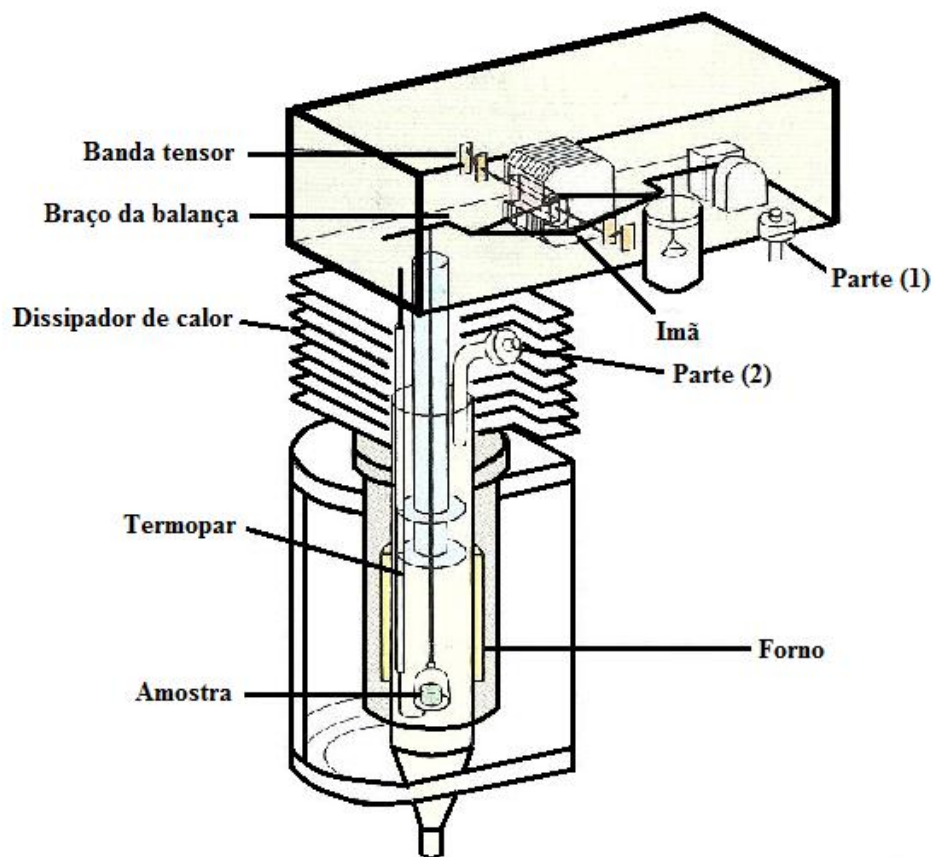
A análise térmica é um conjunto de técnicas destrutivas que possibilitam fazer a medida das propriedades físicas ou químicas de uma substância. Durante a análise da substância, esta é submetida a um aquecimento controlado de temperatura em atmosfera controlada, sendo monitorada a variação de perda ou ganho de massa em função do aumento da temperatura ou do tempo. As técnicas analíticas experimentais mais comuns na análise térmica são: termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) (IONASHIRO, 2005; ALMEIDA; MOTHÉ, 2009; BRAGA; REZENDE; COSTA, 2011).

Análise térmica é uma técnica sistematicamente utilizada no meio científico para se determinar a estabilidade térmica dos materiais, mas também pode ser utilizada no campo industrial. As técnicas empregadas na análise térmica permitem caracterizar com eficácia os mais variados materiais utilizando-se de uma ampla faixa de temperatura. A quantidade de amostra empregada na técnica é relativamente pequena que pode variar entre $0,1\mu$ a 10mg. Os

dados são confiáveis e rápidos, o que lhes confere precisão como técnica analítica em uma grande faixa de aplicações (HATAKEYAMA; QUINN, 1999; SILVA et al, 1999).

Pode-se utilizar a análise térmica para caracterizar uma grande quantidade de materiais, a exemplo de polímeros, materiais inorgânicos como cerâmicas, fibras, plásticos, compósitos, vidros, metais e ligas, minérios etc. O campo de aplicação da análise térmica inclui desde o científico ao industrial, sendo que, há importância principal nas indústrias farmacêutica e de cosmético, alimentar, de polímeros, quando essas requerem investigação e desenvolvimento de um processo industrial específico, ou ainda na fase de controle de qualidade de matérias primas e produtos. Tem-se ainda, importância na análise qualitativa e quantitativa de uma grande variedade de materiais (CASIMIRO et al, 2005). A Figura 22 representa os componentes de uma balança termogravimétrica, TGA-50.

Figura 22 - Componentes detalhados de um instrumento de análise térmica TGA-50



Fonte: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Thermal/C160-E012.pdf>

3.3.2 Termogravimetria

Na termogravimetria (TG) medem-se as variações de perda ou ganho de massa quando uma amostra é aquecida de forma controlada, decorrente de uma transformação física ou química, em função do tempo ou da temperatura. Uma balança termoanalítica de precisão, um forno programado de modo que a temperatura aumente linearmente com o tempo e um sistema com vazão de gás que gera atmosfera, oxidante, redutora ou inerte são partes essenciais que compõem um instrumento básico da termogravimetria (ALMEIDA; MOTHE, 2009; VOGEL, 2002).

As perdas de massa que ocorrem nos eventos térmicos são referentes a processos físicos e químicos. Fenômenos como: absorção, adsorção, sublimação, vaporização e dessorção são referentes a processos físicos, aqueles do tipo polimerização, oxidação, redução, decomposição, correspondem a processos químicos. Em alguns casos os eventos que se sucedem, podem ocorrer sem que haja variação de perda ou ganho de massa, como é o caso de fenômenos como os da fusão, cristalização, transição da capacidade calorífica e transição vítrea.

Analisando-se as curvas TG obtidas, pode-se investigar informações sobre a composição, estabilidade térmica da amostra, produtos intermediários e a possível composição do resíduo final. O comportamento térmico exibido na curva termogravimétrica da amostra pode ser influenciada por fatores instrumentais tais como: razão de aquecimento, atmosfera (N_2 , He, ar ou outros), geometria do porta amostra, vazão de gás, composição do cadinho, forma e tamanho do forno, e a fatores relacionados com a característica da amostra: quantidade, empacotamento, solubilidade dos gases liberados pela amostra, granulometria e calor de reação envolvido (SILVA et al, 2007; HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

Os métodos termogravimétricos são, portanto, classificados em: dinâmico, isotérmico e quase isotérmico. No método dinâmico com o aumento da temperatura, a perda de massa é registrada de maneira contínua à medida que a temperatura aumenta. Quando se utiliza a termogravimetria dinâmica, método mais geral, a análise térmica, denomina-se termogravimetria. Quando a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, método isotérmico, mantendo-se a temperatura constante, tem-se a cinética de determinada reação. No método denominado quase isotérmico a partir do momento que começa a perda de massa da amostra $\Delta m \neq 0$, a temperatura é mantida constante até que ocorra nova estabilidade na massa $\Delta m = 0$, neste momento recomeça-se o aquecimento, sendo este procedimento repetido em cada etapa da decomposição (YOSHIDA, 1993; CONCEIÇÃO et al, 2007).

3.3.3 Termogravimetria derivada

A primeira derivada da curva TG é denominada termogravimetria derivada DTG, e esta, é dada pela derivada da variação de massa em relação ao tempo dm/dt , os dados são continuamente registrados em função da temperatura ou do tempo. As variações de massa que se observam na curva TG são indicadas por degraus em relação ao eixo das ordenadas. Essas variações de massa são definidas por picos, o que permite visualizar os dados de forma mais acessível, as áreas são proporcionais às alterações de massas ou eventos que ocorrem na amostra (IONASHIRO, 2005). A equação 3.4 representa a equação da termogravimetria derivada (DTG).

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (3.4)$$

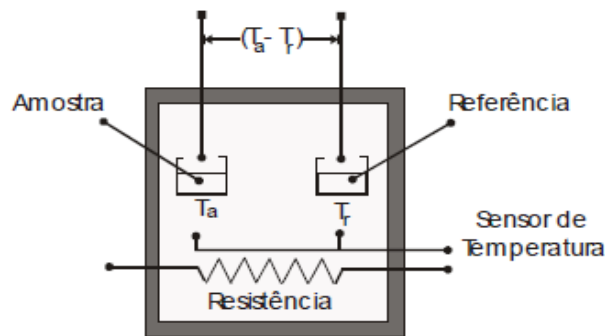
Objetivando explicar cada evento da curva TG através de picos que são relacionados na DTG essa técnica permite relacionar com precisão cada evento de perda de massa ou não em determinado intervalo de temperatura, uma vez que, reações sobrepostas são impossíveis de serem interpretadas pela análise da curva TG. Em determinados casos, a resolução dos eventos pode ser aprimorada através da escolha de parâmetros, entretanto, não se deve alterar as condições experimentais que foram otimizadas. Os picos que se observam em uma curva DTG ocorrem somente quando a taxa de variação de massa é máxima, estes são diferenciados pela temperatura máxima e mínima de pico. A curva DTG não oferece mais subsídios que a curva TG. Como as curvas DTG e DTA são semelhantes pode-se comparar os resultados entre elas (HATAKEYAMA; QUINN, 1999; ALMEIDA; MOTHÉ, 2009; IONASHIRO, 2005).

3.3.4 Análise Térmica Diferencial

De acordo com Almeida e Mothé (2009), a análise térmica diferencial (DTA) possibilita registrar os efeitos ocorridos durante as transformações térmicas com ou sem variação de massa, essa técnica é a mais empregada como suporte para auxiliar os resultados que são obtidos a partir da curva TG.

Na Figura 23 está ilustrada parte do esquema utilizado para se estudar as mudanças de temperatura ocorridas na amostra em relação à referência. Este método permite o estudo dos processos físicos e químicos e é detectado através de um método diferencial comparando amostra e referência.

Figura 23 - Ilustração de parte do equipamento utilizado na Análise Térmica Diferencial



(DTA).

Fonte: Antonino (2007)

Conforme Mothé e Azevedo (2002) quando uma determinada amostra sofre variações na temperatura provocadas por transições entálpicas, endotérmicas ou exotérmicas, o registro da variação de temperatura entre a amostra e a referência ($\Delta T = T_a - T_r$), é chamada de diferencial.

As alterações físicas ou químicas são medidas através da variação de temperatura entre a amostra e referência. Quando ocorre a reação, pode-se medir a variação de temperatura, ΔT , que se dá entre a amostra e a referência. Nos casos em que ocorre a fusão ou desidratação de uma amostra, eventos endotérmicos, verifica-se que a temperatura da amostra se torna mais baixa em relação ao referencial termicamente inerte (cadinho de alumina ou platina), e ao término da reação, a amostra atinge a mesma temperatura da referência. Eventos químicos, de caráter oxidativo, apresentarão na maioria das vezes picos exotérmicos. Os picos endotérmicos agudos são na maioria das vezes relacionados a mudanças de cristalinidade, picos endotérmicos largos são relacionados a eventos de desidratação (VOGEL, 2002).

3.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

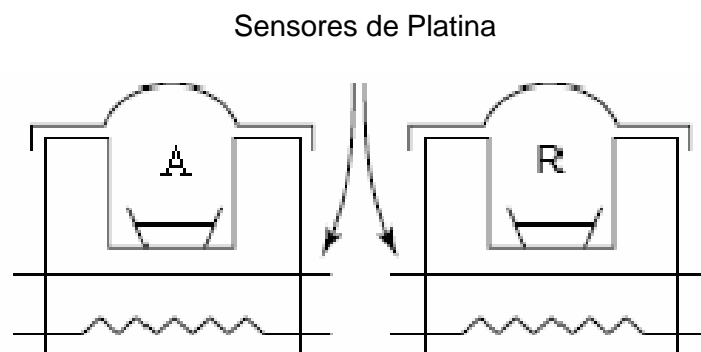
A análise térmica cuja técnica é a calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite registrar o fluxo de energia calorífica associada às transformações nos materiais em função da temperatura. Esta técnica permite medir as variações entálpicas que ocorrem entre o material de referência em função da temperatura ou do tempo. As mudanças relacionadas com as propriedades físicas ou químicas nos fornecem informações quantitativas e qualitativas em processos que há absorção de calor (endotérmicos) e em que ocorre liberação de calor

(exotérmicos) (CASIMIRO et al, 2005; VOGEL, 2002). As curvas obtidas de DSC e DTA apresentam semelhanças, como por exemplo, a aparência, no entanto o princípio da energia compensada é bem diferente daquela no DTA. Analisando-se as curvas de DTA e DSC podemos comparar os resultados, uma vez que ambas apresentam qualitativamente similares. Convém ressaltar que, curvas de DSC têm informações mais seguras que curvas DTA.

A técnica DSC é aplicada na caracterização dos mais diferentes materiais: materiais orgânicos e inorgânicos, cristalinos e amorfos, assim como nas indústrias de modo geral (CASIMIRO et al, 2005). As principais aplicações do método de DSC estão condicionadas a determinação do calor específico, transição vítrea, polimorfismo, efeitos térmicos, ponto de fusão, estabilidade oxidativa e cristalização (HEIDELBERG, 1987).

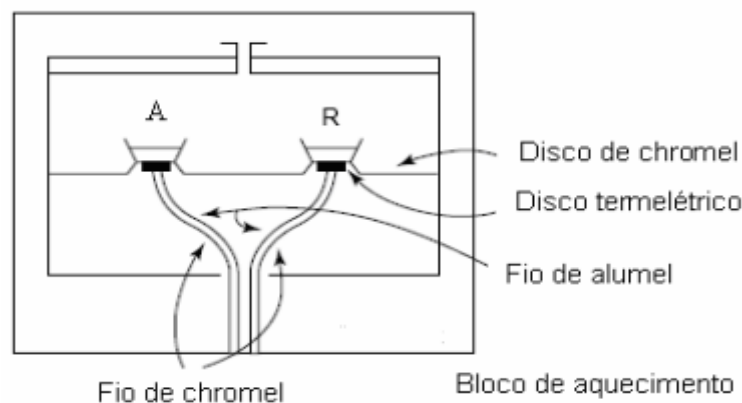
Os sistemas utilizados de acordo com o método de medição são: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor (IONASHIRO, 2005). As Figuras 24 e 25 representam os dois tipos de sistemas, respectivamente.

Figura 24 - Representação esquemática do tipo de DSC com compensação de potência



Fonte: Alves (2007)

Figura 25 - Representação esquemática do tipo de DSC com fluxo de calor.



Fonte: Alves (2007)

Quando as temperaturas da amostra e referência são controladas de forma independente, DSC com compensação de potência, os fornos são separados e idênticos. Quando se varia o potencial na entrada das duas fornalhas as temperaturas da amostra e da referência são idênticas. Dessa forma, a energia é medida através da variação de entalpia ou calor na amostra em relação à referência. Ao contrário do DSC com compensação de potência, o DSC com fluxo de calor, amostra e referência são interligadas por disco metálico, sendo o conjunto incluído em um único forno. A troca térmica que se dá entre o forno e a amostra ocorrem através do disco (BERNAL et al, 2002).

3.3.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) consiste de um conjunto de técnicas que permite o estudo analítico das frequências de estiramento obtidas de uma amostra. A região correspondente a faixa do espectro eletromagnético de infravermelho está situada entre a região do visível e microondas. Uma das grandes vantagens dessa técnica consiste no uso de quantidades mínimas de amostra. De um modo geral, as regiões do espectro eletromagnético podem ser amplamente exploradas, sendo divididas em: infravermelho longínquo (200 a 10 cm^{-1}), infravermelho próximo (12.800 a 4000 cm^{-1}) e infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) (BUENO, 1989; VOGEL, 2002; BARBOSA, 2008).

Ao se obter o espectro de infravermelho, uma análise minuciosa das frequências ativas, pode-se determinar o grupo funcional ao qual está associado. Ao se consultar uma tabela de intervalos de frequência característica de cada grupo funcional pode-se identificar aqueles presentes na amostra. O espectro de infravermelho consiste de um gráfico da intensidade de radiação versus a frequência de estiramento dos grupos funcionais presentes. De acordo com as vibrações moleculares, estas podem ser classificadas como deformações axiais e deformações angulares, sendo que os modos vibracionais podem ser simétricos ou assimétricos. Quando ocorre movimento rítmico ao longo do eixo de ligação esta é denominada de deformação axial. Este tipo de movimento permite um aumento e diminuição da distância interatômica de forma contínua. Sendo uma deformação angular, haverá alteração do ângulo em um plano ou fora dele. Apenas as vibrações que causam a alteração rítmica do momento de dipolo de uma molécula são observadas em um infravermelho convencional. O estudo das características de cada banda contribui significativamente para a identificação de

determinada substância presente e estas frequentemente possuem vibrações acopladas. O acoplamento presente em determinada banda ocorre entre deformações angulares, deformações axiais, ou entre deformações angulares e axiais. As interações ainda podem ocorrer entre os modos fundamentais e harmônicos ou modos de combinação (SILVERSTEIN et al, 1994).

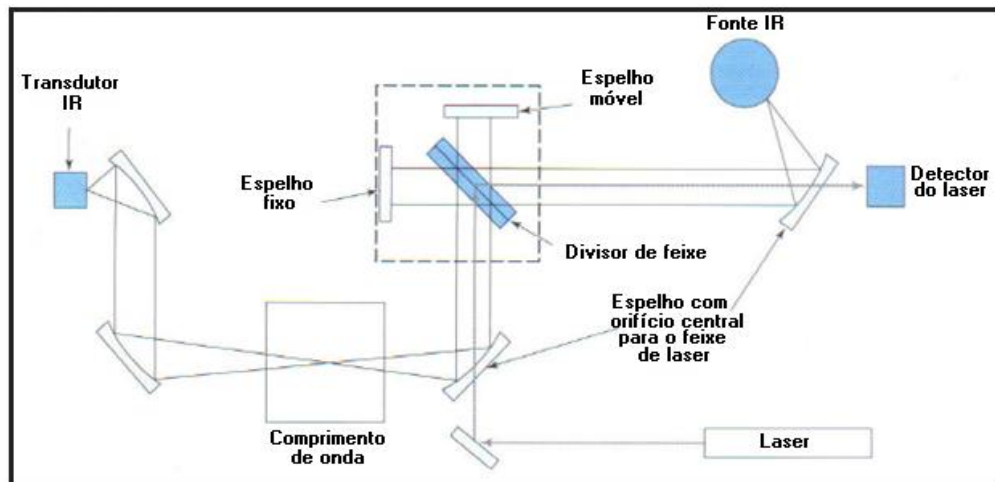
Cada banda no espectro de infravermelho é apresentada em número de onda ($\bar{\nu}$) ou comprimento de onda (λ). A frequência pode ser convertida para o número de onda, $\bar{\nu}$, em cm^{-1} , ou comprimento de onda, λ , em cm (BUENO, 1989). Quando a escala é linear em número de onda a aparência do espectro muda ou linear em comprimento de onda. De modo generalizado as intensidades das bandas no espectro de infravermelho são expressas como percentagem de transmitância (T%) ou absorbância (A). A transmitância é definida como a razão entre a energia radiante transmitida em uma amostra e a energia radiante que nela incide. O cálculo da absorbância é dado na equação 3.5, sendo o logaritmo decimal do inverso da transmitância. As intensidades de cada banda são indicadas ainda, como: muito forte, forte, média, fraca e muito fraca (SILVERSTEIN, 2007).

De modo geral, as posições das bandas no espectro do infravermelho são apresentadas em número de onda (cm^{-1}) ou em comprimento de onda. A aparência do espectro muda quando a escala é linear em número de onda ou linear em comprimento de onda. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é dada pela equação 3.5, que é o logaritmo decimal do inverso da transmitância. Termos semi-quantitativos como forte, médio e fraco são usados para indicar as intensidades das bandas (BUENO, 1989; SILVERSTEIN, 2007).

$$A = \log_{10}(1/T) \quad (3.5)$$

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) permite obter espectros devido ao método indireto de espectroscopia chamado de interferometria (BUENO, 1990). Em um equipamento com transformada de Fourier na seção do interferômetro, parte da radiação, quando atravessa o divisor de feixe é refletida a um espelho fixo e desviada pelo divisor de feixe, posteriormente passa pela amostra em direção ao transdutor e, finalmente ao detector. A transformada de Fourier do interferograma, é o espectro da intensidade versus o número de onda (SKOOG et al, 2009). A Figura 26 representa o esquema de um espectrofotômetro FT-IR com transformada de Fourier.

Figura 26 - Representação do esquema de um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-IR) de feixe simples



Fonte: Skoog et al. (2009)

3.3.7 Difratometria de Raios-X

Uma das técnicas mais versáteis para o estudo da cristalinidade de materiais nanométricos é denominada difratometria de raios-X. Os raios-X foram descobertos pelo professor de física Wilhelm Konrad Rontgen (1845-1923) quando estudava o bombardeamento de elétrons, oriundos de cátodos, na superfície de ânodo. Invisíveis ao olho humano, os raios-X são formados por fótons de comprimento de onda menores que a radiação da luz visível, conseqüentemente muito mais energética (AZAROFF; BUERGER, 1958).

A possibilidade de utilizar os raios-X para estudar estruturas cristalinas foi primeiramente idealizada por Max von Laue, sendo os primeiros experimentos realizados por seus discípulos Walter Friedrich e Paul Knipping. Posteriormente, Willian Henry Bragg e seu filho demonstraram a relação matemática que passou a ser conhecida como lei de Bragg. A equação 3.6 representa a equação da lei de Bragg.

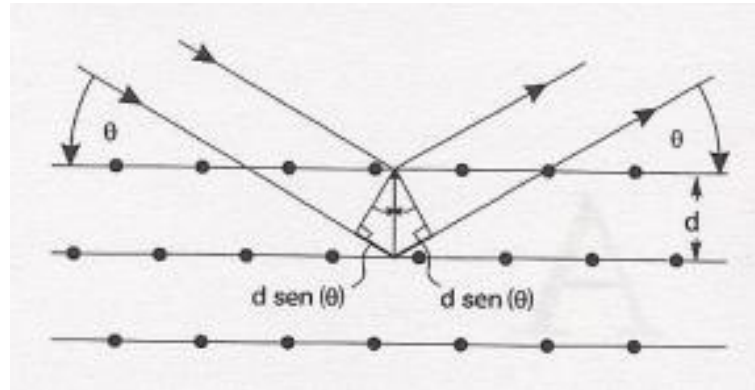
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.6)$$

De acordo com a equação 3.6; n é um integrador; λ é o comprimento de onda dos raios-X; d é a distância interplanar que gera a difração e θ é o ângulo de difração.

Quando em uma amostra raios-X são incididos, o feixe penetra de forma paralela na amostra em um ângulo θ . Ao encontrar os átomos presentes na amostra, os raios-X sofrem

desvios e são difratados, formando um ângulo entre a amostra e o detector o qual se denomina 2θ , (Figura 27), (CONNOLLY, 2007).

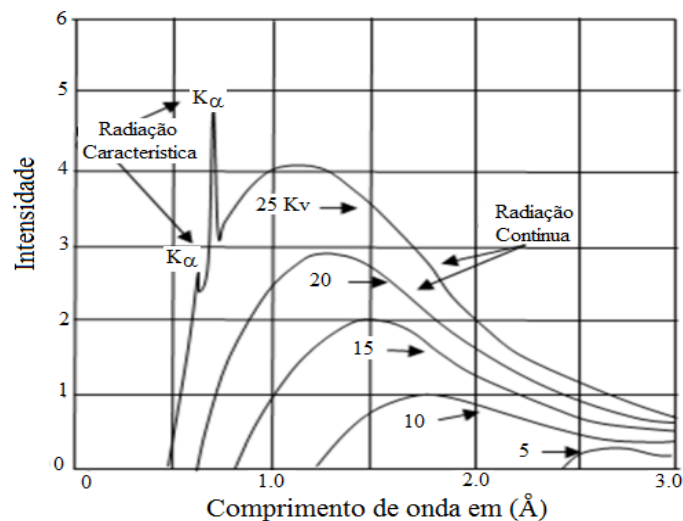
Figura 27 - Esquema representativo para a equação de Bragg



Fonte: Eisenberg; Resnick (1994)

Quando os raios-X são produzidos, esses são acelerados por alta tensão, polarizados, refletidos e refratados. As principais radiações utilizadas na radiação de raios-X são $K\alpha$ que possuem comprimentos de onda 0,56 e 2,29 Å. De modo geral, quando o comprimento de onda diminui, a radiação torna-se mais energética, o que permite uma maior força de penetração. Na difratometria de raios-X, utilizam-se tanto os raios-X “moles” (raios-X que utilizam comprimentos de onda grandes) quanto os raios-X “duros” (raios-X que utilizam comprimentos de onda pequenos). Vale ressaltar que as linhas $K\alpha$ e $K\beta$ são emitidas simultaneamente, necessitando de filtro (β) ou cristal monocromador (AZAROFF; BUERGER, 1958). A Figura 28 representa o espectro produzido por um tubo de raios-X.

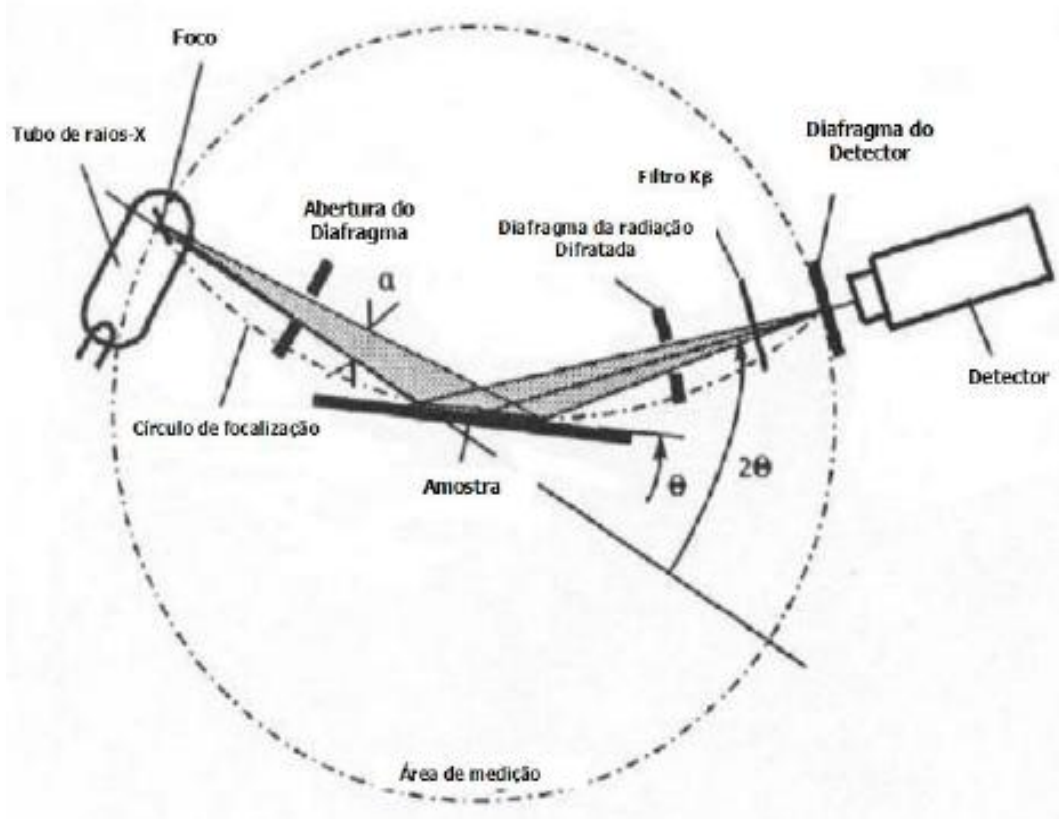
Figura 28 - Representação de um espectro produzido em um tubo de raios-X



Fonte: Cullity (1959)

A Figura 29 representa a estrutura de funcionamento de um difratômetro de raios-X. Conforme citado anteriormente, o ângulo de difração, 2θ , está relacionado a distância interplanar, d , e se relacionam através da Lei de Bragg. O perfil das curvas, ângulos (valores de 2θ) versus intensidades são plotados e, informações como cristalinidade do material são obtidas. No entanto, quando as distâncias interplanares, em uma amostra, tornam-se irregulares, os perfis de difração não são bem definidos. Esta característica é geralmente observada em sólidos de característica amórficas e aluminominerais que sofreram inchamento (AMORIM, 2007).

Figura 29 - Estrutura de funcionamento de um difratômetro de raios-X



Fonte: Connolly (2007)

Quando a estrutura de um monocristal não é amórfica, a difração de raios-X nos permite obter informações da identidade do material. O estudo analítico das fases em uma amostra permite identificar os mais variados tipos de estruturas cristalinas presentes. A técnica de difração de raios-X é, portanto, empregada nos mais variados tipos de materiais sintéticos ou naturais (CONNOLLY, 2007).

3.3.8 Florescência de Raios-X

A fluorescência de Raios-X é uma técnica analítica não destrutiva quali-quantitativa que permite identificar os elementos químicos que constituem os mais diferentes materiais (SCAPIN, 2004). “Esta técnica apresenta limitações na identificação de elementos de número atômico baixo (como por exemplo: H, O, C, Na etc)” (CALZA, 2010).

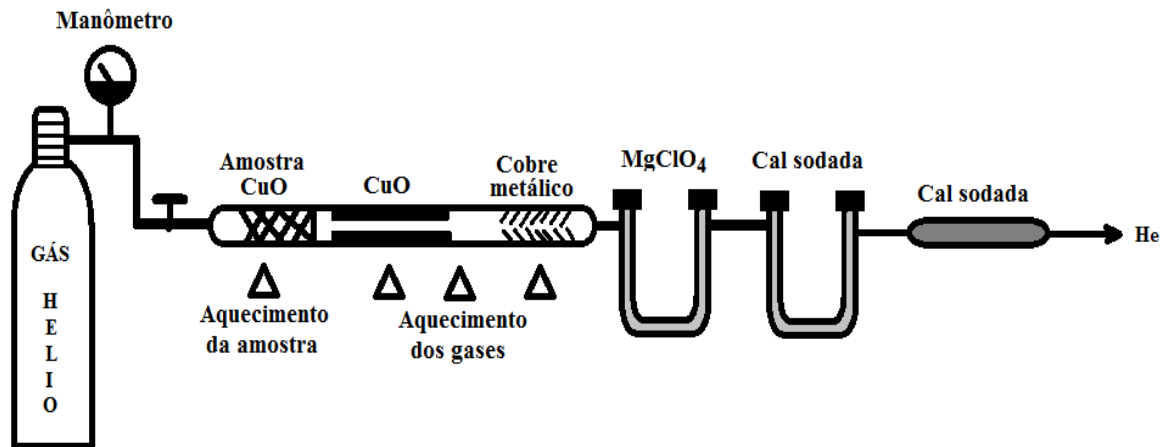
Como consequência do efeito fotoelétrico, a vacância eletrônica que ocorre nos átomos após a incidência de fótons é preenchida por elétrons oriundos de orbitais de maiores níveis de energia. Quando a lacuna é preenchida, há emissão de um fóton, a qual se denomina de fluorescência. Essa emissão corresponde às mesmas linhas que são provocadas quando elétrons incidem sobre uma superfície de um anodo do tubo de raios-X. O fenômeno da fluorescência é característico de cada átomo o que nos permite caracterizá-los (CALLISTER, 1997).

O método de determinação dos átomos presentes em uma amostra é bastante simples. A análise é realizada mediante a utilização de um equipamento de fluorescência de raios-X com amostras pulverizadas.

3.3.9 Análise elementar

A técnica conhecida por análise elementar é específica para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio em compostos orgânicos e inorgânicos. Em uma primeira etapa, é feita a reação da amostra com óxido de cobre fortemente aquecido e em vazão de gás hélio. O primeiro elemento a ser identificado é o nitrogênio, os gases produzidos passam através de cobre metálico aquecido, cuja principal função é reduzir óxidos de nitrogênio a nitrogênio elementar, N_2 . Posteriormente, os gases irão passar por um tubo que contém perclorato de celulose (substância higroscópica que não adsorve dióxido de carbono), é neste leito onde irão ser adsorvidas as moléculas de água produzidas durante a reação. Os gases são conduzidos, pelo tubo, até um leito fixo que contém cal sodada (mistura de óxido de cálcio (CaO) com hidróxido de sódio (NaOH)), neste caso, se a amostra tiver carbono, este é convertido a forma de dióxido de carbono (CO_2), reagirá com a cal sodada produzindo carbonato de cálcio. As diferenças nas pesagens irão indicar, com precisão, as quantidades percentuais de hidrogênio, carbono e nitrogênio presentes na amostra, caso esta os contenham. Na Figura 30 está representado um esquema simplificado de análise elementar de CHN.

Figura 30 - Esquema simplificado para análise elementar quantitativa de CHN



Fonte: Adaptado de CONSTANTINO (2006)

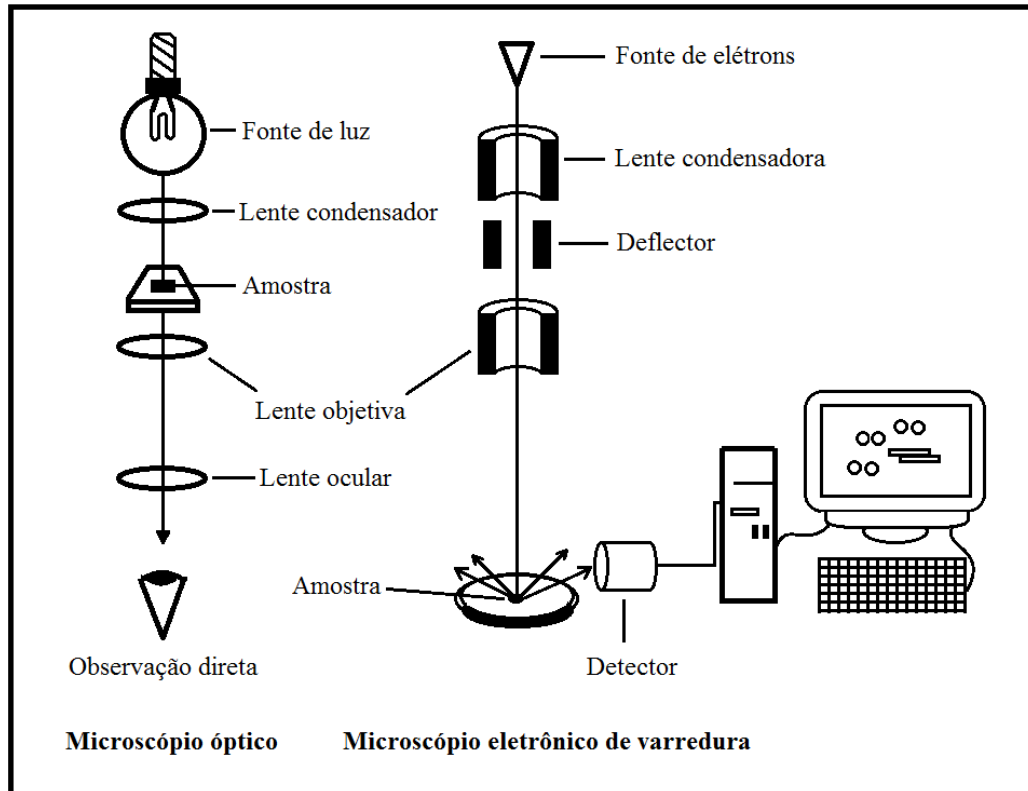
Ultimamente, os equipamentos são infinitamente mais sofisticados, permitindo analisar amostras com quantidades menores que 2mg. A principal diferença são que estes novos equipamentos possuem um cromatógrafo gasoso e o percentual de cada elemento é calculado pela área do pico formado em cada cromatograma, no entanto, os processos químicos usados nestes aparelhos são os mesmos (CONSTANTINO, 2006).

3.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais versáteis para se estudar a morfologia, formas e estruturas adquiridas pelos materiais sólidos invisíveis ao olho humano. O microscópio óptico convencional limita-se a um aumento máximo de 2000 vezes. Detalhes menores em uma amostra são completamente imperceptíveis necessitando de equipamentos que permitam aumentos superiores (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons que corrige distorções da luz branca comum nos microscópios convencionais. A energia é transferida para uma partícula carregada através de um campo acelerador. Quando elétrons são submetidos à voltagem de 50 kV, elétrons de comprimento de onda curto ($\lambda=0,005\text{Å}$) são produzidos com poder de resolução elevado. Através de campos eletrostáticos e eletromagnéticos, os elétrons podem ser direcionados para a amostra e, então, as imagens são formadas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). A Figura 30 representa a comparação entre um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 31 - Comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV)



Fonte: adaptado de Dedavid; Gomes; Machado (2007)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) quando associado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) permite caracterizar uma grande quantidade de materiais, desde a composição química de minérios, óxidos mistos, ligas metálicas, rochas etc. O MEV proporciona imagens nítidas, enquanto o EDS dá uma resposta rápida semi-quantitativa, da composição química de determinado material visualizado durante a análise. Tem-se ainda, como vantagens destas técnicas a utilização de quantidades muito pequenas de amostras, técnica não destrutiva e resposta rápida quanto à composição percentual do que está sendo observado. Estas técnicas permitem obter informações qualitativas e quantitativas, caracterizar superfícies de depósitos, minérios e determinar a composição química dos mais diversos tipos de materiais (LAWES, 1987).

4 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção, serão apresentados os procedimentos para a purificação dos reagentes, os materiais utilizados e os equipamentos. Posteriormente, as rotas sintéticas realizadas para a produção do fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados pelos metais alumínio, cobalto, manganês e cromo, fluxograma de síntese, estruturas cristalinas propostas e instrumentação.

4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Os gases utilizados neste trabalho foram preparados e purificados de acordo com os procedimentos reacionais adotados e descritos na literatura (COTTON; WILKINSON, 1988; DOUGLAS; McDANIEL; ALEXANDER, 1994; MORITA; ASSUMPÇÃO, 2007).

Na Tabela 3 estão listados todos os reagentes empregados neste trabalho, inclusive os solventes utilizados.

Dos solventes utilizados nenhum passou por tratamento prévio, tendo em vista as reações não necessitarem de solventes com elevado grau de pureza.

Tabela 3 - Dados referentes aos reagentes utilizados neste trabalho

Substância	Pureza (%)	Peso Molecular (g.mol⁻¹)	Fabricante
Álcool metílico	99,8	32,04	QEEL
Éter etílico	99,5	74,12	Isofar
Acetona	99,5	58,67	Synth
Brometo de potássio	99,5	118,35	Vetec
Nitrato de cromo(III) hexahidratado	97	266,45	Vetec
Nitrato de cobalto(II) hexahidratado	98	237,95	Vetec
Permanganato de potássio	99	158,03	Synth
Cobre metálico	99	63,5	Comercial
Butan-1-ol	99,4	74,12	Vetec
Ácido nítrico	65	63,01	Vetec
Ácido fosfórico	85	98,0	Vetec
Ácido sulfúrico	98	98,0	Vetec
Pentóxido de vanádio	98	181,88	Sigma
Hidróxido de sódio	98	40,0	CPQ
Hidróxido de amônio	30	35,05	Vetec
Ácido fórmico	85	46,03	Vetec
Cloreto de potássio	99	64,56	Vetec
Sulfeto de ferro(II)	98	87,9	Vetec

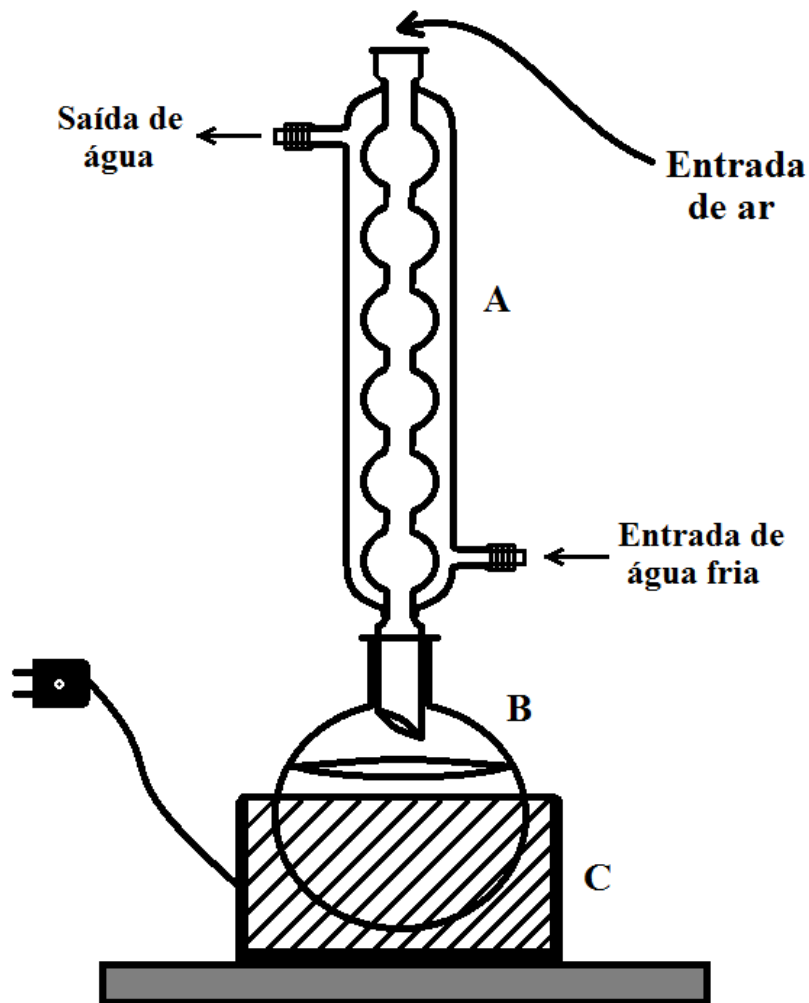
4.2 EQUIPAMENTOS

Para a síntese dos materiais e preparação dos gases utilizados neste trabalho, os seguintes equipamentos representados nas Figuras 32-35 foram montados ou construídos. Todos os equipamentos foram cuidadosamente lavados e secos antes da realização das sínteses e produção dos gases.

4.2.1 Sistema reacional de refluxo

O sistema de refluxo utilizado para a preparação dos materiais precursores utilizados neste trabalho está ilustrada na Figura 32. O sistema é constituído de uma manta aquecedora, balão de fundo redondo de capacidade 500 mL e um condensador de refluxo. Durante as sínteses dos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MVOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Co}$, Mn , Al e Cr ; n =número de moléculas de água) e $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ o balão foi carregado com as proporções dos reagentes sugeridas de acordo com os procedimentos adotados por Nakato et al. (2000), Taufit-Yap et al (2004), Melánová et al (1995), Richová et al (1995) e Farias (2003).

Figura 32 - Equipamento para produção e preparação dos materiais fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por metais de transição



As partes que compõem o sistema são:

- A – Condensador de refluxo;
- B – Balão de fundo redondo;
- C – Manta aquecedora.

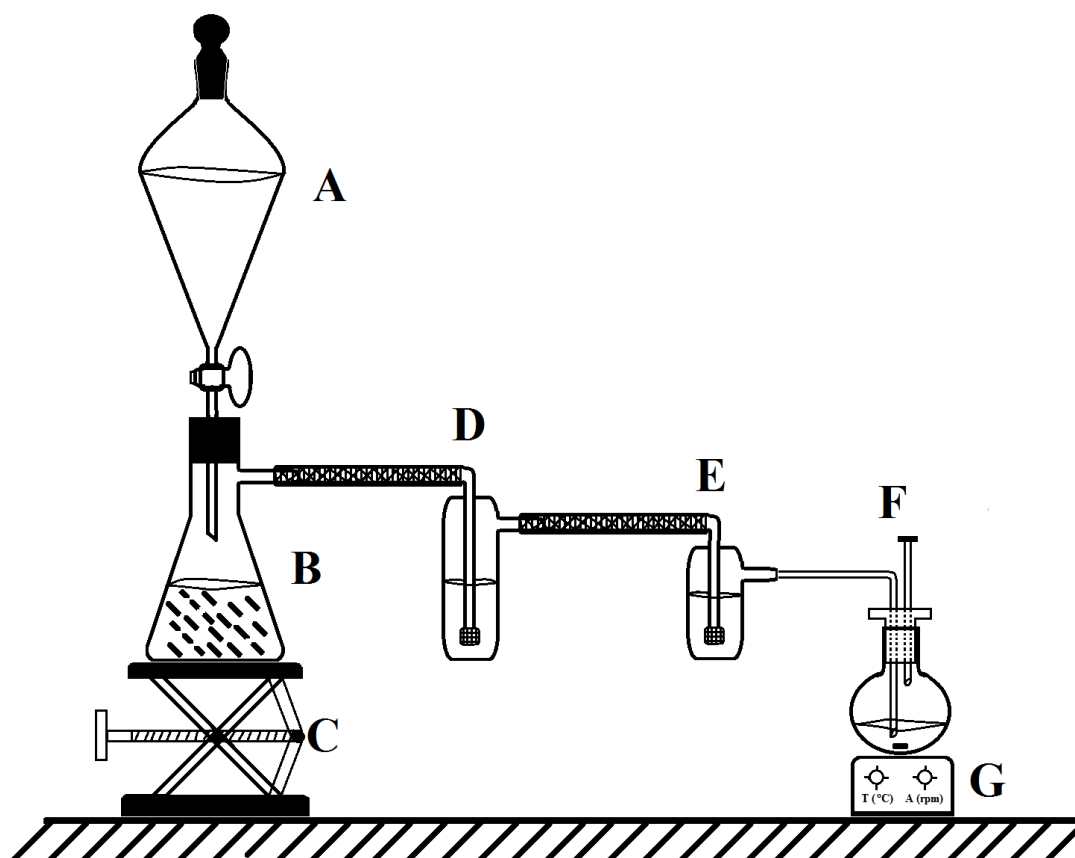
4.2.2 Sistema reacional para produção do gás óxido de nitrogênio

O sistema reacional para produção e purificação do gás óxido de nitrogênio (NO), está representado na Figura 33. O sistema foi carregado com uma solução de ácido nítrico 6 mol.L⁻¹. Posteriormente, foi gotejado o ácido diluído vagarosamente sobre cobre metálico. Os gases produzidos, óxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), foram conduzidos através do sistema a fluxo contante, lavado em uma solução de hidróxido de sódio 4 mol.L⁻¹

para a remoção de dióxido de nitrogênio e, água destilada para ser borbulhada, em seguida, nas emulsões dos sólidos dos compostos fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila modificados. A equação para produção do óxido de nitrogênio é representada na equação 4.1.



Figura 33 - Sistema reacional para produção do óxido de nitrogênio, NO



As partes que compõem o sistema são:

A – Funil de separação com solução de ácido nítrico, HNO_3 6 mol.L⁻¹;

B – Kitassato com fitas de cobre metálico;

C – Base com elevação regulável (“big jack”);

D – Frasco borbulhador com solução de soda cáustica, NaOH 4 mol.L⁻¹;

E – Frasco borbulhador com água destilada;

F – Frasco reacional de capacidade 50 mL;

G – Agitador magnético com sistema de aquecimento.

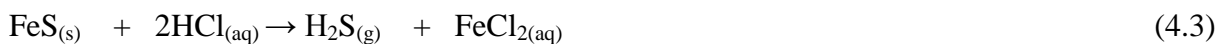
4.2.3 Sistema reacional para produção de NH₃ e H₂S

O sistema reacional para produção de amônia (NH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), conectado a balão de fundo redondo para passagem do gás em solução está representado na Figura 34. O sistema para produção dos gases amônia (NH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) com reator para passagem dos gases no estado sólido está representado na Figura 35.

Para produção de gás amônia (NH₃), o procedimento descrito por Morita e Assumpção (2007) foi adotado. O frasco foi carregado com aproximadamente 10 g de pastilhas de hidróxido de sódio, posteriormente, hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado foi gotejado lentamente sobre o hidróxido de sódio, sendo despreendido o gás. O gás amônia (NH₃), produzido, foi conduzido a fluxo constante ao recipiente contendo os materiais precursores fosfato de vanadila e/ou fosfatos de vanadila modificados. A reação para produção do gás amônia é representada na equação 4.2.

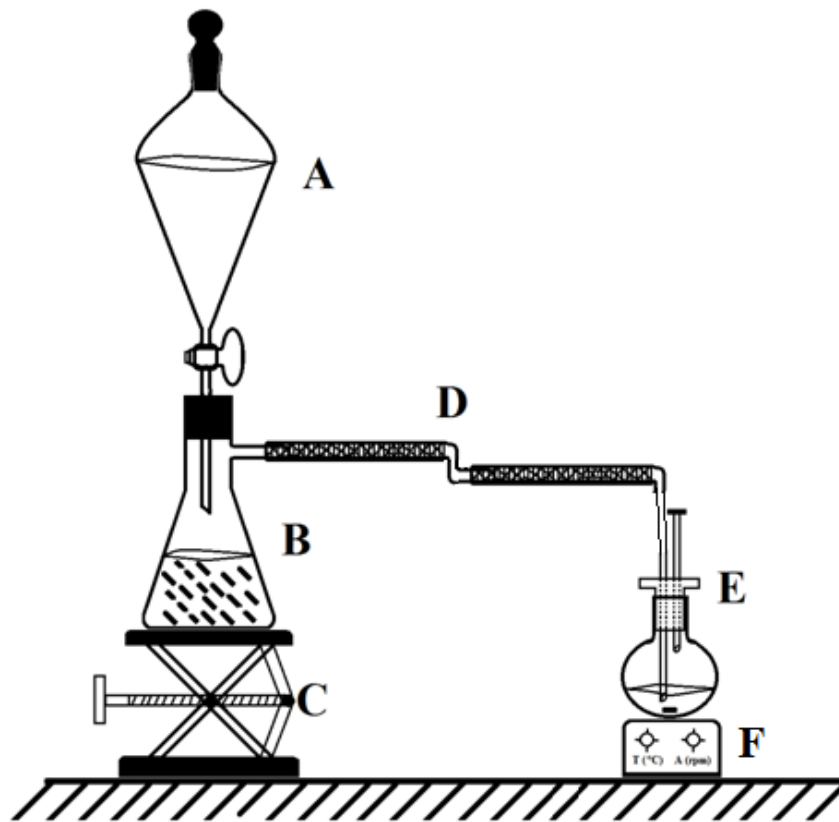


Para produção do gás sulfídrico, utilizou-se do procedimento adotado por Morita e Assumpção (2007). O sistema reacional foi carregado com aproximadamente 10 g de sulfeto de ferro(II) e 5 mL de água destilada. Em seguida, foi gotejado lentamente ácido clorídrico concentrado sobre sulfeto de ferro(II). O gás sulfídrico (H₂S) produzido foi conduzido ao frasco reacional contendo os materiais fosfatos de vanadila e fosfato de vanadila modificados. A reação para produção do gás sulfídrico é representada na equação 4.3.



Os gases produzidos, amônia (NH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), não passaram por nenhum tratamento prévio de purificação.

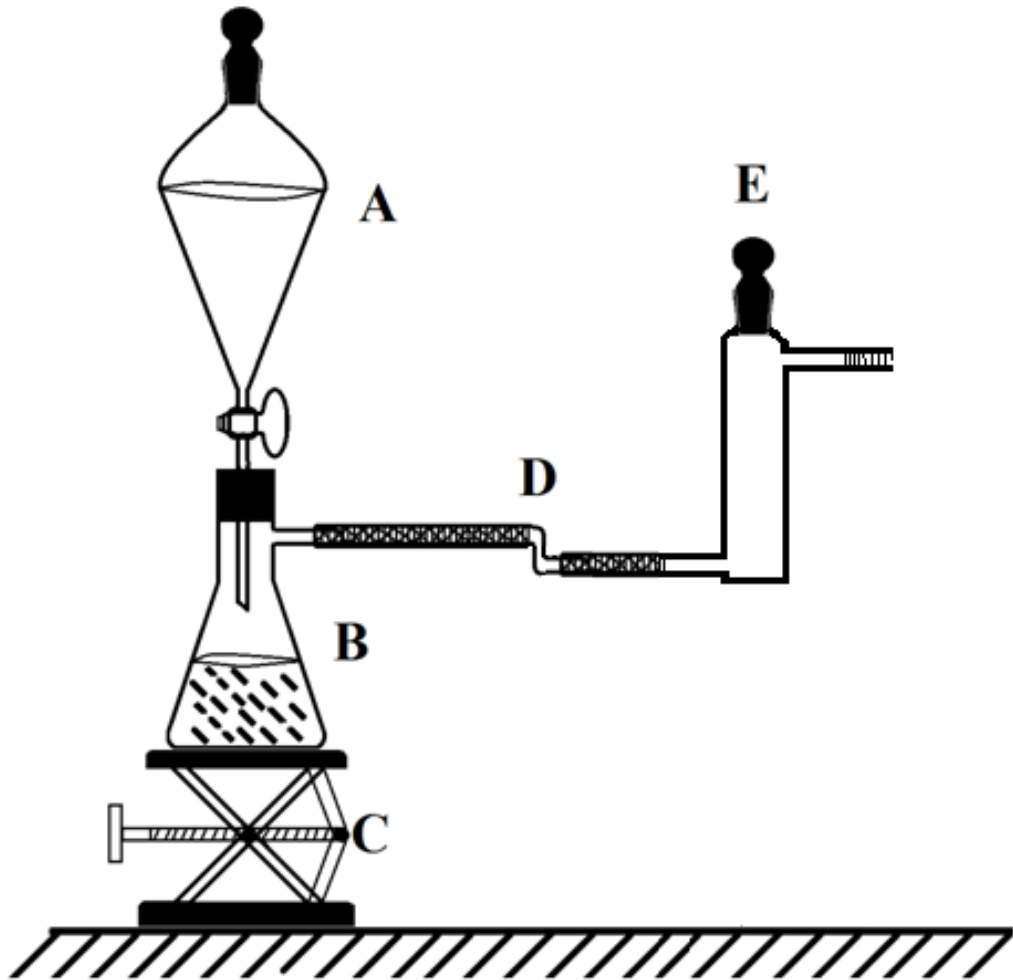
Figura 34 - Sistema reacional para produção do gás amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) utilizado nas emulsões dos materiais



As partes que compõem o sistema são:

- A – Funil de separação com hidróxido de amônia concentrado, NH_4OH ;
- B – Kitassato com pastilhas de hidróxido de sódio;
- C – Base com elevação regulável;
- D – Mangueira de condução do gás;
- E – Frasco reacional de capacidade 50 mL;
- F – Agitador magnético com sistema de aquecimento.

Figura 35 - Sistema reacional para produção do gás amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) com reator para reação dos materiais no estado sólido



As partes que compõem o sistema são:

A – Funil de separação com hidróxido de amônia concentrado, NH_4OH ou ácido clorídrico concentrado, HCl ;

B – Kitassato com pastilhas de hidróxido de sódio ou sulfeto de ferro(II);

C – Base com elevação regulável;

D – Mangueira de condução do gás;

E – Frasco reacional de capacidade 50 mL.

4.3 SÍNTESES DOS MATERIAIS

Os materiais fosfato de vanadila dopados pelos íons metálicos alumínio, manganês, cobalto e cromo, em sua maioria, foram sintetizados do seguinte modo: pentóxido de vanádio e o sal metálico foram dissolvidos separadamente na menor quantidade da mistura equimolar de ácido fosfórico e água destilada, após a dissolução, estas soluções foram misturadas e refluxadas. Após o período reacional, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e o sólido obtido foi filtrado em funil de placa porosa, sendo posto para secar a pressões reduzidas e armazenado em recipiente de polipropileno. A Tabela 4 ilustra as condições reacionais para a preparação dos materiais e cores dos produtos obtidos.

Tabela 4 - Condições para a preparação dos materiais fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila modificados

MATERIAIS PREPARADOS	COMPOSTOS DE PARTIDA	MASSA DE PARTIDA DO SAL OU ÓXIDO (g)	TEMPO DE REAÇÃO (h)	COR FINAL
VOPO ₄ .2H ₂ O	V ₂ O ₅	12,5	16	Amarelo
VOHPO ₄ .0.5H ₂ O	VOPO ₄ .2H ₂ O + C ₄ H ₁₀ O	4,0	24	Azul
AlVOPO ₄ .2H ₂ O	AlCl ₃ .6H ₂ O + V ₂ O ₅	2,6	15	Amarelo
MnVOPO ₄ .2H ₂ O	KMnO ₄ + V ₂ O ₅	0,82	18	Marrom
CoVOPO ₄ .2H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + V ₂ O ₅	1,97	24	Verde
CrVOPO ₄ .2H ₂ O	CrCl ₃ .6H ₂ O + V ₂ O ₅	2,1	30	Marrom

4.3.1 Síntese do material lamelar VOPO₄.2H₂O

A síntese do composto lamelar fosfato de vanadila dihidratado, VOPO₄.2H₂O, foi realizada de acordo com o procedimento de Nakato et al (2000) com modificações. Pentóxido de vanádio, V₂O₅, 12,5 g foram refluxados com 111,5 g de ácido fosfórico a 85% (d=1,68 g/cm³) em meio a 288,5 mL de água destilada e a temperatura de 130 °C, por 16 horas. O produto amarelo obtido, foi lavado com 10 mL de uma mistura equimolar de acetona:água, sendo posteriormente seco em dessecador a pressões reduzidas e armazenado em recipiente de polipropileno.

4.3.2 Síntese do material lamelar $V^{III}OPO_4 \cdot 2H_2O$

Com a finalidade de realizar um estudo sobre as propriedades redutoras do gás NO sobre o composto $V^{IV}OPO_4 \cdot 2H_2O$, foi empregada uma nova rota sintética para produção do material lamelar $V^{IV}OPO_4 \cdot 2H_2O$. Para a síntese do material $V^{IV}OPO_4 \cdot 2H_2O$, 2,1 g de pentóxido de vanádio (V_2O_5) foram refluxados com uma mistura de 11 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 48 mL de água destilada, sendo o gás óxido de nitrogênio (NO) borbulhado por 24 h. Durante o refluxo é formado um sólido na forma de placas de cor verde, predominante da redução do V^{5+} para o estado de oxidação V^{4+} . Após o período de 16 horas, a suspensão foi mantida sob refluxo até completar 24 h. O sólido obtido foi lavado com uma mistura gelada 1:1 de água/acetona, sendo posteriormente, seco em dessecador a pressões reduzidas e armazenado em recipiente de polipropileno.

4.3.3 Síntese do material lamelar $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$

A síntese do material $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ foi realizada de acordo com o procedimento de Taufit-Yap et al. (2009) com modificações. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 4 g de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ e 60 mL de butan-1-ol. A suspensão foi refluxada durante 24 h. Após este período, o sólido de cor azul, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$, foi filtrado, lavado com 20 mL de água fria e posto para secar em dessecador a pressões reduzidas e, armazenado em recipiente de polipropileno.

4.3.4 Síntese do material lamelar $MVOPO_4 \cdot nH_2O$ (M= Al ou Cr; n = número de moléculas de água)

Os materiais foram preparados seguindo a metodologia adotada por Melanová et al. (1995). A inclusão dos metais Al e Cr foi realizada pelo refluxo de 2,4 g de pentóxido de vanádio, V_2O_5 , com uma solução contendo 16 mL de ácido fosfórico, H_3PO_4 (1,71 g/mL, 85% em massa), 55 mL de água destilada e o sal do metal correspondente (ver Tabela 4). A mistura reacional foi refluxada e, após a formação dos sólidos as suspensões formadas foram filtradas a quente. O material precipitado, $AlVOPO_4 \cdot 2H_2O$, foi lavado com 20 mL de água fria. Para a síntese do material, $CrVOPO_4 \cdot 2H_2O$, o mesmo procedimento foi adotado, sendo que, ao final da reação o sólido obtido foi lavado com 10 mL de uma solução equimolar de

água e acetona 1:1. Os produtos obtidos foram secos em um dessecador a pressões reduzidas e armazenados em recipiente de polipropileno.

4.3.5 Síntese do material lamelar $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Adicionaram-se em um balão de fundo redondo, 2,85 g de pentóxido de vanádio, V_2O_5 , em 46,2 mL de água destilada. A esta suspensão foram adicionados uma solução formada por 111,5 mL de H_3PO_4 (1,71 g/mL, 85% em massa) com 2,0 g de nitrato de cobalto hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A mistura reacional foi refluxada durante 24 horas. O sólido de cor verde obtido foi lavado com uma mistura equimolar de água:acetona. Posteriormente o material obtido foi seco em dessecador a pressões reduzidas e armazenado em recipiente de polipropileno.

4.3.6 Síntese do material lamelar $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O material designado por $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi preparado de acordo com a metodologia utilizada por Richová et al. (1995). Pentóxido de vanádio, 2,4 g, foi refluxado com uma solução contendo 0,82 g de permanganato de potássio, KMnO_4 , 16 mL de ácido fosfórico, H_3PO_4 (1,71 g/mL, 85% em massa) e 55 mL de água destilada. A mistura reacional foi refluxada durante 16 horas. O sólido marrom, em suspensão, foi filtrado a quente, lavado com 20 mL de água fria, seco a pressões reduzidas em dessecador e, armazenado em recipiente de polipropileno.

4.3.7 Síntese do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Foram adicionados 80 mg do precursor $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 15 mL de água destilada, em um balão de fundo redondo de capacidade de 50 mL. Esta suspensão teve seu pH corrigido para 6,5, sendo, posteriormente, borbilhado gás monóxido de nitrogênio, NO, a fluxo variável durante 7 h. Ao fim do período reacional, a água foi evaporada à temperatura ambiente e o sólido marrom esverdeado obtido foi seco em dessecador a pressões reduzidas e armazenado em recipiente de polipropileno.

4.3.8 Síntese do material lamelar $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Foram adicionados 80 mg do precursor fosfato de vanadila modificado por manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a 15 mL de água destilada, em um balão de fundo redondo de capacidade 50 mL. A esta suspensão foi borbulhado gás óxido de nitrogênio, NO, a fluxo constante durante 7 h. Ao fim do período reacional, água foi evaporada à temperatura ambiente e o sólido esverdeado obtido foi seco a pressões reduzidas e armazenado em recipiente de polipropileno.

4.3.9 Teste da reatividade química dos precursores com amônia (NH_3) em suspensão

Os testes de reatividade química dos materiais precursores com amônia em suspensão foram realizados utilizando-se o sistema reacional apresentado na Figura 34. Foram colocados 80 mg de cada precursor em um balão de fundo redondo de capacidade de 25 mL. Em seguida foram adicionados 15 mL de água destilada. A estas suspensões, foi passado gás amônia durante 30 minutos. Após este período, as suspensões foram filtradas em papel de filtro 20 mesh da marca Aldrich e postas para secar em dessecador a baixas pressões.

4.3.10 Teste da reatividade química dos precursores com sulfeto de hidrogênio (H_2S) em suspensão

Os testes de reatividade química dos materiais precursores em suspensão com sulfeto de hidrogênio foram realizados utilizando-se o sistema reacional apresentado na Figura 34. Foram colocados 80 mg de cada precursor em um balão de fundo redondo de capacidade de 25 mL. Em seguida foram adicionados 15 mL de água destilada. A estas suspensões, foi passado o gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Após este período, as suspensões foram filtradas em papel de filtro 20 mesh da marca Aldrich e posta para secar em dessecador a baixas pressões.

4.3.11 Adsorção do gás amônia (NH_3) pelos materiais precursores no estado sólido

Pesaram-se 1,0 g dos precursores $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (síntese em atmosfera de NO), $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

CrVOPO₄.2H₂O em seguida foram postos em reatores de vidro de formato cilíndrico com entrada e saída laterais de gás, sendo conectado ao sistema de produção de gás amônia da Figura 35. O gás amônia foi passado a fluxo variável durante 30 minutos. Posteriormente, os sólidos foram armazenados em dessecador a baixas pressões.

4.3.12 Adsorção do gás sulfeto de hidrogênio (H₂S) pelos materiais precursores no estado sólido

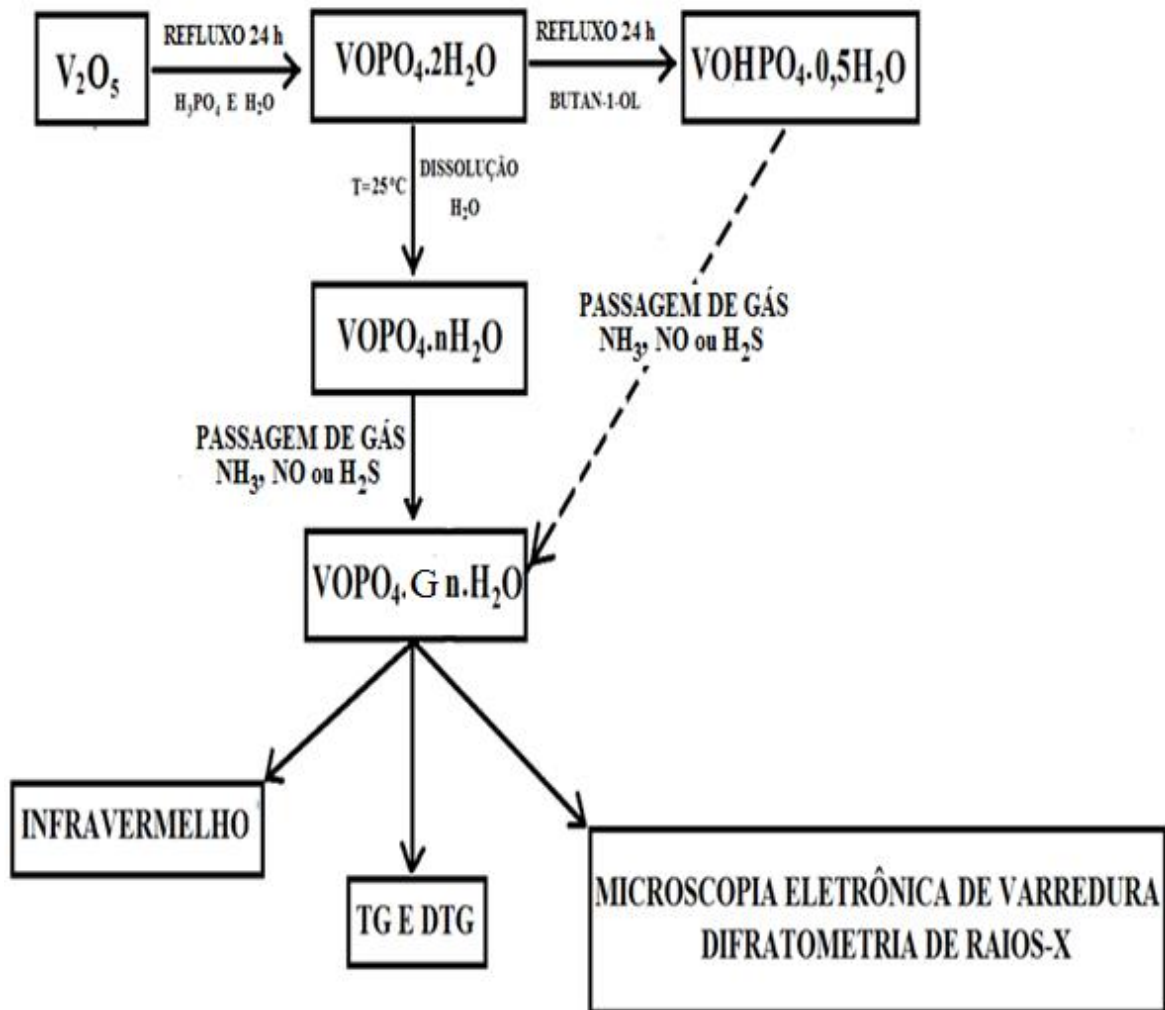
Pesaram-se 1,0 g dos precursores VOPO₄.2H₂O, VOPO₄.2H₂O* (síntese em atmosfera de NO), VOHPO₄.0.5H₂O, AlVOPO₄.2H₂O, MnVOPO₄.2H₂O, CrVOPO₄.2H₂O e CoVOPO₄.2H₂O em seguida foram postos em reatores de vidro de formato cilíndrico com entrada e saída laterais de gás sendo estes conectados ao sistema de produção de gás sulfídrico. O gás sulfídrico foi passado a fluxo variável durante 30 minutos. Posteriormente os sólidos obtidos foram armazenados em dessecador a baixas pressões.

4.4 FLUXOGRAMAS DE SÍNTESES

4.4.1 Fluxograma de síntese dos materiais VOPO₄.2H₂O, VOHPO₄.0,5H₂O, VOPO₄.G.n.H₂O (G = NH₃, NO ou H₂S e n = moléculas de água)

O fluxograma de síntese para a preparação dos materiais VOPO₄.2H₂O, VOHPO₄.0,5H₂O, VOPO₄.G..n.H₂O (G = NH₃, NO ou H₂S e n = moléculas de água) neste trabalho, está ilustrados na Figura 36.

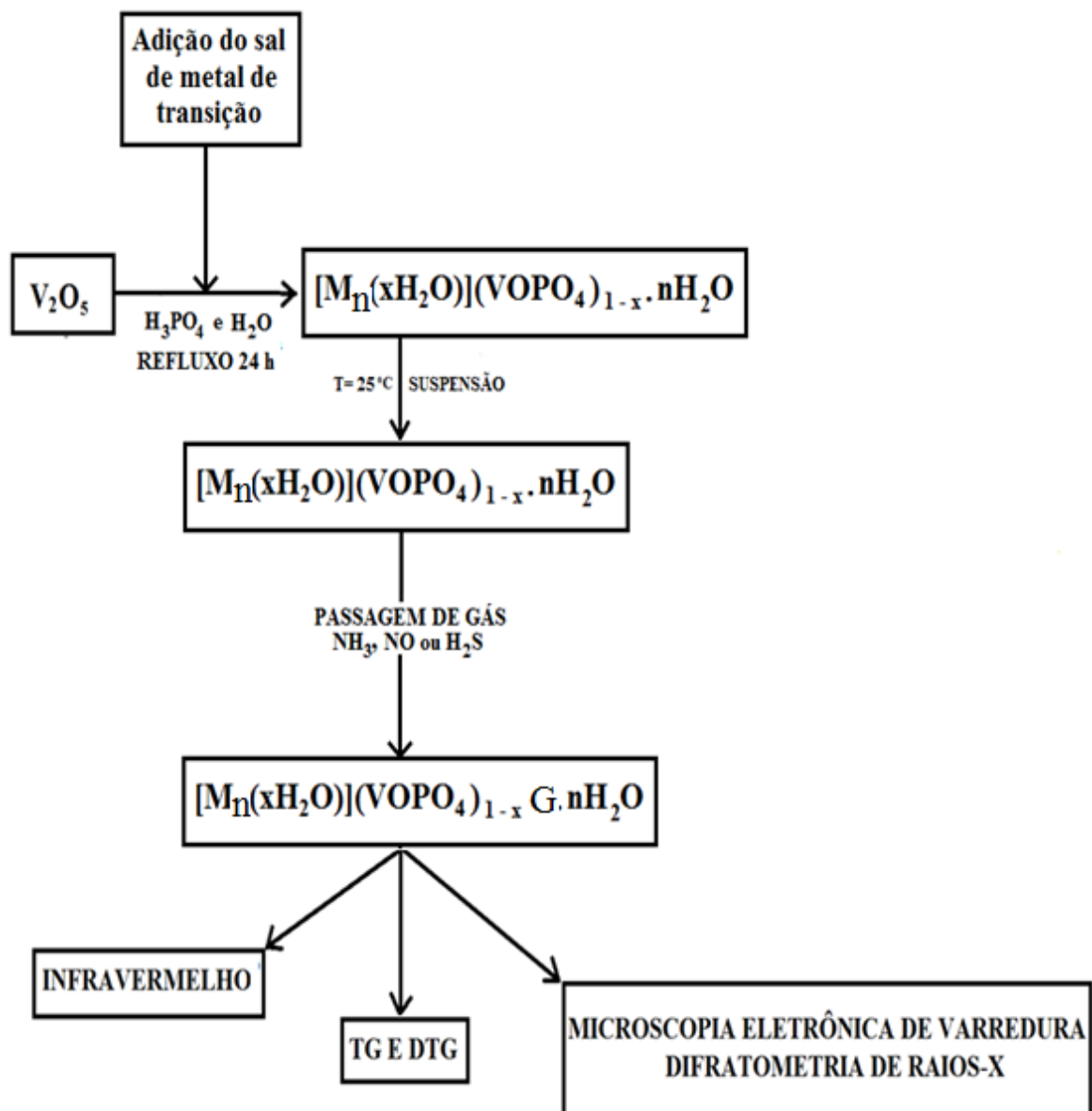
Figura 36 - Fluxograma de preparação dos compostos $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{n} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{G} = \text{NH}_3, \text{NO}$ ou H_2S e $\text{n} =$ moléculas de água)



4.4.2 Fluxograma de síntese dos materiais $\text{M}_x(\text{VO})_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{n} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Co}$ ou Cr , $\text{G} = \text{NO}, \text{H}_2\text{S}$ e NH_3 e $\text{n} =$ moléculas de água de hidratação)

O fluxograma de síntese para a preparação dos materiais $\text{MVOPO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{n} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Co}$ ou Cr , $\text{G} = \text{NO}, \text{H}_2\text{S}$ e NH_3 e $\text{n} =$ moléculas de água de hidratação) neste trabalho, estão ilustrados na Figura 37.

Figura 37 - Fluxograma de preparação dos compostos $[M_x(nH_2O)](VOPO_4)_{1-x} \cdot G \cdot nH_2O$ ($M = Al, Mn, Co$ ou Cr , $G = NO, H_2S$ e NH_3 e $n =$ moléculas de água de hidratação)



4.5 ESTRUTURAS CRISTALINAS PROPOSTAS

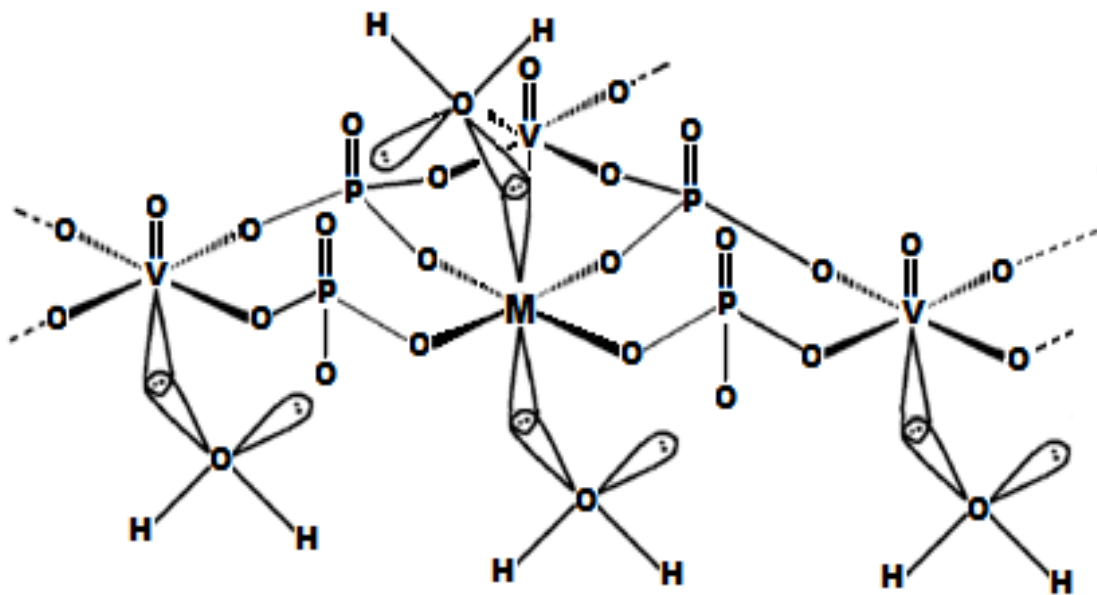
4.5.1 Proposta das redes cristalinas obtidas

O fosfato de vanadila e seus derivados são materiais sintéticos de elevada organização cristalina composta por unidades do tipo $(VOPO_4)_\infty$ interligadas entre si, formando uma rede polimérica. Cada grupo do cátion oxovanádio ($V=O^{3+}$) é coordenado por

quatro ligantes fosfatos, sendo que, a sexta coordenação ao átomo de vanádio é feita pela molécula de água ou pelos gases citados neste trabalho.

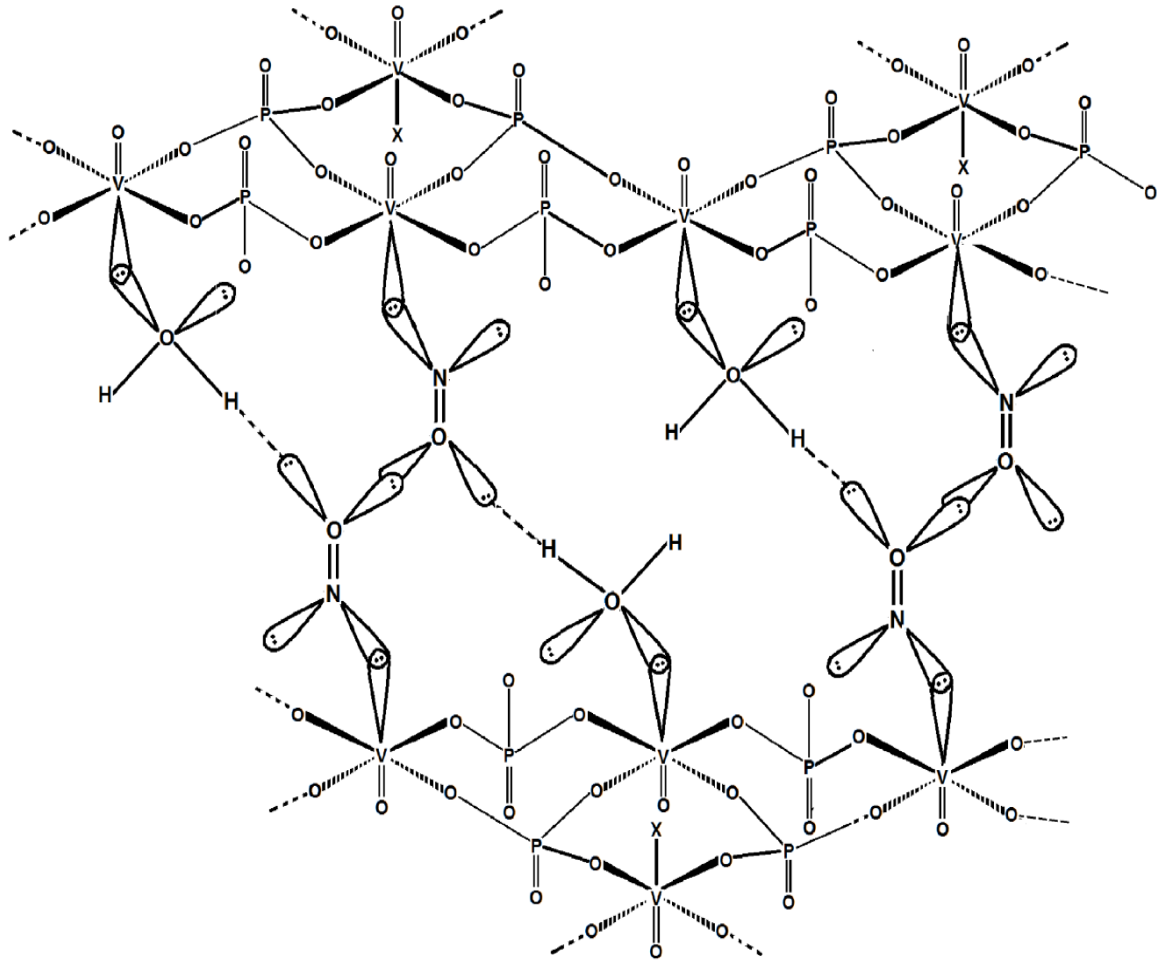
Os átomos de vanádio da rede cristalina podem ser substituídos durante a reação de formação do fosfato de vanadila, obtendo-se um sólido cristalino cuja composição química é variável. Na Figura 38 está representada a possível organização estrutural adquirida pelo fosfato de vanadila dopado por metal de transição.

Figura 38 - Arranjo proposto para a formação do material do tipo $M_x(VO)_{1-x} PO_4 \cdot nH_2O$ (M= metal de transição e n = número de moléculas de água)



Quando na estrutura cristalina destes materiais existem moléculas de água presentes, coordenadas ou não, estas podem ser substituídas por ligantes que possuem afinidade ao sítio ácido do metal. As substituições parciais das moléculas de água ocorrem com a formação de uma nova estrutura cristalina, estável e de forma variável, dependendo do gás coordenado. Na Figura 39 estão representados os possíveis arranjos da substituição de moléculas de água pelo ligante óxido de nitrogênio (NO).

Figura 39 - Arranjo proposto para a intercalação via substituição de moléculas de H₂O na estrutura do fosfato de vanadila puro (X = NO)



4.6 INSTRUMENTAÇÃO

4.6.1 Análise elementar de N e H

Os resultados dos percentuais de N e H foram realizados em um sistema de Análise Perkin Elmer, modelo 2400 série 2. O equipamento foi calibrado com o composto orgânico acetanilida com teores de C=71,09%, H=6,71%, N=10,36% e O=11,84%. A quantidade de amostra utilizada para cada análise foi de aproximadamente 2,5 mg.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens micrográficas das amostras foram obtidas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, em microscópio eletrônico de varredura da Phillips,

modelo XL30-ESEM, disponível no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFRN. As amostras para a análise foram obtidas a partir da fixação do sólido sobre fita condutora de carbono, pré-vácuo 3×10^{-4} mBar, corrente no crossover 100 μ A, corrente na amostra variando de 1 μ A - 1 pA e voltagem 25 kV.

Cada composto foi pulverizado, colocado sobre fita condutora de carbono e as micrografias das amostras foram obtidas, variando a escala de 500 a 5.000 μ m vezes.

4.6.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise de EDS foi realizada em equipamento da marca Hitachi, equipamento TM3000 com detector de elétrons retroespalhados, voltagem 15.0 kV, detector de silício e sob vácuo. As amostras foram fixadas em uma fita condutora de carbono e as leituras da composição percentual dos elementos foram efetuadas.

4.6.4 Florescência de Raios-X

A análise de Florescência de Raios-X foi efetuada utilizando-se um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X da marca Shimadzu modelo EDX-720, operando na faixa de sódio a escândio e de titânio a urânio. Condições de análise: atmosfera ar, colimador de 10 mm e detector de silício.

4.6.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas misturando-se os materiais no sal brometo de potássio. O sal brometo de potássio hidratado e grau espectroscópico, foi seco em estufa de circulação forçada à temperatura de 105 °C por 2 horas.

Para obtenção dos espectros dos materiais fosfato de vanadila e fosfato de vanadila modificado, prepararam-se pastilhas de KBr, contendo aproximadamente 2% dos materiais com o auxílio de uma prensa hidráulica. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Perkin Elmer modelo spectrum 65 FTIR-Spectrometer Nexus 470 FT-IR.

4.6.6 Difração de Raios-X de Pó

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro da marca japonesa Rigaku, modelo MiniFlex II, com radiação de $K_{\alpha}Cu$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). As fendas divergente (DS), de espalhamento (SS) e de recepção utilizadas em todas as medidas foram $1^{\circ} DS$, $1^{\circ} SS$ e $0,3 \text{ mm RS}$, respectivamente. A tensão aplicada foi de 30 kV e a corrente de 15 mA . As medidas foram realizadas na faixa de varredura região de 10 a 50 em 2θ , com passo angular de $0,02$, tempo de contagem de $0,6$ segundos por passo angular e filtro de níquel de $0,03\text{mm}$.

4.6.7 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados foram obtidas utilizando-se uma termobalança do tipo DTG-60H da Shimadzu. Para realização das análises foram utilizados cadinhos de alumina, massa da amostra de aproximadamente $3,0 \text{ mg}$, na razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC dos materiais sintetizados foram feitas utilizando-se cerca de $1,0 \text{ mg}$ de amostra em cadinhos de alumínio que foram vedados com uma tampa de alumínio através de um prensador. Estas foram realizadas em um calorímetro tipo DSC-50, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, vazão de gás de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e no intervalo de temperatura de 30 a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas, assim como as discussões a respeito dos dados obtidos para os materiais sintetizados após a quimissorção dos gases amônia (NH_3), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e óxido de nitrogênio (NO). As fórmulas dos materiais serão genericamente denominadas por: $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrVOPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOHPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrVOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS DE PARTIDA POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

De acordo com as correlações de Chauvel et al (1995), as principais atribuições das bandas no espectro de infravermelho com transformada de Fourier (IR-TF) nos materiais fosfato de vanadila e seus derivados são:

- A água possui frequências de estiramento simétrico com comprimento de onda em 3568 cm^{-1} e 3374 cm^{-1} . A banda em 3136 cm^{-1} , estiramento simétrico, está relacionada ao grupo $\nu_s(\text{H}_2\text{O}-\text{V})$. Deformações angulares da água coordenada no fosfato de vanadila, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, ocorrem em 1608 cm^{-1} .

- As frequências de estiramentos simétricos em 1182 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} e 906 cm^{-1} são atribuídas ao grupo $\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$. Estas vibrações podem sofrer deslocamento para menores valores de frequência vibracional em decorrência do estado de oxidação do vanádio na estrutura lamelar e/ou a presença de metais substituintes do vanádio na rede cristalina.

- As bandas com frequências de estiramento simétricos em 1033 cm^{-1} e 995 cm^{-1} são relacionadas ao grupo $\nu_s(\text{V}=\text{O}^{3+})$.

- O valor da frequência de estiramento simétrico em 950 cm^{-1} é resultado da soma das frequências de estiramento simétrico do grupo (PO_4^{3-}) com deformações angulares na rede $\delta(\text{O}-\text{V}-\text{O})$.

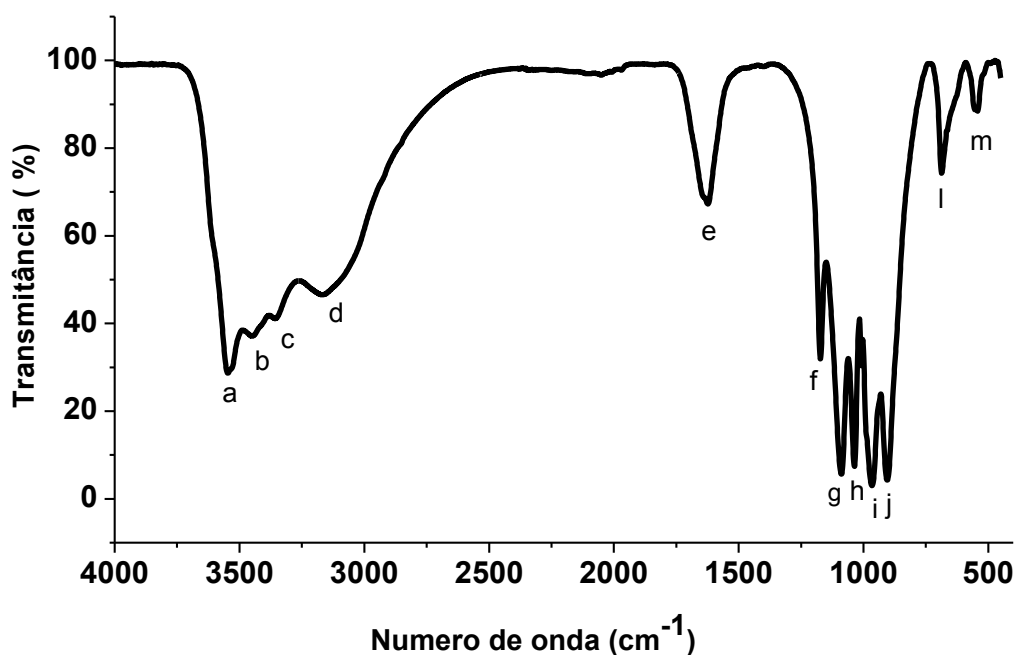
- A frequência de estiramento em 680 cm^{-1} é atribuída à rede cristalina do material $\nu_s(\text{VOPO}_4)_\infty$.

-A frequência de estiramento em 570 cm^{-1} está relacionada à frequência de vibração “oscilação” de moléculas de água existentes na rede cristalina ou coordenadas em complexos químicos (BUENO, 1989 apud ELSKEN; NAKAMOTO, 1986).

5.1.1 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 40, pode-se observar o espectro vibracional na região do infravermelho do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr.

Figura 40 – Espectro vibracional na região do infravermelho do $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr



As bandas observadas em 3543(a), 3455(b), 3351(c) e 3165(d) cm^{-1} , são atribuídas às frequências de estiramento simétricos da água livre e coordenada nos espaços interlamelares do $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A frequência de estiramento observada em 1632(e) cm^{-1} deve-se a deformação angulares da água coordenada ao vanádio na estrutura cristalina. As bandas em 1166(f) cm^{-1} e 1095(g) cm^{-1} são decorrência das frequências de estiramento simétricos do grupo fosfato (PO_4^{3-}). A banda presente em 1038(h) cm^{-1} relaciona-se à frequência de estiramento simétrico do grupo vanadila ($\text{V}=\text{O}^{3+}$). A frequência de estiramento em 965(i) cm^{-1} decorre da soma da frequência de estiramento simétrico do grupo (PO_4^{3-}) com a deformação angular na rede do grupo $\delta(\text{O}-\text{V}-\text{O})$. A banda em 901(j) cm^{-1} é relacionada à frequência de

estiramento simétrico do grupo (PO_4^{3-}) ou “vibração” da molécula de água na estrutura cristalina. As frequências de estiramento em $685(\text{l}) \text{ cm}^{-1}$ e $548(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ ocorrem devido a deformações angulares na rede cristalina do $(\text{VOPO}_4)_\infty$ e vibrações da molécula de água “oscilação”, respectivamente. As atribuições conferidas ao material, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, estão de acordo com aquelas estudadas por Chauvel et al (1995).

A utilização da espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio possibilita obter informações sobre as modificações estruturais ocorridas no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A análise das frequências de estiramentos simétricos, assimétricos ou deformações angulares presentes na estrutura do $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, permite-nos entender o quanto é afetada a estrutura cristalina quando ocorrem mudanças em sua composição química. As principais bandas do espectro vibracional na região do infravermelho do $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As T% indicam apenas intensidades relativas

Banda	Frequência vibracional (cm^{-1})	Atribuição
a	3543	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
b	3455	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
c	3351	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
d	3165	$\nu(\text{H}_2\text{O}-\text{V})$
e	1165	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
f	1166	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$
g	1095	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$
h	1038	$\nu(\text{V}=\text{O})$
i	965	$\nu(\text{PO}_4^{3-}) + \delta(\text{O}-\text{V}-\text{O})$
j	901	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$
l	685	ν rede $(\text{VOPO}_4)_\infty$
m	548	$\nu(\text{H}_2\text{O})$

5.1.2 Caracterização dos materiais de partida $MVOPO_4 \cdot 2H_2O$ (M=Mn, Al, Co e Cr) e $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$

Nas Figuras 41-44 podem-se observar os espectros de infravermelho médio dos materiais $MnVOPO_4 \cdot 2H_2O$, $AlVOPO_4 \cdot 2H_2O$, $CoVOPO_4 \cdot 2H_2O$ e $CrVOPO_4 \cdot 2H_2O$ dispersos em KBr. As bandas atribuídas na Tabela 6 são características da formação das estruturas propostas quando ocorrem mudanças na composição química inerente a relação V/Mn, V/Al, V/Co e V/Cr. No material fosfato de vanadila dopado com manganês, $MnVOPO_4 \cdot 2H_2O$, as principais bandas relativas aos grupos (PO_4^{3-}) , (VO) e (OVO) , estão sobrepostas no intervalo entre 1250 cm^{-1} a 900 cm^{-1} . Nos materiais $AlVOPO_4 \cdot 2H_2O$, $CoVOPO_4 \cdot 2H_2O$ e $CrVOPO_4 \cdot 2H_2O$ verifica-se a diminuição de intensidade da banda em 1044 cm^{-1} relativa ao grupo $(V=O^{2+/3+})$ com sobreposição pela banda de 946 cm^{-1} , resultado do somatório das frequências vibracionais dos grupos $\nu_s(PO_4^{3-})$ com deformações angulares do grupo $\delta(O-V-O)$. O aparecimento de bandas em “d” e “e” é indicativo da substituição de átomos de vanádio na rede cristalina pelos metais Mn, Al, Co e Cr.

Figura 41 - Espectro vibracional na região do infravermelho do material $MnVOPO_4 \cdot 2H_2O$ disperso em KBr

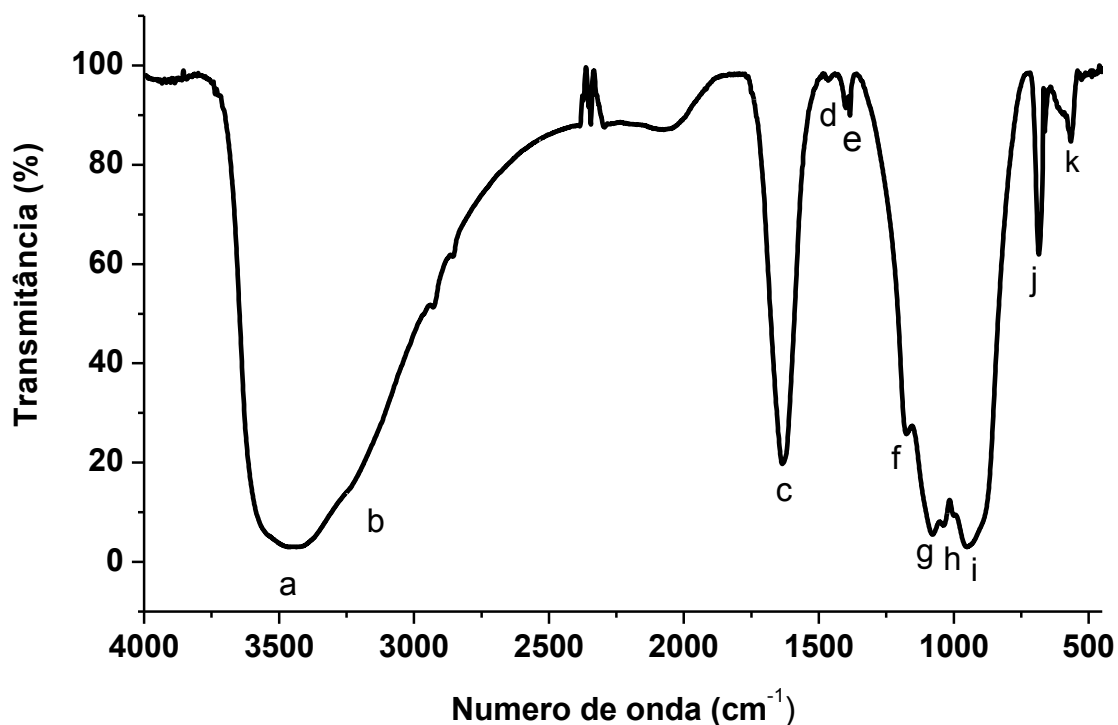


Figura 42 - Espectro vibracional na região de infravermelho do material $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr

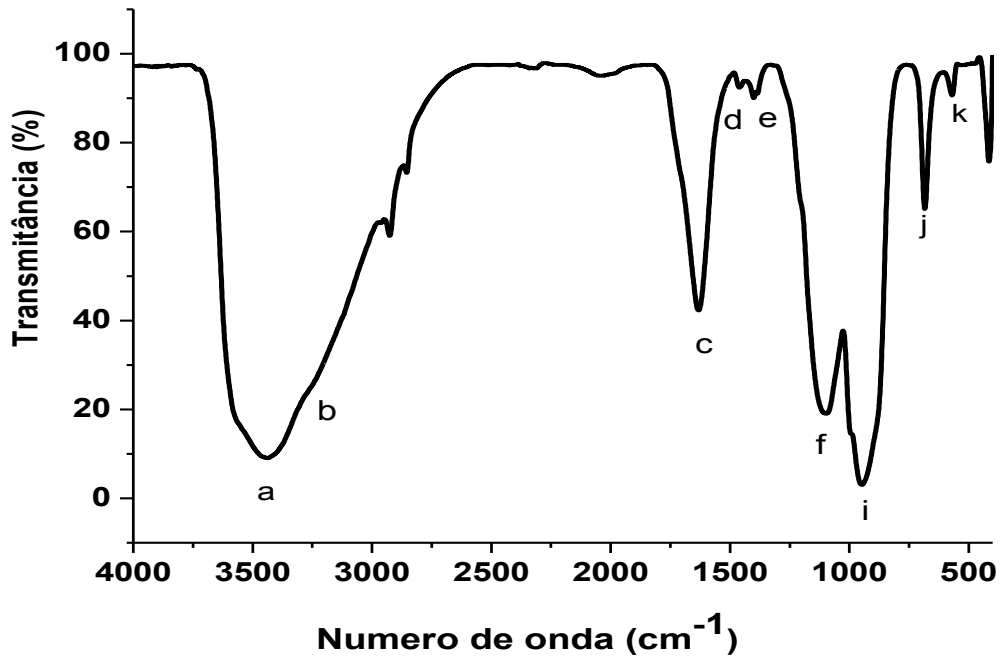


Figura 43 – Espectro vibracional na região do infravermelho do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr

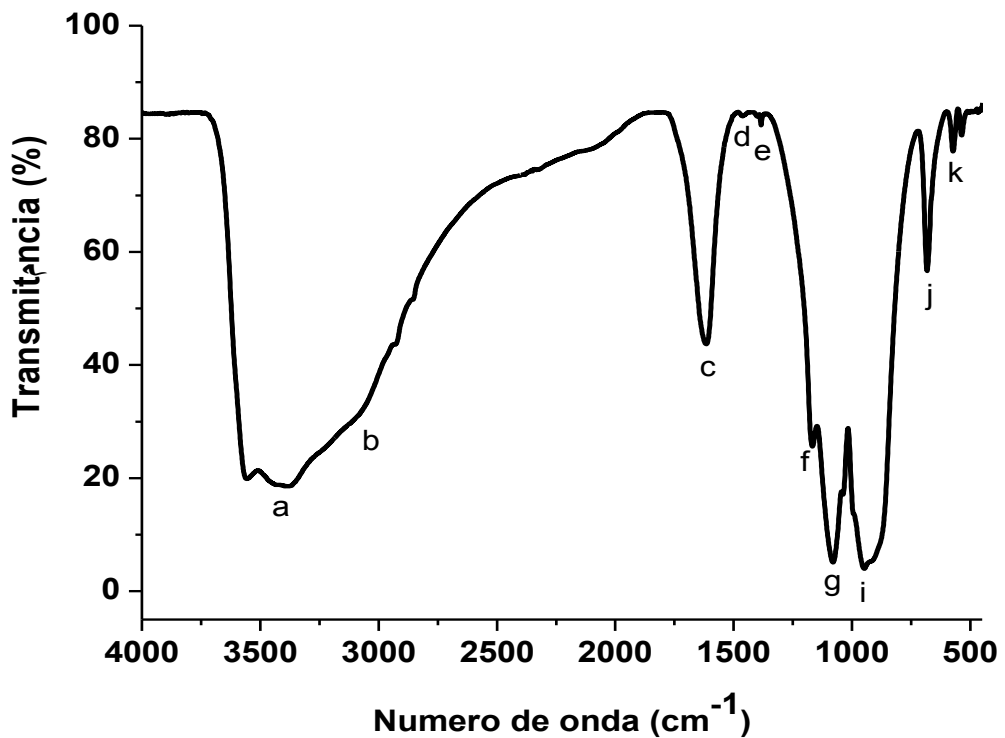
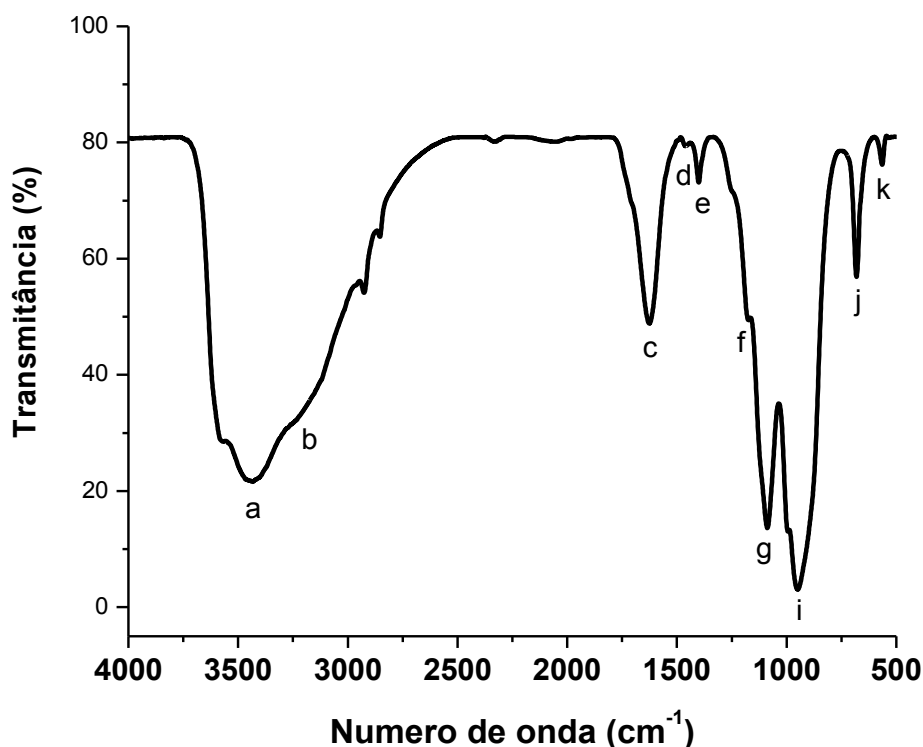


Figura 44 – Espectro vibracional na região do infravermelho do material $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr



Na Tabela 6 estão correlacionadas as principais bandas observadas no espectro de infravermelho médio dos materiais $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O manganês substitui átomos de vanádio na rede sem provocar a redução ou oxidação da nova estrutura hospedeira, o alumínio substitui alguns átomos de vanádio formando sítios tetraédricos o que contribui para diminuição de sítios de coordenação da molécula de água, enquanto o cobalto e cromo entram na estrutura reduzindo sítios de vanádio (MELÁNOVÁ et al, 1999). No fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, há uma água de coordenação e uma molécula de água de hidratação; a primeira está ligada diretamente ao centro metálico de vanádio, a segunda encontra-se entre as lamelas do hospedeiro. As bandas no espectro de infravermelho deste material têm intensidades máximas no intervalo de 3500 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} com intensidades relativas máxima de 74%. A inclusão do manganês para formar o material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ provoca maior aumento na hidratação em comparação com aqueles dopados por alumínio, cobalto e cromo. As principais bandas dos espectros vibracionais estão correlacionadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise comparativa das principais bandas na região de infravermelho médio para os materiais $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As %T indicam apenas intensidades relativas. Estiramento assimétrico dos grupos (MO_4), M=Mn, Al, Co e Cr

Banda	$\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	$\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	$\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	$\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	Atribuição
a	3464	3443	3407	3436	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
b	3213	3232	3102	3210	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
c	1636	1632	1621	1629	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
d	1466	1455	1458	1451	$\nu_{\text{ass}}(\text{MO}_4)$
e	1385	1400	1393	1397	$\nu(\text{P}=\text{O})$
f	1197	1124	1164	1182	$\nu(\text{PO}_4)$
g	1080	-	1076	1096	$\nu(\text{PO}_4)$
h	1044	-	-	-	$\nu(\text{V}=\text{O})$
i	946	947	946	957	$\nu(\text{PO}_4) + \delta(\text{O}-\text{V}-\text{O})$
j	677	682	684	678	ν rede $(\text{VOPO}_4)_\infty$
k	552	571	576	560	$\nu(\text{H}_2\text{O})$

Na Figura 45 está representado o espectro de infravermelho médio do hidrogeno fosfato de vanadila, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, em KBr. As principais bandas observadas: 3399 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} e 506 cm^{-1} são atribuídas as frequências de estiramento da água livre na estrutura cristalina, as bandas em 1190 cm^{-1} , 113 cm^{-1} e 981 cm^{-1} são atribuídas as frequências de estiramento dos grupos fosfatos (PO_4^{3-}), a banda em 1047 cm^{-1} é atribuída a frequência de estiramento do grupo ($\text{VO}^{2+/3+}$), a frequência de estiramento em 638 cm^{-1} é atribuída ao somatório das bandas de estiramento do grupo fosfato (PO_4^{3-}) com as deformação no grupo (O-V-O) da rede cristalina e a frequência em 528 cm^{-1} é relativo as frequências simétricas da rede cristalina ($(\text{VOPO}_4)_\infty$). Na Tabela 7 observam-se as principais bandas características do $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Figura 45 - Espectro vibracional na região do infravermelho do material $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr

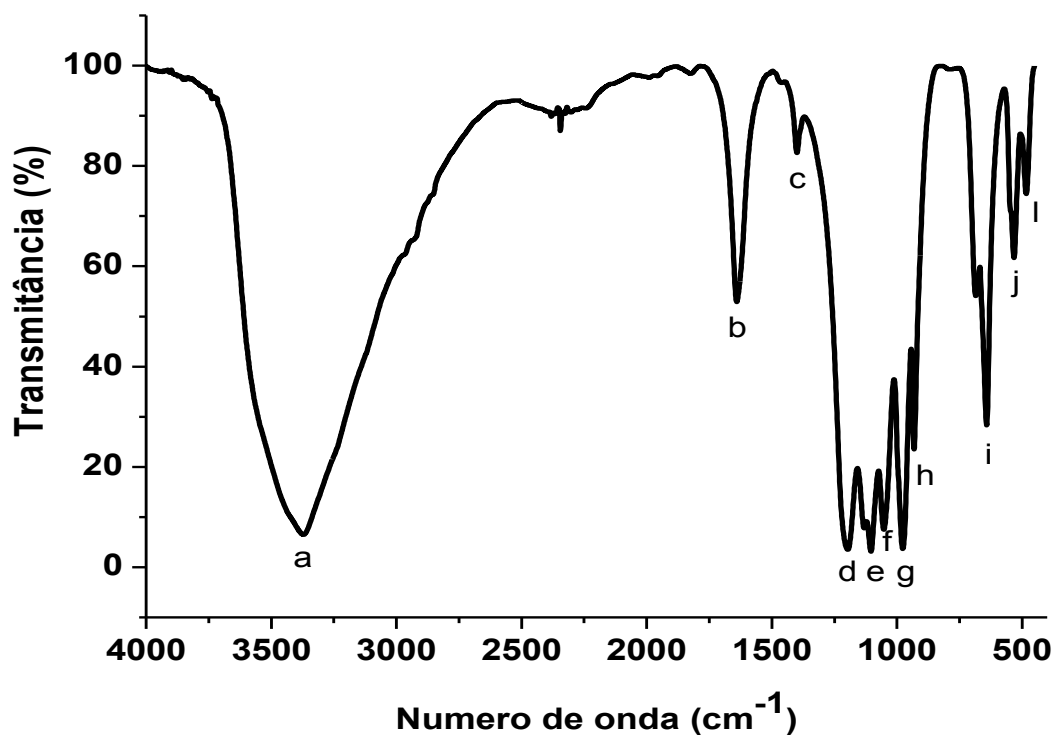


Tabela 7 - Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. As %T indicam apenas intensidades relativas

Banda	Frequência vibracional (cm^{-1})	% T	Atribuição
a	3399	92	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
b	1632	48	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
c	1406	17	$\nu(\text{P}=\text{O})$
d	1190	97	$\nu(\text{PO}_4)$
e	1113	97	$\nu(\text{PO}_4)$
f	1047	92	$\nu(\text{VO})$
g	981	97	$\nu(\text{PO}_4)$
h	925	23	$\nu(\text{V}=\text{O})$
i	638	28	$\nu(\text{PO}_4) + \delta(\text{O-V-O})$
j	528	39	ν rede $(\text{VOPO}_4)_\infty$
l	506	25	$\nu(\text{H}_2\text{O})$

5.2 FLORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) DOS SUBSTRATOS DOPADOS

Na Tabela 8 encontram-se os resultados percentuais na forma de óxido, obtidos por FRX dos materiais fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopado pelos metais alumínio, cobalto, manganês e cromo. A análise por esta técnica dos elementos constituintes das amostras permite comparar os valores percentuais na forma de óxido dos metais alumínio, cobalto, manganês e cromo frente ao percentual de vanádio e fósforo presentes em cada material sintetizado. Como se pode observar, a quantidade de vanádio na forma de V_2O_5 nos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (O asterisco “*” indica que a síntese do material foi realizada em atmosfera de óxido de nitrogênio) corresponde a 82,02% e 80,07%, respectivamente, o que é indicativo da redução dos átomos de vanádio da rede cristalina por este gás, não alterou significativamente a composição percentual destes elementos.

No hidrogeno fosfato de vanadila $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ apresentou teor de vanádio 93,15% que é superior ao observado no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este aumento percentual

ocorre devido à nova organização cristalina adquirida pelo $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ frente à organização cristalina do material, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os teores de vanádio aumentaram significativamente nas amostras dopadas com cobalto, alumínio e cromo frente ao fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No entanto, a dopagem do material com manganês reduz os teores de vanádio para 67,38%. Conforme se pode observar, elementos de menor estado de oxidação tendem a uma menor dopagem no fosfato de vanadila, enquanto, elementos de mais altos estados de oxidação, Cr e Mn, tendem a dopar mais facilmente, estes resultados são plausíveis com os estados de oxidação dos elementos cobalto, alumínio, cromo e manganês que são +2, +3, +6 e +7, respectivamente.

Tabela 8 - Composição química dos substratos determinada por FRX fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vandila e fosfato de vanadila dopados por cobalto, alumínio, manganês e cromo. O asterisco “*” indica que a síntese foi realizada em atmosfera de óxido de nitrogênio

MATRIZES	COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA FORMA DE ÓXIDO		
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	82,02% V_2O_5	17,98% P_2O_5	
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	80,07% V_2O_5	19,93 % P_2O_5	
$\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	93,15% V_2O_5	6,85% P_2O_5	
$\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93,36% V_2O_5	6,56% P_2O_5	0,08% Co_2O_3
$\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	89,34% V_2O_5	10,05% P_2O_5	0,62% Al_2O_3
$\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85,30% V_2O_5	6,24% P_2O_5	8,46% Cr_2O_3
$\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67,38% V_2O_5	15,92% P_2O_5	16,70% MnO

5.3 ADSORÇÃO DOS GASES NH_3 , H_2S E NO NAS MATRIZES

5.3.1 Cores adquiridas pelas matrizes em suspensão após adsorção com amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S)

Após a síntese das matrizes hospedeiras, procederam-se os testes de adsorção dos gases amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) em meio aquoso. Observou-se que as matrizes apresentam rápida reatividade em meio aquoso, sendo evidenciada pela mudança de coloração dos materiais (ver anexos A, B e C). As matrizes fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopados pelos metais manganês, alumínio e cromo quando reagiram com amônia adquiriram cor marrom, enquanto a matriz dopada por cobalto

adquiriu cor amarela. As matrizes fosfato de vanadila e fosfato de vanadila modificados pelos metais manganês, cobalto, alumínio e cromo mudaram para cor verde, exceto o hidrogênio fosfato vanadila que não apresentou mudança de coloração, permanecendo azul, quando reagiram em meio aquoso com o sulfeto de hidrogênio. Estas mudanças nas colorações dos materiais devem-se à redução dos átomos de vanádio da rede cristalina, que adquirem estado de oxidação +4 após a quimissorção do gás sulfeto de hidrogênio. Na Tabela 9, estão apresentadas as cores das matrizes antes e depois da adsorção com amônia (NH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) em suspensão.

Tabela 9 - Cores adquiridas pelas matrizes após reação em suspensão e no estado sólido. O asterisco no material VOPO₄.2H₂O* indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio

MATRIZES	COR DAS MATRIZES	COR APÓS ADSORÇÃO COM AMÔNIA	COR APÓS ADSORÇÃO COM SULFETO DE HIDROGÊNIO
VOPO ₄ .2H ₂ O	Amarelo	Marrom	Verde
VOPO ₄ .2H ₂ O*	Verde	Marrom	Verde
VOHPO ₄ .0,5H ₂ O	Azul	Cinza	Azul
CoVOPO ₄ .2H ₂ O	Verde	Amarelo	Verde
AlVOPO ₄ .2H ₂ O	Amarelo	Marrom	Verde
CrVOPO ₄ .2H ₂ O	Marrom	Marrom	Verde
MnVOPO ₄ .2H ₂ O	Marrom	Marrom	Verde

5.3.1.1 Massa de amônia adsorvida nos substratos

Após os testes em meio aquoso, procedeu-se a reatividade dos substratos inorgânicos com os gases amônia e sulfeto de hidrogênio no estado sólido. Cada medida de massa de amônia adsorvida na matriz foi realizada cinco vezes, antes e depois da adsorção, sendo posteriormente, realizado o cálculo da média das medidas. A diferença das médias das massas, antes e depois da adsorção, resulta na quantidade de amônia e/ou sulfeto de hidrogênio adsorção nos substratos. Os resultados obtidos da adsorção da amônia em mg/g de substratos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Massa em mg de amônia (NH₃) adsorvido nas matrizes sólidas VOPO₄.2H₂O, VOPO₄.2H₂O*, MnVOPO₄.3H₂O, AlVOPO₄.2H₂O, CoVOPO₄.2H₂O, VOHPO₄.0,5H₂O. O asterisco no material VOPO₄.2H₂O* indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio

SUBSTRATO	MASSA DE NH ₃ ADSORVIDA (mgNH ₃)
VOPO ₄ .2H ₂ O	112,13
VOPO ₄ .2H ₂ O*	100,94
VOHPO ₄ .0,5H ₂ O	96,57
CoVOPO ₄ .2H ₂ O	125,12
CrVOPO ₄ .2H ₂ O	145,12
AlVOPO ₄ .2H ₂ O	216,77
MnVOPO ₄ .3H ₂ O	200,40

5.3.1.2 Análise elementar de N e H das amostras após quimissorção da amônia (NH₃)

As percentagens de H e N nos substratos fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopados por alumínio, cobalto, cromo e manganês foram determinados por análise elementar, objetivando-se avaliar a capacidade de adsorção das matrizes modificadas pelos metais frente às matrizes fosfato de vanadila e hidrogeno fosfato de vanadila. Observa-se, analisando os dados da Tabela 10, que os substratos VOPO₄.2H₂O* (sintetizado em atmosfera de óxido de nitrogênio) e hidrogeno fosfato de vanadila VOHPO₄.0,5H₂O tiveram reduções na capacidade de adsorção do gás amônia em comparação com o fosfato de vanadila VOPO₄.2H₂O. Esta redução ocorre devido à redução de sítios ácidos nos átomos de vanádio em virtude da redução de V⁵⁺ para V⁴⁺, devendo-se a adsorção, nesta matriz, apenas a formação de ligação de hidrogênio que ocorre entre os hidrogênios do gás e substrato. O substrato dopado com cobalto apresentou mesma capacidade de adsorção de amônia que o substrato VOPO₄.2H₂O. Os substratos fosfatos de vanadila dopados por cromo, alumínio e manganês tiveram significativo aumento na sua capacidade de quimissorção do gás amônia. Os resultados apresentados indicam que a inclusão destes metais promove o aumento no número de sítios ácidos na estrutura e, conseqüentemente uma maior capacidade quimissorvedora para este gás. Os resultados da análise elementar (porcentagem de H e N) após a quimissorção da amônia estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise elementar dos substratos após a quimissorção de amônia (NH₃). O asterisco no material VOPO₄.2H₂O* indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio

SUBSTRATO	PRODUTO FINAL	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
VOPO ₄ .2H ₂ O*	VOPO ₄ .NH ₃ .2H ₂ O	3,1	8,6
VOPO ₄ .2H ₂ O	VOPO ₄ .1,5NH ₃ .2H ₂ O	3,0	10,0
VOHPO ₄ .0,5H ₂ O	VOHPO ₄ .NH ₃ .0,5H ₂ O	3,0	7,0
CoVOPO ₄ .2H ₂ O	CoVOPO ₄ .1,5NH ₃ .2H ₂ O	3,0	10,0
CrVOPO ₄ .2H ₂ O	CrVOPO ₄ .2NH ₃ .2H ₂ O	3,0	12,0
AlVOPO ₄ .2H ₂ O	AlVOPO ₄ .2,5NH ₃ .2H ₂ O	4,5	13,7
MnVOPO ₄ .3H ₂ O	MnVOPO ₄ .2,5NH ₃ .3H ₂ O	4,2	13,3

5.3.2 Massa após a adsorção de sulfeto de hidrogênio (H₂S)

Na Tabela 12 estão apresentados os valores adsorvidos de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em mgH₂S/g de matriz fosfato de vanadila, hidrogeno fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopados pelos metais alumínio, cobalto, cromo e manganês comparado com valores da literatura (NGUYEN-THANH; BANDOSZ; BLOCK 2005; ALONSON-VIGARIO et al, 2010; BATISTA 2012). Verifica-se que a matriz de VOPO₄.2H₂O adsorveu 70,08 mgH₂S/g de matriz, enquanto a matriz VOPO₄.2H₂O* (o asterisco “*” na matriz VOPO₄.2H₂O* indica síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio) teve redução de 40,41mg de sulfeto de hidrogênio frente a matriz VOPO₄.2H₂O, adsorvendo apenas 29,67 mgH₂S/g de matriz. Estes resultados indicam que o estado oxidado +5 do vanádio é fator determinante para que haja uma maior reação com o sulfeto de hidrogênio no estado sólido, uma vez que um menor estado de oxidação do vanádio acarreta em uma diminuição em sua acidez. Os materiais dopados AlVOPO₄.2H₂O, CoVOPO₄.2H₂O e CrVOPO₄.2H₂O tiveram redução na quantidade de sulfeto de hidrogênio adsorvido 26,12 mgH₂S, 44,32 mgH₂S e 56,06 mgH₂S por grama de substrato, respectivamente, quando comparadas com a matriz fosfato de vanadila, VOPO₄.2H₂O. A matriz MnVOPO₄.2H₂O apresentou significativo aumento na quantidade de sulfeto de hidrogênio, 86,94 mgH₂S/g de matriz quimissorvido, quando comparado com o material VOPO₄.2H₂O. Estes resultados confirmam que elevados estados de oxidação de metais substituintes na estrutura do fosfato de vanadila é fator determinante para uma maior

quimissorção deste gás, uma vez que, a incorporação de metais com elevado estado de oxidação aumenta a acidez do substrato. O material, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, teve entre as matrizes, a menor capacidade quimissorvedora, $0,90 \text{ mgH}_2\text{S/g}$ de matriz. As matrizes $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram as que apresentaram maiores quantidades de sulfeto de hidrogênio quimissorvido quando comparadas com substrato Montmorillonita pilarizada com Cu^{2+} que quimissorve $48,77 \text{ mgH}_2\text{S/g}$ de matriz.

Em termos percentuais, fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quimissorveu 7% em massa do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S), enquanto o seu derivado $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (o asterisco “*” indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio) quimissorveu, apenas, 3% em massa do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S). A inserção de cobalto para formar o hospedeiro, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, provocou a redução na quimissorção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) para 3% em massa do gás. A matriz fosfato de vanadila modificado por cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, teve a redução para 4% em massa de sulfeto de hidrogênio (H_2S) adsorvido. A matriz dopada por cromo, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ teve redução para 5% do gás sulfeto. A matriz modificada por manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adsorveu, 9% em massa de gás sulfeto de hidrogênio, sendo esta, a que apresentou melhor resultado de quimissorção deste gás. Estes resultados revelam que as matrizes: $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ e $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram redução na quantidade de gás quimissorvido devido a redução dos átomos de vanádio pelo óxido de nitrogênio (NO) e cobalto no estado de oxidação, +2, respectivamente.

Os materiais $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tem em suas estruturas átomos de alumínio e cromo que substituem os grupos (VO) na rede cristalina. O número de sítios ácidos nestas estruturas diminuem, desfavorecendo a quimissorção do sulfeto de hidrogênio.

Na matriz fosfato de vanadila modificado por manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tem-se a substituição de aproximadamente um quarto dos grupos (VO), no entanto, o manganês encontra-se no estado de oxidação +7. Os átomos de vanádio não sofrem perda ou ganho de elétrons durante a inserção deste metal, permanecendo no estado oxidado +5. No entanto, a inclusão do manganês na estrutura cristalina, aumenta a quantidade de sítios ácidos oriundos dos átomos de manganês, possibilitando uma maior quimissorção.

Como se pode observar na Tabela 12, os sete primeiros valores são resultados dos materiais adsorventes em estudo e os outros são dados obtidos na literatura (NGUYEN-THANH; BANDOSZ 2003; ALONSON-VIGARIO et al, 2010; BATISTA 2012). Os melhores resultados de adsorção de sulfeto de hidrogênio se deram com o substrato $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após medida de massa registrou-se uma quantidade de sulfeto de hidrogênio adsorvida de $86,94 \text{ mg H}_2\text{S/g}$ de matriz, o segundo melhor resultado de adsorção

de sulfeto de hidrogênio deu-se com o substrato $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a qual teve massa de 70,08 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ de matriz adsorvida. Comparando-se os resultados da literatura com os obtidos, apenas os valores da montmorillonita pilarizada com cobre obteve valores maiores que os substratos $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 12 – Massa em mg de sulfeto de hidrogênio (H_2S) adsorvido nas matrizes sólidas $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. O asterisco no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio

MATERIAIS ADSORVENTES	MASSA DE H_2S ADSORVIDO (mg $\text{H}_2\text{S/g}$)
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70,08
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$	29,67
$\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,12
$\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44,32
$\text{MnVOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	86,94
$\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56,06
$\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,90
Argila branca modificada com Ni^{2+} (1)	11,12
Argila branca modificada com Rodamina B (1)	10,13
Argila branca modificada com Co^{2+} (1)	4,66
Argila branca modificada com Cr^{3+} (1)	2,76
Argila branca pura (1)	2,62
Clinopitilolita (2)	1,4
Zeólita 13X (2)	1,0
Zeólita 5A (2)	0,5
Montmorillonita pilarizada com Cu^{2+} (3)	48,77
Montmorillonita pilarizada com Zn^{2+} (3)	20,94
Montmorillonita pilarizada com Fe^{3+} (3)	17,64
Montmorillonita pilarizada (3)	0,6

(1) BATISTA (2012).

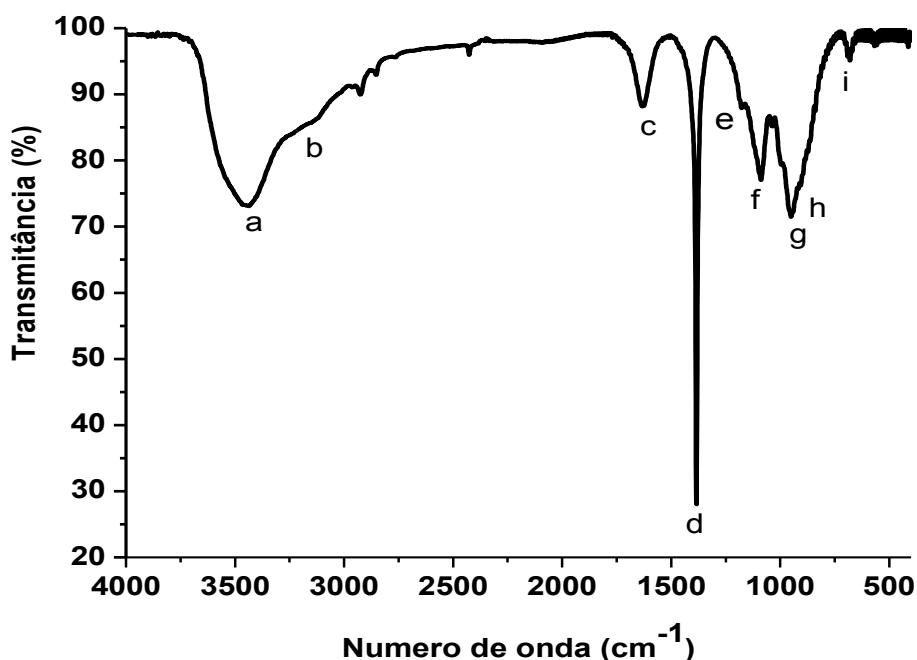
(2) ALONSO-VICARIO et al. (2010).

(3) NGUYEN-THANH; BLOCK; BANDOSZ (2003).

5.3.3 Caracterização dos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Na Figura 46, pode-se observar o espectro de infravermelho do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em pastilhas de KBr. As bandas em 3443 cm^{-1} (a) e 3161 cm^{-1} (b) são atribuídas às frequências de estiramento simétrico de moléculas de água coordenada e livre, enquanto a frequência de estiramento em 1631 cm^{-1} (c) é atribuída a deformação angular da água. As frequências de estiramento simétrico em 1177 cm^{-1} (e) e 895 cm^{-1} (h) são atribuídas aos grupos fosfato $\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$. A frequência de estiramento simétrico em 1088 cm^{-1} (f) é atribuída ao grupo vanadila $\nu_s(\text{V}=\text{O}^{2+/3+})$, enquanto a frequência de estiramento em 950 cm^{-1} (g) é resultado do somatório da frequência de estiramento simétrico do fosfato com as deformações angulares nas ligações oxigênio vanádio. A frequência de estiramento 689 cm^{-1} (i) é atribuída à rede da estrutura cristalina $(\text{VOPO}_4)_\infty$. A frequência de estiramento em 1384 cm^{-1} (d), mais proeminente, atribuiu-se ao estiramento do óxido de nitrogênio coordenado ao vanádio da estrutura.

Figura 46 – Espectro vibracional na região de infravermelho do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr



Na Tabela 13, estão apresentados os dados de frequência vibracional em cm^{-1} , porcentagem de transmitância, intensidades e atribuições das principais bandas presentes no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Estes resultados confirmam a coordenação do ligante ânion nítróxido (NO^-) ao vanádio presente na rede cristalina. Vale ressaltar ainda, que não se

observou coordenação das espécies químicas óxido de nitrogênio (NO^0) e cátion nitrosônio (NO^+) nestes hospedeiros.

Tabela 13 - Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. As %T indicam apenas intensidades relativas

Banda	Frequência vibracional em cm^{-1}	%T	Atribuições
$\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
a	3443	26	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
b	3161	13	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
c	1631	12	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
d	1384	70	$\nu(\text{NO-V})$
e	1177	10	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$
f	1088	21	$\nu(\text{V=O})$
g	950	28	$\nu(\text{PO}_4^{3-}) + \delta(\text{O-V-O})$
h	895	21	$\nu(\text{PO}_4^{3-})$
i	689	4	$(\text{VOPO}_4)_\infty$

O espectro de infravermelho do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr está apresentado na Figura 47. As principais bandas no espectro de infravermelho estão apresentadas na Tabela 14. Conforme se pode evidenciar através do pico em 1384 cm^{-1} (d), o material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ também apresenta reatividade química para a espécie óxido de nitrogênio. Evidencia-se também que os demais materiais hidrogeno fosfato de vanadila e fosfatos de vanadila dopados por alumínio, cobalto e cromo não apresentaram reatividade com este gás nas condições reacionais citadas neste trabalho. A não reatividade do gás óxido de nitrogênio (NO) deve-se aos baixos estados de oxidação que o vanádio adquire na estrutura hospedeira quando há inserção destes íons metálicos.

Figura 47 – Espectro vibracional de infravermelho do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ disperso em KBr

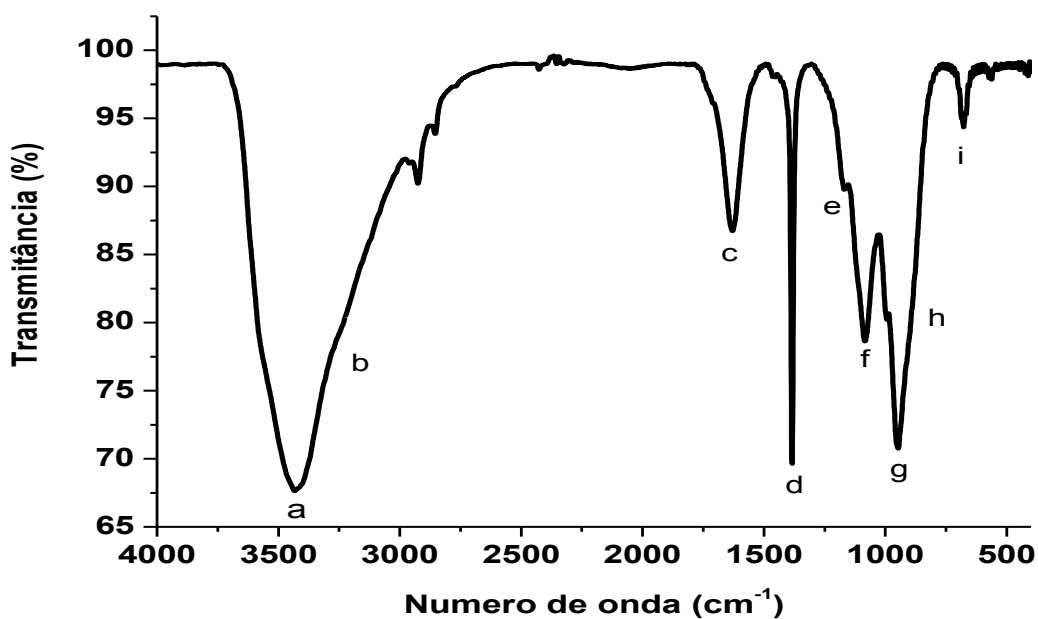


Tabela 14 - Análise das bandas na região de infravermelho médio para o material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. As %T indicam apenas intensidades relativas

Banda	Frequência vibracional em cm^{-1}		Atribuições
	$\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$		
a	3420		$\nu(\text{H}_2\text{O})$
b	3254		$\nu(\text{H}_2\text{O})$
c	1632		$\nu(\text{H}_2\text{O})$
d	1384		$\nu(\text{NO-V})$
e	1170		$\nu(\text{PO}_4)$
f	1084		$\nu(\text{V=O})$
g	947		$\nu(\text{PO}_4) + \delta(\text{O-V-O})$
h	899		$\nu(\text{PO}_4)$
i	677		$\nu(\text{VOPO}_4)_\infty$

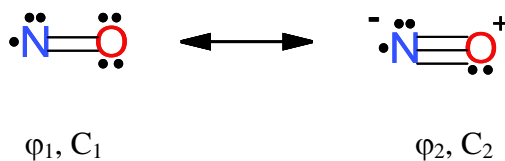
Na Tabela 15, estão correlacionadas as principais bandas de $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Observa-se que a frequência de estiramento do óxido de nitrogênio, apresenta mesmo valor vibracional em ambas as estruturas hospedeiras.

Tabela 15 – Correlação das bandas na região de infravermelho para os produtos obtidos $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bandas	Frequência vibracional em cm^{-1}	Frequência vibracional em cm^{-1}	Atribuições
	$\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
a	3443	3420	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
b	3161	3254	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
c	1631	1632	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
d	1384	1384	$\nu(\text{NO-V})$
e	1177	1170	$\nu(\text{PO}_4)$
f	1088	1084	$\nu(\text{V=O})$
g	950	947	$\nu(\text{PO}_4) + \delta(\text{O-V-O})$
h	895	899	$\nu(\text{PO}_4)$
i	689	677	$\nu(\text{VOPO}_4)_\infty$

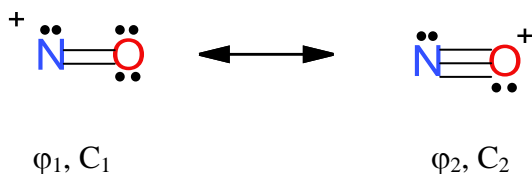
Nos itens 1, 2 e 3, estão representados, a teoria de ressonância e dados teóricos de infravermelho calculados pelo método B3LYP/6-311++G** para o monóxido de nitrogênio (NO), cátion nitrosônio (NO^+) e ânion nitrosônio (NO^-) segundo Firme (2012). Na Tabela 16 apresentam-se as frequências de estiramento, em cm^{-1} e constante de força, em mDyne/A, para monóxido de nitrogênio, cátion nitrosônio e ânion nitrosônio. Os resultados experimentais apresentados confirmam os dados teóricos calculados por este método computacional.

1) NO (monóxido de nitrogênio)



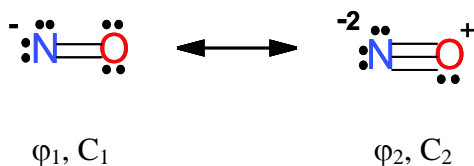
$$\Psi_{\text{NO}} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \therefore c_1 + c_2 = 1 \therefore c_1 > c_2 \therefore 2,0 < \text{OL} < 2,5$$

2) NO⁺ (cátion nitrosônio)



$$\Psi_{\text{NO}^+} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \therefore c_1 + c_2 = 1 \therefore c_1 = c_2 \therefore \text{OL} = 2,5$$

3) NO⁻ (ânion nitrosônio)



$$\Psi_{\text{NO}^-} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \therefore c_1 + c_2 = 1 \therefore c_1 \gg c_2 \therefore \text{OL} = 2,0$$

Tabela 16 - Frequência de estiramento, em cm^{-1} e constante de força, em mDyne/\AA , para monóxido de nitrogênio, cátion nitrosônio e ânion nitrosônio, calculados pelo método B3LYP/6-311++G**

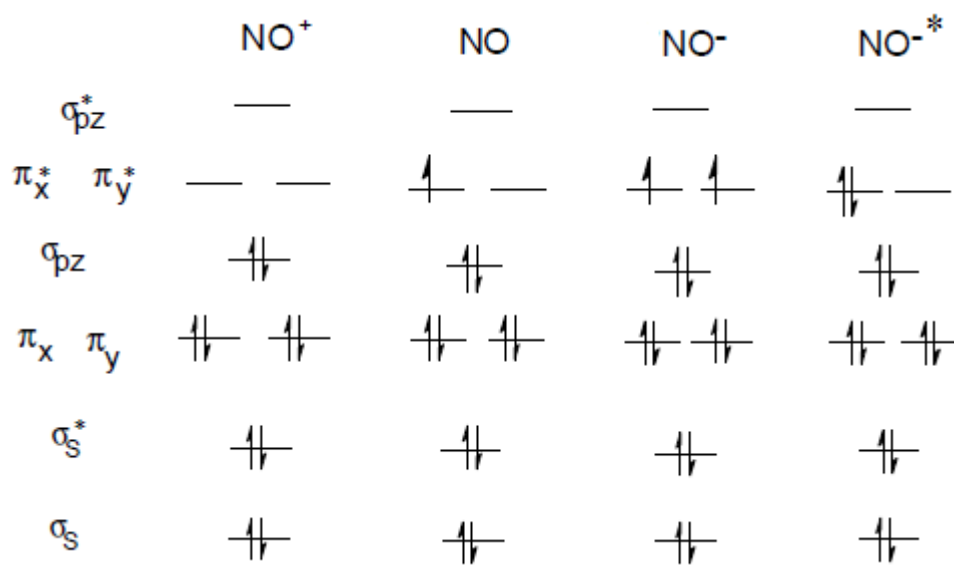
Espécie	Nox (N)	Comprimento da ligação (Å)	Constante de força (mDyne/Å)	Frequência de estiramento (cm^{-1})	Ordem de ligação formal (OL)
NO ⁻	-1	1,26	18,3	1448	2,0
NO ^o	+2	1,15	34,3	1979	2,0<OL<2,5
NO ⁺	+3	0,95	54,4	2491	2,5

Fonte: adaptado de Firme (2012)

O óxido de nitrogênio, NO^o, de acordo com o diagrama de energia da Figura 48, possui apenas um elétron no orbital 2p- π . Isto implica dizer que a espécie NO^o tem ordem de ligação entre 2,0<OL<2,5. A remoção de um elétron na espécie NO^o gera o íon NO⁺, cuja

ordem de ligação é 3,0. A adição de um elétron, gera o íon NO^- , cuja ordem de ligação é 2,0. Conforme se evidencia, o óxido de nitrogênio, ao ganhar ou perder elétrons terá aumento ou diminuição na sua densidade eletrônica, o que implica em um aumento ou diminuição no comprimento da ligação. Dados experimentais, de diversos autores (ADDISON; LEWIS, 1955; MACHURA, 2005) que trabalham com complexos de metais de transição, demonstraram que a adição de um elétron provoca o enfraquecimento na ligação M-NO levando às frequências de estiramento, $\nu(\text{NO})$, em compostos metálicos para a região entre 1.300 a 1.500 cm^{-1} . Tais argumentos confirmam às atribuições para o óxido de nitrogênio (NO), em 1384 cm^{-1} , observadas nos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVO} \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura 48 - Diagramas de energia para o monóxido de nitrogênio em seus diversos estados de oxidação



Fonte: AKHMETOV (1973)

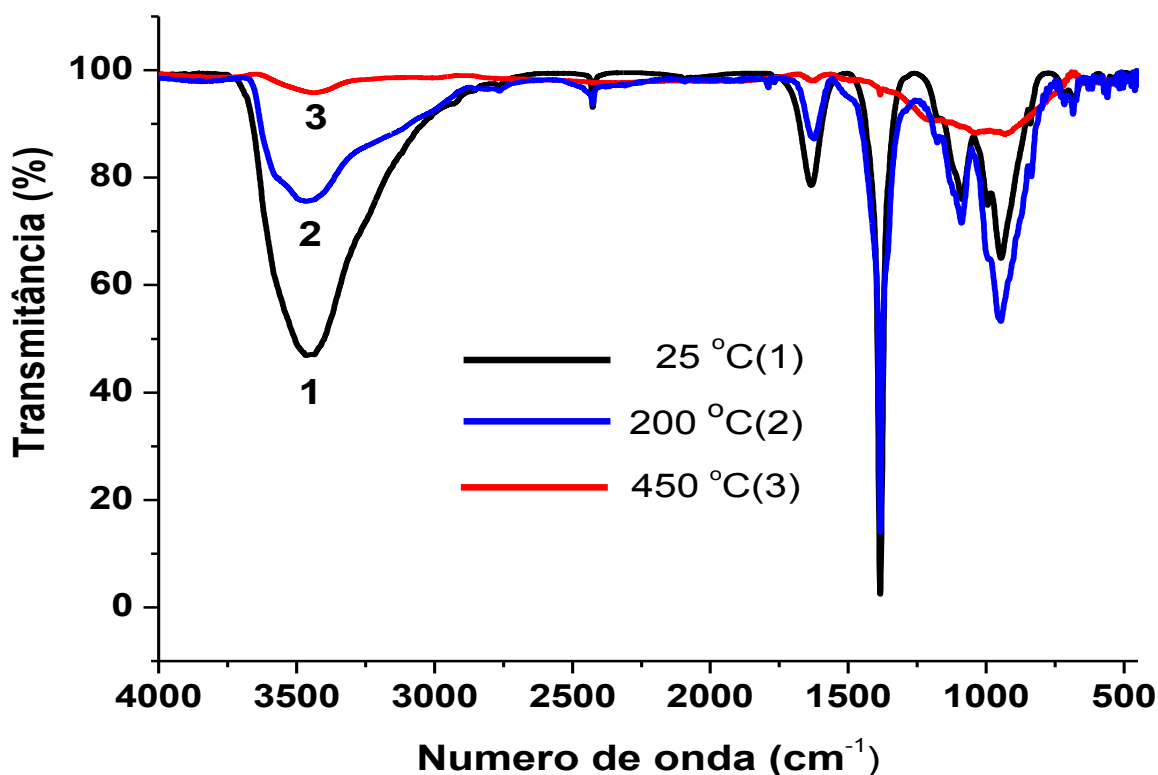
5.3.4 Estabilidade térmica dos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Os espectros de $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, na região de vibração entre (1300-1500 cm^{-1}), Figura 49, permitiu-nos obter informações sobre a estabilidade térmica e mudanças estruturais que ocorre neste material, quando aquecido até 450 °C. A permanência do pico em 1384 cm^{-1} indica elevada estabilidade térmica do óxido nítrico em temperaturas de até 200° C, quando este se encontra coordenado ao vanádio nas estruturas dos hospedeiros.

Pode-se avaliar o quão é afetada a estabilidade térmica do gás monóxido de nitrogênio coordenado ao vanádio, nos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e

$\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, através da análise de infravermelho monitorando a frequência de estiramento em 1384 cm^{-1} . No espectro da Figura 49, observa-se que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (1) o pico de NO no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tem intensidade relativa de 98%, a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (2) o pico tem intensidade relativa de 87%, com perda de 13% na intensidade relativa. A $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (3) o material sofre colapso da estrutura com formação do pirofosfato de vanadila e liberação total do monóxido de nitrogênio. Termicamente, este material pode ser recuperado a forma VOPO_4 por aquecimento controlado de, no máximo, até $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

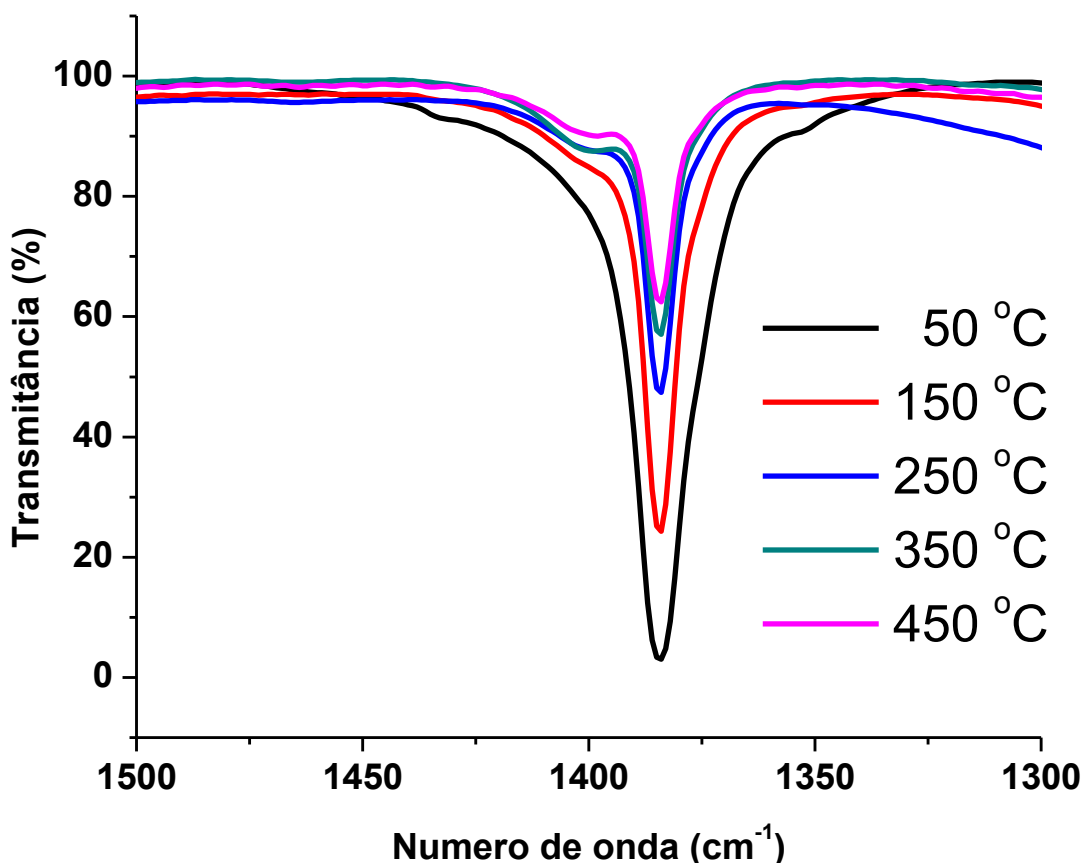
Figura 49 - Acompanhamento por espectroscopia de infravermelho da liberação do grupo NO no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em KBr a diferentes temperaturas. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (1) $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (2) $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (3)



Em outro experimento, 0,5 g do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi aquecido em uma mufla e ao ar atmosférico a uma taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, a cada intervalo de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ uma amostra do material era analisada por infravermelho, (Figura 50). Durante as etapas de aquecimento, 50 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, o pico em 1384 cm^{-1} característico de óxido de nitrogênio coordenado, apresentou diminuição acentuada da intensidade de transmitância (T%) de 93% a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para 32% a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ da banda presente em 1384 cm^{-1} , associado à liberação térmica do gás óxido de nitrogênio da estrutura hospedeira. Em temperaturas superiores a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, ocorre o colapso da estrutura de maneira similar aquela observada no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

conforme pode-se evidenciar pelas curvas TG-DTG na Figura 62. Ao analisarmos o espectro de infravermelho na faixa de temperatura entre 1500 a 1300 cm^{-1} observa-se que há diminuição significativa do pico em 1384 cm^{-1} em função do aumento da temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. A $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a intensidade relativa máxima é de 98% e diminui para 32% quando atinge a temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. As curvas obtidas por infravermelho na Figura 50 confirmam os resultados obtidos para dessorção, por aquecimento, no material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, estas, tem as mesmas características daquelas observados para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

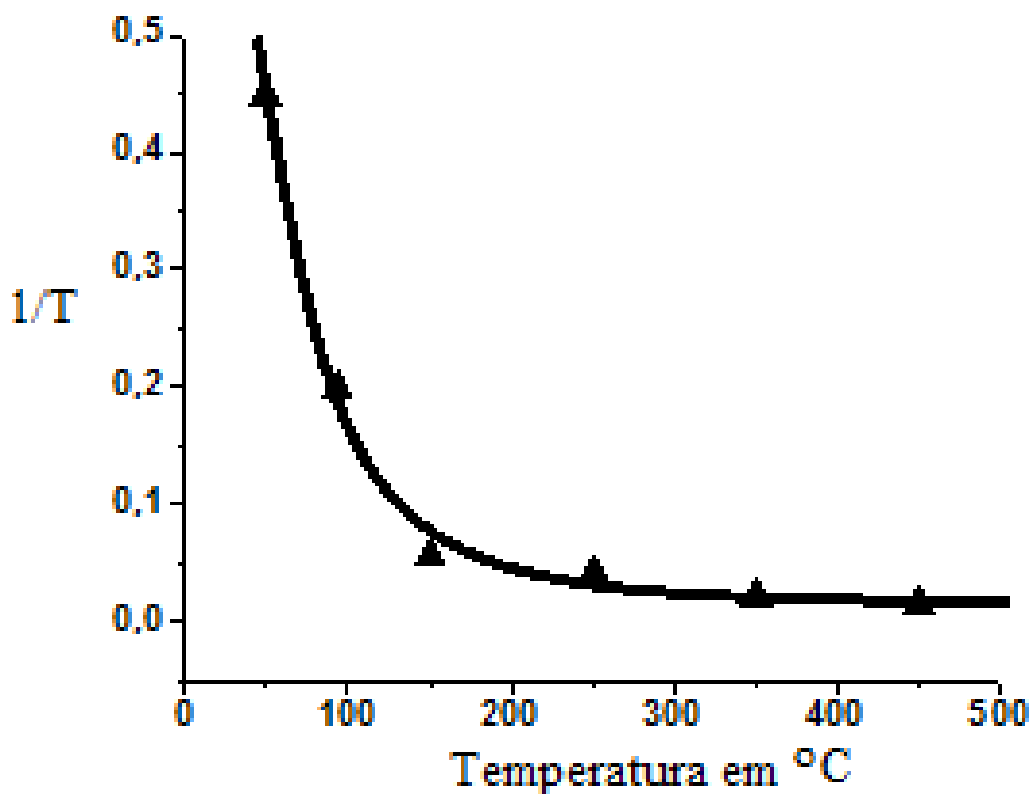
Figura 50 - Acompanhamento por infravermelho da liberação do grupo NO no material $\text{MnVO PO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes temperaturas



A curva da Figura 51, obtida a partir de dados de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e inverso da transmissância ($1/T$) da Figura 50, representa a dessorção do óxido nítrico ($1/T$ versus a Temperatura em $^{\circ}\text{C}$) do composto $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Observa-se que a curva descreve uma assíntota tendendo a zero, o que é característico da liberação do óxido de nitrogênio da matriz. No intervalo de temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ há uma queda mais acentuada do inverso da transmissância. Entre as temperaturas de 250° a 450° , temos uma tendência à

suavização na curva, em virtude da diminuição na concentração do gás no material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura 51 - Curva de dessorção de $1/T$ ($1/T$ = inverso da transmitância) versus a temperatura para o material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes temperaturas



5.4 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

5.4.1 Difratograma de raios-X dos precursores

As Figuras 52 e 53 apresentam difratogramas de raios-X típicos do pó do material obtido $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os principais picos analisados no difratograma da Figura 52 foram $11,9^\circ$, $18,6^\circ$, $23,9^\circ$ e $37,7^\circ$. Estes picos são associados aos planos (001), (101), (002) e (003) com distância interplanar “d” iguais a 0,74 nm, 0,48 nm, 0,37 nm e 0,24 nm, respectivamente, os quais estão de acordo com os valores reportados na literatura (FARIAS, 2003; ZAMPRONIO; OLIVEIRA, 2004; SERIO et al, 2007). A Figura 53 apresenta o difratograma do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (O asterisco “*” no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ indica síntese em uma atmosfera redutora de gás óxido de nitrogênio), em destaque os planos (001), (002) e (003). Analisando-se os difratogramas das Figuras 52 e 53, observa-se que a síntese na atmosfera redutora produziu um material bem mais cristalino e de maior pureza em comparação a

síntese convencional citada na literatura (FARIAS, 2003; ZAMPRONIO; OLIVEIRA, 2004; SERIO et al, 2007). Na Tabela 17, podemos comparar os valores de 2θ e distâncias interplanares dos principais picos dos materiais preparados via síntese convencional e em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio.

Figura 52 - Difratoograma obtido para o material sintetizado, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

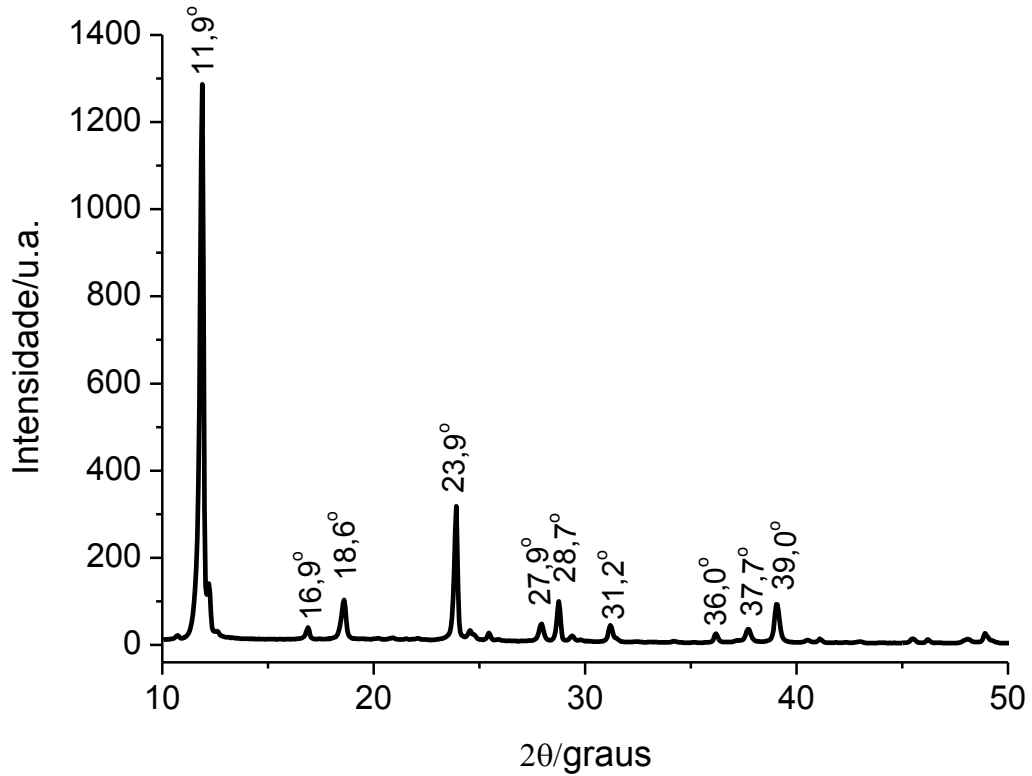
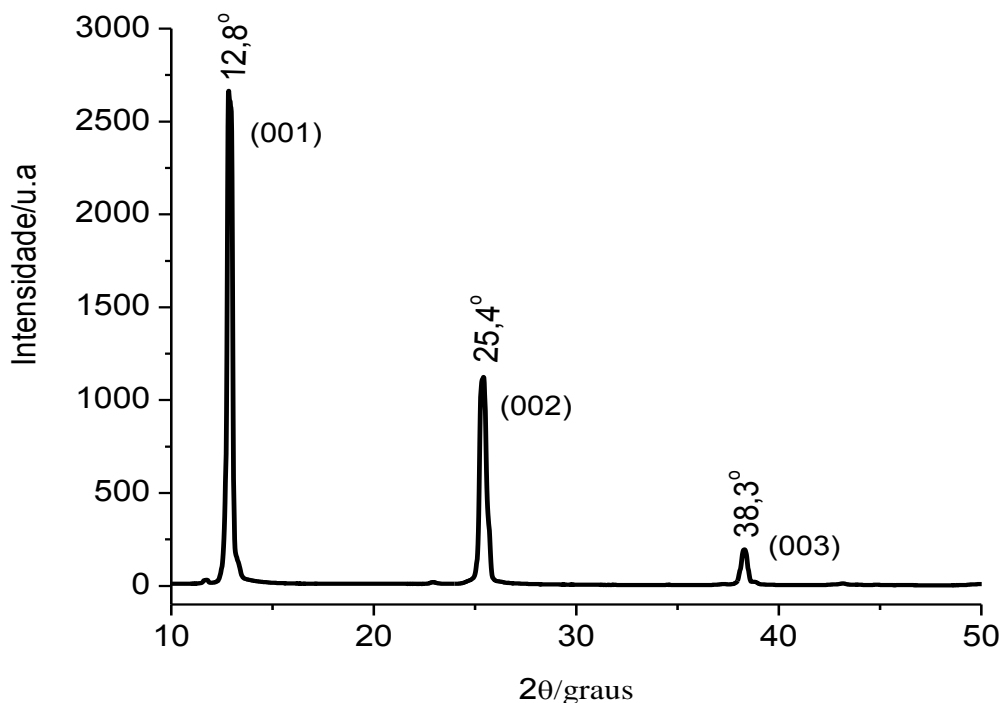


Figura 53 - Difratoograma obtido para o material sintetizado, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (o asterisco no fórmula $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ indica síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio)



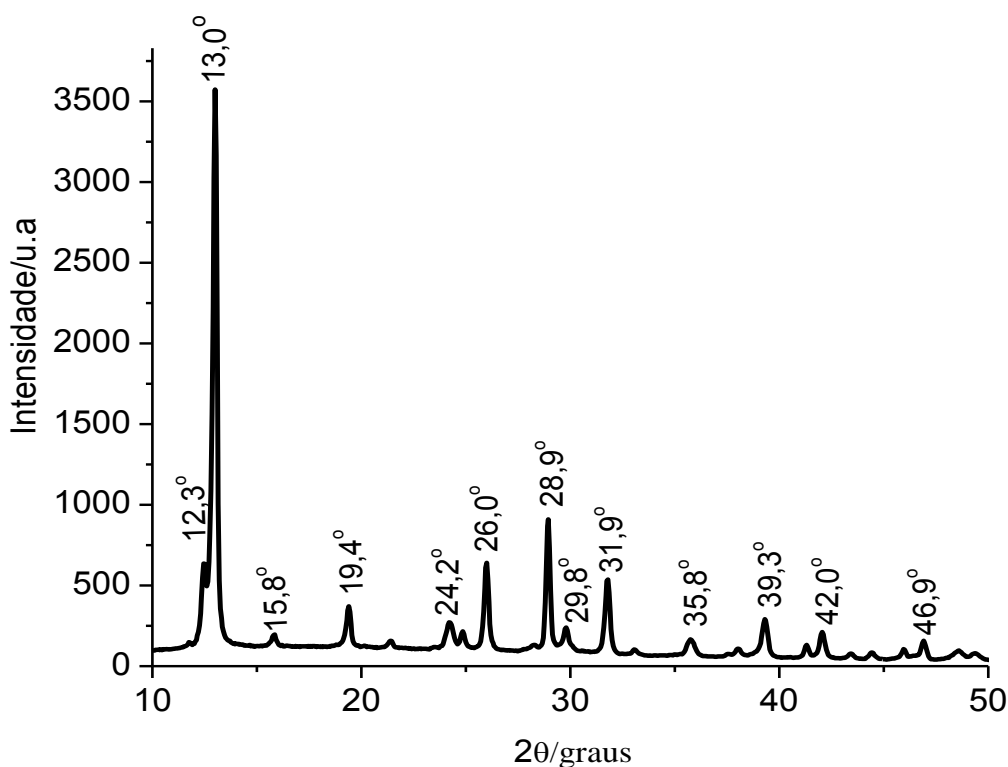
Comparando-se os valores da Tabela 17, pode-se observar que a síntese na atmosfera redutora de óxido de nitrogênio, desloca o valor de 2θ , $11,9^\circ$, para maiores valores de ângulos com conseqüente desaparecimento do plano (101). Este resultado é sugestivo da redução dos átomos de vanádio de V^{5+} para V^{4+} presentes na estrutura cristalina, o que acarreta a diminuição dos espaços existentes entre as lamelas do fosfato de vanadila quando sintetizados nesta atmosfera.

Tabela 17 - Valores de 2θ , distância interplanar e percentagem relativas entre os principais picos observados no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ síntese convencional e $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio

$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ síntese convencional			$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de NO		
Valores (2θ)	Planos	Distância interplanar (nm)	Valores (2θ)	Planos	Distância interplanar (nm)
$11,9^\circ$	001	0,74	$12,8^\circ$	001	0,69
$18,6^\circ$	101	0,48	-	-	-
$23,9^\circ$	002	0,37	$25,4^\circ$	002	0,35
$37,7^\circ$	003	0,24	$38,3^\circ$	003	0,23

O difratograma do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na Figura 54, exibe picos com valores de 2θ iguais a $13,0^\circ$, $15,8^\circ$, $19,4^\circ$, $24,2^\circ$, $26,0^\circ$, $28,9^\circ$, $29,8^\circ$, $31,9^\circ$, $35,8^\circ$, $39,3^\circ$, $42,0^\circ$ e $46,9^\circ$. Os valores de 2θ correspondem ao espaçamento “d” 0,68 nm, 0,56 nm, 0,46 nm, 0,36 nm, 0,34 nm, 0,31 nm, 0,30 nm, 0,28 nm, 0,25 nm, 0,23 nm, 0,21 nm e 0,19 nm, respectivamente. O pico majoritário em 13° relativo ao plano (001) é referência para se entender o aumento ou a diminuição dos espaços lamelares “d” na estrutura cristalina do fosfato de vanadila modificado pelo metal manganês. Comparando-se o pico correspondente a 13° da estrutura cristalina do $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na Figura 54 com o valor do pico em $11,9^\circ$, Figura 52, presente no difratograma da estrutura cristalina, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, evidencia-se que houve um pequeno deslocamento para valores de mais alto ângulo. Este resultado indica que a inserção de manganês na rede cristalina do fosfato de vanadila, diminui os espaçamentos entre as placas deste material. A diminuição do espaçamento entre as placas ocorre devido à interação entre o manganês e o átomo de oxigênio do grupo fosfato. O manganês se encontra coordenado octaédricamente na estrutura o que permite haver a sobreposição π dos orbitais d do átomo de manganês com os orbitais p dos oxigênios, que estão diretamente ligados ao vanádio.

Figura 54 - Difratograma obtido para o material sintetizado, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



No difratograma apresentado na Figura 55, observam-se os picos característicos para 2θ do material lamelar $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os valores de ângulos observados $12,3^\circ$, $16,9^\circ$, $25,6^\circ$, $34,1^\circ$, 43° e $45,6^\circ$ correspondem aos espaçamentos “d” com valores de distâncias interplanares 0,71 nm, 0,52 nm, 0,35 nm, 0,26 nm, 0,21 nm e 0,2 nm, respectivamente. Os picos em $12,3^\circ$, $25,6^\circ$ e $37,1^\circ$ devem-se à presença da fase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os picos $16,9^\circ$, $34,1^\circ$, 43° e $45,6^\circ$ são característicos da fase $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em que o cobalto, inserido na rede cristalina, encontra-se octaedricamente coordenado. O valor do pico em $16,9^\circ$ indica que o houve deslocamento do plano (001) na estrutura cristalina do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conseqüentemente, as distâncias interplanares neste material sofreram uma drástica diminuição frente a fase cristalina $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na Tabela 18, pode-se comparar os principais valores de 2θ e distâncias interplanares “d” observados nos materiais fosfato de vanadila síntese convencional, síntese em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio e fosfato de vanadila dopado por cobalto em relação aos planos (001), (002) e (003).

Figura 55 – Difratograma obtido para o material sintetizado, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

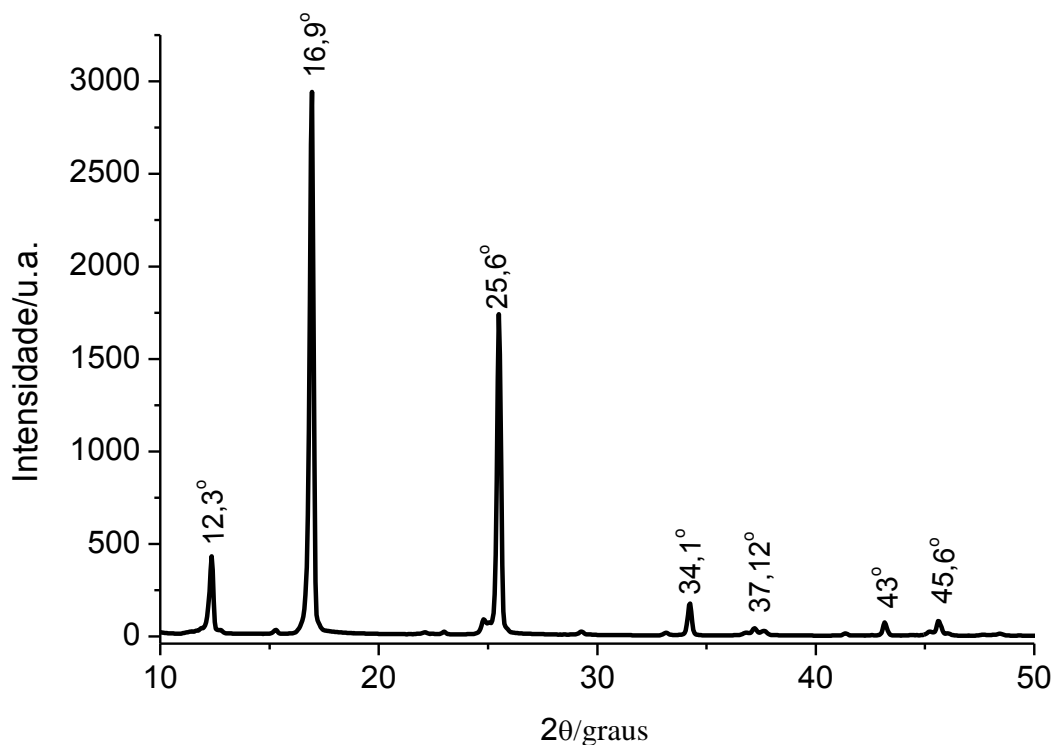
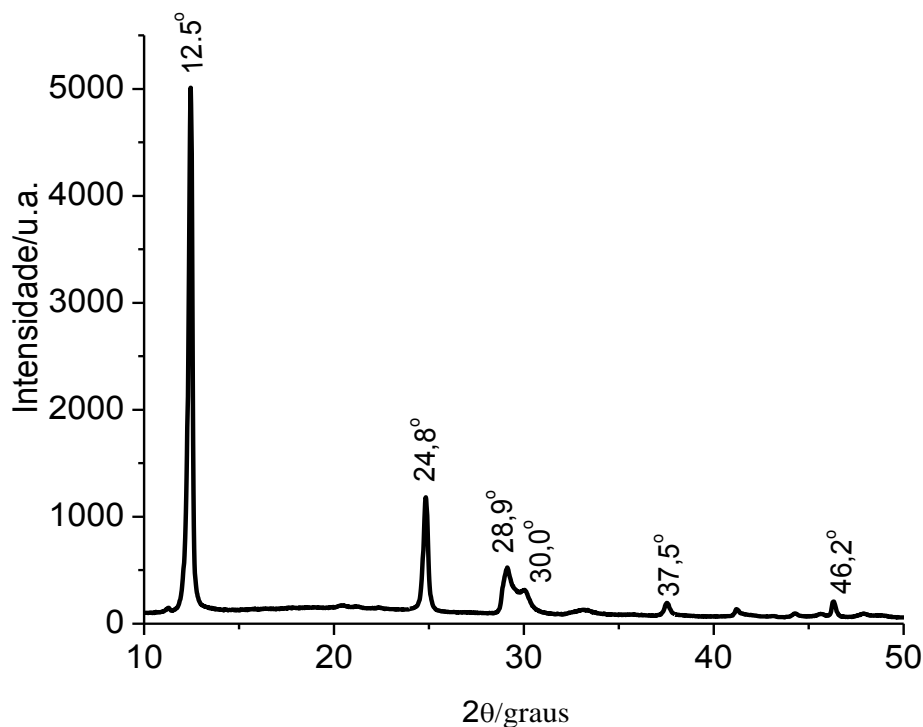


Tabela 18 - Valores comparativos de 2θ e distâncias interplanares observados nos materiais fosfato de vanadila sínteses convencional, sínteses em atmosfera de óxido de nitrogênio e fosfato de vanadila modificado por cobalto em relação aos planos (001), (002) e (003)

Planos	VOPO ₄ .2H ₂ O síntese convencional		VOPO ₄ .2H ₂ O síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio		CoVOPO ₄ .2H ₂ O	
	2θ	Distância interplanar (nm)	2θ	Distância interplanar (nm)	2θ	Distância interplanar (nm)
001	11,9	0,74	12,8	0,69	16,9	0,52
002	23,9	0,37	25,4	0,35	25,6	0,35
003	37,7	0,24	38,3	0,23	37,1	0,24

Na Figura 56 podem-se observar seis picos para o material cristalino CrVOPO₄.2H₂O. Os valores dos ângulos observados 12,5°, 24,8°, 28,9°, 30,0°, 37,5° e 46,2° correspondem a um espaçamento “d” iguais a 0,70 nm, 0,36 nm, 0,30 nm, 0,24 nm e 0,19 nm, respectivamente. Atribui-se o aparecimento dos picos com valores de ângulos 28,9°, 30,0° e 46,2° a inclusão de átomos de cromo a rede cristalina do fosfato de vanadila.

Figura 56 - Difratoograma obtido para o material sintetizado, CrVOPO₄.2H₂O



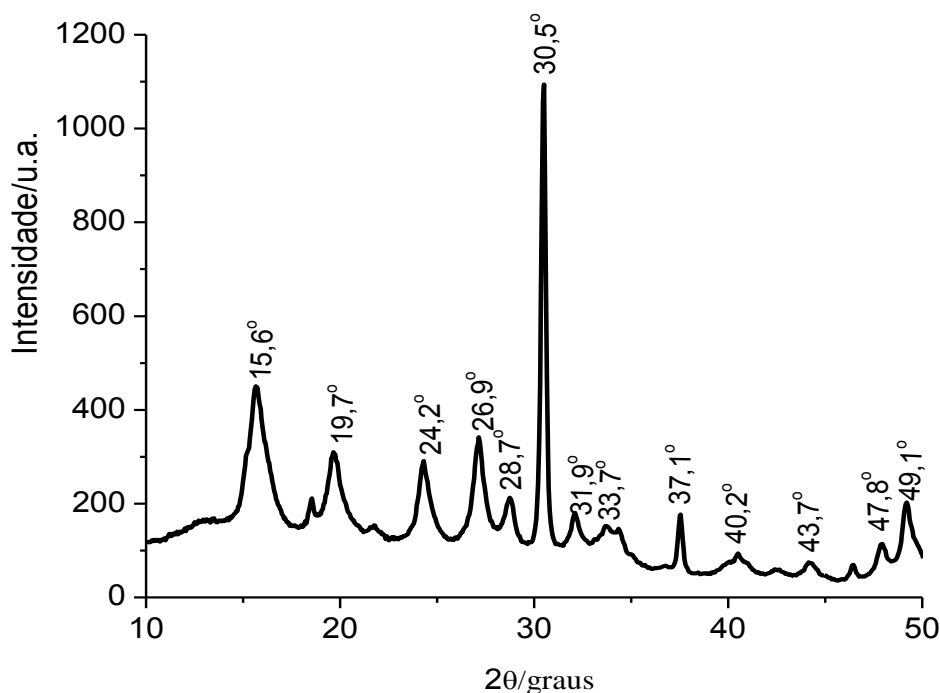
Na Tabela 19, está correlacionado os valores observados relativos aos planos (001), (002) e (003) com aqueles observados para o fosfato de vanadila síntese convencional e síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio com o material $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 19 - Comparação dos valores de 2θ e distâncias interplanares dos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ síntese convencional, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio e $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Planos	$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ síntese convencional		$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio		$\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	2θ	Distância interplanar (nm)	2θ	Distância interplanar (nm)	2θ	Distância interplanar (nm)
001	11,9	0,74	12,8	0,69	12,5	0,70
002	23,9	0,37	25,4	0,35	24,8	0,36
003	37,7	0,24	38,3	0,23	37,5	0,24

Na Figura 57 observa-se o difratograma do material precursor $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. O material hidrogeno fosfato de vanadila, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ tem ângulos característicos 2θ iguais a $15,6^\circ$, $19,7^\circ$, $24,2^\circ$, $26,9^\circ$, $28,7^\circ$ e $30,5^\circ$ correspondentes a distâncias interplanares “d” iguais a 0,57 nm, 0,45 nm, 0,36 nm, 0,33 nm, 0,32 nm e 0,29 nm. Os valores dos ângulos observados foram correlacionas com aqueles apresentados por Taufique-Yap, Matali e Hussein (2009) quando na intercalação do complexo acetilacetato de cobalto(II), $(\text{Co}(\text{acac})_2)$, na matriz hospedeira $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formado, o material lamelar $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Os principais valores de 2θ , $15,6^\circ$ e $30,4^\circ$ são atribuídos aos planos (001) e (130) característicos neste material, sofrendo deslocamento angular de $12,0^\circ$ para $15,6^\circ$ com diminuição dos espaços interlamelares existentes.

Figura 57 - Difratoograma obtido para o material sintetizado, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.



5.4.2 Difratoograma dos materiais após quimissorção dos gases NO e H_2S

Para caracterizar os novos materiais, após reação com os gases óxido de nitrogênio (NO) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), foi realizada análise de difratometria de raios-X dos pós obtidos. Na Figura 58 está representado o difratograma do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após exposição ao sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Observa-se que a amostra após adsorção apresenta a fase do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e uma segunda fase característica da formação de enxofre ortorrômbico agregado a matriz. Os principais picos relativos aos planos (001), (002) e (003) não apresentaram deslocamentos para maiores ou menores ângulos. Na Tabela 20 apresenta-se os valores de 2θ antes e depois da quimissorção do gás sulfeto de hidrogênio.

Na Figura 59 e 60 está apresentado o difratograma do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após reação com o gás monóxido de nitrogênio (NO) em suspensão, durante 7h. O principal pico característico do plano (001) não sofreu deslocamento para valores de mais alto ângulo. Observa-se o desaparecimento do pico relativo ao plano (002) e deslocamento do valor de 2θ , 39° para $40,4^\circ$, relativo ao plano (003). Este pequeno deslocamento nos valores de 2θ relaciona-se à coordenação do óxido de nitrogênio ao centro metálico do vanádio, o que promove um pequeno afastamento entre as placas do substrato, formando o novo material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nas Tabelas 20, 21 e 22 estão apresentados e

correlacionados os principais valores de 2θ entre $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Figura 58 - Difratoograma obtido para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após exposição por 30 minutos em atmosfera de H_2S . Em asterisco “*” destacam-se os valores de 2θ relativos a novos planos formados

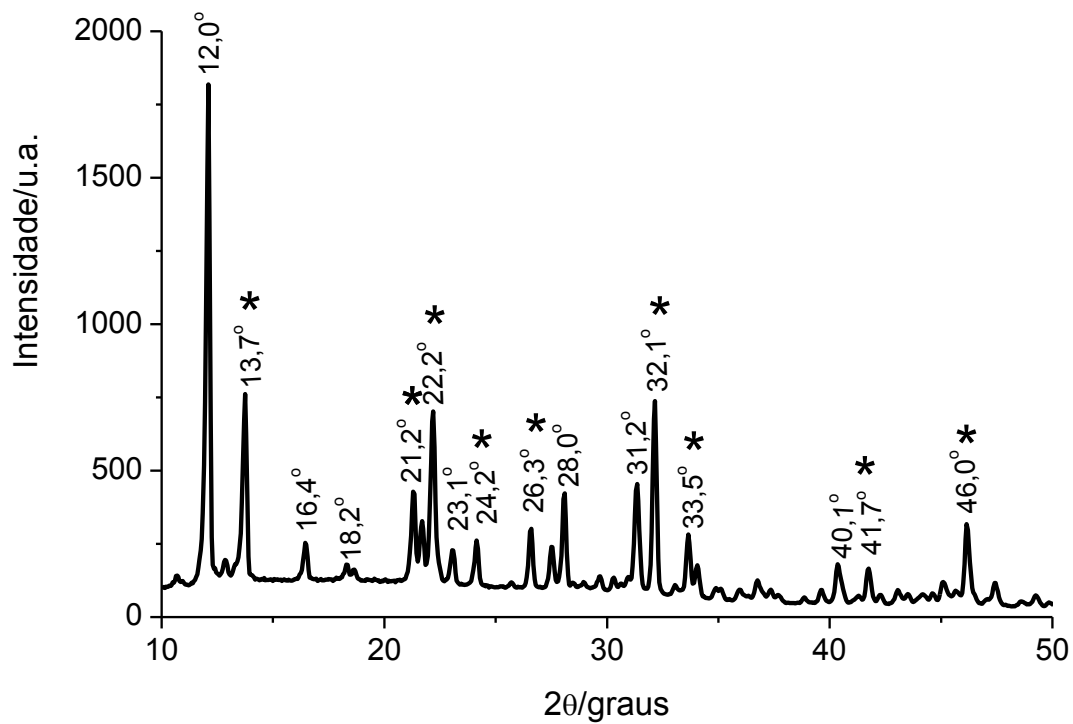


Figura 59 - Difratoograma obtido para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após reação, em suspensão, com óxido de nitrogênio (NO) durante 7 h. Em asterisco “*” destacam-se os valores de 2θ relativos a novos planos formados

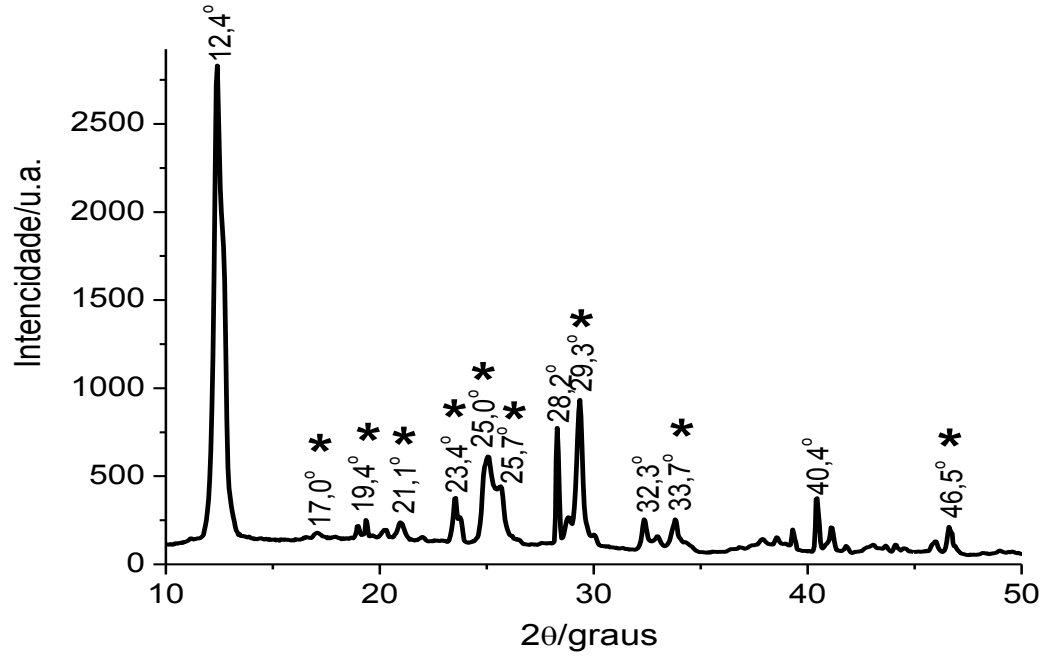


Figura 60 - Difratoograma obtido para o material sintetizado, $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

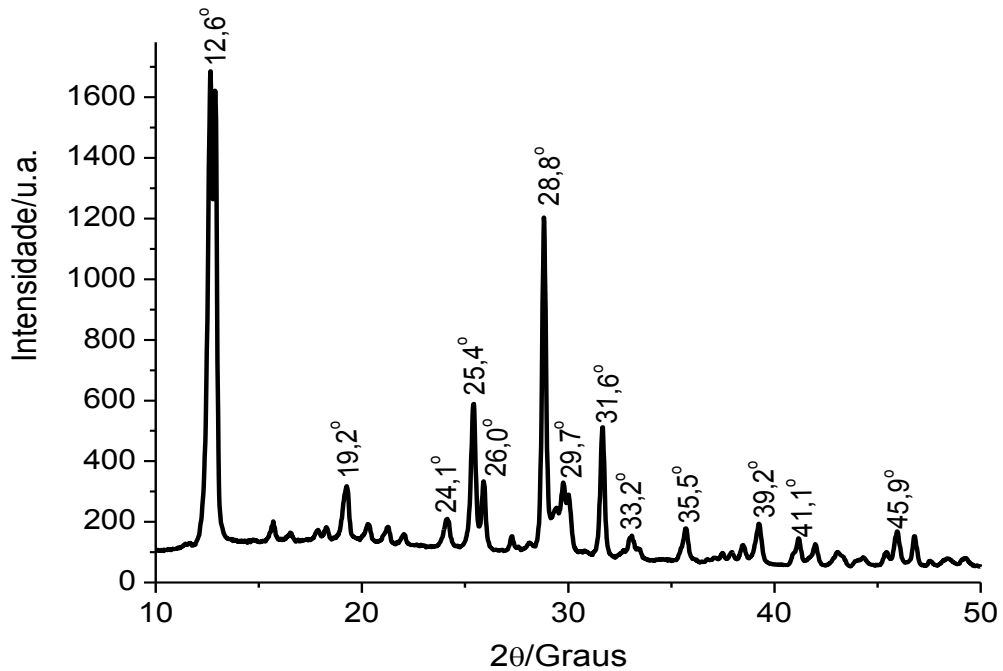


Tabela 20 - Valores de 2θ observados nos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e comparados com aqueles no fosfato de vanadila ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

MATERIAIS PREPARADOS	PRINCIPAIS VALORES DE 2θ OBSERVADOS									
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,9°	16,9°	18,6°	23,9°	27,9°	28,7°	31,2°	36,0°	37,7°	39,0°
$\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,0°	16,4°	18,2°	23,1°	27,4°	28,0°	31,2°	-	-	40,1°
$\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,4°	17,0°	-	23,4°	-	28,2°	29,3°	-	-	40,4°

Tabela 21- Valores das distâncias interplanares “d” observados nos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comparados com aqueles do fosfato de vanadila ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

MATERIAIS PREPARADOS	Principais distâncias interplanares em (nm)									
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,74	0,52	0,47	0,37	0,32	0,31	0,26	0,25	0,24	0,23
$\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,74	0,54	0,49	0,38	0,32	0,31	0,28	-	-	0,22
$\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,72	0,52	-	0,38	-	0,32	0,30	-	-	0,22

Tabela 22 - Comparação dos valores de 2θ e distâncias interplanares entre os materiais $\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

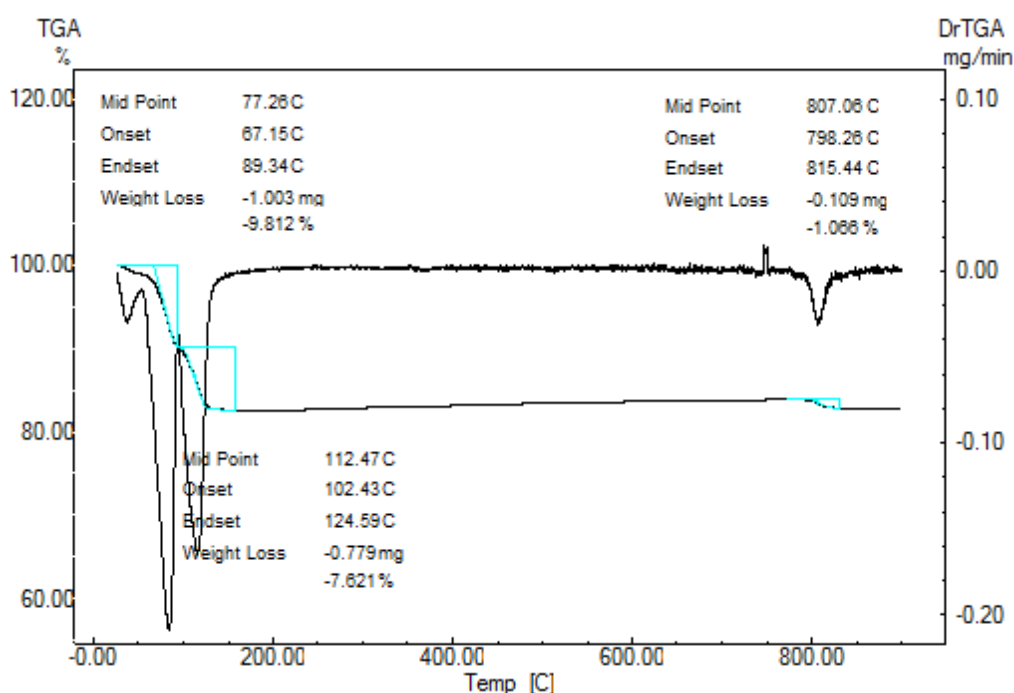
MATERIAIS PREPARADOS	Valores de 2θ					Distâncias interplanares (nm)				
$\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,7°	21,2°	22,2°	32,1°	46,0°	0,64	0,42	0,40	0,27	0,19
$\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23,4°	25,0°	25,7°	29,3°	46,5°	0,38	0,35	0,34	0,30	0,19

5.5 ANÁLISE TÉRMICA

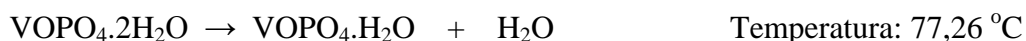
5.5.1 Comportamento térmico do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TG e DTG)

O estudo do comportamento térmico do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi realizado objetivando-se prever a estabilidade térmica nos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot \text{G} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (onde G= número de moléculas de NO quimissorvidas e n=número de moléculas de água). A análise térmica deste material, (Figura 61), foi realizada em vazão contínua de gás nitrogênio $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 61 - Curvas TG - DTG do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 , vazão do gás $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento $10^\circ \text{C} / \text{min}$.



O perfil das curvas TG-DTG da Figura 61 indicam que a decomposição térmica do fosfato de vanadila ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ocorre a partir de 77°C em três etapas. Na primeira etapa, ocorre a saída de 1 molécula de água do material. Esta perda representa o valor de 9,81% em relação à massa total do material. A segunda perda, 7,62% corresponde a 1 molécula de água coordenada ao átomo de vanádio. De acordo com o observado, o mecanismo térmico abaixo foi proposto:

Etapa I**Etapa II****Etapa III**

Os resultados obtidos experimentalmente e o mecanismo apresentado estão em concordância com aqueles observados por Chauvel et al (1995) e Farias (2003). Na Tabela 23 estão relacionados os valores teóricos e experimentais da primeira, segunda e VOPO_4 desidratado até a temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 23 - Valores teóricos e experimentais de perda da primeira e segunda molécula de H_2O e percentual de VOPO_4 desidratado

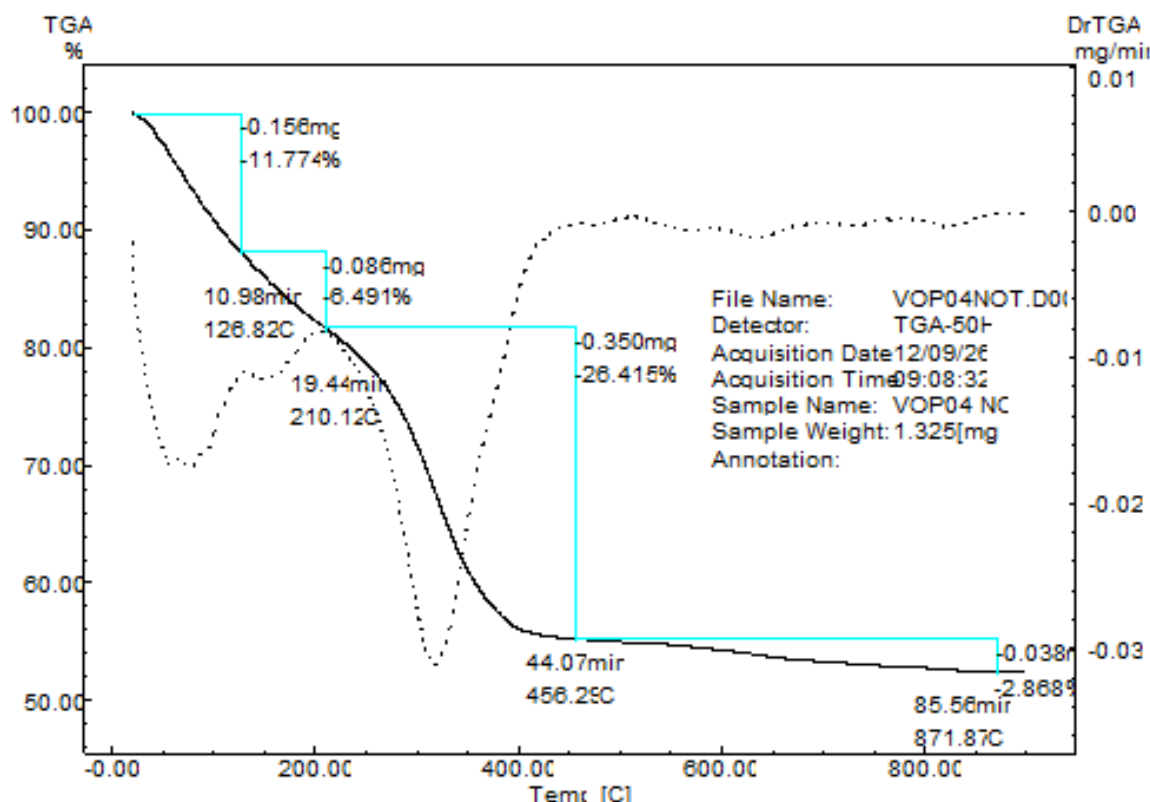
Material	H_2O (%)		H_2O (%)		VOPO_4 (%)	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,00	9,81	8,18	7,62	81,82	82,57

Os valores 9,81% e 7,62% apresentados na Tabela 23 são relacionados a eventos de perda de água do material lamelar $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A primeira perda resulta do processo de desidratação do fosfato de vanadila, a segunda perda relaciona-se a saída da molécula de água coordenada ao átomo de vanádio na estrutura cristalina. Como se pode observar na Figura 61, ocorre ainda perda de 1,066% ($m = 0,109 \text{ mg}$) na temperatura de $807,06 \text{ }^\circ\text{C}$. Conforme se observa no mecanismo da etapa III do mecanismo proposto, este evento é explicado na literatura (CHAUVEL et al, 1995) como sendo devido a perda de um átomo de oxigênio de 2 moléculas do material desidratado fosfato de vanadila, VOPO_4 , para formar o material denominado pirofosfato de vanadila, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

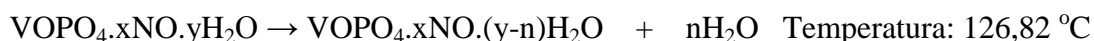
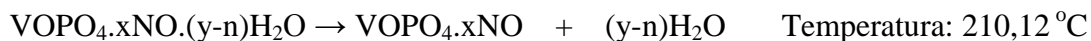
5.5.2 Comportamento térmico do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (TG e DTG)

A análise térmica do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (Figura 62), foi realizada em vazão contínua de gás nitrogênio $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 62 - Curvas de TG-DTG do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 , vazão do gás $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



Conforme se observa na Figura 62, as duas primeiras etapas de perda de massa, relacionadas à saída de água, ocorrem em temperaturas, $126,82 \text{ }^\circ\text{C}$ e $210,12 \text{ }^\circ\text{C}$, superiores às observadas no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A primeira e segunda perda de massa relacionam-se à perda de 3 moléculas de água do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, enquanto a terceira etapa está relacionada a perda do óxido de nitrogênio. A quarta etapa de perda de massa está relacionada à perda de um átomo de oxigênio da estrutura com possível formação do pirofosfato de vanadila. De acordo com o observado na análise térmica, o mecanismo térmico da saída de água e óxido de nitrogênio para a termod decomposição deste material, está apresentado segundo as etapas a seguir:

Etapa I**Etapa II****Etapa III****Etapa IV**

Onde: $x=2,5$; $n=1,0$; $y=3$ e $(y-n)=2$

Na Tabela 24 estão relacionados os valores percentuais, teóricos e experimentais de saída de água, óxido de nitrogênio e percentual de VOPO_4 do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 24 - Valores teóricos e experimentais de perda de água e óxido de nitrogênio do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

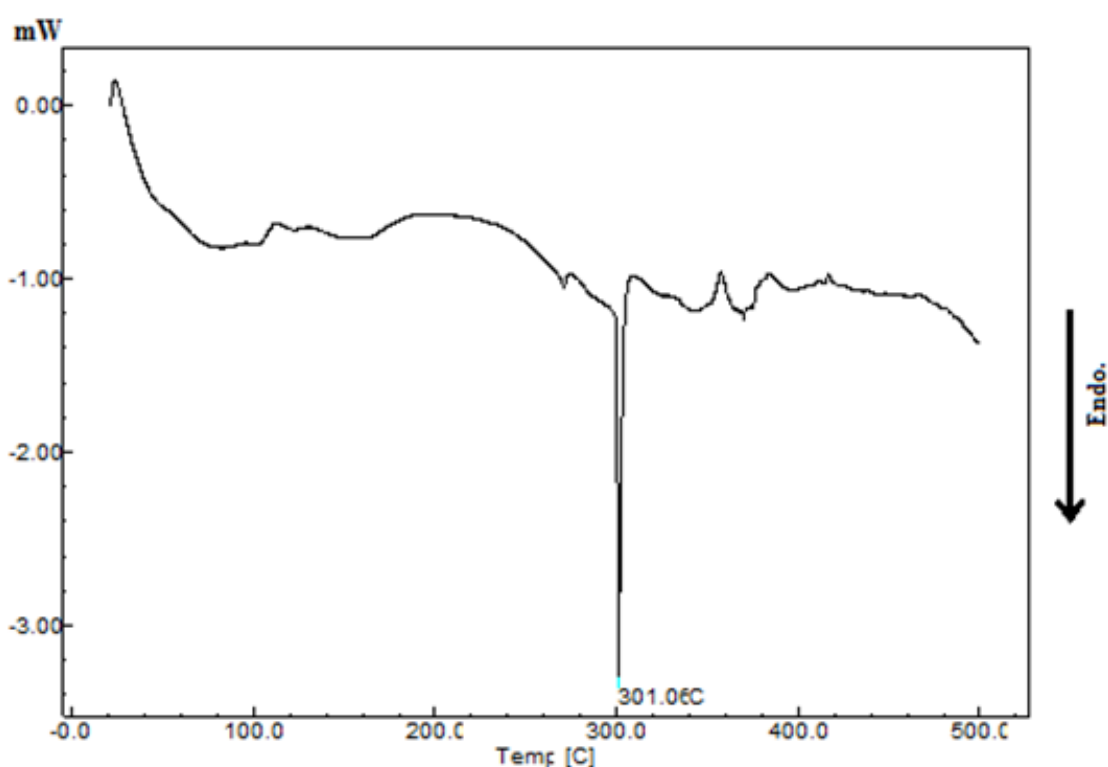
Material	H ₂ O %		H ₂ O %		NO %		VOPO ₄ %	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
VOPO ₄ ·2,5NO·3H ₂ O	12,81	11,77	6,40	6,49	26,69	26,41	59,54	54,0

5.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A Figura 63 representa a curva de DSC do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ realizado em atmosfera de N_2 , vazão do gás $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, massa da amostra 1 mg, cadinho de alumínio e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. O principal evento endotérmico, ocorre entre as faixas de temperatura $299,84 \text{ }^\circ\text{C}$ e $303,46 \text{ }^\circ\text{C}$, ($T_{\text{pico}}=301,06 \text{ }^\circ\text{C}$) com calor de $+26,99 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Atribuí-se este evento endotérmico, a decomposição térmica do óxido de nitrogênio no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que tem seu pico máximo na temperatura de $301,06 \text{ }^\circ\text{C}$. As curvas TG, DTG e DSC apresentadas nos itens 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3, respectivamente, são indicativos que

há estabilidade térmica do óxido de nitrogênio no material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ até a temperatura de 200 °C, sendo que a partir desta temperatura, ocorre perda do óxido de nitrogênio da formulação proposta. Neste caso, entre 210 °C e 310 °C ocorre um evento endotérmico que está sendo corroborado com a curva TG, identificado como sendo a decomposição térmica do NO.

Figura 63 - Curva de DSC do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 , vazão do gás $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ massa da amostra 2 mg cadinho de alumina e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

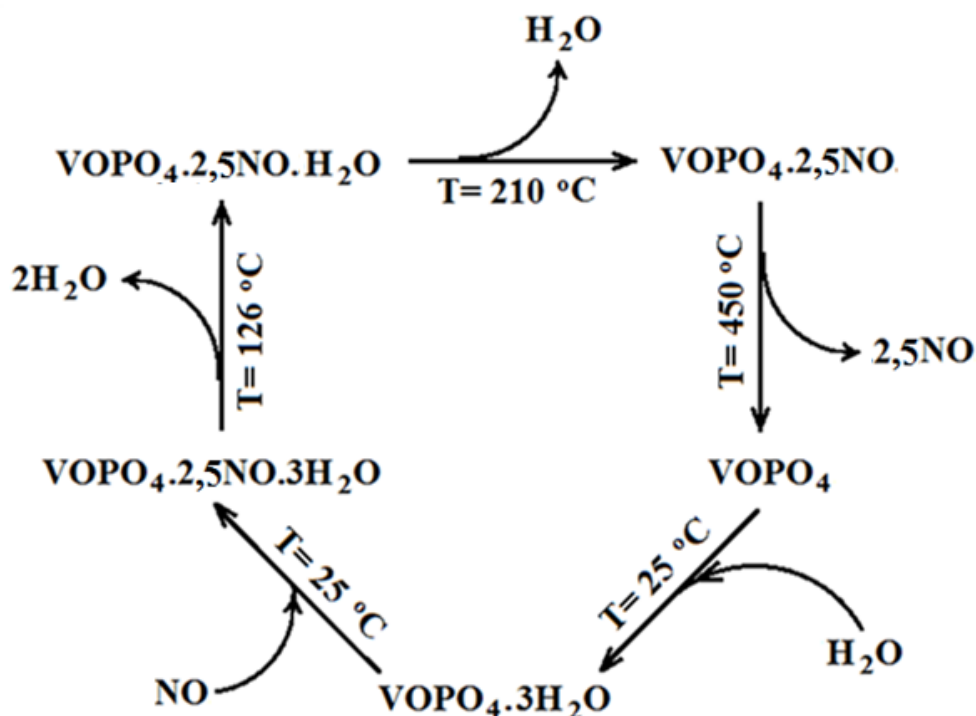


5.5.4 Possível mecanismo térmico proposto para a decomposição térmica e regeneração ao material lamelar $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 64 sugere-se um possível mecanismo para a perda térmica do monóxido de nitrogênio da estrutura cristalina $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e recuperação a forma lamelar $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na primeira etapa do ciclo, a 25 °C, ocorre a adsorção com redução do NO^0 a forma NO^- para formar o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Em temperaturas médias de 126 °C e 210 °C, tem-se a perda de duas moléculas de água da estrutura cristalina, para formar o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO}$ desidratado. Até a temperatura máxima de 450 °C ocorre a saída do óxido de nitrogênio com a formação do material fosfato de vanadila desidratado, VOPO_4 . Na temperatura de 25 °C, o material é novamente hidratado a forma de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O ciclo é

finalizado com o composto de partida regenerado. Sugere-se, que o material fosfato de vanadila dihidratado, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tem possíveis aplicações na captura do óxido de nitrogênio, NO° , um contaminante atmosférico nocivo. De acordo com estudos de Deo, Lana e Habgood (1971), Karge e Kaskó (1978) e Abid, Bagreev e Bandosz (2000), os quais utilizam materiais inorgânicos modificados por metais de transição e nitrogênio, abre-se uma nova perspectiva para a utilização do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como mediador da oxirredução do gás H_2S .

Figura 64 - Possível mecanismo térmico proposto para a perda do monóxido de nitrogênio com a regeneração do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

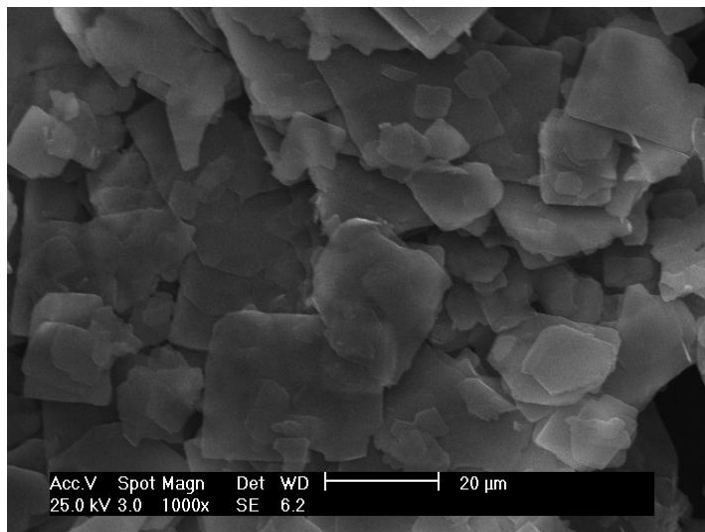


5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURRA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

5.6.1 Micrografias dos Materiais de Partida

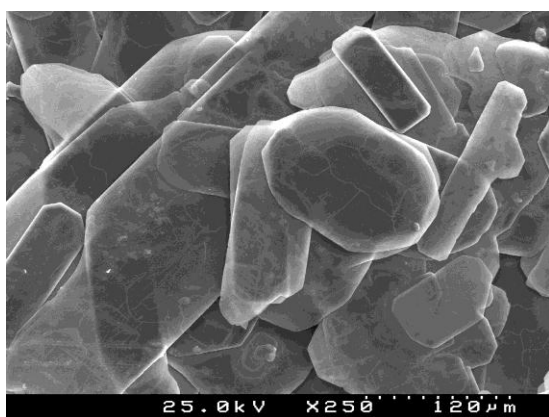
A micrografia obtida por MEV para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ esta apresentada na Figura 65. Na imagem da superfície do material fosfato de vanadila, sintetizado a partir da metodologia de Nakato et al. (2000) e Farias (2003), visualizam-se placas finas com tendência a aglomeração. Observa-se através das micrografias obtidas, que o material não apresenta outras formas geométricas visíveis.

Figura 65 – Imagem micrográfica obtida por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X

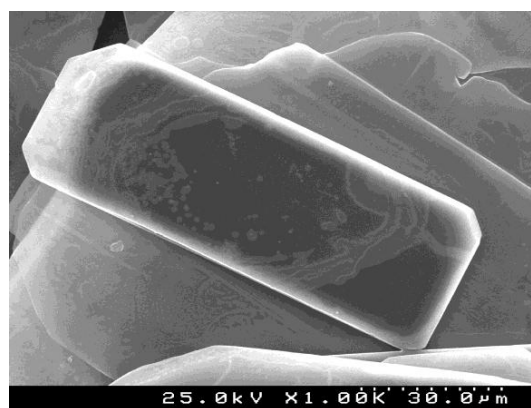


As micrografias obtidas por MEV para a matriz, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sintetizado em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio estão apresentadas na Figura 66. O material obtido apresenta forma geométrica distinta daquelas apresentadas quando se utiliza o procedimento sintético proposto na literatura (NAKATO et al, 2000; FARIAS, 2003). As placas visualizadas nas imagens da Figura 66 possuem tamanhos distintos entre si, com tamanhos que variam entre 60-200 μm.

Figura 66 – Imagens micrográficas obtida por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Síntese em atmosfera de óxido de nitrogênio. Aumento 250X (A) e aumento 1000X (B)



Aumento 250X (A).

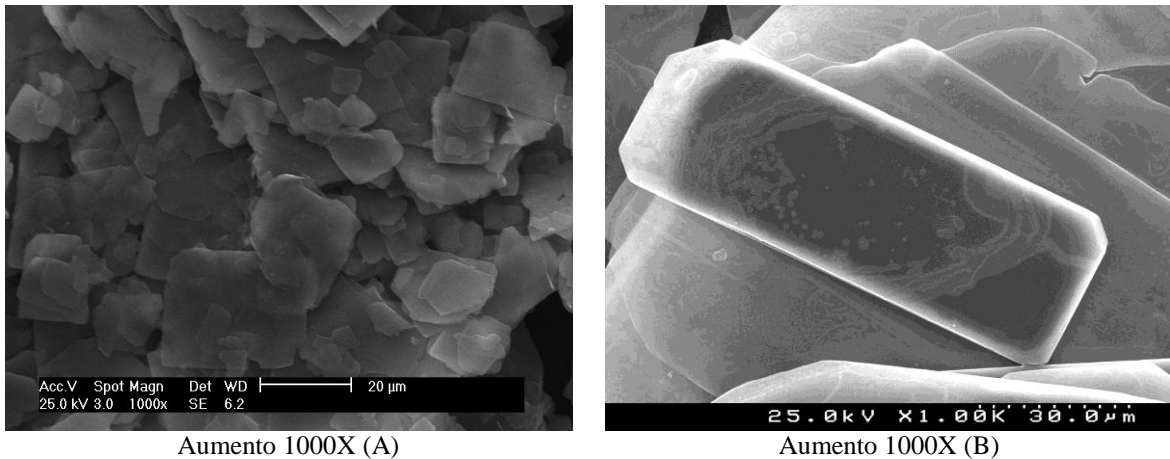


Aumento 1000X(B)

As micrografias da Figura 67, obtidas para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, procedimento de Nakato et al (2000) e Farias (2003) (A) e reação efetuada em atmosfera redutora de gás

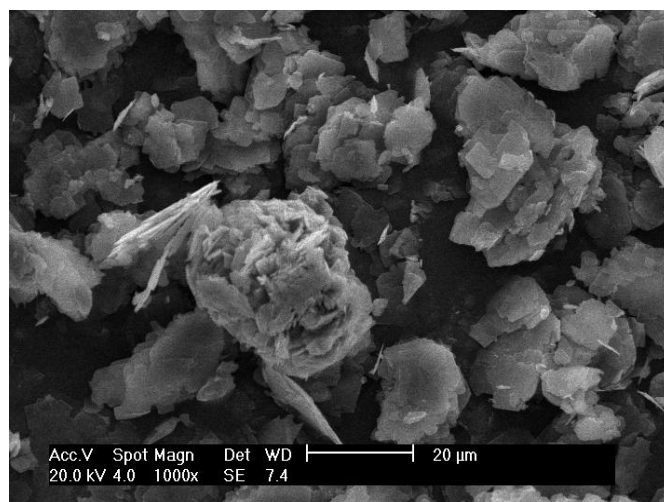
óxido de nitrogênio (NO) (B), implicou em alteração significativa de sua microestrutura para placas retangulares com diâmetro médio de 120 μm .

Figura 67 – Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Síntese procedimento da literatura (NAKATO et al. 2000; FARIAS 2003) (A) e procedimento efetuado em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio (B). Aumento 1000X



As imagens de micrografia obtidas por MEV da matriz hospedeira $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ está apresentada na Figura 68. Na imagem do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da Figura 68, observa-se placas finas aglomeradas.

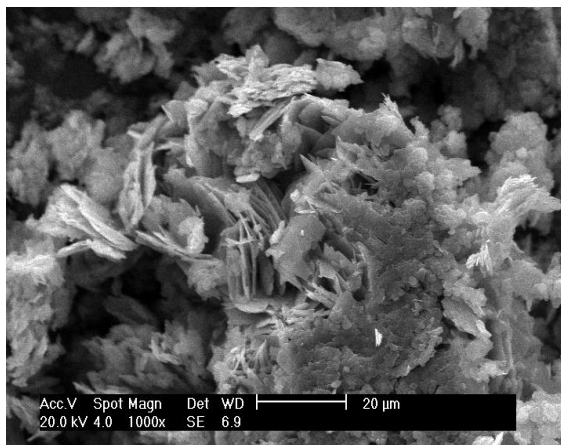
Figura 68 – Imagem micrografica obtida por MEV do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X



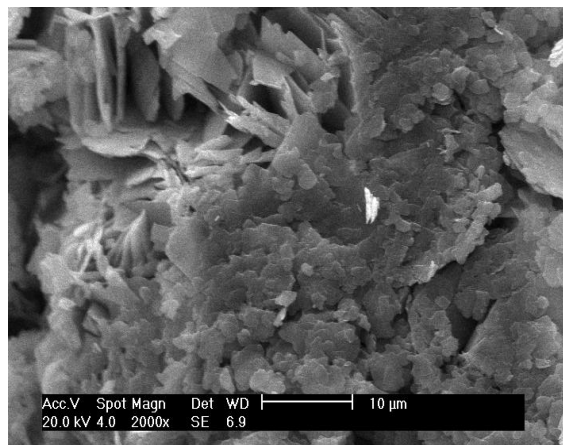
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da matriz hospedeira $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão apresentadas na Figura 69. O sólido cristalino $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

consiste de lâminas agregadas e irregulares com tamanhos variados. Observa-se, ainda, tamanho médio de 5 μm dos cristais na forma de placas sobrepostas.

Figura 69 – Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X (A) e aumento 2000X (B)



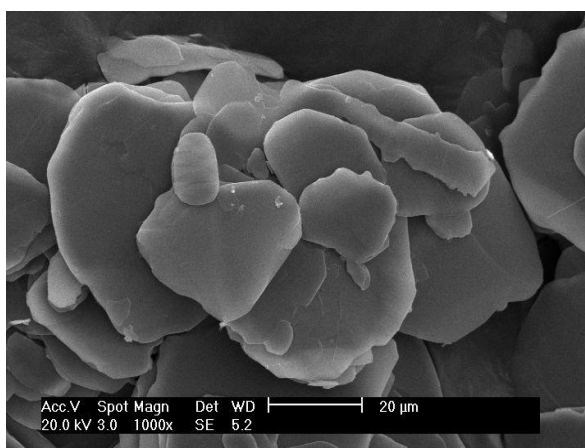
Aumento 1000X (A)



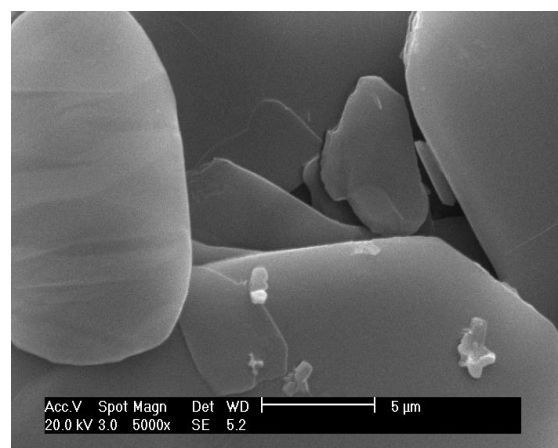
Aumento 2000X (B)

As imagens micrográficas obtidas por MEV da superfície do material do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão apresentadas na Figura 70. Podem-se observar placas sobrepostas com bordas arredondadas e tamanhos variados de 5-30 μm e irregulares.

Figura 70 – Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X (A) e 5000X (B).



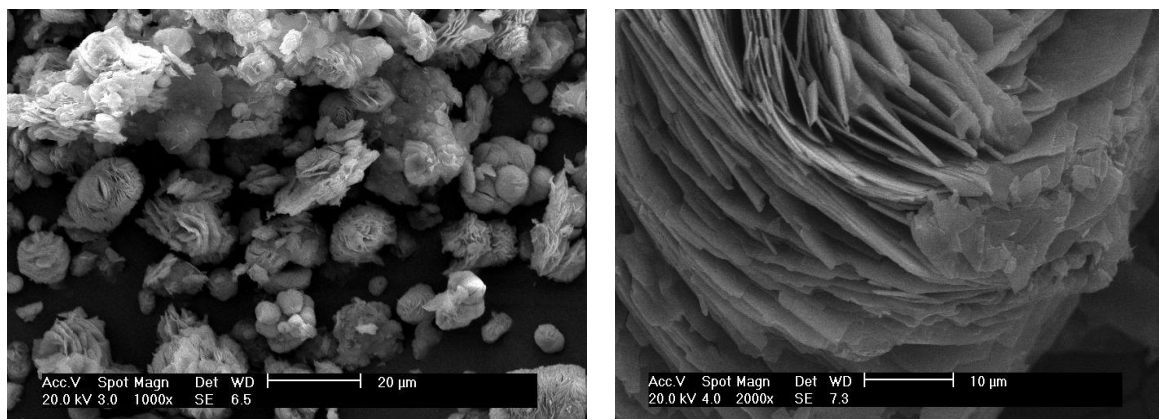
Aumento 1000X (A)



Aumento 5000X (B)

As micrografias obtidas por MEV da superfície do material apresentadas na Figura 71, correspondem ao $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, preparado a partir da catálise oxidativa do butan-2-ol pelo $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As placas existentes no material apresentam-se aglomeradas e com tamanhos médios de 5-10 μm .

Figura 71 – Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{HVOPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Aumento 1000X (A) e 2000X (B)



Aumento 1000X (A).

Aumento 2000X (B)

5.6.2 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos materiais após a adsorção dos gases, NH_3 , H_2S e NO

Nas imagens micrográficas, apresentadas nas Figuras 72 e 73, verifica-se a mudança estrutural sofrida pelo material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) no estado sólido durante 30 minutos. O gás sulfeto quando quimissorvido no sólido $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ modifica sua estrutura de placas alongadas, arredondadas e disformes para placas entrelaçadas, distribuindo-se homogeneamente com tamanhos médios de 5 μm . Evidencia-se, ainda, na imagem da Figura 73, a presença de cristal de enxofre com tamanho de aproximadamente 5 μm .

Figura 72 - Imagens comparativas de micrografia do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes (A) e, após exposição ao sulfeto de hidrogênio reação no estado sólido (B). Aumento 1000X

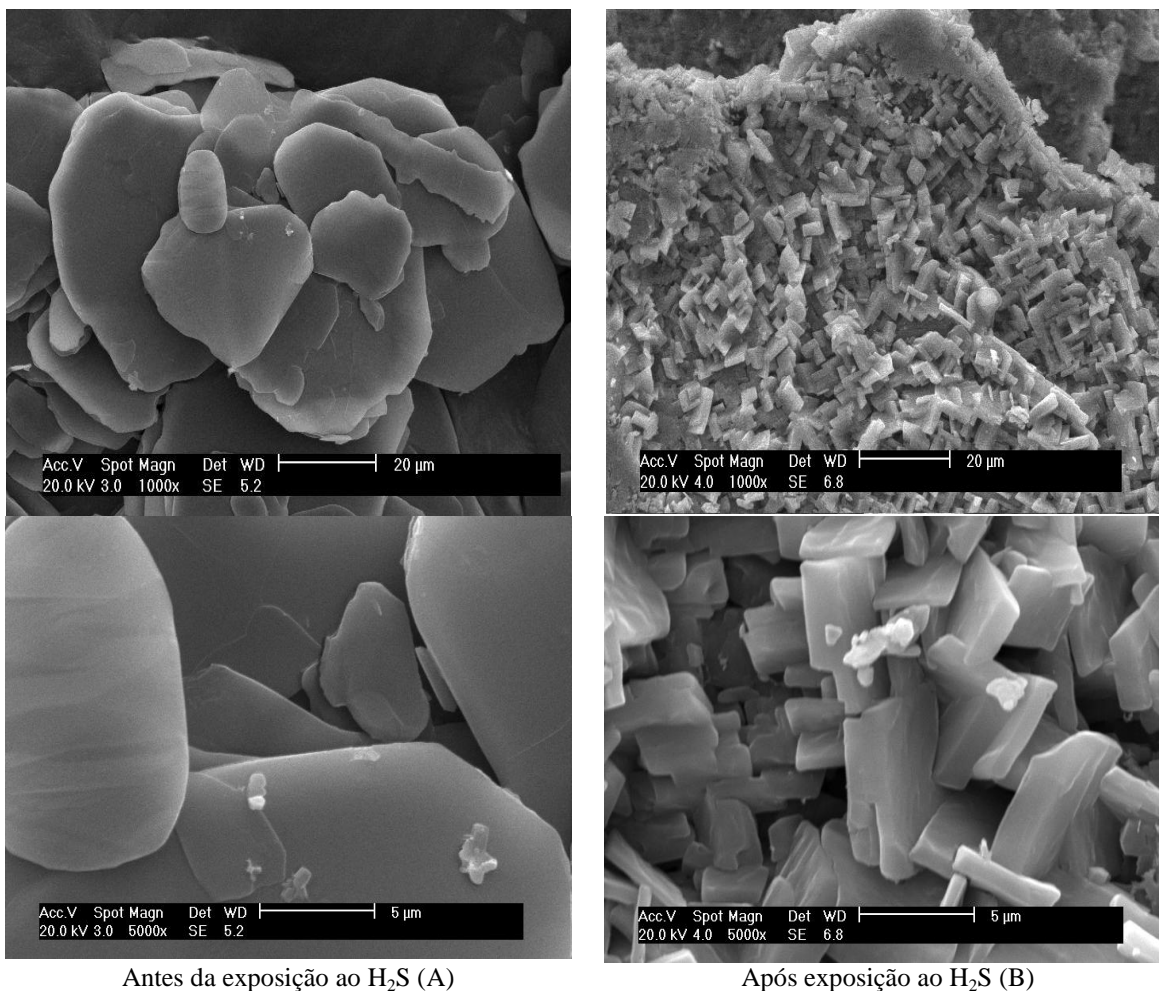
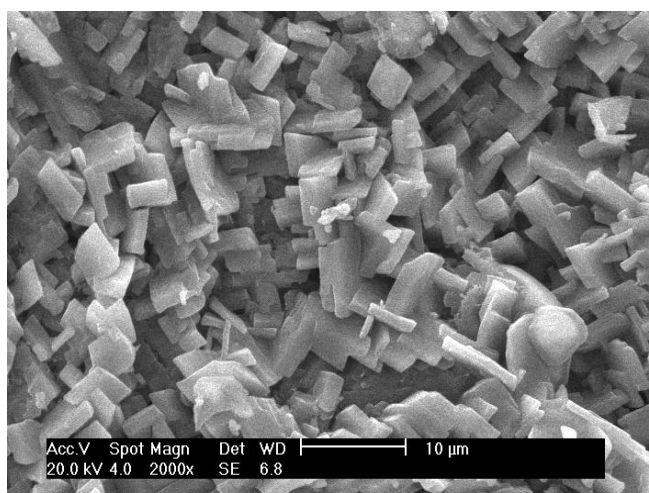
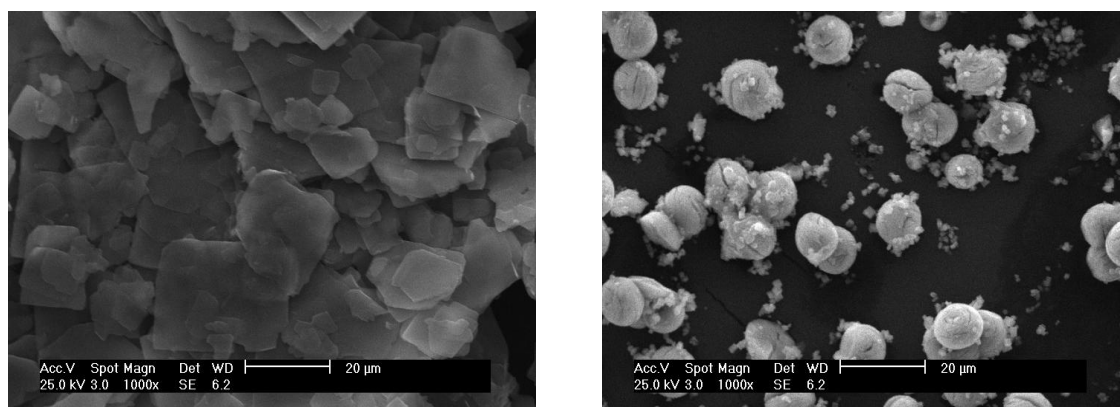


Figura 73 – Imagem micrográfica obtida por MEV do material CoVOPO_4 após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio no estado sólido. Aumento 2000X



As imagens micrográficas obtidas para as matrizes $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A) e $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B) com aumento de 1000X estão apresentadas nas Figuras 74 e 75. Os materiais exibem morfologias distintas. O material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristaliza-se na forma de placas quadradas com tamanhos variados, as quais situam-se isoladamente, com tendência a aglomeração. A imagem do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresenta-se com estrutura morfológica semelhante a esferas com tamanhos regulares e isoladas.

Figura 74 - Imagens micrográficas do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes (A) e depois (B) da passagem do gás óxido de nitrogênio em suspensão (B). Aumento 1000X



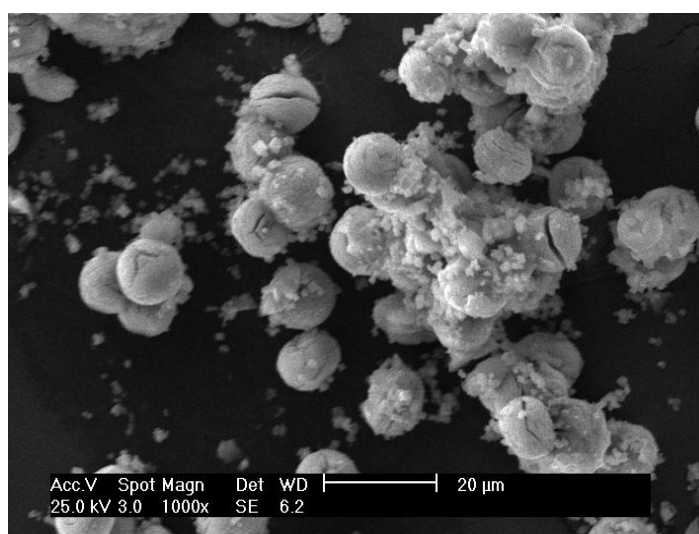
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A)

Antes da passagem do gás NO

$\text{VOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B)

Após a passagem de gás NO

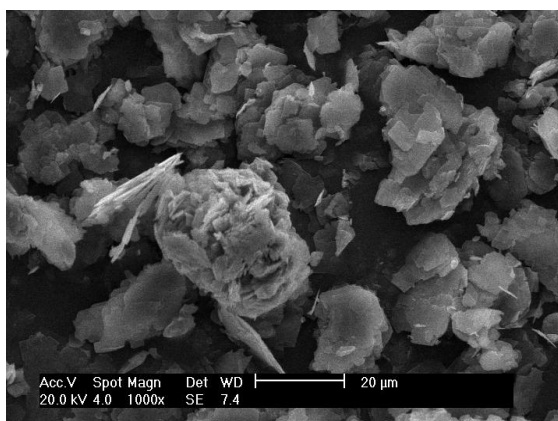
Figura 75 - Imagem micrográfica do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após passagem de gás NO. Aumento 1000X



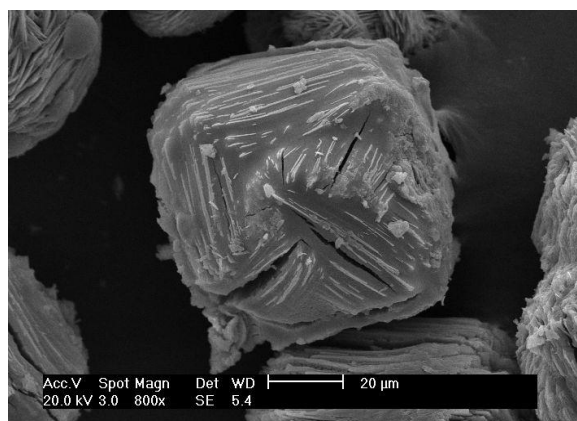
As imagens obtidas para as matrizes $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A) e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2,5\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B) estão apresentadas na Figura 76. Possuem morfologias distintas, placas com tendência a

aglomeração e cúbica, respectivamente. Nas imagens da Figura 77 observam-se minuciosamente a forma semelhante a cubos homogêneos, com tamanhos regulares e isolados, adquirida pelo material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estas observações atestam que há formação de um novo composto de vanádio, obtido pela reação do fosfato de vanadila dopado com manganês e óxido de nitrogênio.

Figura 76 - Imagens micrográficas do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ antes (A) e depois de passar gás óxido de nitrogênio em suspensão (B)

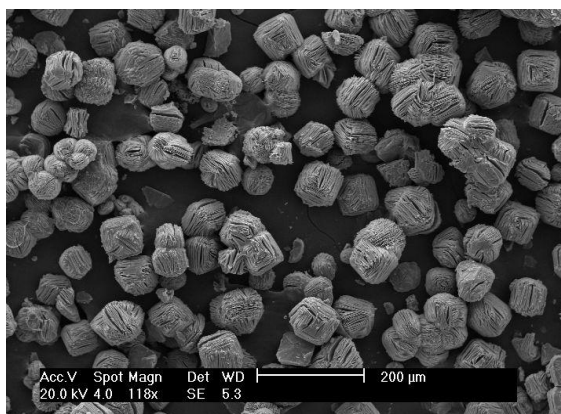


Antes de passar NO (A).

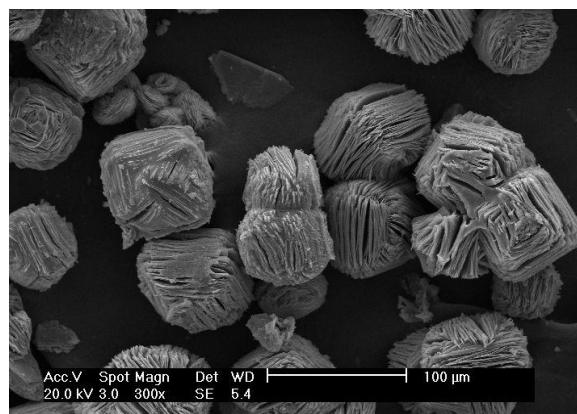


Depois de passar NO (B).

Figura 77 - Imagens micrográficas do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aumento 118X (A), 300X (B)



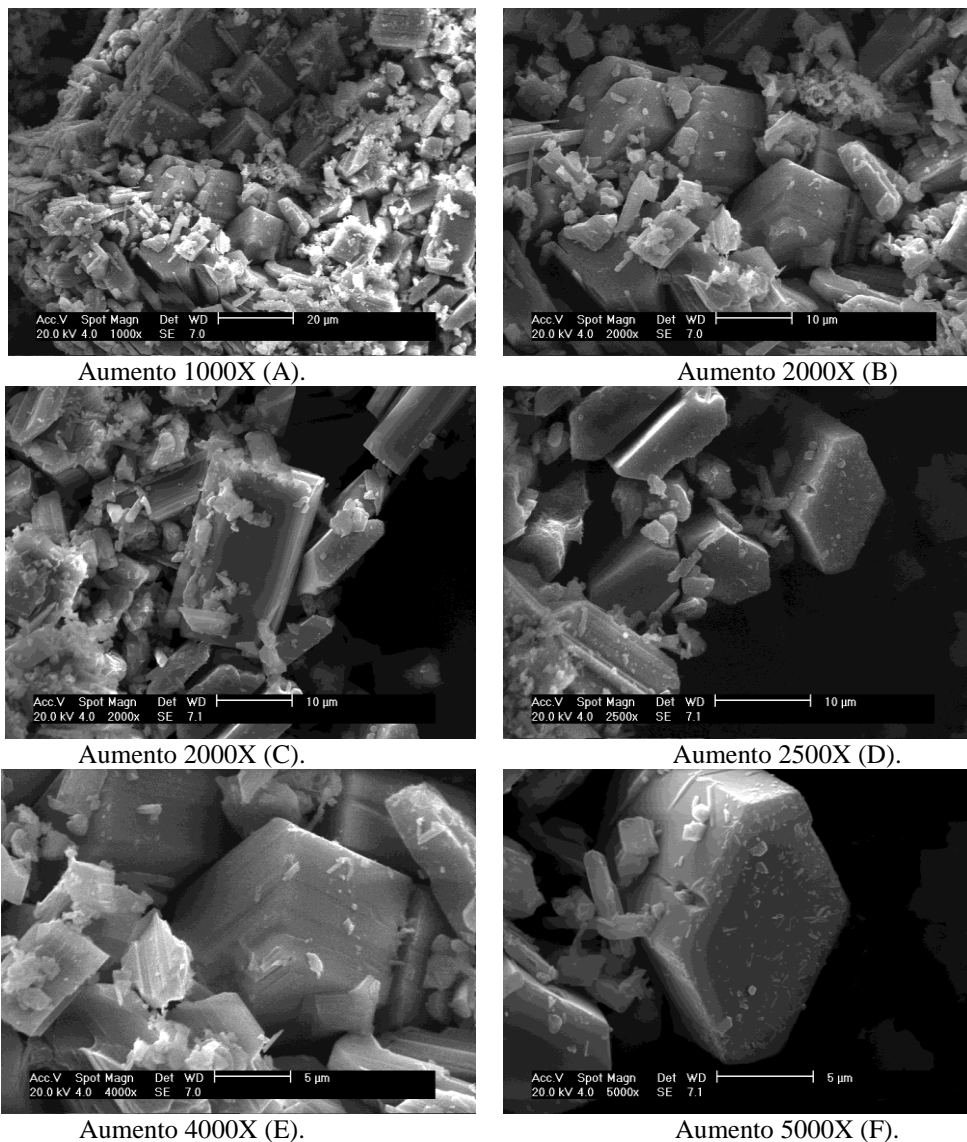
Aumento 118X (A).



Aumento 300X (B).

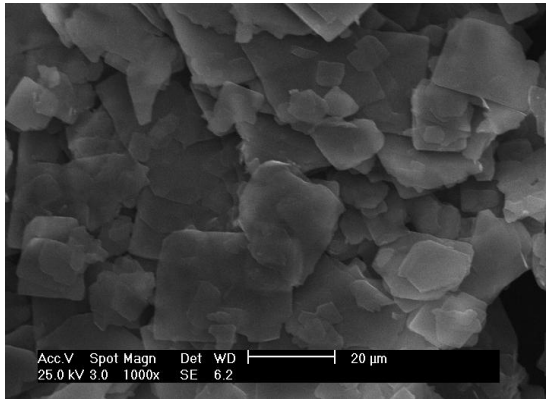
As imagens obtidas para a matriz $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após reação no estado sólido com amônia (NH_3) durante 30 minutos estão apresentadas na Figura 78. Estas imagens revelaram a mudança na morfologia do novo material formado, distintas de seus precursores, com estruturas cristalinas na forma de prisma quadrangular e hexágono irregular com tamanhos estimados entre 2-25 μm .

Figura 78 - Imagens micrográficas obtidas por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após 30 minutos de exposição ao gás amônia (NH_3). Aumento 1000X (A), 2000X (B), 2000X (C), 2500X (D), 4000X (E) e 5000X (F)

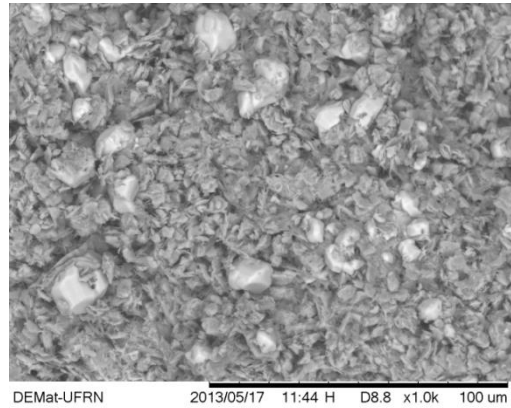


Nas imagens apresentadas nas Figuras 79 e 80, observa-se que há mudanças significativas nas estruturas dos materiais fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopados com os metais alumínio, cobalto, manganês e cromo. Estas mudanças estruturais se dão em virtude das reações de oxidação catalíticas quando o sulfeto de hidrogênio é adsorvido por estas matrizes que contêm vanádio nos estados oxidados +4 e +5. Nas imagens das Figuras 79 e 80, estão comparadas as diversas matrizes que possuem em sua composição química o vanádio. Em todas, observa-se a mudança na estrutura e/ou formação de enxofre ortorrômbico sobre as matrizes preparadas.

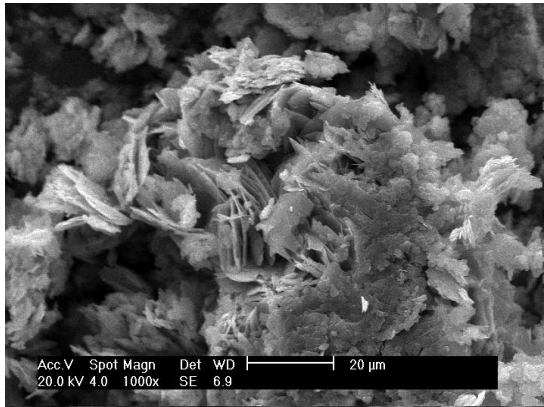
Figura 79 - Comparação entre as imagens micrográficas dos materiais $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A) e $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (B) antes e depois da exposição ao gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) durante 30 minutos. Aumento 1000X.



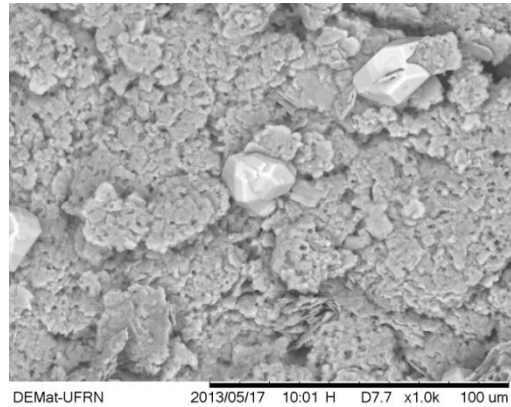
Antes. Aumento 1000X (A)



Depois. Aumento 1000X (A)

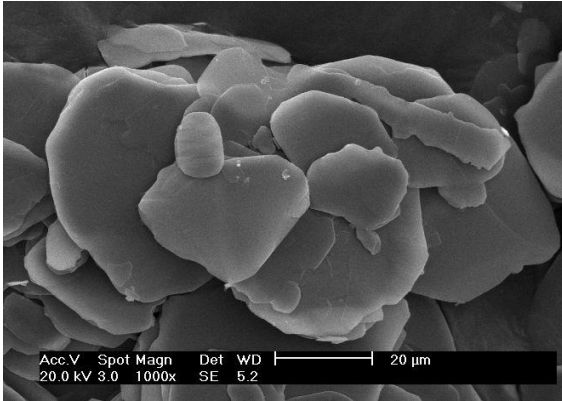


Antes. Aumento 1000X (B)

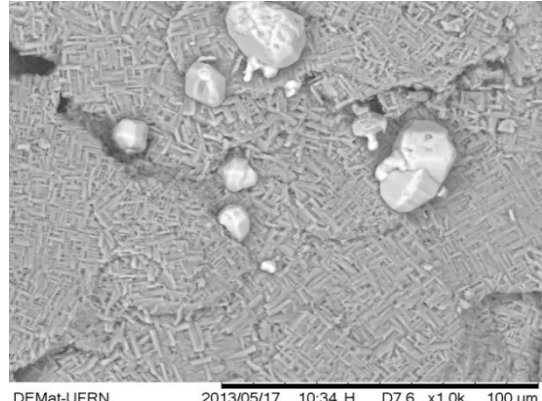


Depois. Aumento 1000X (B)

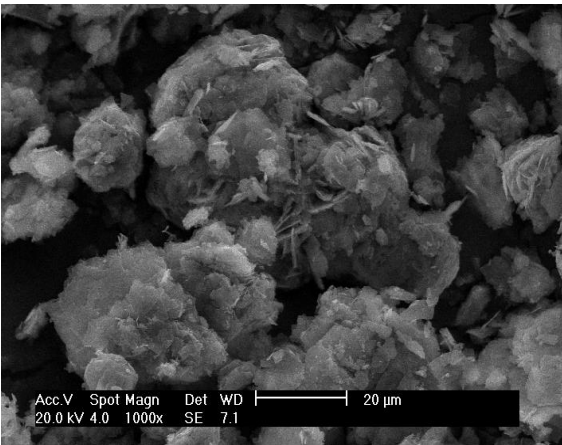
Figura 80 - Comparação entre as imagens micrográficas dos materiais $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (B) e $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C) antes e depois da exposição ao gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) durante 30 minutos. Aumento 1000X.



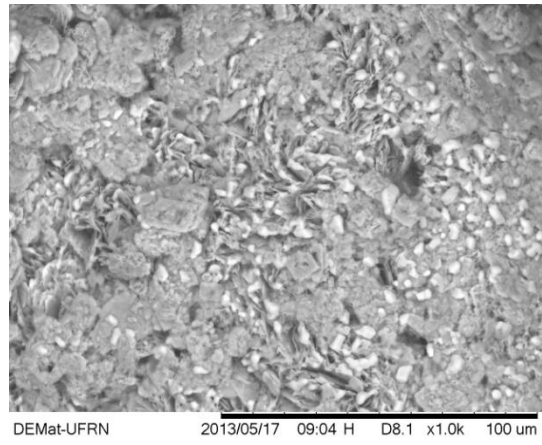
Aumento 1000X (A).



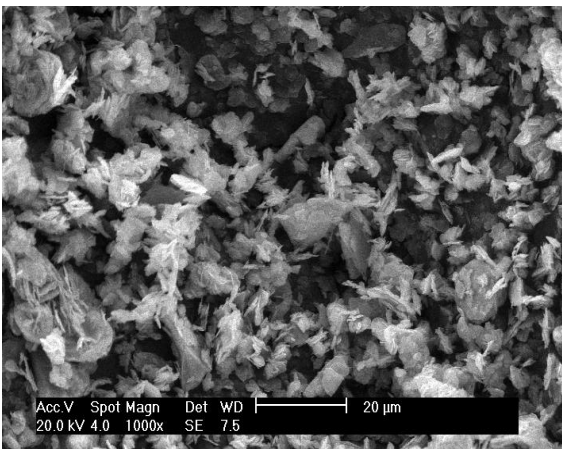
Aumento 1000X (A).



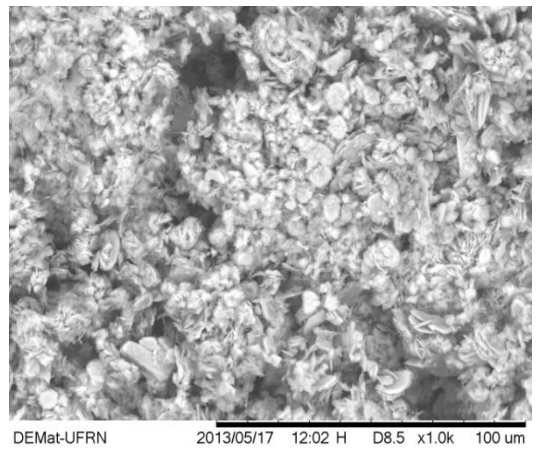
Aumento 1000X (B).



Aumento 1000X (B).



Aumento 1000X (C).



Aumento 1000X (C).

5.6.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos materiais após reação no estado sólido com H₂S

A partir das imagens obtidas por MEV dos materiais fosfatos de vanadila, hidrogeno fosfato de vandila e fosfato de vanadila dopados pelo metais, alumínio, cobalto, manganês e cromo, foi possível caracterizar as superfícies em relação as suas propriedades e composição pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As reações do sulfeto de hidrogênio (H₂S) foram realizadas durante 30 minutos, tempo necessário para obtenção de depósitos cristalinos de enxofre de espessuras estimadas entre 20 a 30 µm. As reações foram realizadas mediante atmosfera saturada de sulfeto de hidrogênio em leito fixo a 25 °C e com massas de matrizes entre 500 mg a 600 mg.

5.6.3.1 EDS para o material VOPO₄.2H₂O após reação com sulfeto de hidrogênio no estado sólido

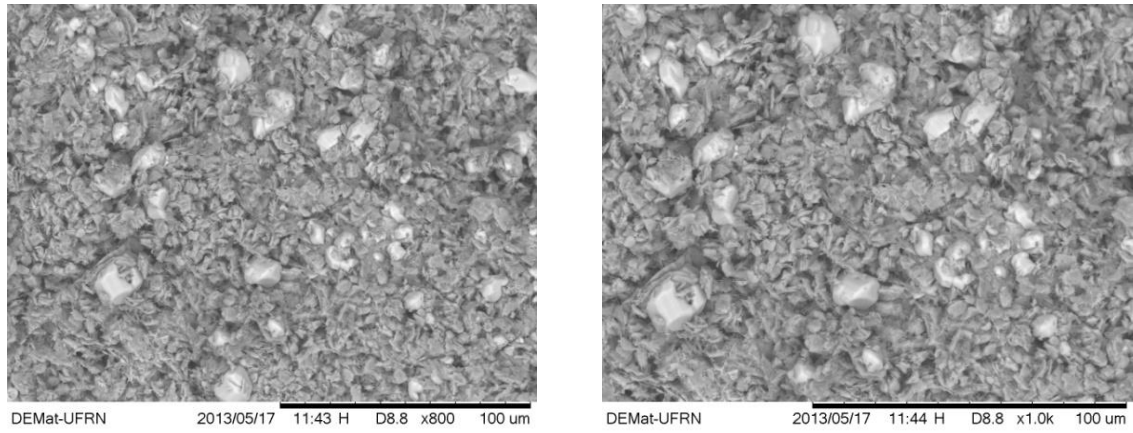
Na Figura 81 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV, em que se pode observar a superfície do material fosfato de vanadila, VOPO₄.2H₂O, após a exposição ao gás sulfeto de hidrogênio. Nas Figuras 82-84 se observam-se as imagens e os espectros de EDS correspondentes as áreas analisadas.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da área apresentada na Figura 82, indicou teores de 21,678% de fósforo, 30,318% de enxofre e 48,009% de vanádio. Na Tabela 25, estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio presentes.

Análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) observado na imagem da Figura 83, indicam que o cristal possui teores de 1,802% de fósforo, 93,972% de enxofre e 4,227% de vanádio. Na Tabela 26, estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio presentes no cristal ortorrômbico formado.

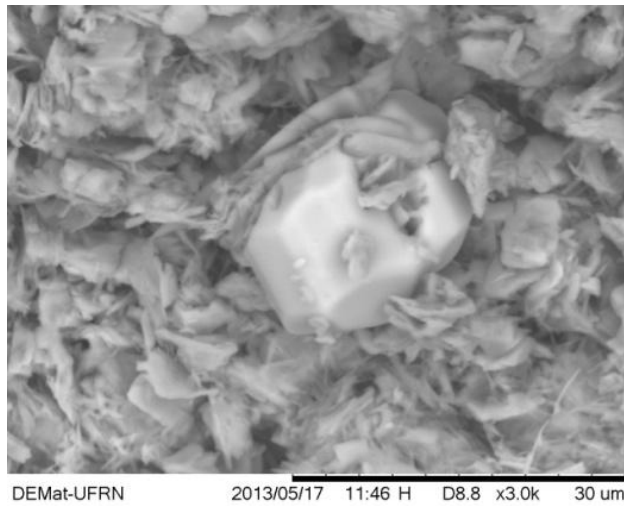
Análise de EDS das placas observada na imagem da Figura 84, indica que esta possui teores de 16,904% de fósforo, 6,711% de enxofre e 76,385% de vanádio. Na Tabela 27 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio presentes.

Figura 81 - Fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C)



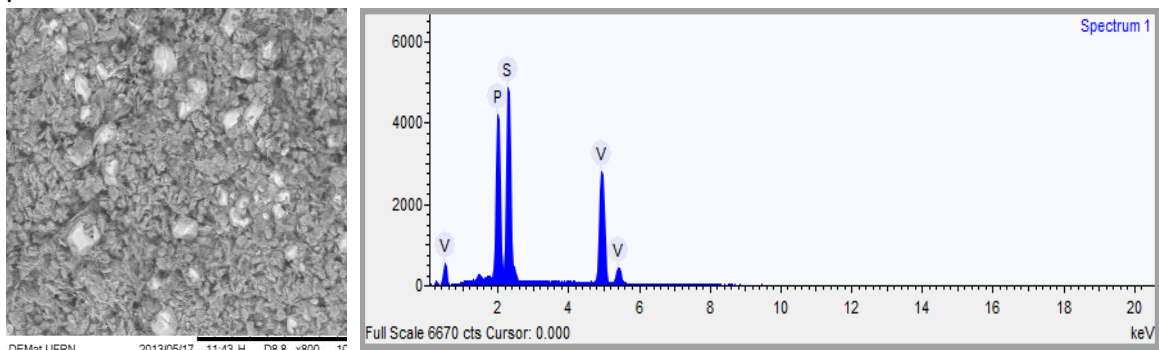
Aumento 800X (A)

Aumento 1000X (B)



Aumento 3000X (C)

Figura 82 - Fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio, aumento de 800X (A) e respectiva espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (B)



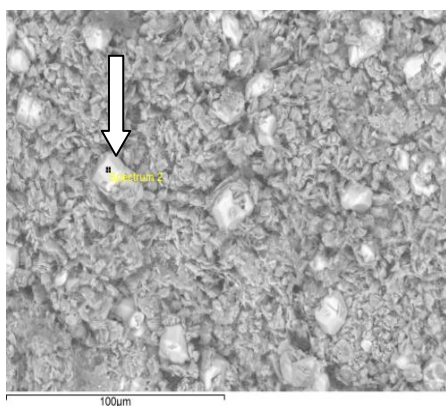
Aumento 800X (A).

Espectro de EDS (B).

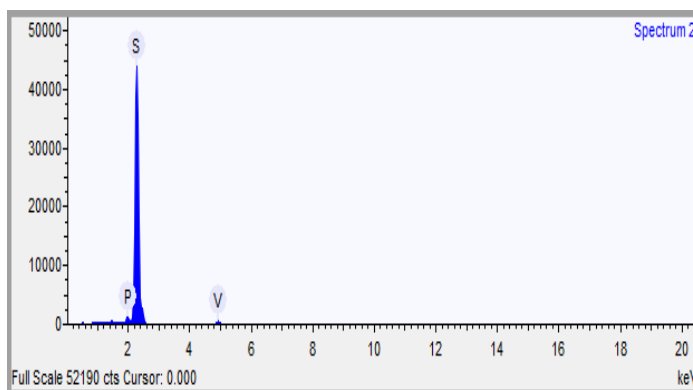
Tabela 25 - Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes da área apresentada na Figura 82

Elemento	Porcentagem (%)	Massa(%)	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	21,673	0,189	27,040
Enxofre (S)	30,318	0,222	36,540
Vanádio (V)	48,009	0,258	36,419

Figura 83 - Superfície do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com destaque para o cristal formado na superfície, aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X (A).

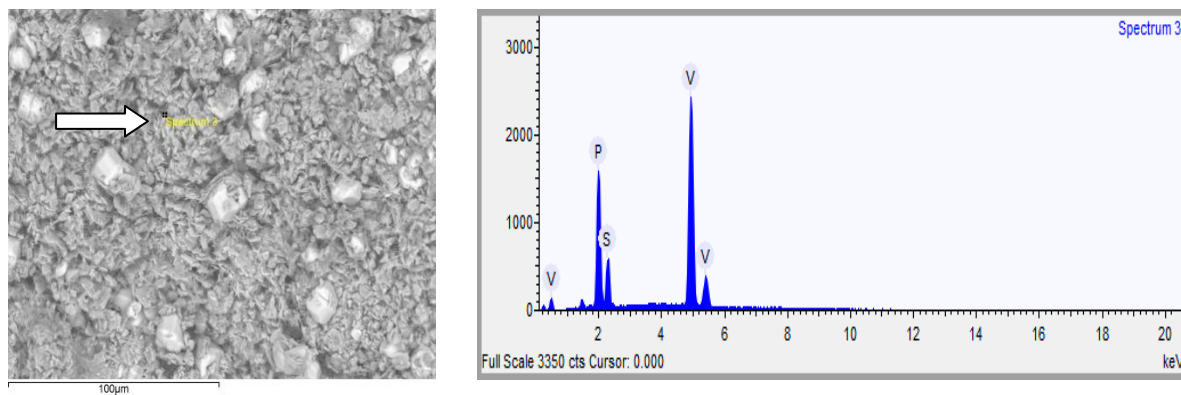


Espectro de EDS (B).

Tabela 26 - Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área em destaque na Figura 83

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	1,802	0,054	1,893
Enxofre (S)	93,972	0,111	95,406
Vanádio (V)	4,227	0,100	2,701

Figura 84 - Superfície do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X (A).

Espectro de EDS (B).

Tabela 27 - Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área em destaque na Figura 84

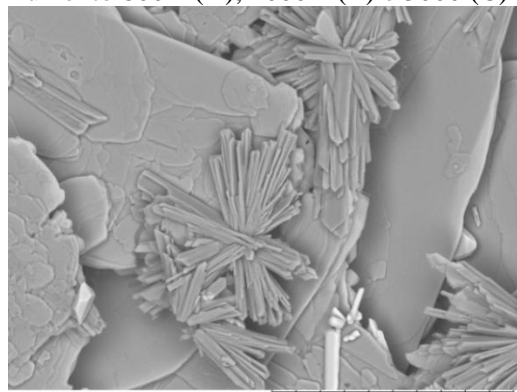
Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	16,904	0,224	24,207
Enxofre (S)	6,711	0,179	9,284
Vanádio (V)	76,385	0,289	66,509

5.6.3.2 EDS para o material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio

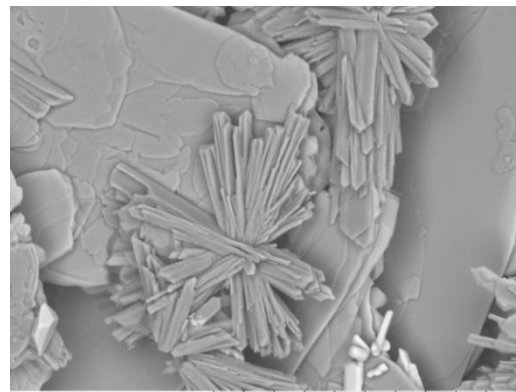
Na Figura 85 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, sintetizado em atmosfera redutora de óxido de nitrogênio, após a exposição em atmosfera saturada de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Observam-se nas imagens das superfícies, morfologias distintas de placas agregadas com crescimento dendrítico. Observa-se ainda, a presença de um cristal pseudo ortorrômbico sobre a superfície do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$.

Figura 85 - Fosfato de vanadila sintetizado em atmosfera de óxido de nitrogênio ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$) após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos.

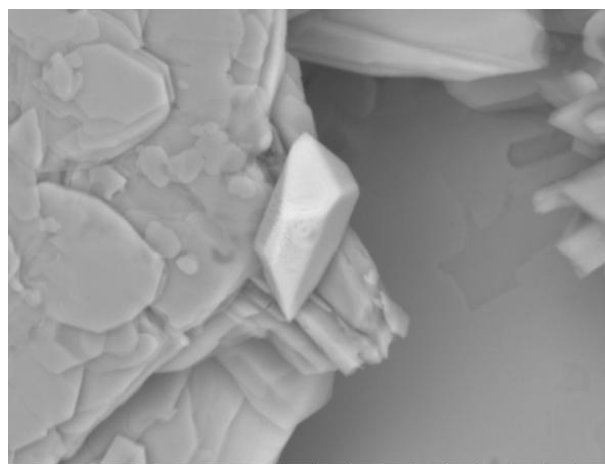
Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000 (C)



Aumento 800X (A).



Aumento 1000X (B).



Aumento 3000X (C).

Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da área apresentada na Figura 86, indicou teores de 14,986% de fósforo, 2,714% de enxofre e 83,300% de vanádio. Na Tabela 28 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio presentes na área analisada.

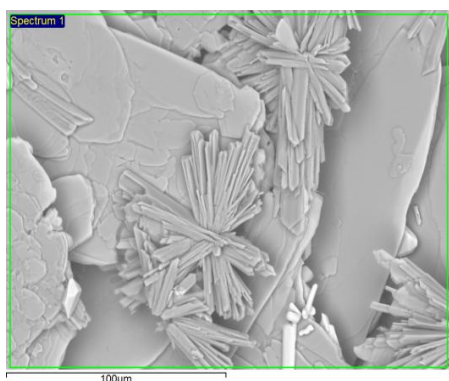
Análise dos cristais que possuem formas de agulhas, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e observados na imagem MEV da Figura 87, indica que o cristais possuem teores de 10,262% de fósforo, 3,270% de enxofre e 86,468% de vanádio. Na Tabela 29 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio presentes no cristal ortorrômbico formado.

Análise por EDS do cristal pseudo ortorrômbico observado na imagem da Figura 88, indicou que este possui teores de 26,756% de fósforo, 9,711% de enxofre e 63,533% de vanádio. Na Tabela 30 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em

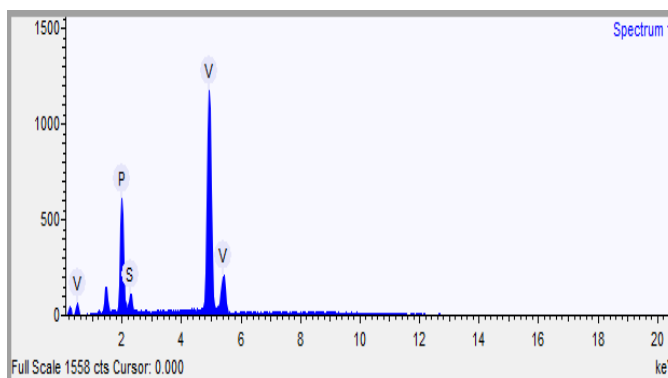
massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio presentes no cristal ortorrômbico formado.

Análise de EDS das placas observadas na imagem da Figura 89, indica que estas possuem teores de 10,460% de fósforo, 2,507% de enxofre e 87,033% de vanádio. Na Tabela 31 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio presentes no cristal ortorrômbico formado.

Figura 86 - Superfície do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio com aumento de 800X (A) e respectiva espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X (A).



Espectro de EDS (B).

Tabela 28 - Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 86

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	14,986	0,324	22,153
Enxofre (S)	2,714	0,192	3,876
Vanádio (V)	82,300	0,381	73,971

Figura 87 - Superfície do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, com destaque para o cristal formado na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)

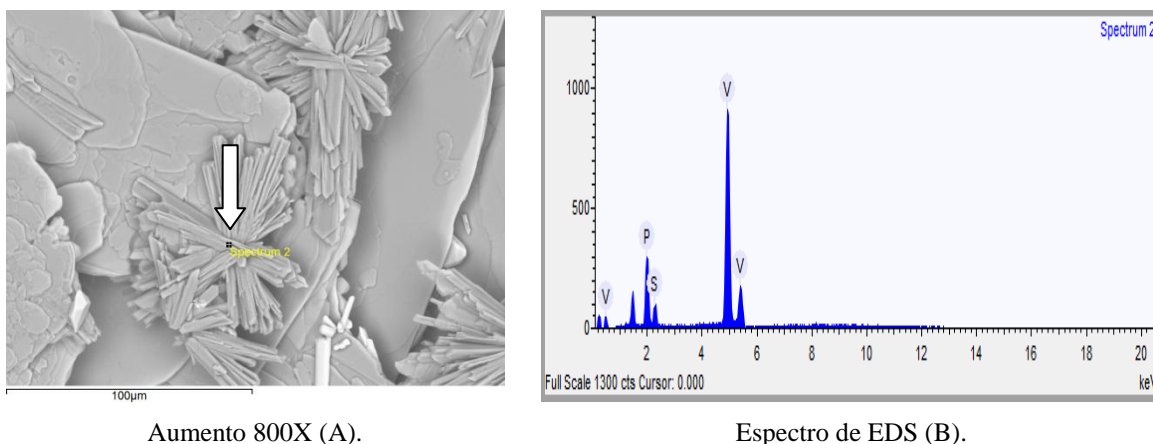


Tabela 29 - Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área em destaque na Figura 87

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	10,262	0,348	15,549
Enxofre (S)	3,270	0,223	4,787
Vanádio (V)	86,468	0,404	79,664

Figura 88 - Superfície do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, com destaque para o cristal formado na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)

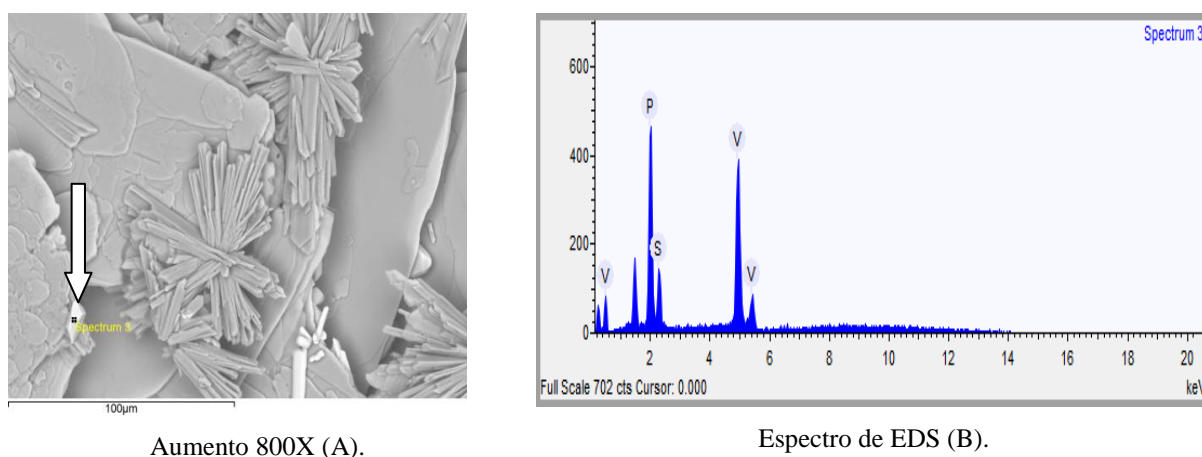
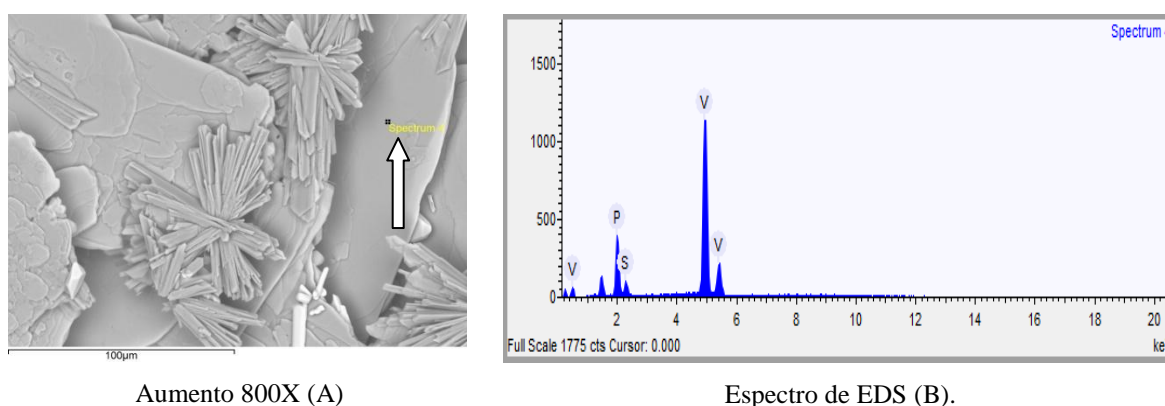


Tabela 30 - Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área destacada na Figura 88

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	26,756	0,707	35,786
Enxofre (S)	9,711	0,521	12,547
Vanádio (V)	63,533	0,825	51,667

Figura 89 - Superfície do fosfato de vanadila, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$, destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)

Aumento 800X (A)

Espectro de EDS (B).

Tabela 31 - Percentagens de vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 89

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	10,460	0,314	15,897
Enxofre (S)	2,507	0,189	3,680
Vanádio (V)	87,033	0,358	80,423

5.6.3.3 EDS para os materiais $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio

Na Figura 90 está ilustrada a imagem com seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) do material hidrogeno fosfato de vanadila, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos. A análise de EDS não indicou quantidades significativas de enxofre detectável na sua estrutura. De acordo com os resultados da análise, o material possui 14,785% de fósforo e 85,215% de vanádio na estrutura cristalina. Na Tabela 32 estão apresentados os valores dos percentuais de fósforo e vanádio na estrutura

crystalina do hidrogeno fosfato de vanadila após reação no estado sólido com sulfeto de hidrogênio.

Figura 90 - Superfície do material hidrogeno fosfato de vanadila após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos (A) e respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)

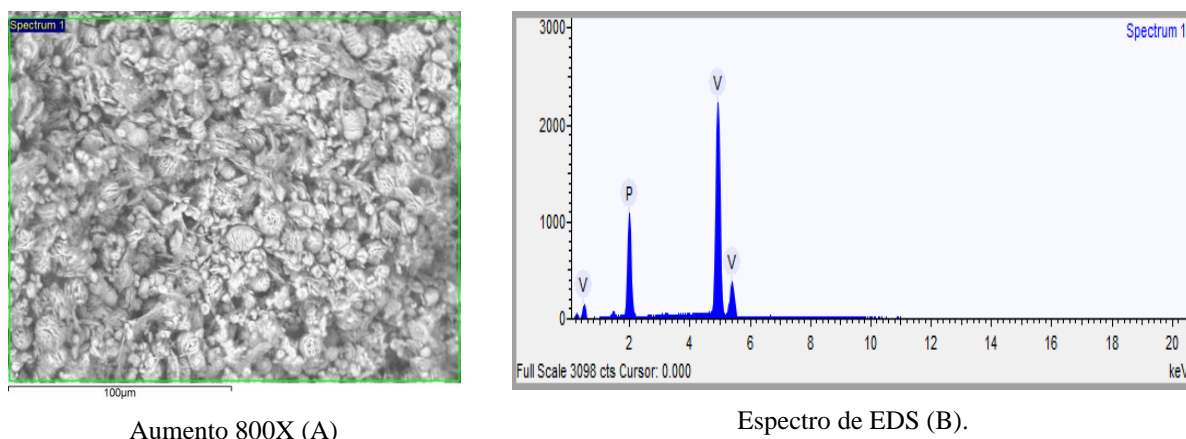


Tabela 32 - Percentagens de vanádio e fósforo presentes na área apresentada da Figura 90 do material hidrogeno fosfato de vanadila

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Fósforo (P)	14,785	0,251	22,201
Vanádio (V)	85,215	0,251	77,799

5.6.3.4 EDS para o material $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio

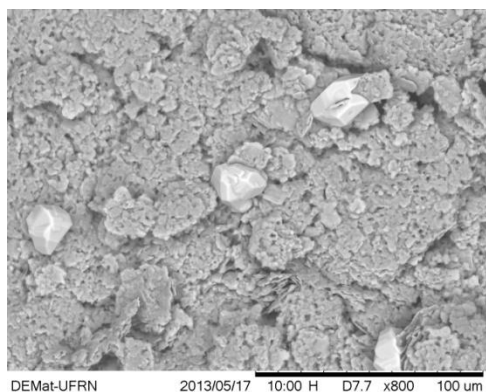
Na Figura 91 estão apresentadas as imagens do material $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após exposição ao sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Observam-se, nas imagens das superfícies, a presença de estruturas cristalinas distintas, placas agregadas e cristais ortorrômbicos. Através da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível determinar os valores percentuais dos elementos alumínio, vanádio e fósforo presentes no material.

Análise da área apresentada na Figura 92 indicou teores de 3,835% de alumínio, 33,890% de fósforo, 13,374% de enxofre e 48,901% de vanádio. Na Tabela 33, estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio.

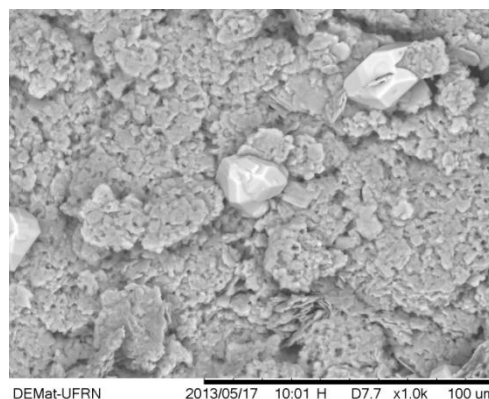
Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do cristal ortorrômbico visualizado na Figura 93, indica teores de 0,402% de alumínio, 2,566% de fósforo, 92,686% de enxofre e 4,346% de vanádio. Na Tabela 34 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio.

Análise da área em destaque na Figura 94, indicou teores de 4,173% de alumínio, 40,633% de fósforo, 3,653% de enxofre e 51,541% de vanádio. Na Tabela 35, estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio.

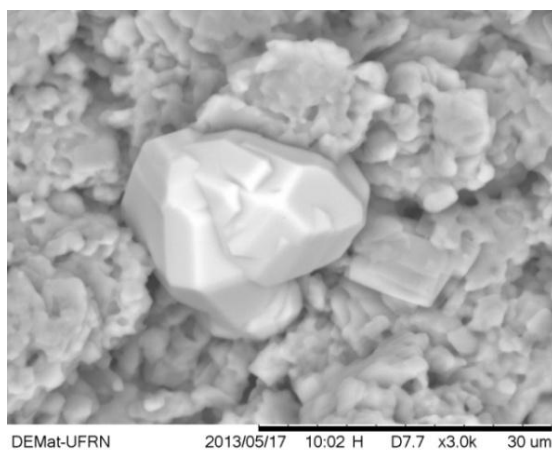
Figura 91 - Fosfato de vanadila dopado com alumínio, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C)



Aumento 800X (A).

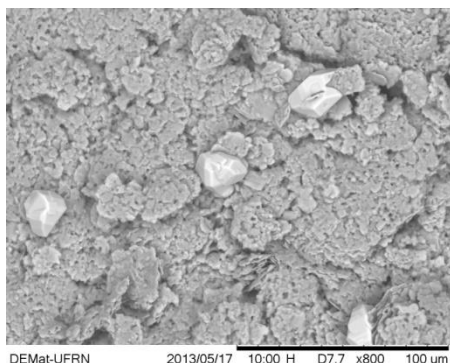


Aumento 1000X (B).

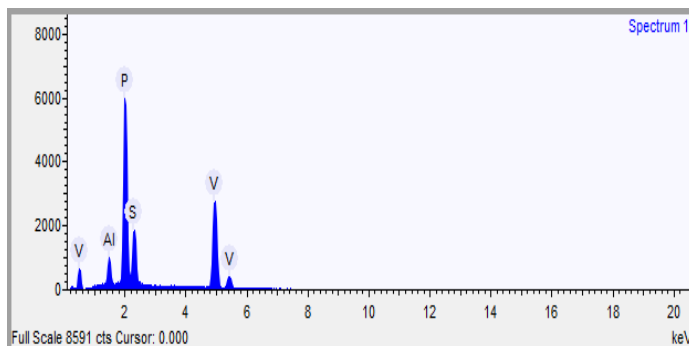


Aumento 3000X (C).

Figura 92 - Superfície do material fosfato de vanadila dopado com alumínio após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos (A) e respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X (A).

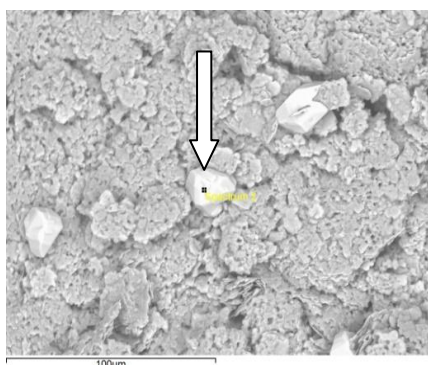


Espectro de EDS (B).

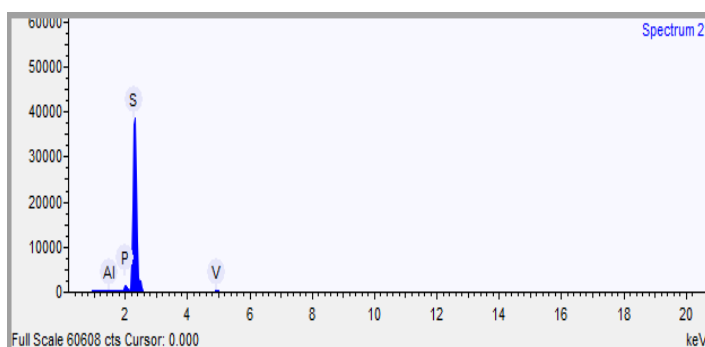
Tabela 33 - Percentagens de alumínio, fósforo, enxofre e vanádio presentes na área apresentada na Figura 92

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Alumínio (Al)	3,835	0,095	5,439
Fósforo (P)	33,890	0,232	41,868
Enxofre (S)	13,374	0,188	15,961
Vanádio (V)	48,901	0,266	36,733

Figura 93 - Superfície do fosfato de vanadila dopado com alumínio, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos com destaque para o cristal formado na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X (A).

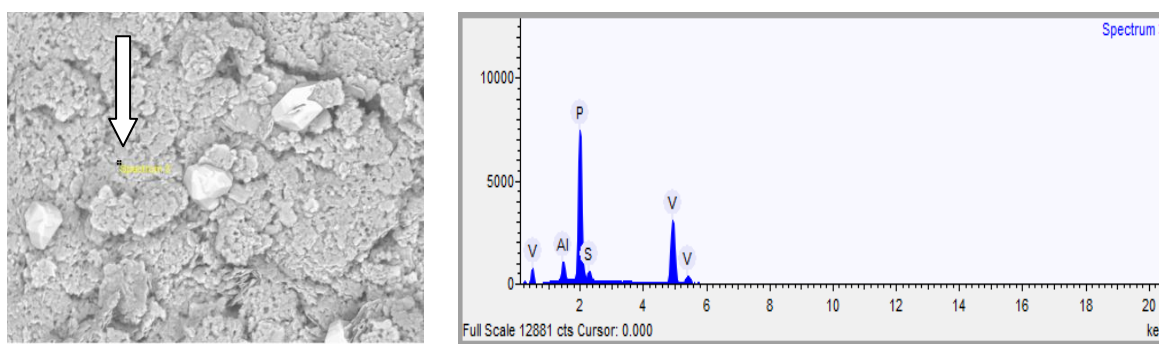


Espectro de EDS (B)

Tabela 34 - Percentagens de alumínio, fósforo, enxofre e vanádio presentes no cristal destacado na Figura 93

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Alumínio (Al)	0,402	0,036	0,484
Fósforo (P)	2,566	0,061	2,695
Enxofre (S)	92,686	0,123	94,044
Vanádio (V)	4,346	0,106	2,776

Figura 94 - Superfície do fosfato de vanadila dopado com alumínio, $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B).



Aumento 800X.

Espectro de EDS (B).

Tabela 35 - Percentagens de alumínio, fósforo, enxofre e vanádio presentes na área destacada na Figura 94

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Alumínio (Al)	4,173	0,099	5,967
Fósforo (P)	40,633	0,241	50,608
Enxofre (S)	3,653	0,135	4,395
Vanádio (V)	51,541	0,257	39,031

5.6.3.5 EDS para o material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio

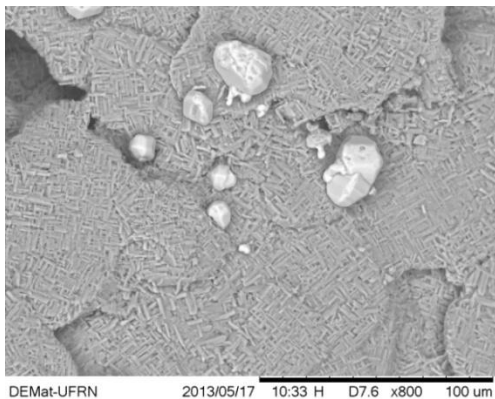
As imagens do material $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após exposição durante 30 minutos ao gás sulfeto de hidrogênio estão apresentadas na Figura 95. Análise da área apresentada na Figura 96, indicou teores de 0,502% de alumínio, 24,968% de fósforo, 24,415% de enxofre e 50,115% de vanádio. Na Tabela 36 estão apresentados os percentuais dos elementos,

percentagem em massa e percentual atômico dos elementos cobalto, fósforo, enxofre e vanádio presentes.

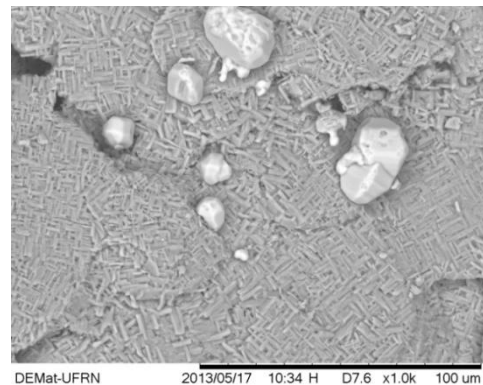
Análise do cristal ortorrômbico visualizado na Figura 97, indicou teores de 0,087% de cobalto, 1,430% de fósforo, 95,204% de enxofre e 3,279% de vanádio. Na Tabela 37 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio.

Análise da área apresentada na Figura 98, indicou teores de 0,029% de cobalto, 34,079% de fósforo, 11,976% de enxofre e 53,916% de vanádio. Na Tabela 38 estão apresentados os percentuais dos elementos, percentagem em massa e percentual atômico dos elementos fósforo, enxofre e vanádio.

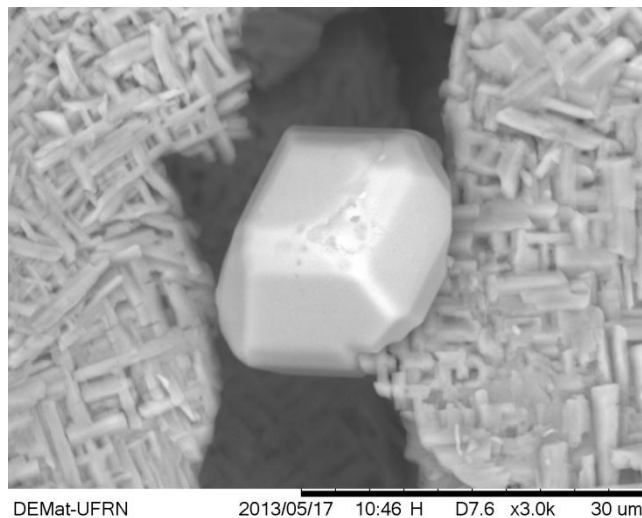
Figura 95 - Fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C)



Aumento 800X (A).

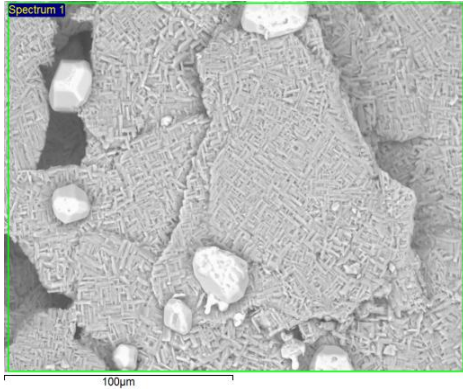


Aumento 1000X (B).

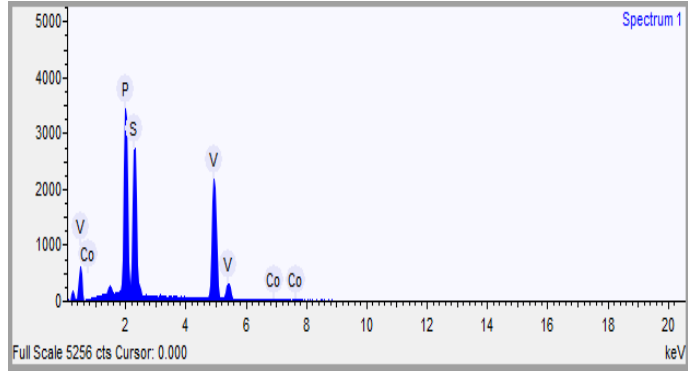


Aumento 3000X (C).

Figura 96 - Superfície do fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos com destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X (A).

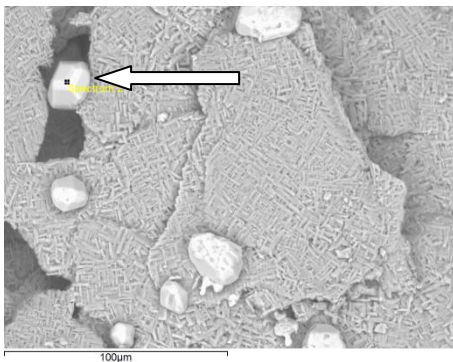


Espectro de EDS (B).

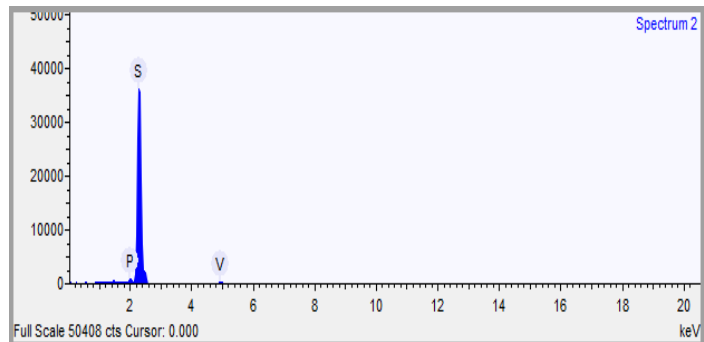
Tabela 36 - Percentagens de cobalto, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 96

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Cobalto (Co)	0,502	0,249	0,332
Fósforo (P)	24,968	0,244	31,490
Enxofre (S)	24,415	0,256	29,746
Vanádio (V)	50,115	0,328	36,431

Figura 97 - Superfície do fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos com destaque para o cristal formado na superfície, aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X.

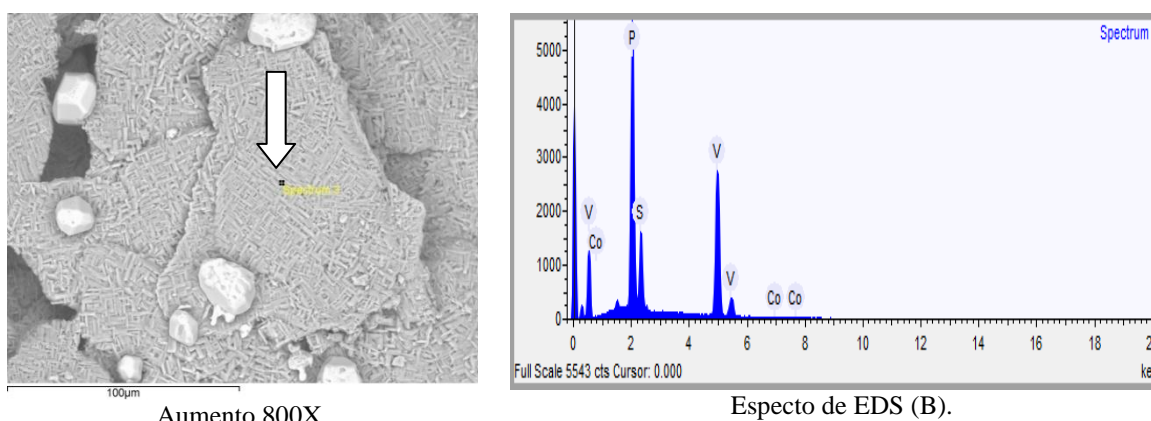


Espectro de EDS (B).

Tabela 37 - Percentagens de cobalto, vanádio, fósforo e enxofre presentes no cristal destacado na Figura 97

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Cobalto (Co)	0,087	0,114	0,048
Fósforo (P)	1,430	0,056	1,498
Enxofre (S)	95,204	0,159	96,365
Vanádio (V)	3,279	0,105	2,089

Figura 98 - Superfície do fosfato de vanadila dopado com cobalto, $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X.

Espectro de EDS (B).

Tabela 38 - Percentagens de cobalto, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 98

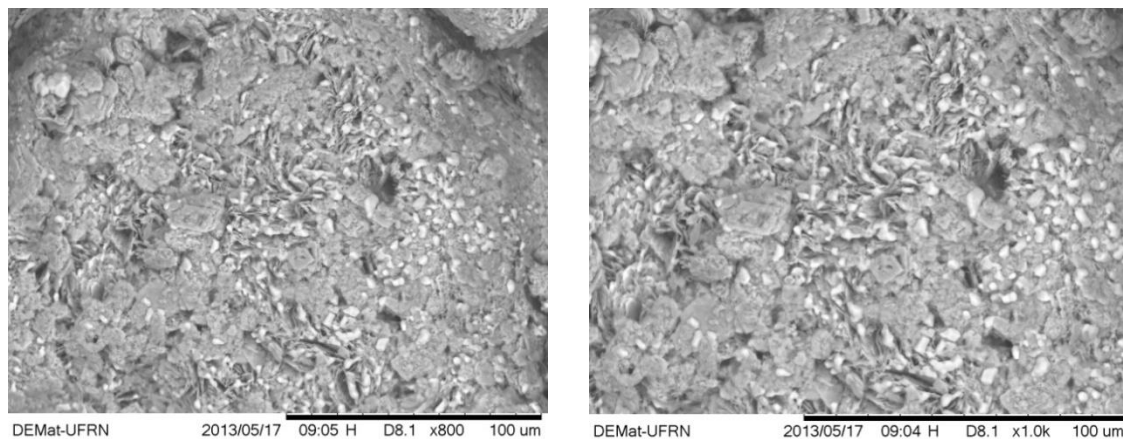
Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Cobalto (Co)	0,029	0,230	0,020
Fósforo (P)	34,079	0,257	43,443
Enxofre (S)	11,976	0,193	14,747
Vanádio (V)	53,916	0,302	41,790

5.6.3.6 EDS para o material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio

As imagens obtidas do material $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos, estão apresentadas na Figura 99. Observa-se na área analisada da Figura 100, a distribuição de grânulos de enxofre sobre a superfície dos cristais de $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 100 visualiza-se a imagem micrográfica com seu respectivo

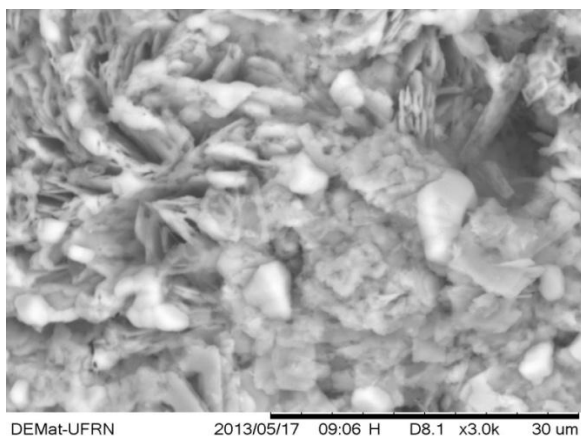
EDS da área analisada. A análise de EDS indicou percentuais de 14,797% de manganês, 22,094% de fósforo, 26,784% de enxofre e 36,325% de vanádio, Tabela 39.

Figura 99 - Fosfato de vanadila dopado com manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C)



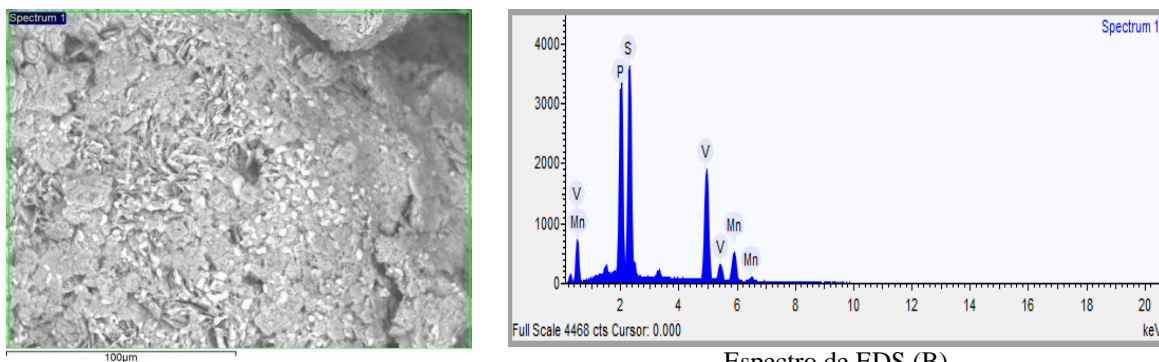
Aumento 800X (A).

Aumento 1000X (B)



Aumento 3000X (C).

Figura 100 - Superfície do fosfato de vanadila dopado com manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos destaque na superfície com aumento de 800X (A) e seu respectivo EDS (B)



Aumento 800X (A).

Espectro de EDS (B).

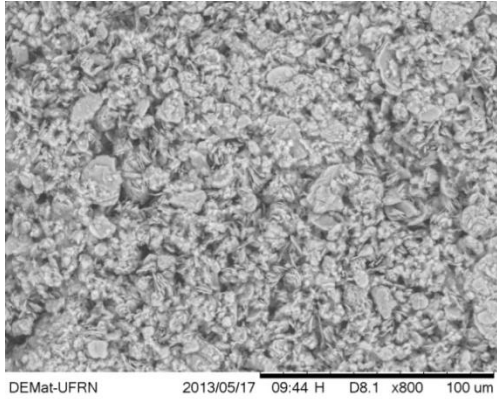
Tabela 39 - Percentagens de manganês, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 100

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Manganês (Mn)	14,797	0,289	10,642
Fósforo (P)	22,094	0,214	28,182
Enxofre (S)	26,784	0,240	33,004
Vanádio (V)	36,325	0,293	28,173

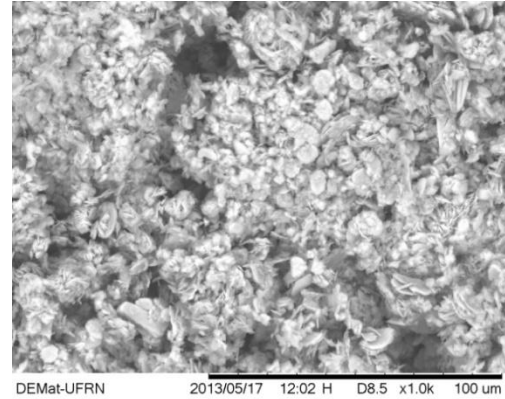
5.6.3.7 EDS para o material $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após adsorção do sulfeto de hidrogênio

As imagens obtidas do material $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição durante 30 minutos ao sulfeto de hidrogênio, estão apresentadas na Figuras 101. Observa-se na área analisada, a ocorrência de formação de cristais de enxofre sobre as placas do material. Na Figura 102 visualiza-se a imagem micrográfica e sua respectiva análise de EDS. Os dados da composição química das áreas estão apresentados na Tabela 40.

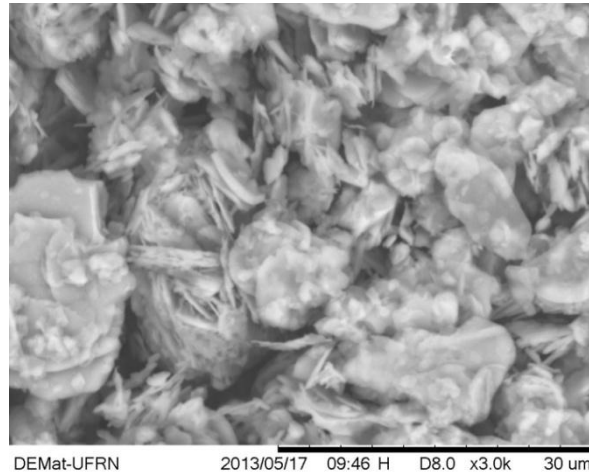
Figura 101 - Fosfato de vanadila dopado com cromo, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao gás sulfeto de hidrogênio durante 30 minutos. Aumento 800X (A), 1000X (B) e 3000X (C)



Aumento 800X (A).

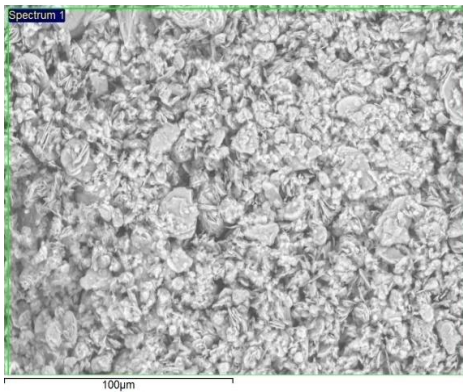


Aumento 1000X (B).

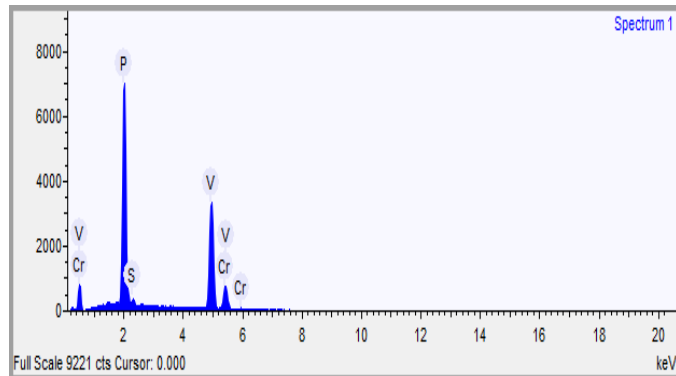


Aumento 3000X (C).

Figura 102 - Superfície do fosfato de vanadila dopado com cromo, $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após exposição ao sulfeto de hidrogênio por 30 minutos. Aumento de 800X (A) e seu respectivo espectro de energia dispersiva (EDS) (B)



Aumento 800X.



Espectro de EDS (B).

Tabela 40 - Percentagens de cromo, vanádio, fósforo e enxofre presentes na área apresentada na Figura 102

Elemento	Porcentagem (%)	Massa	Porcentagem atômica (%)
Cromo (Cr)	5,620	0,258	4,407
Fósforo (P)	37,496	0,255	49,354
Enxofre (S)	1,520	0,111	1,933
Vanádio (V)	55,363	0,291	44,307

6 CONCLUSÃO

De um modo geral, tem-se que o fosfato de vanadila sintetizado neste trabalho apresenta características em acordo com aquelas relatadas na literatura. Na busca por sistemas que interajam com gases nocivos no estado sólido, os materiais do tipo denominados fosfato de vanadila $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hidrogeno fosfato de vanadila $\text{VOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e fosfato de vanadila dopados pelos metais alumínio, cobalto, manganês e cromo $\text{MVOPO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (onde $\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}$ e Cr ; n =número de moléculas de água) foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectroscópicas, termogravimétricas e micrográfica. Posteriormente, os testes de reatividade química destes substratos foram realizados com os gases nocivos amônia (NH_3), óxido de nitrogênio (NO) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). As matrizes sintetizadas e dopadas apresentaram eficiência na adsorção para os gases amônia e sulfeto de hidrogênio.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que os três métodos empregados termogravimetria (TG), análise elementar e espectroscopia de energia dispersiva são métodos simples e alternativos de determinação semi quantitativa de óxido de nitrogênio (NO), amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) nos substratos fosfato de vanadila ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidrogeno fosfato de vanadila ($\text{VOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de vanadila dopados pelos metais alumínio, cobalto, manganês e cromo, $\text{MVOPO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Determinou-se os teores de NO , NH_3 e H_2S nas matrizes no estado sólido. Para se determinar os percentuais de NO na matriz fosfato de vanadila, obtido através da curva TG termogravimétrica, os teores de NH_3 foram determinados pela técnica de análise elementar e teores de H_2S por EDS.

A análise gravimétrica indicou que todas as matrizes utilizadas neste trabalho adsorveram o gás amônia. As matrizes $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ adsorveram aproximadamente 10% em massa de amônia. As matrizes $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adsorveram 12% e 15% em massa de amônia, respectivamente. As matrizes $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adsorveram 20% em massa de amônia. As determinações da quantidade de gás adsorvido foram confirmadas pela análise elementar para hidrogênio e nitrogênio.

O estudo da quimissorção do óxido de nitrogênio (NO) só foi possível em meio aquoso. As únicas matrizes que apresentaram reatividade para este gás foram $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (em $\text{pH}=6,5$) e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A análise termogravimétrica do material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, após a quimissorção do óxido de nitrogênio (NO) indica quantidade de aproximadamente 25% em massa de gás quimissorvido. Este resultado é consistente com a coordenação de mais

duas moléculas de óxido de nitrogênio coordenadas ao átomo de vanádio. O pico observado no espectro de infravermelho em 1384 cm^{-1} é característico da forma reduzida, ânion nitróxido (NO^-), nestas matrizes.

As imagens micrográficas dos materiais fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopados revelaram que as matrizes quando reagem no estado sólido com amônia, tem-se alteração da sua estrutura (plaquetas finas de forma ligeiramente regular) para hexagonal compacta. A modificação da estrutura morfológica do fosfato de vanadila ocorre, considerando a reação com o gás NO. Tem-se a alteração de estrutura lamelar (plaquetas finas de forma ligeiramente regular) para estrutura globular esferoidal. A matriz fosfato de vanadila dopado por manganês, $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tem sua estrutura alterada (plaquetas finas) para estrutura cúbica.

As imagens micrográficas obtidas por MEV das matrizes fosfato de vanadila e fosfato de vanadila dopado pelos metais alumínio, cobalto, manganês e cromo, revelaram mudança nas estruturas placas finas de forma ligeiramente regular para placas entrelaçadas entre si, quando estas reagem no estado sólido com o sulfeto de hidrogênio. As imagens micrográficas, revelaram, ainda, a presença de cristais ortorrômnicos de enxofre sobre as matrizes dopadas pelos metais citados neste trabalho, quando estes são expostos ao gás sulfeto de hidrogênio.

A reatividade química das matrizes hospedeiras no estado sólido citadas neste trabalho com os gases amônia (NH_3), óxido de nitrogênio (NO) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) indicam serem promissoras, para utilizações futuras em sistemas de desulfurização de gás natural.

REFERÊNCIAS

- ABID, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons. **Langmuir**, v.16, p.1980-1986, 2000.
Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la990926o>>. Acesso em: 17 mar. 2012.
- ABATZOGLOU, N.; BOLVIN, S. A review of biogas purification processes. **Journal of Bioproducts and Biorefining**, v.3,p.42–71, 2009.
Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.117/pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2012.
- ADDISON, C. C.; LEWIS, J. The chemistry of the nitrosyl group (NO). **Quarterly Reviews, Chemical Society**, p.115-149, 1955.
- AIT-LACHGAR, K. et al. Selective oxidation of n-butane to maleic anhydride on vanadyl phosphate. **Journal of Catalysis**, v.177, p.224-230, 1998.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951798920978>>. Acesso em: 14 out. 2011.
- AKHMETOV, N. S.; **Inorganic Chemistry**. 1ed. União Soviética, Editora MIR, 1973.
- ALONSO-VICARIO, A. et al.. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, p.100–107, 2010.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181110001721>>. Acesso em: 05 dez. 2012.
- ALMEIDA, C. C.; MOTHÉ, C. G. Avaliação de compósitos odontológicos por análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n°. 1, p.85-93, 2009.
Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v19n1/18.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2012.
- ALVES, R. **Estudo termoanalítico e de compatibilidade fármaco-excipiente de rifampicina e alguns medicamentos utilizados na terapêutica da tuberculose**, 2007. 90 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Programa: Fármaco e Medicamentos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9139/tde-31032008-162730/pt-br.php>>. Acesso em: 08 out. 2011.
- AMORIM, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios-x**, 2007. 128 f. Tese (Tese em Ciências de Energia Nuclear) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ANTONINO, N. A. **Otimização do Processo de Obtenção de Quitina e Quitosana de Exoesqueleto de Camarões Oriundos da Indústria Pesqueira Paraibana**, 2007. 89 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

Disponível em:

<http://www.ppgq.quimica.ufpb.br/dissertacoes/Dissertacao_Nilton_Andrade.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2012.

ANAMULA, R. et al. A novel vanadium n-propylamino phosphate catalyst: synthesis, characterization and applications. **Materials Research**, v.16, n^o.1, p.181-189, 2013.

ATKINS, P. et al. **Inorgânica Chemistry**. 4 edição, Nova York, Editora Freeman e Company, 2006.

AZAROFF, L. V.; BUERGER, M. J. **The powder method in X ray crystallography**. New York, Editora McGraw-Hill, 1958.

AZMI, B. M. et al. Vanadyl phosphate of VOPO₄ as a cathode of Li-ion rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v.119-121, p.273-277, 2003.

BARRADO-RAMOS, J. R. et al. R. Protonic conduction of vanadyl phosphate intercalation compounds. **Solid State Ionics**, v.46, p.73-76, 1991.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727389190131T>>. Acesso em: 05 ago. 2012.

BARRADO-RAMOS, J. R. et al. J. Impedance spectroscopy analysis of some vanadyl phosphate intercalation compounds. **Solid State Ionics**, v.97, p.213-216, 1987.

BARAN, E. J. La nueva farmacoterapia inorgánica. XVII. Compuestos de vanádio. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v.16, n^o.1, p.43-52, 1997a.

Disponível em: <<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/7124>>. Acesso em: 26 set. 2012.

BARAN, E. J. Oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) complexes relevant to biological systems. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.80, p.1-10, 2000b.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013400000325>>. Acesso em: 26 out. 2012.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ed., Viçosa, Editora UFV, 2008.

BALEIZÃO, C. et al. Vanadyl salen complexes covalently anchored to an imidazolium ion as catalysts for the cyanosilylation of aldehydes in ionic liquids. **Tetrahedron Letters**, v.44, p.6813–6816, 2003.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0040403903017465/1-s2.0-S0040403903017465-main.pdf?_tid=0653f53c-ab85-11e2-857d0000aacb362&acdnat=1366660040_52f356676263b6f86275732edc771787> . Acesso em: 25 fev. 2013.

BALLHAUSEN, C. J.; GRAY, H. B. The electronic structure of vanadyl ion. **Inorganic Chemistry**, v.1, n^o. 1, p.111-122, 1962.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50001a022>>. Acesso em: 14 ago. 2012.

BATISTA, L. C. D. **Aplicação de argila branca comercial pura e modificada para adsorção de sulfeto de hidrogênio**. 2012. 77f. Dissertação (Mestrado em Química)-Programa de Pós-graduação em Química Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BAGNASCO, G. et al. Iron modified vanadyl phosphate as oxidation catalyst. **Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis**, v.119, p.653-657, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299198805065>>. Acesso em: 14 out. 2012.

BAGNASCO, G. et al. Selective reduction of NO with NH₃ on a new iron-vanadyl phosphate catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.28, p.135-142, 2000.

BECK, D. D.; WHITE, J. M.; RATCLIFF, C. T. Catalytic reduction of CO with hydrogen sulfide. 2. adsorption of H₂O and H₂S on anatase and rutile. **Journal Physical Chemistry**, v.90, p.3123-3131 1986.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100405a018>>. Acesso em: 13 maio 2012.

BELTRÁN-PORTER, D. et al. Synthetic pathways to vanadyl phosphates. **Solid State Ionics** v.32-33, p.57-69, 1989.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273889902038>>. Acesso em: 10 ago. 2012.

BENEŠ, L. et al. A kinetic study of the dehydration of VOPO₄.2H₂O by thermal methods. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v.36, p.163-178, 2000.

Disponível em:

<<http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1008017822000?LI=true#>>.

Acesso em: 15 dez. 2011.

BENEŠ, L. et al. Synthesis and characterization of vanadyl phosphate intercalated with Dioxane, Trioxane, and 18-Crown-6. **Chemistry of Materials**, v.14, n.6, p.2788-2795, 2002.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm021134%2B>>. Acessado em: 15 out. 2011.

BENEŠ, L. et al. Intercalates of vanadyl phosphate with benzonitrile and tolunitrile. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p.3662-3667, 2003.

Disponível em:<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.v2003:19/issuetoc>>.

Acessado em: 16 fev. 2011.

BENEŠ, L. et al. Vanadyl phosphate intercalated with dimethyl sulfoxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, p.956-960, 2006.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369706000175>>.

Acesso em: 20 jan. 2012.

BENZIGER J. B.; GULIANTS V.; SUNDARESAN S. New precursors to vanadium phosphorus oxide catalysts. **Catalysis Today**, v.33, p. 49-56, 1997.

Disponível em:

<<http://www.princeton.edu/cbe/people/faculty/sundaresan/group/publications/pdf/72.pdf>> .

Acesso em: 26 abr. 2011.

BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v.25, n. 5, p.849-855, 2002. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11418.pdf>> Acesso em: 16 maio 2011.

BENEŠ, L. et al. A kinetic study of the dehydration of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by thermal methods. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v.36, p.163-178, 2000.

Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/x4165w6078n52308/>>.

Acesso em: 10 maio 2011.

BENEŠ, L. et al. Intercalation chemistry of layered vanadyl phosphate: a review. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v.73, p.33-53, 2012.

Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10847-011-0097-1#page-1>>.

Acesso em: 14 out. 2011.

BIZETO, M. A. et al. Aspectos relacionados ao processo de troca iônica no niobato lamelar $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. **Química Nova**, v.29, n°.6, p.1215-1220, 2006.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n6/12.pdf>>. Acesso em: 13 set. 2012.

BORDES, E.; COURTINE, P. Some selectivity criteria in mild oxidation catalysis V-P-O phases in butene oxidation to maleic anhydride. **Journal of Catalysis**, v.57, p.236-252, 1979.

BOLKENT, S. et al. Protective effect of vanadyl sulfate on the pancreas of streptozotocin-induced diabetic rats. **Diabetes Research and Clinical Practice**, v.70, n°.2, p.103-109, 2005.

Disponível em: <[http://www.diabetesresearchclinicalpractice.com/article/S0168-](http://www.diabetesresearchclinicalpractice.com/article/S0168-8227(05)00036-7/abstract)

[8227\(05\)00036-7/abstract](http://www.diabetesresearchclinicalpractice.com/article/S0168-8227(05)00036-7/abstract)>. Acesso em: 15 dez. 2011.

BRAGA, C.I.; REZENDE, M.C.; COSTA, M.L. Methodology for DSC calibration in high heating rates. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v.3, n°.2, p.179-191, 2011.

BRICKS, L. S. R.; NETO, F. R. A. A qualidade do ar de interiores e a química. **Química Nova**, v.22, n°.1, p.65-74, 1999.

BUENO, W. A. **Manual de espectroscopia vibracional**. 1ed., São Paulo, Editora McGraw-Hill, 1989.

CALZA, C. Florescência de Raios-X aplicada à análise de bens culturais. **Boletim Eletrônico da Abracor**, n°.1, p.20-26, 2010.

Disponível em: <<http://www.abracor.com.br/boletim/062010/ArtigoCris.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2012.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4 ed, Canadá, Editora John Wiley & Sons, Inc, 1997.

CAPAKOVÁ, P. et al. Structure analysis of vanadyl phosphate intercalated with acetone. **Journal of Solid State Chemistry**, v.150, p.356-362, 2000.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459699986048>>. Acesso em: 10 nov. 2012.

CARLINE, C. et al. Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v.275, p.111-118, 2004.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04006726>>. Acesso em: 23 nov. 2012.

CASIMIRO, M. H. et al. N. Análise Calorimétrica Aplicada a Polímeros Biológicos. Parte 1: Fundamentos Teóricos. **Química – Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**. v.98, p.29-35, 2005.

Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_101_068_25.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2012.

CENTI, G. Vanadyl pyrophosphate – A critical overview. **Catalysis Today**, v.16, p.5-26, 1993.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619385002H>>. Acesso em: 06 ago. 2012.

CENTI G.; FORNASARY G.; TRIFIRÕ, F. Oxidation of n -butane to maleic anhydride on vanadium-phosphorus oxides: kinetic analysis with a tubular flow stacked-pellet reactor. **Industrial and Engineering Chemistry. Product Research Development**, v.24 , p.32-37, 1985.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i300017a007>>. Acesso em: 22 abr. 2011.

CONSTANTINO, M. G.; **Química Orgânica**. Curso Básico Universitário. v. 3, Rio de Janeiro: editora LTC, 2006.

CÓNSUL, J. M. D. et al. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. **Química Nova**, v.27, n°3, p.432-440, 2004.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n3/20171.pdf>> . Acesso em: 10 jan. 2013.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. G. Dynamic Kinetic Calculation of Castor oil Biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, n° 3, p.865-869, 2007.

Disponível em:

<<http://www.akademai.com/content/kq4u464317x250u1/fulltext.pdf?page=1>>. Acesso em: 02 mar. 2012.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 5ed. Canadá. John Wiley & Sons, Inc., 1988.

COSTA, M. R. S. R. et al. Bronquiectasias por inalação de gás amônia. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v.21, n°4, p.205-207, 1995.

Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?hl=pt>>. Acesso em: 13 nov. 2012.

CONNOLLY, J. R. **Introduction to X-ray Powder Diffraction**. Material in this document is borrowed from many sources. p.1-9, 2007.

Disponível em: <<http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2011.

CHAUVEL, A. et al. Redox intercalation of alkali metals into vanadyl phosphate dehydrate. **Materials Chemistry and Physics**, v.40, p.207-211, 1995.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0254058495014829>> . Acesso em: 15 dez. 2011.

CHEN, L. et al. Biodiesel production over copper vanadium phosphate. **Energy**, v.36, p.175-180, 2011.

CHUNXI, L.; FURST, W. Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state. **Chemical Engineering Science**, v.55, p. 2975, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.3, p.300-311, 1998.

CRUZ, C. D. L.; SHEPPARD, N. A structure-based analysis of the vibrational spectra of nitrosyl ligands in transition-metal coordination complexes and clusters. **Spectrochimica Acta Part A**, v.78, p.7-28, 2011.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed., Massachusetts, Addison-Wesley, 1959.

DATTA, A. et al. Intercalation of a rhodium carbonyl into the layered vanadyl phosphate VOPO₄.2H₂O and catalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry**, v.98, n^o.46, p.11811-1813, 1994.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100097a001>>. Acesso em: 15 abr. 2011.

DE S.; DEY, A.; DE, S. K. Characterization and electrical properties of vanadyl phosphate – polypyrrole nanocomposites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids Journal Physics D: Applied Physics**, v.39, p.500-505, 2006a.

Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/0022-3727/39/3/013>>. Acesso em: 22 fev. 2012.

DE S.; DEY, A.; DE, S. K. Electrical transport and optical properties of vanadyl phosphate-polyaniline nanocomposites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.68, p.66-72, 2007b.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369706004173>>. Acesso em: 22 fev. 2012.

DEO, A. V.; LANA, I. G. D.; HABGOOD, H. W. Infrared studies of the adsorption and surface reactions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide on some aluminas and zeolites. **Journal of Catalysis**, v.21, p.270-281, 1971.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1ed., EDIPUCRS. Porto Alegre, p.1-60, 2007.

DELFINO, V. D. et al. Diabetes mellitus induzido por estreptozotocina: comparação em longo prazo entre duas vias de administração. **Journal Brasileiro de Nefrologia**, v.24, n°.1, p.31-36, 2002.

DEMMINK, J. F.; GILS, I. C. F. V.; BEENACKERS, A. A. C. M. Absorption of nitric oxide into aqueous solutions of ferrous chelates accompanied by instantaneous reaction. **Industrial Engineering Chemistry Research** v.36, p.4914-4927, 1997.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie9702800>>. Acesso em: 13 nov. 2012.

DOMINGUES, C. et al. Vanadium phosphate catalysts for biodiesel production from acid industrial by-products. **Jornal of Biotechnology**, v.164, p.433-440, 2013.

DOUGLAS, B. E.; McDANIEL, D. H.; ALEXANDER, J. **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**. 5ed. Canadá. John Wiley & Sons, Inc., 1994.

EISENBER, R; RESNICK, R. **Física Quântica**. 8. ed., Editora Campus, Rio de Janeiro, 1994.

Em: <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Thermal/C160-E012.pdf>> Acesso: 10 out. 2012.

ETOUMI, A., Microbial treatment of waxy crude oils for mitigation of wax precipitation. **Jornal Petroleum Science, Engineering**, v.55, p.111, 2007.

FARIAS, R. F. Sínteses e caracterização de um composto VOPO₄-DMA. **Química Nova**, v. 26, n°.4, p.493-496, 2003.

FARIAS, R. F. **Introdução à Química do Petróleo**. 1ed., Rio de Janeiro, Editora Ciência Moderna Ltda, 2008.

FIRME, C. L.; Teoria da ressonância e dados de infravermelho sobre monóxido de nitrogênio e seus íons. **Reuniões Entre os Grupos de Pesquisa IQ-UFRN**. 2012.

Disponível em: <<http://reuniao-entre-grupos-iq-ufrn.blogspot.com.br/2012/07/teoria-da-ressonancia-e-dados-de.html>>. Acesso em: 30 ago. 2012.

FILGUEIRAS, C. A. L. A química no Brasil de hoje. **Química Nova**, v.22 n.1, p.147-152, 1999.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040421999000100024%094&script=sci_arttext>. Acesso em: 16 nov. 2012.

FRANCISCO, W. E. Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. **Química Nova na Escola**, n°. 29, p.8-13, 2008.

FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n°.2, p.167-172, 2009.

GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**. 2 ed., Canadá, Editora John Wiley & Sons, Inc., 1991.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 1 ed., Paraíso São Paulo, Editora Pergamon, Ltda 1984.

GRECCO, S. T. F.; RANGEI, M. C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v.36, n.º.1, p.131-142, 2013.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v36n1/v36n1a23.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2013.

GROEN, C. J.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍRE, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.60, p.1–17, 2003.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181103003391>>. Acesso: 15 abr. 2012.

GULIANTS, V. V.; BENZIGER, J. B.; SUNDERASAN, S. Synthesis and characterization of vanadyl phosphite, $V^{IV}OHP^{III}O_3 \cdot 1.5H_2O$. **Chemistry of Materials**. v.7, p.1485-1492, 1995.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 2 ed., England, John Wiley & Sons, Ltd., 1999.

HAULY, M. C. O.; MOSCATTO, J. A. Inulin and oligofructosis: a review about functional properties, prebiotic effects an importance for food industry. **Semina: Ciências Exatas e Tecnologia**, v.23, p.105-118, 2002.

HEIDELBERG, A. H. V. **Thermal Analysis: Terms, Methods, Applications**. Germany, Friedric Oehme, 1987.

HIYOSHI, N. et al. Selective oxidation of n-butane in the presence of vanadyl pyrophosphates synthesized by intercalation-exfoliation-reduction of layered $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ in 2-butanol. **Journal of Catalysis**, v.221, p.225-233, 2004.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195170300321X>>. Acesso em 15 out. 2011.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry**. Principles of Structure and Reactivity. 4 ed, New York, Harper Collins Publishers, 1993.

HUTCHINGS, G. J. et al. Vanadium phosphate catalysts prepared by the reduction of $VOPO_4 \cdot 2H_2O$. **New Developments in Selective Oxidation II**, p.213-220, 1994.

Disponível em:

<http://books.google.com.br/books?hl=en&lr=&id=bmvd1EBQgUUC&oi=fnd&pg=PA213&dq=Vanadium+phosphate+catalysts+prepared+by+the+reduction+of+VOPO4.2H2O&ots=qImmky7U3&sig=4cu1X_SteLqm0nIghYiu9C2w93A#v=onepage&q=Vanadium%20phosphate%20catalysts%20prepared%20by%20the%20reduction%20of%20VOPO4.2H2O&f=false>. Acesso em: 16 out. 2012.

HUTTENHUIS, P. J. G. et al. Gas solubility of H_2S and CO_2 in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. **Jornal Petroleum Science, Engineering**, v.55, p.122, 2007.

IONASHIRO, M. Giolito. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo, GIZ, 2005.

Disponível em: <<http://www.isaude.net/pt-BR/noticia/5909/artigo/tuberculose-no-brasil-um-desafio-que-ja-mostra-resultado>>. Acesso em: 12 out. 2011.

IMAI, H.; KAMIYA, Y.; OKUHARA, T. Transformation of nano-sized vanadyl hydrogen phosphate hemihydrates crystallites to vanadyl pyrophosphate during activation in the presence of n-butane and oxygen. **Journal of Catalysis**, v.255, p.213-219, 2008.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951708000535>>.

Acesso em: 30 abr. 2012.

IWAMAMOTO, M.; RAMADA, H. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. **Catalysis Today**, v.10, p.67-71, 1991.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619180074J>>.

Acesso em: 18 jun. 2012.

JOHNSON, J. W.; JACOBSON, A. J. Redox intercalation reactions of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v.22, p.412-413, 1983.

Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.v22:5/issuetoc>>. Acesso em: 11 out. 2012.

JOHNSON, J. W. et al. Coordination intercalation reactions of the layered compounds VOPO_4 and VOAsO_4 with Pyridine. **Inorganic Chemistry**, v.21, p.3820-3825, 1982.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic00140a044>>. Acesso em: 22 abr. 2013.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v.28, n° 2, p.281-288, 2005.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n2/23651.pdf>>. Acesso em: 25 abr. 2012.

KALOUSOVÁ, J. et al. Vanadyl phosphate and its intercalation reactions. A review. **Collection Czech Chemical Communication**, v.63, p.1-19, 1998.

KARGE, H. G.; RASKÓ, J. Hydrogen sulfide adsorption on faujasite-type zeolites with systematically varied Si-Al ratios. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 64, n°. 3, 1978.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/0021979778903946/1-s2.0-0021979778903946-main.pdf?_tid=ed108e5a-ae95-11e2-b388-00000aab0f01&acdnat=1366997152_12c0505bf369fa86d5d78a8354458341>.

Acesso em: 10 abr. 2012.

KERR, O. R. **Catalytic oxidation of hydrocarbons**. US Pat.3484384 16 de dezembro de 1969. 10p.

KINOMURA, N.; TOYAMA, T.; KUMADA, N. Intercalative polymerization of aniline in $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Solid State Ionics**, v.78, 281-286, 1995.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727389500101B>>.

Acesso em: 23 abr. 2011.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. Gas Purification. Houston, Texas: **Gulf Publishing Company**, 1997.

LAWES, G.; **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. ACOL, London by John Wiley & Sons, 1987.

LISI, L.; PATRONO, P.; RUOPPOLO, G. Vanadyl phosphate dihydrate supported on oxides for the catalytic conversion of ethane to ethylene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.204-205, p.609-616, 2003.

LOO, S. V.; EIK, E. P. V.; VERSTEEG, G. F. The removal of carbon dioxide with activated solutions of methyl-diethanol-amine. **Jornal Petroleum Science, Engineering**, v.55, p.135, 2007.

LOPES, L. G. F. et al. Crystal structure, electrochemical and spectroscopic properties of the trans-K{[FeCl(NO^o)(cyclam)].{FeCl(NO⁺)(cyclam)]}₂(PF₆)₆ complex. **Journal Chemistry Society, Dalton Transactions.**, p.1903-1906, 2002.

LUCIANI, S. **Structural changes and dynamic behavior of vanadium oxide-based catalysts for gas-phase selective oxidations**, 2009. 184 f. Tese (Tese de Doutorado). Faculdade de Química Industrial e Dei Materiais, Universidade de Bologna. Bolonha 2009.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v.24, n^o6, p.885-892, 2001.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n6/6799.pdf>>. Acesso em: 17 set. 2012.

MACHADO, M. O.; FARIAS, R.F.; AIROLDI, C. Two different synthetic routes involving the reaction of dodecylamine or nicotinamide with crystalline lamellar vanadylphosphate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.65, p.1697-1703, 2004.

MACHURA, B. Structural and spectroscopic properties of rhenium nitrosyl complex. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p.2277-2307, 2005.

MAIA, D. J.; PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v.23, n^o.2, p. 204-215, 2000.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT**. 2005.

Disponível em: <http://adm.aedb.br/seget/artigos05/261_H2S.pdf>. Acesso em: 29 nov. 2012.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. A. H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre. **2^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, p.1-6, 2003.

Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/6074.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2011.

MARENCO, S. et al. T. Propane partial oxidation over M³⁺-substituted vanadyl phosphates dispersed on titania and silica. **Applied Catalysis**, v.230, n^o.1, p.219-231, 2002.

Disponível em:

<<http://www.ingentaconnect.com/content/els/0926860x/2002/00000230/00000001/art00003>>.

Acesso em: 15 out. 2011.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v.29, n°.2, p.358-364, 2006.

MATSUBAYASBI, G.; OHTA, S.; OKUNO, S. Intercalation of ferrocene and its alkyl derivatives into the vanadyl. **Inorganica Chimica Acta**, v.184, p.47-52, 1991.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169300830443>>.
Acesso em: 05 ago. 2012.

MATIOLI, A.; MIAGAVA, J.; GÔVEA, D. Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO₂ nanométrico pelo excesso de superfície de SnO₂. **Cerâmica**, v.58 p.53-57, 2012.
Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v58n345/09.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2012.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. A. H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre. **2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo & Gás**, 2003.

MELÁNOVÁ, K. et al. Layered compounds derived from vanadyl phosphate dehydrate. **Materials Research Bulletin**, v.30, n°.9, p.1115-1120, 1995.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002554089500095X>>.
Acesso em: 10 fev. 2012.

MELÁNOVÁ, K. et al. Preparation and characterization of vanadyl phosphates modified with two trivalent metal cations. **Materials Research Bulletin**, v.34, p.895-903, 1999.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540899000860>>.
Acesso em: 12 set. 2011.

MELÁNOVÁ, K. et al. Intercalation of lactones into vanadyl phosphate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, p.961-964, 2006a.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369706000187>>.
Acesso em: 20 jan. 2012.

MELÁNOVÁ, K. et al. Intercalation of esters into vanadyl phosphate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.68, p.765-769, 2006b.
Acessado em:
<http://pubget.com/paper/pgtmp_91179a1cb7f6acfeb5981066de7383e7/Intercalation_of_esters_into_vanadyl_phosphate>. Acesso em: 20 jan. 2012.

MELÁNOVÁ, K. et al. Layered compounds derived vanadyl phosphate dihydrate. **Materials Research Bulletin**, v.30, n°.9, p. 1115-1120, 1995.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002554089500095X>>.
Acesso em: 10 nov. 2011.

MELÁNOVÁ, K. et al. Thermal behavior of tetrahydropyran-intercalated VOPO₄: structural and dynamics study. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p.444-451, 2007.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. 1ed., Editco-comercial Ltda, São Paulo, 2002.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. M. V. **Manual de Soluções Reagentes e Solventes**. 2ed. Revisada, Editora Blucher, São Paulo, 2007.

NAGARAJU, P. et al. Preparation, characterization and catalytic properties of promoted vanadium phosphate catalysts. **Catalysis Communications**, v.9, p.2449-2454, 2008.

NAKATO, T. et al. Reaction of layered vanadium phosphorus oxides, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, with amines and formation of exfoliative intercalation compounds. **Jornal of Materials**, v.10, p.737-743, 2000.

Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2000/jm/a908139j>>. Acesso em: 15 mar. 2011.

NAKAMOTO, N. **Infrared and Raman spectra of inorganic of coordination compounds**. 5ed., Editora John Wiley e Sons, New York, 1986.

NGUYEN-THANH, D.; BLOCK, K.; BANDOSZ, T. J. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. **Chemosphere**, p.343-353, 2005.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504009762>.

Acesso em: 06 dez. 2012.

NUNES, F. S.; RAIMONDI, A. C.; NIEDWIESKI, A. C. Fixação de nitrogênio: estrutura, função e modelagem bioinorgânica das nitrogenases. **Química Nova**, v.26, n°.6, p.872-879, 2003.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422003000600016&script=sci_arttext&tlng=es>.

Acesso em: 03 abr. 2012.

OKUHARA, T. et al. A highly selective vanadyl pyrophosphate synthesized by exfoliation-reduction in mixed alcohols for n-butane oxidation. **Science and Technology in Catalysis**, v.145, p.271-274, 2003.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299103802124>>.

Acesso em: 15 out. 2011.

OSAGAWARA, T.; MALTA, L. F. B. Óxidos de vanádio como catodo para baterias recarregáveis de lítio: análise termodinâmica. **Anais do 45º congresso brasileiro de cerâmicas**, 10061101, 2001, Florianópolis-SC.

Disponível em:

<http://scholar.google.com.br/scholar?q=descoberta+do+vanadio&btnG=&hl=en&as_sdt=0%2C5>. Acesso em: 12 jun. 2012.

PAPERA, M. A. et al. Fundamental study of the oxidation of butane over vanadyl pyrophosphate. **Journal of the American Chemical Society**, v.107, n°.17, p.4883-4892, 1985.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00303a012>>. Acesso em: 22 mar. 2011.

PARK, N. G.; KIM, K. M.; CHANG, S. H. Sonochemical synthesis of the high energy density cathode material $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Electrochemistry Communications**, v.3, p.553-556, 2001.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138824810100217X>>.

Acesso em: 30 abr. 2012.

QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A. Funções biológicas do óxido nítrico. **Química Nova**, v.22, p.584-590, 1999.

REHDER, D. Biological and medicinal aspects of vanadium. **Inorganic Chemistry Communication**, v.6, p.604-617, 2003.

Disponível em:

<http://www.elsevier.com/authoried_subject_sections/P04/TYC2011_SC/article21.pdf>.

Acesso em: 26 set. 2012.

RIART, O. P.; CARCEDO, F. J. A. Information. **Boletín Geológico e Minero**, v.104-1, p.73, 1993.

Disponível em: <http://oa.upm.es/9849/1/igme_104-1.pdf>. Acesso em: 13 maio 2012.

RICHTROVÁ, K. et al. Synthesis, characterization, and intercalation of vanadyl phosphate modified with manganese. **Journal of Solid State Chemistry**, v.116, p.400-405, 1995.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459685712327>>.

Acesso em: 16 out. 2011.

SANCHEZ, F. J. C. et al. Effect of dehydration of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the preparation and reactivity of vanadium phosphate catalyst for the oxidation on n-butane. **Catalysis Letters**, v.77, n.º.4, p.189-192, 2001.

Disponível em:

<<http://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1013261219256?LI=true#page-1>>.

Acesso em: 28 abr. 2012.

SATSUMA, A. et al. Insertion of iron-complex to lamellar vanadyl benzylphosphate for preparation of well-defined catalyst. **Catalysis Today**, v.71, p.161-167, 2001.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004266>>.

Acesso em: 25 jul. 2012.

SCAPIN, O. V. **Aplicação da fluorescência de raios-X (WDXRF) determinação da espessura e composição química de filmes finos**, 2004. 77 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear) Programa - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp112213.pdf>> Acesso em: 17 jun. 2012.

SEDI-BOUMEDINE, R. et al. Experimental determination of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v.218, p.149, 2004.

SERIO, M. D. et al. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied catalysis A: General**, v.320, p.1-7, 2007(a).

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X06008519>>.

Acesso em: 03 dez. 2012.

SERIO, M. D. et al. From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, p.6379-6384, 2007(b).

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie070663q>>. Acesso em: 03 dez. 2012.

SHI, Y.; LITTLEJOHN, D.; CHANG, S. Kinetics of NO absorption in aqueous iron(II) bis(2,3-dimercapto-1-propanesulfonate) solutions using a stirred reactor. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.35, p.1668-1672, 1996.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie950655m>>. Acesso em: 23 jul. 2012.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3ed. Porto Alegre. Editora Bookman, 2003.

SILVA, M. et al. Efeito da estreptozotocina sobre os perfis glicêmico e lipídico e o estresse oxidativo em hamsters. Arquivos **Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v.55, n^o.1, p.46-52, 2011.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. **Análise Térmica Aplicada à Cosmetologia**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v.43, n^o.3, p.347-356, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v43n3/a04v43n3.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2012.

SILVA, S.A. et al. Calorimetric and kinetic parameters of manioc derivatives. **Thermochimica Acta**, v.328, p.77-181, 1999.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6THV-3W6F74Y-V7&_cdi=5292&_user=687335&_pii=S004060319800639X&_orig=search&_coverDate=03%2F22%2F1999&_sk=996719998&_view=c&_wchp=dGLbVzz-zSkzS&_md5=15f80dc1914c9b78b13fab8cd5583f15&_ie=/sdarticle.pdf>. Acesso: 28 out. 2010.

SILVA, S. J. N. et al. Determinação do 5-hidroximetilfurfural em méis utilizando cromatografia eletrocínica capilar micelar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, n^o.28, p.46-50, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1994.

SILVERSTEIN, R. M.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle;. 7. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.

SMITH, K. I.; BORER, L. L.; OLMSTEAD, M. M. Vanadium(IV) and vanadium(V) complexes of salicyladimine ligands. **Inorganic Chemistry**, v.42, p.7410-7415, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic034640p>>. Acesso em: 23 jul. 2012.

TEIXEIRA, M. F. S. et al. Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamina B₆) at a carbon paste eletrodo modifield with vanadyl(IV) – Salen complex. **Analytica Chimica Acta**, v.508, p.79-85, 2004.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267003015174>>. Acesso em: 17 fev. 2012.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnico e Científicos, 2002.

WANG, L. et al. Synthesis of LiVOPO_4 for cathode materials by coordination and microwave sintering. **Electrochimica Acta**, v.56, p.6906-6911, 2011.

WUBS, H. J.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics of the oxidation of ferrous chelates of EDTA and HEDTA in aqueous solution. **Industrial Engineering Chemistry Research** v.32, p.2580-2594, 1993.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie00023a022>> . Acesso em: 29 ago. 2012.

XU, X.; CHANG, S. G. Removing nitric oxide from flue gas using iron(II) citrate chelate absorption with microbial regeneration. **Chemosphere**, v.67, p.1628–1636, 2007.

Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0045653506015347/1-s2.0-S0045653506015347-main.pdf?_tid=659fb7b4-adc0-11e2-b7ba-00000aacb35e&acdnat=1366905442_ac5ad2dc4a2347e06212267f5a825343. Acesso em: 12 abr. 2012.

YAP-TAUFIQ, Y. H.; MATALI S.; HUSSEIN, M. Z. Intercalation of Co-complex into the layered structure of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for the preparation of vanadyl pyrophosphate, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ catalyst. **Solid State Science and technology**, v.17, n°.2, p.96-102, 2009.

Disponível em: <<http://myais.fsktm.um.edu.my/10781/>> . Acesso em: 11 maio 2012.

YAP-TAUFIQ Y. H. et al. Synthesis and characterization of vanadyl pyrophosphate catalysts via vanadyl hydrogen phosphate sesquihydrate precursor. **Catalysis Today**, v.93-95, p.715-722, 2004.

YOSHIDA, M. I. **Cinética e Mecanismo de reações de decomposição térmica no estado sólido**, Instituto de Ciências Exatas. 1993, 202f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993.

ZAMPRONIO, E. C.; OLIVEIRA, H. P. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of poly-o-methoxyaniline and poly-o-methylaniline intercalated into layered vanadyl phosphate. **Materials Research Bulletin**, v.39, p.1525-1538, 2004.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v.30, n°.6, p.1469-1479, 2007.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n6/a16v30n6.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2013.

ZHU, J.; HUANG, Y. Solid-state ^{51}V NMR investigation of the intercalation of alkylamines into layered α -vanadyl phosphate. **American Chemical Society**, v.12, n°.26, p.10115-10121, 2010.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la100232s>>. Acesso em: 30 nov. 2012.

ZIMA, V. et al. Intercalation of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with hydronium and potassium ions. **Solid State Ionics**, v.82, n°.1, p.33-38, 1995.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727389500204J>>. Acesso em: 22 mar. 2011.

ZIMA, V.; BENEŠ, L.; MELANOVÁ, K. Glycine intercalated vanadyl and niobyl phosphates. **Solid State Ionics**, v.106, p.285-290, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016727389700502X>>.

Acesso em: 25 maio 2011.

ZIMA, V. et al. Intercalation compounds of vanadyl phosphate dehydrate with rubidium ion and their electrical properties. **Chemistry of Materials**, v.11, n^o.11, p.3258-3262, 1999.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm990324q>>. Acesso em: 15 jun. 2012.

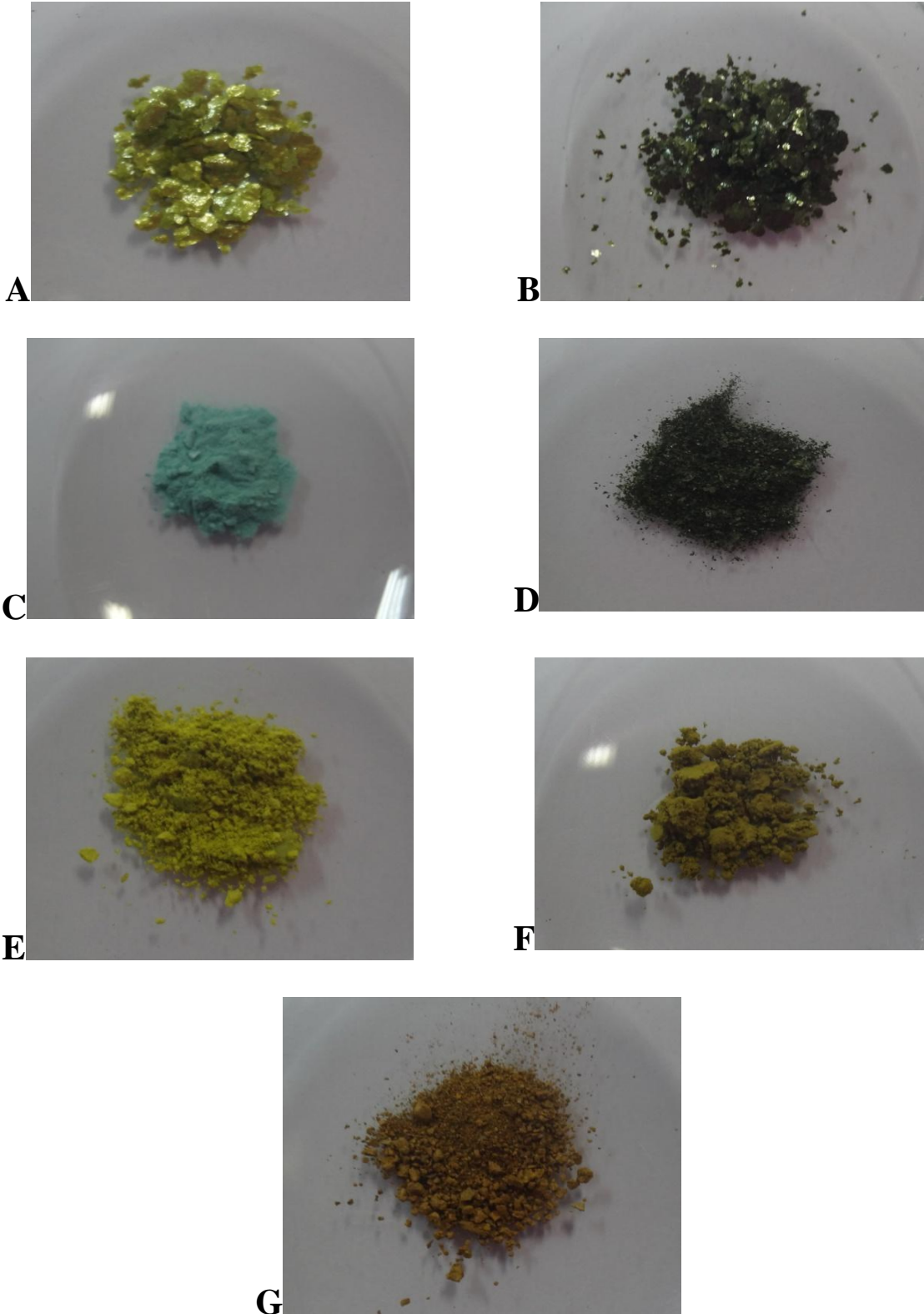
ZIMA, V. et al. Preparation of ammonium intercalated vanadyl phosphate by redox intercalation and ion exchange. **Jornal of Solid State Chemistry**, v.177, p.1173-1178, 2004.

ZIMA, V. et al. Intercalation of cyclic ketones into vanadyl phosphate. **Journal of Solid State Chemistry**, v.178, p.314-320, 2005.

ANEXOS

Anexo A - cores das matrizes precursoras

Imagens: $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (B), $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (C), $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D), $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (E), $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F) e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G).



Anexo B - cores das matrizes precursoras após reação com amônia

Imagens: $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (B), $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (C), $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D), $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (E), $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F) e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G).



Anexo C- cores das matrizes precursoras após reação com sulfeto de hidrogênio

Imagens: $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ (B), $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (C), $\text{CoVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D), $\text{AlVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (E), $\text{CrVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F) e $\text{MnVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G).

