

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**



***Propriedades de troca iônica da Sílica/Titânio/Fosfato e da Sílica/Titânio/Antimonato e eletroquímicas do Azul de Meldola e Azul de Metileno immobilizados sobre estas matrizes***

**Tese de Doutorado**

***Aluna: Cláudia Urbano Ferreira***

***Orientador: Yoshitaka Gushikem***

***Dezembro – 2000***



## ***Agradecimentos***

***Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pela orientação, compreensão, estímulo e amizade durante a realização desse trabalho.***

***À minha mãe Luzia pelo apoio e incentivo dado durante esse trabalho.***

***À Lilian e ao Ricardo Cachichi que me incentivaram muito a tomar esse trabalho possível.***

***Ao Akira pelas inúmeras correções feitas, à amizade e o apoio dado neste trabalho e ao Zeca por me agüentar como parceira de trabalho.***

Ao Prof. Dr. Lauro T. Kubota pela valiosa colaboração e amizade durante o desenvolvimento desse trabalho.

À Prof. Dra. Sandra C. de Castro (in memoriam) do Instituto de Física – UNICAMP pelas análises e interpretação dos resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios –X.

Ao Instituto de Química pelas facilidades proporcionadas para a realização deste trabalho.

A todos os companheiros de laboratório que tornaram os momentos de trabalho mais agradáveis: Liliam, Ana, Akira, Angélica, Alexandre, Elvivo, Eduardo, Carlinhos, Damasceno, Reinaldo, Eunice, Sirley, Silvana, Antônio, Reni, Claudemir, Emerson, Christiana, Toshio, Sílvio, Zeca, Liliane, Gardênnia, Cícero, Luíza, Vanusa, Patrícia, André (Calango), Andréia, Viviane, Flávia, Lincoln, César, Oyrton, Aécio, Almir, Neusa, e Vera.

Aos funcionários do IQ: Helena, Márcia, Cláudia, Fontana, Marcos, Raquel, Manuela, Toninho, Bel, André, Lúcia, Sônia, Neusa, Nelson, Denise, Iara (in memoriam) e Paula e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro.

## Resumo

Neste trabalho sintetizou-se o fosfato de óxido misto  $(=SiO)_2 Ti(O_3POH)_2$  (STP) de área superficial específica de  $S_{BET} = 595 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poro médio de  $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Esse material foi preparado pelo processo sol-gel e apresentou as seguintes características: Ti = 11,6% e P = 10,5% em massa e capacidade máxima de troca iônica de  $0,60 \text{ mmol g}^{-1}$ . Os corantes redox Azul de Meldola (MLB) e Azul de Metileno (AM) foram adsorvidos sobre a STP em solução aquosa por reação de troca iônica. Observou-se que os corantes estavam fortemente adsorvidos sobre a matriz e não se lixiviavam mesmo na presença de solução de eletrólito  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Através dos estudos eletroquímicos realizados utilizando-se eletrodo de pasta de carbono, observou-se que os potenciais médios dos corantes adsorvidos sobre a matriz STP permaneciam constantes ( $20 \text{ mV vs ECS}$ ) numa faixa de pH entre 2,5 e 6,5, para o MLB e  $-100 \text{ mV vs ECS}$ , para o AM numa faixa de pH entre 2,0 e 7,0. Esse comportamento não é usual quando se observa o comportamento desse corantes em solução. O eletrodo de pasta de carbono contendo a STP e o MLB mostrou-se estável e eletroquimicamente ativo para a oxidação da hidrazina em pH 6,0.

Foi descrita a preparação da  $SiO_2/TiO_2/Sb_2O_5$  (STSb) obtida pelo processo sol-gel com área superficial específica de  $S_{BET} = 528 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume de poro médio de  $0,44 \text{ ml g}^{-1}$ . A STSb apresentou as seguintes características: Ti = 10,2% e Sb = 9,8% em massa e capacidade máxima de troca iônica de  $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$ . Os corantes redox MLB e AM foram adsorvidos sobre a STSb em solução aquosa por reação de troca iônica.

Similarmente, estudos eletroquímicos foram realizados com eletrodo de pasta de carbono contendo os corantes imobilizados e os potenciais médios se mostraram constantes ( $-60 \text{ mV vs SCE}$ ) numa faixa de pH entre 1,8 e 6,5 para o MLB e por volta  $-35 \text{ mV vs SCE}$  para o AM numa faixa de pH entre 2,7 e 7,0.

Estudos de troca iônica foram realizados com as STP e STSb, onde se verificou seu comportamento frente aos cátions  $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$  para posterior construção de suas isotermas de troca iônica.

## Abstract

In this work will be prepared mixed oxide phosphate ( $=\text{SiO})_2 \text{Ti}(\text{O}_3\text{POH})_2$  (STP), having a specific surface area of  $S_{\text{BET}} = 595 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and an average pore volume of  $0.43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  was prepared by sol-gel method. The material showed the following characteristics: Ti = 11.6 wt% and P = 10.5 wt%; ion exchange capacity of  $0.60 \text{ mmol g}^{-1}$ .

The Meldola's Blue (MLB) and Methylene Blue (AM) dyes were adsorbed, by an ion exchange reaction on the STP from an aqueous solution. It was observed that the dyes were strongly retained and were not easily leached from the matrix even in the presence of  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  electrolyte solution. Through electrochemical studies carried out using a paste carbon electrode, it was observed that the midpoint potentials of the adsorbed dyes on the STP matrix remained constant ( $20 \text{ mV vs SCE}$ ) in a pH range between 2.5 and 6.5, for MLB and  $-100 \text{ mV vs SCE}$ , for AM in a pH range between 2.0 and 7.0. This behavior is not usual when considering their behavior in solution. The modified carbon paste electrode has showed to be stable and electrocatalitically active for hydrazine oxidation at pH 6.

The preparation of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (STSb) by sol gel processing method was described. The material, with a specific surface area of  $S_{\text{BET}} = 528 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and an average pore volume of  $0.44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , presented the following characteristics: Ti = 10.2% e Sb = 9.8% and ionic exchange capacity of  $1.95 \text{ mmol g}^{-1}$ . The redox dyes MLB and AM were adsorbed on the STSb from an aqueous solution. Similarly, electrochemical studies were made using a carbon paste electrode containing the immobilized dyes and the midpoint potentials have showed to remain constant ( $-60 \text{ mV vs SCE}$ ) in a pH range between 1.8 and 6.5 for MLB and around  $-35 \text{ mV vs SCE}$  for AM in a pH range between 2.7 and 7.0.

Ionic exchange isotherms were obtained for  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  cations using both STP and STSb matrixes.

## **CURRICULUM VITAE**

### **I - DADOS PESSOAIS:**

Nome: Cláudia Urbano Ferreira

Data de nascimento: 26-12-1962

Local de nascimento: São Paulo -S.P.

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: separada judicialmente

R.G.: 11.638.915 — 6/5/1977 — SSP/SP.

CPF: 071.640.958-50

### **II – FORMAÇÃO:**

Licenciatura plena em Química pelo Instituto de Química da UNICAMP.

Colação de Grau em 12/12/1984.

Mestrado em Lógica e Filosofia da Ciência na área de Lógica e Epistemologia, pelo IFCH, UNICAMP. Tendo defendido a Dissertação no dia 22/6/1995.

### **III-PARTICIPAÇÃO E APRESENTAÇÃO EM EVENTOS**

Participação na I Semana All Química realizada no Instituto de Química da UNICAMP em novembro de 1996.

Apresentação do trabalho "Comportamento Eletroquímico do Azul de Metileno e Azul de Meldola imobilizados sobre Sílica- Titânia- Fosfato preparada pelo Método Sol-Gel" no XIII Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica realizado em Viña del Mar, Chile entre 29 de Março e 3 de Abril de 1998.

Apresentação do trabalho "Propriedades do Corante Azul de Meldola imobilizado sobre Sílica-Titânia-Fosfato preparada pelo Método Sol-Gel" na 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada em Poços de Caldas de 25 a 29 de maio de 1998.

Participação do Mini- Curso "Aplicações da Luz Síncrotron em átomos, moléculas e Superfícies" realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, no período de 29 de junho a 3 de julho de 1998.

Apresentação do trabalho "Preparation and Properties of Silica/Titania/Phosphate composite material prepared by sol-gel process" no "Brazilian Meeting of Inorganic Chemistry", de 10 a 13 de setembro de 1998 em Angra dos Reis.

Participação na IX Reunião Anual de Usuários no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron de 22 a 24 de fevereiro de 1999.

Apresentação do trabalho "Comportamento eletroquímico do Azul de Metileno e Azul de Meldola imobilizados na Sílica/Titânio/Antimonato preparada pelo processo Sol-Gel" na 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada em Poços de Caldas de 25 a 28 de maio de 1999.

Apresentação do trabalho "Electrochemical Properties of Meldola's Blue immobilized on Silica/Titania Phosphate prepared by sol-gel Method" no 50<sup>th</sup> ISE Conference em Pavia, Itália de 5 a 10 de setembro de 1999.

Participação na X Reunião Anual de Usuários no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron de 16 a 18 de fevereiro de 2000.

Apresentação do trabalho "Estudo das propriedades de troca iônica do compósito Sílica/Titânio/Antimonato na presença de sódio, lítio e potássio" na 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada em Poços de Caldas de 23 a 26 de maio de 2000.

#### IV – ARTIGO PUBLICADO

*Journal of Solid State Electrochemistry, sob o título: "Electrochemical Properties of Meldola's Blue immobilized on Silica/Titania Phosphate prepared by sol-gel Method". Ferreira, C. U.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; 2000, 4, 298.*

## Principais abreviações utilizadas neste trabalho

**ST:** SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

**STP:** SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/fosfato

**STPH:** SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/fosfato com H<sup>+</sup> disponível

**STSBH:** SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/antimonato com H<sup>+</sup> disponível

**MLB:** Azul de Meldola

**AM:** Azul de Metileno

**STSB:** SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/antimonato

**ECS:** Eletrodo de Calomelano Saturado (0,242 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio).

**S<sub>BET</sub>:** Área superficial específica medida pelo método BET com a técnica de multipontos.

**SEM:** Microscopia eletrônica de varredura.

**EDS:** Análise de energia dispersiva de raios-X

**RMN:** Espectroscopia ressonância magnética nuclear.

**XPS:** Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

**TEOS:** Tetraetil – ortossilicato ou tetraetoxissilano

**TMOS:** Tetrametil – ortossilicato ou tetrametoxissilano

**TBOT:** Tetrabutyl – ortotitanato

**V<sub>p</sub>:** Volume médio de poros obtido pela técnica de intrusão de mercúrio.

**D:** Coeficiente de distribuição

**Log D :** Logarítmo do coeficiente de distribuição

**E<sup>0</sup> :** Potencial formal

**EC:** Processo catalítico eletroquímico – químico

**CE:** Processo catalítico químico – eletroquímico

**EQM:** Eletrodo quimicamente modificado

**ΔE<sub>p</sub> :** Variação dos potenciais de pico anódico e catódico

**E<sub>m</sub>:** Potencial médio

**NADH:** nicotinamida adenina dinucleotídeo

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo I

Figura 1A: Microscopia eletrônica de varredura (SEM) do óxido SiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> (ST)	22
Figura 1B: Mapeamento de titânio (EDS) na matriz ST.....	23
Figura 1C: Mapeamento de fósforo (EDS) na matriz (STP).....	23
Figura 2: Difratoograma de raios – X da SiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> (ST) e da SiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> /fosfato (STP).....	24
Figura 3: Espectroscopia de Ressonância nuclear (RMN) de sólido <sup>31</sup> P da STP.	26
Figura 4: Espectroscopia de Ressonância nuclear (RMN) de sólido <sup>29</sup> Si da STP.	27

### Capítulo II

Figura 1: Isotermas de troca iônica dos cátions sódio, potássio e lítio para a matriz STP em solução aquosa a 25 <sup>o</sup> C.....	41
Figura 2: Isotermas de troca iônica dos cátions sódio, potássio e lítio para a matriz STSb em solução aquosa a 25 <sup>o</sup> C.....	45
Figura 3: Gráficos de log D em função da concentração dos cátions (mol L <sup>-1</sup> ) no equilíbrio em solução aquosa para a STP a 25 <sup>o</sup> C.....	50
Figura 4: Gráficos de log D em função da concentração dos cátions (mol L <sup>-1</sup> ) no equilíbrio em solução aquosa para a STSb a 25 <sup>o</sup> C.....	54

### Capítulo III

Figura 1: Esquema de um eletrodo de pasta de carbono.....	64
Figura 2: Esquema de uma cela eletroquímica.....	65
Figura 3: Estruturas químicas dos corantes redox Azul de Meldola e do Azul de Metileno .....	69
Figura 4: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STP (a) e STP/MLB (b).....	71

Figura 5: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STSb (a) e STSb/MLB (b).....	71
Figura 6: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STP (a) e STP/AM(b).....	73
Figura 7: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STSb (a) e STSb/AM (b).....	73
Figura 8: Estabilidade dos eletrodos STP/MLB (a) e STSb/MLB (b) após 150 ciclos. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> em pH = 6,5. Velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> .....	75
Figura 9: Estabilidade dos eletrodos STP/AM (a) e STSb/AM (b) após 150 ciclos. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> em pH = 6,5. Velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> .....	76
Figura 10: Estruturas do corante Azul de Meldola frente a diferentes pHs.....	77
Figura 11: Comportamento eletroquímico do MLB imobilizado sobre o grafite (a) e imobilizado sobre a STP(b).....	79
Figura 12: Comportamento eletroquímico do MLB imobilizado sobre a STSb.....	79
Figura 13: Comportamento do corante Azul de Metileno frente a diferentes pHs.....	81
Figura 14: Comportamento eletroquímico do AM em solução (a) e imobilizado sobre a STP(b).....	83
Figura 15: Comportamento eletroquímico do AM imobilizado sobre a STSb.....	83
Figura 16: Comportamento do eletrodo STP/MLB em função das velocidades de varredura, em KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte a pH 6,5 (a).....	85
Comportamento do eletrodo STSb/MLB em função das velocidades de varredura, em KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> a pH 6,5 (b).....	85
Figura 17: Comportamento do eletrodo STP/AM em função das velocidades de varredura), em KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte em pH 6,5 (a).....	86
Comportamento do eletrodo STSb/AM em função das velocidades de varredura em KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte em pH 6,5 (b).....	86
Figura 18: Comportamento do eletrodo STP/MLB na presença de hidrazina. Eletrólito suporte: KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> em velocidade de varredura 20 mV s <sup>-1</sup> .....	88

Figura 19: Gráfico das variações de pico de corrente anódica ( $\Delta I_{pa}$ ) contra a concentração de hidrazina. Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH = 6,5.....89

## ÍNDICE DE TABELAS

### Capítulo I

Tabela 1: Porcentagem de Ti, P e Sb (m/m) nas matrizes ST, STP e STSb, área superficial e volume médio de poros.....	21
Tabela 2: Dados obtidos através de XPS para a ST e STP.....	28
Tabela 3: Razões atômicas obtidas através de XPS entre Si/O, O/Ti, Ti/Si e P/Si .....	28

### Capítulo II

Tabela 1: Valores das concentrações de $K^+$ no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ) para a matriz STP.....	39
Tabela 2: Valores das concentrações de $Na^+$ no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STP.....	39
Tabela 3: Valores das concentrações de $Li^+$ no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STP.....	40
Tabela 4: Tabela 4: Valores das concentrações de $K^+$ no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STSb.....	42
Tabela 5: Valores das concentrações no equilíbrio de $Na^+$ e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STSb.....	43
Tabela 6: Valores das concentrações no equilíbrio de $Li^+$ e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ) para a matriz STSb.....	44
Tabela 7: Limite de saturação dos cátions $K^+$ , $Na^+$ e $Li^+$ sobre as matrizes STP e STSb.....	46
Tabela 8: Valores calculados de D e log D para a troca iônica de $K^+$ em solução aquosa na matriz STP.....	47
Tabela 9: Valores calculados de D e log D para a troca iônica de $Na^+$ em solução aquosa na matriz STP.....	48
Tabela 10: Valores calculados de D e log D para a troca iônica de $Li^+$ em solução aquosa na matriz STP.....	49
Tabela 11: Valores calculados de D e log D para a troca iônica de $K^+$ em solução aquosa na matriz STSb.....	51

Tabela 12: Valores calculados de D e log D para a troca iônica de Na <sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STSb.....	52
Tabela 13: Valores calculados de D e log D para a troca iônica de Li <sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STSb.....	53

### Capítulo III

Tabela 1: Potenciais médios da STP/MLB em diferentes soluções de eletrólitos suporte. Concentração do eletrólito: 0,5mol L <sup>-1</sup> , pH 6,5, velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> .....	80
Tabela 2: Potenciais médios da STP/AM em diferentes soluções de eletrólitos suporte. Concentração do eletrólito: 0,5mol L <sup>-1</sup> , pH 6,5, velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> .....	84
Tabela 3: Variação dos picos de corrente anódica, $\Delta I_{pa}$ , em função da variação do pH da solução na oxidação da hidrazina em KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> a uma velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> .....	87

## Índice

<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>2</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>6</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>8</b>
<b>Capítulo I – Síntese e Caracterização da <math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{HPO}_4</math> e <math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5</math></b>	
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Preparação da <math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2</math> (ST).....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.1 Preparação da <math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2</math>/fosfato (STP).....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.2 Preparação da <math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2</math>/antimonato (STSb).....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Análise química dos materiais.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.1 Análise química do titânio na STP.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.2 Análise química do titânio e antimônio na STSb.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.3 Análise química do fósforo na STP.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Capacidade máxima de troca dos materiais.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Caracterização dos materiais.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.1 Área superficial específica e volume de poros.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.2 Difratomia de Raios – X.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....</b>	<b>19</b>
<b>2.4.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios – X.....</b>	<b>19</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Síntese dos materiais <math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2</math> (ST), <math>\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{HPO}_4</math> (STP).....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Características dos materiais.....</b>	<b>21</b>
<b>3.3 Microscopia eletrônica de varredura da STP.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4 Difratomia de raios – X da STP.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5 Ressonância magnética nuclear de <math>^{31}\text{P}</math> e <math>^{29}\text{Si}</math> (RMN) de sólido da ST.....</b>	<b>25</b>

3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X.....	28
4. CONCLUSÕES.....	30
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

## **Capítulo II – Isotermas de troca iônica**

1. INTRODUÇÃO.....	34
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
2.1 Capacidade máxima de troca iônica das matrizes STP e STSb.....	36
2.2 Capacidade de troca iônica das matrizes STP e STSb.....	36
2.2 Isotermas de troca iônica.....	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1 Isotermas de troca iônica.....	38
3.2 Cálculo dos coeficientes de distribuição.....	47
4. CONCLUSÕES.....	55
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

## **Capítulo III – Estudos Eletroquímicos**

1. INTRODUÇÃO.....	59
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	63
2.1 Imobilização dos corantes Azul de metileno e Azul de metileno nas matrizes STP e STSb.....	63
2.2 Análise elementar.....	63
2.3 Preparação dos eletrodos de pasta de carbono.....	63
2.4 Medidas eletroquímicas.....	63
2.4.1 Estudos eletroquímicos.....	65
2.4.1.1 Estudos de pH.....	66
2.4.1.2 Estudos de velocidade de varredura.....	66
2.4.1.3 Estudos de estabilidade.....	66
2.4.2 Eletrooxidação da hidrazina.....	66
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68

<b>3.1 Características das matrizes STP e STSb.....</b>	<b>68</b>
<b>3.2 Escolha dos corantes redox.....</b>	<b>69</b>
<b>3.3 Estudos de voltametria cíclica.....</b>	<b>70</b>
<b>3.3.1 Estudos na ausência e presença dos corantes redox.....</b>	<b>70</b>
<b>3.3.2 Estudos de estabilidade dos eletrodos modificados com STP e STSb..</b>	<b>74</b>
<b>3.3.3 Estudo do pH da solução na resposta dos eletrodos modificados com STP e STSb.....</b>	<b>76</b>
<b>3.3.3.1 Azul de Meldola.....</b>	<b>76</b>
<b>3.3.3.2 Azul de Metileno.....</b>	<b>81</b>
<b>3.3.3 Estudos eletroquímicos em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos modificados com STP e STSb.....</b>	<b>84</b>
<b>3.3.5 Oxidação eletroquímica da hidrazina.....</b>	<b>86</b>
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>91</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>

**Introdução Geral**

**e**

**Objetivos**

## **Introdução**

Óxidos metálicos suportados sobre a superfície da sílica-gel têm sido utilizados como matriz para posterior imobilização de mediadores de transferência de elétrons, possibilitando o desenvolvimento de uma nova classe de eletrodos [1-8]. Mais recentemente, óxidos binários do tipo  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  preparados pelo processo sol-gel também têm sido utilizados com esse propósito [9-15].

Sol-gel é usado para descrever uma vasta classe de processos nos quais a fase sólida é formada através da gelação de uma suspensão coloidal (sol). O gel é um sistema em que uma molécula, formada a partir de monômeros, alcança dimensões macroscópicas e se estende por toda a solução, constituindo um sólido contínuo de dimensões coloidais disperso em um fluido que quando seco é chamado de xerogel.

O xerogel é um material com área superficial grande, o que faz com que esse material possa ser usado como suporte catalítico[16]. Um subsequente tratamento do xerogel por aquecimento é feito para remover resíduos orgânicos, para estabilizar o gel, torná-lo mais denso ou introduzir cristalinidade[10].

O gel ou xerogel preparados por esse método são considerados como novos materiais para modificação de eletrodos, por apresentarem alta área superficial e oferecerem a possibilidade de reagir com ácidos de Brønsted resultando em uma espécie imobilizada altamente dispersa [16]. O óxido binário  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , (ST), preparado pelo método sol-gel é de particular interesse pois possibilita a sua reação com ácido fosfórico resultando no material  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{fosfato}$ (STP), cuja espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  imobilizada apresenta uma alta capacidade de troca iônica[17,18]. O fosfato de titânio é um pó fino sem resistência mecânica e tem uma área superficial pequena. Uma maneira de resolver esse problema consiste em imobilizar a espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  sobre a matriz ST, pois quando esta espécie é imobilizada sobre a matriz ST, o material resultante, STP, apresenta caráter ácido de Brønsted similar ao fosfato de titânio puro, além de apresentar vantagens como aumento da área superficial da estabilidade térmica e mecânica.

A importância de trocadores inorgânicos sintéticos tem aumentado, devido à sua alta seletividade, estabilidade em temperaturas elevadas e resistências para altos níveis de radiação [19, 20]. Estes materiais inorgânicos têm sido utilizados em química analítica, radioquímica, química ambiental e bioquímica [21].

Dentre os materiais inorgânicos de troca iônica destacam-se os óxidos hidratados e hidróxidos [19,22], que têm sido estudados extensivamente, incluindo-se os de zircônio, antimônio, titânio, manganês e estanho e também os sais ácidos de metais polivalentes incluindo fosfatos, antimonatos, arsenatos, teluratos, molibdatos e tungstato de zircônio, titânio, estanho, tório e silício [23,24].

O óxido de antimônio (V) é um material bem conhecido e suas propriedades ácidas e de troca iônica são muito dependentes de sua estrutura [25,26]. Neste contexto, o óxido de antimônio (V) altamente disperso em uma outra superfície representa uma oportunidade excelente para estudar as mudanças em suas propriedades [27, 28, 29].

Já o antimonato de titânio (IV) (TiSb) possui excelentes propriedades de troca iônica e condutividade elétrica, o que torna o seu estudo muito interessante na área de materiais [30-33]. A sua preparação, normalmente envolve a mistura de óxido de titânio (IV) e pentacloreto de antimônio (V) em solução, com separação do precipitado sólido resultante por filtração. Este método não é muito conveniente devido à formação de partículas finas e de baixa área superficial [16, 34-37]. Recentemente foram preparados óxidos binários  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (ST) com óxido de antimônio(V) suportado que apresentaram elevada área superficial, partículas bem modeladas e alta resistência mecânica e química [38-41].

Neste trabalho descreve-se a síntese do óxido de antimônio (V) suportado em uma matriz rígida do óxido binário ST, preparado pelo processo sol-gel. Esse óxido misto foi utilizado na reação com uma solução ácida de Sb(V) para a obtenção do antimonato de titânio imobilizado sobre a matriz ST [21,32].

A síntese das matrizes STP e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (STSb), preparadas pelo processo sol-gel, teve como objetivo sua utilização como trocadores iônicos e como sensores eletroquímicos.

Sais dos metais alcalinos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Li}^+$ , foram utilizados para as reações de troca iônica e assim avaliar a capacidade de troca desses materiais.

Por serem materiais porosos a STP e STSb apresentam uma vantagem adicional na utilização como suportes catalíticos, pois a espécie eletroativa se encontra altamente dispersa na superfície do material, resultando em um grande aumento da estabilidade e ação catalítica [10].

Diferentes eletrodos modificados têm sido extensivamente estudados com vários mediadores redox, tais como catecóis, corantes redox, quinonas, complexos metálicos, etc.[42-44]. Os mediadores podem reduzir o potencial de oxidação de espécies, tais como: NADH, hidrazina, etc, que apresentam potenciais de oxidação relativamente altos, em torno de 0,9V vs ECS (Eletrodo de Calomelano Saturado) quando se utiliza eletrodos convencionais tais como platina e ouro[45-47].

O corante redox Azul de Meldola, designado como MLB, da família das fenoxazinas, tem se mostrado particularmente vantajoso com respeito à estabilidade e devido ao seu baixo potencial redox ( $E = -175\text{mV vs ECS a pH} = 7$ ) tornando-se particularmente atrativo para resolver problemas associados com interferentes e por isso tem sido utilizado na preparação de eletrodos modificados para vários fins, como por exemplo em sensores amperométricos na determinação de  $\beta$  D-glicose e NADH [48-51]. O corante imobilizado sobre a STP foi utilizado para estudar a eletrooxidação da hidrazina, cujo potencial formal de oxidação é relativamente alto, isto é, 0,92V vs ECS quando se utiliza um eletrodo de platina.

O Azul de Metileno, designado como AM, é um corante pertencente à família das fenotiazinas. É um indicador redox com potencial formal na faixa entre  $-0,1$  a  $-0,4\text{V (vs ECS)}$  em pH entre 4 e 11[52]. Esse potencial redox é o de muitas biomoléculas, sendo portanto utilizado como mediador de transferência de elétrons[52]. Suas propriedades eletroquímicas têm sido muito estudadas por diferentes técnicas, assim como alguns de seus parâmetros cinéticos. Através desses estudos, concluiu-se que os processos de eletrodo do Azul de Metileno (AM) são reversíveis [53,54].

O AM por apresentar um baixo potencial formal e facilitar a transferência de elétrons entre a matriz e o substrato, diminui a oxidação de interferentes, como por exemplo, ácido ascórbico, uréia, etc. Além disso, tem se mostrado estável quando imobilizado sobre as matrizes STP e STSb.

Recentemente, o corante Azul de Metileno foi imobilizado por meio de reação de troca iônica no "bulk" do fosfato de zircônio e o material resultante foi utilizado na preparação do eletrodo de pasta de carbono para oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico e imobilizado sobre o  $\alpha$ -fosfato de zircônio utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo para a determinação amperométrica de peróxido de hidrogênio[55,56].

As matrizes STP e STSb, por serem trocadores iônicos foram utilizadas também como suportes para imobilização dos corantes redox Azul de Meldola e Azul de Metileno. Estudos eletroquímicos foram realizados para se avaliar a sua possível utilização como sensores eletroquímicos.

## Objetivos

Esse trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de um novo material inorgânico para posterior utilização deste como suporte para eletrocatalise e como trocador iônico. Esse material é um óxido binário do tipo  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , preparado pelo processo sol-gel, onde posteriormente será incorporado o ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$ , através da adição do ácido fosfórico. Este material, que será utilizado como matriz será designado por STP.

Será descrita a síntese da matriz  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  preparada pelo processo sol-gel, onde o íon  $\text{Sb(V)}$  será incorporado a ela adicionando-se  $\text{SbCl}_5$ , formando o material  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{antimonato}$ , que será designado por STSb. Algumas de suas características físicas serão citadas.

Sobre as matrizes STP e STSb serão imobilizados os mediadores de transferência de elétrons Azul de Metileno (AM) e Azul de Meldola (MLB) para posterior construção de eletrodos de pasta de carbono e se avaliar a possibilidade de utilização desses eletrodos como sensores eletroquímicos.

Serão verificadas as capacidades máximas de troca, assim como as propriedades de troca iônica das matrizes STP e STSb frente aos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Li}^+$ .

## **Referências**

## **Bibliográficas**

## Referências Bibliográficas

1. Zaldivar, G. A. P.; Gushikem, Y., Kubota, L.T. ; 1991, *J. Electroanal. Chem.*, 318, 247.
2. Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; 1992, *Electrochim. Acta.*, 37, 2477.
3. Zaldivar, G. A. P.; Gushikem, Y., 1992, *J. Electroanal. Chem.*, 337, 165.
4. Andreotti, E. I. S.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T., 1992, *J. Braz. Chem. Soc.*; 3, 21.
5. Kubota, L.T.; Gushikem, Y., 1993, *J. Electroanal. Chem.*; 362, 219.
6. Zaldivar, G.A.P.; Gushikem, Y.; Benvenutti, E. V.; de Castro, S. C.; Vasquez A., 1994, *Electrochim. Acta.*, 39, 33.
7. Peixoto, C. R. M.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y., 1995, *Anal. Proc.*, 32, 503.
8. Gushikem, Y.; Peixoto, C. R. M.; Rodrigues Filho, U. P.; Kubota, L.T.; Stadler, E., 1996, *J. Colloid. Interface Sci.*, 184, 236.
9. Alfaya, A.A.S.; Gushikem, Y.; 1999, *J. Colloid. Interface Sci.*, 209, 428.
10. Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S., 1997, *Chem Mater*, 9, 2354 .
11. Hsueh, C. C.; Collinson, M. M., 1997, *J. Electroanal. Chem.* , 420, 243.
12. Kim, W.; Chung, S.; Park, S. C.; Lee, S. C.; Kim, C.; Sung, D. D.; 1997, *Anal. Chem.*, 69, 95.
13. Li, J.; Chia, L. S.; Goh, N. K.; Tan, S. N., 1998, *Anal. Chim. Acta*, 362, 203.
14. Li J; Tan, S. N. ; Oh, J.T., 1998, *J. Electroanal. Chem.*, 448, 69.
15. Díaz, N. A.; Peinado, M. C. R. ; Minguez, M. C. T., 1998, *Anal. Chim. Acta*, 363, 221.
16. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., "Sol - Gel Science — The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing". Academic Press, New York, 1990.
17. Ferreira, C. U.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T., 2000, *J. Solid State Electrochem.*, 4, 298.
18. Alfaya, A. A. S.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; 1998, *Chem. Mater.*, 10, 909.

19. Gulino, A.; Egdell, R. G.; Baratta, G. A.; Compagnini, G.; Fragalà, I.; 1997, *J. Mater. Chem.*, 7, 1023.
20. Gulino, A.; Egdell, R. G.; Fragalà, I., 1996, *J. Mater. Chem.*, 6, 1805.
21. Benvenuto, E. A.; Gushikem, Y.; Davanzo, C. U.; 1992, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 3193.
22. Abe, M.; Chitrakar, R.; Tsuji, M.; Fukumoto, K.; 1985, *Solv. Extr. and Ion Exchange*, 3, 149.
23. Tsuji, M.; Abe, M.; 1984, *Solv. Extr. and Ion Exchange*, 2, 253.
24. Kaneto, H.; Abe, M.; Tsuji, M.; Tamura, Y., 1993, *Chromatographia*, 35, 193.
25. Clearfield, A.; Thakur, D. S., 1986, *Appl. Catal.*, 26, 1.
26. Berry, F. J.; Gogarty, P. M.; 1987, *Solid State Commun.*, 64, 273.
27. Abe, M.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 333.
28. Abe, M.; Chitrakar, R.; 1978, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 2274.
29. Berry, F. J.; Gogarty, P. M.; 1988, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2161.
30. Davis, R. J.; Liu, Z.; 1997; *Chem. Mater.*, 9, 2311.
31. Clearfield, A.; "Inorganic Ion Exchange Materials", C.R.C., Boca Raton, F. L., 1982.
32. Gonçalves, J. E.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; 1990, *J. Non-Cryst. Solids*, 260, 125.
33. Janardanan, C.; Nair, S. M. K.; 1996, *Indian J. Chem.*, 35, 74.
34. Varshney, K. G.; Gupta, U.; Maheshwari, S. M.; 1997, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 61, 127.
35. Abe, M.; Chitrakar, R.; Tsuji, M.; Fukumoto, K.; 1985, *Solv. Extr. and Ion Exchange*, 3, 149.
36. Chitrakar, R.; Abe, M.; 1986, *Analyst*, 111, 339.
37. Hix, G. B.; Rouillard, Y.; Slade, R. C. T.; Ducourant, B.; 1994, *J. Mater. Chem.*, 4, 1921.
38. Deronzier, A.; Latour, J. M.; 1987, *J. Electroanal. Chem.*, 224, 295.
- de Mark M. R.; Miller, L. L.; 1978, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3223.
39. Oyama, N.; Anson, F. C.; 1980, *J. Electrochem. Soc.* 127, 247.

- 40 Varshney, K. G.; Gupta, A.; Singal, K. C.; 1994, *Colloids Surface A*, 82, 37.
41. Varshney, K. G.; Khaan, A. A.; Rani, S.; 1991, *Colloids Surface*, 25, 131.
42. Arkoub, I. A.; Randriamazaka, H.; Nigretto, J. M.; 1997; *Anal. Chim. Acta*, 340, 99.
43. Friedemann, M. N.; Robinson, S. W.; Gerhardt, G. A.; 1996, *Anal. Chem.*, 68, 2621.
- 44 Zhou, D. ; Fang, H. Q.; Chen, H.; Ju, H.; Wang, Y.; 1996, *Anal. Chim. Acta* , 329, 41,.
- 45 Kubota, L. T.; Gouveia, F.; Andrade, A. N.; Milagres. B. G.; de Oliveira Neto, G.; 1995, *Electrochim. Acta*, 41, 1465.
- 46 Khayami, M.; Garcia, N. P.; Larsson, P.O.; Danielsson, B.; Johansson, G.; 1997, *Electroanalysis*, 9, 523.
- 47 Ohtani, M.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H.; 1997, *J. Electroanal. Chem*, 422, 45.
- 48 Gorton, L.; Torstensson, A.; Jaegfeldt, H.; Johansson, G.; 1984; *J. Electroanal. Chem.* 161, 103.
- 49 Persson, B. ; Gorton, L. ; 1990, *J. Electroanal. Chem.*, 292, 115.
- 50 Gorton, L.; Johansson, G.; Torstensson, A.; 1985, *J. Electroanal. Chem.* 196, 81.
- 51 Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T.; Gorton, L.; 1997, *Electroanalysis*, 9, 800.
- 52 Ju, H.; Cai, C.; Chen, H.; 1995, *Electroanalysis*, 7, 1165.
- 53 Gorton, L.; Karan, H. I.; Hale, P. D.; Inagaki, T.; Okamoto, Y.; Skothein, T. 1990, *Anal. Chim. Acta*, 228, 31.
- 54 Wopschall, R. H. ; Shain, I., 1967, *Anal. Chem.*, 39, 1527.
- 55 Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T., 1997, *Electroanalysis*, 9, 800.
- 56 .Chuanmin, R.; Feng, Y; 1997, *Electroanalysis*, 9, 1180.

# **Capítulo I**

**Síntese**

**e**

**caracterização**

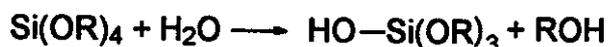
## **1.Introdução**

O interesse no processo sol-gel para obtenção de cerâmicas inorgânicas e materiais vítreos começou por volta do ano de 1800 com os estudos de Ebelman e Graham's com sílica-gel, quando observaram que a hidrólise do tetraetoxissilano (TEOS) sob condições ácidas produzia um vidro ( $\text{SiO}_2$ ) como material. Tal processo torna-se interessante pelo fato de produzir materiais com alta pureza e homogeneidade. Para isso as temperaturas utilizadas são mais baixas quando comparadas às temperaturas utilizadas em processos tradicionais de fusão de materiais cerâmicos [1].

Os materiais obtidos pelo processo sol-gel têm recebido atenção especial do ponto de vista acadêmico. Dentre as inúmeras aplicações tecnológicas destacam-se a produção de filmes finos que, quando aplicados na superfície dos vidros comuns, aumentam a reflexão da luz dessa superfície e minimizam a convecção de calor de um dado ambiente. Essas propriedades estão associadas à presença de óxidos de metais de transição como titânio e paládio que podem ser incorporados ao filme fino pelo processo sol-gel. Os óxidos de índio e estanho são utilizados em janelas por promoverem características como isolantes térmicos[2].

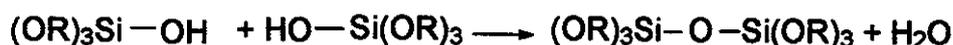
O objetivo do processo sol-gel é em geral controlar a estrutura e interface dos materiais durante os primeiros estágios de preparação.[1, 3].

Utiliza-se como precursores (compostos de partida) o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrametoxissilano (TMOS), sendo que o TEOS é um dos compostos mais estudados como reagente precursor por reagir prontamente com a água. Esta reação é chamada de hidrólise, pois o íon hidroxila liga-se ao metal, segundo a seguinte reação:[3]



Onde: R representa um próton ou um grupo alquila, •OR é um grupo alcóxi e ROH é um álcool. Nesta hidrólise, que pode ser parcial, (em que o TEOS é apenas parcialmente hidrolisado), ocorre a troca de grupos alcóxido (OR) por grupos hidroxila (OH). A reação de condensação subsequente envolvendo grupos silanóis gera grupos siloxano (Si-O-Si) produzindo álcool ou água (ver reações abaixo). Como água e alcoxissilanos são imiscíveis, um solvente comum, tal como álcool é utilizado como um agente homogenizador facilitando a hidrólise do TEOS.

Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem se ligar numa reação de condensação, tal como:[3]



ou



O processo sol-gel tem sido utilizado para sintetizar vários tipos de sílicas porosas, ajustando-se as condições de preparação, dependendo do propósito da aplicação do material. O processo apresenta uma série de vantagens quando se compara com os processos comuns de modificação da superfície da sílica por enxertamento, como a maior velocidade do processo reacional.[2, 4 – 6].

A hidrólise é acelerada na presença de um catalisador que pode ser um ácido mineral ou uma base. Segundo alguns autores, os ácidos minerais têm se mostrado mais efetivos na catálise que a quantidade equivalente de base. Aelion e colaboradores [3] observaram que a taxa e extensão da reação de hidrólise são muito influenciadas pela força e concentração do ácido utilizado na catálise. Temperatura e o solvente tiveram importância secundária. Ácidos fortes se comportam de maneira similar, no entanto, ácidos fracos exigem tempo de reação maior para atingir a mesma extensão da hidrólise feita com um ácido forte [3].

Óxidos mistos tais como alumina-sílica, alumina-titânia, titânia-sílica, zirconia-titânia obtidos pelo processo sol-gel, têm sido utilizados em várias

aplicações, dentre elas se destacam: como materiais na indústria óptica e cerâmica, além de serem utilizados como suporte para catálise. Esses materiais apresentam alta estabilidade térmica, superfície ácida e área superficial relativamente alta ( $> 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), com o adicional de apresentarem uma distribuição homogênea de componentes quando comparados aos óxidos mistos preparados por outras técnicas, como por exemplo, misturar mecanicamente os óxidos componentes e co-precipitação do alcóxido precursor [7 – 10].

A síntese de óxidos mistos pelo processo sol-gel, similarmente à síntese das sílicas, geralmente envolve uma hidrólise ácida ou básica do alcóxido precursor, gelação por condensação, polimerização e secagem, seguido de calcinação à altas temperaturas para eliminar as substâncias orgânicas. A secagem do gel a  $110^\circ\text{C}$  remove os solventes orgânicos resultando em um xerogel. [7]

As propriedades dos óxidos mistos, tais como distribuição de tamanho de poros, área superficial são dependentes das condições de síntese, como natureza e composição do alcóxido precursor, solvente, agente complexante, condições de hidrólise e gelação. [1, 3, 8 – 10].

Os fosfatos inorgânicos de zircônio e titânio têm recebido atenção especial recentemente. Muitos desses compostos apresentam seletividade para certos íons específicos, além de apresentarem alta estabilidade térmica, química e resistência à radiação e à oxidação [11].

A caracterização da STP através de Ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{31}\text{P}$  e  $^{29}\text{Si}$ , espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), difratometria de raios-X, serão discutidas.

As matrizes fosfato de óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (STP), e o antimonato de óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (STSb), que foram preparados pelo processo sol-gel.

Neste capítulo serão descritas as sínteses da STP e STSb pelo processo sol-gel. Suas características, como área superficial, volume de poros médio, análise química e capacidade máxima de troca serão apresentadas para ambos os materiais.

## **2. Parte Experimental**

### **2.1 Preparação da $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$**

O óxido binário  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  utilizado como matriz foi preparado, misturando-se 18 mL de tetraetil ortossilicato (TEOS, Aldrich) e 2,0 mL de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol L e a solução foi refluxada por 2,5 h a 80 °C. Aproximadamente 70 mL de etanol seco foi adicionado para evitar a hidrólise total do TEOS e 3,0 mL de tetrabutyl ortotitanato (TBOT, Fluka). A mistura foi agitada por 2 h à temperatura ambiente. Então, 9,5 mL de solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  1,0 mol L foram lentamente adicionados ao meio reacional e agitado por mais 2 h à temperatura ambiente. O xerogel resultante foi seco por 30 h a 50 °C. Foi triturado e peneirado até um tamanho de partículas de 0,25 mm (60mesh). O gel foi obtido aquecendo-se o xerogel a 500 °C sob fluxo de ar por 24 h. O produto formado será designado como ST.

#### **2.1.1 Preparação da $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /fosfato**

A incorporação do fosfato sobre a matriz foi feita por imersão de 4 g de ST em 60 mL de solução 0,2 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e a mistura foi agitada por 4 h a 25 °C. O sólido foi lavado com água e seco por 1h a 80 °C, resultando na matriz  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PO}_4$ , que será designada como STP.

#### **2.1.2 Preparação da $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /antimonato**

Este procedimento descrito foi realizado segundo referência[12].

Sintetizou-se primeiramente a ST. A incorporação do íon antimonato na ST foi realizada através da imersão de 15 g de ST em 500 mL de água destilada e 20 mL de uma solução aquosa de pentacloreto de antimônio(V) 0,3 mol L. A suspensão resultante foi aquecida a 60°C por 8h. O sólido foi filtrado,

lavado com uma solução de  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para evitar a hidrólise do  $\text{Sb(V)}$  e eliminar os íons cloreto. A seguir, o sólido foi lavado com água deionizada até atingir pH entre 4,0 e 5,0.

O material foi seco em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 96h, resultando na matriz  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ , que será designada como STSb.

## ***2.2 Análise química dos materiais***

### ***2.2.1 Determinação do teor de titânio na STP***

A análise química de titânio na STP foi feita por adição lenta de ácido fluorídrico (Ecibra) (solução 40%) sobre aproximadamente 0,5 g de STP, até a dissolução completa da matriz e formação do complexo  $\text{SiF}_4$ . A solução resultante foi diluída com 100 mL de água e a seguir acrescentou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Carlo Erba) concentrada até ocorrer a precipitação do óxido de titânio hidratado. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água e calcinado a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e pesado como  $\text{TiO}_2$ .

### ***2.2.2 Determinação do teor de titânio e antimônio na STSb***

As quantidades de titânio e antimônio contidas na matriz STSb foram analisadas por fluorescência de raios-X em um fluorímetro Tracor Northern X-ray, equipado com janela de berílio[12].

### ***2.2.3 Análise química fósforo na STP***

A quantidade máxima de íons fosfato imobilizado na STP foi determinada através da isoterma de adsorção. Para a obtenção da isoterma de adsorção de fósforo para essa matriz preparou-se inicialmente uma solução estoque de ácido fosfórico  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Diferentes volumes dessa solução foram pipetados e diluídos a 25,0 ml, a fim de se obter amostras com concentrações definidas que

variaram de  $8,6 \times 10^{-5}$  a  $4,5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. A cada uma das amostras adicionou-se aproximadamente 0,1g da matriz STP e as misturas foram agitadas mecanicamente por quatro horas a 25 °C. Depois de decantadas, essas amostras foram filtradas e lavadas a um volume definido, a fim de se determinar as concentrações em mol L<sup>-1</sup>, de fósforo no equilíbrio (C<sub>2</sub>), o que foi feito através da espectroscopia de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP), utilizando-se um aparelho Perkin – Elmer Optima 3000 DV.

A partir dos valores de C<sub>2</sub>, calculou-se as quantidades de fósforo adsorvidas por grama de STP, através da equação (1) abaixo:

$$N_f = n_1 - n_2 / m$$

onde:

N<sub>f</sub> = é o número de mols de fósforo adsorvido na superfície por grama de matriz;

n<sub>1</sub> = é o número de mols de ácido fosfórico inicialmente empregados nos experimentos de adsorção;

n<sub>2</sub> = é o número de mols de fósforo no equilíbrio;

m = é a massa em gramas de STP.

Com a finalidade de se confirmar os resultados obtidos através da isoterma de adsorção, agitou-se 1,0 g da matriz ST em uma solução de ácido fosfórico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, por aproximadamente quatro horas, a 25 °C. Posteriormente 0,3g deste material foi conduzido à digestão ácida (5 mL de ácido nítrico e 1mL de HCl). Aqueceu-se esta mistura até que torna-se incolor. Essas soluções foram filtradas e diluídas a um volume definido e conduzidas a determinação de fósforo através da técnica de ICP. Estas medidas foram feitas em triplicata.

### ***2.3 Capacidade máxima de troca dos materiais***

A capacidade máxima de troca iônica com relação ao sódio da STP foi determinada por imersão de 100 mg desta em 50 mL de uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. A mistura foi agitada por 8h. O cátion H<sup>+</sup> resultante da reação de troca iônica foi titulado com fenolftaleína, utilizando-se 25 mL de uma solução padrão de NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Adotou-se o mesmo procedimento para a STSb.

### ***2.4 Caracterização dos materiais***

#### ***2.4.1 Área superficial específica e volume médio de poros***

A área superficial específica foi determinada pelo método multiponto BET em um aparelho Micromeritics Flow Sorb II 2300 conectado a um controlador de fluxo.

O volume de poros médio,  $V_p$ , das amostras foi determinado pela técnica de intrusão de mercúrio em um Micromeritics Pore Size 9320 system.

#### ***2.4.2 Difractometria de Raios -X***

Os padrões de difração de raios X dos materiais foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XD-3A, utilizando-se as seguintes condições: radiação de cobre  $K_{\alpha}$  = 1486,6 eV ( $\lambda$  = 0,154 nm) com radiação a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup> para a STP.

#### ***2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)***

As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas através da dispersão do sólido em uma fita condutora dupla face e fixada num suporte de latão. A interação das partículas com o grafite foi feita pela técnica de

deposição usando um “sputter” de baixa voltagem LVC 76 com um aparelho Plasma Science Inc. O microscópio usado foi um JEOL JSM T-300 conectado a um detector secundário de elétrons e a um analisador de energia dispersiva de raios-X (Northern).

#### ***2.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)***

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  e  $^{29}\text{Si}$  de sólido foram obtidos através da técnica de rotação de polarização cruzada em ângulo mágico. Para o RMN de  $^{31}\text{P}$  utilizou-se uma seqüência de pulsos com intervalo de tempo de 2s, tempo de contato de 1ms, com intervalo entre os pulsos de 2s e tempo de aquisição de 11 ms. O ácido fosfórico (85 %) foi usado como referência. O equipamento usado foi um espectrômetro Brucker AC 300P operando a 121 MHz à temperatura ambiente.

Para o RMN de  $^{29}\text{Si}$  as medidas foram feitas em uma freqüência de 59,61 MHz a uma velocidade de 4 kHz, utilizando-se uma seqüência entre os pulsos de 4s, tempo de contato de 1 ms. e tempo de aquisição de 11 ms. O Tetrametilsilano (TMOS) foi utilizado como referência.

#### ***2.4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios - X (XPS)***

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) da STP foi obtida utilizando-se um ânodo de alumínio ( $\text{Al K}_\alpha = 1486,6$  eV de radiação) a uma pressão de  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr em um espectrômetro Mc Pherson ESCA-36. O número de picos de energia de ligação foi determinado pelo processo de deconvolução. Os raios atômicos foram estimados por integração das áreas sob os picos usando as correspondentes seções cruzadas Scofield para cada nível atômico de cada átomo[8]. As energias de ligação foram calibradas contra um C 1s de 284,6 eV [8].

### 3. Resultados e discussão

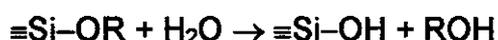
#### 3.1 Síntese dos materiais $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST), $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /fosfato (STP)

O óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  foi obtido pelo processo sol-gel, onde inicialmente foi realizada a pré-hidrólise do TEOS, controlando-se a acidez do meio antes da adição do tetrabutyl ortotitanato (TBOT).

A preparação dos óxidos mistos pelo processo sol-gel é muito delicada, por envolver diferenças de reatividade entre os reagentes precursores que irão participar das reações de hidrólise e condensação

O TEOS é pouco reativo e por esse motivo, acrescenta-se o ácido para aumentar sua reatividade. Geralmente na reação de hidrólise, o primeiro passo consiste num ataque nucleofílico ao metal, aqui no caso, o titânio ou o silício, aumentando assim sua esfera de coordenação. A cinética da reação depende por dois parâmetros: a eletronegatividade do metal e a habilidade deste em estender sua esfera de coordenação. Essas afirmações justificam o fato do TBOT ser mais reativo em meio aquoso que o TEOS.

A pré-hidrólise do TEOS em meio ácido é proposta por Yoldas[13] antes da adição do alcóxido de titânio, pois assim há um consumo de água criando-se o máximo possível de grupos silanóis e para se evitar a separação de fases na preparação do óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . A formação do óxido misto é mostrada nas reações abaixo [9,13,14]:



Em um segundo estágio, o alcóxido de titânio(TBOT) é adicionado e reage preferencialmente com os grupos silanóis de acordo com a reação abaixo:



As condições de secagem do xerogel podem influenciar profundamente na porosidade e homogeneidade do material. Neste caso utilizou-se uma baixa temperatura de secagem, 50 °C, o que resulta em um material poroso, com alta área superficial e uma excelente dispersão do titânio sobre a sílica[14-15].

### 3.2 Características dos materiais

O fosfato de óxido misto (STP) apresentou uma área superficial específica de  $S_{\text{BET}} = 595 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A análise química do material mostrou os seguintes resultados: Ti = 11,6 % e P = 10,5 % em massa. A capacidade máxima de troca iônica do material foi de  $0,60 \text{ mmol g}^{-1}$ .

As quantidades de MLB e AM adsorvidos sobre a STP, determinadas por análise elementar foram de  $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $0,11 \text{ mmol g}^{-1}$  respectivamente.

A STSb apresentou área superficial  $S_{\text{BET}} = 528 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A análise química do material mostrou os seguintes resultados: Ti = 10,2 % e Sb = 9,8% em massa. A capacidade máxima de troca para a STSb foi de  $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$ . As quantidades de MLB e AM adsorvidos, determinadas por análise elementar foram de  $1,16 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $1,10 \text{ mmol g}^{-1}$  respectivamente.

A tabela 1 abaixo apresenta as quantidades de titânio, fósforo e antimônio presentes nas matrizes STP e STSb e suas respectivas áreas superficiais e volumes de poros médios.

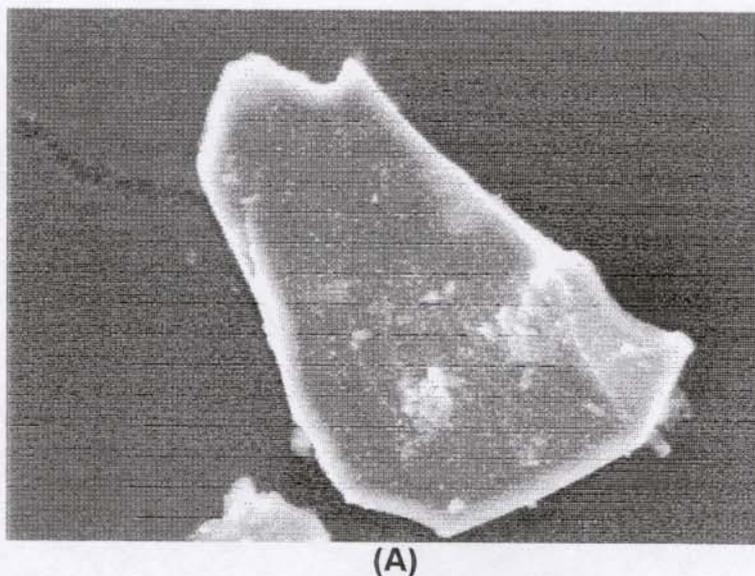
**Tabela 1:** Porcentagens de titânio, fósforo e antimônio em massa nas matrizes STP e STSb, área superficial e volume de poros médio.

<i>Matriz</i>	<i>Ti / %</i>	<i>P / %</i>	<i>Sb / %</i>	<i>S<sub>BET</sub> / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i>	<i>V<sub>p</sub> / mL g<sup>-1</sup></i>
ST	11,6	—	—	607	0,52
STP	11,6	10,5	—	595	0,43
STSb	10,2	—	9,8	528	0,44

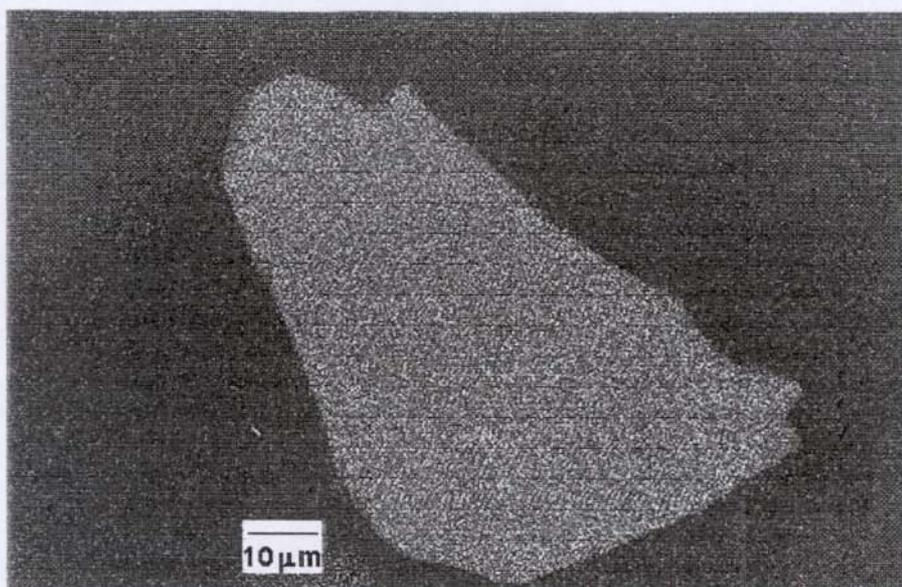
### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) da STP

A figura 1 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matriz ST do Ti (figura 1a) e seu respectivo EDS (figura 1b) da. Na figura 1a observa-se que dentro da magnitude usada, não se observou separação de fases de cada componente. Os pontos brilhantes na figura 1b são devido à linha de emissão de fluorescência do Ti ( $K\alpha$ ) = 4,51 keV [17]. A imagem do EDS (figura 1b) dentro da ampliação utilizada (aumento de 1000 vezes), indica que o titânio se encontra altamente disperso na matriz ST, onde não se detectou nenhum aglomerado de óxido de titânio.

A figura 1c mostra a imagem do EDS correspondente ao mapeamento dos átomos de fósforo na STP. Dentro da ampliação utilizada (aumento de 1000 vezes), indica os grupos fosfato se encontram altamente dispersos que na matriz. A linha de emissão utilizada no fósforo foi a P  $K\alpha$  = 2,06 keV [17].

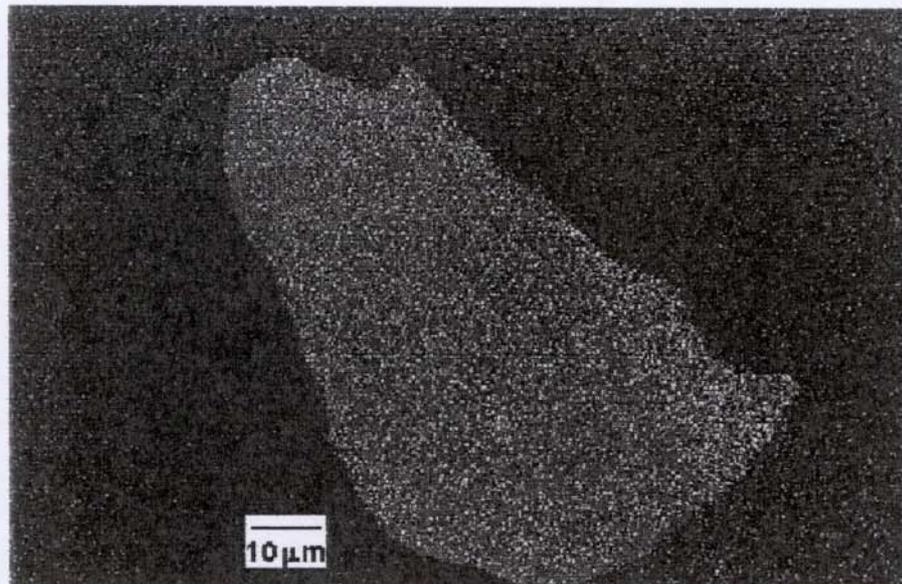


**Figura 1 A:** Microscopia eletrônica de varredura (SEM) da SiO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub> (ST)



(B)

**Figura 1 B:** Mapeamento de titânio (EDS) na matriz ST.

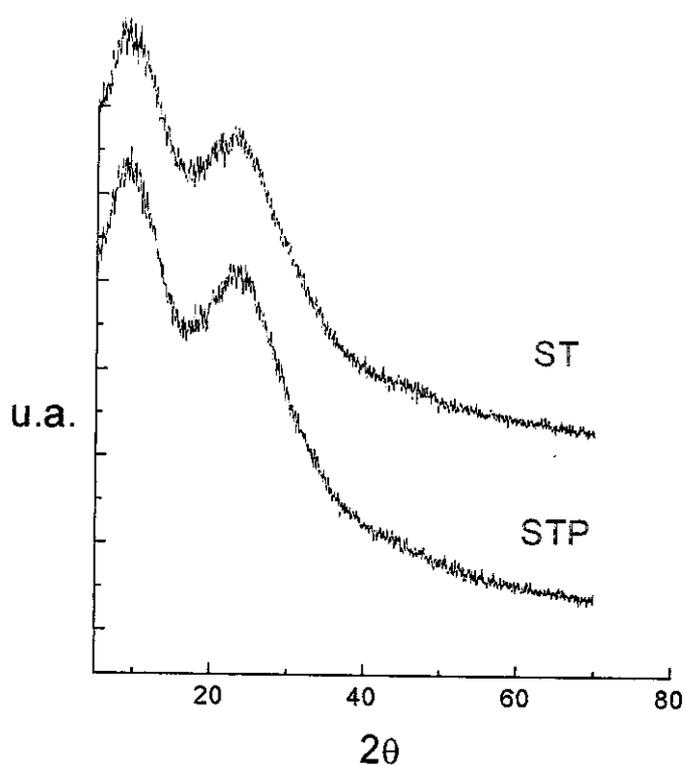


(C)

**Figura 1C:** Mapeamento do fósforo (EDS) na matriz STP

### 3.4 Difractometria de Raios-X da STP

Através dos difratogramas obtidos para a ST e STP na figura 2, verificou-se que a STP é amorfa, uma vez que nenhuma fase cristalina foi observada.



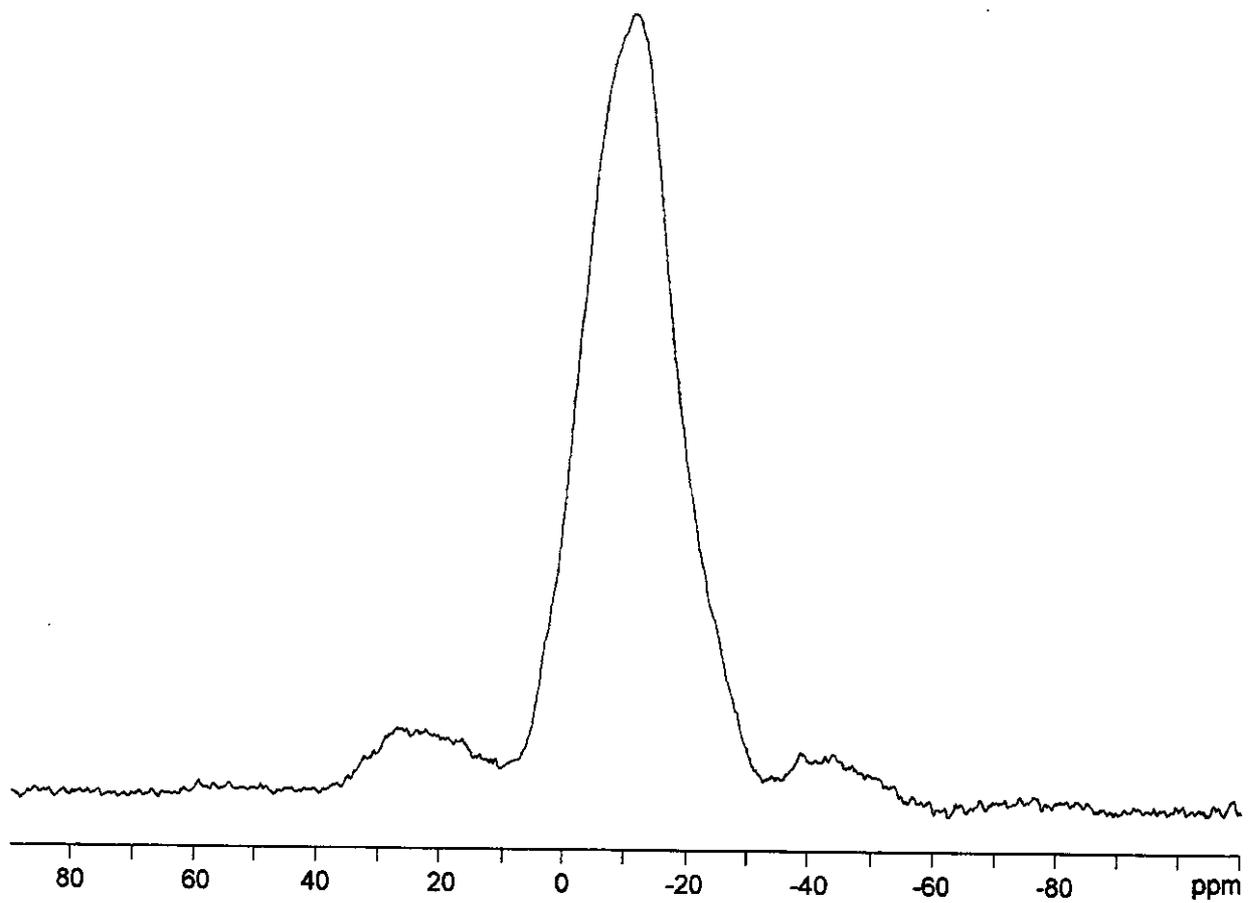
**Figura 2:** Difractograma de raios-X da  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (ST) e da  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{fosfato}$  (STP).

### 3.5 Ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}$ e $^{29}\text{Si}$ (RMN) de sólido da STP

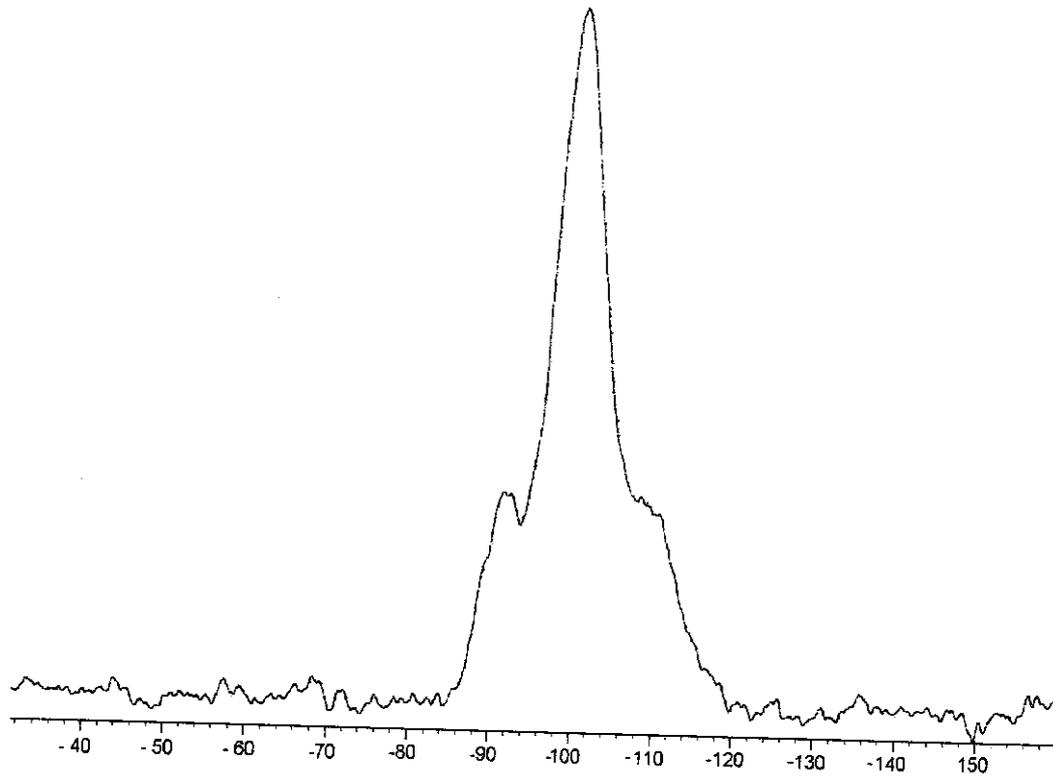
O espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (figura 3) apresentou um único pico a -10 ppm devido à espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  existente na matriz [8,18]. Tendo em conta que para o Ti  $(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o RMN  $^{31}\text{P}$  encontrou-se um pico a -9,3 ppm, pode-se afirmar que o pico encontrado a -10 ppm é devido à espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Formalmente o material pode ser representado como  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ti}(\text{O}_3\text{POH})_2$ . Observou-se que o pico referente à espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  é alargado e isso é devido ao fato de o fosfato da matriz ser amorfo, assim como a própria matriz, como pode ser observado no difratograma de raios-X da STP [8,19]. Os dois picos laterais são picos satélites.

O espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  (figura 4) forneceu informações sobre a disposição dos átomos de Si na estrutura da STP apresentando um pico a -100 ppm que pode ser atribuído a grupos silanóis isolados, onde o átomo de silício se encontra ligado a um grupo -OH e três grupos siloxano  $(\text{OH})\text{Si}-(\text{OSi}\equiv)_3$ . [2,20]. Observou-se que esse pico é bem maior que os outros dois que aparecem no espectro, indicando a presença de uma maior quantidade de grupos silanóis isolados, o que proporcionou uma boa capacidade de troca para STP.

O espectro apresentou também um pequeno pico a -92 ppm, que pode ser atribuído a grupos silanóis geminados, onde o átomo de silício está ligado a dois grupos -OH idênticos e um pequeno ombro a -110 ppm, que pode ser atribuído à presença de átomos de Si ligados a quatro grupos siloxano representados por Si  $(\text{OSi}\equiv)_4$ . [2,20].



**Figura 3:** Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de sólido  $^{31}\text{P}$  da STP.



**Figura 4:** Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de sólido  $^{29}\text{Si}$  da STP.

### 3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X da STP

Na tabela 2 são apresentados os dados de XPS para a ST e STP.

Tabela 2: Dados obtidos através do XPS

Matriz	Energia	de	ligação	( $\pm 0,3$ eV)		
	O 1s		Ti 2p <sub>3/2</sub>	Si 2p	P 2p	P 2s
	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>				
ST	532,7 (2,3)	530,6 (2,0)	459,7 (2,6)	103,6 (2,4)		
STP	532,7 (2,2)	530,9 (2,0)	459,1 (2,3)	103,6 (2,3)	133,6 (2,2)	191,1 (3,5)
TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>		529,9	458,8			
SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	532,5			103,3		
Na <sub>3</sub> AlPO <sub>4</sub> <sup>b</sup>					132,2	189,7
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>b</sup>					133,0	190,7

a: Referência 21

b: Referência 22

O<sub>1</sub> refere-se ao oxigênio do SiO<sub>2</sub>

O<sub>2</sub> refere-se ao oxigênio do TiO<sub>2</sub>

Os números entre parênteses abaixo dos valores de energia de ligação se referem à largura à meia altura em eV.

Na tabela 3 são apresentadas as razões atômicas : Si/O, O/Ti, Ti/Si e P/Si

Tabela 3: Razões atômicas obtidas através do XPS

Matriz	Razões atômicas	( $\pm 20\%$ )		
	(O <sub>total</sub> / Si)	(O <sub>2</sub> /Ti)	(Ti/Si)	(P/Si)
ST	2,1	1,8	0,060	
STP	2,8	1,0	0,12	0,16

Através da Tabela 2, observa-se que os picos referentes ao O 1s (O<sub>1</sub>) tanto para a ST quanto para a STP apareceram em 532,7 eV, enquanto que o mesmo

pico para o  $\text{SiO}_2$  apareceu em 532,5 eV. Os picos de energia de ligação O 1s ( $\text{O}_2$ ) apareceram em 530,6 para a ST e em 530,9 para a STP, enquanto que para o  $\text{TiO}_2$  puro, esse valor é de 529,9 eV. O valor da energia de ligação do  $\text{O}^{1s}$  para o  $\text{TiO}_2$  é menor devido ao caráter iônico do  $\text{TiO}_2$ .

No  $\text{TiO}_2$  puro aparece um único pico de energia de ligação referente ao Ti  $2p_{3/2}$  cujo valor é de 458,8 eV, que é atribuído ao íon Ti (IV) em ambiente de coordenação octaédrica. O valor desse pico encontrado na literatura é de 459,0 eV [23-28]. Quando se compara os valores encontrados na ST e STP referentes ao Ti  $2p_{3/2}$  com os valores para o  $\text{TiO}_2$  puro, observa-se valores bem próximos: 459,7 para a ST e 459,1, para a STP, mostrando que todos os átomos de Ti (IV) presentes na ST e STP estão em ambiente de coordenação octaédrica.

O pico de energia de ligação do P 2p para a STP foi observado em 133,6. Quando se compara esse valor com os valores de energia de ligação dos sais  $\text{Na}_3\text{AlPO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (132,2 e 133,0 eV, respectivamente), podemos concluir que a espécie que se encontra na matriz STP é  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Essa afirmação pode ser melhor confirmada ao se observar o pico de energia de ligação do P 2s, que foi encontrado a 191,1 eV para a STP. O valor da energia de ligação do P 2s encontrado para o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (190,7 eV) é mais próximo ao valor encontrado para a STP, confirmando a presença da espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  [28,29]. Esse dado confirma os dados obtidos pelo RMN  $^{31}\text{P}$ , que indica a presença dessa espécie sobre a ST.

A tabela 3, mostra as razões atômicas obtidas por XPS. A razão atômica  $\text{O}_{\text{total}}/\text{Si}$  aumenta de 2,1 (para a ST) para 2,8 (para a STP). Isto ocorre devido à presença dos oxigênios da espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  presente na STP.

As razões atômicas entre  $\text{O}_2/\text{Ti}$  reduzem de 1,8 na ST para 1,0 na STP. Esta diminuição deve-se ao fato do oxigênio  $\text{O}_2$  da ST, que possui um caráter iônico, se ligar também aos grupos fosfato da matriz STP, que possui um caráter covalente, provocando assim uma redução do caráter iônico e conseqüentemente da razão atômica. A razão atômica  $\text{Ti}/\text{Si}$  aumenta de 0,060 (na ST) para 0,12 (na STP) quando se acrescenta o ácido fosfórico. Isso se deve possivelmente à migração dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  para a superfície ou à presença dos grupos após a adição da

espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$ , onde se observa a diminuição do Si com relação ao Ti e do  $\text{O}_2$  com relação ao Ti.

Quando se observa a razão atômica P/Si, pode-se verificar que os grupos mono-hidrogenofosfato estão altamente dispersos sobre a matriz STP e que temos a proporção 1:1 entre o P e o Ti.

#### 4. Conclusões

O processo sol-gel foi utilizado para preparar a matriz, pois o fosfato de titânio é um pó fino, com baixa resistência mecânica e baixa área superficial e seu uso se torna pouco atrativo para uma posterior utilização deste como um possível trocador iônico ou como matriz suporte para eletrocatalise. Por outro lado, a síntese do óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (ST) pelo processo sol-gel, onde posteriormente foi adicionada a espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  para formar o fosfato de óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{fosfato}$  (STP)[8]. Esse material apresenta um caráter ácido de Brønsted similar ao apresentado pelo fosfato de titânio puro, além de apresentar uma alta resistência mecânica e estabilidade térmica, uma área superficial de  $595 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e uma capacidade máxima de troca de  $0,6 \text{ mmol g}^{-1}$  devido à presença da espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  sobre o óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (ST). Graças à essas características, esse material torna-se promissor para ser utilizado como possível trocador iônico e como substrato para o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono [4,8].

A presença dessa espécie sobre a ST pode ser confirmada através das análises de RMN  $^{31}\text{P}$  e XPS feitas para a matriz STP.

**5. Referências Bibliográficas**

1. Hench, L. L.; West, J. K.; 1990, *Chem. Rev*, 90,33.
2. Silva, C. R.; Airoidi, C.; 1997, *J. Colloid Interface Science*, 195, 381.
3. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., "Sol-Gel Science — The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing". Academic press, New York, 1990.
4. Ferreira, C. U.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; 2000, *J. Solid State Electrochem.*, 4, 298.
5. Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Gleser, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S.; 1997, *Chem. Mater.*, 9, 2354.
6. Díaz, A. N.; Peinado, M. C. R.; Minguez, M. C. T.; 1998, *Anal. Chim. Acta*, 363, 221.
7. Miller, J., M.; Lakshmi, L. J.; 1998, *J. Phys. Chem. B*, 102, 6465.
8. Alfaya, A. S.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; 1998, *Chem. Mater.*, 10, 909.
9. Delattre, L.; Babonneau, F.; 1997, *Chem. Mater.* 9, 2385.
10. Davis, R. J.; Liu, Z.; 1997, *Chem. Mater.* 9, 2324.
11. Bortun, A. I.; Khainakov, A.; Bortun, L. N.; Poojary, D. M.; Rodriguez, J.; Garcia, J. R.; Clearfield, A.; 1997, *Chem. Mater.*, 9, 1805.
12. Gonçalves, J. E.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; 1999, *J. Non-Cryst. Solids*, 260, 125.
13. Yoldas, B. E.; 1980, *J. Non-Cryst. Solids*, 38, 81.
14. Laurent, D.; Florence, B.; 1997, *Chem. Mater.*, 9, 2385
15. Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; 1992, *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 1.
16. Silva, L. R. D.; Gushikem, Y.; Gonçalves, M. C.; Rodrigues-Filho, U. P.; de Castro, C. S., 1995, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1669.
17. Goodhew, P. J.; Humphreys, F. J., *J. Electron Microscopy and Analysis*, 2<sup>nd</sup> ed; Taylor & Francis: London, 1992.
18. Roca, S.; Airoidi, C.; 1996, *Thermochim. Acta*, 284, 289.
19. Nakayama, H.; Eguchi, T.; Nakamura, N.; Yamaguchi, S.; Danjvo, M.; Tshako, M., 1997, *J. Mater. Chem.*, 7, 1063.
20. Maciel, E. G.; Sindorf, W. D., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7607.
21. *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*, Perkin – Elmer, 1992.

22. Swift, P., 1982, *Surf. Interf. Analysis*, 4, 47.
23. Schrami-Marth, M.; Walther, K. L.; Wakaun, A.; Handy, B. E.; Bauer, A., 1992, *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 93.
24. Mukhopadhyay, S. M.; Garofalini, S. H., 1990, *J. Non-Cryst. Solids*, 126, 202.
25. Bittar, A.; Sayari, A.; On, D.; Bonneviot, L., 1992, *Catal. Lett.*, 16, 85.
26. Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; Moreira, J. C., 1991, *Colloids Surf.*, 57, 119.
27. Alberti, G.; Constantino, U.; Giovagnotti, M. L. L., 1980, *Gazz. Chim. Ital.*, 110, 61.
28. Hosono, H.; Abe, Y., 1995, *J. Non-Cryst. Solids*, 190, 185.
29. Soria, J.; Iglesias, J. E.; Sanz, J., 1993, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 2515.

## Capítulo II

### Troca iônica

## 1. Introdução

O estudo de trocadores inorgânicos sintéticos é importante, quando se compara com as resinas orgânicas, pois normalmente os trocadores inorgânicos são constituídos de matrizes rígidas e que não incham em soluções aquosas, resultando em materiais que apresentam boa seletividade química, associado com alta resistência térmica e química [1-7]. Alguns desses trocadores apresentam seletividade para certos íons metálicos, quando comparados à resinas de troca iônica orgânicas[3, 7].

O antimonato de titânio têm mostrado uma seletividade incomum para os cátions de metais alcalinos na seguinte sequência:  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Li}^+ < \text{Cs}^+$ . Essa seletividade não usual para os íons lítio e tem potencial de aplicação para se retirar esses íons da água do mar e das águas de estâncias hidrominerais [4,8-11].

Sabe-se que as propriedades de troca iônica dependem das condições de preparação, tal como material de partida, concentração de metal, temperatura, etc [8].

Os fosfatos inorgânicos de zircônio e titânio têm recebido atenção especial recentemente. Muitos desses compostos apresentam seletividade para certos íons específicos, além de apresentarem alta estabilidade térmica, química e resistência à radiação e à oxidação. [12,13]. O fosfato de titânio(IV) é conhecido por possuir excelentes propriedades de troca iônica e de condutividade elétrica[14,15]. Na sua preparação normalmente mistura-se o óxido de titânio em solução de ácido fosfórico e o precipitado sólido formado é separado da solução por filtração. No entanto, dependendo das condições de trabalho, muitos produtos diferentes podem ser formados durante essa precipitação. Isto se deve à presença do cátion Ti (IV), que é altamente hidrolizável e possui diferentes graus de polimerização durante sua precipitação juntamente com os íons hidrogenofosfatos [16].

Apesar de ser um excelente trocador iônico o fosfato de titânio puro apresenta uma baixa resistência mecânica e uma pequena área superficial específica, o que dificultaria sua utilização como trocador iônico. Uma alternativa

interessante para contornar esse problema, seria a imobilização do reagente, principalmente óxidos metálicos sobre a superfície de uma matriz rígida [17].

O processo sol-gel é um método conveniente para preparar óxidos binários do tipo  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  com um alto grau de homogeneidade e pureza, permitindo a obtenção de um material com alta concentração de Ti (IV) sobre a matriz, onde o fosfato de titânio se encontra altamente disperso sobre ela [18-22]. Esse material apresenta uma alta capacidade de troca protônica e alta resistência química e mecânica [17].

Da mesma maneira que o fosfato de titânio, o antimonato de titânio apresenta uma boa capacidade de troca iônica[23-26]. Ele tem sido preparado através da mistura de soluções aquosas de Ti (IV) e  $\text{SbCl}_5$  e o sólido precipitado é separado por filtração. No entanto o pó obtido é muito fino e apresenta baixa área superficial específica, dificultando seu uso como trocador iônico ou para outro fim.[27-31].

No entanto, quando o óxido de antimônio se encontra suportado sobre uma matriz rígida de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  obtida pelo processo sol-gel, o material obtido apresenta alta homogeneidade, porosidade controlada e partículas bem modeladas, além de possuir alta estabilidade térmica e química e apresentar boa capacidade de troca iônica [23].

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Capacidade máxima de troca iônica das matrizes STP e STSb

Já foi descrita no capítulo I.

### 2.2 Capacidade de troca iônica das matrizes STP e STSb

Para se fazer estudos de troca iônica utilizando-se a STSb e STP foram utilizadas soluções de cloretos dos seguintes cátions: sódio, lítio e potássio. Foram feitas soluções de várias concentrações diferentes numa faixa de concentração aproximadamente entre  $1,0 \cdot 10^{-4}$  a  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.

Pesou-se 100 mg do material que foram colocados em 50 mL de solução contendo as soluções dos íons a serem adsorvidos. Estas soluções foram agitadas por 24h e posteriormente filtradas. Para se saber a quantidade de íons adsorvidos no material, utilizou-se um fotômetro de chama modelo B262 (Micronal), onde se verificou a quantidade de íons na solução do sobrenadante após a adsorção.

O número de mols adsorvidos de cada íon foi calculado através da seguinte equação 1 já apresentada no capítulo I, onde:

$N_f$  = número de mols do íon final adsorvidos sobre as matrizes STP e STSb

$n_1$  = número de mols iniciais do íon metálico adicionado.

$n_2$  = número de mols do íon metálico na solução em equilíbrio com a fase sólida.

$m$  = massa em gramas das matrizes STP e STSb.

### 2.3 Isotermas de troca iônica

As isotermas de troca iônica foram construídas a partir dos gráficos  $N_f$  vs  $n_2$  para cada um dos cátions adsorvidos sobre as matrizes, isto é,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ .

Posteriormente foram calculados os valores do coeficiente de distribuição  $D$  para os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$  através da equação 2 abaixo[3]:

$$D = N_f / C \quad \text{onde:}$$

$D$ : coeficiente de distribuição

$N_f$ : número de mol do íon adsorvido sobre as matrizes STP e STSb em  $\text{mmol g}^{-1}$ .

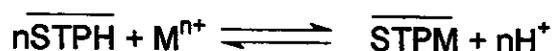
$C$ : concentração do íon em equilíbrio com a fase sólida em  $\text{mol L}^{-1}$ .

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Isotermas de troca iônica

Primeiramente variou-se o tempo de contato do adsorvato com ambas matrizes para se determinar o tempo necessário para os sistemas atingirem o equilíbrio. Esse tempo variou de 15 minutos a 24 horas. Através dos estudos de cinética de troca iônica, verificou-se que após 8 horas de imersão da STP e STSb nas soluções contendo os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Li}^+$  não se observou variação na quantidade de íons adsorvidos. Fixou-se o tempo de agitação de 12 horas para ambas as matrizes.

A capacidade de troca das matrizes STP, que será designada por STPH, e STSb, que será designada por STSbH, deve-se à disponibilidade do próton que ambas possuem e que são deslocados pelos cátions metálicos em solução aquosa ( $\text{M}^{n+}$ ), como mostram as equações abaixo:



Nas equações acima  $\text{M}^{n+}$  e  $\text{H}^+$  correspondem às espécies em solução e STPH, STPM, STSbH e STSbM, às espécies imobilizadas nas matrizes.

Uma amostra do líquido sobrenadante foi retirada e analisada para se determinar a variação na concentração de íons adsorvidos, utilizando-se a equação 1 apresentada no capítulo I.

As determinações das quantidades dos íons na solução sobrenadante foram feitas por fotometria de chama.

Os dados utilizados para calcular as capacidades de troca dos cátions, na STP e na STSb se encontram nas tabelas de 1 a 6.

**Tabela 1:** Valores das concentrações de  $K^+$  no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ) para a matriz STP.

$[K^+]_{eq}/\text{mol L}^{-1}$	$N_f/\text{mol g}^{-1}$
$1,05 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$
$9,02 \cdot 10^{-5}$	$4,72 \cdot 10^{-5}$
$3,53 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-5}$
$6,94 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$
$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$
$3,48 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
$4,20 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-4}$
$5,12 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-4}$
$7,00 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$
$8,92 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$
$4,80 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$

**Tabela 2:** Valores das concentrações de  $Na^+$  no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STP.

$[Na^+]_{eq}/\text{mol L}^{-1}$	$N_f/\text{mol g}^{-1}$
$8,60 \cdot 10^{-5}$	$5,28 \cdot 10^{-6}$
$1,78 \cdot 10^{-4}$	$7,58 \cdot 10^{-6}$
$4,54 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-5}$
$9,06 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-5}$
$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
$3,48 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$
$4,22 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
$5,02 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-4}$
$6,84 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$
$8,82 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$
$1,87 \cdot 10^{-2}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$
$4,72 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$

**Tabela 3:** Valores das concentrações de  $\text{Li}^+$  no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STP

$[\text{Li}^+]_{\text{eq}}/\text{mol L}^{-1}$	$N_f/\text{mol g}^{-1}$
$9,72 \cdot 10^{-5}$	$8,95 \cdot 10^{-7}$
$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$
$4,90 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$
$9,88 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
$3,92 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$
$4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-5}$
$5,84 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$
$7,76 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-5}$
$9,66 \cdot 10^{-3}$	$8,50 \cdot 10^{-5}$
$1,95 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$
$4,86 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$

As isotermas de troca iônica para a STP são apresentadas na figura 1, onde os valores de  $N_f$  são plotados em função da concentração de equilíbrio do íon metálico em solução, após a adsorção.

Figura 1

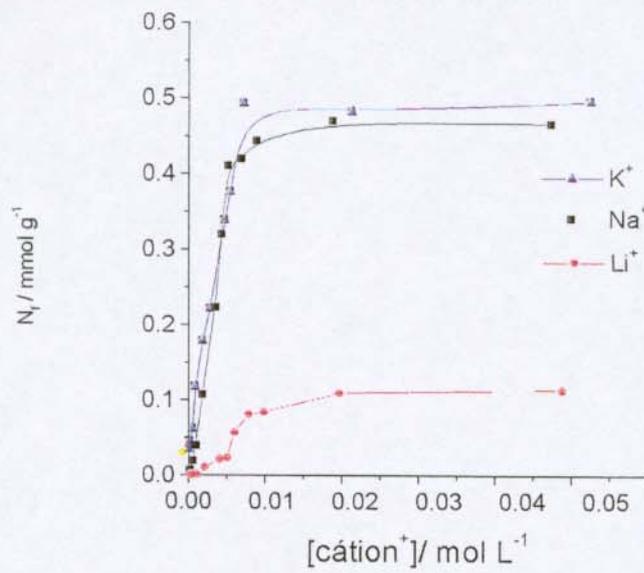


Figura 1: Isotermas de troca iônica dos cátions sódio, potássio e lítio para a matriz STP em solução aquosa a 25 °C.

**Tabela 4:** Tabela 4: Valores das concentrações de  $K^+$  no equilíbrio e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STSb.

$[K^+] / \text{mol L}^{-1}$	$N_f / \text{mol g}^{-1}$
$2,32 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$
$1,16 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$
$2,62 \cdot 10^{-4}$	$6,13 \cdot 10^{-4}$
$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$
$2,14 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
$3,12 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$
$4,89 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$
$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
$4,48 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$

Tabela 5: Valores das concentrações no equilíbrio de  $\text{Na}^+$  e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ), para a matriz STSb.

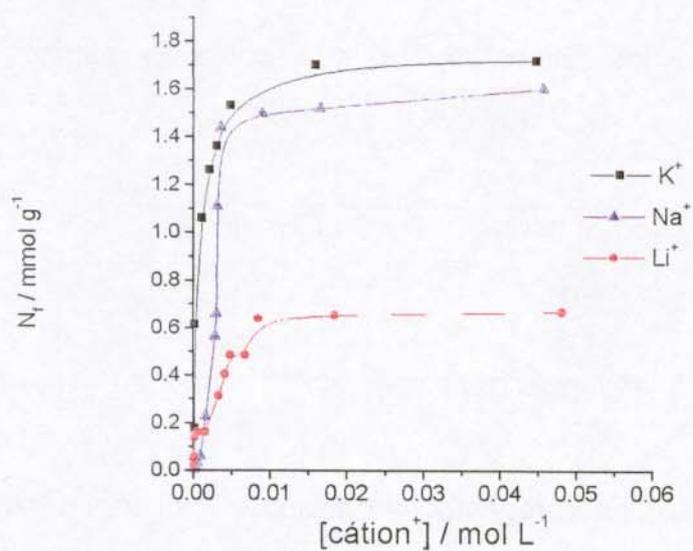
$[\text{Na}] / \text{mol L}^{-1}$	$N_f / \text{mol g}^{-1}$
$8,75 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$
$1,78 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$
$4,32 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$
$8,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
$1,48 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
$2,76 \cdot 10^{-3}$	$9,08 \cdot 10^{-4}$
$2,94 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$3,06 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
$3,91 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$
$6,58 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$
$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$
$4,98 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$

Tabela 6: Valores das concentrações no equilíbrio de  $\text{Li}^+$  e número de mols finais adsorvidos ( $N_f$ ) para a matriz STSb.

$[\text{Li}^+]/\text{mol L}^{-1}$	$N_f/\text{mol g}^{-1}$
$1,17 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
$1,81 \cdot 10^{-1}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$
$8,24 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
$5,54 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$
$1,43 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$
$3,22 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$
$4,08 \cdot 10^{-3}$	$5,27 \cdot 10^{-4}$
$4,78 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$
$6,74 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$
$8,38 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$
$1,84 \cdot 10^{-2}$	$6,50 \cdot 10^{-4}$
$4,82 \cdot 10^{-2}$	$6,70 \cdot 10^{-4}$

Na figura 2 a seguir estão as isotermas de troca iônica em solução aquosa para os três cátions para a STSb, onde os valores de  $N_f$  são plotados em função da concentração de equilíbrio do íon metálico em solução, após a adsorção.

Figura 2



**Figura 2:** Isotermas de troca iônica dos cátions sódio, potássio e lítio para a matriz STSb em solução aquosa a 25 °C.

Através dos gráficos apresentados nas figuras 1 e 2, observa-se que as isotermas para os três cátions adquirem um valor constante à altas concentrações, sendo que a saturação ocorreu no mesmo ponto, ou seja, para concentrações em torno de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para todos os cátions estudados.

Através dos pontos obtidos nas isotermas de troca iônica, para os três cátions em ambas matrizes, determinou-se o limite de saturação para cada cátion. Os valores calculados estão apresentados na tabela 7, abaixo:

**Tabela 7:** Limite de saturação dos cátions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$  sobre as matrizes STP e STSb

	$\text{K}^+/\text{mmol g}^{-1}$	$\text{Na}^+/\text{mmol g}^{-1}$	$\text{Li}^+/\text{mmol g}^{-1}$
STP	0,5	0,4	0,1
STSb	1,7	1,6	0,6

Através dos valores de  $N_f$  máximos apresentados na tabela 7, observou-se que a STSb possui uma capacidade de adsorção para os três cátions significativamente maior que a STP, mostrando-se portanto um melhor trocador quando comparado à matriz STP.

Os valores das capacidades máximas de troca dos cátions seguiram a seguinte ordem:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ . Tal comportamento pode ser explicado analisando-se os raios de hidratação para os cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Por exemplo, o raio de hidratação do  $\text{Li}^+$  é de  $0,47 \text{ nm}$ , valor maior em comparação aos raios de hidratação do  $\text{Na}^+$  ( $0,36 \text{ nm}$ ) e do  $\text{K}^+$  ( $0,24 \text{ nm}$ ). Isto explica os menores valores de capacidade máxima de troca do  $\text{Li}^+$  em comparação aos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ .

Dessa forma por ter maior raio de hidratação, o lítio apresenta maior dificuldade em se difundir da solução para a fase do trocador, dificultando assim o seu acesso a todo o íon fosfato e antimonato disponíveis nas matrizes, o que explica a diminuição da capacidade de troca iônica para este elemento[1].

### 3.2 Cálculo dos coeficientes de distribuição

Foram calculados os coeficientes de distribuição dos três cátions, onde o coeficiente de distribuição D é dado pela seguinte equação 2, apresentada na parte experimental [3]:

Os valores de D e log D para ambas as matrizes são apresentados nas tabelas 8 a 13.

**Tabela 8:** Valores calculados de D e log D para a troca iônica de K<sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STP.

$[K^+]_{eq} / \text{mol L}^{-1}$	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$D / \text{mL g}^{-1}$	log D
$1,05 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^3$	3,53
$9,02 \cdot 10^{-5}$	$4,72 \cdot 10^{-2}$	$5,23 \cdot 10^2$	2,72
$3,53 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^2$	2,25
$6,94 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-1}$	$1,71 \cdot 10^2$	2,23
$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	100,0	2,06
$3,48 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	62,0	1,79
$4,20 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-1}$	80,0	1,90
$5,12 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-1}$	73,0	1,86
$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-1}$	52,0	1,72
$8,92 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-1}$	43,0	1,64
$4,80 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{-1}$	10,3	2,02

**Tabela 9:** Valores calculados de D e log D para a troca iônica de Na<sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STP.

[Na <sup>+</sup> ] <sub>eq</sub> / mol L <sup>-1</sup>	N <sub>T</sub> / mmol g <sup>-1</sup>	D / mL g <sup>-1</sup>	log D
8,65.10 <sup>-5</sup>	5,28.10 <sup>-3</sup>	61,0	1,80
1,78.10 <sup>-4</sup>	7,58.10 <sup>-3</sup>	42,6	1,63
4,54.10 <sup>-4</sup>	1,97.10 <sup>-2</sup>	43,4	1,64
9,06.10 <sup>-4</sup>	4,01.10 <sup>-2</sup>	44,3	1,65
1,74.10 <sup>-3</sup>	1,08.10 <sup>-1</sup>	62,1	1,79
3,48.10 <sup>-3</sup>	2,24.10 <sup>-1</sup>	64,4	1,80
4,22.10 <sup>-3</sup>	3,20.10 <sup>-1</sup>	75,8	1,87
5,02.10 <sup>-3</sup>	4,11.10 <sup>-1</sup>	81,9	1,91
6,84.10 <sup>-3</sup>	4,20.10 <sup>-1</sup>	61,4	1,80
8,82.10 <sup>-3</sup>	4,44.10 <sup>-1</sup>	50,3	1,70
1,87.10 <sup>-2</sup>	4,70.10 <sup>-1</sup>	25,1	1,40
4,72.10 <sup>-2</sup>	4,67.10 <sup>-1</sup>	9,9	1,00

**Tabela 10:** Valores calculados de D e log D para a troca iônica de Li<sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STP.

[Li <sup>+</sup> ] <sub>eq</sub> / mol L <sup>-1</sup>	N <sub>f</sub> / mmol g <sup>-1</sup>	D / mL g <sup>-1</sup>	log D
9,72.10 <sup>-5</sup>	8,95.10 <sup>-4</sup>	9,2.10 <sup>3</sup>	0,96
1,93.10 <sup>-4</sup>	2,08.10 <sup>-3</sup>	10,7.10 <sup>3</sup>	1,03
4,90.10 <sup>-4</sup>	2,35.10 <sup>-3</sup>	4,8. 10 <sup>3</sup>	0,68
9,88.10 <sup>-4</sup>	2,17.10 <sup>-3</sup>	2,20. 10 <sup>3</sup>	0,34
1,95.10 <sup>-3</sup>	1,18.10 <sup>-2</sup>	6,05. 10 <sup>3</sup>	0,78
3,92. 10 <sup>-3</sup>	2,24.10 <sup>-2</sup>	5,71. 10 <sup>3</sup>	0,76
4,90. 10 <sup>-3</sup>	2,46.10 <sup>-2</sup>	5,02. 10 <sup>3</sup>	0,70
5,84. 10 <sup>-3</sup>	5,80.10 <sup>-2</sup>	9,93. 10 <sup>3</sup>	0,99
7,76. 10 <sup>-3</sup>	8,23.10 <sup>-2</sup>	10,6. 10 <sup>3</sup>	1,03
9,66. 10 <sup>-3</sup>	8,50.10 <sup>-5</sup>	8,80. 10 <sup>3</sup>	0,94
1,95.10 <sup>-2</sup>	1,11.10 <sup>-1</sup>	5,70. 10 <sup>3</sup>	0,75
4,86.10 <sup>-2</sup>	1,15.10 <sup>-1</sup>	2,40. 10 <sup>3</sup>	0,37

Na figura 3 estão os gráficos log D em função da concentração do cátion em equilíbrio após a troca iônica a 25 °C.

Figura 3

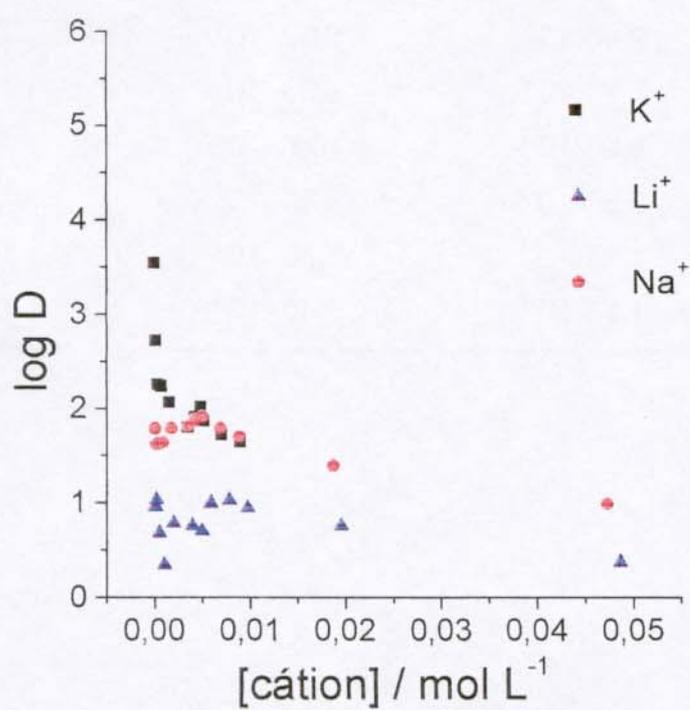


Figura 3: Gráficos de log D em função da concentração dos cátions ( $\text{mol L}^{-1}$ ) no equilíbrio em solução aquosa para a STP a  $25^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 11:** Valores calculados de D e log D para a troca iônica de K<sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STSb.

[K <sup>+</sup> ] <sub>eq</sub> / mol L <sup>-1</sup>	N <sub>f</sub> / mmol g <sup>-1</sup>	D / mL g <sup>-1</sup>	log D
2,32.10 <sup>-5</sup>	3,71.10 <sup>-2</sup>	1,59.10 <sup>3</sup>	3,20
1,16.10 <sup>-4</sup>	1,74.10 <sup>-1</sup>	1,5. 10 <sup>3</sup>	3,17
2,62.10 <sup>-4</sup>	6,13.10 <sup>-1</sup>	2,34. 10 <sup>3</sup>	3,40
1,13.10 <sup>-3</sup>	1,06	9,38.10 <sup>2</sup>	2,97
2,14. 10 <sup>-3</sup>	1,23	5,88. 10 <sup>2</sup>	2,76
3,12. 10 <sup>-3</sup>	1,36	4,35. 10 <sup>2</sup>	2,63
4,89. 10 <sup>-3</sup>	1,53	3,12. 10 <sup>2</sup>	2,49
1,59.10 <sup>-2</sup>	1,70	1,06. 10 <sup>2</sup>	2,03
4,48.10 <sup>-2</sup>	1,72	3,84. 10 <sup>1</sup>	1,58

**Tabela 12:** Valores calculados de D e log D para a troca iônica de Na<sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STSb.

[Na <sup>+</sup> ] <sub>eq</sub> / mol L <sup>-1</sup>	N/ mmol g <sup>-1</sup>	D/ mL g <sup>-1</sup>	log D
8,75.10 <sup>-5</sup>	2,21.10 <sup>-1</sup>	68,4	1,8
1,78.10 <sup>-4</sup>	2,75.10 <sup>-1</sup>	60,1	1,7
4,32.10 <sup>-4</sup>	3,94.10 <sup>-1</sup>	75,9	1,8
8,60.10 <sup>-4</sup>	4,20.10 <sup>-1</sup>	73,3	1,8
1,48.10 <sup>-3</sup>	7,30.10 <sup>-1</sup>	152,0	2,1
2,76. 10 <sup>-3</sup>	9,08.10 <sup>-1</sup>	203,9	2,3
2,94. 10 <sup>-3</sup>	1,2	224,8	2,3
3,06. 10 <sup>-3</sup>	1,5	362,7	2,5
3,91. 10 <sup>-3</sup>	1,5	391,3	2,6
6,58. 10 <sup>-3</sup>	1,5	237,1	2,3
1,62.10 <sup>-2</sup>	1,5	981,5	3,0
4,98.10 <sup>-2</sup>	1,6	32,3	1,5

**Tabela 13:** Valores calculados de D e log D para a troca iônica de Li<sup>+</sup> em solução aquosa na matriz STSb.

[Li <sup>+</sup> ] <sub>eq</sub> / mol L <sup>-1</sup>	N <sub>f</sub> / mmol g <sup>-1</sup>	D / mL g <sup>-1</sup>	log D
1,17.10 <sup>-5</sup>	1,37.10 <sup>-1</sup>	11,71.10 <sup>3</sup>	4,07
1,81.10 <sup>-5</sup>	1,64.10 <sup>-1</sup>	9,01.10 <sup>3</sup>	3,9
8,24.10 <sup>-5</sup>	1,90.10 <sup>-1</sup>	2,35.10 <sup>3</sup>	3,3
5,54.10 <sup>-4</sup>	2,11.10 <sup>-1</sup>	3,80.10 <sup>2</sup>	2,6
1,43.10 <sup>-3</sup>	2,66.10 <sup>-1</sup>	1,86.10 <sup>2</sup>	2,3
3,22.10 <sup>-3</sup>	3,17.10 <sup>-1</sup>	98,4	2,0
4,08.10 <sup>-3</sup>	5,27.10 <sup>-1</sup>	1,20.10 <sup>2</sup>	2,1
4,78.10 <sup>-3</sup>	4,86.10 <sup>-1</sup>	1,01.10 <sup>2</sup>	2,0
6,74. 10 <sup>-3</sup>	4,88.10 <sup>-1</sup>	72,0	1,8
8,38. 10 <sup>-3</sup>	6,40.10 <sup>-1</sup>	76,0	1,9
1,84.10 <sup>-2</sup>	6,50.10 <sup>-1</sup>	35,0	1,5
4,82.10 <sup>-2</sup>	6,70.10 <sup>-1</sup>	13,0	1,1

Na figura 4 estão os gráficos log D em função da concentração dos cátions no equilíbrio após a troca iônica a 25 °C.



#### 4. Conclusão

As matrizes STP e STSb se mostraram bons trocadores iônicos, principalmente devido ao fato do fosfato de titânio e do antimonato de titânio estarem sobre a superfície do um óxido misto.

Observou-se que para ambas as matrizes os cátions  $K^+$  e  $Na^+$  apresentaram valores de  $N_r$  máximos maiores que o  $Li^+$ . Isto se deve ao fato do raio de hidratação do lítio (0,47 mm), ser maior que o dos cátions  $Na^+$  (0,36 mm) e  $K^+$  (0,24mm). Portanto, para ambas as matrizes as capacidades máximas de troca dos cátions seguiram a seguinte ordem:  $Li^+ < Na^+ < K^+$ .

A dificuldade do  $Li^+$  ser adsorvido por ambas as matrizes deve-se ao fato de seu raio de hidratação ser maior que o do  $K^+$  e  $Na^+$  apresentando portanto, maior dificuldade em se difundir da solução para a fase do trocador, dificultando assim o seu acesso a todo o íon fosfato e antimonato disponíveis nas superfícies das matrizes STP e STSb, o que explica a diminuição da capacidade de troca iônica para este elemento. A difusão, com o aumento do raio de hidratação é dificultada da fase de solução para a fase de sólido trocador[16].

Observou-se que a STSb possui uma capacidade de adsorção para os três cátions significativamente maior que a STP.

## 5. Referências Bibliográficas

1. Gonçalves, J. E.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; 1999, *J. Non-Cryst. Solids*, 260, 125.
2. Vayssilov, G. N.; 1997, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 39, 209.
3. Gushikem, Y.; da Silva, E. O.; 1990, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1, 84.
4. Abe, M.; Kanzaki, Y.; Chitrakar, R.; 1987, *J Phys. Chem.*, 91, 2997.
5. Chitrakar, R.; Abe, M.; 1986, *Analyst*, 111,339.
6. Varshney, K. G.; Grupta, A.; Singhal, K. C.; 1994, *Colloids Surfaces*, 82, 37.
7. Gushikem, Y.; Moreira, W. C.; 1987, *Colloids Surfaces*, 25, 155.
8. Abe, M.; 1985, *Solv. Extr. Ion Exchange*, 3, 149.
9. Bortum, A. I.; Bortum, L. N.; Khainakov, S. A.; Alonso, J. I. G.; Garcia, J. R.; Clearfield, A.; *Solv. Extr. Ion Exchange*, 1997, 15, 895.
10. Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; Davanzo, C. U.; de Castro, S. C.; Torriani, I.L.; 1992, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* , 88, 3193.
11. Varshney, K. G. Khan, A. A.; Rani, S.; 1987, *Colloids Surface* 25, 131.
12. Bortun, A. I.; Khainakov, A.; Bortun, L. N.; Poojary, D. M.; Rodriguez, J.; Garcia, J. R.; Clearfield, A.; 1997, *Chem. Mater.*, 9, 1805.
13. Janardanan, C.; Nair, S. M. K.; *Indian J. Chem.*, 1996, 35, 74.
14. Clearfield, A.; 1982, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Inc.; Boca Raton, FL.
15. Roca, S.; Airoidi, C.; 1996, *Thermochim. Acta*, 284, 289.
16. Dolmatov, Y. D.; Bulavina, Z. N.; Dolmatov, M. Y.; 1972, *Radiochim. Acta*, 14, 562.
17. Alfaya, A. A. S.; Gushikem Y.; de Castro, S. C.; 1998, *Chem. Mater.*, 10, 909.
18. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; 1990, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc.: San Diego.
19. De Lange, R. S. A.; Hekkenk, J. H. A.; Kleizer, K.; Burggraaf, A.J.; 1995, *J. Non-Cryst. Solids*, 191, 1.
20. Schraml-marth, M.; Walther, K. L.; Wokaun, A.; Handy, B. E.; Baiker, A.; 1992, *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 93.

21. Haereid, S.; Dahle, M.; Lima, S.; Einarsrud, M. A.; 1995, *J. Non-Cryst. Solids*, 186, 96.
22. Salvado, M. J. M.; Margaça, F. M. A.; Teixeira, J.; 1993, *J. Non-Cryst. Solids*, 193, 115.
23. Abe, M.; Chitrakar, R.; Tsuji, M.; Fukumoto, K.; 1985, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 3, 149.
24. Tsuji, M.; Abe, M.; 1984, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2, 253.
25. Kaneto, H.; Abe, M.; Tsuji, M.; Tamaura, Y.; 1993, *Chromatographia*, 35, 193.
26. Clearfield, A.; Thakur, D. S.; 1986, *Appl. Catal.*, 26, 1.
27. Berry, F. J.; Gogarty, P. M.; 1987, *Solid State Commun.*, 64, 273.
28. Abe, M.; Ito, T.; 1968, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 333.
29. Abe, M.; Chitrakar, R.; 1987, *Bull. Chem. Soc. Jpn*
30. Liu, Z.; Tabora, J.; Davis, R. J.; 1994, *J. Catal.* 149, 117.
31. Berry, F. J.; Gogarty, P. M.; 1988, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2161.

## Capítulo III

### Estudos Eletroquímicos

## 1. Introdução

Quando comparados aos eletrodos convencionais, os eletrodos quimicamente modificados (EQM) apresentam vantagens, especialmente no campo da eletroanálise, eletrocatalise e na química de superfícies. Uma delas é a combinação de técnicas eletroquímicas convencionais com as propriedades químicas, estruturais e outras propriedades específicas do agente modificador e, graças à essas propriedades, esses eletrodos têm sido muito utilizados[1].

Materiais inorgânicos têm sido utilizados na confecção de EQM . Dentre as espécies inorgânicas mais comumente utilizadas destacam-se: óxidos metálicos, azul da prússia, metaloftalocianinas e porfirinas, fosfatos e fosfonatos, zeólitas, argilas, sílicas, polímeros, carbono vítreo, ouro, platina, pasta de carbono, etc. [1-3].

A escolha do material que sofrerá a modificação é um aspecto muito importante na preparação de um eletrodo modificado. Esse material deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado [2].

Como em qualquer processo catalítico, o objetivo da eletrocatalise é reduzir a energia de ativação da reação, no caso uma reação envolvendo transferência de elétrons. A oxidação ou redução de um substrato, que apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta na superfície do eletrodo, é mediada por um sistema redox que pode transferir elétrons mais rapidamente do eletrodo para o substrato (processo EC- eletroquímico-químico) ou na ordem inversa (processo CE- químico-eletroquímico), reduzindo o sobrepotencial de ativação. O sobrepotencial de ativação é o potencial adicional a  $E^0$  necessário para vencer a barreira de energia de ativação numa eletrólise em um dado eletrodo e manter a reação a uma determinada velocidade[2].

Os mediadores redox podem ser espécies orgânicas (quinonas, tetracianoquinodimetano, tetratiofulvaleno, etc), compostos organometálicos como os ferrocenos, porfirinas, ftalocianinas e etc.; corantes redox, tais como fenoxazinas e fenotiazinas, que possuem atividade catalítica para vários

substratos [2,3]. Esses mediadores têm sido utilizados extensivamente para reduzir os sobrepotenciais de oxidação ou redução dos substratos levando-os a valores próximos de zero, evitando a ação de interferentes como por exemplo: ácido ascórbico, uréia, cisteína, etc, principalmente quando se trabalha com substratos biológicos[4].

O uso de EQM tem minimizado consideravelmente esse sobrepotencial. Ao se utilizar materiais porosos como a STP e STSb, a espécie eletroativa se encontra altamente dispersa na superfície da matriz, resultando num grande aumento da estabilidade e ação catalítica [5].

O Azul de Meldola (MLB) é um corante pertencente à família das fenoxazinas, cujo potencial formal é de  $-175$  mV vs ECS em pH 7. Devido ao seu baixo potencial formal, tem sido utilizado como mediador de transferência de elétrons em vários processos eletroquímicos, como por exemplo na eletrooxidação do NADH, glicose oxidase e hidrazina. O MLB tem sido utilizado para mediar a oxidação do NADH devido ao seu baixo potencial redox, diminuindo assim, os problemas associados com interferentes[6-9].

O Azul de Metileno (AM) é um corante pertencente à família das fenotiazinas. É um mediador redox com potencial formal na faixa entre  $-0,1$  a  $-0,4$ V vs ECS em pH entre 4 e 11. O AM tem sido utilizado como mediador de transferência de elétrons em vários processos electrocatalíticos. Entre eles se destacam a determinação de peróxido de hidrogênio e ácido ascórbico [10,11]

Ultimamente, os materiais obtidos pelo processo sol-gel têm chamado a atenção dos eletroquímicos, como uma maneira versátil na preparação de eletrodos modificados[12].

Esses materiais geralmente apresentam alta área superficial e capacidade de troca iônica, além de boa adesão da sílica ao óxido metálico. Apresentam também rigidez mecânica, alta porosidade e são eletroquimicamente inertes. Devido à essas propriedades, materiais obtidos pelo método sol-gel têm sido particularmente atrativos para o desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos[12,13].

Vários trabalhos da literatura têm citado a utilização de matrizes sol-gel para o desenvolvimento de biossensores amperométricos, para a determinação de glicose e peróxido de hidrogênio[14-18].

Portanto, eletrodos modificados com materiais obtidos pelo método sol-gel para posterior imobilização de mediadores de transferência de elétrons possibilitam o desenvolvimento de uma nova classe de eletrodos. [12]. O grafite tem sido utilizado na construção desses eletrodos por apresentar propriedades tais como: versatilidade, baixo custo, correntes residuais e resistência elétrica baixas e uma ampla faixa de potencial anódico[19]. Portanto, a construção de eletrodos a base de pasta de carbono tem recebido uma atenção especial devido à essas características, como também, devido à possibilidade de sofrerem modificação conveniente e por apresentarem facilidade de renovação da superfície e de miniaturização, além de possuir uma ampla faixa de potencial anódico[19]. Sendo assim, os eletrodos de pasta de carbono são extensivamente utilizados em eletroanálise[20-23].

Uma das principais vantagens apresentadas pela pasta de carbono na construção de sensores, é que esses eletrodos possibilitam a modificação do "bulk" do material do eletrodo, diferente do que ocorre com eletrodos sólidos convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície. Isso possibilita a imobilização de enzimas, cofatores, mediadores, etc., sem a necessidade de adição de reagentes durante a determinação. No entanto, os eletrodos de pasta de carbono possuem como desvantagem, a falta de estabilidade estrutural do "bulk" e da superfície, especialmente quando são utilizados por longos períodos de tempo ou na presença de solventes orgânicos na solução. Outro problema apresentado por esse eletrodos é a falta de reprodutibilidade, pois o grafite e o óleo mineral são misturados manualmente fornecendo muitas vezes um material não homogêneo, dificultando assim a reprodutibilidade na confecção das pastas[20].

Os corantes MLB e AM foram imobilizados sobre as matrizes STP e STSb, através de troca iônica, para se construir os eletrodos de pasta de carbono e se realizar os estudos eletroquímicos com ambas as matrizes.

Utilizou-se a STP contendo o MLB imobilizado sobre ela para se estudar a oxidação eletrocatalítica da hidrazina. A molécula de hidrazina tem um potencial formal de oxidação relativamente alto (0,92 V vs ECS) quando se usa um eletrodo de platina[25]. Portanto, a utilização do eletrodo quimicamente modificado parece ser conveniente, para diminuir esse potencial de oxidação. Como esses materiais são porosos, seu uso torna-se vantajoso, uma vez que as espécies eletroativas se encontram altamente dispersas, melhorando a estabilidade e ação catalítica[5].

A hidrazina é uma substância altamente tóxica e carcinogênica, poderoso agente redutor, sendo extensivamente usada como combustível de foguetes, na indústria química, farmacêutica e agrícola[25-27].

A *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* recomenda que o valor limite de hidrazina no ar seja de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, tornam-se necessários métodos sensíveis e simples para a detecção de compostos de hidrazina e dentre eles se destacam a espectrofotometria, fluorimetria, cromatografia gasosa, etc[27].

## **2. Parte Experimental**

### ***2.1 Imobilização dos corantes MLB e AM nas matrizes STP e STSb***

O corante MLB foi adsorvido em ambas as matrizes por imersão de 2 g de cada material em 10 cm<sup>3</sup> de uma solução aquosa de MLB 1% (m/v). A mistura foi agitada por 24 h e o sólido resultante foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. O mesmo procedimento foi utilizado para a imobilização do AM (solução 0,2% m/v) nas matrizes STP e STSb.

### ***2.2 Análise elementar (CHN)***

As quantidades de MLB e AM adsorvidos em ambas as matrizes foi determinada análise elementar C, H, N, utilizando-se um analisador elementar Perkin – Elmer, modelo 2400 CHN.

Para os cálculos das quantidades dos corantes adsorvidos nas matrizes, utilizou-se as quantidades de nitrogênio encontradas por C, H, N em ambas as matrizes.

### ***2.3 Preparação dos eletrodos de pasta de carbono***

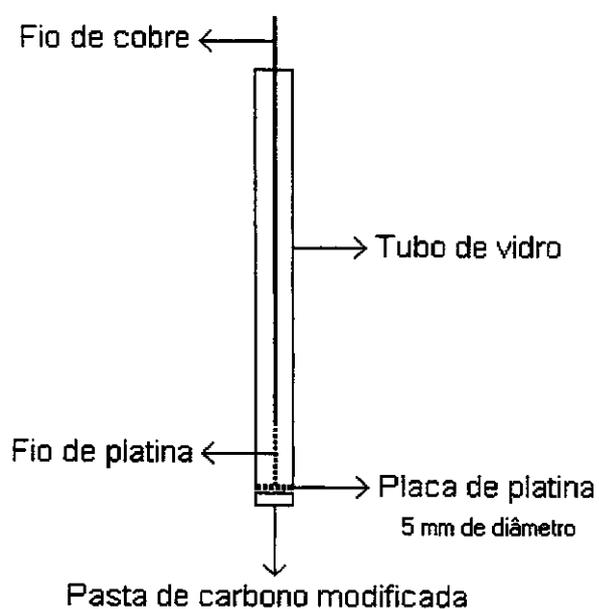
Os eletrodos de pasta de carbono foram preparados, misturando-se 30 mg de STP/MLB, STSb/MLB, STP/AM e STSb/AM com 30 mg de grafite (Fluka) e uma gota de parafina líquida (Nujol). Essa pasta foi depositada numa cavidade em contato com um disco de platina preso à extremidade de um tubo de vidro com 5 mm de diâmetro interno.

### ***2.4 Medidas eletroquímicas***

Os estudos eletroquímicos foram feitos pela técnica de voltametria cíclica, num sistema de três eletrodos, onde o eletrodo de pasta de carbono do

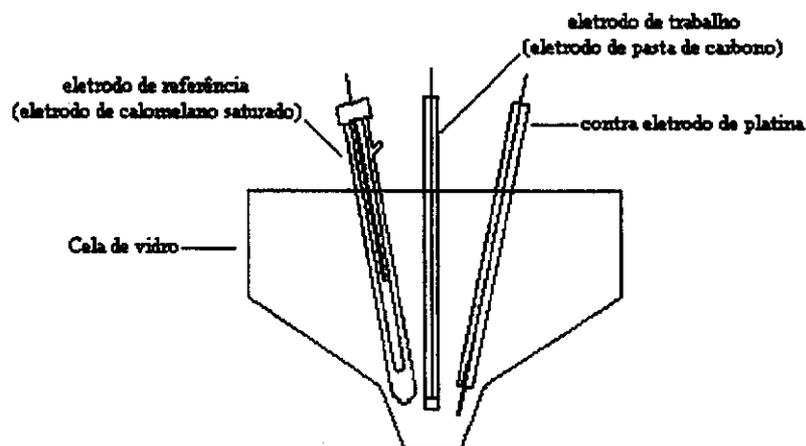
material, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina foram utilizados como eletrodo de trabalho, referência e contra-eletrodo, respectivamente.

A figura 1 mostra o esquema de um eletrodo de trabalho



**Figura 1:** Esquema de um eletrodo de pasta de carbono

A figura 2 apresenta um esquema da cela eletroquímica utilizada nas medidas.



**Figura 2:** Esquema de uma cela eletroquímica

### 2.4.1 Estudos eletroquímicos

Foram feitos estudos de pH, velocidade de varredura e estabilidade dos eletrodos modificados contendo as matrizes STP e STSb com ambos os corantes imobilizados. Os eletrodos de pasta de carbono com as matrizes STP e STSb contendo os corantes MLB e AM, serão representadas por: STP/MLB, STP/AM, STSb/MLB e STSb/AM, respectivamente

#### ***2.4.1.1 Estudos de pH***

Os eletrodos de pasta de carbono contendo a STP/MLB, STP/AM, STSb/MLB e STSb/AM foram submetidos a estudos de pH. Para isso, variou-se o pH da solução do eletrólito suporte (KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) de 1 a 7, ajustando-se o pH da solução com algumas gotas de soluções de KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A velocidade de varredura utilizada foi de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### ***2.4.1.2 Estudos de velocidade de varredura***

Os eletrodos de pasta de carbono contendo a STP/MLB, STP/AM, STSb/MLB e STSb/AM foram submetidos a estudos de velocidade de varredura. Variou-se a velocidade de varredura de 5 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . O pH da solução de eletrólito suporte (KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi de 6,5.

#### ***2.4.1.3 Estudos de estabilidade***

Os eletrodos de pasta de carbono contendo a STP/MLB, STP/AM, STSb/MLB e STSb/AM foram submetidos a estudos de estabilidade. Foram feitas 150 varreduras a uma velocidade de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizando-se KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte a um pH 6,5.

#### ***2.4.1.4 Estudos de eletrólito suporte***

Os eletrodos de pasta de carbono contendo a STP/MLB, STP/AM, foram submetidos a estudos com diferentes eletrólitos suporte para se verificar seu comportamento frente a eles. Os estudos foram feitos em pH 6,5 e a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e a concentração de todos os eletrólitos suporte utilizados foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### ***2.4.2 Eletrooxidação da hidrazina***

Antes de se realizar os estudos de eletrooxidação de hidrazina, foram feitos estudos com diferentes eletrólitos suporte, variou-se a concentração do eletrólito suporte utilizado nas medidas eletroquímicas e posteriormente seu pH

na presença de hidrazina para se avaliar quais seriam as melhores condições para se realizar as medidas eletroquímicas utilizando-se o eletrodo modificado STP/MLB, através da técnica de voltametria cíclica.

A oxidação eletrocatalítica da hidrazina foi estudada com adições sucessivas de alíquotas de 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de sulfato de hidrazina (Merck)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Essas alíquotas foram colocadas em uma cela de 10 mL contendo uma solução de KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 6,0.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Características das matrizes STP e STSb

Formalmente os materiais STP e STSb que foram preparados conforme descrito no capítulo I são representados como  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ti}(\text{O}_3\text{POH})_2$  e  $(\equiv\text{TiO})_n\text{Sb}(\text{OH})_{5-n}$  respectivamente, onde  $(\equiv\text{TiO})_n$  está ligado à matriz de sílica[28,29].

Uma vez que a incorporação dos corantes MLB e AM sobre as matrizes STP e STSb ocorre por troca iônica, as respectivas matrizes serão representadas por STPH e STSbH e suas respectivas reações de troca iônica com os corantes são apresentadas nas equações de 1 a 4 abaixo:



Onde *s* e *sol* se referem ao sólido e à fase de solução, respectivamente.

Portanto, devido ao fato do fosfato de titânio e do antimonato de titânio serem trocadores iônicos com caráter fortemente ácido e com grande poder para adsorver íons de carga positiva, os corantes MLB e AM são adsorvidos através de reação de troca iônica entre os corantes redox catiônicos e os prótons dos grupos fosfato e antimonato[28,29].

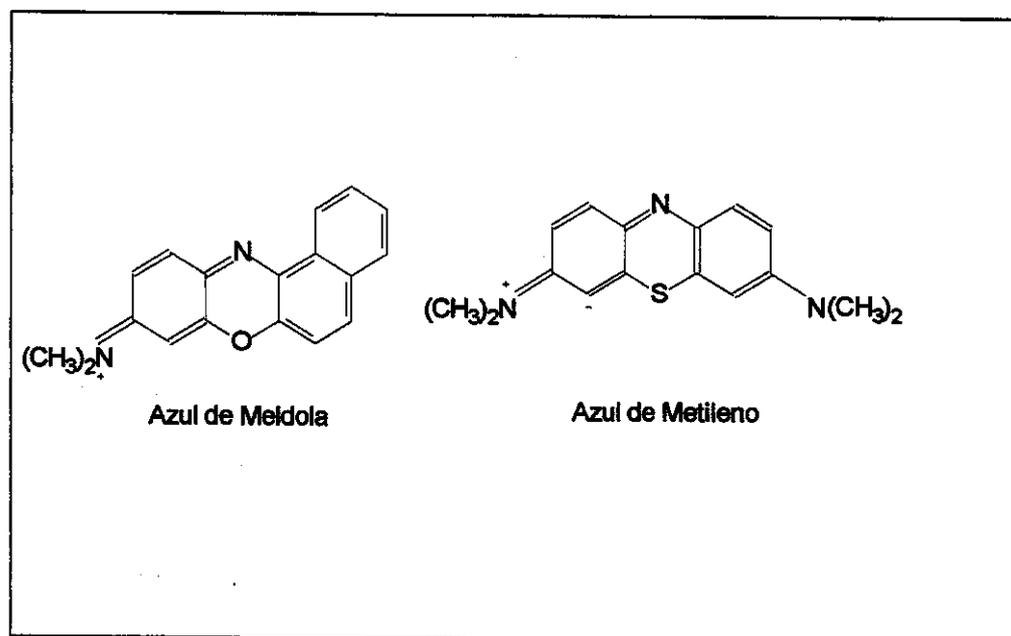
As quantidades dos corantes redox MLB e AM adsorvidos sobre a matriz STP, determinadas por análise elementar, foram de 0,62 mmol g<sup>-1</sup> e 0,11 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a STSb, as quantidades desses corantes adsorvidos sobre ela, também determinadas por análise elementar foram de 1,16 mmol g<sup>-1</sup> para o MLB e de 1,10 mmol g<sup>-1</sup> para o AM.

### 3.2 Escolha dos corantes redox

Uma vez que os corantes das famílias das fenoxazinas e fenotiazinas têm sido muito utilizados na confecção de biossensores e sensores eletroquímicos devido a seus baixos potenciais de oxidação com relação a seus respectivos substratos, escolheu-se os corantes Azul de Meldola (MLB), pertencente à família das fenoxazinas e o Azul de Metileno (AM), pertencente à família das fenotiazinas para serem imobilizados nas matrizes STP e STSb para posterior construção dos eletrodos de pasta de carbono [4,6-10].

Suas estruturas são apresentadas abaixo:



**Figura 3 :** Corantes redox Azul de Meldola e Azul de Metileno

A reação redox desses corantes em solução aquosa ocorre com a participação de dois elétrons. O número total de prótons participantes do

processo redox, assim como os potenciais formais  $E^{\circ}$  de um determinado corante varia de acordo com os grupos funcionais do esqueleto aromático e com o pH do meio[30].

Existem vários estudos na literatura sobre esses corantes imobilizados sobre o grafite e em solução, onde é verificada a relação entre as suas estruturas e seus respectivos comportamentos eletroquímicos quando adsorvidos[10, 14]. Verificou-se que eles são eficazes na eletrooxidação de vários substratos, dentre eles, glicose, peróxido de hidrogênio, NADH, ácido ascórbico[7-9; 31, 32]. Devido à essas características, os corantes AM e MLB foram imobilizados nas superfícies das matrizes STP e STSb para construção de eletrodos de pasta de carbono.

O corante MLB quando imobilizado sobre a STP mostrou-se eficiente na eletrooxidação da hidrazina, devido às características apresentadas acima.

### ***3.3 Estudos de voltametria cíclica***

#### ***3.3.1 Estudos na ausência e presença dos corantes redox***

A figura 4 mostra os voltamogramas cíclicos da STP e STP/MLB, ambos obtidos sob as mesmas condições, ou seja, em solução de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte a pH 6,5 e em velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Inicialmente, fazendo-se uma varredura de potencial de -400 a 400 mV vs ECS (Eletrodo de Calomelano Saturado). Utilizando-se apenas a STP incorporada ao grafite, não se observou nenhum pico de corrente para a STP (figura 4a). No entanto, ao se realizar a mesma varredura de potencial com o eletrodo STP/MLB, com a mesma varredura de potencial utilizada anteriormente, observou-se uma corrente de pico anódico e catódico com um potencial médio,  $E_m = 20$  mV, entendendo-se por potencial médio como sendo  $E_m = (E_{pc} + E_{pa})/2$ ; onde  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  são os potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente. O comportamento apresentado pelo eletrodo STP/MLB é mostrado na figura 4b.

A figura 5 mostra os voltamogramas cíclicos da STSb e STSb/MLB ambos obtidos sob as mesmas condições já descritas acima, ou seja, solução de KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte a pH 6,5 e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e mesma varredura de potencial (entre  $-400$  a  $400 \text{ mV vs ECS}$ ). Utilizando-se apenas a STSb incorporado ao grafite, não se observou nenhum pico de corrente anódica ou catódica. No entanto, ao se realizar a varredura de potencial com o eletrodo STSb/MLB observou-se uma corrente de pico anódico e catódico a um potencial médio,  $E_m = -60 \text{ mV}$ . O comportamento atribuído ao eletrodo STSb/MLB é apresentado na figura 5b.

Figura 4

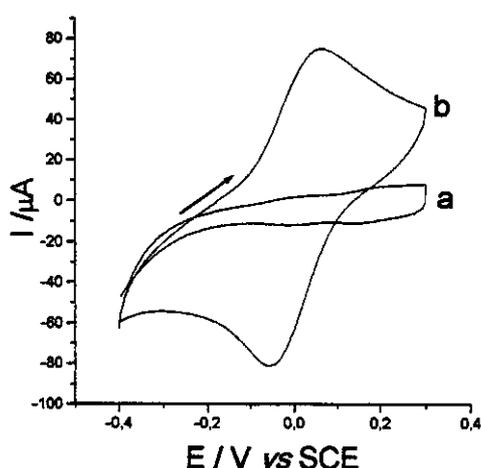
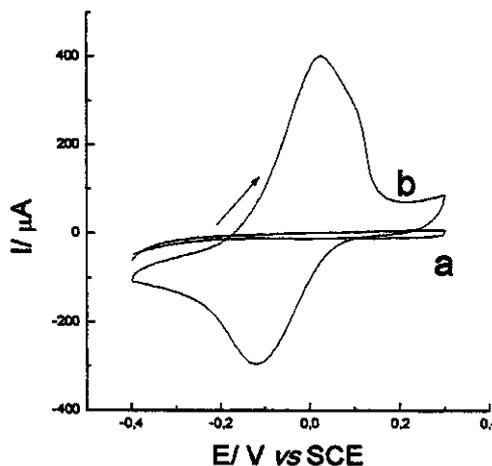


Figura 5



**Figura 4:** Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STP (a) e STP/MLB (b). Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 6,5.

**Figura 5:** Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STSb (a) e STSb/MLB (b). Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 6,5.

Observando-se os voltamogramas cíclicos da STP/MLB e STSb/MLB, verificou-se que o segundo apresenta correntes de pico anódico e catódico maiores com relação ao primeiro e a linha base do voltamograma do eletrodo STSb/MLB está mais bem definida. Isto se deve ao fato da matriz STSb ser

mais condutora que a STP, proporcionando uma maior densidade de corrente no eletrodo[33,34].

Observando-se as variações entre os picos de corrente anódica e catódica ( $\Delta E_p$ ) de ambos os eletrodos, verificou-se que o processo é mais reversível na STSb que o processo que ocorre na matriz STP, pois o primeiro apresenta um  $\Delta E_p$  menor que o eletrodo STP/MLB. Conseqüentemente a transferência eletrônica é efetivamente mais rápida para o eletrodo STSb/MLB [33,34].

Quando imobilizado sobre o grafite, o potencial médio do MLB varia entre 120 a -200 mV em uma faixa de pH entre 1 e 9. Em pH em torno de 7, a forma oxidada interage mais fortemente com o grafite que a forma reduzida[ 7].

Quando imobilizado sobre a STP, há um deslocamento de potencial médio para valores mais positivos, indicando que a STP, a forma reduzida do corante MLB interage mais fortemente com a matriz que a forma oxidada. Isto ocorre devido à alta acidez da matriz STP, uma vez que se constatou que o potencial médio  $E_m$  para o corante MLB é similar ao observado quando o corante está sobre o grafite em pH ácido[8].

O comportamento descrito acima apresentado pelo MLB evidencia que as forças de interação com o suporte diferem entre as formas oxidada e reduzida. Quando o MLB se encontra imobilizado sobre a STSb, seu potencial médio  $E_m$  é mais negativo, portanto, pode-se concluir que a forma oxidada do corante MLB interage mais fortemente com a matriz que a forma reduzida.

Estas diferenças de comportamento encontradas entre o corante e as matrizes STP e STSb podem ser explicadas pelo fato da STP ser mais ácida que a STSb, portanto na matriz mais ácida (STP) predomina a forma reduzida do MLB e na menos ácida, (STSb) a forma reduzida do corante.

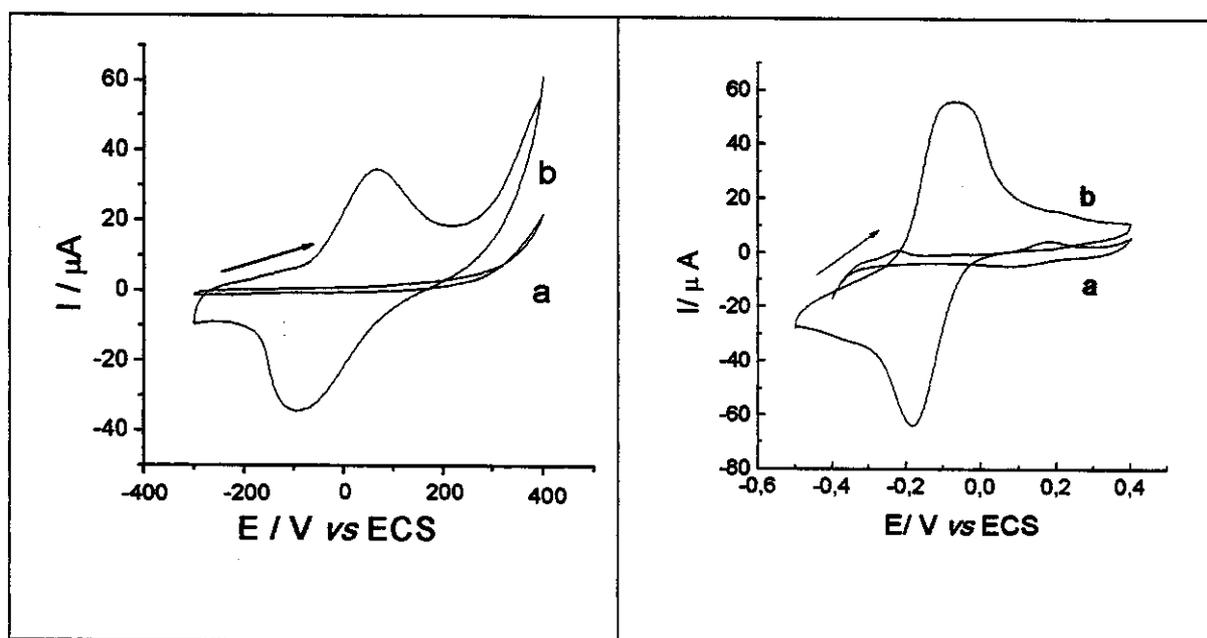
Nas figuras 6 e 7 são apresentados os voltamogramas cíclicos das matrizes STP e STSb com o corante AM, ambos obtidos sob as mesmas condições dos eletrodos modificados com a STP e STSb, ou seja, solução de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte a pH 6,5, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> e varredura de potencial entre -400 e 300 mV vs ECS.

Utilizando-se apenas a STP incorporada ao grafite, não se observou nenhum pico de corrente para a STP (figura 6a). No entanto, ao se realizar uma varredura de potencial com o eletrodo STP/AM, com a mesma varredura de potencial utilizada anteriormente, observou-se uma corrente de pico anódico e catódico a um potencial médio,  $E_m = -75$  mV (figura 6b).

Utilizando-se apenas a STSb incorporada ao grafite, não se observou nenhum pico de corrente (figura 7a). No entanto, ao se realizar uma varredura de potencial com o eletrodo STSb/AM, com a mesma varredura de potencial utilizada anteriormente, observou-se uma corrente de pico anódico e catódico a um potencial médio,  $E_m = -60$  mV (figura 7b).

Figura 6

Figura 7



**Figura 6.** Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STP (a) e STP/AM(b). Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 6,5.

**Figura 7.** Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com STSb (a) e STSb/AM (b). Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 6,5.

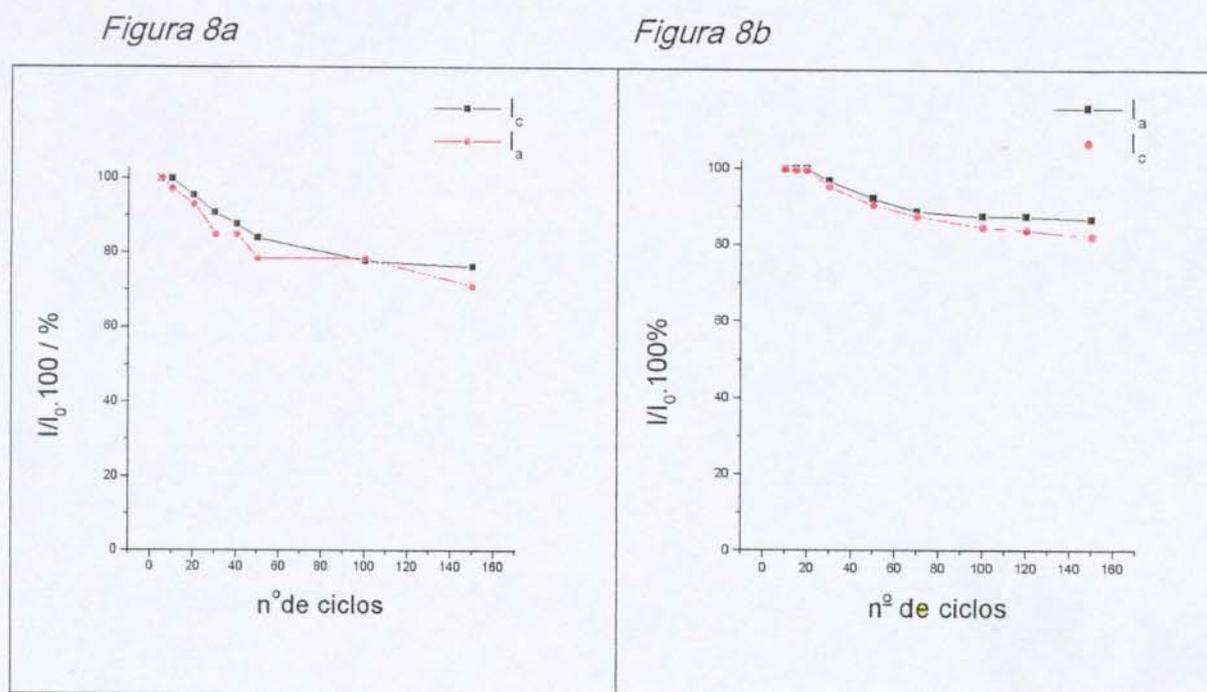
O corante AM apresenta potenciais formais  $E^0$  em solução, variando entre  $-100$  e  $-400$  mV vs ECS em pHs entre 4 e 11[10]. Comparando-se os valores de  $E^0$  do AM com os valores obtidos quando o mesmo se encontra imobilizado sobre as matrizes STP e STSb, seus potenciais médios  $E_m$  ficam em torno de  $-75$  mV. para o eletrodo STP/AM e  $-60$  mV para o eletrodo STSb/AM. Tal comportamento indica que há determinados grupos funcionais da molécula do corante que apresentam interações específicas com as matrizes STP e STSb. Como os potenciais médios para o corante imobilizado sobre as matrizes têm valores mais negativos, pode-se concluir que a forma oxidada do corante interage mais fortemente com as matrizes que a forma reduzida. Segundo a literatura [35] corantes das famílias das fenoxazinas e fenotiazinas, tais como o MLB e AM, onde quando imobilizados sobre o grafite apresentam um deslocamento de potencial médio de cerca de  $-50$  a  $-100$  mV, indicando que a forma oxidada interage mais fortemente com o grafite que a forma reduzida. Portanto, ao encontrarmos valores negativos de potenciais médios para o AM quando imobilizado sobre as matrizes STP e STSb, indicam que a forma oxidada do AM interage mais fortemente com elas que a forma reduzida.

### ***3.3.2 Estudos de estabilidade dos eletrodos modificados com STP e STSb***

Para se verificar a estabilidade química do corante MLB adsorvido sobre as matrizes STP e STSb, foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre  $-400$  mV e  $400$  mV vs ECS a uma velocidade de varredura de  $20$  mV  $s^{-1}$  com o eletrodo modificado imerso numa solução de KCl  $0,5$  mol  $L^{-1}$ .

O gráfico  $I/I_0$  para ambos os picos de corrente anódico e catódico (onde  $I$  é a variação das intensidades de corrente de pico e  $I_0$  é a intensidade do pico de corrente inicial), mostra que a variação percentual após 150 ciclos é em torno de 20%. O corante quando imobilizado mostra uma pequena tendência em se lixiviar da superfície da matriz STP, indicando uma grande afinidade do corante pelo trocador sólido. O mesmo se observou para a STSb, onde foram feitas várias varreduras de potencial entre  $-400$  mV e  $300$  mV vs ECS.

Após 150 ciclos, houve uma perda de corrente relativamente pequena, em torno de 15%. Este comportamento é apresentado nas figuras 8a (para a STP/MLB) e 8b (para a STSb/MLB).



**Figura 8:** Estabilidade dos eletrodos STP/MLB (8a) e STSb/MLB (8b) após 150 ciclos. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em pH = 6,5. Velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.

Os estudos de estabilidade do eletrodo foram feitos também para o corante AM immobilizado sobre as matrizes STP e STSb. Para ambas as matrizes foram feitos 150 ciclos numa faixa de potencial entre -400 mV e 400 mV com o eletrodo do material imerso numa solução de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

O gráfico  $I/I_0$  para ambos os picos de corrente anódico e catódico para o AM quando immobilizado sobre STP uma variação percentual após 150 ciclos de 50%. Esta queda de corrente ocorreu devido à lixiviação do corante que estava immobilizado sobre a matriz STP. Para a STSb, essa variação é menor que para a matriz STP, ou seja, em torno de 15%. O comportamento do corante AM sobre as matrizes STP e STSb é apresentado na figura 9.

Figura 9a

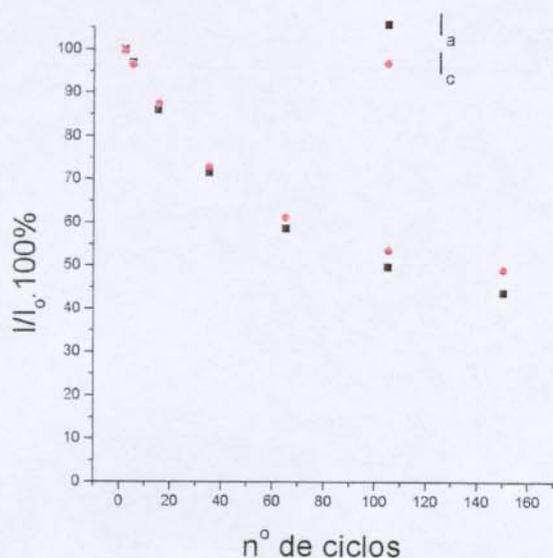
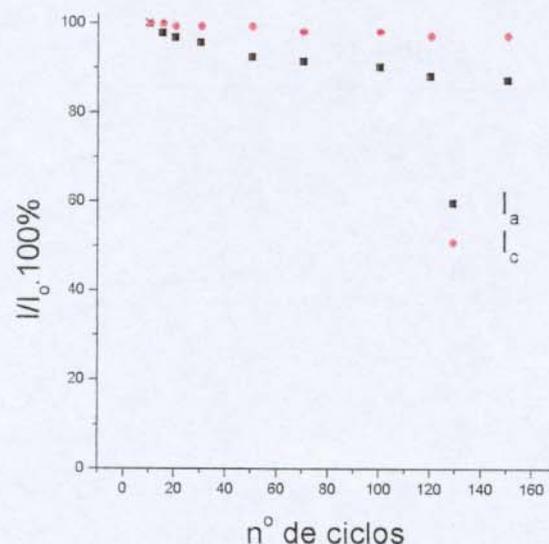


Figura 9b



**Figura 9:** Estabilidade dos eletrodos STP/AM (9a) e STSb/AM (9b) após 150 ciclos. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em pH = 6,5. Velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.

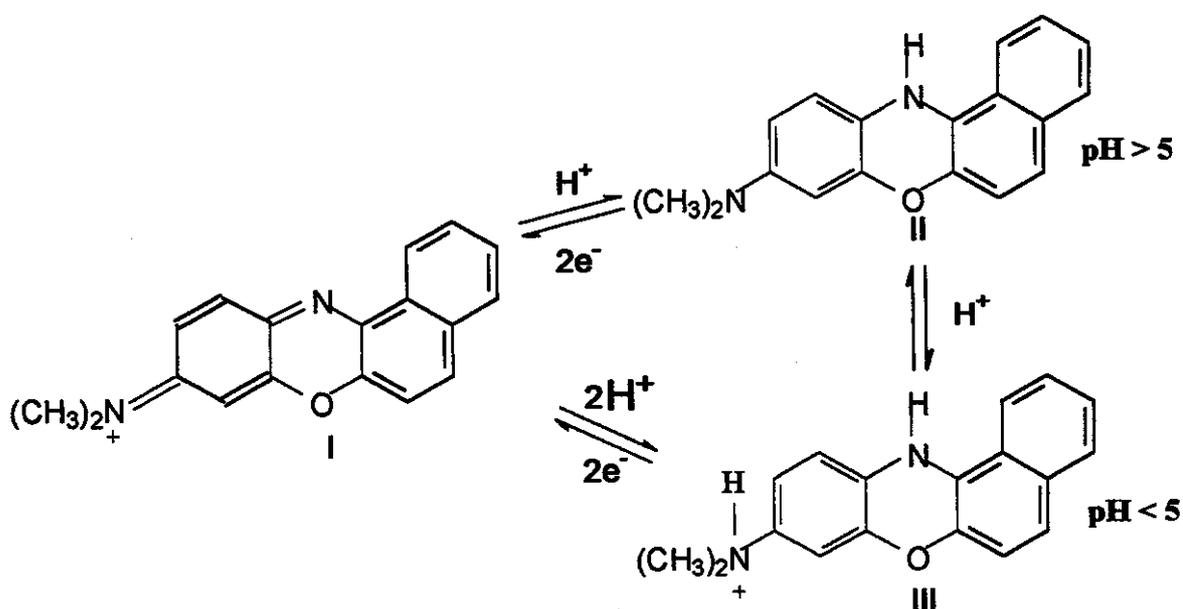
### 3.3.3 Estudo do pH da solução na resposta dos eletrodos modificados com STP e STSb.

#### 3.3.3.1 Azul de Meldola

Sabe-se que o potencial médio do MLB é fortemente dependente do pH. Isto se deve à participação de prótons nesse processo, o que faz com que esse corante seja sensível à variação de pH. Portanto, a influência do pH no valor dos potenciais médios é de grande importância no estudo do comportamento dos eletrodos modificados com as matrizes STP e STSb. De acordo com o pH

da solução, diferentes espécies protonadas, afetam seu valor de potencial médio no processo redox [8,36].

Quando o MLB está adsorvido no grafite, apresenta  $pK_a$  5 [8]. Em  $pH < 5$ , predomina a forma III e a  $pH > 5$ , predomina a forma II. Nenhum valor de  $pK_a$  para o MLB em solução se encontra disponível, mas supõe-se que seu comportamento seja similar ao de outras fenoxazinas, que apresentam  $pK_a$  entre 4 e 5 [36]. Esse comportamento já foi apresentado na figura 10:



**Figura 10:** Estruturas do corante Azul de Meldola frente a diferentes pHs.

A Figura 11a mostra que quando o MLB se encontra adsorvido na superfície do eletrodo modificado com grafite, em pHs variando entre 1 e 9, seu potencial médio varia entre 120 mV e -200 mV[8].

Ao se fazer o estudo de pH do corante MLB imobilizado sobre as matrizes STP e STSb, verificou-se uma não dependência dos potenciais médios,  $E_m$  com o pH do meio, nem mudanças nas formas dos voltamogramas, exceto para pH menor que 2,5, para o eletrodo STP/MLB, onde houve um deslocamento dos potenciais médios para valores mais positivos. Esse é um resultado interessante, pois difere do comportamento apresentado quando o

MLB se encontra imobilizado sobre o grafite ou em solução. Comparando-se o comportamento do eletrodo STP/MLB em pH menor que 2,5 com o do eletrodo grafite/MLB, observa-se um comportamento similar. Levando-se em conta que a STP é um substrato altamente poroso, uma molécula orgânica pode ser adsorvida sob a forma protonada (reduzida) nos poros do xerogel e por isso a medida de potencial médio é quase a mesma observada para o eletrodo de grafite/MLB (Figura 11a), portanto em pH ao redor de 2 o corante se apresenta sob a forma correspondente à forma III apresentada na figura 10.

A figura 11b mostra o comportamento eletroquímico do MLB imobilizado sobre a STP numa faixa de pH entre 2,5 e 6,5 onde se observou uma mudança de potencial médio muito pequena, permanecendo quase constante em torno de 20 mV.

Para o eletrodo STSb/MLB, observou-se o mesmo comportamento com relação ao pH, onde o potencial médio permaneceu constante em torno de -60 mV numa faixa de pH entre 1,8 e 6,5. Esse comportamento deve-se à interação entre o íon antimonato e o mediador e/ou a matriz e é mostrado na figura 12.

Figura 11

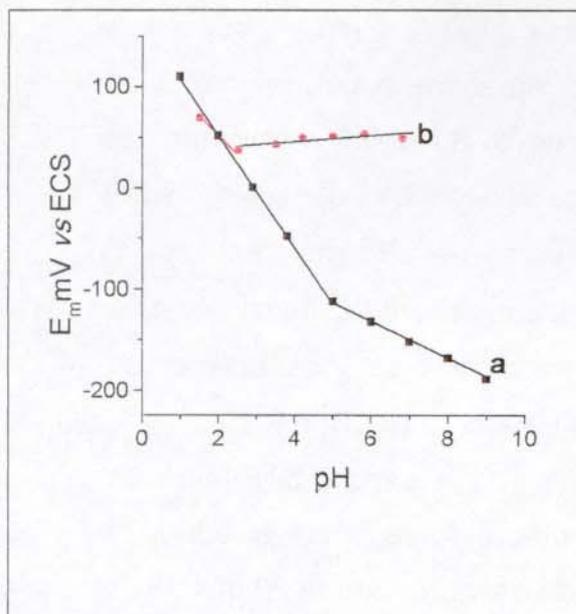
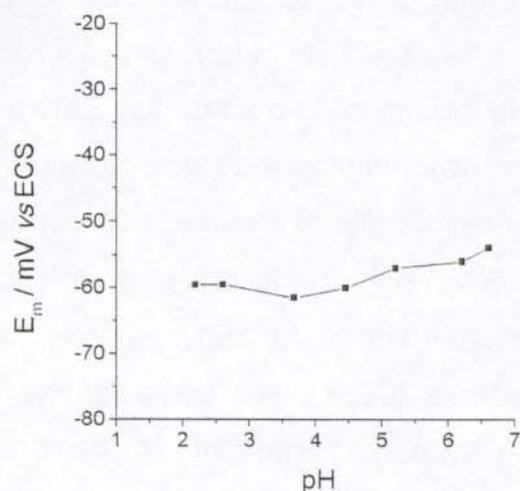


Figura 12



**Figura 11:** Comportamento eletroquímico do MLB immobilizado sobre o grafite (a) e immobilizado sobre a STP(b).

**Figura 12:** Comportamento eletroquímico do MLB immobilizado sobre a STSb.

Ao se observar os valores dos potenciais médios para o corante MLB quando immobilizado sobre as matrizes STP e STSb, verificou-se que o eletrodo STP/MLB apresentou um valor de potencial médio mais positivo (20 mV) que o eletrodo STSb/MLB (-60mV). Através da figura 11a e da figura 10, observa-se que em meio ácido predomina a forma reduzida do corante (forma III), provocando um deslocamento dos potenciais médios para valores mais positivos. Em meio básico, a forma oxidada do MLB (forma II), se encontra mais estabilizada quando este se encontra immobilizado sobre o grafite, provocando um deslocamento dos potenciais médios para valores mais negativos. Portanto, ao se comparar os potenciais médios do corante MLB quando immobilizado sobre as matrizes STP e STSb, observa-se que para o eletrodo STP/MLB a forma mais protonada (forma III) é a mais estável, enquanto que para o eletrodo STSb/MLB, a forma II é a mais estável.

A afinidade da matriz pela molécula orgânica é muito alta, portanto, mesmo em pH muito alto e numa concentração alta de eletrólito suporte, o corante não se lixivia para a solução. Medidas realizadas em outros eletrólitos suporte em um meio neutro, utilizando-se o eletrodo STP/MLB mostraram que não houve nenhuma mudança significativa nos valores de potenciais médios ( $E_m$ ) observados. No entanto, observou-se valores de  $\Delta E_p$  maiores para os eletrólitos suporte cujos íons apresentam mobilidades diferentes, como no caso do LiCl e valores de  $\Delta E_p$  menores para eletrólitos cujos íons apresentam mobilidades quase iguais, como por exemplo, no caso do  $NH_4Cl$  e KCl.

A tabela 1 apresenta o comportamento do eletrodo STP/MLB em diferentes eletrólitos suporte em pH neutro, utilizando-se uma varredura de potencial de  $-400$  a  $400$  mV vs ECS e velocidade de varredura de  $20$  mV  $s^{-1}$ .

**Tabela 1:** Potenciais médios da STP/MLB em várias soluções de eletrólitos suporte. Concentração do eletrólito:  $0,5$  mol  $L^{-1}$ , pH 6,5, velocidade de varredura de  $20$  mV  $s^{-1}$ .

Eletrólito	$E_m$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
KCl	0,023	109
$K_2SO_4$	0,020	102
LiCl	0,010	187
NaCl	0,020	139
$NH_4Cl$	0,011	97

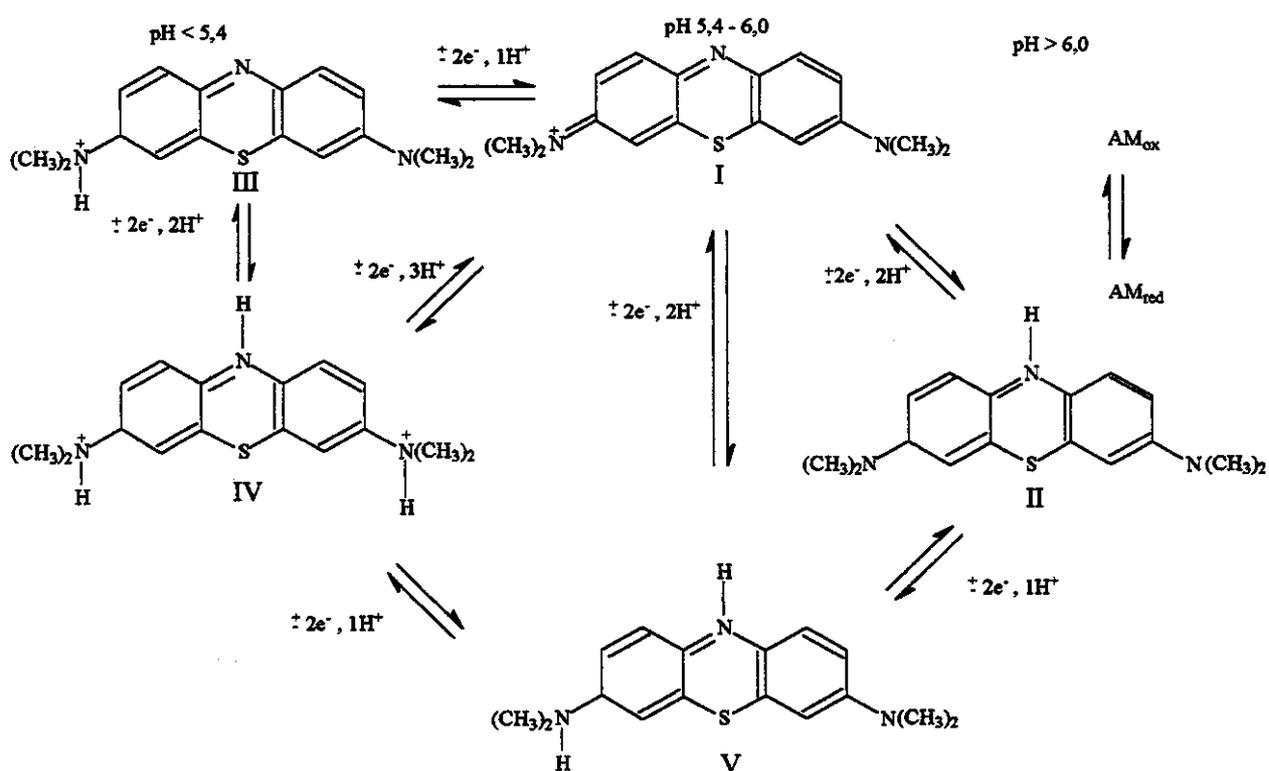
Comportamento eletroquímico similar foi mostrado recentemente para o Azul do Nilo e para o Azul de Metileno adsorvidos no fosfato de zircônio [11,31].

### 3.3.3.2 Azul de Metileno

Como o corante MLB, a reação redox do corante AM em solução, apresenta um comportamento fortemente dependente do pH, devido ao número de  $H^+$  presentes no processo de eletrodo[37]. Portanto, o estudo de pH do meio é de grande importância no estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo.

Não só em solução[38], mas também quando imobilizado sobre o grafite[38] ou sobre uma membrana polimérica como o náfion[39,40], o AM apresenta extrema dependência com o pH. Dependendo do número de  $H^+$  participantes da reação redox, observa-se deslocamentos de 30, 60 e 90 mV por unidade de pH [10].

Esse comportamento apresentado pelo AM em vários pHs é apresentado na figura 13 abaixo[10]:



**Figura 13:** Comportamento do corante azul de Metileno frente a diferentes pHs

Através da figura 13, observa-se que a dependência do AM em solução é bastante grande com as variações de pH, apresentando uma descontinuidade em pH ao redor de 6. Em pHs menores que 6, o deslocamento do potenciais médio com o pH é em torno de 90 mV, indicando que  $3H^+$  estão envolvidos no processo redox. Em  $pH > 6$ , este deslocamento é de apenas 30 mV, havendo portanto  $1H^+$  envolvido no processo redox nesse intervalo de pH.

Em  $pH < 5,4$ , a forma reduzida (forma IV) do AM é predominante, provocando um deslocamento de potenciais médios para valores mais positivos. Em  $5,4 < pH < 6,0$ , predomina a forma V do AM. Em  $pH > 6,0$ , a forma predominante do AM é a III, que é a forma oxidada, provocando um deslocamento dos potenciais médios para valores mais negativos [10].

Quando o corante AM se encontra imobilizado sobre as matrizes STP e STSb, observou-se comportamento semelhante ao apresentado pelo MLB quando imobilizado sobre elas, ou seja, o AM apresentou valores de potenciais médios praticamente constantes, permanecendo em torno de  $-100mV$  vs ECS em uma faixa de pH entre 2 e 7 para a matriz STP e em torno de  $-35 mV$  vs ECS, numa faixa de pH entre 2,7 e 7 para a STSb. Esse comportamento, é apresentado nas figuras 14 e 15, a seguir:

Figura 14

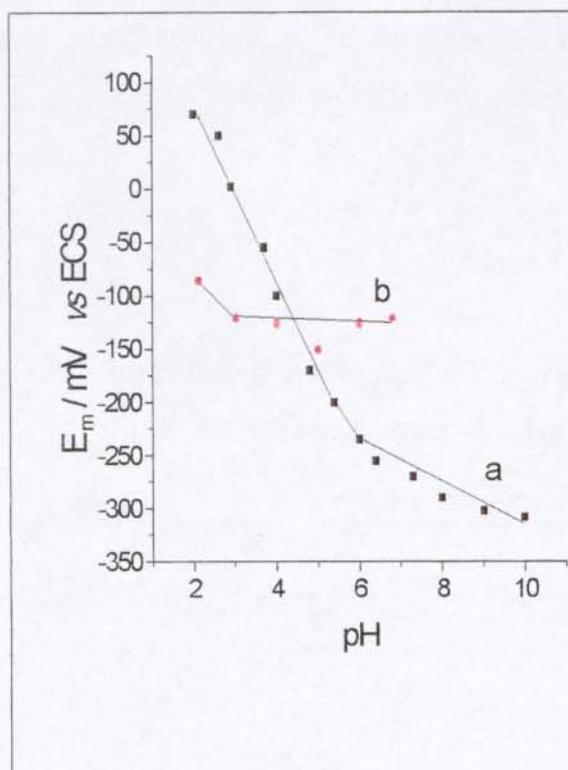
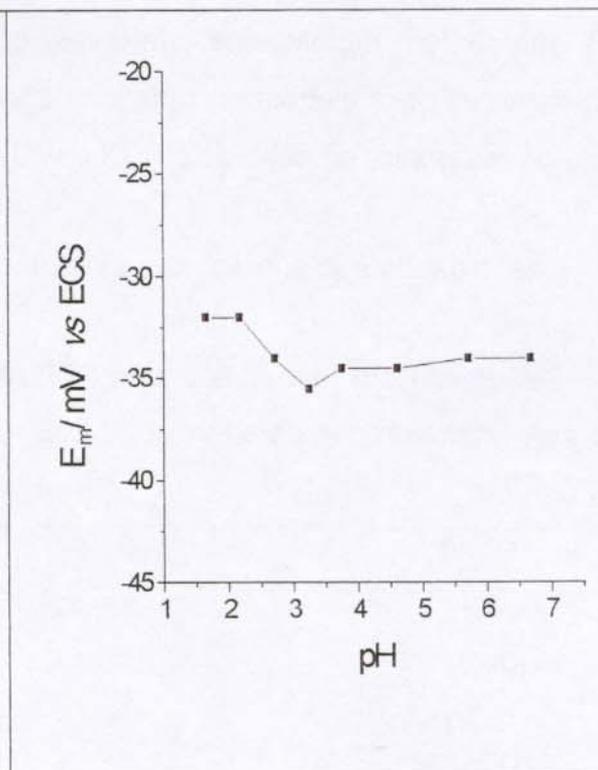


Figura 15



**Figura 14:** Comportamento eletroquímico do AM em solução ( curva a) e imobilizado sobre a STP(curva b).

**Figura 15:** Comportamento eletroquímico do AM imobilizado sobre a STSb.

Ao se observar o comportamento eletroquímico do corante AM sobre as matrizes STP e STSb, observou-se que em ambas a espécie imobilizada do corante é a menos protonada (forma reduzida). Isto pode ser confirmado, comparando-se os valores dos potenciais médios do AM em solução na figura 13 acima com os valores obtidos para o corante quando imobilizado sobre as matrizes STP e STSb.

Medidas realizadas com outros eletrólitos suporte para o eletrodo STP/AM em meio neutro, mostraram que não houve mudanças significativas nos valores de potenciais médios ( $E_m$ ) observados. No entanto, observou-se o mesmo

comportamento apresentado pelo corante Azul de Meldola quanto aos  $\Delta E_p$ s, ou seja, observou-se valores de  $\Delta E_p$  maiores para os eletrólitos suporte cujos íons apresentam mobilidades diferentes, como no caso do LiCl e valores de  $\Delta E_p$  menores para eletrólitos cujos íons apresentam mobilidades quase iguais, como por exemplo, no caso do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e KCl.

Esses dados são apresentados na tabela 2 abaixo:

**Tabela 2.** Potenciais médios da STP/AM em várias soluções de eletrólitos suporte. Concentração do eletrólito:  $0,5\text{mol L}^{-1}$ , pH 6,5, velocidade de varredura de  $20\text{ mV s}^{-1}$ .

Eletrólito	$E_m$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
KCl	-0,12	200
$\text{KNO}_3$	-0,13	220
LiCl	-0,14	290
NaCl	-0,14	260
$\text{NH}_4\text{Cl}$	-0,15	200

### 3.3.4 Estudos eletroquímicos em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos modificados com STP e STSb.

O gráfico  $I$  vs  $v^{1/2}$  mostra uma correlação linear, (onde  $I$  = corrente,  $v$  = velocidade de varredura) para o MLB imobilizado em ambas as matrizes (Figura 16a e 16b), indicando que a reação redox é controlada por difusão do eletrólito na matriz, uma vez que o corante, não se lixivia dela.

Na figura 16b, observa-se uma diferença entre as inclinações das retas referentes aos picos de corrente anódica e catódica. Possivelmente há uma diferença entre os coeficientes de transferências eletrônica dos processos anódico e catódico, o que provocou esse comportamento.

Figura 16a

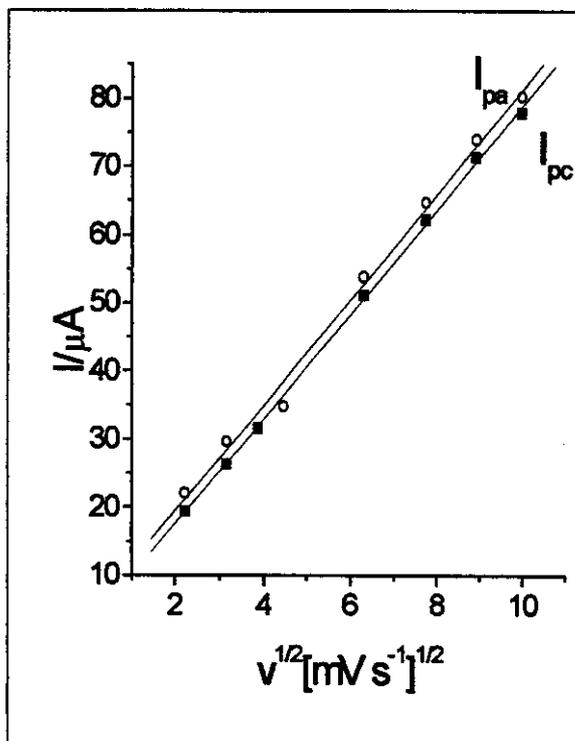
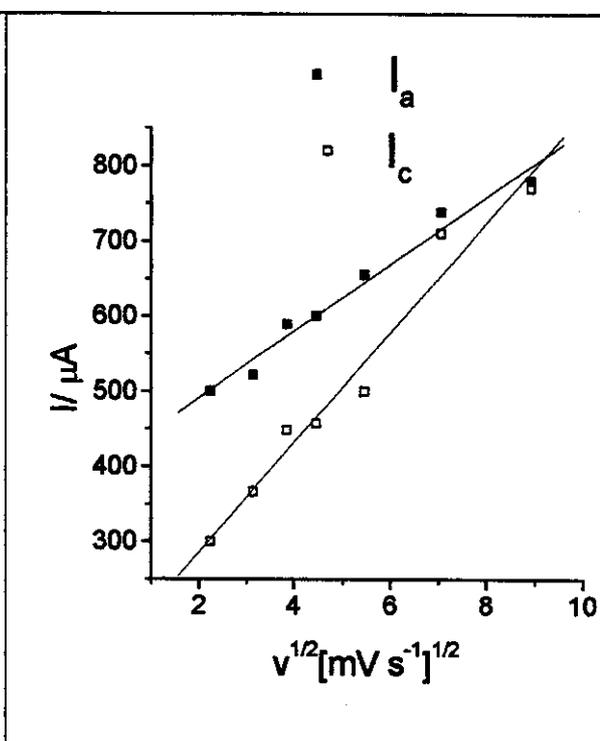


Figura 16b



**Figura 16a.** Comportamento do eletrodo STP/MLB em várias velocidades de varredura, em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte a pH 6,5.

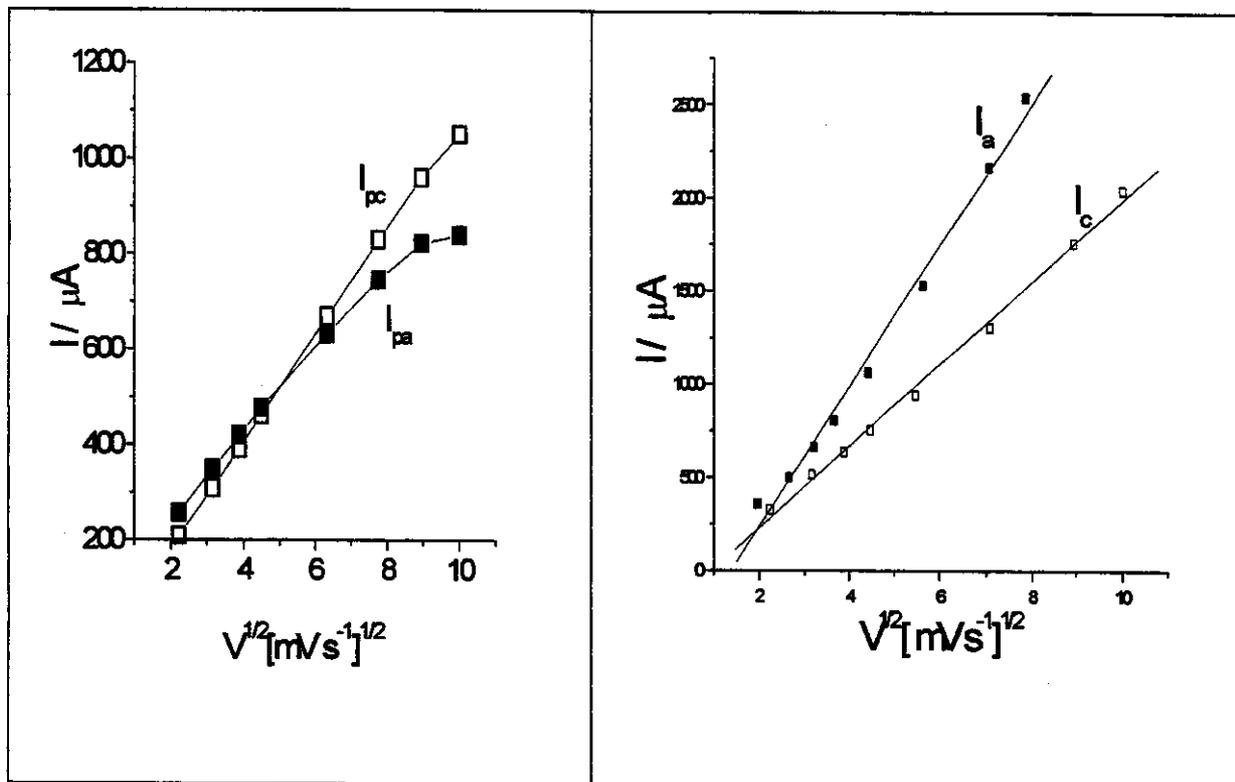
**Figura 16b.** Comportamento do eletrodo STSb/MLB em várias velocidades de varredura, em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 6,5.

O mesmo comportamento foi observado para o AM quando imobilizado sobre as matrizes STP e STSb, indicando que a reação redox é controlada por difusão do eletrólito na matriz, uma vez que o corante não se lixivia dela.

O comportamento do corante AM imobilizado sobre as matrizes STP e STSb em diferentes velocidades é apresentado nas figuras 17a e 17b.

Figura 17a

Figura 17b



**Figura 17a:** Comportamento do eletrodo STP/AM em várias velocidades de varredura, em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte em pH 6,5.

**Figura 17b:** Comportamento do eletrodo STSb/AM em várias velocidades de varredura, em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte em pH 6,5.

### 3.3.5 Oxidação eletroquímica da hidrazina

Para se verificar as propriedades eletrocatalíticas do eletrodo STP/MLB, utilizou-se hidrazina como substrato. Existem vários estudos envolvendo eletrodos modificados na eletrooxidação da hidrazina[6]. Como a hidrazina possui um alto potencial de oxidação em eletrodo de platina, o uso de eletrodos

quimicamente modificados tem possibilitado sua eletrooxidação em potenciais mais baixos, em relação aos eletrodos não modificados[6, 42-44].

Os estudos da eletrooxidação da hidrazina foram feitos inicialmente por imersão da STP/MLB em uma solução de hidrazina  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes pHs para determinar como variam as correntes de pico anódico. A melhor resposta foi obtida para uma solução de hidrazina em pH 6.

Na tabela 3 são apresentadas as correntes de pico anódico nos diferentes pHs.

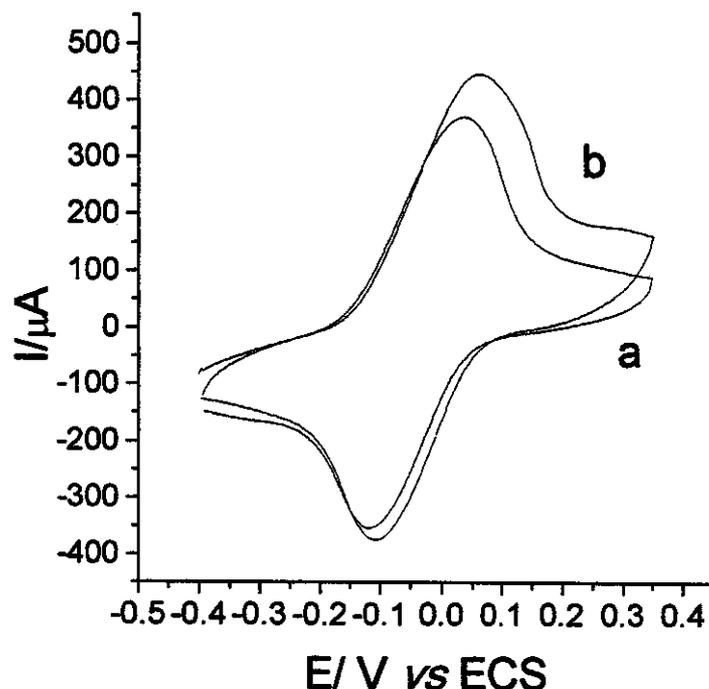
**Tabela 3.** Variação dos picos de corrente anódica,  $\Delta I$ , em função da variação do pH da solução na oxidação da hidrazina em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

$\Delta I (\mu\text{A})$	22,6	25,5	32,5	30,0
pH	4	5	6	7

A figura 18 apresenta a eletrooxidação da hidrazina em pH 6, onde se observa um aumento na corrente de pico anódica, referente à presença da hidrazina.

Ao se acrescentar a hidrazina, observou-se um deslocamento no potencial de pico anódico que ocorreu devido à formação do complexo STP/MLB —  $\text{N}_2\text{H}_4$

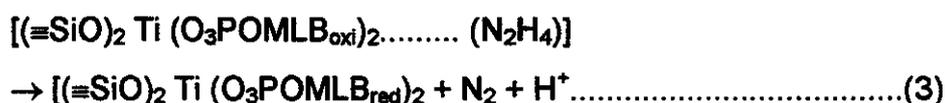
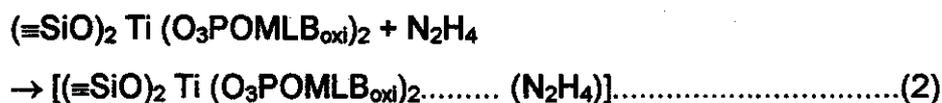
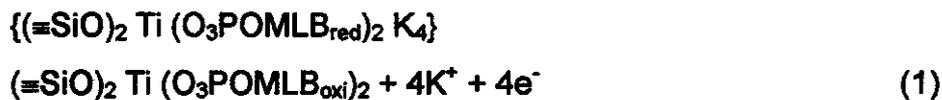
Figura 18



**Figura 18.** Comportamento do eletrodo STP/MLB na presença de hidrazina. Eletrólito suporte: KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em velocidade de varredura 20 mV s<sup>-1</sup>.

Em tais condições, a dependência da corrente catalítica com a mudança da concentração de hidrazina se mostrou linear. Através do gráfico corrente de pico anódica contra concentração de hidrazina, observou-se uma correlação linear entre 0,01 e 0,06 mol.L<sup>-1</sup> (Figura 17), cuja equação é  $I = (347 \pm 3) + (3,80 \pm 0,07)[\text{Hidrazina}]$ , onde  $I$  é a corrente em  $\mu\text{A}$  e a concentração em  $\mu\text{M}$ , com um coeficiente de correlação de 0,998 para  $n = 10$ .

A reação de oxidação da hidrazina que ocorre na interface sólido - solução pode ser representada da seguinte forma:



onde a equação 1 mostra a oxidação eletroquímica do corante, a equação 2, o estado de transição e a equação 3, a oxidação da hidrazina pelo corante  $\text{MLB}_{\text{oxi}}$ [28].

O corante redox MLB mostrou-se eficiente para eletrooxidação da hidrazina quando imobilizado sobre a STP.

A figura 19 é apresentada a seguir.

Figura 19

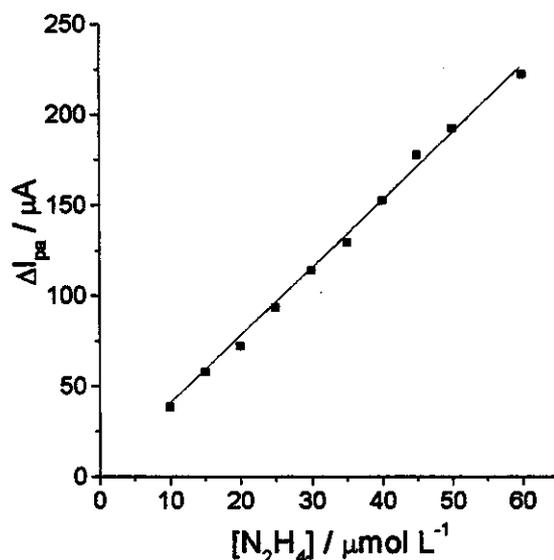


Figura 19: Gráfico das variações de pico de corrente anódica ( $\Delta I_{pa}$ ) contra a concentração de hidrazina. Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH = 6,5.

Então a eletroneutralidade é devida aos prótons existentes na superfície da matriz. Como a espécie eletroativa se encontra aprisionada nos poros da matriz, a avaliação cinética do processo redox na interface eletrodo – solução é muito importante. Utilizando-se a Equação de Laviron [45] { Gráfico  $(E_{pa} - E_m)/(E_{pc} - E_m)$  em função de  $n\Delta E_p$  ( $n$  é o número de elétrons  $\Delta E_p$  é a separação de picos) e  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  vs  $\log v$  ( $v$ = velocidade de varredura), o valor do coeficiente de transferência ( $\alpha$ ) foi estimado em 0,5 para a matriz STP/MLB.

O valor de  $k$  (Constante de transferência de elétrons) para  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$  foi estimado em  $16,9 \text{ s}^{-1}$ . Este valor não é tão alto indicando que há alguma resistência na transferência eletrônica, mas considerando que o material não é totalmente condutor, este valor é razoável.

#### 4. Conclusões

A área superficial específica da STP é de  $598 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e a quantidade de corante MLB imobilizado é de  $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$ . Assumindo-se que o corante cobre uniformemente a superfície da matriz, temos que a densidade de espécies eletroativas é de  $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ .

A STSb apresentou área superficial específica de  $528 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e as quantidades dos corantes MLB e AM imobilizados foram de  $1,16 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $1,10 \text{ mmol g}^{-1}$ . Devido à boa estabilidade química apresentada pela matriz STSb e ao comportamento estável apresentado pelos corantes quando imobilizados sobre ela, os eletrodos de pasta de carbono construídos com ela podem vir a ser utilizados como sensores eletroquímicos.

Outra propriedade verificada para os eletrodos construídos com essas matrizes, foi sua alta densidade de corrente. Isto se deve ao fato de os materiais apresentarem alta porosidade.

Os corantes Azul de Meldola e Azul de Metileno estão eficientemente imobilizados nas matrizes STP e STSb. Não se observou lixiviação dos corantes, com exceção do eletrodo STP/AM, onde se observou uma queda de corrente de pico anódico e catódico de aproximadamente 50% após 150 ciclos.

O fato dos corantes apresentarem alta afinidade pelas matrizes presumivelmente explicam a razão pela qual os potenciais médios dos corantes quando adsorvidos apresentarem seus potenciais médios constantes numa ampla faixa de pH ( numa faixa de pH entre 3 a 6,5 para a STP/MLB e em pH entre 1,8 e 7,0 para o eletrodo STSb/MLB) , mesmo quando variava-se o pH da solução do eletrólito suporte. Este mesmo comportamento foi observado para o corante AM quando imobilizado sobre as mesmas.

A natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente a resposta dos eletrodos STP/MLB e STP/AM.

O potencial de pico anódico sob o qual a hidrazina é oxidada utilizando-se o eletrodo STP/MLB é baixo ( próximo de 0 V), em contraste com o apresentado em eletrodos de platina (0,92V) [24].

O eletrodo STP/MLB não apresentou mudanças significativas em suas respostas após 300 determinações, o que caracteriza uma boa estabilidade quando se trata de eletrodo de pasta de carbono. Essas características fazem com que o presente material seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para hidrazina.

## 5. Referências Bibliográficas

1. Walcarius, A. ;1996, *Electroanalysis*, 8, 971.
2. Souza, M. F. B.; 1997, *Quimica Nova*, 20, 191.
3. Masayuki, O; Kuwabata, S.; Yoneyama, H.; 1997, *J. Electroanal. Chem.*, 422, 45
4. Kubota, L. T.; de Oliveira Neto, G; 1996, *Anal. Letters*, 29, 893.
5. Walcarius, A.; 1998, *Electroanalysis*, 10, 1217.
6. Guerra, S. V.; Xavier, C., R.; Nakagaki, S.; Kubota, L. T.; 1998, *Electroanalysis*, 10, 462.
7. Gorton, L.; Torstensson, A.; Jaegfeldt, H.; Johansson, G.; 1984, *J. Electroanal. Chem.*, 161, 103.
8. Kubota, L. T.; Gouveia, F.; Andrade, A N.; Milagres, M. G.; de Oliveira Neto, G; 1996, *Electrochim. Acta*, 41, 1465.
9. Persson, B.; Gorton, L.; 1990, *J. Electroanal. Chem.*, 292, 115.
10. Ruan, C.; Feng, Y.; 1997, *Electroanalysis*, 9, 1180
11. Pessoa, C. A; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; 1997, *Electroanalysis*, 9, 800.
12. Lev, O.; Wu, Z.; Bharathi, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun J.; Rabinovich, L.; Sampath, S.; 1997, *Chem. Mater.*, 9, 2354.
13. Li, J.; Tan, S. N.; Oh, J. T.; 1998, *J. Electroanal. Chem.*, 448, 69.
14. Kim, W.; Chung, S.; Park, S. B., Lee, S. C.; Kim, C.; Sung, D. D.; 1997, *Anal. Chem.*, 69, 95.
15. Diaz, A. Navas; Peinado, M. C. R., Minguez, T.; 1998, *Anal. Chim. Acta*, 363, 221.
16. Lee, S. K.; Okura, I.; 1997, *Analyst*, 122, 81.
17. Dunbar, R. A.; Jordan, J. D.; Bright, F. V.; 1996, *Anal. Chem.*, 68, 604.
18. Dave, B. C.; Dunn, B.; Valentine, J., S.; Zink, J. I.; 1994, *Anal. Chem.* 66, 1120a .
19. Gilmartin, M.A.T. e Hart, J. P.; 1995 *Analyst*, 120, 1029.
20. Gorton, L.; 1997, *Electroanalysis*, 7, 23.
21. Kalcher, K.; 1990, *Electroanalysis*, 2, 419.
22. Kissinger, P. T.; *Electroanalysis*, 4, 359.
23. Adams, R. N.; 1958, *Anal. Chem.*, 30, 1576.

24. Zagal, J.H.; Lira, S.; Zañartu, S. U.; 1986, *J Electroanal Chem*, 210, 95.
25. Ellis, D. L.; Zakin, M. M.; Bernstein, L. S.; Rubner, M. F.; 1996; *Anal. Chem.*, 68, 817.
26. Ellis, D.; 1996, *Talanta*, 43, 1387.
27. Casella, I. G.; Guascito, M. R.; Salvi, A. M.; Desimoni, E.; 1997; *Anal. Chim. Acta*, 354, 333.
28. Ferreira, C. U.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; 2000, *J. Solid State Electrochem.*, 4, 298.
29. Gonçalves, J. E.; Gushikem, Y.; de Castro, S. C.; 1999, *J. Non-Cryst. Solids*, 260, 125.
30. Ottway, J. M.; Bishop, E. (Ed.), *Indicators*, Pergamon, Press, Oxford, 1975.
31. Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; Gorton, L.; 1997, *J. Electroanal. Chem.*, 431, 23.
32. Nagy, A.; Nagy, G.; Feher, Z.; 1995; *Anal. Chim. Acta*, 310, 241.
33. Brett, A. M. O.; Brett, C., M. A. ; *Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*, 1993, Oxford University Press.
34. A. J. Bard e Faulkener, L. R.; *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 1980, John Wiley & Sons, New York.
35. Persson, B.; Gorton, L.; 1990, *J. Electroanal. Chem.*, 292, 115.
36. Gorton, L.; Johansson, G; Torstensson, A.; 1985, *J Electroanal Chem*, 196, 81.
37. Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; Perez, J.; Tanaka, A. A.; 1995 *Langmuir*, 11, 1009.
38. Ju, H.; Khou, J.; Cai, C.; Chen, H.; 1995, *Electroanalysis*, 7, 1165.
39. Ye, Y.; Baldwin, R.; 1988, *Anal. Chem.*, 60, 2263.
40. Lu, Z.; Dong, S.; 1988, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans. I*, 84, 2979.
41. Guadalupe, A.R.; Liu, K. E.; Abruña, H. D.; 1991, *Electrochim. Acta*, 36, 881.
42. Daufartas, M. F.; Evans, J. F. 1980, *J. Electroanal. Chem.* 109, 301.
43. Kuo, K. N.; Murray, R. W. 1982, *J. Electroanal. Chem.* 131, 37.
44. Wopschall, R. H. ; Shain I. 1967; *Anal. Chem.*, 39, 1527.
45. Laviron, E. ; 1979, *J. Electroanal. Chem.* 101, 19.