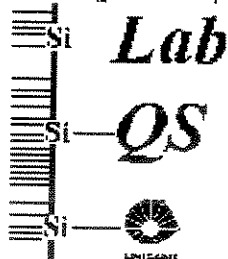


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Química de Superfície

Laboratório de Química de Superfície



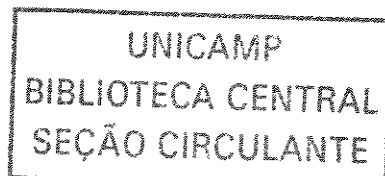
Imobilização de compostos porfirínicos e de ftalocianina em matrizes
sílica-titânia obtidas pelo processo sol-gel: caracterização e aplicação
como sensor de oxigênio

TESE DE DOUTORADO

Aluna : Ana Mauriceia Castellani
Orientador: Yoshitaka Gushikem

Campinas – SP
Maio / 2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL



UNIDADE Be
Nº CHAMADA T/UNICAMP
C276i
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 51456
PROC 16.837/02
C _____ DZ _____
PREÇO R\$ 11,00
DATA 12/11/02
Nº CPD _____

CM00176567-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

10 271536

C276i

Castellani, Ana Mauriceia

Imobilização de compostos porfirínicos e de ftalocianina em matrizes sílica-titânia obtidas pelo processo sol-gel: caracterização e aplicação como sensor de oxigênio / Ana Mauriceia Castellani. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sol-gel. 2. Porphirina. 3. Ftalocianina. 4. Redução de oxigênio. I. Gushike, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Tocando em Frente

Ando devagar
porque já tive pressa
E levo esse sorriso
porque já chorei demais.
Hoje me sinto mais forte,
Mais feliz, quem sabe,
Eu só levo a certeza
De que muito pouco sei,
Ou nada sei
Conhecer as manhas
e as manhãs
O sabor das massas
e das maçãs
É preciso amor
Prá poder pulsar
É preciso paz prá poder sorrir
É preciso chuva para florir
Penso que cumprir a vida seja simplesmente
Compreender a marcha e ir tocando em frente.
Como um velho boiadeiro levando a boiada
Eu vou tocando os dias pela longa estrada eu sou,
Estrada eu vou.
Todo mundo ama um dia,
todo mundo chora
Um dia a gente chega
e no outro vai embora
Cada um de nós compõe
A sua própria história
E cada ser em si
Carrega o dom de ser capaz
De ser feliz
(Almir Sater / Renato Teixeira)

Aos meus pais que me ensinaram
o que é ser feliz.

Ao Flávio por me fazer especialmente feliz
e por ter devolvido a minha família.

À Ana Flávia por tornar meus dias
cada vez mais felizes.

Eu dedico este trabalho

Agradecimentos

Ao Professor Yoshitaka Gushikem, pela orientação e pelas oportunidades de crescimento profissional.

À Christiana pela amizade e pelas grandiosas discussões porfirínicas.

Aos compadres Zeca e Regina, meus amigos para sempre, e à Laura que acabou de chegar.

À Neusa pela infindáveis conversas, pela amizade, pela força, por tudo, tudo mesmo.

A todos do laboratório: TOSHIO, Emerson, Cláudia, César, Flávia, Willian, Claudemir, Amir, Alexandre, Ilauro, Sílvio, Angélica, Simoni, Suzana, Vanusa, Akira, Lincoln, etc. E também a todos os outros que já passaram por aqui.

Ao Eduardo pela amizade e pelas oportunidades de crescimento profissional e principalmente pessoal.

Às minhas amigas de sempre Myiuki e Célia, e aos compadres Marilza e Ailton (e ao JG).

À toda a minha família, por manter-me a Mauriceia de sempre, e em especial à Ermides por ter orientado o meu caminho.

A todos os técnicos do Instituto pela ajuda, e em especial à Helena.

Ao pessoal da CPG e da Biblioteca.

À Fapesp pelo apoio financeiro.

Resumo

Título: Imobilização de compostos porfirínicos e de ftalocianina em matrizes sílica-titânia obtidas pelo processo sol-gel: caracterização e aplicação como sensor de oxigênio.

Autora: Ana Mauriceia Castellani

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Palavras chave: sol-gel, sílica, porfirina, ftalocianina, redução de oxigênio.

Neste trabalho foi realizada a síntese da matriz sílica-titânio (SiTi) e sílica-titânia-fosfato (SiTiP) através do método de sol-gel. A matriz SiTiP apresentou uma boa homogeneidade do titânio, com uma área superficial específica da matriz SiTiP de $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O material obtido foi utilizado na imobilização da tetra-metil-piridil-porfirina de cobalto (CoTmPyP), obtendo-se a matriz SiTiP/CoTmPyP. Esta mesma porfirina CoTmPyP foi imobilizada em uma matriz sílica-titânia-antimônio, (SiTiSb) a fim de se comparar a atividade catalítica desta porfirina em diferentes matrizes.

A capacidade de troca das matrizes SiTiP e SiTiSb utilizadas na imobilização da CoTmPyP foi de $0,58 \text{ mmol g}^{-1}$ e $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$ respectivamente, o que representam uma capacidade pelo menos 3 vezes maior para a matriz SiTiSb. Este fato se refletiu na quantidade de porfirina imobilizada, de $85 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ para SiTiSb e de $35 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$ para SiTiP.

Estudos com espectroscopia eletrônica na região de UV-Vis foram utilizados para a caracterização dos materiais imobilizados. Através de estudos comparativos com as matrizes SiTiSb/TmPyP e SiTiP/TmPyP e com os espectros obtidos para a TmPyP em solução, pôde-se concluir que na matriz SiTiP/TmPyP a porfirina encontra-se na sua forma livre, apresentando uma coloração marrom característica das porfirinas não protonadas. Porém, a matriz SiTiSb/TmPyP apresentou uma coloração verde característica da forma monocationica das porfirinas.

A matriz SiTi foi também utilizada na imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (CoTsPc) e a hematoporfirina de cobalto (CoHMP). No caso da CoTsPc, devido a problemas na imobilização direta no material SiTi, a imobilização foi realizada durante o processo sol-gel, ainda na forma de sol. Este fato pode estar relacionado com a dimerização das ftalocianinas em solução aquosa.

Foram investigadas as propriedades eletrocatalíticas de redução de oxigênio dissolvido com todos os materiais obtidos SiTiP/CoTmPyP, SiTiSb/CoTmPyP, SiTi/CoTsPc e SiTi/CoHMP, utilizando-se eletrodos de pasta de carbono. Todos os materiais apresentaram excelentes resultados em soluções com pH neutro, com um potencial de redução de aproximadamente -200 mV, o qual é mais positivo que o encontrado para eletrodos de platina (-450 mV). Estes materiais não sofreram lixiviação, apresentando uma boa estabilidade após diversos ciclos. A linearidade de resposta foi observada para uma concentração de 0 a 10 mg L⁻¹ de oxigênio. Os resultados eletrocatalíticos com as matrizes SiTi/CoTsPc e SiTi/CoHMP, revelaram que embora a concentração de sítios ativos de cobalto presentes (240 μmol g⁻¹ e 126 μmol g⁻¹ respectivamente), sejam maiores que os obtidos para os materiais SiTiP/CoTmPyP (35 μmol g⁻¹) e SiTiSb (84 μmol g⁻¹), não foram observadas diferenças significativas quanto ao potencial de redução e quanto à faixa de concentração do O₂.

Abstract

Title: Immobilization of porphyrin and phthalocyanines compounds on the silica-titania matrix obtained by sol-gel process: characterization and application as an oxygen sensor.

Author: Ana Mauriceia Castellani

Supervisor: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Key words: sol-gel, silica, porphyrin, phthalocyanine, oxygen reduction

In this work the sol-gel process was used to synthesis the compounds $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (SiTi) and the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{HPO}_4$ (SiTiP). The characterization of the SiTiP matrix showed high titanium homogeneity (14,8 % m/m of titanium), with a specific surface area of the $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The material SiTiP was used to immobilize the cobalt methyl-pyridyl-porphyrin (CoTmPyP) to obtain SiTiP/CoTmPyP. The CoTmPyP was also immobilized in a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (SiTiSb), to compare the catalytical activity of the porphyrin in different materials.

The value of the ion exchange capacity of the materials SiTiP and SiTiSb, used to immobilized the CoTmPyP, was $0,58 \text{ mmol g}^{-1}$ and $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$ respectively, that is three times greater to the SiTiSb than to SiTiP. This fact was also observed in the quantity of the immobilized porphyrin: $85 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ to SiTiSb and $35 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$ to SiTiP.

The immobilization of the porphyrin was accompanied by Uv-Vis spectroscopy. Comparative studies between the SiTiSb/TmPyP and SiTiP/TmPyP with the TmPyP in solution showed that in the matrix SiTiP/TmPyP the porphyrin is presented as free base, with a brown color characteristic of the non-protonated porphyrins. However, the matrix SiTiSb/TmPyP, showed a green color that is characteristic of the monocation porphyrins.

The SiTi matrix was also used to immobilize the cobalt tetrasulfonated phthalocyanine (CoTsPc) and the cobalt hematoporphyrin (CoHMP). In the CoTsPc

case, because of the problems with the immobilization, the phthalocyanine was immobilized during the sol-gel process, when the SiTi was a solution. This fact can be related to the dimerization of the phthalocyanine in solution, what produce large molecules.

The catalytical properties in the reduction of dissolved oxygen was investigated for all materials SiTiP/CoTmPyP, SiTiSb/CoTmPyP, SiTi/CoTsPc and SiTi/CoHMP, using carbon paste electrode. All materials presented good results in neutral pH, with a reduction potential of the oxygen at about -200 mV, what is more positive than for platinum electrodes (-450 mV). These materials didn't show lixiviation, presenting good stability after several cycles. The current intensities for a fixed potential changed linearly with dissolved oxygen concentration between 0 and 10 mg L⁻¹.

The electrocatalytical studies with the SiTi/CoTsPc and SiTi/CoHMP, showed that although the cobalt activity sites presented (240 $\mu\text{mol g}^{-1}$ and 126 $\mu\text{mol g}^{-1}$ respectively), that was greater than for SiTiP/CoTmPyP (35 $\mu\text{mol g}^{-1}$) and SiTiSb (84 $\mu\text{mol g}^{-1}$). There were not observed significant differences on the reduction potential and the concentration range of O₂.

Curriculum Vitae

FORMAÇÃO ACADÊMICA

DOUTORADO:

Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

Doutorado em Química (Bolsista FAPESP)

Área de Concentração: Química Inorgânica

MESTRADO:

Universidade Federal de São Carlos - São Carlos - SP

Mestrado em Química (Bolsista CNPq)

Área de Concentração: Química Inorgânica

CURSO SUPERIOR:

Curso: Bacharelado e Licenciatura em Química

Instituição: Fundação Universidade Estadual de Londrina

Período: Janeiro de 1990 a Dezembro de 1993

ARTIGOS PUBLICADOS

Castellani, A.M., Gushikem, Y.; "Electrochemical Properties of a Porphyrin-Cobalt (II) Adsorbed on Silica-Titania-Phosphate Composite Surface Prepared by the Sol-Gel Method", *Journal of Colloid and Interface Science* 230, 195, **2000**

Castellani, A.M., Gonçalves, J.E., Gushikem, Y.; "Study of Preparation and Electrochemical Property of Cobalt (II) Methy-pyridyl-porphyrin Adsorbed on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ ", *Electroanalysis*, 13(13), **2001**

Ana M. Castellani, José E. Gonçalves and Yoshitaka Gushikem "The Use Of Carbon Paste Electrodes Modified With Cobalt Tetrassulfonated Phthalocyanine Adsorbed In Silica/Titania In The Reduction Of Oxygen", *Journal of New Material for Electrochemical Systems*, no prelo

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

"Utilização Da Ftalocianina De Ferro Tetrassulfonada Imobilizada Em Silica/Titânio Na Determinação De Oxigênio", 11 ENQA, Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas- SP, 18 a 23 de setembro de 2001

"The Use Of Carbon Paste Electrodes Modified With Cobalt Tetrassulfonated Phthalocyanine Adsorbed In Silica/Titania In The Reduction Of Oxygen", International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, Montreal – Canadá, 9 a 13 de julho de 2001

"Estudo Amperométrico da Tetra-Metil-Piridil-Porfirina de Cobalto Imobilizada na Matriz Sílica-Titânio-Antimonato", 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 23 a 26 de maio de 2000 - Poços de Caldas - MG

"Imobilização da Ftalocianina Tetrassulfonada de Cobalto na Matriz Sílica-Titânio e Investigações Eletrocatalíticas", 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 23 a 26 de maio de 2000 - Poços de Caldas - MG

"A Utilização de Matrizes Inorgânicas Modificadas com Porfirinas para a construção de Sensores de Oxigênio", XL Congresso Brasileiro de Química, 23 a 26 de outubro de 2000, Recife – Pernambuco.

"Oxygen Reduction Electrocatalytic Activity Of The Immobilized Porphyrin In The Composite $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ ", 50th ISE Meeting, 5 a 10 de setembro de 1999, Pavia - Itália

"Oxygen Electroreduction to Water by Cobalt(II)-tetrakis(1-methyl-4-pyridil)porphyrin Adsorbed on silica-titania-phosphate mixed oxide", 50th ISE Meeting, 5 a 10 de setembro de 1999, Pavia - Itália

"Propriedades de Porfirinas Adsorvidas no Compósito $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ ", 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, com publicação nos Anais do Congresso, página 4645-4653, Curitiba - PR, de 6 a 9 de dezembro de 1998

"Estudo das Propriedades da (N-Metil-Piridil)Porfirina de Cobalto Adsorvido no Compósito Sílica-Titânia-Fosfato", 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 25 a 28 de maio de 1998 - Poços de Caldas - MG

"Investigação do Comportamento da Ftalocianina de Molibdênio e Estudo da imobilização em Superfície de Sílica Gel Modificada", 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 24 a 27 de maio de 1997 - Poços de Caldas - MG

ÍNDICE:

<i>ÍNDICE DE FIGURAS.....</i>	<i>xxi</i>
<i>PRINCIPAIS SIGLAS E ABREVIATURAS:</i>	<i>xxv</i>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Matrizes obtidas pelo processo sol-gel	1
1.2 As Porfirinas	2
1.3 As Ftalocianinas	6
1.4 Imobilização de complexos em matrizes de sílica	8
1.5 Estudos eletroquímicos.....	10
1.6 Propriedades de Eletrorredução de Oxigênio	10
2 OBJETIVOS.....	14
3 PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 Preparação da matriz sílica-titânia-fosfato [81].....	15
3.2 Preparação da matriz sílica-titânia-antimônio [82].....	15
3.3 Imobilização e Metalção da TmPyP nas matrizes SiTiSb e SiTiP	16
3.4 Imobilização e Metalção da HP na matriz SiTi.....	16
3.5 Preparação da Ftalocianina de Cobalto (II) tetrassulfonada (CoTsPc)	16
3.6 Imobilização da CoTsPc na matriz SiTi	17
3.7 Determinação da quantidade de CoTmPyP, CoHMP e CoTsPc imobilizadas	18
3.8 Análise Química de Titânio	18
3.9 Espectroscopia Eletrônica	19

3.10	Análise de Área Superficial Específica	19
3.11	Determinação da capacidade de troca	19
3.12	Microscopia Eletrônica de Varredura	20
3.13	Estudos Eletrocatalíticos.....	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1	Preparação e caracterização da matriz SiO ₂ /TiO ₂ (SiTi) e SiO ₂ /TiO ₂ /HPO ₄ (SiTiP).....	22
4.2	Preparação e caracterização da matriz SiO ₂ /TiO ₂ /Sb ₂ O ₅ (SiTiSb).....	25
4.3	Imobilização da TmPyP -nas matrizes SiTiP e SiTiSb e estudos de espectroscopia eletrônica	26
4.4	Metalação da TmPyP imobilizada nos materiais SiTiP e SiTiSb	34
4.5	Estudos Eletroquímicos com a CoTmPyP imobilizada em SiTiP e SiTiSb	37
4.6	Imobilização da CoTsPc na matriz SiTi	46
4.7	Estudos Eletroquímicos SiTi/CoTsPc	51
4.8	Imobilização da Hematoporfirina na matriz SiTi.....	56
4.9	Estudos Eletroquímicos com a SiTi/CoHMP.....	58
5	CONCLUSÕES.....	63
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da formação do processo sol-gel para a obtenção do xerogel..	1
Figura 2 - Estrutura da Porfirina livre	3
Figura 3 - Espectro eletrônico típico das porfirinas não metaladas	4
Figura 4 - Transições eletrônicas das porfirinas livres (D_{2h}) e porfirinas metaladas (D_{4h})	5
Figura 5– Estrutura da Ftalocianina.....	6
Figura 6 – Níveis de transição eletrônica das ftalocianinas e porfirinas	7
Figura 7– Esquema da incorporação de enzimas em redes de sílica.....	11
Figura 8 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono	21
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura: A) foto da partícula, B) mapeamento de titânio	24
Figura 10 - 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridil)-21-H,23-H-porfirina	26
Figura 11– (A) Porfirina livre, (B) porfirina na forma monocation e (C) porfirina na forma dication	28
Figura 12 - Espectros de absorção para a TmPyP em diferentes pH, em solução aquosa.....	30
Figura 13 - Espectros eletrônicos obtidos para SiTiSb/TmPyP em: (A) CCl_4 seco, (B) em água e (C) em solução de HCl 1 mol L^{-1}	31
Figura 14 - Espectros eletrônicos obtidos para: (A) SiTiSb/TmPyP em solução aquosa e (B) TmPyP em solução de aquosa pH 1(monocation)	32
Figura 15 - Espectros eletrônicos obtidos para SiTiP/TmPyP em pH 7,0 e pH 1	33
Figura 16 – Espectro eletrônico da (A) SiTiP/TmPyP e (B) SiTiP/CoTmPyP em suspensão em tetracloreto de carbono, na região de 490 a 750 nm.....	35
Figura 17– Espectro eletrônico (A) SiTiSb/TmPyP e (b) SiTiSb/CoTmPyP; em suspensão em tetracloreto de carbono seco, na região de 490 a 750 nm	36
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais (A) SiTiP/CoTmPyP, (B) SiTiPTmPyP e (C)	

SiTiP, em presença de oxigênio. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e v=20 mVs ⁻¹	38
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais (A) SiTiSb/CoTmPyP e (B) SiTiSb/TmPyP, em presença de oxigênio (KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e v=20 mVs ⁻¹)	39
Figura 20 – Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para o material SiTiP/CoTmPyP. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ e v=20 mVs ⁻¹	40
Figura 21 - Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para SiTiSb/CoTmPyP. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e v=20 mVs ⁻¹	41
Figura 22 – Gráfico da corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o material SiTiP/CoTmPyP	42
Figura 23 - Gráfico da corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o material SiTiSb/CoTmPyP	42
Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTiP/CoTmPyP em diferentes concentrações de oxigênio utilizando-se eletrodos modificados. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e v=20 mVs ⁻¹	43
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTiSb/CoTmPyP em diferentes concentrações de oxigênio utilizando-se eletrodos modificados. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e v=20 mVs ⁻¹	43
Figura 26 – Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTiP/CoTmPyP.	44
Figura 27 - Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTiSb/CoTmPyP	45
Figura 28– Relação entre a corrente de pico catódica em função do número de ciclos: SiTiP/CoTmPyP (■) e SiTiSb/CoTmPyP (▲), utilizando-se eletrodos modificados (v=20 mVs ⁻¹).	46
Figura 29– Ftalocianina Metálica Tetrassulfonada	47
Figura 30 – Esquema de encapsulamento pelo processo sol-gel.....	48

Figura 31– Microscopia eletrônica de varredura para o material SiTi/CoTsPc: A) foto da partícula, B) mapeamento de titânio (Ti $k\alpha=5.52$ keV e Ti $k\beta=4.93$ keV, com ampliação de 1000 vezes) [85].....	50
Figura 32- Espectro eletrônico UV-Vis da A)CoTsPc em solução aquosa e B)SiTi/CoTsPc em suspensão de CCl_4	51
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais: (A) SiTi na presença de oxigênio, (B) SiTi/CoTsPc na presença de oxigênio e (C) SiTi/CoTsPc na ausência de oxigênio, (KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e $v=20$ mVs ⁻¹).....	52
Figura 34 - Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoTsPc. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e $v=20$ mVs ⁻¹	53
Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTi/CjoTsPc em diferentes concentrações de oxigênio utilizando-se eletrodos modificados. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e $v=20$ mVs ⁻¹	54
Figura 36 - Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoTsPc.	55
Figura 37 – Relação entre a corrente de pico catódica em função do número de ciclos para o material SiTi/CoTsPc, utilizando-se eletrodos modificados ($v=20$ mVs ⁻¹).	55
Figura 38– Imobilização da Hematoporfirina em SiTi.....	56
Figura 39 - Espectro eletrônico da A) HMP em solução alcoólica, B) SiTi/HMP em CCl_4 e C) SiTi/CoHMP em CCl_4	57
Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais (A)SiTi, (B) SiTi/HP e (C) SiTi/CoHP em presença de uma solução saturada de oxigênio.....	59
Figura 41 - Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoHMP. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e $v=20$ mVs ⁻¹	60
Figura 42 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTi/CoHMP em diferentes concentrações de oxigênio utilizando-se eletrodos modificados. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L ⁻¹ , pH 6,8 e $v=20$ mVs ⁻¹	61

Figura 43 - Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoHMP	62
Figura 44 – Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoHMP.	62

PRINCIPAIS SIGLAS E ABREVIATURAS:

SiTi – sílica-titânia

SiTiP – sílica- titânia-fosfato

SiTiSb – sílica- titânia-antimônio

TmPyP – Tetra-metil-piridil-porfirina

CoTmPyP – Tetra-metil-piridil-porfirina de cobalto

CoTsPc – ftalocianina tetrassulfonada de cobalto

HMP - hematoporfirina

CoHMP – hematoporfirina de cobalto

SiTiP/CoTmPyP – Tetra-metil-piridil-porfirina de cobalto imobilizada na matriz sílica-titânia-fosfato

SiTiSb/CoTmPyP - Tetra-metil-piridil-porfirina de cobalto imobilizada na matriz sílica-titânia-antimonato

SiTi/CoTsPc - ftalocianina tetrassulfonada de cobalto imobilizada na matriz sílica-titânia

SiTi/HMP – hematoporfirina imobilizada na matriz sílica-titânia

SiTi/CoHMP – hematoporfirina de cobalto imobilizada na matriz sílica-titânia

Uv-Vis – espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

1 INTRODUÇÃO

1.1 Matrizes obtidas pelo processo sol-gel

Os primeiros estudos de sol-gel são atribuídos a J. Ebelmen, que realizou por volta de 1846 a síntese de monolitos silicatos a partir de um precursor tetraetoxissilano [1]. Pode-se descrever o processo sol-gel como um método de preparação de óxidos puros ou mistos, com a formação de materiais com alto grau de pureza e homogeneidade [1-5].

A química envolvida neste processo oferece uma versatilidade na formação dos compostos, principalmente por possibilitar a síntese de sistemas multicomponentes em que a estequiometria, a microestrutura, a homogeneidade e o tamanho das partículas e dos poros podem ser controladas [6-10]. Neste processo a fase sólida é formada através da gelatinização de uma suspensão coloidal (sol). A secagem do gel pode levar a formação de um estado de "gel seco", também chamado de xerogel, através da evaporação lenta do solvente. Os passos para a formação do xerogel estão esquematizados na Figura 1. Subseqüentemente pode-se realizar um tratamento térmico para remover resíduos orgânicos que não reagiram, estabilizando o xerogel, densificando-o ou introduzindo cristalinidade ao material [1,11].

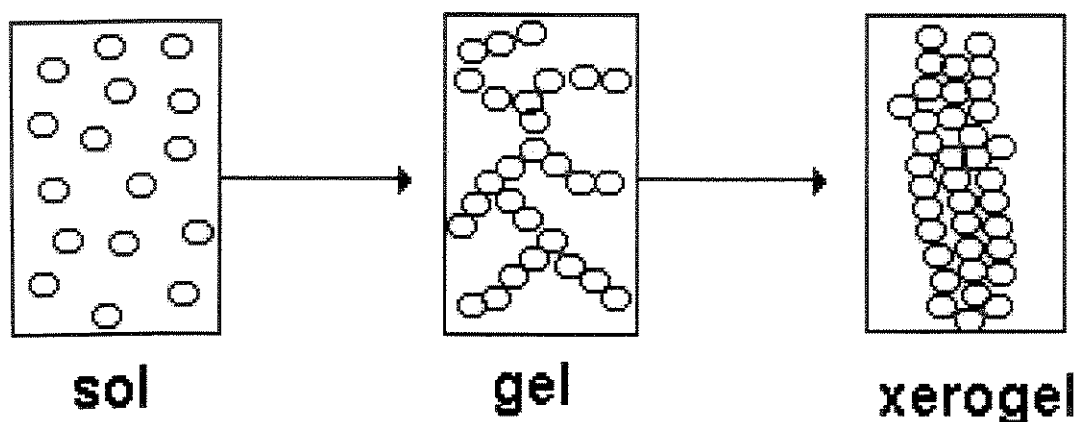


Figura 1 - Esquema da formação do processo sol-gel para a obtenção do xerogel

Compósitos de sílica-titânia (SiTi), com elevada concentração de titânio(IV) podem ser obtidos a partir deste processo [12]. A adição de titânio promove interações moleculares nos óxidos binários gerando o aparecimento de um elevado número de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, os quais não são encontrados nos óxidos puros [13].

Devido à capacidade de troca apresentada por estes materiais, eles podem ser utilizados na incorporação de espécies em sua superfície. Esta capacidade de troca da matriz depende de sua acidez e a da própria quantidade máxima de grupamentos que podem ser incorporados na matriz. Trocadores iônicos podem ser facilmente adsorvidos na superfície da SiTi, com intuito de se promover reações de troca iônica deste material com diferentes compostos, como íons fosfatos ou antimonato, obtendo-se materiais que podem atuar como catalisadores diretos em diversas reações [13-23]. Neste sentido o fosfato de titânio e o antimonato de titânio amorfo têm sido preparados para a utilização como adsorvente com capacidade de adsorção e porosidade maior do que quando obtido na forma cristalina [24-25]. Estes materiais apresentam boa condutividade elétrica [12] e propriedades de troca iônica acentuadas, porém as matrizes contendo íons antimonato apresentam uma maior capacidade de troca em relação a incorporação de íons fosfato [26-28].

1.2 As Porfirinas

As porfirinas compreendem uma classe de compostos macrocíclicos naturais que desempenham um papel importante no metabolismo de organismos vivos, como na fotossíntese e no transporte de oxigênio [29-31]. Suas propriedades eletroquímicas e espectroscópicas características, auxiliam na sua aplicação para a obtenção de novos materiais, que podem ser empregados para fins catalíticos [32].

Quanto à estrutura, as porfirinas são moléculas constituídas por quatro anéis pirróis ligados entre si através de pontes com ligações de carbonos insaturados, Figura 2.

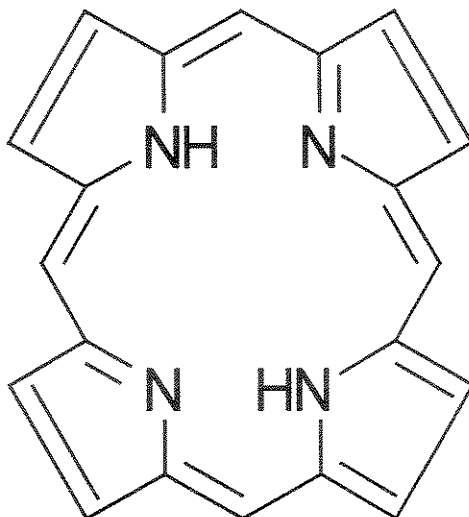


Figura 2 - Estrutura da Porfirina livre

O sistema altamente conjugado das porfirinas confere propriedades espectrais muito marcantes. Desta forma, o espectro eletrônico destes compostos apresenta-se muito bem definido, com uma forte absorção na região do visível, o que as faz intensamente coloridas. Suas bandas espectrais características são a banda B; ou banda Soret; e a banda Q, denotadas de acordo com o comprimento de onda I, II, III e IV (Figura 3). A banda B corresponde às transições eletrônicas referentes aos anéis benzênicos e encontra-se em aproximadamente 400 nm. Acima de 450 nm são observadas as bandas Q, referentes às transições eletrônicas do anel macrocíclico [31]. O número e a intensidade destas bandas podem fornecer informações importantes sobre as mudanças estruturais, que podem ocorrer devido às substituições tanto no anel central quanto nos grupamentos pirróis.

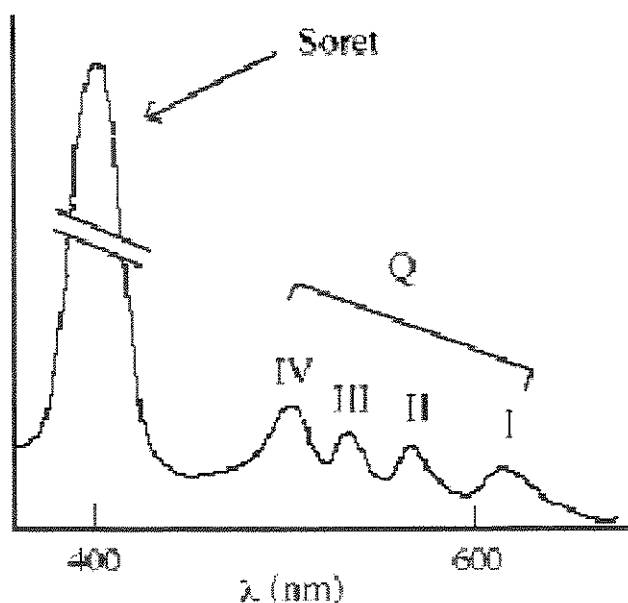
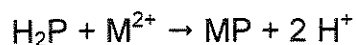


Figura 3 - Espectro eletrônico típico das porfirinas não metaladas

Devido a grande capacidade de coordenação das porfirinas, estas podem formar complexos com a maioria dos elementos representados na tabela periódica [30]. A coordenação do metal ocorre através de substituições no anel macrocíclico com da inserção de íons metálicos que se ligam aos nitrogênios dos grupos pirróis da porfirina livre (H_2P), levando à formação de porfirinas metálicas ou MP. A equação abaixo representa a metalação das porfirinas:



A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis é uma ótima técnica para comprovar a inserção de íons metálicos no centro da porfirina. Esta inserção altera as propriedades eletrônicas e, portanto, também muda o espectro de absorção das porfirinas. As bandas espectrais podem sofrer mudanças tanto na intensidade bem como na sua posição. Estas mudanças nas transições eletrônicas entre os diferentes

níveis após a metalação é representada através do esquema apresentado na Figura 4.

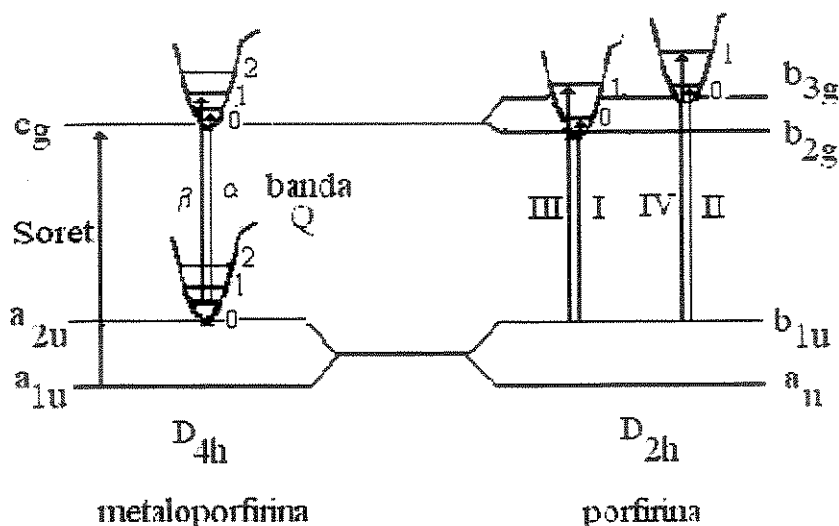


Figura 4 - Transições eletrônicas das porfirinas livres (D_{2h}) e porfirinas metaladas (D_{4h})

Através da metalação, o espectro eletrônico das porfirinas livres (D_{2h}), que apresenta quatro bandas bem distintas como pode ser observado na Figura 3, é alterado resultando em um espectro com duas bandas, com simetria D_{4h} . As duas bandas visíveis são designadas de α e β e são correlacionadas com as bandas I e III das porfirinas livres. Pode-se observar que o número de bandas após a metalação diminui devido ao aumento de simetria da molécula, que passa de D_{2h} para D_{4h} após a metalação (Figura 4) [31]. No caso da porfirina livre o espectro apresenta as quatro bandas Q I, II, III e IV referentes às transições do nível b_{1u} para os níveis não-degenerados b_{2g} e b_{3g} . Com o aumento da simetria os níveis b_{2g} e b_{3g} passando ao nível e_g degenerado, conforme pode ser observado na Figura 4.

Um outro fator que pode interferir no espectro eletrônico na região do Uv-Vis das porfirinas é a protonação através da adição de mais dois prótons nos nitrogênios centrais do anel. Após a protonação a porfirina assume uma situação mais estável

que em relação à porfirina livre. Isto produz uma simplificação do espectro, principalmente da banda Q, de quatro para apenas duas bandas. O espectro eletrônico também pode sofrer mudanças devido a substituições nos anéis periféricos, o que pode aumentar a simetria das moléculas, assim como ocorre com a metalação.

1.3 As Ftalocianinas

A descoberta das Ftalocianinas deu-se acidentalmente em 1907 por Brawn et al [33]. Entretanto, a palavra ftalocianina foi primeiramente utilizada por Linstead em 1933 para descrever uma nova classe de compostos orgânicos [34]. Estruturalmente, as ftalocianinas são formadas de um anel de quatro unidades isoindol ligados por átomos de nitrogênio azo (Figura 5).

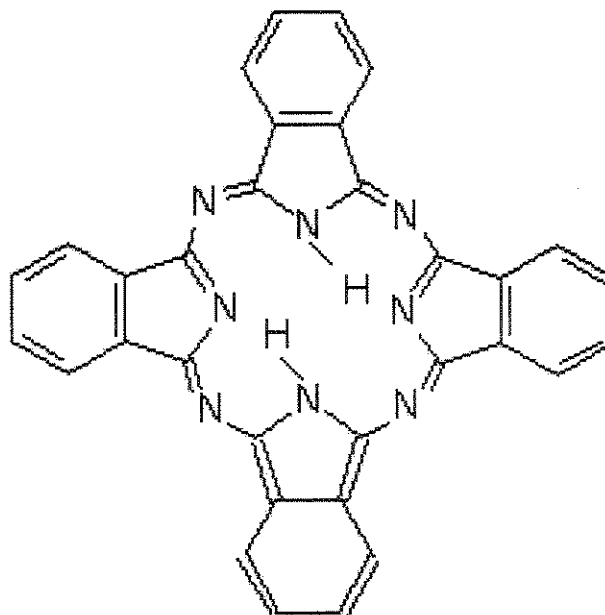


Figura 5– Estrutura da Ftalocianina

Devido à semelhança estrutural com as porfirinas, o espectro das ftalocianinas possui uma correlação direta com o espectro das porfirinas, porém algumas diferenças são marcantes. Os níveis energéticos para a banda Soret das ftalocianinas encontram-se separados por uma energia maior que das porfirinas, Figura 6 [33]. Nesta figura pode-se observar as diferenças energéticas nas transições eletrônicas entre as porfirinas não metaladas e das ftalocianinas não metaladas. Esta diferença de energia resulta em bandas muito bem resolvidas na região do visível, o que confere uma coloração intensa aos compostos.

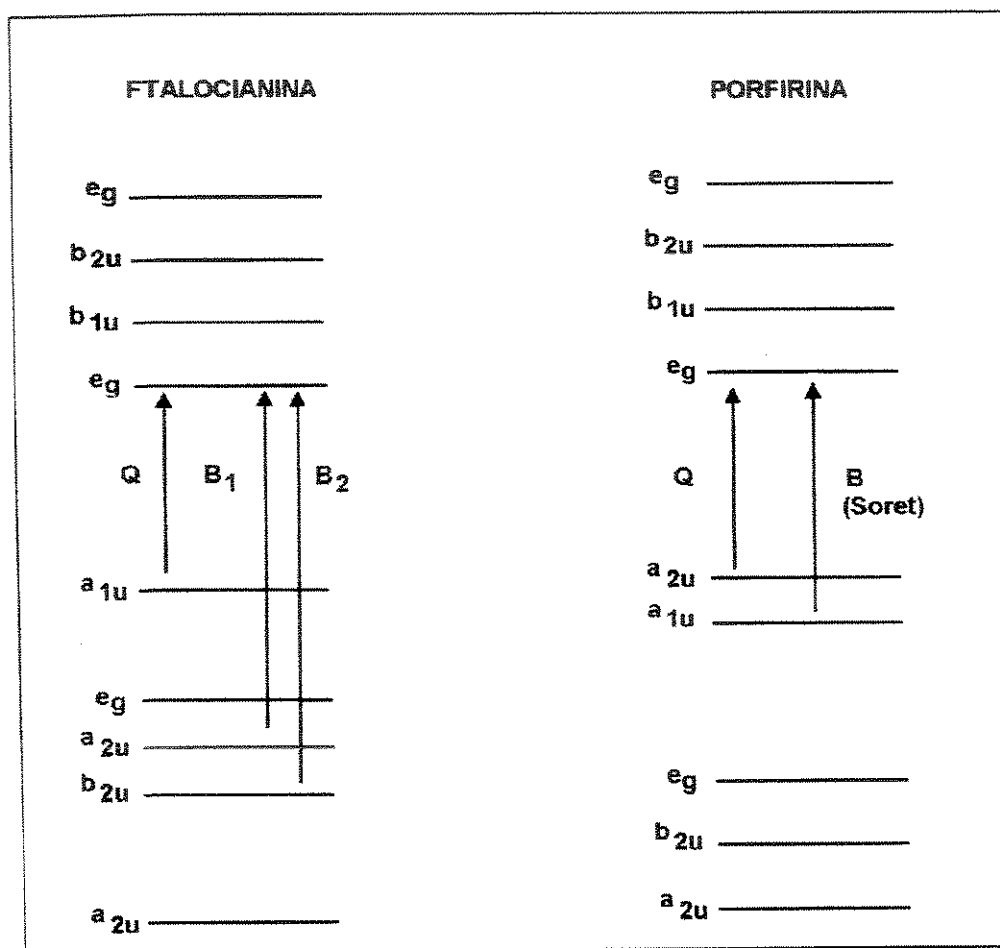


Figura 6 – Níveis de transição eletrônica das ftalocianinas e porfirinas

Devido às suas propriedades eletrônicas, um dos métodos mais utilizados na caracterização das ftalocianinas é a espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. A utilização deste método deve-se à alta densidade eletrônica conferida pelos 18 elétrons π do anel macrocíclico. Assim como para as porfirinas, as ftalocianinas apresentam um espectro com duas bandas bem características: a banda B (banda Soret) por volta de 300 nm e a banda Q, que aparecem geralmente entre 600 e 690 nm [35].

A substituição dos prótons do anel central por um centro metálico leva à formação das ftalocianinas metálicas (MPc). As ftalocianinas metálicas constituem uma importante classe de catalisadores, por proporcionar modelos interessantes para estudos teóricos e experimentais de reações catalíticas [36,37]. A atividade catalítica destes compostos está relacionada a sua estrutura química, propriedades físicas e químicas. O centro ativo metálico das ftalocianinas está também intimamente ligado à atividade deste material em reações eletrocatalíticas.

As MPc normalmente possuem baixa solubilidade na maioria dos solventes. Porém, esta solubilidade pode ser aumentada através de substituições nos anéis benzênicos. A utilização de grupos sulfônicos como substituintes levam a obtenção de ftalocianinas tetrassulfonadas (TsPc), que apresentam grande solubilidade em solventes polares, como a água [38].

1.4 Imobilização de complexos em matrizes de sílica

As porfirinas podem ser ancoradas quimica e fisicamente em suportes sólidos como a sílica, zeólita NaY, alumina, carbono ativado e matrizes poliméricas [39, 40]. Suas propriedades eletrocatalíticas podem ser comparáveis com os resultados obtidos para as mesmas em solução. A imobilização das MPs por ligações por coordenação de ligantes presos à superfície de suportes sólidos,

proporcionam uma ligação metal-ligante forte o suficiente para prevenir o seu lixiviação. Além do mais, através de um controle seletivo do suporte e do ligante, é possível obter materiais com propriedades catalíticas específicas. Deve-se ressaltar também que o centro metálico das porfirinas deve estar acessível tanto para a transferência de carga quanto para o transporte de massa, sendo que uma resposta rápida é sempre desejável.

A imobilização de compostos como porfirinas metálicas (MP) em matrizes leva a obtenção de materiais com características que combinam a versatilidade da homogeneidade das MPs incorporadas com as vantagens de sistemas heterogêneos das matrizes modificadas [41]. A utilização deste tipo de sistemas eletrocatalíticos com materiais modificados facilita a separação do material catalítico a partir dos produtos, além de facilitar sua regeneração e reutilização em novos processos.

Entretanto, esta imobilização freqüentemente resulta em uma diminuição da atividade catalítica devido a uma resistência adicional e a sua transferência massa. As ftalocianinas metálicas (MPcs) e porfirinas metálicas (MPs) podem sofrer rápida desativação em condições de reações homogêneas como resultado de oxidações destrutivas [39].

No caso de ftalocianinas e porfirinas metálicas com baixa solubilidade em solventes comuns e que apresentem facilidade de agregação, observa-se uma dificuldade na imobilização em matrizes sólidas. O processo sol-gel apresenta-se, neste sentido, como um método atrativo para a incorporação de moléculas orgânicas funcionais como as ftalocianinas dentro de uma matriz inorgânica, gerando um novo material inorgânico-orgânico no estado sólido a baixas temperaturas[42].

Sabe-se também que o estado de agregação das ftalocianinas ocorre facilmente na transição do sol para o gel por causa da evaporação do solvente e da redução do volume da matriz [43], impedindo maiores estudos sobre a fabricação de dispositivos óticos contendo grande quantidade de ftalocianinas. A imobilização das MPcs em redes de matrizes inorgânicas ou inorgânicas-orgânicas obtidas pelo processo sol-gel poderia levar à obtenção de altas concentrações de MPcs ocluídas ou imobilizadas na matriz com a formação de agregados e a precipitação de

moléculas de MPcs. Vários estudos envolvendo MPcs e porfirinas imobilizadas durante o processo de formação do gel, em matrizes obtidas pelo processo sol-gel, foram descritas recentemente na literatura [44-52]. Estes estudos envolvem principalmente o fator da agregação destas ftalocianinas durante a formação destas matrizes.

1.5 Estudos eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos de materiais, como a sílica modificada, são baseados essencialmente na construção de eletrodos de pasta de carbono. Estes eletrodos são obtidos através da incorporação da espécie ativa na pasta de carbono, sendo chamados de Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM). O estudo e desenvolvimento de EQM à base de sílica teve seu início no final da década de 90, e vem crescendo muito nos últimos anos [53]. Este crescimento deve-se principalmente as vantagens apresentadas pela sílica como a capacidade de adsorção e estabilidade térmica.

A forte interação entre o material catalítico imobilizado na superfície da sílica previne o lixiviamento destas espécies para a solução do eletrólito, mantendo a resposta eletroquímica do eletrodo por um longo tempo. Uma outra característica interessante destes eletrodos é quanto à facilidade para se renovar a sua superfície.

1.6 Propriedades de Eletrorredução de Oxigênio

As porfirinas e as ftalocianinas são compostos que mimetizam o sistema biológico atuando diretamente no transporte de oxigênio na hemoglobina e mioglobina [54]. Enzimas que possuem sistemas porfirínicos como sítio catalítico podem ser incorporados em redes de sílica gel e suas propriedades eletrocatalíticas

estudadas (Figura 7). Porém, nestes casos a desativação da enzima pode ocorrer devido às condições do meio. A elucidação dos mecanismos envolvidos nos processos catalíticos, como a reversibilidade da ligação de O_2 com complexos de Fe(II) observada no sistema heme [55], é muito importante para o desenvolvimento de catalisadores que sejam livres de proteínas e que mantenham suas características eletrocatalíticas. Estes catalisadores poderiam ser utilizados em escala industrial catalisando reações químicas “in vitro”.

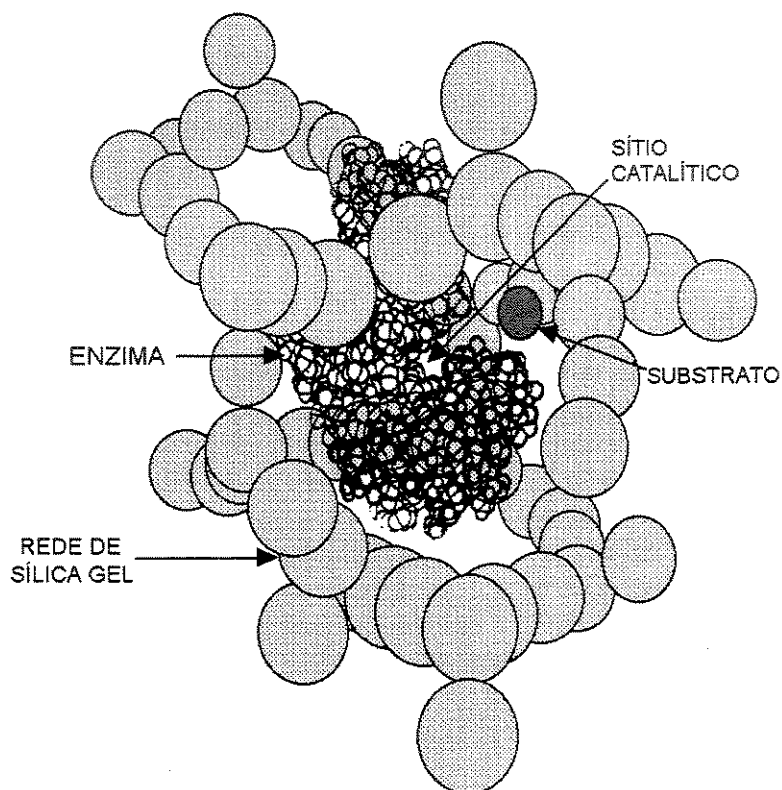


Figura 7– Esquema da incorporação de enzimas em redes de sílica

Várias pesquisas têm sido realizadas a fim de se obter novos sensores que contenham porfirinas eletroativas que possam ser utilizadas como método de determinação de oxigênio dissolvido [56-60]. Estudos com porfirinas metálicas adsorvidas em superfície de grafite tem apresentado bons resultados [41, 56-58, 61-

65]. Quanto aos potenciais em que a redução do oxigênio pode ocorrer, estes podem ser deslocados em função das interações da porfirina com a matriz. Estes deslocamentos também podem ser afetados por substituições periféricas do anel porfirínico [64, 66].

D'Souza investigou sistemas poliméricos de ciclodextrina com porfirinas de cobalto imobilizadas, os quais foram preparados e aplicados na determinação de oxigênio dissolvido em sistemas aquosos ou não aquosos [66]. Para este tipo de sistema a baixa solubilidade destes compostos pode dificultar os estudos eletroquímicos. Por exemplo, o efeito do pH no potencial redox em meio não aquoso é mais difícil de interpretar do que em meio aquoso. Além do mais, estudos eletroquímicos em solução diferem dos estudos quando os complexos estão adsorvidos ou imobilizados na superfície do eletrodo. Ni e Anson [64] mostraram uma diferença no potencial de redução de 340 mV entre a mesma porfirina adsorvida e em solução.

Estas mesmas correlações podem ser feitas para as ftalocianinas metálicas, desde que o metal central apresente a atividade catalítica. De acordo com trabalhos publicados em literatura, os complexos de Fe e Co mostram maior atividade eletrocatalítica [67-69]. Nas ftalocianinas, geralmente os derivados de Fe são mais ativos do que os complexos de cobalto, enquanto que para as porfirinas acontece o oposto [67]. Quanto ao mecanismo, a redução de oxigênio em eletrodos modificados com porfirinas e ftalocianinas pode ocorrer através de dois mecanismos distintos: através da formação de peróxido de hidrogênio, envolvendo dois elétrons, ou através da formação de água, via quatro elétrons [70].

Um dos maiores interesses na eletrorredução de O_2 é encontrar eletrodos que promovam um processo de quatro elétrons na reação redox. Tem-se conseguido bons resultados com porfirinas cofaciais, onde a interação do oxigênio se dá entre dois centros metálicos [69]. Porém, estes materiais tendem a perder a atividade com o tempo. Como o núcleo das ftalocianinas normalmente é muito mais estável que os das porfirinas, estes complexos mostram-se muito atrativos como possíveis catalisadores para O_2 . A presença de dois centros metálicos separados por uma

certa distância, os quais promovem a quebra da ligação O-O, levando a uma redução via quatro elétrons, é um dos fatores que permite que este mecanismo aconteça. Especificamente para o caso das porfirinas e ftalocianinas, a atividade catalítica pode também estar relacionada diretamente com a atividade de decomposição do peróxido formado na reação redox [67]. Os mecanismos destas reações podem ser investigados através de estudos eletroquímicos utilizando eletrodo de disco rotatório e de disco anel.

As ftalocianinas tetrassulfonadas metálicas também tem sido utilizadas em estudos eletrocatalíticos de redução de oxigênio, pois estas ftalocianinas são solúveis em água, podendo ser facilmente adsorvidas na superfície de eletrodos de grafite [71-75,76-80].

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como um dos objetivos a preparação do óxido binário $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ através do processo sol-gel. Este método permite obter um material com alto grau de dispersão das partículas do óxido metálico no interior da matriz. Obteve-se também o fosfato de titânio(IV) suportado na matriz sílica-titânia obtida anteriormente, através da imersão do material em uma solução de ácido fosfórico.

Um segundo objetivo foi a imobilização de espécies com propriedades catalíticas sobre a superfície destes materiais. A metil-piridil-porfirina de cobalto (CoTmPyP) foi imobilizada na superfície da $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{HPO}_4$, levando a obtenção do material SiTiP/CoTmPyP. Esta mesma porfirina foi imobilizada na superfície da matriz sílica-titânia-antimonato (SiTiSb), com a obtenção do material SiTiSb/CoTmPyP, no intuito de se comparar as mudanças das propriedades desta porfirina devido a influência dos diferentes íons, fosfato e antimonato. Na matriz $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ foram imobilizadas a ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (CoTsPc) e a hematoporfirina de cobalto (CoHMP).

A partir dos materiais obtidos foram investigadas as propriedades eletrocatalíticas de redução de oxigênio dissolvido.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 **Preparação da matriz sílica-titânia-fosfato [81]**

O óxido binário $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (SiTi) foi preparado adicionando-se 12 mL de solução de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em 260 mL de uma solução etanólica 50% v/v de tetraetóxisilano (TEOS-Aldrich). Deixou-se sob refluxo e agitação por 2,5 h à temperatura de 353 K. A esta solução foram adicionados 520 mL de uma solução etanólica 6,5 % (v/v) de tetrabutóxido de titânio (IV) (TBOT-Aldrich). A mistura foi agitada por 3 h à temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados lentamente 68 mL de solução de HCl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e agitado por 3 h à temperatura ambiente. O produto foi deixado sob repouso para gelificar e o gel formado foi triturado e seco a 383 K por 24 h. A seguir, o produto foi triturado e peneirado em peneira de 250 – 75 μm , lavado no soxhlet com etanol e seco na estufa a 353 K.

O íon fosfato foi posteriormente adsorvido através da imersão de 3,0 g de SiTi em 50 ml de uma solução de ácido fosfórico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, e agitada por 8 h. O sólido foi então filtrado, lavado com água deionizada e seco a uma temperatura de 353 K, sendo obtido o produto sílica-titânia-fosfato (SiTiP).

3.2 **Preparação da matriz sílica-titânia-antimônio [82]**

A matriz SiTi foi obtida conforme descrito no item anterior 2.1. A adsorção do íon antimonato no óxido binário foi realizada adicionando-se em 3 g da matriz SiTi em 20 ml de solução aquosa ácida (pH entre 1 e 2) de antimônio (V $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ em 500 mL de água deionizada); a partir de pentacloreto de antimônio. O produto foi aquecido a 333 K com agitação por 8 h e em seguida filtrado. Posteriormente, o sólido foi lavado sucessivamente com água deionizada, com uma solução de ácido nítrico 1 mol L^{-1} e novamente com água deionizada até pH 4 – 5.

3.3 Imobilização e Metalção da TmPyP nas matrizes SiTiSb e SiTiP

Foram adicionadas 3 g da matriz SiTiP em uma solução aquosa de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de tosilato de 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridil)-21-H,23-H-porfirina (TmPyP), obtendo-se SiTiP/TmPyP. Esta suspensão foi agitada por 24 horas, filtrada e o material obtido foi lavado com água deionizada. O material foi então imerso em 100 mL de uma solução aquosa de nitrato de cobalto 0,01 mol L⁻¹. A suspensão foi deixada sob refluxo por 12 horas, filtrada, sendo o material obtido (SiTiP/CoTmPyP) lavado e, finalmente, seco em estufa a 333 K.

A imobilização da TmPyP na matriz SiTiSb, e posterior metalção da porfirina foi realizada conforme o mesmo procedimento descrito para a SiTiP descrito neste item. O material obtido neste processo foi SiTiSb/TmPyP.

3.4 Imobilização e Metalção da HP na matriz SiTi

Foram adicionadas 3 g da matriz SiTi em uma solução etanólica 1×10^{-3} mol L⁻¹ de hematoporfirina IX (HMP). Esta suspensão foi agitada por 4 horas, filtrada e o material obtido foi lavado com etanol. O material obtido (SiTi/HMP) foi seco em estufa a 373 K por 2 horas. A HMP foi, então, metalada através de refluxo do material em 50 mL de dimetilformamida na presença do excesso do sal do metal CoCl₂, aproximadamente 0,4 g, por cerca de 4 horas. A suspensão foi filtrada, sendo o material obtido (SiTi/CoHMP) lavado com água destilada várias vezes para a completa eliminação do cobalto livre e finalmente seco em estufa a 333 K.

3.5 Preparação da Ftalocianina de Cobalto (II) tetrassulfonada (CoTsPc)

A CoTsPc foi preparada segundo procedimentos já descritos em literatura, porém com algumas modificações [38]. Colocou-se 1,45 g de uréia; 0,34g de sulfato de cobalto (II); 0,017 g de molibdato de amônio; 1,08 g de sal trissódico do ácido 4-sulfoftálico e 0,12 g de cloreto estanhoso em um balão de 200 mL. Esta mistura foi

aquecida entre 523-573 K até a completa fusão dos materiais (aproximadamente 20 minutos), deixando-se resfriar lentamente.

Ao composto obtido foram adicionados 27,5 mL de HCl 1 mol L⁻¹, saturado com NaCl e aquecendo-se até a ebulição. A solução foi então resfriada à temperatura ambiente, filtrada e separada. O sólido resultante foi dissolvido em 17,5 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e aquecido a 363 K, até a evolução total da amônia. A seguir a suspensão foi filtrada e realizada a dissolução do sólido em NaOH 0,1 mol L⁻¹, seguindo-se os mesmos procedimentos. Finalmente, foi adicionada a quente uma solução aquosa de NaCl saturado, que foi resfriada à temperatura ambiente. Houve, então, a precipitação de um sólido verde, o qual foi filtrado e lavado com etanol, resultando na ftalocianina de Cobalto (II) tetrassulfonada (CoTsPc).

3.6 Imobilização da CoTsPc na matriz SiTi

A CoTsPc foi imobilizada na matriz SiTi conforme descrito a seguir. A matriz sílica-titânia (SiTi), usada como suporte para a imobilização da CoTsPc, foi obtida através do processo sol-gel, porém com algumas modificação na sua fase final para a inserção da CoTsPc.

O óxido binário SiO₂/TiO₂ (SiTi) foi preparado adicionando-se 12 mL de solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ em 260 mL de uma solução etanólica 50% v/v de tetraetóxisilano (TEOS-Aldrich). Deixou-se sob refluxo e agitação por 2,5 h à temperatura de 353 K. A esta solução foram adicionados 520 mL de uma solução etanólica 6,5 % (v/v) de tetrabutóxido de titânio (IV) (TBOT-Aldrich). A mistura foi agitada por 3 h à temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados lentamente 68 mL de solução de HCl 0,8 mol L⁻¹ e agitado por 3 h à temperatura ambiente.

O compósito SiTi, ainda na forma sol, foi transferido para um béquer, e a temperatura elevada a 323 K, até a evaporação de 50% em volume do solvente. Foram, então, adicionados lentamente no sol 45 mg de CoTsPc dissolvidos em uma quantidade mínima de água, aproximadamente 5mL, até completa homogeneização.

Todo o material foi, então, seco em estufa a 383 K por 48 horas e posteriormente triturado. Os espectros eletrônicos foram obtidos para a CoTsPc em solução aquosa e para a CoTsPc imobilizada em SiTi em suspensão em tetracloreto de carbono. A região de interesse observada foi de 390 a 800 nm. Todas as medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Beckman modelo DU-640. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 mm.

3.7 Determinação da quantidade de CoTmPyP, CoHMP e CoTsPc imobilizadas

A quantidade de cobalto incorporado na estrutura das porfirinas e da ftalocianina pode ser determinada através da espectrometria de absorção atômica. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer 5100.

A abertura das amostras SiTiP/CoTmPyP, SiTiSb/CoTmPyP, SiTi/CoTsPc e SiTi/CoHMP foi realizada através da digestão a quente dos materiais em ácido nítrico concentrado. Após a digestão a suspensão foi filtrada e o sobrenadante recolhido para a análise.

3.8 Análise Química de Titânio

A análise de titânio na amostra SiTi foi realizada adicionando-se lentamente HF 40 % até a solubilização total do material. Aqueceu a 353 K por 40 min e diluiu-se para 100 mL com água bidestilada. Em seguida adicionou-se lentamente NH_4OH concentrado até o início da precipitação do hidróxido de titânio hidratado, adicionando-se um pequeno excesso. Deixou-se sob repouso por 3 h, filtrou-se, calcinou-se a 1173 K por 16 h, o sólido obtido foi pesado como TiO_2 .

3.9 Espectroscopia Eletrônica

A imobilização da TmPyP, TsPc e HMP nas matrizes, e sua posterior metalação foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis na região de 390 a 800 nm. Os espectros dos compostos não metalados SiTiP/TmPyP, SiTiSb/TmPyP e SiTi/HMP, e dos compostos metalados SiTiP/CoTmPyP, SiTiSb/CoTmPyP, SiTi/CoTsPc e SiTi/CoHMP foram obtidos em suspensão dos materiais em CCl₄. Os espectros dos complexos TmPyP e CoTsPc em solução aquosa e da HMP em etanol foram obtidos utilizando-se uma cela de caminho óptico de 1 cm. Todas as medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Beckman modelo DU-640.

Para os estudos do efeito do pH nas matrizes SiTiP/TmPyP e SiTiSb/TmPyP, estes materiais foram suspensos em uma solução aquosa para comparações com a TmPyP livre em solução aquosa.

3.10 Análise de Área Superficial Específica

A área superficial específica (SBET) foi determinada através da técnica de BET multiponto, no equipamento Micrometrics Flow Sorb II 2300, conectado a um controlador de fluxo.

3.11 Determinação da capacidade de troca

A capacidade de troca iônica máxima para as matrizes SiTiP e SiTiSb foi determinada com o íon K⁺, trocando-se o H⁺ por K⁺. Foram colocados 100 mg do material em 100 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl). A

suspensão foi agitada por 3 horas em temperatura ambiente. A titulação direta foi realizada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

3.12 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras para micrografia foram dispersas sobre a superfície de uma fita dupla face aderida ao porta amostra de alumínio. Em uma segunda etapa foi depositada sobre as amostras uma camada fina de condutor, no caso grafite. Para as micrografias com análise de emissão de Raios-X, via microsonda de EDS, foi depositado uma fina camada de carbono e, via detector de elétrons secundários, depositou-se uma fina camada de ouro.

As micrografias foram obtidas em um microscópio "JEOL JSM", com uma microsonda EDS da "TRACOR X – Ray".

3.13 Estudos Eletrocatalíticos

Estudos de voltametria cíclica estática foram realizados em um potenciostato PGSTAT-20 (Autolab). Uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada com um eletrodo de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e um eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho. Uma solução de KCl 1 mol L^{-1} foi usada como eletrólito de suporte. Nitrogênio puro e oxigênio foram usados para controlar a concentração de oxigênio na solução, a qual foi determinada através de um oxímetro Modelo DM-4 (Digimed). Todas as medidas foram realizadas a 293 K .

O eletrodo de pasta de carbono modificado foi preparado através da mistura dos materiais obtidos (SiTiP/CoTmPyP, SiTiSb/CoTmPyP, SiTi/CoTsPc e SiTi/CoHMP) com grafite em pó (99,9%, Fluka) na proporção de 1:1 (m/m), e algumas gotas de parafina líquida, até obter-se uma pasta homogênea. Esta pasta foi acondicionada dentro da cavidade existente no eletrodo, o qual consiste de um

disco de platina selado na extremidade do tubo de vidro, conectado a um fio de platina para o contato elétrico representado na Figura 8.

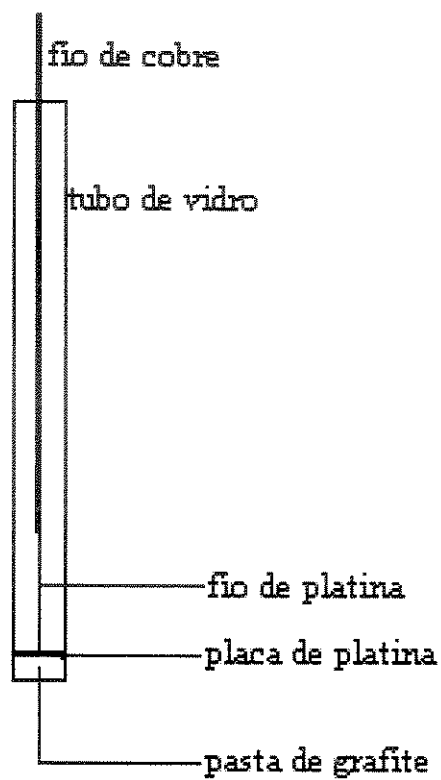


Figura 8 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono

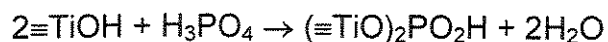
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e caracterização da matriz $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(\text{SiTi})$ e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{HPO}_4(\text{SiTiP})$

O método sol-gel utilizado na preparação de óxidos binários leva à obtenção de um material homogêneo com estrutura uniforme. A lenta gelatinização através da evaporação do solvente a baixas temperaturas pode assegurar um material com alta porosidade.

A matriz SiTi obtida apresenta-se como um material altamente poroso. A alta porosidade deste material está conjugada a uma alta área superficial específica, o que aumenta em muito o número de sítios disponíveis para uma posterior modificação. A síntese da matriz SiTi foi realizada de acordo com etapas descritas pelo método sol-gel através de catálise ácida. A acidez da fase sol favorece o direcionamento do sistema polimérico em uma rede pouco ramificada [83-84]. A adição de titânio promove interações nos óxidos mistos SiO_2/MO_2 a nível molecular, gerando o aparecimento de sítios ácidos na superfície, os quais não são encontrados em óxidos puros.

A inserção de íons fosfato leva a obtenção de um material com excelentes propriedades de troca iônica, atribuídas a formação de fosfato de titânio. Através da preparação da SiTiP a partir da solução aquosa de ácido fosfórico obtém-se um material com grupos fosfato homogeneamente dispersos por toda a matriz. A reação da matriz SiTi com o fosfato é representada pela equação a seguir:



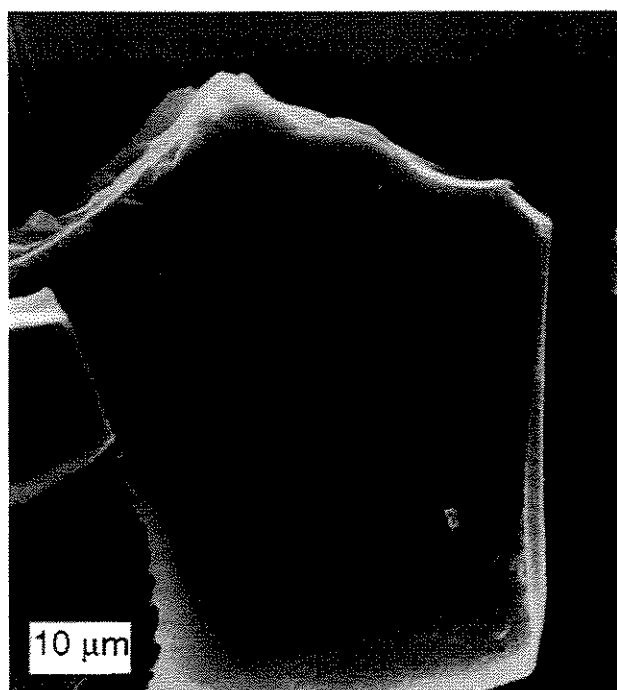
onde $\equiv\text{TiOH}$ representa o óxido de titânio (TiO_2) ligado à sílica da matriz.

A análise de raios-X indicou que o material conservou sua característica amorfa após a inserção dos grupos fosfatos, o que é esperado para materiais obtidos pelo processo sol-gel. A área superficial específica do material determinada para a matriz SiTiP foi de $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor é um pouco menor que o obtido para a SiTi ($800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), pois a entrada de grupos fosfatos diminui a área do material e também o volume médio dos poros.

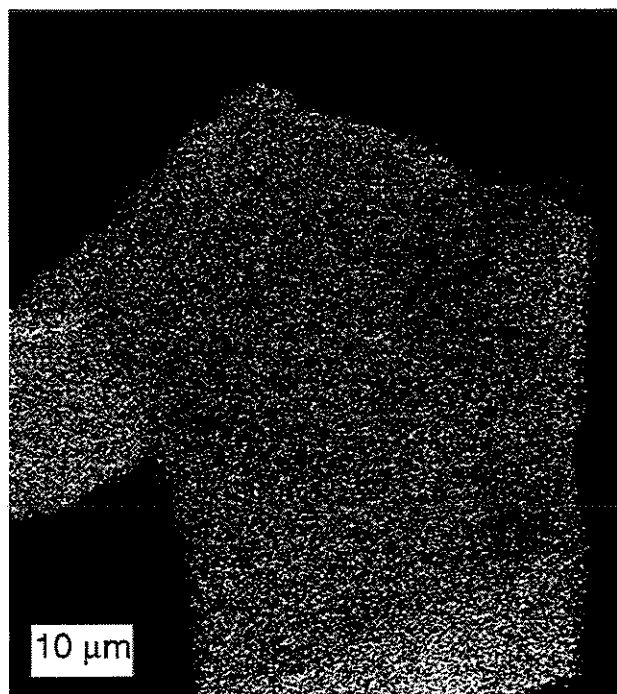
A quantidade de titânio encontrada para a matriz SiTiP foi de 14,8 % em massa. Foi também determinada a capacidade de troca do material, realizada para o íon K^+ , trocando-se o H^+ da matriz por K^+ , sendo obtido o valor de $0,58 \text{ mmol g}^{-1}$. Este parâmetro diz respeito à quantidade de íons fosfato na superfície da matriz SiTiP que podem sofrer interação com espécies positivamente carregadas.

A morfologia do material foi estudada através da microscopia eletrônica de varredura. No caso de materiais, a homogeneidade da superfície é um parâmetro muito importante devido à possibilidade da utilização do material em reações eletrocatalíticas. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 9.

A micrografia do compósito SiTiP é apresentada na Figura 9A. As partículas apresentam superfície irregular característica dos materiais obtidos pelo processo sol-gel, devido à trituração mecânica. A uniformidade da dispersão das partículas de TiO_2 pode ser verificada através do mapeamento por energia dispersiva (EDS) do titânio. A imagem correspondente a este mapeamento é apresentada na Figura 9B e observa-se que os átomos de titânio estão altamente dispersos na matriz. A linha de emissão utilizada foi de $\text{Ti } k\alpha=5,52 \text{ keV}$ e $\text{Ti } k\beta=4,93 \text{ keV}$, com ampliação de 1000 vezes [85].



A



B

Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura: A) foto da partícula, B) mapeamento de titânio

4.2 Preparação e caracterização da matriz $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (SiTiSb)

O antimonato de titânio, bem como o fosfato de titânio, possui propriedades de troca iônica e condutividade elétrica, o que torna o seu estudo muito interessante na área de materiais [20, 26-28]. A imobilização de compostos que apresentem propriedades catalíticas sobre a sua superfície pode levar à obtenção de materiais que possam ser utilizados em eletrocatalise.

Tendo em vista a ótima capacidade de troca iônica do antimonato e a grande acidez de sua superfície, foram realizados alguns estudos da imobilização da CoTmPyP na superfície da matriz SiTiSb. Este trabalho foi realizado em conjunto com o aluno de doutorado José Eduardo Gonçalves do grupo de trabalho do Professor Yoshitaka Gushikem, sendo que toda a preparação e caracterização do material foi recentemente publicada [82]. A TmPyP foi imobilizada na superfície da matriz sílica-titânia-antimonato (SiTiSb), com a obtenção do material SiTiSb/CoTmPyP, no intuito de se comparar as mudanças das propriedades desta porfirina devido a influência dos diferentes íons, fosfato e antimonato.

O óxido binário SiTi foi obtido pelo processo sol-gel, e a incorporação do íon antimonato foi realizada através da imersão do material em pentacloreto de antimônio (V), obtendo-se SiTiSb. A incorporação do antimonato pode ser representada pela equação a seguir:



Dentre as características do material, algumas devem ser salientadas. A quantidade de titânio obtida foi de 18,5 % em massa. O material apresentou uma alta área superficial $554 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que é muito próxima da matriz com fosfato. Uma característica marcante deste material em relação à matriz com fosfato é quanto à capacidade de troca iônica. No caso do fosfato, a capacidade foi de $0,58 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que para a matriz com antimônio foi de $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$, pelo menos três vezes maior.

4.3 Imobilização da TmPyP nas matrizes SiTiP e SiTiSb e estudos de espectroscopia eletrônica

As matrizes SiTiP e SiTiSb foram utilizadas na imobilização TmPyP, a fim de se estudar as propriedades catalíticas dos materiais após a metalação desta porfirina com o cobalto. Esta imobilização foi realizada utilizando-se como reagente de partida o tosilato de 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridil)-21-H,23-H-porfirina (TmPyP), cuja estrutura é apresentada na Figura 10. Esta porfirina apresenta cargas positivas devido aos grupos metil-piridil, os quais conferem solubilidade em água, permitindo a sua fácil imobilização em matrizes com propriedades de troca catiônica.

A imobilização foi realizada a partir da imersão de cada matriz em uma solução aquosa da porfirina, levando à obtenção dos seguintes materiais: SiTiP/TmPyP e SiTiSb/TmPyP. Observou-se que a TmPyP não é lixiviada mesmo após diversas lavagens, apresentando-se ligada de maneira estável à superfície das matrizes.

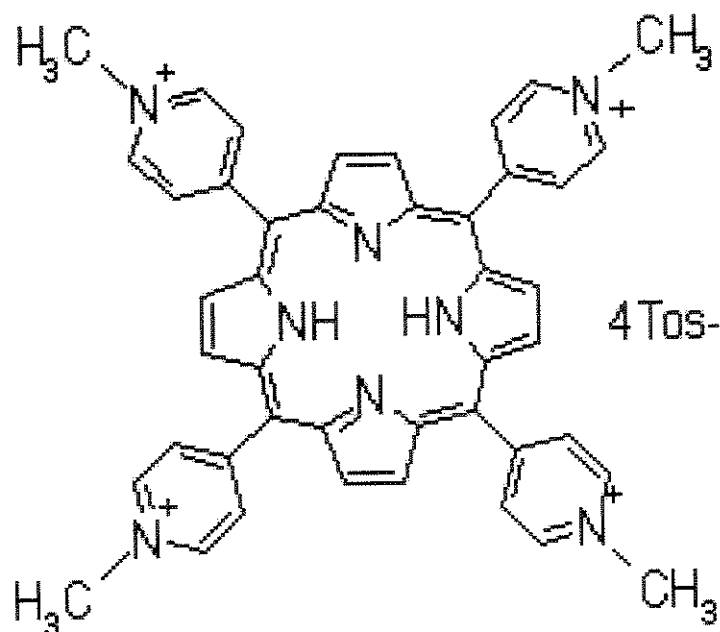
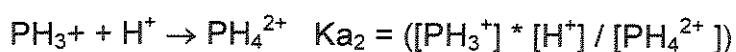
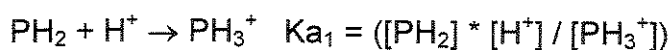


Figura 10 - 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridil)-21-H,23-H-porfirina

Com a imobilização da porfirina ocorre uma mudança de cor na matriz, que adquire a cor da porfirina. Esta mudança pode ser acompanhada através de espectroscopia eletrônica de UV-Vis, devido às porfirinas livres apresentarem um espectro eletrônico na região do UV-Vis muito característico. Para as porfirinas não metaladas o espectro apresenta 4 bandas na região do visível, entre 480 e 700 nm, que são chamadas bandas Q, sendo referentes às transições do anel porfirínico. Também apresentam uma banda muito intensa na região do UV, aproximadamente 390 e 425 nm, denominada de banda Soret. Estas bandas podem sofrer variações devido a mudanças na sua estrutura, o que interfere diretamente nas transições eletrônicas do material [31].

As porfirinas livres geralmente apresentam uma cor marrom, porém durante a imobilização da TmPyP em SiTiSb, observou-se que a porfirina não apresentou a cor marrom, mas uma coloração verde característica das porfirinas protonadas. No entanto, esta coloração sofria mudanças quando o material era seco (temperatura de 373 K), tornando-se marrom. Pode-se também observar a reversibilidade da mudança de cor, pois em contato com umidade o material tornava-se verde novamente, sendo que esta mudança dava-se rapidamente.

A cor verde ou marrom pode ser explicada devido às mudanças no núcleo das porfirinas ocorrida pela protonação do anel central. O núcleo das porfirinas contém átomos de nitrogênio do tipo imino (=N-) e do tipo pirrol (-NH-), capazes de aceitar prótons formando espécies monocátion (PH_3^+) ou dicátion (PH_4^{2+}); onde P é a porfirina; as quais são bem conhecidas espectroscopicamente [86]. É também conhecido que porfirinas solúveis não metaladas podem estar presentes em diferentes formas ácido/base, dependendo do pH do meio em que se encontra [45]. Em condições ácidas e à temperatura ambiente, o átomo de nitrogênio central da porfirina é protonado em dois passos conforme é esquematizado nas equações abaixo:



Neste caso, o nitrogênio pirrol (na forma da base livre) pode ser protonado levando à formação de um monocátion ou de um dicátion [45]. O esquema de equilíbrio de protonação das porfirinas é mostrado na Figura 11.

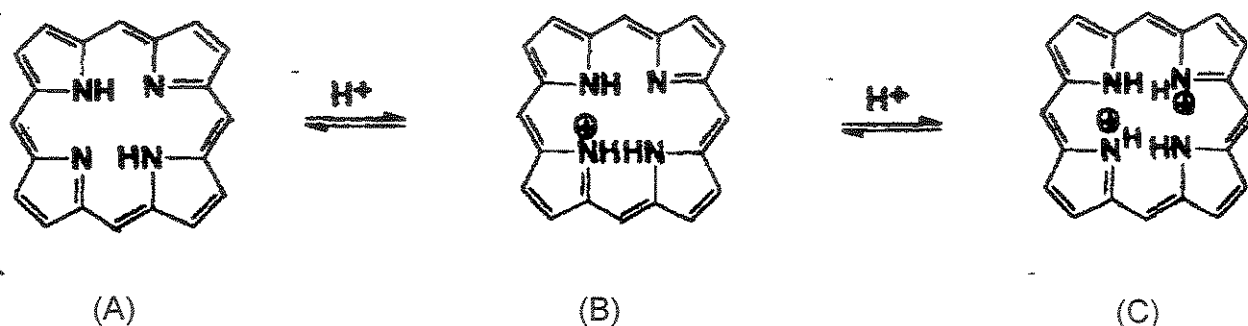


Figura 11— (A) Porfirina livre, (B) porfirina na forma monocátion e (C) porfirina na forma dicátion

Na maioria dos solventes somente é observada a base livre e a forma dicátion das porfirinas. No caso das N-metil-porfirinas, suas espécies monocátion são facilmente obtidas. A H_2TmPyP^{4+} , é uma porfirina solúvel com uma carga positiva periférica, apresentando um $pK_{a1} = 1,8$ (monocátion) e um $pK_{a2} = 0,8$ (dicátion) [88]. O espectro de absorção da H_2TmPyP^{4+} para um pH maior que 2, exibe uma banda em 422 nm e quatro bandas entre 500-a 700 nm, que é referente a forma livre.

Foram verificadas as mudanças espectrais decorrentes de variação de pH da TmPyP em solução aquosa, para se comparar as possíveis mudanças deste composto em solução e quando imobilizado sobre as matrizes SiTiSb e SiTiP. Estes estudos podem auxiliar na caracterização dos materiais obtidos e podem elucidar as mudanças de cor apresentadas pela matriz SiTiSb/TmPyP.

Na Figura 12 são apresentados os espectros obtidos para a TmPyP em solução aquosa em diferentes pH. Os valores de pH da solução foram ajustados com HCl 0,1 mol L⁻¹ e 1 mol L⁻¹.

Pode-se observar na Figura 12 a presença de quatro bandas bem definidas em 517(IV), 554(III), 584(II) e 640 nm (I) referentes às bandas Q da porfirina livre [89]. Não são observadas mudança nestas bandas em uma faixa de pH entre 7 e 2.

Pode-se verificar nos estudos com a TmPyP em solução, a protonação do anel porfirínico, levando à formação de uma espécie monocátion em um pH próximo a 1, comprovada através da mudanças nas intensidades relativas das bandas. Neste caso, há uma diminuição da intensidade da banda IV e um aumento nas bandas I e II. Por volta do pH 0,7 as bandas I (640 nm) e II (590 nm) são mais pronunciadas, sendo que a banda IV praticamente desaparece, devido a obtenção da forma dicátion da porfirina [87].

As mudanças de cor apresentadas pelo material SiTiSb/TmPyP pôde ser acompanhada através da espectroscopia eletrônica. Para a obtenção destes espectros o material foi suspenso em solução aquosa, sendo que o pH do meio em que a matriz se encontra pode ser monitorado facilmente através da adição de uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹. Pode-se também comparar espectros com os obtidos para o material SiTiSb/TmPyP, com os obtidos para a TmPyP não imobilizada. Na Figura 13 são apresentados os espectros eletrônicos para o material SiTiSb/TmPyP em três situações: suspenso em solução aquosa com pH neutro, em suspensão em tetracloreto de carbono e em meio aquoso ácido (HCl 1 mol L⁻¹).

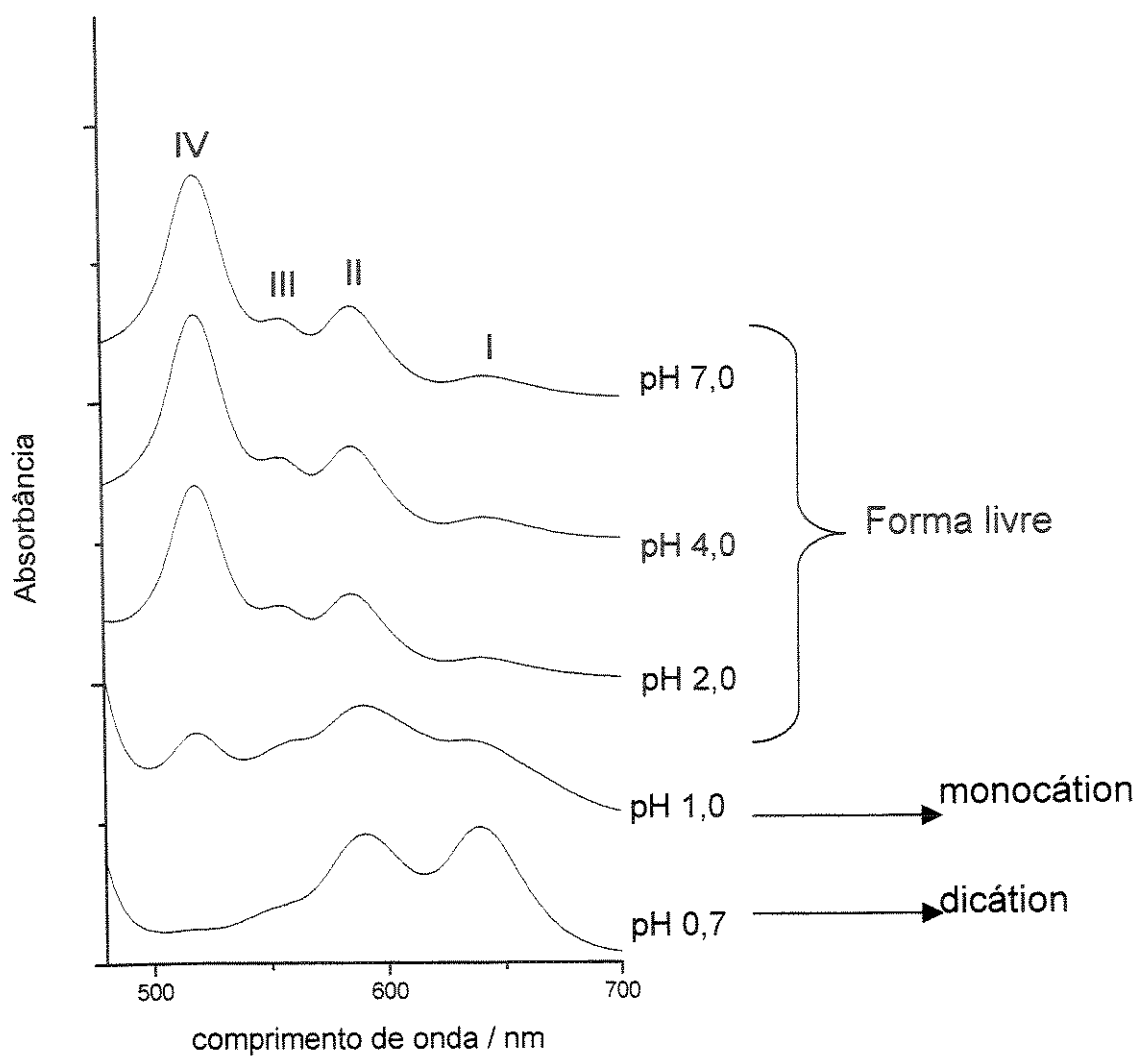


Figura 12 - Espectros de absorção para a TmPyP em diferentes pH, em solução aquosa.

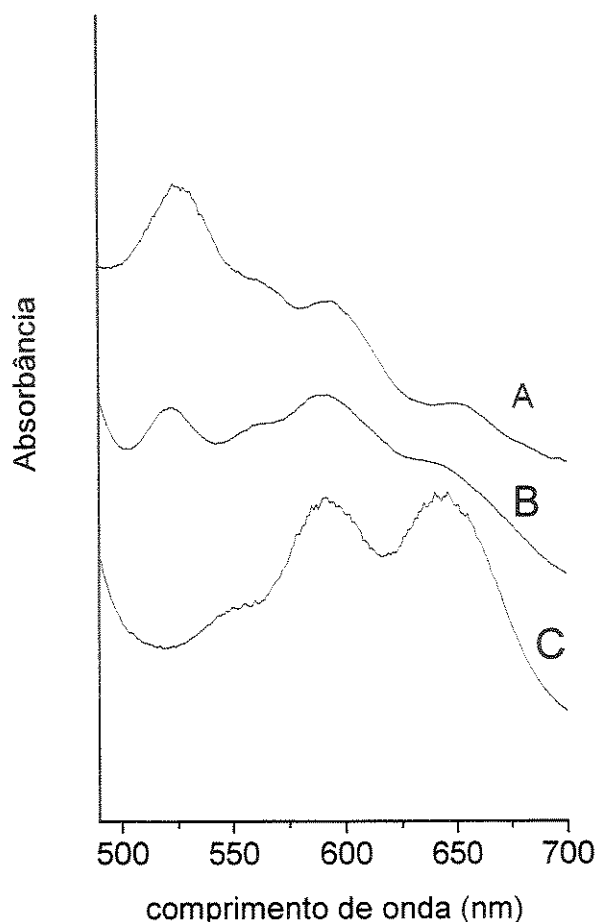


Figura 13 - Espectros eletrônicos obtidos para SiTiSb/TmPyP em: (A) CCl_4 seco, (B) em água e (C) em solução de HCl 1 mol L^{-1}

Observa-se na Figura 13B o espectro da SiTiSb/TmPyP em meio aquoso (pH 7,0), que representa o material na sua cor verde, enquanto que a Figura 13A o material esta suspenso em tetracloreto de carbono seco, com o material na sua forma marrom. Nestes dois espectros (13A e 13B) observa-se a presença das quatro bandas características da TmPyP em 517(IV), 554(III), 584(II) e 640 nm (I). Porém, na Figura 13B observa-se que as intensidades relativas das bandas sofrem mudanças muito significativas, não havendo mudanças no número de bandas.

A imersão da matriz SiTiSb/TmPyP em uma solução ácida provoca mudanças espectrais na intensidade relativa, bem como no número de bandas (Figura 13C), com a presença de 3 bandas em 545, 590 e 642 nm. Em comparação com os espectros da TmPyP não imobilizada e em solução aquosa, pode-se notar que o espectro da matriz em meio ácido é semelhante à forma dicátion em pH 0,7 para a TmPyP em solução aquosa (Figura 12).

Na Figura 14B são apresentados os espectros obtidos para a TmPyP em solução aquosa com a mesma porfirina imobilizada na matriz SiTiSb na sua forma verde.

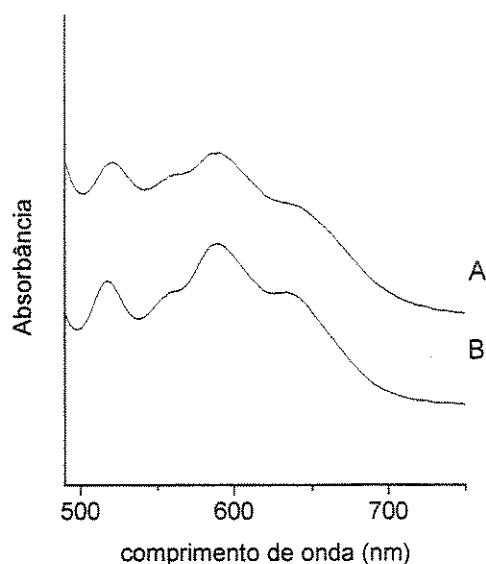


Figura 14 - Espectros eletrônicos obtidos para: (A) SiTiSb/TmPyP em solução aquosa e (B) TmPyP em solução de aquosa pH 1(monocátion)

Comparando-se os espectros da Figura 14 pode-se notar a semelhança entre o espectro para TmPyP em pH 1, que representa a forma monocátion (Figura 14A), com o material SiTiSb/TmPyP em solução aquosa (Figura 14B). Pode-se concluir neste caso que a cor verde da matriz SiTiSb/TmPyP é referente à porfirina na sua forma monocátion.

Os estudos com variação do pH também foram realizados com a matriz fosfato (SiTiP/TmPyP), para comparações com a matriz antimonato (SiTiSb/TmPyP).

No entanto não foi observado o fenômeno da mudança de cor para a mesma porfirina (TmPyP) imobilizada em SiTiP, sendo que o material apresenta a cor marrom característica das porfirinas livres não protonadas. Neste caso não houve qualquer alteração na cor da matriz em contato com a umidade, como foi observado para o material SiTiSb/TmPyP.

Os espectros obtidos para o material SiTiP/TmPyP são apresentados na Figura 15. Nesta figura são apresentados os espectros para SiTiP/TmPyP em solução aquosa com pH 7,0 e com pH 1,0.

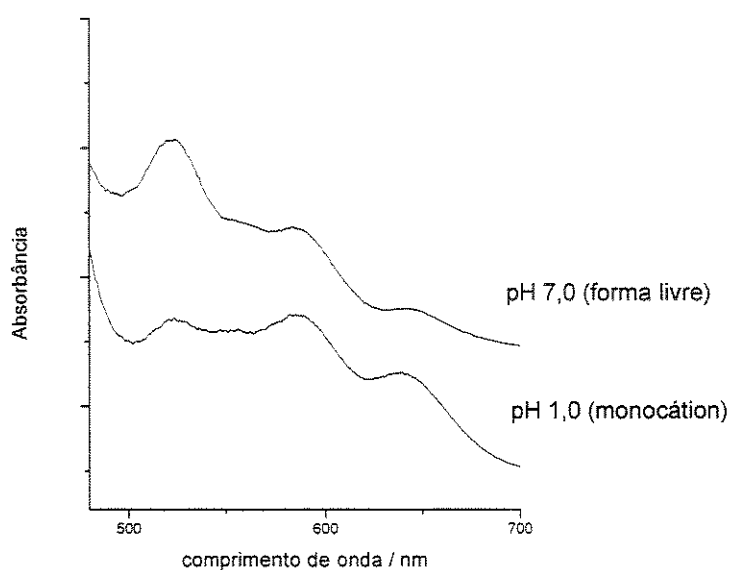


Figura 15 - Espectros eletrônicos obtidos para SiTiP/TmPyP em pH 7,0 e pH 1

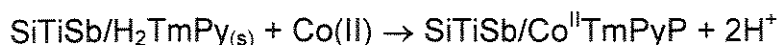
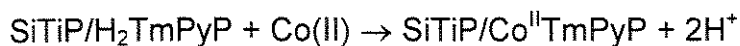
A imobilização da TmPyP na matriz SiTi não resultou em mudanças significativas na posição das bandas em relação ao composto em solução aquosa em pH 7,0, sendo observadas em 520, 559, 588 e 644 nm. No caso da TmPyP imobilizada na matriz fosfato (SiTiP), a matriz apresentou a coloração marrom em solução aquosa (pH 7,0), característica da porfirinas livres não protonadas. A porfirina encontra-se, portanto, na sua forma livre quando imobilizada na matriz

fosfato, não apresentando a cor verde observada para a matriz antimonato. O espectro da matriz em pH 1,0 apresenta mudanças em relação ao espectro para o pH 7,0 quanto à intensidade das bandas, sendo que o material apresenta a cor verde (Figura 12). Estas mudanças são devidas à protonação do anel da porfirina devido a acidez do meio, gerando uma espécie monocátion.

A mudança de cor na matriz antimonato pode estar relacionada com a acidez da matriz. Estudos com silicatos híbridos contendo porfirinas incorporadas, obtidas pelo processo sol-gel, mostraram que a protonação da porfirina ocorre devido ao ácido adicionado para catalisar a polimerização, e que em função da quantidade de ácido presente no meio, a porfirina pode encontrar-se na sua forma catiônica protonada [90]. Kulikov et al estudou o efeito da acidez da matriz em materiais híbridos orgânicos/inorgânicos, dopados com porfirinas. Observou-se que porfirinas não metaladas são protonadas em matrizes inorgânicas puras, porém a acidez da matriz pode ser reduzida em matrizes híbridas [91]. No entanto, o efeito da acidez da matriz na protonação do anel da porfirina não pode ser comprovado somente pelos estudos espectroscópios de UV-Vis. Neste tipo de estudo seria necessária a utilização de outras técnicas espectroscópicas para se determinar o mecanismo envolvido na protonação desta porfirina. Neste trabalho, pôde-se concluir que a TmPyP imobilizada na matriz antimonato encontra-se na forma monocátion, em presença de umidade, enquanto na matriz fosfato esta permanece na sua forma livre.

4.4 Metalação da TmPyP imobilizada nos materiais SiTiP e SiTiSb

A metalação da porfirina imobilizada foi realizada através da imersão dos materiais SiTiP/TmPyP e SiTiSb/TmPyP em uma solução de nitrato de cobalto. A metalação das matrizes SiTiP e SiTiSb são apresentadas no esquema a seguir:



Os materiais obtidos SiTiP/CoTmPyP e SiTiSb/CoTmPyP, apresentaram a mesma cor marrom. A quantidade de porfirina imobilizada determinada através análise de absorção atômica do cobalto, foi de $35 \mu\text{mol g}^{-1}$ para a matriz fosfato (SiTiP/CoTmPyP) e de $85 \mu\text{mol g}^{-1}$ para o antimonato (SiTiSb/CoTmPyP). Esta diferença representa uma quantidade cerca de 3 vezes maior de porfirina na matriz antimonato, estando coerente com os resultados de troca iônica obtidos para as matrizes SiTiP e SiTiSb. No caso da matriz fosfato, esta capacidade foi de $0,58 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que para a matriz com antimônio foi de $1,95 \text{ mmol.g}^{-1}$, o que representa um valor pelo menos três vezes maior para a matriz SiTiSb.

A metalação da porfirina imobilizada nas matrizes foi acompanhada por espectroscopia eletrônica de UV-Vis. Na Figura 16 são apresentados os espectros da SiTiP/TmPyP e a SiTiP/CoTmPyP, em suspensão em tetracloreto de carbono.

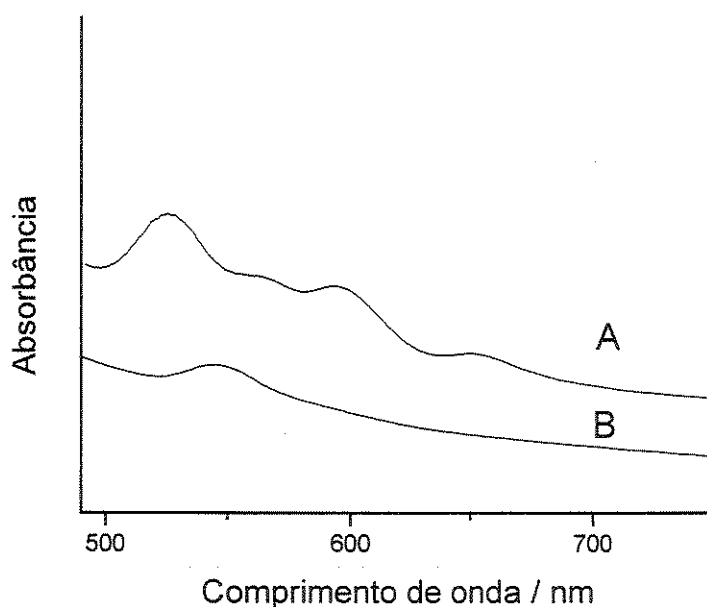


Figura 16 – Espectro eletrônico da (A) SiTiP/TmPyP e (B) SiTiP/CoTmPyP em suspensão em tetracloreto de carbono, na região de 490 a 750 nm

O espectro obtido após a metalação apresentou algumas diferenças em relação ao composto não metalado, principalmente quanto ao número de bandas,

comprovando portanto a metalação da porfirina. Pode-se observar que após a metalação o espectro apresentou apenas uma banda em 550 nm referente à banda Q (Figura 16B) enquanto que no espectro sem o metal pode-se observar quatro bandas em 520, 559, 588 e 644 nm (Figura 16A). A diminuição do número de bandas pode ser explicado devido a um aumento de simetria do composto com a inserção do cobalto no anel porfirínico, sendo que a simetria do composto passa de D_{2h} para D_{4h} [31]. A banda B não é apresentada neste estudo devido a matriz SiTi absorver na região desta banda impossibilitando qualquer comparação.

Na Figura 17 são apresentados os espectros obtidos para os materiais SiTiSb/TmPyP e a SiTiSb/CoTmPyP.

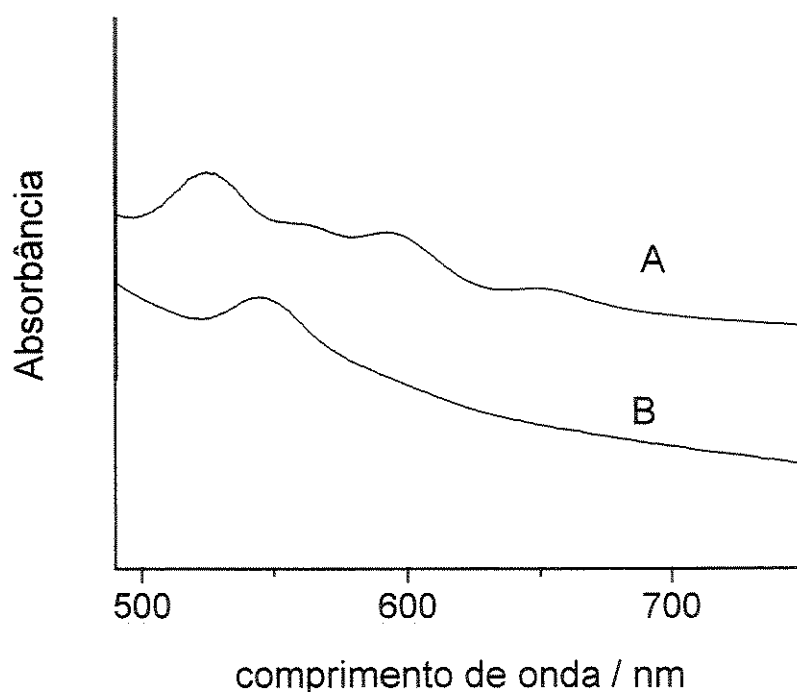


Figura 17– Espectro eletrônico (A) SiTiSb/TmPyP e (b) SiTiSb/CoTmPyP; em suspensão em tetracloreto de carbono seco, na região de 490 a 750 nm

Pode-se verificar que a matriz antimonato também apresenta mudanças no espectro obtido após a metalação comprovando a efetiva inserção do cobalto no anel porfirínico. Assim como foi observado para a matriz fosfato, houve uma diminuição no número de bandas Q, de quatro bandas em 520, 559, 588 e 644 nm (Figura 17A), para somente uma banda em 550 nm (Figura 17B). O comportamento também é explicado através da mudança da simetria do composto porfirínico de D_{2h} para D_{4h} , o qual foi observado para a matriz fosfato.

4.5 Estudos Eletroquímicos com a CoTmPyP imobilizada em SiTiP e SiTiSb

Alguns estudos mostraram que a metil-piridil-porfirina de cobalto (CoTmPyP) apresenta atividade catalítica na redução de oxigênio [70-92], tanto em solução ou quando adsorvida sobre uma superfície de grafite [90].

A fim de se investigar estas propriedades eletrocatalíticas foram realizados estudos de voltametria cíclica para os materiais SiTiP/CoTmPyP e SiTiSb/CoTmPyP. Para os estudos eletroquímicos foram utilizados eletrodos de pasta de carbono [93], preparados a partir dos materiais: SiTiP/CoTmPyP e SiTiSb/CoTmPyP. Estes eletrodos podem ser obtidos facilmente pela mistura dos materiais catalíticos com grafite em pó e óleo mineral.

Verificou-se que a atividade de redução de oxigênio é observada somente nas matrizes que contêm a porfirina metalada. Na Figura 18 são apresentados os voltamogramas para a matriz SiTiP sem a porfirina, após a imobilização (SiTiP/TmPyP) e após a inserção do metal (SiTiP/CoTmPyP), todos em presença de oxigênio. Estes voltamogramas foram obtidos em KCl 1 mol L⁻¹, a 298 K, com velocidades de varredura de 20 mV s⁻¹ e pH 6,8. Estas foram as condições para todos os estudos eletroquímicos realizados.

Observa-se através da Figura 18A que o material SiTiP/CoTmPyP apresenta um pico irreversível de redução em presença de oxigênio em aproximadamente -200

mV. Este comportamento indica a propriedade do material de eletrocatalisar O_2 dissolvido, através de interações do oxigênio com o metal central da porfirina, e neste caso o Co (II) é oxidado a Co (III). Nos voltamogramas obtidos para SiTiP sem a porfirina (Figura 18C) e para a matriz após a imobilização SiTiP/TmPyP (Figura 18B), observa-se também um pico de redução do oxigênio em aproximadamente -450 mV, porém neste caso a redução do oxigênio ocorre através das interações entre o oxigênio e o grafite da pasta de carbono, assim como acontece com eletrodos de platina, onde é observado este mesmo potencial de redução de oxigênio. Portanto, o material SiTiP/CoTmPyP apresenta um potencial de redução mais próximo de zero do que o encontrado para o grafite e para a platina, o que é importante em eletrocatalise, pois minimiza o efeito de espécies interferentes as quais são reduzidas em potenciais mais negativos, aumentando desta forma a seletividade do eletrodo.

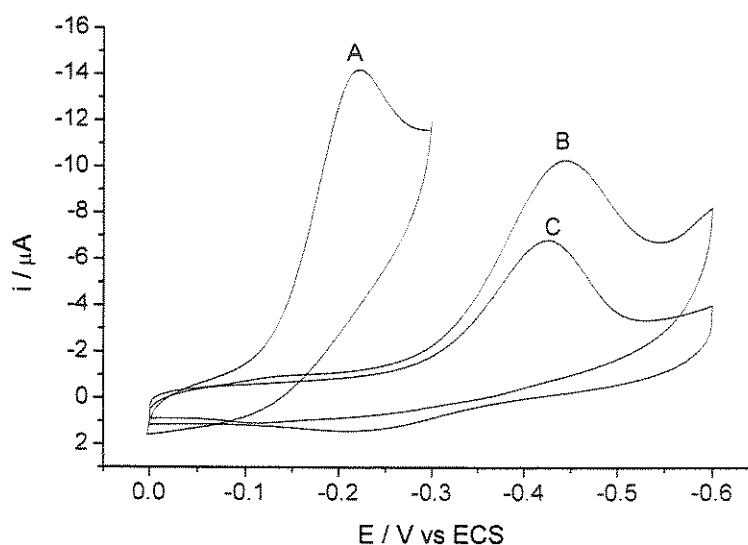


Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais (A) SiTiP/CoTmPyP, (B) SiTiPTmPyP e (C) SiTiP, em presença de oxigênio. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20$ mVs⁻¹.

Para a matriz antimonato o comportamento é o mesmo que o observado para a matriz fosfato. A Figura 19 apresenta os voltamogramas obtidos para os materiais SiTiSb/TmPyP e SiTiSb/CoTmP em presença de oxigênio.

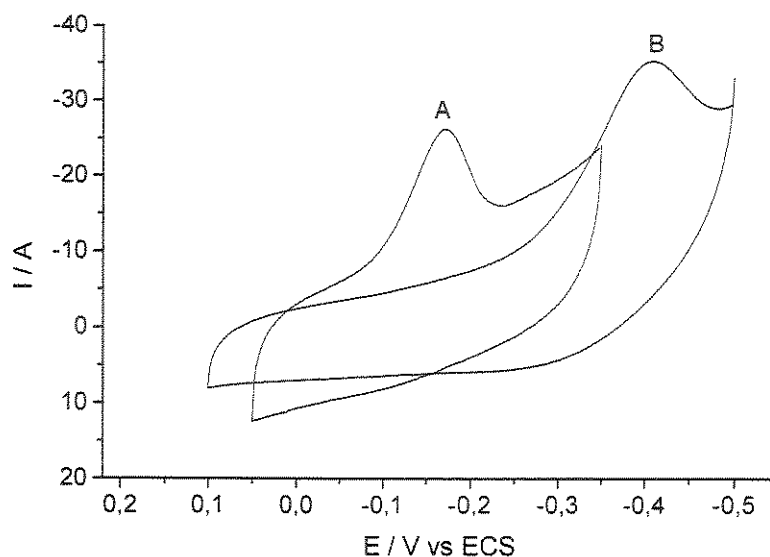


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais (A) SiTiSb/CoTmPyP e (B) SiTiSb/TmPyP, em presença de oxigênio (KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20$ mVs⁻¹)

Assim como para a matriz SiTiP, o potencial de redução de oxigênio é deslocado para um potencial mais próximo de zero no material SiTiP/CoTmPyP. No material SiTiSb/TmPyP sem o cobalto a redução do oxigênio é referente a interação do oxigênio dissolvido com o grafite da pasta de carbono do eletrodo.

O efeito do pH no potencial de redução das porfirinas metálicas em superfície de eletrodo de carbono é conhecido, sendo que nestes casos o O₂ é normalmente reduzido em um potencial entre -0.2 e -0.4 V [59,64, 94]. Esta dependência foi investigada para os materiais, através da variação do pH da solução do eletrólito de suporte em uma faixa de pH de 1 a 7. Os voltamogramas obtidos para o material SiTiP são apresentados na Figura 20, e para o material SiTiSb na

Figura 21. As medidas foram obtidas em solução de KCl 1 mol L⁻¹, em presença de oxigênio.

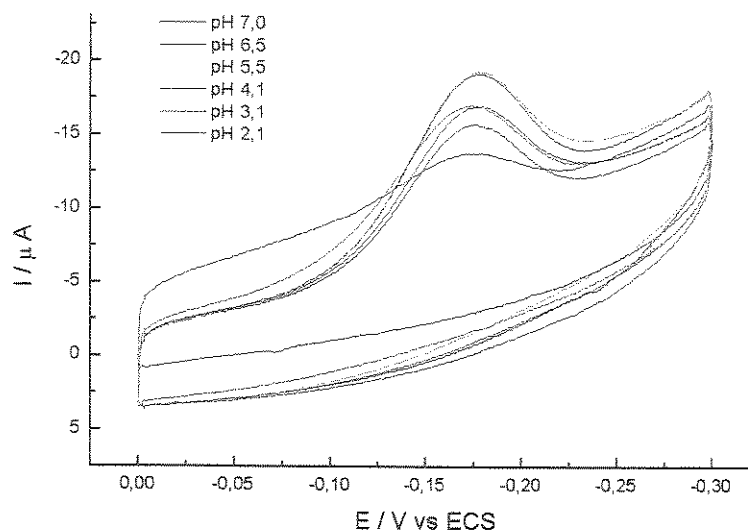


Figura 20 – Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para o material SiTiP/CoTmPyP. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L⁻¹ e $v=20$ mVs⁻¹

Observou-se que na faixa de pH entre 2 e 7 não houve mudanças quanto à posição do pico de redução, tanto para o material SiTiP quanto para o material SiTiSb. No entanto, abaixo do pH 2,0 a curva voltamétrica alterou-se sensivelmente, com uma diminuição da corrente de pico e perda de definição dos voltamogramas. O que deve estar ocorrendo é que em valores de pH abaixo de 2 há uma protonação dos grupos silanóis da sílica, regenerando as espécies $\equiv\text{SiOH}_2^+$, cujo ponto isoelétrico está entre 1,2 e 2,5. Esta regeneração pode causar o lixiviamento das espécies suportadas sobre a superfície da sílica. Os resultados obtidos indicaram uma faixa de pH de trabalho entre 2,5 a 7, o que possibilita a realização de análises sem necessidade de alterar-se o pH do meio, como por exemplo em medidas de águas naturais. Este comportamento possibilita a realização de medidas em soluções com pH neutro com uma eficácia muito grande, ao contrário de diversas porfirinas que apresentam melhores resultados em pH muito baixos [59,64].

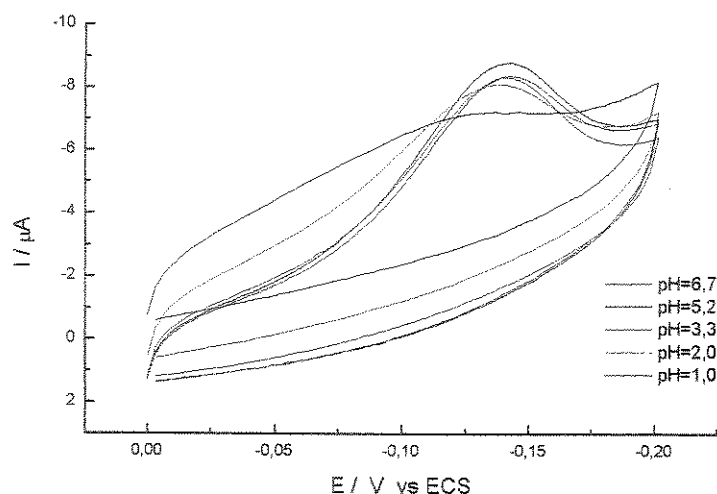


Figura 21 - Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para SiTiSb/CoTmPyP. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20$ mVs⁻¹

Estudos com diferentes velocidades de varredura também indicaram um deslocamento do potencial catódico em função do aumento da velocidade para os materiais SiTiP/CoTmPyP (Figura 22) e SiTiSb/CoTmPyP (Figura 23), característico de sistemas difusionais [95]. Eletrodos de pasta de carbono são exemplos de sistemas controlados por difusão, portanto esta dependência é intrínseca ao material.

A relação entre a concentração de O₂ e a corrente de pico dos respectivos eletrodos foi verificada através de estudos com voltametria cíclica estática. Para isso foi borbulhado lentamente oxigênio na solução do eletrólito de suporte, sendo que a concentração de O₂ foi monitorada através do eletrodo de Clark. A Figura 25 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para SiTiP/CoTmPyP e a Figura 26 os resultados obtidos para SiTiSb/CoTmPyP em diferentes concentrações de O₂.

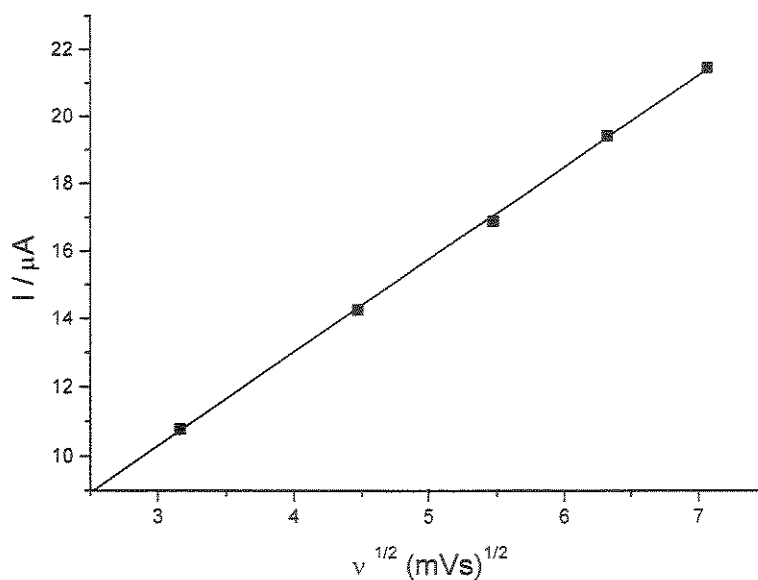


Figura 22 – Gráfico da corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o material SiTiP/CoTmPyP

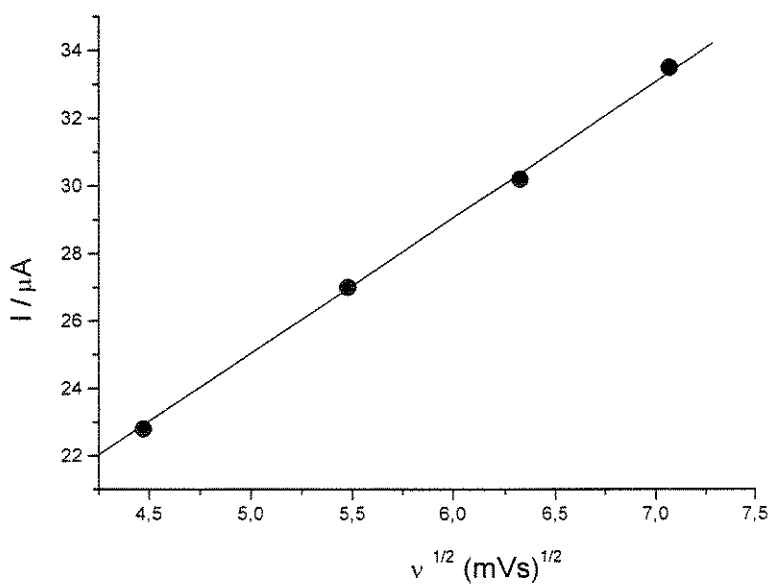


Figura 23 - Gráfico da corrente de pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o material SiTiSb/CoTmPyP

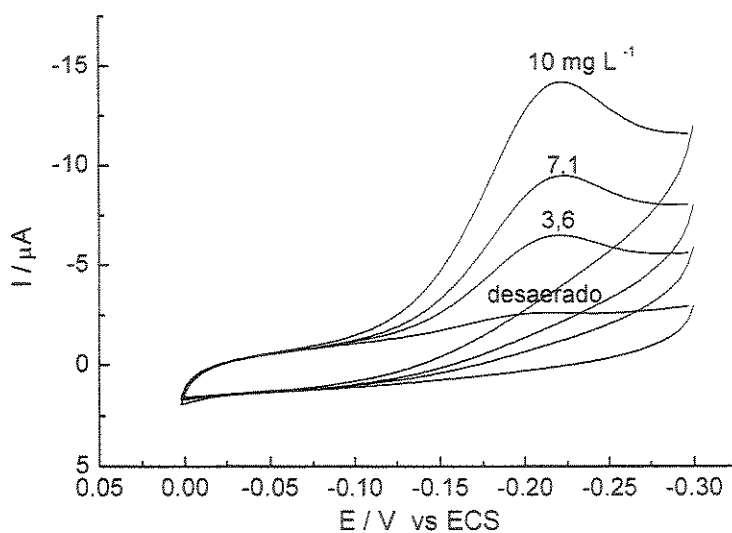


Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTiP/CoTmPyP em diferentes concentrações de oxigênio. (KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20 \text{ mVs}^{-1}$)

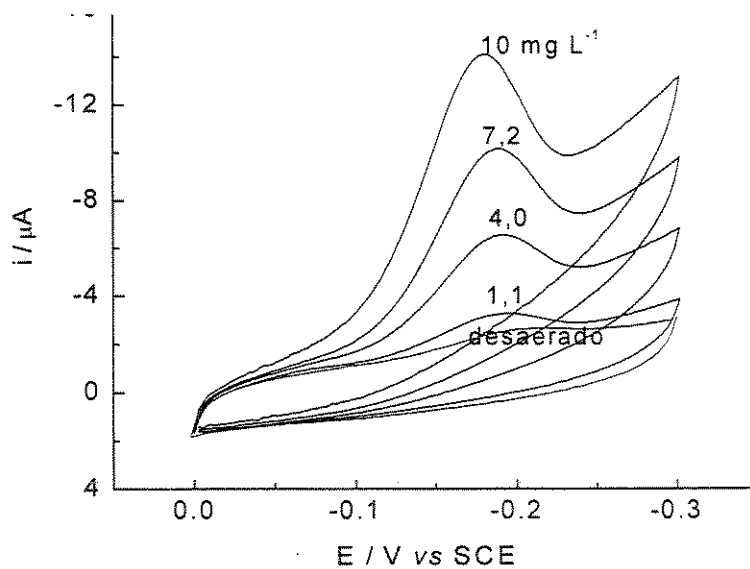


Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTiSb/CoTmPyP em diferentes concentrações de oxigênio utilizando-se eletrodos modificados (KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20 \text{ mVs}^{-1}$)

Pode-se observar através das Figuras 25 e 26, um pico catódico referente à redução de oxigênio, em aproximadamente $-0,210$ mV para SiTiP/CoTmPyP e por volta de $-0,180$ V para SiTiSb/CoTmPyP. Estes potenciais apresentaram-se constantes mesmo com o aumento da concentração de O_2 .

Nestes voltamogramas também pode-se observar uma dependência da corrente em função desta concentração, melhor visualizada nas Figuras 27 e 28. Pode-se observar que os materiais apresentaram uma faixa linear de concentração de oxigênio entre 0 e 10 mg L^{-1} , para os dois eletrodos, Figura 26 e Figura 27. Esta linearidade é muito importante na construção de eletrodos seletivos.

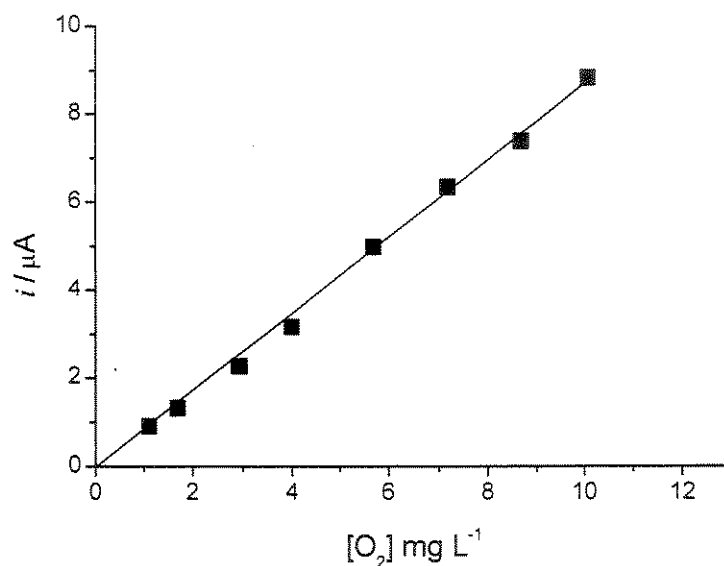


Figura 26 – Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTiP/CoTmPyP.

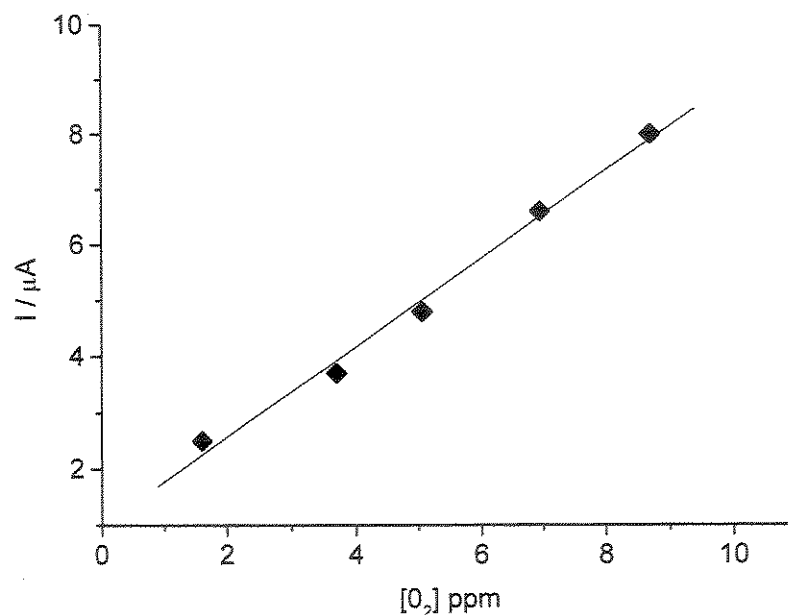


Figura 27 - Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTiSb/CoTmPyP

Estes eletrodos apresentaram também uma boa estabilidade ao serem submetidos a sucessivas varreduras em uma solução de KCl 1 mol L⁻¹ saturada com oxigênio. Não foram observadas diminuições significativas na corrente de pico catódica para nenhum dos eletrodos após 80 ciclos (Figura 28). Este comportamento indica que o lixiviamento das espécies eletroativas em solução concentrada do eletrólito de suporte pode ser considerada desprezível.

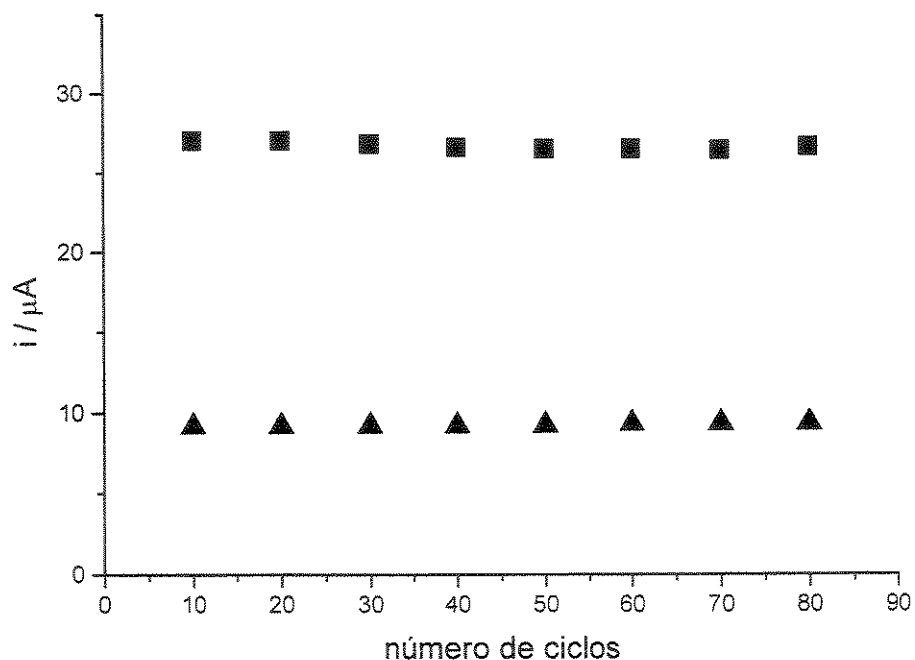


Figura 28– Relação entre a corrente de pico catódica em função do número de ciclos: SiTiP/CoTmPyP (■) e SiTiSb/CoTmPyP (▲), utilizando-se eletrodos modificados ($v=20 \text{ mVs}^{-1}$).

4.6 Imobilização da CoTsPc na matriz SiTi

Os complexos CoTsPc foram sintetizados a partir da síntese proposta por Weber e Busch [38], porém com algumas modificações. A imobilização das CoTsPc na matriz SiTi pode ser entendida através de adsorção da ftalocianina, sendo que a matriz apresenta-se na sua forma ácida. Esta adsorção pode ser representada pela equação abaixo:



A interação da ftalocianina com a superfície da matriz foi apresentada por Kubota *et al* [55], onde FeTsPc é imobilizada na superfície de uma matriz de sílica modificada com óxido de titânio. A adsorção da MTsPc, cuja estrutura é representada na Figura 29, em superfície de TiO_2 foi estudada por Deng [96], o qual atribui esta adsorção, a uma ligação química entre o grupo sulfônico (SO_3^-) preferencialmente do que com o metal central, por causa do excesso de carga positiva no TiO_2 . Observou-se também que a TsPc não metalada, pode ser facilmente adsorvida no material [96], comprovando a ligação entre os grupos sulfônicos da ftalocianina e o TiO_2 .

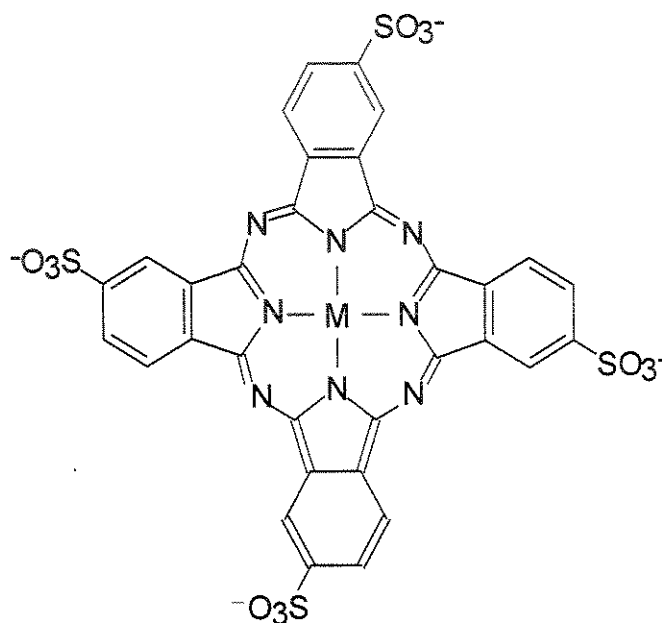


Figura 29– Ftalocianina Metálica Tetrassulfonada

Neste trabalho tentou-se imobilizar a CoTsPc na matriz SiTi, obtida pelo processo sol-gel (cuja preparação é descrita no item 3.1), porém não foram obtidos bons resultados. Vários caminhos foram tentados para esta imobilização, como a utilização de matrizes com diferentes concentrações de titânio (6, 11 e 18% de titânio em relação a sílica), porém nenhuma destas matrizes apresentaram uma imobilização significativa da ftalocianina. A não imobilização da CoTsPC está

relacionada com a dimerização das ftalocianinas em solução aquosa. A dimerização leva à formação de complexos com elevado tamanho, devido à polimerização das moléculas da ftalocianina. O aumento de tamanho pode impedir a imobilização deste complexo na matriz SiTi, visto que esta matriz é altamente porosa, com poros muito pequenos, em torno de 1,9 nm.

No caso da MTsPc existe também a contribuição dos grupos $-\text{SO}_3^-$, o qual apresenta uma alta carga negativa, que é compensada pelo contra-íon do composto, que neste caso é o sódio (Na^+), o qual é dificilmente solvatado. Este íon permanecendo no composto pode sofrer repulsão pela matriz, que é também altamente positiva devido aos sítios ácidos do titânio presente na matriz.

A imobilização da CoTsPc na matriz SiTi só foi possível através da adição da ftalocianina quando a matriz encontrava-se ainda na forma de sol. Neste caso o solvente (etanol) foi evaporado até uma proporção de 50% do seu volume e adicionou-se então a ftalocianina dissolvida no mínimo possível de quantidade de água. Os resultados indicaram uma boa homogeneidade do material. Não foi observada lixiviação da ftalocianina imobilizada no material durante a sua purificação através de lavagens sucessivas com água. Neste caso, a imobilização (ou encapsulamento) da ftalocianina na matriz SiTi pode ser representada pelo esquema mostrado na Figura 30.

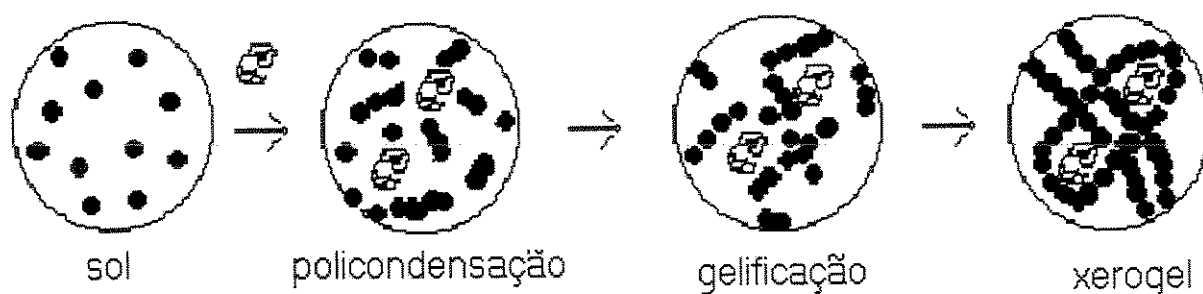


Figura 30 – Esquema de encapsulamento pelo processo sol-gel

No esquema de encapsulamento, apresentado na Figura 30, uma solução do composto a ser imobilizado é adicionada ainda na fase polimerização do processo

sol-gel (fase sol). Ocorre um aumento das ligações cruzadas devido a policondensação, levando a formação do gel. A matriz é então formada em torno do composto, mantendo-o preso dentro dos poros [97].

A caracterização do material obtido (SiTi/CoTsPc) indicou um valor de área superficial específica de $411 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com uma quantidade de CoTsPc incorporada de $240 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de se estudar a morfologia do material, podendo-se verificar através desta técnica a dispersão do titânio na matriz (Figura 31) e a foto da partícula (Figura 31A). Pode-se observar através do mapeamento de titânio representado pelos pontos brancos na Figura 31B, que o titânio encontra-se homogeneamente disperso por toda a CoTsPc, não sendo observados aglomerados. Esta distribuição homogênea do titânio é esperada para a matriz SiTi obtida pelo processo sol-gel.

Assim como para as porfirinas, a espectroscopia eletrônica é uma das melhores formas de caracterização das ftalocianinas. Isto deve-se ao fato destes compostos apresentarem espectros característicos, os quais podem sofrer variações devido a mudanças na sua estrutura, o que interferem diretamente nas transições eletrônicas do material. A imobilização da CoTsPc foi acompanhada através dos espectros eletrônicos na região do Uv-Visível. Os espectros obtidos para a CoTsPc em solução aquosa, e para o material SiTi/CoTsPc em suspensão em tetracloreto de carbono são apresentados na Figura 32.

No espectro eletrônico da CoTsPc em solução aquosa pode-se notar a presença de duas bandas alargadas em 670 e 610 nm, que são referentes a banda Q das ftalocianinas. A banda em 670 nm é atribuída à forma monomérica e em 610 nm é atribuída à forma dimérica [69]. Após a imobilização do composto na matriz o espectro eletrônico não apresentou deslocamentos significativos nas posições das bandas. A diferença de absortividade entre as formas monoméricas e dimérica observadas no espectro refere-se à diferença da concentração da CoTsPc em solução e quando imobilizada na matriz SiTi, sendo que no gráfico as absorbâncias são apresentadas somente em termos de unidades arbitrárias.

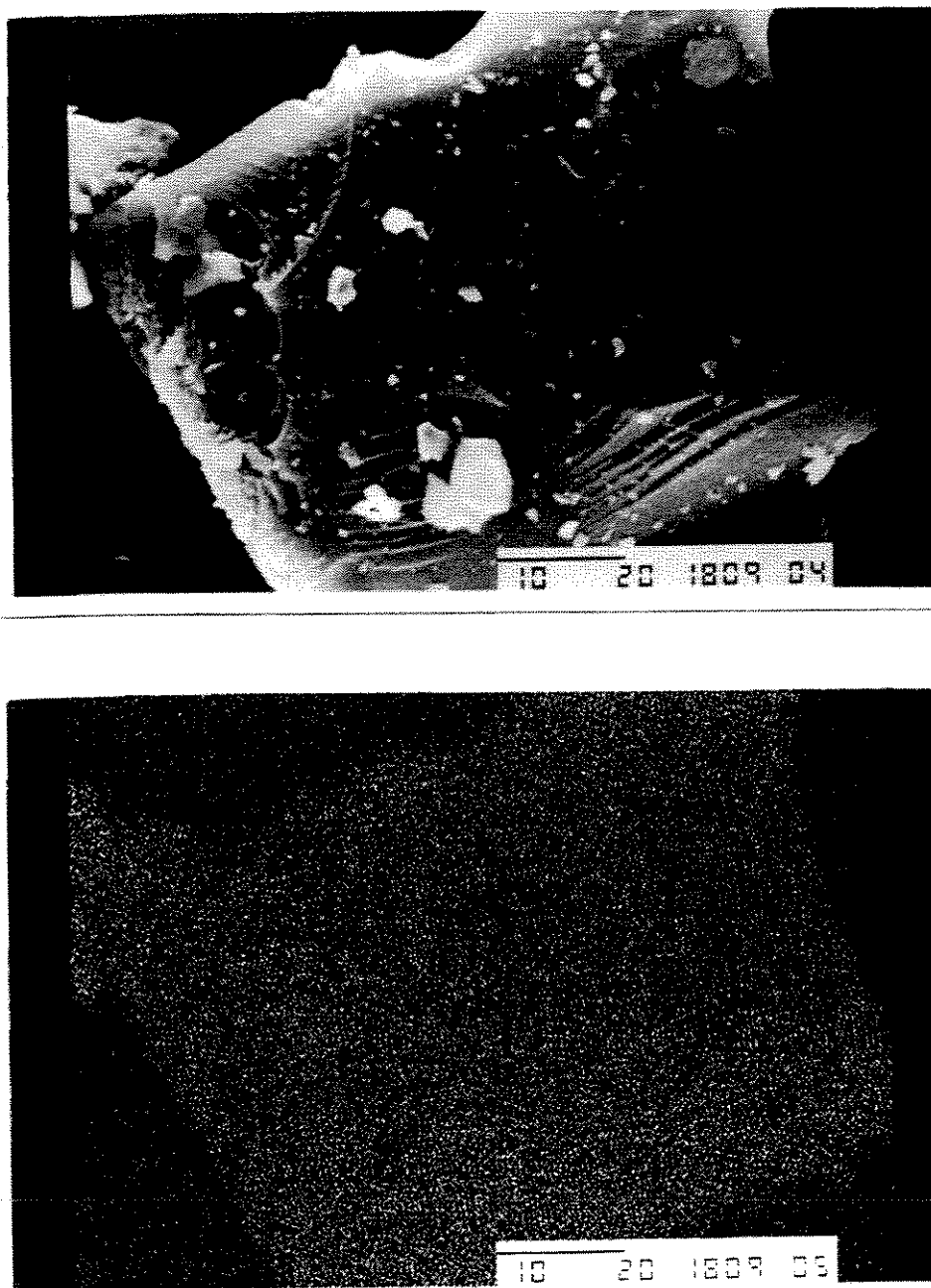


Figura 31– Microscopia eletrônica de varredura para o material SiTi/CoTsPc: A) foto da partícula, B) mapeamento de titânio ($Ti\ \alpha=5.52\text{ keV}$ e $Ti\ \beta=4.93\text{ keV}$, com ampliação de 1000 vezes) [85]

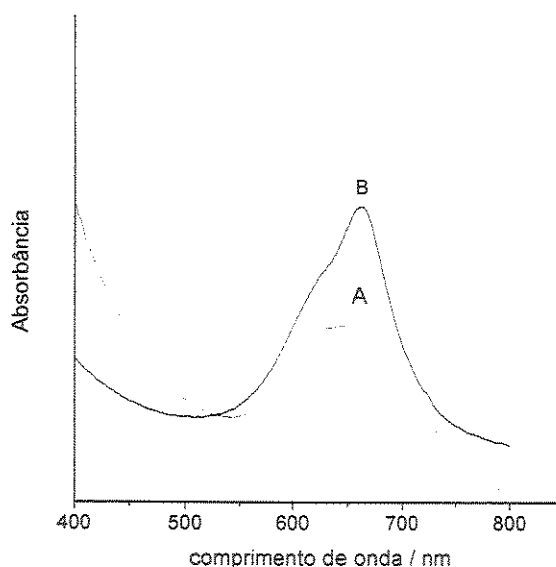


Figura 32- Espectro eletrônico UV-Vis da A)CoTsPc em solução aquosa e B)SiTi/CoTsPc em suspensão de CCl₄

4.7 Estudos Eletroquímicos SiTi/CoTsPc

A CoTsPc apresenta propriedades eletrocatalíticas na redução de oxigênio, a qual pode ser observada em diversas porfirinas e ftalocianinas de ferro e cobalto. As propriedades catalíticas do material SiTi/CoTsPc na eletrorredução de O₂ foram investigadas através de estudos de voltametria cíclica.

Na Figura 33 são apresentados os voltamogramas para o material SiTi/CoTsPc na presença e na ausência de oxigênio. É apresentado ainda o voltamograma relativo a matriz SiTi em presença de oxigênio. Todos os estudos eletroquímicos foram realizados em KCl 1 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e temperatura de 298 K.

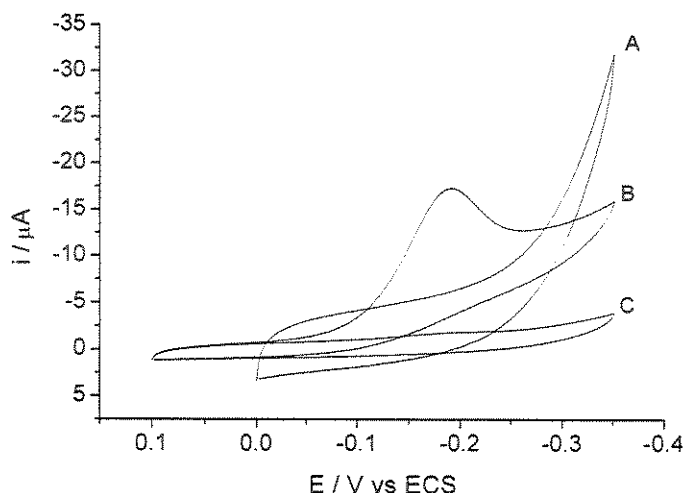


Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais: (A) SiTi na presença de oxigênio, (B) SiTi/CoTsPc na presença de oxigênio e (C) SiTi/CoTsPc na ausência de oxigênio, (KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20$ mVs⁻¹)

Através dos voltamogramas da Figura 33 pode-se observar que o material SiTi não apresenta atividade catalítica em presença de oxigênio. A atividade catalítica somente é observada para o material SiTi/CoTsPc em presença de oxigênio, com um pico em aproximadamente $-0,180$ V, sendo que na ausência de oxigênio este pico desaparece. Estudos de velocidade de varredura em função do potencial para os materiais SiTi/CoTsPc indicaram uma reação controlada por difusão, o que é esperado para eletrodos de pasta de carbono.

A influência do pH no potencial de redução do O₂ também foi estudada, pois o pode provocar deslocamentos no potencial de redução. Os estudos para a SiTi/CoTsPc são apresentados na Figura 34.

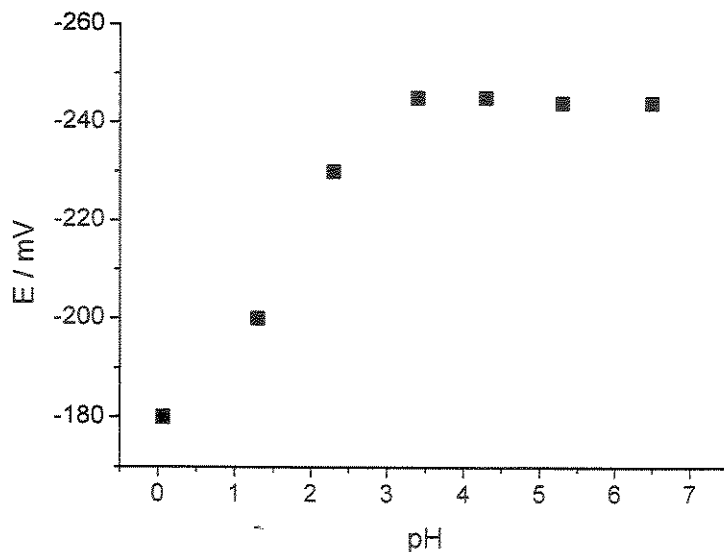


Figura 34 - Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoTsPc. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20$ mVs⁻¹

Pode-se observar que o potencial de redução mantém-se constante entre o pH 7,0 até aproximadamente pH 4,0. Abaixo do pH 4,0 observa-se uma diminuição do potencial de redução. Porém, assim como foi observado para os materiais SiTiP/CoTmPyP e SiTiSb/CoTmPyP, as medidas voltamétricas ficam comprometidas em pH abaixo de 3,0. Neste caso os voltamogramas começam a perder definição devido à protonação dos grupos silanóis, regenerando as espécies $\equiv\text{SiOH}_2^+$.

A resposta eletrocatalítica do material na redução de oxigênio foi investigada através da variação da concentração de oxigênio na solução (Figura 35).

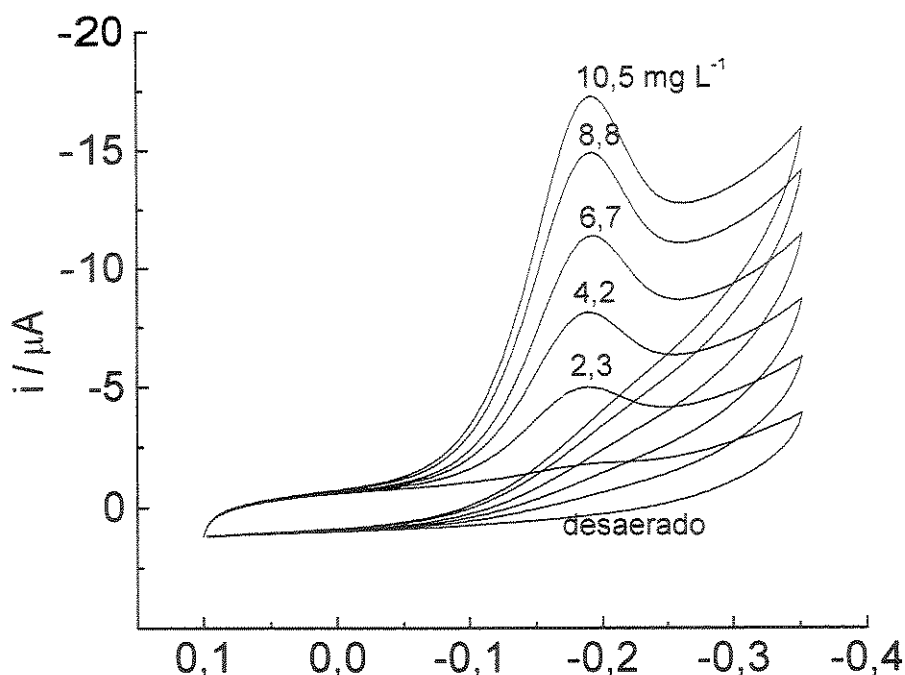


Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTi/CjoTsPc em diferentes concentrações de oxigênio utilizando-se eletrodos modificados. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20$ mVs⁻¹.

Observa-se um aumento da corrente em função do aumento da concentração de oxigênio, sendo que a linearidade de resposta pode ser melhor observada através do gráfico da corrente obtida em função concentração de oxigênio na solução, apresentado na Figura 36. Observa-se um aumento linear de corrente em função do aumento da concentração de O₂ entre 0 e 10 mg L⁻¹. As medidas foram repetidas diversas vezes, sendo que a linearidade de resposta foi obtida em todas as medições.

Quanto à estabilidade dos eletrodos, verificou-se que mesmo após sucessivas varreduras em uma solução saturada com oxigênio não foram observadas diminuições significativas na corrente de pico catódica mesmo após 80 ciclos, Figura 37.

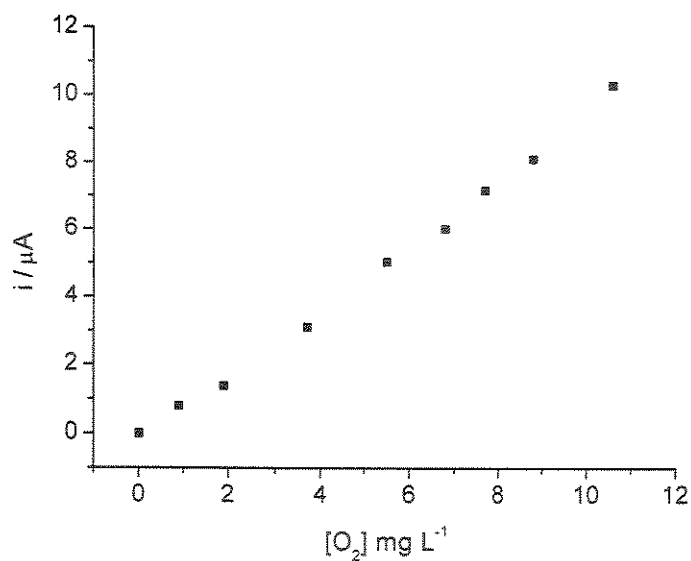


Figura 36 - Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoTsPc.

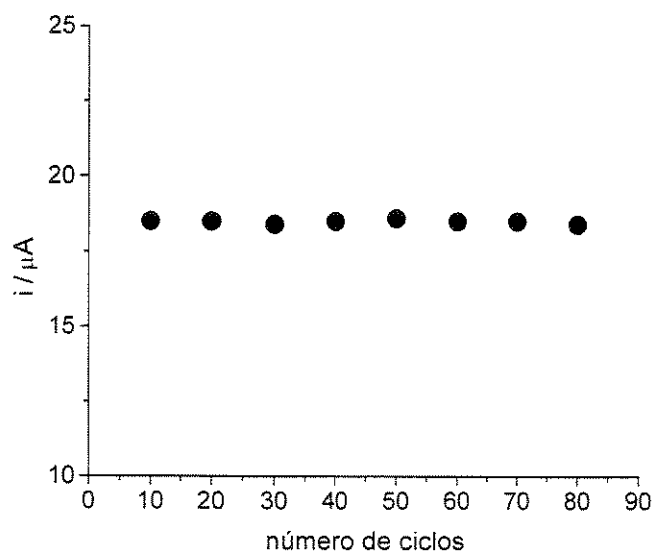


Figura 37 – Relação entre a corrente de pico catódica em função do número de ciclos para o material SiTi/CoTsPc, utilizando-se eletrodos modificados ($v=20 \text{ mVs}^{-1}$).

4.8 Imobilização da Hematoporfirina na matriz SiTi

A matriz SiTi foi utilizada na imobilização da hematoporfirina (HMP). Um aspecto importante nos estudos de imobilização com a HMP é devido ao fato desta porfirina não sofrer o processo de dimerização observado na ftalocianina metálica tetrassulfonada (MTsPc) quando em solução. Esta dimerização dificulta a imobilização em matrizes porosas, com poros muito pequenos, devido ao tamanho dos complexos diméricos formados. A HMP também foi escolhida para que se pudesse comparar os resultados obtidos com a CoTmPyP, imobilizada na matriz SiTi contendo o íon fosfato (SiTiP) e o íon antimonato (SiTiSb), cujos resultados foram discutidos neste trabalho.

A imobilização da hematoporfirina livre (HMP) na matriz sílica-titânio (SiTi), deve ocorrer através da ligação -COO-Ti , que é formada entre os grupos carboxílicos da porfirina com o TiO_2 , semelhantemente ao que acontece com a mesma porfirina imobilizada em Nb_2O_5 [99,100]. A imobilização da HMP na matriz SiTi pode ser representada pelo esquema apresentado na Figura 38.

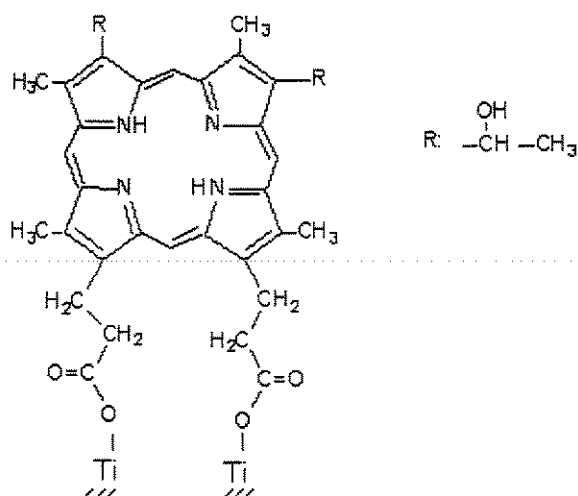


Figura 38– Imobilização da Hematoporfirina em SiTi

A imobilização da HMP na matriz SiTi foi realizada através da imersão da matriz em uma solução etanólica da HMP. A metalação desta porfirina foi realizada após a sua imobilização, pela imersão do material em uma solução nitrato de cobalto $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O material contendo a HMP foi lavado diversas vezes com etanol não havendo lixiviação da CoHMP. O material obtido apresentou uma área superficial específica de $314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com uma quantidade de porfirina imobilizada na matriz de $126 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$. A imobilização da HMP na matriz SiTi e sua metalação foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Os espectros desta porfirina em solução alcoólica, quando imobilizada sobre a superfície da matriz e após a metalação com cobalto, são apresentados na Figura 40.

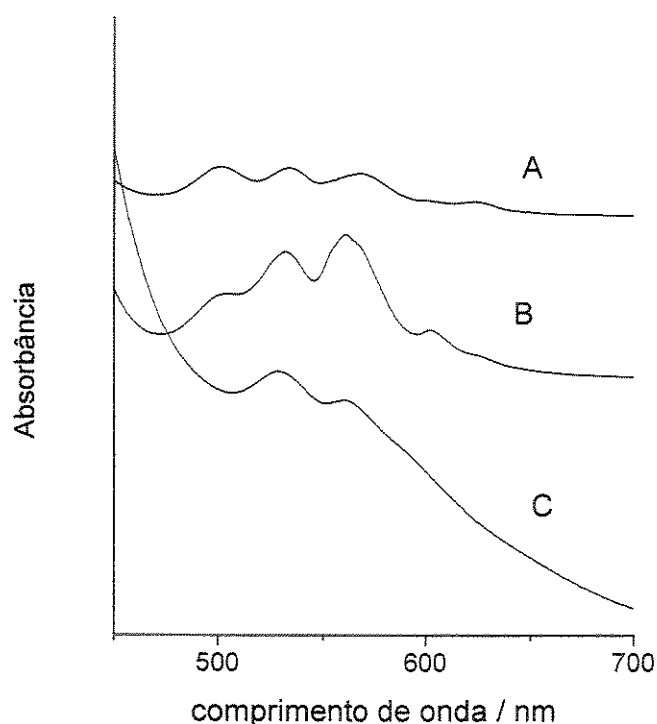


Figura 39 - Espectro eletrônico da A) HMP em solução alcoólica, B) SiTi/HMP em CCl_4 e C) SiTi/CoHMP em CCl_4

Pode-se observar no espectro da HMP 4 bandas referentes as bandas Q, 499, 530, 565 e 618 nm (Figura 39A). Após a adsorção na matriz SiTi não há grandes alterações no número de bandas, porém pode-se notar diferenças nas intensidades entre estas bandas (Figura 39B). A metalação é realizada após a sua imobilização, através da imersão do material em uma solução do metal escolhido e o espectro é apresentado na Figura 39C. Assim como foi observado para a TmPyP, o espectro do material após a metalação da porfirina apresentou uma diminuição do número de bandas, passando de quatro para duas bandas bem definidas em 530 e 560 nm. A coordenação do cobalto ao anel porfirínico aumenta a simetria da molécula de porfirina, passando de D_{2h} para a porfirina livre, para D_{4h} na porfirina metalada. Esta mudança de simetria leva a uma diminuição do número de bandas [86, 101].

4.9 Estudos Eletroquímicos com a SiTi/CoHMP

As propriedades eletrocatalíticas do material SiTi/CoHMP na eletrorredução de O_2 foram investigadas através de voltametria cíclica. Nos estudos realizados com o material SiTi/CoHMP, pôde-se constatar atividade catalítica na redução de O_2 em aproximadamente $-0,180$ V em presença de oxigênio, Figura 40.

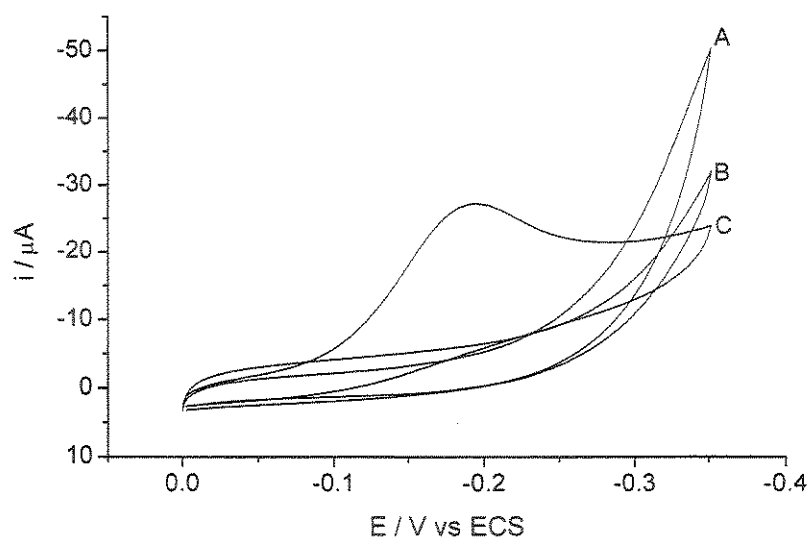


Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se eletrodo de pasta de carbono modificado com os materiais (A) SiTi, (B) SiTi/HP e (C) SiTi/CoHP em presença de uma solução saturada de oxigênio.

Através da Figura 40 pode-se comprovar que os materiais SiTi e SiTi/HMP não apresentam atividade catalítica em presença de oxigênio. No entanto, no material SiTi/CoHMP esta atividade é observada em presença de oxigênio, apresentando um pico de redução em aproximadamente -180 mV.

O estudo de pH foi realizado na investigação da sua influência no potencial de redução do O_2 , sendo apresentado na Figura 41.

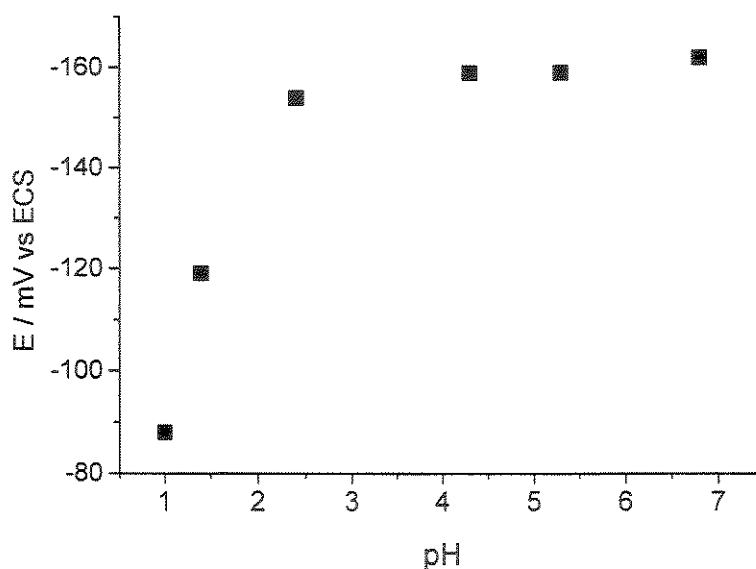


Figura 41 - Influência do pH no potencial de redução do oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoHMP. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L⁻¹, pH 6,8 e $v=20$ mVs⁻¹

Estes estudos indicaram uma diminuição do potencial após pH 2,5, com uma faixa de pH de 3 a 7 onde o potencial se mantém constante. Porém, assim como foi constatado para os outros materiais aqui apresentados (SiTiP/CoTmPyP, SiTiSb/CoTmPyP e SiTi/CoTsPc) as medidas voltamétricas ficam comprometidas com a diminuição do pH abaixo de 2,5.

A atividade eletrocatalítica de redução de O₂ foi estudada em função da presença de oxigênio em solução. Todos os estudos eletrocatalíticos foram realizados em KCl 1M, à temperatura constante de 278 K e com velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹.

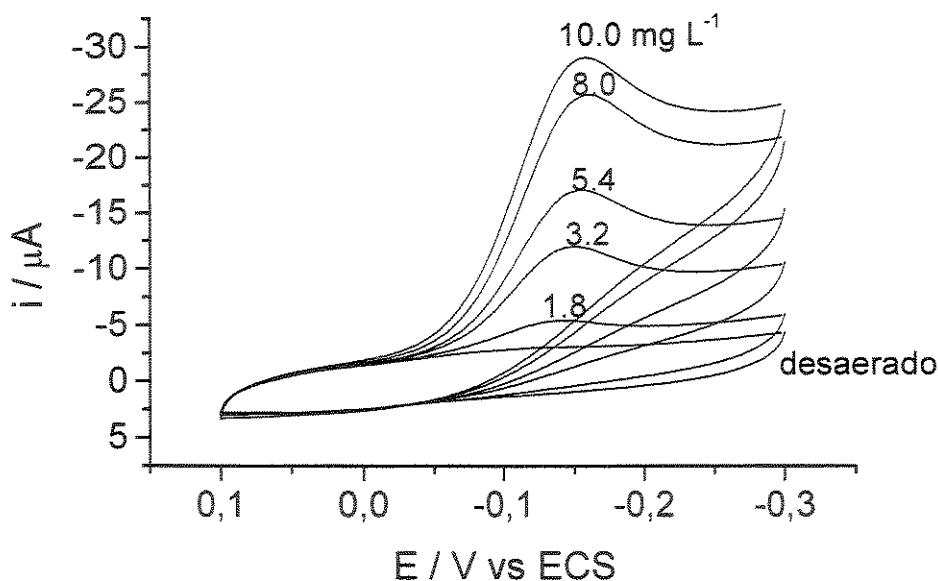


Figura 42 – Voltamogramas cíclicos obtidos para SiTi/CoHMP em diferentes concentrações de oxigênio utilizando-se eletrodos modificados. Eletrólito de suporte: KCl 1 mol L^{-1} , pH 6,8 e $v=20 \text{ mVs}^{-1}$.

A Figura 42 apresenta os voltamogramas obtidos para SiTi/CoHMP em diversas concentrações de O_2 . Pode-se observar um aumento de corrente em função do aumento da concentração do oxigênio. A linearidade de resposta pode ser observada no gráfico apresentado na Figura 43. Observa-se um aumento linear de corrente em função do aumento da concentração de O_2 entre 0 e 10 mg L^{-1} .

O material também apresentou uma boa estabilidade após sucessivas varreduras em uma solução saturada com oxigênio, não sendo observadas diminuições significativas na corrente de pico após 80 ciclos, Figura 44.

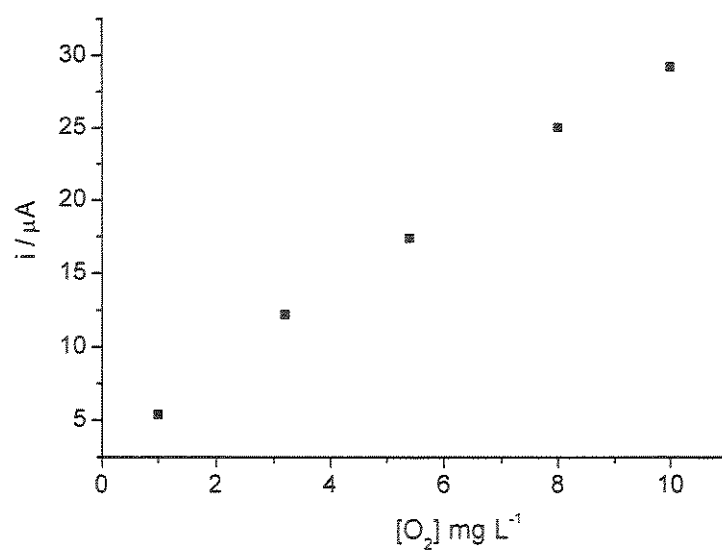


Figura 43 - Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoHMP

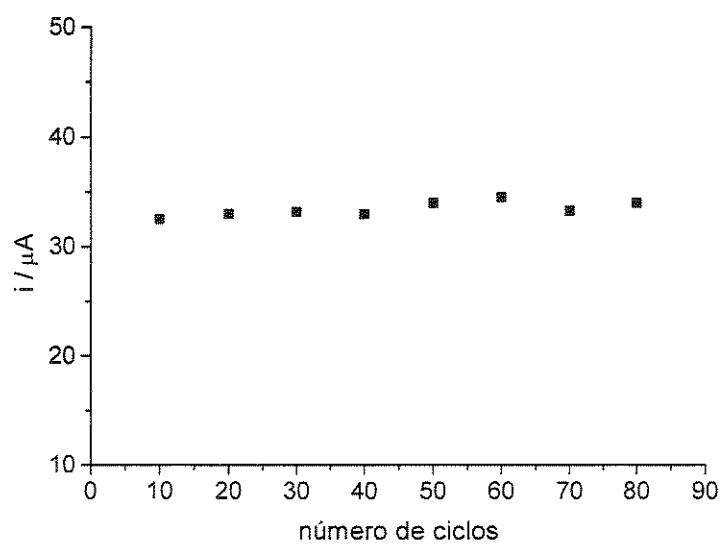


Figura 44 – Relação entre a corrente de pico catódica e a concentração de oxigênio dissolvido para o material SiTi/CoHMP.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização da matriz sílica-titânio (SiTi) e sílica-titânia-fosfato (SiTiP) através do processo sol-gel. O material obtido foi utilizado na imobilização da tetra-metil-piridil-porfirina de cobalto (CoTmPyP), da ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (CoTsPc) e da hematoporfirina de cobalto (CoHMP). Também se estudou a imobilização da CoTmPyP em uma matriz sílica-titânia-antimônio (SiTiSb) a fim de se comparar a atividade catalítica do material em diferentes matrizes. Estes materiais foram utilizados em estudos eletrocatalíticos na redução de oxigênio, a partir de eletrodos de pasta de carbono.

A matriz SiTiP apresentou uma boa homogeneidade do titânio, com um valor de área superficial específica da matriz SiTi de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que para a SiTiP foi de $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta alta área superficial indica um material com alta área superficial e alta porosidade, com poros de pequenas dimensões. Uma característica marcante da matriz antimonato em relação à matriz com fosfato é quanto à capacidade de troca iônica. No caso do fosfato, a capacidade foi de $0,58 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que para a matriz com antimônio foi de $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$. A quantidade de porfirina imobilizada, determinada através análise de absorção atômica do cobalto também foi maior, sendo de $35 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ para o fosfato e de $85 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$ para o antimonato.

Estudos com espectroscopia eletrônica na região de UV-Vis foram utilizados na caracterização dos materiais SiTiSb/TmPyP e SiTiP/TmPyP. Através de estudos comparativos com estas matrizes e com os espectros obtidos para a TmPyP em solução, pôde-se concluir que na matriz SiTiP/TmPyP a porfirina encontra-se na sua forma livre, apresentando uma coloração marrom característica das porfirinas não protonadas. No caso da matriz SiTiSb/TmPyP, observa-se que o espectro da matriz em presença de umidade refere-se a forma monocation da porfirina, apresentando cor verde e regenerando-se a cor marrom com a secagem do material. Nesta matriz ocorre a protonação de um nitrogênio do anel porfírinico. Esta protonação é totalmente reversível através da retirada da umidade. Porém, o mecanismo completo

desta protonação na matriz antimonato não pôde ser totalmente elucidado até então com os estudos espectroscópicos obtidos. A metalação da TmPyP nas matrizes SiTiP/TmPyP e SiTiSb/TmPyP foi acompanhada pelas mudanças no espectro eletrônico desta porfirina, sendo observada em ambos os casos uma diminuição do número de bandas, devido ao aumento da simetria após a inserção do cobalto.

Os estudos eletroquímicos com a SiTiP/CoTmPyP e SiTiSb/CoTmPyP indicaram redução de oxigênio em um potencial de aproximadamente $-0,210\text{ V}$ e $-0,180\text{ V}$, respectivamente. Estes potenciais são mais positivos que os encontrados na redução do oxigênio em superfície de grafite ($-0,45\text{ V}$). Estudos de pH indicaram boas respostas em solução com pH neutro. Ambos os materiais apresentaram uma faixa de linearidade de resposta entre 0 a 10 mg L^{-1} de O_2 .

A matriz SiTi foi utilizada na imobilização da CoTsPc e da CoHP. No caso da CoTsPc não foi possível a imobilização na matriz na forma de pó, somente sendo possível imobilizá-la durante o processo sol-gel ainda na forma de sol. Esta dificuldade de imobilização pode estar relacionada com a dimerização das ftalocianinas, o que leva à formação de complexos com elevado tamanho. No caso da MTsPc, os grupos $-\text{SO}_3^-$, cuja carga negativa é compensada pelo contra-íon do composto, que neste caso é o sódio (Na^+), o qual é dificilmente solvatado, pode levar a uma repulsão do composto pela matriz. O elevado tamanho das moléculas, resultante da dimerização da ftalocianina e a presença de íons sódio, pode auxiliar no entendimento do porque da não imobilização das MTsPc.

A matriz SiTi também foi utilizada na imobilização da hematoporfirina de cobalto. A escolha desta porfirina é interessante em comparações entre a CoTmPyP que foi imobilizada na matriz SiTi, contendo o íon fosfato (SiTiP) e o íon antimonato (SiTiSb).

Foram realizados estudos eletrocatalíticos de voltametria cíclica com os materiais SiTi/CoTsPc e SiTi/CoHMP. A eletrorredução do oxigênio foi verificada em um potencial de aproximadamente $-0,180\text{ V}$ para SiTi/CoTsPc e $-0,170\text{ V}$ para SiTi/CoHMP, com uma linearidade de resposta entre 0 e 10 mg L^{-1} de O_2 .

Resultados com as matrizes SiTi/CoTsPc e SiTi/CoHMP revelaram que embora a concentração de sítios ativos de cobalto presentes nas matrizes, de $240 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $126 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente, seja maior que os obtidos para as a CoTmPyP imobilizadas em SiTiP ($35 \mu\text{mol g}^{-1}$) e SiTiSb ($84 \mu\text{mol g}^{-1}$), os resultados eletrocatalíticos não apresentaram diferenças significativas quanto ao potencial de redução e quanto à faixa de concentração do O_2 . Todos os materiais também apresentaram excelentes resultados em solução com pH neutro, com um potencial de redução mais positivo que o encontrado para eletrodos de platina. Estes materiais não sofreram lixiviação, apresentando uma boa estabilidade após diversos ciclos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brinker, C. J., Scherer, G. W., *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press Inc.: San Diego, **1990**.
2. De Lange, R. S. A.; Hekkenk, J. H. A.; Kleizer, K.; Burggraaf, A. J. J.; *J. Non-Cryst. Solids*, 191, 1, **1995**.
3. Schraml-Marth, M.; Walter, K. L.; Wokaun, A.; Handy, B. E.; Baiker, A.; *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 93, **1992**.
4. Haereid, S.; Dahle, M.; Lima, S.; Einersrud, M. A. *J. Non-Cryst. Solids*, 186, 96, **1995**.
5. Salvado, M.J.M.; Margaça, F. M. A.; Teixeira, J.; *J. Non-Cryst. Solids*, 115, 96, **1993**.
6. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; 35,1420, **1996**.
7. Hench, L. L.; West, J. K., *Chem. Rev.*, 90,33, **1990**.
8. Almeida, R. M.; Christensen, *J. Sol-Gel Sci. And Technol.*, 8, 409, **1997**.
9. Miller, J. B.; Mathers, L. J.; Ko, E. I., *J. Mater. Chem.*, 5, 1759, **1995**.
10. Cauqui, M. A.; Caluino, J. J.; Cifredo, G.; Esquivias, L.; Rodriguez-Izquierdo, J. M., *J. Non-Cryst. Solids*, 147, 758, **1992**.
11. Lev., O., Wu., S. B., Glezer, V., Modestov, A., Gun, J., Rabinovic, L., Sampath S., *Chem. Mater.*, 9, 2354, **1997**.
12. Clearfield, A.; *Inorganic Ion Exchange Materials*; CRC Press Inc.: Boca Raton., Florida, **1982**.
13. Liu, Z.; Tabora, J.; Davis, R. J.; *J. Catal.*, 149, 117, **1994**.
14. Itoh, M.; Hattore, H.; Tanabe, K.; *J. Catal.*, 35, 225, **1974**.
15. Ko, E. I.; Chem, J. P.; Weissman, J. G.; *J. Catal.*, 105, 511, **1987**.
16. Nakabayashi, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 65, 914, **1991**.
17. Sohn, J. R.; Jang, H. J.; *J. Catal.*, 132, 563, **1991**.
18. Imamura, S.; Tarumoto, H.; Ishida, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 28, 1449, **1989**.
19. Davis, R. J.; Liu, Z.; *Chem. Mat.*, 9, 2311, **1997**.
20. Abe, M.; Chitrakar, R.; Tsuji, M.; Fukumoto, K.; *Solv. Extr. and Ion Exchange*, 3, 149, **1985**.

21. Tsujui, M.; Abe, M.; *Solv. Extr. And Ion Exchange*, 2, 253, **1985**.
22. Berry, F. J.; Gogarty, P. M.; *Sol. States Comm.*, 64(2), 273, **1987**.
23. Kaneto, H.; Abe, M.; Tsujui, M.; Tamaura, Y.; *Chromatographia*, 35, 193, **1993**.
24. Bortun, A.; Strelko, V. V.; *Chem. Mater.*, 7, 249, **1995**.
25. Roca, S.; Airoidi, C.; *Thermochim. Acta*, 284, 289, **1996**.
26. Abe, M.; Chitrakar, R.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 2274, **1987**.
27. Berry, F. J.; Gorgaty, P. M.; *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2161, 224, **1988**.
28. Chitrakar, R.; Abe, M.; *Analyst*, 111, 339, **1986**.
29. Kalyanasundaram, K., "Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complex", Academic press, **1992**, London.
30. Smith, K. M.; "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier Scientific Publishing Company, **1975**, Amsterdam-Netherlands.
31. Gouterman, M.; *J. Mol. Spectrosc.*, 6, 138, **1961**.
32. Biesaga, M.; Pyrynska, K.; Trojanowicz, M., *Talanta*, 51, 209, **2000**.
33. Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., "Phthalocyanines – Properties and Application", vol 1, **1993**, ed VCH, New York
34. Dent, C. E.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R., *J. Chem. Soc.*, 1033, **1934**.
35. Orti, E.; Brédas, J. L.; Clarisse C., *J. Chem. Phys.*, 92, 1228, **1990**.
36. Biloul, A.; Contamin, O.; Scarbech, G., Savy, M. J., *J. Electroanal Chem.*, 335, 162, **1992**.
37. Machida, K.; Anson, F. C. , *J. Electroanal Chem.*, 256, 463, **1988**.
38. Weber, J. H.; Busch, D. H., *Inorg. Chem.*, 4, 496, **1965**.
39. Langhendries, G.; Baron, G. V.; Neys, P. E.; Jacobs, P. A., *Chem. Eng, Sci.* 54, 3563, **1999**.
40. Seelan, S.; Sinha, A. K.; Srinivas, D.; Sivasanker, S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 157, 163, **2000**.
41. Su, Y. O., Kuwana, T.; *Chem. Letters*, 459, **1985**.
42. Pucceti, G., Leblanc, R. M., *J. Non-Cryst. Solids*, 258, 57, **1999**.
43. Xia, H.; Nogami, M., *Opt. Mat.*, 15, 93, **2000**.

44. Fuqua, P. D.; Dunn, B.; Zink, J. I., *J. Sol-Gel Sci. Tec.*, 11, 241, **1998**.
45. Delmare, D; Bied-Charreton, C., *Sensor Act.*, B 62, 136, **2000**.
46. Maruszewski, K.; Streck, W.; Jasiorski, M.; Deren, P.; Ziembik, Z.; Czeniak, I.; Czernia, E.; Wactawek, W., *J. Mol. Struc.*, 519, 125, **2000**.
47. Delmarre, D.; Veret-Lemarinier, A.; Bied-Charreton, C., *J. Luminesc.*, 82, 57, **1999**.
48. Delmarre, D, Meallet-Renault, R.; Bied-Charreton, C.; Pasternack, R. F., *Anal. Chim. Acta*, 401, 125, **1999**.
49. Garcia-Sanchez, M. A.; Campero, A., *Polyhedron*, 19, 2383, **2000**.
50. Biazotto, J. C.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; Neri, C. R.; Ferreira, A. G.; Iamamoto, Y.; Serra, O. A., *J. Non-Cryst. Solids*, 247, 134, **1999**.
51. Arabei, S. M.; Kulikov, S. G.; Veret-Lemarinier, A. V.; Galaup, J. P., *Chem. Phys.*, 216, 163, **1997**.
52. Lee, S.; Okura, I., *Anal. Chim. Acta*, 342, 181, **1997**.
53. Walcarius, A., *Electroanalysis*, 10, 1217, **1998**.
54. Milgrom, L. R., "The Colours of Life – An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds", Oxford, University Press, New York, **1997**.
55. L.T. Kubota, Y. Gushikem, J. Perez and A. Tanaka, *Langmuir*, 11, 1009 **1995**.
56. Shi, C.; Anson, F. C.; *Inorg. Chem.*, 37, 1037, **1998**.
57. Durand, R. R.; Anson, F. C.; *J. Eletroanal. Chem.*, 134, 273, **1982**.
58. Song, E.; Shi, C.; Anson, F. C.; *Langmuir*, 14, 4315, **1998**.
59. Steiger, B.; Anson, F. C.; *Inorg. Chem.*, 33, 5767, **1994**.
60. Wu, X.; Li, Y.; Grundig, B.; Yu, N.; Renneberg, R.; *Eletroanalysis*, 9(16), 1288, **1997**.
61. Gerasimov, O. V., Lyman, S. V., Parmon, V. M., *J. Photochem. Photobiol, A:Chem.*, 56, 275, **1991**.
62. Chen, S., *J. Electroanal. Chem.*, 407, 123, 1996.
63. Xie, Y.; Kang, C.; Anson, F. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(20), 3917, **1996**.

64. Ni, C.; Anson, F. C.; *Inorg. Chem.*, 24, 4754, **1985**.
65. Anson, F. C.; Shi, C.; Steiger, B.; *Acc. Chem. Res.*, 30(11), 437, **1997**.
66. D'Souza, F.; Deviprasad, R.G.; Hsieh, Y.; *J. Electroanal. Chem.*, 411, 167 **1996**.
67. Vinod, M. P.; Das, T. K.; Chandwadkar, A. J.; Vijayamohanan, K.; Chandwadkar, J. G.; *Mater. Chem. Phys.* 58, 37, **1999**.
68. Oyaizu, K.; Haryono, A.; Natori, J.; Tsuchida, E.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 94, 3737, **1998**.
69. Lever, A. B. P.; Hempstead, M. R.; Leznoff, C. C.; Liu, W.; Melnik, M.; Seymour, P.; *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1467, **1986**.
70. Yuasa, M.; Nagaiwa, T.; Kato, M.; Sekine, I.; Hayashi, S.; *J. Electrochem. Soc.*, 142 (8), 2612, **1995**.
71. El Hourch, A.; Belcadi, S.; Moisy, P.; Crouigneau, P.; Léger, L.-M.; Lamy, C.; *J. Electroanal Chem.*, 339, 1-12, **1992**.
72. Kobayashi, N.; Janda, P.; Lever, A. B. P.; *Inorg. Chem.*, 31, 5172, **1992**.
73. Kobayashi, N.; Sudo, K.; Osa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 571, **1990**.
74. Zagal, J. H.; Sem, R. K.; Yeager, E.; *J. Electroanal Chem.*, 83, 207, **1977**.
75. Nikolic, B. Z.; Adzic, R. R.; Yeager, E. B.; *J. Electroanal Chem.*, 103, 281, **1979**.
76. Sorokin, A. B.; Tuel, A.; *Catalysis Today*, 57, 45, **2000**.
77. Ribeiro, E. S.; Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta*, 44, 3589, **1999**
78. Pessoa, C. A. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 477, 158, **1999**.
79. Castellani, A. M.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 230: (1) 195, **2000**.
80. Ribeiro, A. O.; Biazotto, J. C.; Serra, O. A.; *J. Non-Cryst. Solids*, 273, 1968, **2000**.
81. A. A. S. Alfaya, Y. Gushikem, S. C. Castro, *Chem. Mater.*, 10, 909, **1998**.
82. J. E. Gonçalves, Y. Gushikem, S. C. Castro, *J. Non-Cryst. Solids*, 260, 125, **1999**.
83. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.*, 90, 33, **1990**.
84. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.

85. P. J. Goodhew, F., Humphreys, F. J.; *J. Electron. Microsc. Analysis*, 2 ed., Taylor&Francis, London **1992**.
86. Falk, J. E., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, p. 77, **1975**.
87. Papkovsky, D. B.; Ponomarev, G. V.; Wolfbeis, O. S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 104, 151, **1997**.
88. Pasternack, R. F.; Sutin, N.; Turner, D. H. *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 1908, **1976**.
89. Hambright, P. and Fleischer, E. B., *Inorg. Chem.* 9 (7), 1757, **1970**.
90. Shi, C., Anson, F. C., *J. Electroanal. Chem.*, 293, 165, **1990**.
91. Kulikov, S.G.; Vewret-Lemarinier, A. V., Galaup, J. P.; Chaput, F.; Boilot, J. P., *Chem. Phys.* 216, 147, **1997**.
92. Shi, C., Anson, F. C., *Inorg. Chem.*, 35, 7928 **1996**.
93. Takeuchi, E. S.; Murray, R. W., *J. Electroanal. Chem.* , 188, 49, **1985**.
94. Chan, R. J., Su, Y. O. and Kuwana, T., *Inorg. Chem.* 24, 3777, **1985**.
95. Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods*, ed. John Wiley & sons, New York , USA, **1980**.
96. Deng, H.; Mao, H.; Liang, B.; Shen, Y.; Lu, Z.; Xu, H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 99, 71, **1996**.
97. Avnir, D.; *Acc. Chem. Res.*, 28, 328, **1995**.
98. Ilharco, L. M.; Santos, A. M.; Silva, M. J.; Martinho, J. M. G., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 8, 877, **1987**.
99. Pessoa, C. A.; Gushikem, Y., *J. Porphyr. Phthalocya.*, 5, 537, **2001**.
100. Campos, E. A., Gushikem, Y. , *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 273, **1998**.
101. Milgron, L. R., *The Colours of Life*, Oxford University Press, **1995**.
102. Zagal, J. H., *Coord. Chem. Rev.*, 119, 89, **1992**.