

***PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS HÍBRIDOS
ORGÂNICO/INORGÂNICO À PARTIR DE
CELULOSE E ÓXIDO DE NIÓBIO (V)***

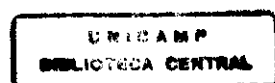


TESE DE DOUTORADO

Aluno: Elvio Antonio de Campos

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

MCMXCVIII



...Porque o homem, mais que qualquer coisa orgânica ou inorgânica do universo, cresce à força de seu próprio trabalho, galga os degraus de suas próprias idéias, emerge à força de suas próprias habilitações. É isto o que se pode dizer a respeito do homem: quando teorias mudam e ruem por terra, quando escolas filosóficas, quando caminhos estreitos e obscuros das concepções nacionais, religiosas, económicas alargam-se e se desintegram, o homem se arrasta para diante, sempre para frente, muitas vezes sob o efeito de dores, muitas vezes inutilmente....

As Vinhas da Ira

John Steinbeck

O

tempo, a espera.

O

medo, a coragem.

Minha vida,

você.

A você, Silvia, ofereço esta tese.

Agradecimentos

»»» Ao Professor Dr. Yoshitaka Gushikem, pela orientação, compreensão e companheirismo;

»»» Aos Professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, e à Universidade Estadual de Maringá pela liberação das atividades junto à Instituição pelo tempo necessário para a realização dos trabalhos;

»»» Aos Servidores do Instituto de Química da Unicamp: Neusa, Vera, Manuela, Renata, Sônia, Márcia, Cássia, Helena, Raquel, Ercília, Bel, Rose e Lúcia, pela realização de trabalhos indispensáveis para a conclusão desta tese;

»»» Aos companheiros de laboratório: Bira, Devaney, Damasceno, Lílían, Neusa, Sirley, Reinaldo, Silvana, Carlinhos, Chris, Eunice, Anísio, Cláudia, Toshio, Akira, Ana, Eduardo, Zeca, Reni, Antonio, Emerson, César, Cachichi, Oyrton, Liliane, Gardênia, Rose, Luíza, Cícero e outros que porventura tenham me agraciado com a presença, pela troca de idéias relativas ou não ao trabalho e pelas risadas compartilhadas durante esses últimos 4 anos;

»»» À Prof. Dra. Sandra C. de Castro pelas análises e interpretação dos resultados de XPS;

»»» À CAPES pela concessão da Bolsa;

»»» À FAPESP pelo suporte financeiro;

À todos o meu muito obrigado e a certeza de que sem vocês a realização deste trabalho não seria possível.

CURRICULUM VITAE

1 - Formação Superior

- Bacharel e Licenciado em Química pela Universidade Estadual de Maringá - UEM (1984 a 1989).

2 - Pós-Graduação

- Mestre em Química pela Universidade Estadual de Maringá - Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Controle do Meio Ambiente - UEM (1989 a 1993).
- Doutorando em Química - Universidade Estadual de Campinas - Área de Química Inorgânica - Unicamp (desde 1994).

3 - Experiência Profissional

- Professor Assistente na Universidade Estadual de Maringá - Área de Química Inorgânica - UEM (desde 1992).

4 - Trabalhos Publicados

- 4.1 - E. A. de Campos, C. M. M. Costa, A. C. Bento, M. L. Baesso e F. C. G. Gandra, *Anais do X CBECIMAT*, "Síntese de um Cátion Aminocomplexo de Co^{2+} Imobilizado na Superfície de Sílica Gel e sua Caracterização por Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica", Águas de Lindóia, SP, (1992), 184.
- 4.2 - E. A. de Campos, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves e S. C. de Castro, "Preparation and Characterization of Niobium Oxide Coated Cellulose Fiber", *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, (1996), 453.
- 4.3 - E. A. de Campos e Y. Gushikem, "Composite Membrane of Niobium(V) Oxide and Cellulose Acetate: Preparation and Characterization" *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, (1997), 121.
- 4.4 - C. Pesco, E. A. de Campos e C. M. M. Costa, "Preconcentration of Transition Metal Ions from Ethanol Solution on N-Acyl-N'-Benzoylthiourea - Modified Silica Gel" *Mikrochim. Acta*, **127**, (1997), 229.
- 4.5 - E. A. de Campos e Y. Gushikem, "Cobalt(II) Hematoporphyrin Immobilized in Cellulose Acetate Niobium(V) Oxide Composite Membrane: Preparation and Oxygen Reduction Study", *J. Braz. Chem. Soc.*, no prelo

5 - Trabalhos Apresentados em Congressos

- 5.1 - C. M. M. Costa, C. Pesco e E. A. de Campos, "*Adsorção de Metais Bivalentes de Níquel, Cobre e Zinco por Sílica Contendo o Grupo Quelante Imobilizado, Derivado da N-Acetiltiouréia*", IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica, Rio de Janeiro, RJ, (1988).
- 5.2 - C. Pesco, E. A. de Campos e C. M. M. Costa, "*Estudos de Compostos de Coordenação de Cobalto(II) e Cobre(II) Fixados na Superfície de Sílica Modificada*", XLI Reunião Anual da SBPC, São Paulo, SP, (1989).
- 5.3 - E. A. de Campos e C. M. M. Costa, "*Obtenção e Caracterização do Complexo Catiônico Pentaminalaninocobalto(III) Ancorado na Superfície de Sílica Gel, Através de Síntese Peptídica em Fase Sólida*", QI 093, 15ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, (1992).
- 5.4 - C. M. M. Costa, E. A. de Campos, M. L. Baesso e A. C. Bento, "*Síntese e Caracterização, por Espectroscopia Fotoacústica de um Cátion Amincomplexo de Cobalto(III) Imobilizado Sobre a Superfície de Sílica Gel*", XV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, SP, (1992).
- 5.5 - E. A. de Campos e C. M. M. Costa, "*Complexo de Cobalto Imobilizado na Superfície de Sílica: Caracterização e Aplicação Como Trocador Aniônico*", QI 109, 16ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, (1993).

- 5.6 - E. A. de Campos e C. M. M. Costa, "*Obtenção de um Novo Trocador Aniônico Suportado na Superfície de Sílica Gel Derivado da Etilenodiamina*", XLV Reunião Anual da SBPC, Recife, PE, (1993).
- 5.7 - E. A. de Campos e C. M. M. Costa, "*Synthesis and Anion-Exchange Properties of Ammonium Salts Immobilized on Silica Gel*", QI 076, 17ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, (1994).
- 5.8 - E. A. de Campos e E. A. Toledo, "*Prática de Laboratório Para Verificação Experimental de Alguns Fatores que Alteram a Magnitude de 10 Dq*", ED 044, 17ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, (1994).
- 5.9 - E. A. de Campos e Y. Gushikem, "*Niobium (V) Oxide Dispersed on α -cellulose*", QM 028, 18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, (1995).
- 5.10 - E. A. de Campos e Y. Gushikem, "*Propriedades Eletroquímicas de Hematoporfirina IX de Cobalto Adsorvida Sobre o Compósito Acetato de Celulose/ Nb_2O_5* ", QC 010, 20ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, (1997).

Principais Siglas e Abreviaturas Utilizadas

- A** - Constante de acoplamento hiperfino. As indicações $\parallel$ e $\perp$ correspondem às componentes paralela e perpendicular ao eixo principal de rotação da molécula, respectivamente.
- Acel/Nb₂O₅** - Compósito obtido na forma de membranas, pela dispersão de NbCl₅ em acetato de celulose.
- BAS** - Sítios ácidos de Brønsted.
- Cel/Nb₂O₅** - Compósito obtido pela incorporação de Nb₂O₅ sobre fibras de celulose.
- CP MAS ¹³C NMR** - Espectroscopia de ressonância nuclear magnética de ¹³C com polarização cruzada e rotação em ângulo mágico.
- DSC** - Calorimetria diferencial exploratória.
- E_{pc}** - Potencial de pico catódico.
- ECS** - Eletrodo de calomelano saturado
- EDS** - Espectroscopia de energia dispersiva.
- EPR** - Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons.
- g** - Fator de Landé.
- H₀** - Constante de Hammet.
- Hematoporfirina IX** - [ácido 8,13,-bis(1-hidroxietil)-3,7,12,17-tetrametil-21H-porfina-2,18-dipropiônico].
- I_{pc}** - Corrente de pico catódica.
- IV** - Espectroscopia de absorção no infravermelho.
- LAS** - Sítios ácidos de Lewis.
- SEM** - Microscopia eletrônica de varredura.
- SMSI** - Forte interação metal-suporte.
- TGA** - Análise termogravimétrica
- TMS** - Trimetilssiloxano.
- U. A.** - Unidades arbitrárias.
- Uv-vis** - Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível.
- XPS** - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X.

RESUMO

Neste trabalho encontram-se descritas a preparação e a caracterização de dois compósitos orgânicos/inorgânicos, obtidos a partir de matrizes celulósicas e de pentóxido de nióbio. O compósito de celulose e Nb_2O_5 (Cel/ Nb_2O_5) foi preparado na forma de fibras pelo tratamento da celulose suspensa em CCl_4 com $\text{Nb}_{(5-n)}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ em atmosfera de nitrogênio, seguido da evaporação do solvente e da hidrólise ao ar. Obteve-se compósitos com percentuais de óxido, em massa, de 4,5 %, 10,2 % e 16,0 %. Observou-se o aumento do grau de cristalinidade das fibras em relação ao polímero puro, devido à reação do reagente precursor do óxido com a fase amorfa da matriz. As análises de XPS e SEM indicaram que as partículas de óxido dispersaram-se uniformemente sobre as fibras de celulose e a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted foi detectada com o uso de piridina como molécula sonda.

Membranas do compósito acel/ Nb_2O_5 (onde acel é o acetato de celulose) foram preparadas a partir da adição do NbCl_5 a uma solução de acetato de celulose dissolvido numa mistura de acetona e ácido acético. As membranas foram obtidas pelo método da inversão de fase seguido da hidrólise do metal em atmosfera úmida. Obtiveram-se membranas com os teores percentuais de óxido em massa de 1,1%, 6,1%, 9,8%, 15,6% e 20,9%. Observou-se a diminuição da estabilidade térmica do acetato de celulose com o aumento do teor de Nb_2O_5 disperso, em relação à estabilidade térmica do polímero puro. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e pelo mapeamento com microsonda de raio-X dispersivo mostraram que as partículas do

óxido encontram-se homogeneamente dispersas na matriz polimérica. Os espectros eletrônicos de absorção indicaram que as partículas do óxido disperso são formadas por unidades monoméricas e/ou oligoméricas, não havendo a formação de grandes aglomerados de Nb_2O_5 . A investigação da acidez superficial destas partículas, usando-se piridina como molécula sonda, mostrou que a quantidade de sítios ácidos de Lewis aumenta diretamente com o teor de Nb_2O_5 , indicando que não ocorre a saturação do número de coordenação do metal, em todos os compósitos preparados.

Aos sítios ácidos de Lewis do compósito $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$, adsorveu-se hematoporfirina IX. As quantidades de hematoporfirina IX e de metal adsorvidos foram de $43 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $39,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente, correspondendo à complexação total dos nitrogênios imínicos da porfirina com cobalto. O espectro eletrônico do material com o cobalto adsorvido indicou a formação de um complexo de cobalto(II) e o estudo de EPR mostrou haver a formação de espécies com e sem oxigênio molecular coordenado axialmente. Este material foi utilizado na construção de um eletrodo quimicamente modificado e a propriedade eletroquímica do complexo porfirínico de cobalto adsorvido foi estudada, a fim de se verificar a possibilidade de utilização do sistema como sensor eletroquímico de oxigênio. A redução eletrocatalítica do O_2 ocorreu a -390 mV em $\text{KCl } 1\text{M}$ e $\text{pH } 1$. A intensidade da corrente de eletrorredução do O_2 variou linearmente com a concentração de oxigênio em solução.

ABSTRACT

Two organic/inorganic composite material, cellulose/Nb₂O₅, in fiber or membrane forms are described in this work. The cellulose/Nb₂O₅ composite in the fiber form was prepared by reacting α -cellulose with NbCl_(5-n)(OC₂H₅)_n, in nonaqueous solvent, under nitrogen atmosphere, followed by hydrolysis by exposing in air. The Nb₂O₅ loadings (in wt%) was 4.5, 10.2 and 16.0. An increase of the fiber crystallinity degree is observed because the precursor reagent reacts with the amorphous phase site of the cellulose fibers. The oxide particles were uniformly dispersed on the fiber surface and the presence of the Lewis and Brønsted acid sites were probed by using of pyridine molecule.

The composite membranes acel/Nb₂O₅ (where acel is the cellulose acetate) were prepared by mixing the cellulose acetate dissolved in acetone/acetic acid solution and NbCl₅, followed by phase inversion procedure and hydrolysis under wet atmosphere. The following Nb₂O₅ loadings (in wt %) were obtained: 1.1, 6.1, 9.8, 15.6 and 20.9. The thermal stability of the composite membranes slightly decreased in relation to the pure cellulose acetate membrane. Scanning electron microscopy and mapping with X-ray EDS microprobe showed that the metal oxide particles are homogeneous dispersed in the organic matrix. The electronic absorption bands indicated that the size of the oxide particles varied from that of the monomer to those of oligomer species for samples with different Nb₂O₅ loadings. These oxide particles present mainly Lewis acid sites. Increasing the Nb₂O₅ loading was followed by an increase of the intensity of

absorption band at 1606 cm^{-1} in the infrared spectra of the adsorbed pyridine. This is a clear indication that the coordination number of the metal was not saturated, as consequence of particles collapse, when the oxide loading was increased.

Hematoporphyrin IX was adsorbed on the Lewis acid sites of the $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ composite membranes. The amount of porphyrin and metal adsorbed were $43\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ and $39,5\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectively, corresponding to a full metallation with cobalt(II) of the iminic ring. The electronic spectrum of the metallated porphyrin indicated the formation on cobalt(II) hematoporphyrin IX complex. This complex adsorbed molecular oxygen and the EPR spectrum indicated the presence of both complex species, with and without oxygen coordination. A chemically modified electrode was made with the cobalt (II) hematoporphyrin IX complex adsorbed on the composite membrane deposited on a platinum disk. The electrochemical property was studied to evaluate the possibility of its use as an oxygen sensor. The electrocatalytic reduction of O_2 at -390 mV by the chemically modified electrode was carried out in 1M KCl electrolyte, pH 1. The cathodic peak current intensity of O_2 reduction showed a linear dependence of the dissolved oxygen concentration.

SUMÁRIO

	Página
A - INTRODUÇÃO GERAL	01
B - OBJETIVOS	05
C - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	06
 Capítulo I - Preparação e Caracterização do Compósito Celulose/Nb₂O₅	
I.1 - INTRODUÇÃO	11
I.2 - PARTE EXPERIMENTAL	15
I.2.1 - <i>Preparação do Compósito Celulose/Nb₂O₅ (Cel/Nb₂O₅)</i>	15
I.2.2 - <i>Caracterização do Compósito Celulose/Nb₂O₅ (Cel/Nb₂O₅)</i>	15
I.2.2.1 - <i>Análises</i>	15
I.2.2.2 - <i>Difração de raio-X</i>	16
I.2.2.3 - <i>Área Superficial Específica</i>	16
I.2.2.4 - <i>Ressonância Nuclear Magnética de ¹³C de Sólido</i>	16
I.2.2.5 - <i>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X</i>	17
I.2.2.6 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	17
I.2.2.7 - <i>Determinação de Acidez Superficial por Espectroscopia no Infravermelho</i>	18
I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
I.3.1 - <i>Síntese do Compósito Cel/Nb₂O₅</i>	19
I.3.2 - <i>Caracterização do Compósito Cel/Nb₂O₅</i>	20
I.3.2.1 - <i>Ressonância Nuclear Magnética de ¹³C</i>	21
I.3.2.2 - <i>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X</i>	24
I.3.2.3 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	26
I.3.2.4 - <i>Sítios Ácidos Superficiais</i>	28
I.4 - CONCLUSÕES	31
I.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

Capítulo II - Preparação e Caracterização do Compósito Acetato de Celulose/Nb₂O₅	
II.1 - INTRODUÇÃO	36
II.2 - PARTE EXPERIMENTAL	38
II.2.1 - Preparação do Compósito Acetato de Celulose/Nb ₂ O ₅ (Acel/Nb ₂ O ₅)	38
II.2.2 - Caracterização do Compósito Acetato de Celulose/Nb ₂ O ₅ (Acel/Nb ₂ O ₅)	39
II.2.2.1 - Análise Termogravimétrica	39
II.2.2.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória	39
II.2.2.3 - Espectroscopia no Ultravioleta e Visível	40
II.2.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura	40
II.2.2.5 - Determinação de Acidez Superficial	40
II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
II.3.1 - Síntese do Compósito Acetato de Celulose/Nb ₂ O ₅	41
II.3.2 - Caracterização do Compósito Acetato de Celulose/Nb ₂ O ₅	41
II.3.2.1 - Análises Termogravimétricas	42
II.3.2.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória	44
II.3.2.3 - Espectroscopia no Ultravioleta e Visível	47
II.3.2.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X	49
II.3.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura	50
II.3.2.6 - Sítios Ácidos Superficiais	52
II.4 - CONCLUSÕES	56
II.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
 Capítulo III - Hematoporfirina IX de Cobalto Adsorvida em Membranas do Compósito acel/Nb₂O₅: Preparação, Caracterização e Construção de Eletrodo Quimicamente Modificado	
III.1 - INTRODUÇÃO	61
III.2 - PARTE EXPERIMENTAL	65
III.2.1 - Adsorção de Hematoporfirina IX de Cobalto Sobre o Compósito Acel/Nb ₂ O ₅	65
III.2.1.1 - Adsorção de Hematoporfirina IX	65

III.2.1.2 - Complexação de Cobalto pela Hematoporfirina IX <i>Adsorvida em Acel/Nb₂O₅</i>	65
III.2.2 - Caracterização do Complexo de Hematoporfirina IX de Cobalto <i>Adsorvido em Acel/Nb₂O₅</i>	66
III.2.2.1 - Análise de Nitrogênio	66
III.2.2.2 - Análise de Cobalto	66
III.2.2.3 - Análise por Espectroscopia no Ultravioleta e Visível	67
III.2.2.4 - Análise por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética <i>de Elétrons</i>	67
III.2.3 - Eletrodo Quimicamente Modificado com Acel/Nb ₂ O ₅ /hematoporfirina <i>IX/cobalto</i>	67
III.2.3.1 - Construção do Eletrodo Quimicamente Modificado	67
III.2.3.2 - Medidas Voltamétricas	68
III.2.3.3 - Medidas de Concentração de Oxigênio Molecular Dissolvido	69
III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
III.3.1 - Complexo de Hematoporfirina IX de Cobalto Adsorvido em Acel/Nb ₂ O ₅	70
III.3.2 - Caracterização do Complexo de Hematoporfirina IX de Cobalto <i>Adsorvido em Acel/Nb₂O₅</i>	71
III.3.2.1 - Análise Elementar de Nitrogênio e Cobalto	71
III.3.2.2 - Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível	71
III.3.2.3 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons	74
III.3.3 - Estudo Voltamétrico com o Eletrodo Modificado com <i>Acel/Nb₂O₅/hematoporfirina IX/cobalto (II)</i>	75
III.3.3.1 - Voltametria de Pulso Diferencial	75
III.3.3.2 - Voltametria Cíclica	77
III.3.3.3 - Eletrodo Modificado com Acel/Nb ₂ O ₅ /hematoporfirina IX/ <i>cobalto (II) Como Sensor Eletroquímico de O₂ Dissolvido</i>	84
III.4 - CONCLUSÕES	86
III.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I

Página

Figura 1: Estrutura da celulose.	11
Figura 2: Arranjos paralelo (A) e antiparalelo (B) das cadeias de celulose que originam as estruturas cristalinas da celulose I e celulose II, respectivamente	12
Figura 3: Interconversão das formas cristalinas e produtos da acetilação completa da celulose.	13
Figura 4: Espectros CP MAS ^{13}C da celulose pura (A) e dos compósitos cel/ Nb_2O_5 com teores de Nb_2O_5 , em massa, de 4,5 % (B), 10,2% (C) e 16,0% (D). C^1 - C^6 derivam das posições dos átomos de carbono na estrutura da celulose.	22
Figura 5: Espectro CP MAS ^{13}C NMR da α -celulose pura deconvoluído de acordo com a Equação [1]. C e A indicam os respectivos picos das fases cristalina e amorfa	23
Figura 6: Espectros XPS dos níveis 1s do oxigênio, 1s do carbono e 3d do nióbio dos compósitos cel/ Nb_2O_5	24
Figura 7: Micrografias SEM da celulose pura (A) e do compósito cel/ Nb_2O_5 com 16% de óxido (m/m) (B) e (C) e mapeamento de nióbio por EDS (D)	27

Figura 8: Diagrama de fluorescência de raio-X do mapeamento EDS do nióbio correspondente à micrografia (D) da Figura 728

Figura 9: Espectro IV de piridina adsorvida em cel/Nb₂O₅ (Nb₂O₅ = 16,0% m/m) tratado sob alto vácuo a 298 K (A), 373 K (B) e 473 K (C) 29

Capítulo II

Figura 1: Análises termogravimétricas do acetato de celulose e acel/Nb₂O₅: membrana sem Nb₂O₅ (A); Nb₂O₅ = 1,1% (B); Nb₂O₅ = 6,1% (C); Nb₂O₅ = 9,8% (D); Nb₂O₅ = 15,6 % (E) e Nb₂O₅ = 20,9% (F). Teores de Nb₂O₅ expressos em % m/m obtidos por calcinação 43

Figura 2: Curvas de DSC de membranas do acetato de celulose puro (A) e do compósito acel/Nb₂O₅ com teores, em massa, de Nb₂O₅ = 1,1% (B) e Nb₂O₅ = 20,9% (C).45

Figura 3: Difratogramas de raio-X do produto da calcinação do compósito acel/Nb₂O₅ (Nb₂O₅ = 20,9%) por 8 horas a 673 K (A); 773 K (B) e 873 K (C) 46

Figura 4: Espectros eletrônicos de membranas de acel/Nb₂O₅ com teores de óxido, em massa, de 1,1% (A); 6,1% (B); 9,8% (C); 15,6% (D) e 20,9% (E). 48

Figura 5: Micrografias SEM de membranas de acetato de celulose e de acel/Nb₂O₅ (Nb₂O₅ = 20,9%). Acetato de celulose puro sem LiCl (A) e com LiCl (B); acel/Nb₂O₅ sem LiCl (C) e (E) e com LiCl (D); mapeamento de nióbio em 5E por EDS (F).51

Figura 6: Espectro infravermelho de piridina adsorvida em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\% \text{ m/m}$) tratado sob alto vácuo a 298 K (A); 373 K (B) e 473 K (C).	52
Figura 7: Espectro infravermelho de piridina adsorvida sobre $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ tratado sob alto vácuo a 473 K: $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6,1\%$ (A); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 9,8\%$ (B); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 15,6\%$ (C) e $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$ (D). Percentuais de Nb_2O_5 em massa.	53
Figura 8: Área da banda a 1606 cm^{-1} como função do teor de óxido do composto $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$.	54
 Capítulo III 	
Figura 1: Hematoporfirina IX adsorvida em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ antes (A) e depois (B) da metalação com cobalto.	70
Figura 2: Espectro Uv-Vis de hematoporfirina IX adsorvida em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ antes da metalação (A) e depois da metalação com cobalto (B).	72
Figura 3: Metalação da hematoporfirina IX adsorvida em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ com CoCl_2 : 0 min (A); 5 min (B); 15 min (C); 30 min (D); 60 min (E) e 120 min (F).	73
Figura 4: Espectro EPR do complexo de hematoporfirina IX de cobalto adsorvido em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$. Em destaque o espectro da espécie oxigenada do complexo.	74

Figura 5: Voltamogramas de pulso diferencial do complexo de hematoporfirina IX de cobalto adsorvido em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$: varredura anódica em atmosfera de oxigênio (A) e de argônio (B); varredura catódica em atmosfera de oxigênio (C) e de argônio (D).	76
Figura 6: Voltamogramas de hematoporfirina IX adsorvida em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$, em KCl 1M, pH 1, 20 mV.s^{-1} : metalada com cobalto sob fluxo de oxigênio (A), sob fluxo de argônio (B) e sem metal em presença de oxigênio (C).	78
Figura 7: Corrente de pico da eletrorredução do O_2 como função do pH em KCl 1M sobre o eletrodo modificado com o compósito $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ /hematoporfirina IX de Cobalto (II).	80
Figura 8: Corrente de pico catódico a -390 mV em pH 1 e KCl 1M como função de sucessivos aumentos e diminuições da concentração de O_2 dissolvido.	81
Figura 9: Dependência da intensidade da corrente de pico catódico em -390 mV com a velocidade de varredura em KCl 1M e pH 1.	83
Figura 10: Voltamogramas da eletrorredução do O_2 na superfície do eletrodo modificado com $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ /hematoporfirina IX de Cobalto (II) em KCl 1M, pH 1, 20 mV.s^{-1} , nas concentrações de O_2 em ppm: 1,8 (A); 4,7 (B); 5,6 (C); 8,7 (D); 12,3 (E); 14,4 (F) e 15,2 (G). A figura inserida mostra a variação da intensidade da corrente do pico catódico em função da concentração de O_2 .	84

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo I

	Página
Tabela 1: Quantidade de Nb_2O_5 incorporado à celulose e área superficial específica.	20
Tabela 2: Áreas dos picos do carbono 4 deconvoluídos da celulose pura e dos compósitos cel/ Nb_2O_5 e graus de cristalinidade.	23
Tabela 3: Razões atômicas para o compósito Cel/ Nb_2O_5	26

Capítulo II

Tabela 1: Análises de membranas de acel/ Nb_2O_5 por calcinação e termogravimetria.	42
Tabela 2: Decomposição térmica de membranas de acetato de celulose e acel/ Nb_2O_5	44
Tabela 3: Razões atômicas O/C e Nb/C do acetato de celulose e dos compósitos acel/ Nb_2O_5	49

Capítulo III

Tabela 1: Potenciais (E_{pc}) e corrente de pico (I_{pc}) da eletrorredução do O_2 sobre o eletrodo modificado com acel/ Nb_2O_5 /hematoporfirina IX/cobalto em pH 1, 20 mV.s^{-1} em diferentes eletrólitos suporte 1 M.	82
--	----

A - INTRODUÇÃO GERAL

Compósitos são misturas de duas ou mais espécies, em proporções definidas, onde as diferentes propriedades químicas e físicas das fases constituintes são combinadas. Uma condição essencial para que haja a formação de um compósito é que ocorra uma mistura em nível molecular⁽¹⁾, impedindo a separação macroscópica de fases, ocorrendo ou não ligações químicas entre elas⁽²⁾. Exclui-se portanto desta categoria os óxidos mistos e as misturas físicas multicomponentes. Embora esses materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades irão refletir a natureza química dos constituintes dos quais são compostos.

Freqüentemente encontra-se na literatura vários termos para denominar essas misturas, entre os quais podemos destacar:

- a - blendas: compósitos formados pela mistura de polímeros orgânicos;
- b - híbridos orgânicos/inorgânicos: compósitos vítreos, transparentes, molecularmente homogêneos e de estrutura definida, formados pela reação de um polímero orgânico com um composto inorgânico;
- c - compósitos orgânicos/inorgânicos: materiais resultantes da dispersão de um composto inorgânico em uma matriz polimérica.

As definições normalmente empregadas para descrever um compósito orgânico/inorgânico e um híbrido de mesma natureza são parecidas, porém as propriedades finais destes materiais são bastante diferentes. Enquanto nos compósitos há uma conjugação das propriedades das diferentes fases formadoras, nos híbridos, que

normalmente são preparados pela funcionalização de polímeros com alcóxidos metálicos pelo método sol-gel, há formação de compostos com propriedades totalmente novas⁽²⁾.

Uma classe de compósitos orgânicos/inorgânicos de grande interesse é a dos compósitos polímero-óxido inorgânico. Essa combinação permite que a rigidez da estrutura de um óxido possa ser combinada com a fácil moldagem de uma matriz polimérica, resultando em materiais com inúmeras aplicações em processos de troca iônica^(3,4), catálise⁽⁵⁾, osmose reversa⁽⁶⁾ e como suporte de enzimas⁽⁷⁻⁹⁾.

Existem na literatura vários estudos sobre a preparação e propriedades de compósitos polímero-óxido inorgânico. Nestes estudos utilizam-se praticamente de todos os tipos de fases poliméricas como elastômeros⁽¹⁰⁻¹⁴⁾, polímeros vítreos⁽¹⁵⁻²⁰⁾, polímeros semi-cristalinos^(11,21-24), além de polímeros resistentes a alta temperatura, como por exemplo, poliamidas aromáticas^(16,25) e poliimidas⁽²⁶⁻²⁸⁾. Como fase inorgânica são mais comumente utilizados os óxidos SiO_2 ⁽²⁹⁾, TiO_2 ^(30,31), ZrO_2 ^(30,32-34) e Al_2O_3 ^(30,35), sendo que a grande maioria destes materiais é preparada pelo método sol-gel⁽³⁶⁾.

O pentóxido de nióbio hidratado tem sido intensamente estudado e vários trabalhos descrevem sua utilização como cátodos reversíveis^(37,38), dispositivos digitais⁽³⁹⁾ e cerâmicas ferroelétricas⁽⁴⁰⁾, além do grande interesse em aplicações catalíticas em reações de hidratação⁽⁴¹⁾, desidratação^(42,43), esterificação^(44,45), hidrólise⁽⁴⁵⁾ e condensação⁽⁴⁶⁾.

Trabalhos desenvolvidos por Tanabe⁽⁴⁶⁾ têm mostrado que a acidez do pentóxido de nióbio hidratado corresponde a cerca de 70% da acidez do ácido sulfúrico, sendo esta, responsável pela alta atividade catalítica, seletividade e estabilidade em reações ácido-catalisadas nas quais a molécula de água participa. Enquanto na forma hidratada esse óxido possui sítios ácidos fortes (constante de Hammet $H_0 \cong -5,6$ a $-8,2$)^(43,46),

quando anidro é considerado um composto não ácido⁽⁴⁷⁾, capaz de promover forte interação metal/suporte (SMSI)^(48,49), invertendo o sentido da atividade catalítica, como por exemplo, prejudicando a hidrogenólise em favor da desidrogenação⁽⁵⁰⁾.

A existência de sítios ácidos na superfície de óxidos inorgânicos é em geral atribuída à presença de grupos hidroxila superficiais (sítios ácidos de Brønsted) e de ligações polarizadas ou não balanceadas (sítios ácidos de Lewis)^(51,52). No caso do Nb_2O_5 , as ligações $\text{Nb}=\text{O}$ são responsáveis, inclusive, pela força ácida dos sítios que originam^(53,54). Além disso, esses sítios ácidos superficiais apresentam grande afinidade por moléculas orgânicas que contenham grupos carboxílicos em sua estrutura, formando complexos estáveis⁽⁵⁵⁻⁶²⁾. No entanto, estas propriedades são extremamente dependentes do método de preparação⁽⁶³⁾.

O pentóxido de nióbio obtido pela reação do oxalato de nióbio com hidróxido de potássio, por exemplo, depois de calcinado apresenta sítios ácidos fracos ($H_0 > 1,5$) devido à contaminação com íons K^+ . O teor desses íons permanece inalterado, assim como a acidez, mesmo depois de sucessivas lavagens com água. O tratamento do óxido com solução ácida reduz a quantidade de íons contaminantes e aumenta a acidez. Se o Nb_2O_5 for preparado através da hidrólise espontânea do oxalato de nióbio, depois de calcinado, a força ácida dos sítios é da ordem de $H_0 \leq -8,2$, sem qualquer tratamento com ácido.

O uso de NbCl_5 como precursor do pentóxido de nióbio conduz à formação de sítios ácidos não muito fortes, com constante de Hammet variando entre $-3 < H_0 \leq 1,5$. Essa acidez relativamente baixa, se comparada a acidez do Nb_2O_5 obtido pela hidrólise do oxalato de nióbio, é devida à grande quantidade de íons Cl^- remanescentes do precursor. A neutralização com NH_4OH diminui a acidez dos sítios pela permanência de

amônia não removível, mesmo depois da calcinação a 300°C. Altas temperaturas de calcinação removem a amônia, porém, diminuem a acidez superficial.

Outro fator que pode alterar a acidez superficial do Nb_2O_5 é a temperatura de calcinação. Tratamentos térmicos entre 100°C e 300°C favorecem a formação de sítios ácidos fortes ($H_0 \leq -5,6$)⁽⁴²⁾, mas estes sítios podem desaparecer quando o material é aquecido em temperaturas próximas a 500°C, permanecendo apenas os sítios de baixa acidez ($H_0 \leq 3,3$)^(42,43), devido à cristalização⁽⁶⁴⁾.

Embora exista na literatura um grande número de estudos sobre a preparação e propriedades de compósitos polímero/óxido inorgânico, não existem trabalhos que se utilize de Nb_2O_5 na preparação desses materiais. Além disso, o Brasil possui as maiores reservas desse metal e embora, compostos de nióbio encontrem várias aplicações tecnológicas, faz-se necessário investigar novas possibilidades de uso desse material. A celulose se comparada com outros polímeros, possui relativamente a estes, pouca aplicação industrial, o que justifica a busca novas aplicações para este polímero. Neste trabalho, buscou-se combinar as propriedades de celulosas com as propriedades do pentóxido de nióbio e estabeleceu-se os objetivos que serão descritos a seguir.

B - OBJETIVOS

Este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos:

- 1 - Preparar os compósitos Cel/Nb₂O₅ e Acel/Nb₂O₅ a partir das matrizes celulose e acetato de celulose e de pentóxido de nióbio, respectivamente;
- 2 - Proceder a caracterização morfológica dos compósitos preparados, através de microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X, ressonância nuclear magnética de ¹³C, análises térmicas, espectroscopia Uv-Vis e investigação da acidez superficial por espectroscopia no infravermelho, usando-se piridina como molécula sonda;
- 3 - Adsorver o complexo eletroquimicamente ativo de Co(II) com hematoporfirina IX ao compósito Acel/Nb₂O₅ e utilizar este material na construção de eletrodo quimicamente modificado;
- 4 - Utilizar o eletrodo quimicamente modificado como sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido.

C - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - T. Saegusa e Y. Chujo, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **64**, (1992), 1.
- 2 - U. Schulbert, N. Hüsing e A. Lorenz, *Chem. Mater.*, **7**, (1995), 2010.
- 3 - L. R. D. da Silva, U. P. R. Filho, C. R. M. Peixoto e Y. Gushikem, *Quím. Nova*, **18**, (1995), 337.
- 4 - Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Yamamoto e K. Hatada, *Chem. Lett.*, (1984), 739.
- 5 - Y. Kurokawa, *J. Membr. Sci.*, **114**, (1996), 1.
- 6 - Y. Kurokawa e Y. Ueno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, (1982), 621.
- 7 - Y. Kurokawa, T. Sano, H. Ohta e Y. Nakagawa, *Biotechnol. Bioeng.*, **42**, (1993), 394.
- 8 - Y. Kurokawa, H. Ohta, M. Okubo e M. Takahashi, *Carb. Polym.*, **23**, (1994), 1.
- 9 - Y. Kurokawa, *Polym. Gels Networks*, **4**, (1996), 153.
- 10 - N. S. Enikolopyan, M. L. Fridman, I. O. Stalnova e V. L. Popov, *Adv. Polym. Sci.*, **96**, (1990), 1.
- 11 - S. Kohjiya, K. Ochiai e S. Yamashita, *J. Non-Cryst. Solids*, **119**, (1990), 132.
- 12 - F. Surivet, T. M. Lam, J.-P. Pascault e C. Mai, *Macromolecules*, **25**, (1992), 5742.
- 13 - B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry e V. K. Long, *Chem. Mater.*, **5**, (1993), 1445.
- 14 - S. Lu, M. M. Melo, J. Zhao, E. M. Pearce e T. K. Kwei, *Macromolecules*, **28**, (1995), 4908.

- 15 - K. A. Mauritz e C. K. Jones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, (1990), 1401.
- 16 - C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, J. A. Wesson, N. Zumbulyadis e J. L. Lippert, *Polymer*, **33**, (1992), 1496.
- 17 - B. M. Novak, D. Auerbach e C. Verrier, *Chem. Mater.*, **6**, (1994), 282.
- 18 - K. F. Silveira, I. V. P. Yoshida e S. P. Nunes, *Polymer*, **36**, (1995), 1425.
- 19 - S. S. Shojaie, T. G. Rials e S. S. Kelley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, (1995), 1263.
- 20 - Y. Wey, J.-M. Yeh, D. Jin, X. Jia e J. Wang, *Chem. Mater.*, **7**, (1995), 969.
- 21 - H.-H. Huang, G. L. Wilkes e J. G. Carlson, *Polymer*, **30**, (1989), 2001.
- 22 - F. Suzuki, K. Onozato e Y. Kurokawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, (1990), 371.
- 23 - T. Kyprianidou-Leodidou, W. Caseri e U. W. Suter, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994), 8992.
- 24 - R. Murakami, H. Hachisako, K. Yamada e Y. Motozato, *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, (1995), 937.
- 25 - R. Xu, E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **106**, (1988), 242.
- 26 - M. Nandi, J. A. Conklin, J. L. Salvati e A. Sen, *Chem. Mater.*, **3**, (1991), 201.
- 27 - A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto e Y. Imai, *J. Mater. Chem.*, **2**, (1992), 679.
- 28 - S. Marturunkakul, J. I. Chen, R. J. Jeng, S. Sengupta, J. Kumar e S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **6**, (1993), 743.
- 29 - C.-C. Sun e J. E. Mark, *Polymer*, **30**, (1989), 104.
- 30 - J. Wen e J. E. Mark, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, (1995), 1135.
- 31 - L. R. D. da Silva, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves, U. P. R. Filho e S. C. Castro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, (1995), 1669.
- 32 - G. Philipp e H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, (1986), 31.
- 33 - U. P. R. Filho, Y. Gushikem, F. Y. Fujiwara, S. C. Castro, I. C. L. Torriani e L. P. Cavalcanti, *Langmuir*, **10**, (1994), 4357.

- 34 - U. P. R. Filho, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves e R. C. Cachichi, *Chem. Mater.*, **8**, (1996), 1375.
- 35 - R. Nass e H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, (1990), 329.
- 36 - J. E. Mark, *HRC Advanced-Education Review*, **3**, (1996), 307.
- 37 - B. Reichman e J. A. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, (1981), 344.
- 38 - N. Kumagai, K. Tanno, T. Nakajima e N. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **28**, (1983), 17.
- 39 - B. Reichman e J. A. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, (1980), 241.
- 40 - Y. Xi, H. McKinsty e L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, (1983), 637.
- 41 - K. Ogasawara, T. Iizuka e K. Tanabe, *Chem. Lett.*, (1984), 645.
- 42 - T. Iizuka, K. Ogasawara e K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, (1983), 2927.
- 43 - K. Tanabe, *Catalysis Today*, **8**, (1990), 1.
- 44 - Z. Chen, T. Iizuka e K. Tanabe, *Chem. Lett.*, (1984), 1085.
- 45 - T. Iizuka, S. Fujie, T. Ushikubo, Z. Chen e K. Tanabe, *Appl. Catal.*, **28**, (1986), 1.
- 46 - K. Tanabe, *Chemtech*, **21**, (1991), 628.
- 47 - D. A. G. Aranda, F. B. Passos, F. B. Noronha e M. Schmal, *Catalysis Today*, **16**, (1993), 397.
- 48 - S. J. Tauster e S. C. Fung, *J. Catal.*, **55**, (1978), 29.
- 49 - K. Kunimori, Z. Hu, T. Ushijima, K. Asakura, Y. Iwasawa e M. Soma, *Catalysis Today*, **8**, (1990), 85.
- 50 - D. A. G. Aranda, F. B. Passos, F. B. Noronha e M. Schmal, *Appl. Catal.*, **100**, (1993), 77.
- 51 - M. C. Kung e H. H. Kung, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**, (1985), 425.
- 52 - K. Tanabe e T. Iizuka, *Surface*, **23**, (1985), 471.
- 53 - S. M. Maurer e E. I. Ko, *J. Catal.*, **135**, (1992), 125.
- 54 - S. M. Maurer, D. Ng e E. I. Ko, *Catalysis Today*, **16**, (1993), 319.

- 55 - L. G. Vlasov, A. V. Lapitskii, M. A. Salimov e B. V. Strizhkov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **7**, (1962), 1314.
- 56 - A. T. Philipenko, L. I. Savrankii e A. I. Samchuk, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **14**, (1969), 387.
- 57 - N. Brnicevic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, (1975), 719.
- 58 - N. R. Gupta e K. B. Sen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, (1975), 1548.
- 59 - J. D. Wilkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, (1975), 2095.
- 60 - V. V. Grigor'eva e V. I. Golubeva, *Soviet. Progress Chem.*, **46**, (1980), 19.
- 61 - I. I. Alekseeva, M. L. Chernysheva, V. M. Bobkova e A. V. Solomonov, *J. Anal. Chem. USSR*, **42**, (1987), 296.
- 62 - S. Denofre, Y. Gushikem e C. U. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, (1991), 1295.
- 63 - T. Ushikubo, T. Iizuka, H. Hattori e K. Tanabe, *Catalysis Today*, **16**, (1993), 291.
- 64 - C. Guo e Z. Qian, *Catalysis Today*, **16**, (1993), 379.

Preparação e Caracterização do Compósito

Celulose/Nb₂O₅

I.1 - INTRODUÇÃO

A celulose é um polímero natural linear, de alto peso molecular, formado por moléculas de D-glicopirranose conectadas por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)^{(1)}$.

A unidade monomérica, é constituída de duas unidades glicosídicas, como mostra a Figura 1.

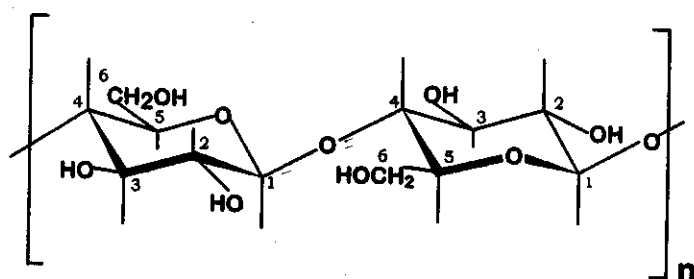


Figura 1: Estrutura da celulose

O arranjo conformacional originado pelas ligações $\beta(1 \rightarrow 4)$ e os possíveis arranjos cristalinos podem ser considerados ideais para a formação de estruturas de fibras^(1,2).

Os grupos hidroxila da celulose estão envolvidos em ligações de hidrogênio intra e intermoleculares^(3,4), e através destas ligações, arranjos cristalinos podem ser formados. Além disso, as fortes interações entre estes grupos são responsáveis pela pequena reatividade do polímero com reagentes orgânicos e inorgânicos⁽⁵⁾.

Como resultado do arranjo conformacional e das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que possuem energia média em torno de 63 KJ.mol^{-1} , a macroestrutura da celulose apresenta-se basicamente como fibras compostas de domínios amorfos e

cristalinos. O rompimento das ligações de hidrogênio resulta em mudanças na cristalinidade do polímero⁽⁶⁾.

São conhecidas 5 diferentes formas cristalinas de celulose (celulose I a IV e celulose X)^(1,2), e em todas elas as unidades monoméricas se repetem, aproximadamente, a cada $10,3\text{\AA}$ ⁽²⁾.

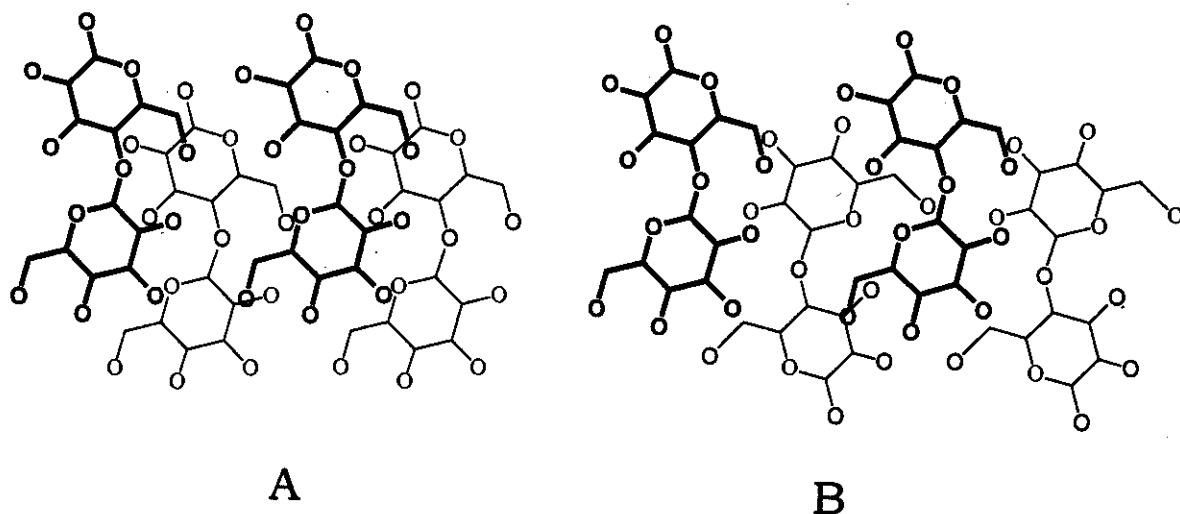


Figura 2: Arranjos paralelo (A) e antiparalelo (B) das cadeias de celulose que originam as estruturas cristalinas da celulose I e celulose II, respectivamente.

As estruturas cristalinas diferem entre si em termos do arranjo com as cadeias adjacentes⁽⁷⁾. Na celulose cristalina natural mais abundante, celulose I, as cadeias arranjam-se paralelamente, como mostrado na Figura 2A. Tratamentos como a regeneração do polímero dissolvido ou a mercerização, produzem a forma cristalina chamada de celulose II, com a disposição antiparalela das cadeias (Figura 2B). Este processo é irreversível, o que indica que a celulose II é a forma mais estável, enquanto que a celulose I é metaestável.

A celulose III pode ser obtida a partir do tratamento das celulosas I ou II com hidróxido de amônio e a celulose IV pelo tratamento com glicerol a aproximadamente

540 K. No entanto, as estruturas obtidas por estes tratamentos dependem do material precursor. A celulose I origina as celulosas III_I e IV_I, enquanto a celulose II produz as estruturas cristalinas celulose III_{II} e IV_{II}. O esquema apresentado na Figura 3, mostra as possibilidades de interconversão dos arranjos cristalinos da celulose.

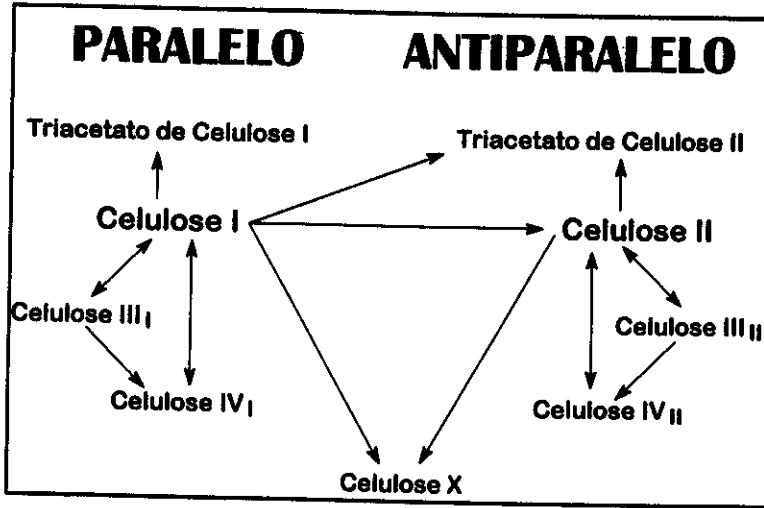


Figura 3: Interconversão das formas cristalinas e produtos da acetilação completa da celulose.

As células unitárias das duas formas cristalinas possíveis da celulose III são aproximadamente as mesmas, porém as ligações de hidrogênio presentes em cada uma dessas estruturas são diferentes. O mesmo se observa no caso das formas cristalinas da celulose IV⁽⁸⁾. O tratamento das celulosas III e IV com água, regenera a forma cristalina precursora, indicando que os produtos retêm memória da estrutura original⁽⁹⁾.

A celulose X possui arranjo cristalino semelhante ao da celulose IV e é obtida através do tratamento das celulosas I ou II com ácido concentrado⁽¹⁰⁾.

Embora a celulose seja um polímero abundante e renovável, constituindo cerca de 50% da biomassa existente⁽⁶⁾, o seu uso industrial é relativamente limitado, pois

existem dificuldades em combinar o polímero com outros materiais⁽¹¹⁾, devido as fortes interações intra e intermoleculares já comentadas.

Visando melhorar a reatividade da celulose, tentativas de modificar sua superfície têm sido feitas através do recobrimento superficial com moléculas orgânicas⁽¹²⁻¹⁴⁾, ou tratamento das fibras com plasma⁽¹⁵⁾.

A estabilidade da matriz possibilita a utilização do material como suporte cromatográfico e a dispersão de óxidos de metais de transição, como TiO_2 ⁽¹⁶⁾ e ZrO_2 ⁽¹⁷⁾, na superfície da celulose resulta em compósitos do tipo polímero óxido inorgânico, que encontram aplicações como adsorvente de íons⁽¹⁸⁾ e suportes de enzimas⁽¹⁹⁾.

Neste trabalho, descrevemos a obtenção do compósito formado pela dispersão do pentóxido de nióbio na superfície de fibras de celulose, ao qual denominamos cel/ Nb_2O_5 . Medidas de espectroscopia de ressonância nuclear magnética de ^{13}C com rotação em ângulo mágico foram usadas para o cálculo do grau de cristalinidade do polímero, além de fornecer informações sobre a natureza das interações polímero-óxido, que também foram verificadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X. A morfologia do óxido disperso foi estudada por difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura. A presença de sítios ácidos na superfície do Nb_2O_5 foi determinada usando-se piridina como molécula sonda.

I.2 - PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1 - Preparação do Compósito Celulose/ Nb_2O_5 (Cel/ Nb_2O_5)

Suspendeu-se 4,38 g (0,0162 mols) de pentacloreto de nióbio (Fluka, p.A.) recém sublimado em 45 mL de tetracloreto de carbono (Merck, p.A) seco e adicionou-se 5,0 mL de etanol (Merck, p.A.) seco . Ocorreu a dissolução do sólido e a solução foi mantida sob fluxo de nitrogênio e agitação constantes por 4 horas. Essa solução foi dividida em três alíquotas com 7, 14 e 25 mL respectivamente, que foram adicionadas a três suspensões compostas de 5,0 g de α -celulose (Sigma) em 50 mL de tetracloreto de carbono. As misturas foram agitadas mecanicamente sob fluxo de nitrogênio por 2 h. O solvente foi eliminado sob alto vácuo ($\sim 10^{-4}$ mmHg) e o sólido resultante foi mantido por 12 h sob atmosfera de amônia e em seguida exposto ao ar por mais 12 h. O produto resultante foi finalmente lavado com ácido nítrico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, água e etanol e seco sob alto vácuo por 8 horas.

I.2.2 - Caracterização do Compósito Celulose/ Nb_2O_5 (Cel/ Nb_2O_5)

I.2.2.1 - Análises

A quantidade de pentóxido de nióbio presente no compósito cel/ Nb_2O_5 foi determinada pela pesagem dos resíduos da calcinação de 0,2 g dos respectivos materiais a 1273 K por 8 h.

I.2.2.2 - Difração de raio-X

Os difratogramas de raio-X foram obtidos usando-se a radiação $K\alpha$ do cobre, fonte de 30 kV e corrente de 20 mA. Usou-se um difratômetro Shimadzu modelo XD 3A.

I.2.2.3 - Área Superficial Específica

A área superficial específica do compósito cel/ Nb_2O_5 , foi determinada pelo método B.E.T., utilizando-se da técnica multiponto e do equipamento Flowsorb II 2300 da Micromeritics.

I.2.2.4 - Ressonância Nuclear Magnética de ^{13}C de Sólido

Foi utilizada a técnica de polarização cruzada com rotação em ângulo mágico (CP MAS ^{13}C NMR) e as medidas foram feitas usando-se um espectrômetro Bruker, modelo AC 300P. Usou-se uma sequência de pulsos com intervalos de 2 ms e tempo de contato de 1 ms, sendo o tempo de acumulação de 53 ms. A calibração da escala de deslocamento químico foi feita com TMS. Os espectros obtidos para o compósito cel/ Nb_2O_5 foram deconvoluídos usando-se a função:

$$f(\text{ppm}) = \sum L_i (\text{ppm})$$

[1]

onde L_i (ppm) são as respectivas funções Lorentzianas de cada pico. Estes espectros foram usados para determinação do grau de cristalinidade da celulose pelo cálculo da relação entre as áreas dos picos correspondentes às fases cristalina e amorfa do C^4 da celulose em 89 ppm e 84 ppm, respectivamente^(20,21).

1.2.2.5 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X

Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) foram feitas usando-se um espectrofotômetro McPherson ESCA-36, com radiação $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV) como fonte de excitação. A pressão foi mantida em aproximadamente 2×10^{-7} torr e a calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1s do carbono de hidrocarboneto em 284,6 eV⁽²²⁾. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador, pela sessão transversal de fotoionização e considerando-se o livre caminho médio como função da energia cinética^(23,24).

1.2.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Fibras do compósito cel/ Nb_2O_5 foram depositadas sobre uma fita de carbono condutora de dupla face aderida a um porta-amostras de carbono. As amostras foram recobertas com filme condutor de carbono em um metalizador Balzer, modelo MED 020. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JXA 840A, equipado com microsonda de energia dispersiva (EDS) TRACOR Northern.

I.2.2.7 - *Determinação de Acidez Superficial por Espectroscopia no Infravermelho*

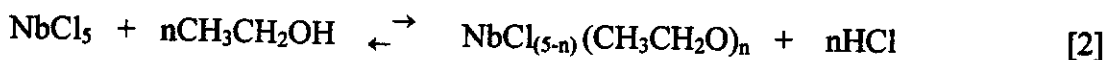
A presença de sítios ácidos de Lewis (LAS) e de Brønsted (BAS) superficiais foi investigada utilizando-se de medidas no infravermelho de piridina adsorvida⁽²⁵⁻²⁸⁾. Amostras de cerca de 0,05 g do compósito cel/Nb₂O₅ (Nb₂O₅ $\cong$ 16% m/m) foram tratadas por 4 h sob alto vácuo (10^{-5} torr) a 298 K. A estes materiais adicionou-se cerca de 2 gotas de piridina seca e depois de 30 min o excesso de piridina foi eliminado sob alto vácuo a 298 K por 12 h, sendo a amostra submetida imediatamente à análise espectroscópica. Efetuou-se novos tratamentos térmicos com a mesma amostra a 373 K e 473 K sob alto vácuo. Os espectros da piridina adsorvida aos sítios ácidos superficiais foram obtidos pela subtração dos espectros feitos antes e depois da adsorção de piridina, para cada tratamento térmico⁽²⁹⁾. Utilizou-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1600 equipado com um acessório de reflectância difusa JASCO DR 81.

I.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.3.1 - Síntese do Compósito Cel/Nb₂O₅

O pentacloreto de nióbio consiste de um dímero de fórmula Nb₂Cl₁₀ formado por duas estruturas octaédricas conectadas por uma ponte de dois cloretos⁽³⁰⁾. Este composto hidrolisa-se facilmente ao ar formando, inicialmente, produtos da substituição parcial dos cloretos, que são em seguida totalmente hidrolisados a pentóxido de nióbio hidratado. Por estas características, torna-se necessária a purificação prévia do reagente através da sublimação sob alto vácuo e o seu uso imediato.

A dispersão de diferentes quantidades de Nb₂O₅ na superfície de fibras de celulose foi feita usando-se NbCl₅ dissolvido em uma mistura de tetracloreto de carbono e etanol. Nestas condições ocorre a substituição parcial dos cloretos pelo etóxido de acordo com a reação:



A formação do pentacloreto de nióbio parcialmente substituído pelo etóxido através da reação [2] é favorecida pela eliminação do excesso do ácido clorídrico produzido com a passagem de fluxo de nitrogênio seco. Este composto dissolvido em CCl₄ foi o precursor do pentóxido de nióbio, formado depois da neutralização com amônia e da hidrólise completa.

I.3.2 - Caracterização do Compósito Cel/ Nb_2O_5

As quantidades de pentóxido de nióbio incorporado às fibras de celulose e as respectivas áreas superficiais específicas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Quantidade de Nb_2O_5 incorporado à celulose e área superficial específica.

<i>Amostras</i>	<i>Massa de Nb_2O_5 (g)</i>	<i>Nb_2O_5 (% em massa)</i>	<i>S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)</i>
celulose pura	-	-	1,6
1	0,6132	4,5	4,0
2	1,2264	10,2	4,2
3	2,1903	16,0	6,4

Pelas quantidades de pentacloreto de nióbio utilizadas esperava-se obter compósitos com teores de óxido, em massa, de 5%, 10% e 20%. Entretanto, observa-se pelos resultados das análises mostrados na Tabela 1, que a quantidade máxima de pentóxido de nióbio que incorpora-se à celulose é de 16%.

Comparando-se os resultados das análises de área superficial específica dos compósitos, observa-se um aumento direto das mesmas à medida em que se aumenta o teor de óxido. Porém, este aumento não é proporcional à quantidade de óxido incorporado à celulose. Isso deve-se provavelmente a dois fatores: à formação de multicamadas de óxido sobre a superfície do polímero e à inserção de partículas de Nb_2O_5 na fase amorfa das fibras.

Os difratogramas de raios-X dos compósitos indicaram haver a formação de Nb_2O_5 amorfo, uma vez que não foram observados picos do mesmo em nenhuma de suas fases cristalinas possíveis.

A natureza amorfa do óxido formado e a possível fragmentação das fibras do polímero são os prováveis responsáveis pelo aumento observado na área superficial específica. A fragmentação das fibras de celulose pode ocorrer pela ação tanto do ácido clorídrico produzido de acordo com a Equação [2] ou pelo próprio precursor do óxido, que é um ácido de Lewis, que pode formar complexos com os oxigênios glicosídicos, enfraquecendo as ligações e causando a ruptura destas, e consequentemente, a fragmentação das fibras^(31,32).

I.3.2.1 - Ressonância Nuclear Magnética de ^{13}C

Os espectros CP MAS ^{13}C NMR são mostrados nas Figuras 4 e 5.

Os picos em 105,0 , 75,9, 74,7 e 72,7 ppm são atribuídos aos átomos de carbono C^1 , C^2 , C^3 e C^5 da estrutura da celulose, respectivamente. Os picos observados a 65,6 e 62,9 ppm são atribuídos ao carbono C^6 nas fases cristalina e amorfa. Similarmente, os picos observados a 89,0 e 83,9 ppm são atribuídos ao carbono C^4 da celulose nas fases cristalina e amorfa, respectivamente⁽²⁰⁾.

Na Figura 4 encontram-se os espectros obtidos para a celulose pura e para os compósitos com diferentes teores de Nb_2O_5 . Os valores observados para os deslocamentos químicos dos átomos de carbono nos espectros dos compósitos, são os mesmos observados no espectro da celulose pura. Isso indica que as interações polímero-óxido são interações fracas, presumivelmente da ordem de forças de London⁽¹⁷⁾.

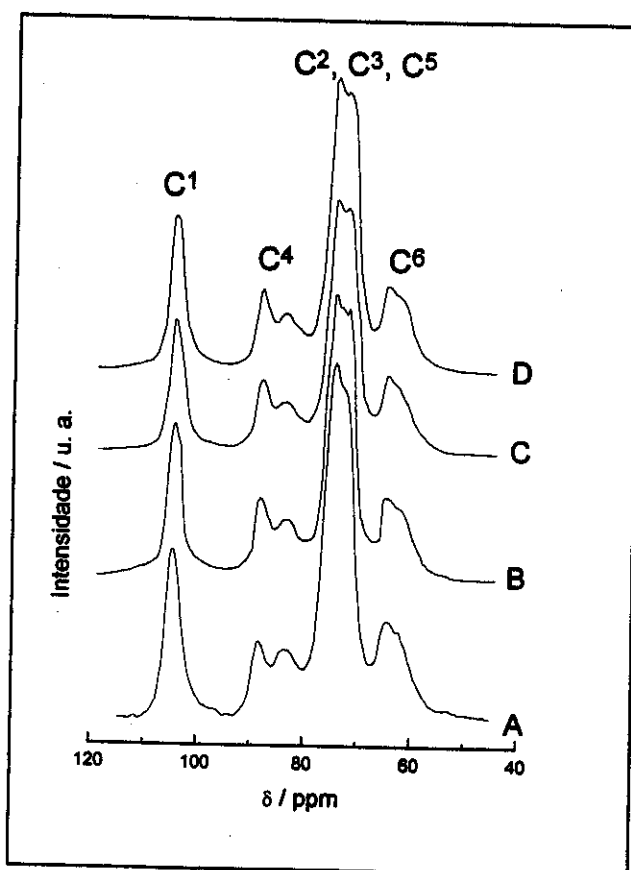


Figura 4: Espectros CP MAS ^{13}C da celulose pura (A) e dos compósitos cel/ Nb_2O_5 com teores de Nb_2O_5 , em massa, de 4,5 % (B), 10,2% (C) e 16,0% (D). C^1 - C^6 derivam das posições dos átomos de carbono na estrutura da celulose.

Os graus de cristalinidade foram calculados pela relação entre as áreas dos picos relativos ao carbono 4 da celulose nas fases cristalina e amorfa observados nos espectros deconvoluídos de CP MAS ^{13}C NMR. Estes resultados encontram-se na Tabela 2. A deconvolução dos espectros, feita de acordo com a Equação [1] é exemplificada na Figura 5, que mostra o espectro CP MAS ^{13}C NMR deconvoluído, da celulose pura.

Tabela 2: Áreas dos picos do carbono 4 deconvoluídos da celulose pura e dos compósitos cel/ Nb_2O_5 e graus de cristalinidade.

<i>Teor de Nb_2O_5 / % (m/m)</i>	<i>Área dos Picos / (u. a.)</i>		<i>Graus de Cristalinidade/%</i>
	<i>Cristalino</i>	<i>Amorfo</i>	
0	14,2	25,2	36
4,5	16,3	21,9	43
10,2	16,8	19,0	47
16,0	16,9	19,1	47

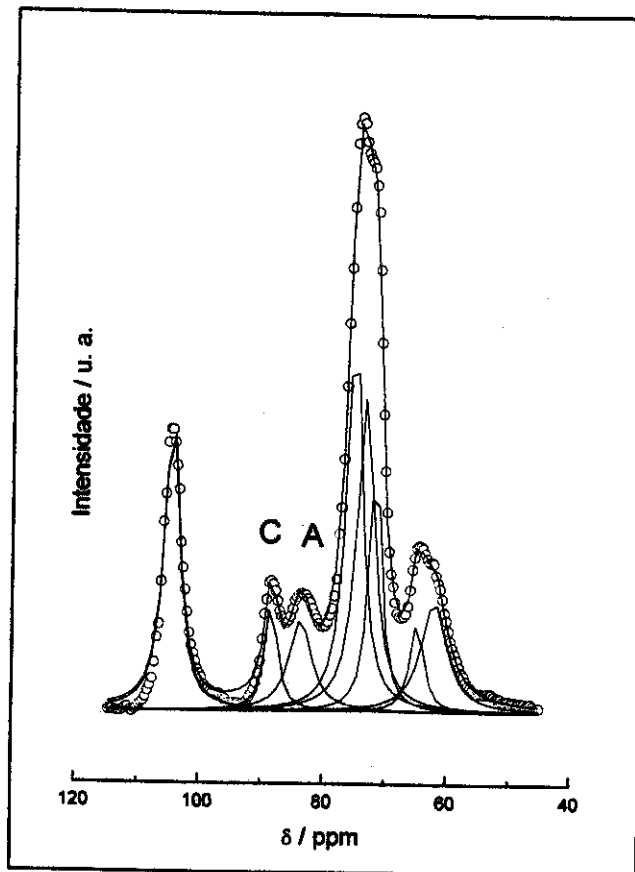


Figura 5: Espectro CP MAS ^{13}C NMR da celulose pura deconvoluido de acordo com a Equação [1]. C e A indicam os respectivos picos das fases cristalina e amorfa.

Observa-se para a celulose pura o grau de cristalinidade de 36%, enquanto o grau de cristalinidade da mesma nos compósitos é de aproximadamente 47%. O acréscimo de 11% no grau de cristalinidade da celulose com a incorporação do óxido deve-se ao fato do polímero na fase amorfa ser mais susceptível ao ataque de espécies ácidas e portanto, mais facilmente degradado por estas espécies.

1.3.2.2 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X

Na Figura 6 encontram-se os espectros de fotoelétrons excitados por raio-X (espectros XPS), dos compósitos cel/ Nb_2O_5 .

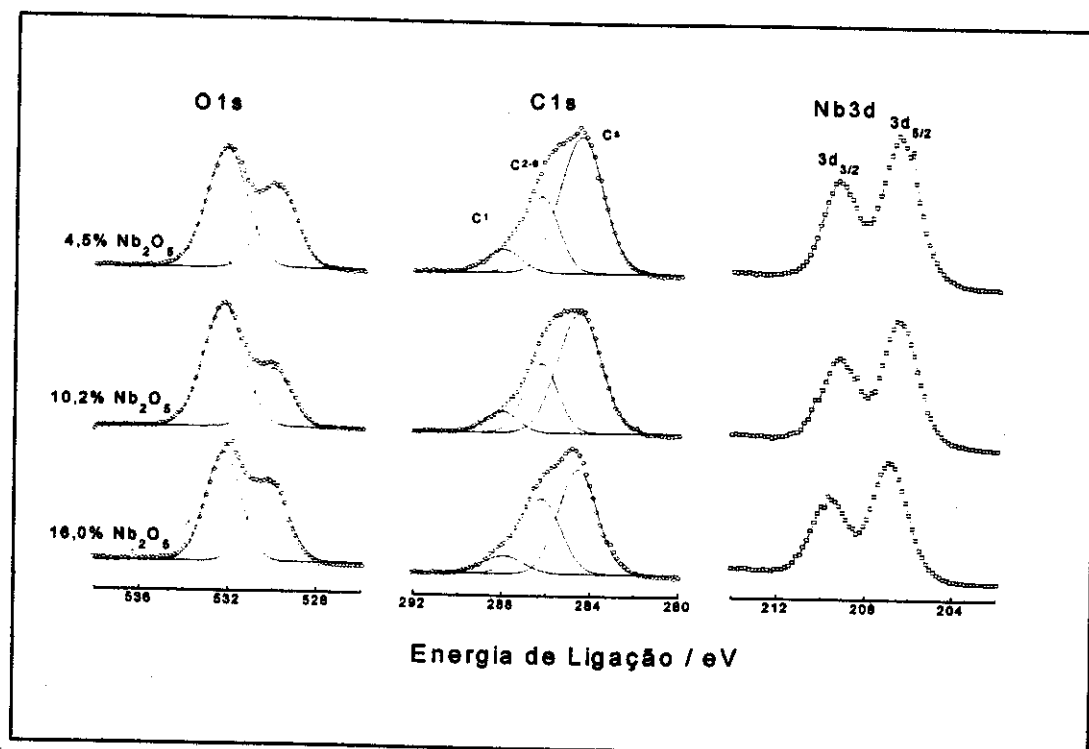


Figura 6: Espectros XPS dos níveis 1s do oxigênio, 1s do carbono e 3d do nióbio dos compósitos cel/ Nb_2O_5 .

Os espectros de XPS dos compósitos apresentaram dois picos do nível 1s do oxigênio: o pico a 532,5 eV é atribuído ao oxigênio da celulose⁽²²⁾, enquanto o pico a 530,1 eV é atribuído ao oxigênio (denominado O^A) ligado ao átomo de nióbio⁽³³⁾.

Embora a celulose possua em sua estrutura 6 átomos de carbono, os espectros XPS do nível 1s do carbono apresentaram apenas dois picos: a 288,1 eV devido ao C¹ e a 286,3 eV atribuído aos carbonos “XPS-equivalentes” C²⁻⁶. O pico mais intenso, observado em 284,6 eV, é o pico do nível 1s de carbono de hidrocarboneto, utilizado como padrão⁽²²⁾.

Os picos duplete relativos aos níveis 3d_{3/2} e 3d_{5/2} do átomo de nióbio foram observados a 209,3 e 206,7 eV, respectivamente. Estes valores de energia de ligação estão de acordo com aqueles atribuídos ao nióbio no estado de oxidação +5 ligados ao oxigênio, descritos na literatura^(33,34).

Observa-se que os valores de energia de ligação dos níveis 3d do nióbio, 1s do carbono e 1s do oxigênio mantiveram-se constantes, independente da quantidade Nb₂O₅ incorporado às fibras de celulose. Isso mostra que as interações entre o pentóxido de nióbio e a celulose não são suficientemente fortes para que haja mudanças nas energias de ligação dos elétrons aos seus respectivos níveis atômicos.

O mesmo comportamento foi observado para os valores de largura à meia altura de todos os picos, que apresentaram valores em eV, iguais a 2,0. Partindo destes resultados, calculou-se as razões atômicas nióbio/oxigênio (Nb/O) e nióbio/carbono (Nb/C), que são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Razões atômicas para o compósito Cel/Nb₂O₅

% Nb ₂ O ₅ (m/m)	Razões Atômicas		
	Nb/O ^{total}	Nb/O ^A	Nb/C ^{total}
4,5	0,16	0,45	0,10
10,2	0,13	0,40	0,07
16,0	0,16	0,46	0,09

O^A corresponde ao oxigênio ligado ao átomo de nióbio.

As razões atômicas nióbio/oxigênio (Nb/O^{total} e Nb/O^A, onde O^A é o oxigênio ligado exclusivamente ao nióbio) são praticamente as mesmas para todos os compósitos preparados e indicam haver a formação de espécies com a proporção nióbio:oxigênio de aproximadamente 1 : 2,3. Da mesma forma, as razões atômicas Nb/C permanecem praticamente em torno de 0,1 para todos os compósitos preparados. Com isso, conclui-se que há saturação da superfície das fibras de celulose com uma mistura de polímero e Nb₂O₅ que possui praticamente a mesma composição em todos os compósitos preparados.

I.3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Para verificar possíveis mudanças morfológicas nas fibras de celulose com a incorporação do pentóxido de nióbio e o grau de dispersão do mesmo na superfície, realizou-se medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM). As micrografias das superfícies das fibras de celulose pura e recobertas com 16% de Nb₂O₅, obtidas por imagens de elétrons secundários, são mostradas na Figura 7. Os compósitos com teores

de Nb_2O_5 de 4,5% e 10,2% em massa também foram analisados por SEM, porém suas respectivas micrografias serão omitidas, pois as fibras apresentaram as mesmas características morfológicas da amostra com 16% de óxido.

A micrografia da celulose pura, mostrada na Figura 7A, apresenta-se como fibras de superfície relativamente lisa com poucas fissuras, provavelmente originadas do processo de purificação dispensado pelo fabricante. Após a incorporação do Nb_2O_5 nota-se a presença de fibras de celulose com depósitos regulares de óxido, como mostrado na Figura 7B, além de pequenos fragmentos de fibras igualmente recobertos pelo óxido, Figura 7C.

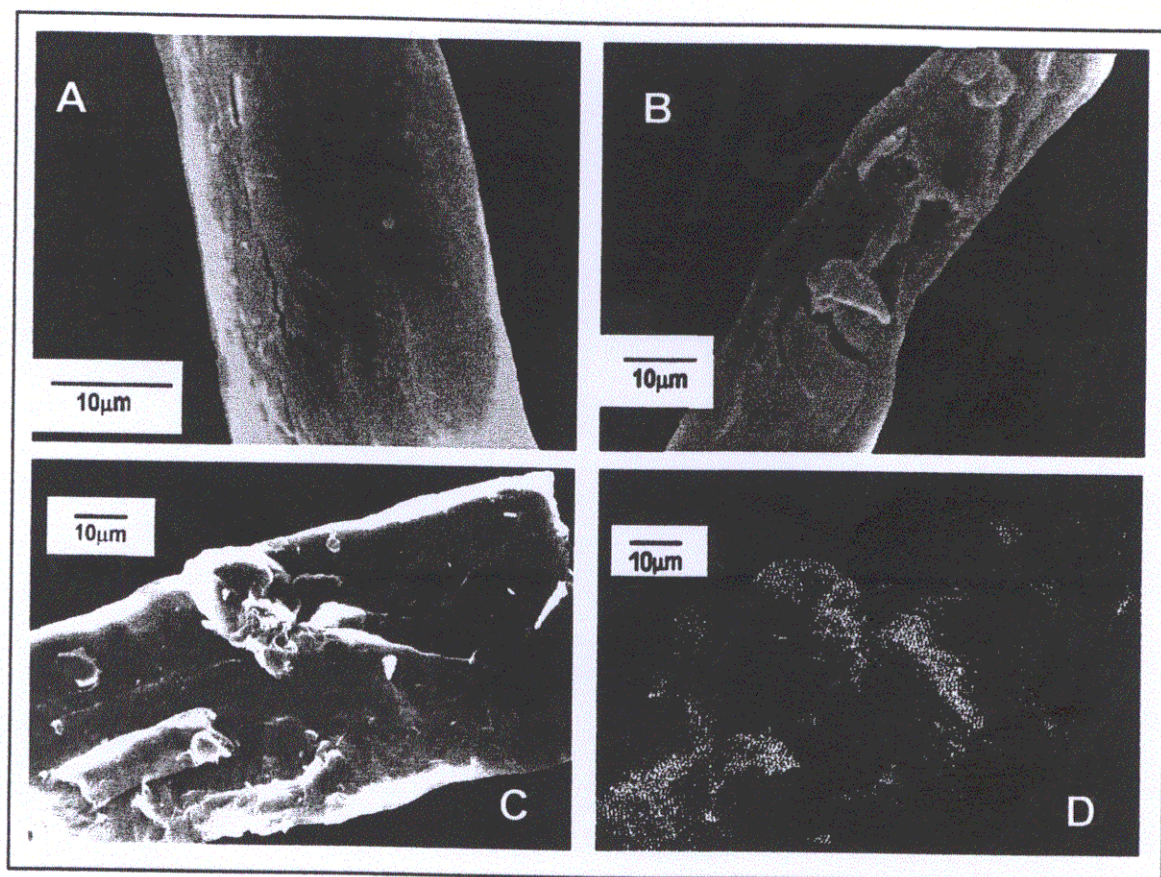


Figura 7: Micrografias SEM da celulose pura (A) e do composto cel/ Nb_2O_5 com 16% de óxido (m/m) (B) e (C) e mapeamento de nióbio por EDS (D).

A verificação da uniformidade do óxido depositado sobre as fibras do polímero foi feita através do mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos átomos de nióbio. A imagem correspondente a este mapeamento é mostrada na Figura 7D e novamente observa-se a formação de uma camada superficial de Nb_2O_5 dispersa sobre o polímero. A linha de emissão em 2,166 keV, observada no diagrama de fluorescência de raio-X correspondente a este mapeamento, apresentado na Figura 8, confirma a presença dos átomos de nióbio⁽³⁵⁾.

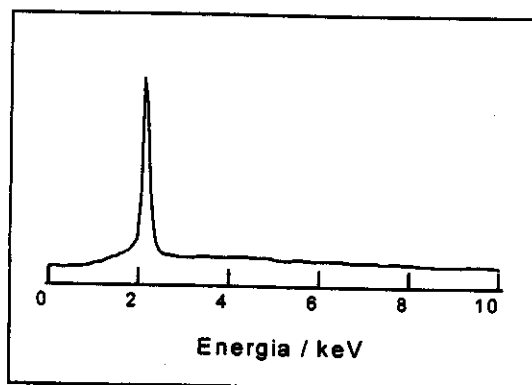


Figura 8: Diagrama de fluorescência de raio-X do mapeamento EDS do nióbio correspondente à micrografia (D) da Figura 7.

1.3.2.4 - Sítios Ácidos Superficiais

Estudos sobre acidez superficial utilizando-se piridina como molécula sonda, têm sido efetuados, tanto em Nb_2O_5 puro⁽³⁶⁾, quanto em Nb_2O_5 suportado sobre óxidos inorgânicos⁽³⁷⁻³⁹⁾. Nestes estudos, a piridina é utilizada no estado gasoso, com pressão entre 8-15 torr. A adsorção de piridina em Nb_2O_5 suportado sobre celulose, no entanto, só foi possível depois da adição de piridina líquida.

Os espectros no infravermelho de piridina adsorvida, mostrados na Figura 9, apresentaram bandas em 1592 e 1442 cm^{-1} que são atribuídas aos modos vibracionais $8a$ e $19b$ da molécula de piridina⁽²⁵⁻²⁹⁾ (modos vibracionais normais do anel). Estas bandas são observadas nos espectros obtidos para os tratamentos térmicos efetuados a 298 , 373 e 473 K .

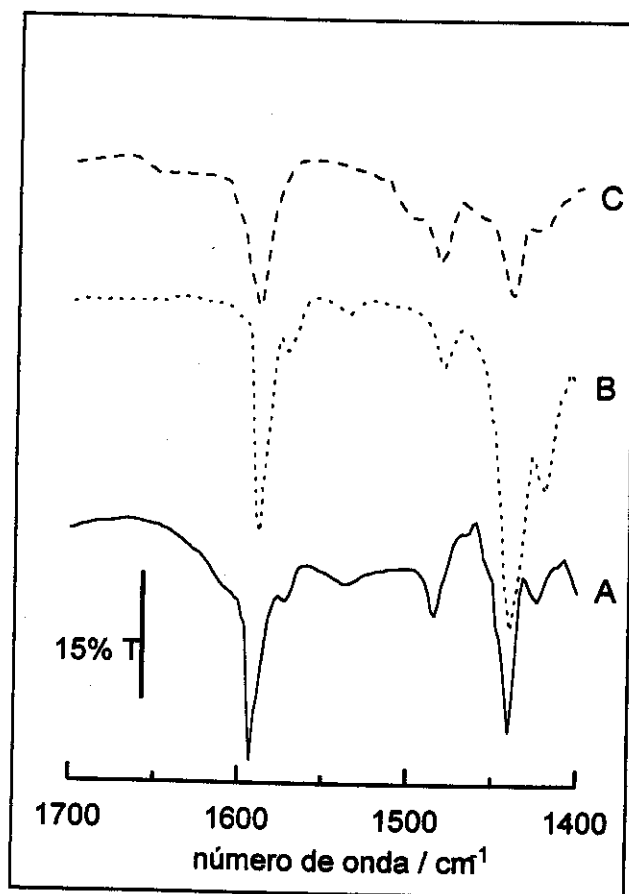


Figura 9: Espectro IV de piridina adsorvida em cel/ Nb_2O_5 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 16,0\%$ m/m) tratado sob alto vácuo a 298 K (A), 373 K (B) e 473 K (C).

A presença destas bandas, mesmo com tratamento a 473 K sob alto vácuo, indica a presença de sítios ácidos de Lewis na superfície do composto. Estes resultados estão de acordo com estudos feitos com piridina adsorvida em Nb_2O_5 disperso sobre superfície de óxidos inorgânicos⁽³⁶⁾. A banda fraca observada em 1540 cm^{-1} nos

espectros (A) e (B) da Figura 9 é atribuída ao modo vibracional 8b da molécula de piridina adsorvida a sítios ácidos de Brønsted. Esta banda está ausente no espectro do material tratado a 473 K, o que indica a destruição dos sítios de Brønsted com esse tratamento.

A banda fraca observada em 1484 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional 19b da piridina, contudo não é possível se especificar o tipo de sítio ao qual a molécula sonda encontra-se ligada, pois o valor de número de onda observado para este modo vibracional é praticamente o mesmo para piridina adsorvida em diferentes sítios⁽²⁵⁻²⁹⁾.

I.4 - CONCLUSÕES

A incorporação de Nb_2O_5 na superfície de celulose ocasionou o aumento do grau de cristalinidade do polímero devido à degradação parcial da fase amorfa constituinte das fibras. A quantidade máxima de óxido que se incorporou ao polímero foi de 16% em massa e observou-se a elevação da área superficial específica do material preparado à medida em que o teor de óxido foi aumentado.

Os valores das energias de ligação dos níveis 3d do nióbio e 1s do oxigênio e os valores dos deslocamentos químicos para os diferentes átomos de carbono da estrutura da celulose permaneceram constantes para os compósitos com diferentes teores Nb_2O_5 , sendo praticamente iguais aos dos materiais puros, sugerindo que as interações polímero-óxido são bastante fracas, provavelmente da ordem de forças de London.

O óxido disperso sobre as fibras de celulose é amorfo, uniformemente distribuído e possui sítios ácidos superficiais de Lewis e de Brønsted.

I.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - M. Yalpani, *"Studies in Organic Chemistry 36: Polysaccharides, Synthesis, Modifications and Structure/Properties Relations"*, 1ª Edição, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1990), 17.
- 2 - J. Blackwell, in *"The Macromolecular Organization of Cellulose and Chitin"* in *"Cellulose and Other Natural Polymer Systems: Biogenesis, Structure, and Degradation"*, (editado por R. M. Brown, Jr.), Plenum Press, Nova York, (1982), 403.
- 3 - I. G. Hurtbise e H. Krassig, *Anal. Chem.*, **32**, (1960), 177.
- 4 - N. Y. Ivanova, E. A. Korolenko, E. V. Korolik, e R. G. Zhbankov, *J. Appl. Spectrosc.*, **52**, (1989), 847.
- 5 - J. F. Kennedy e J. M. S. Cabral, *Transition Metal Chem.*, **11**, (1985), 41.
- 6 - H. Sihtola e L. Neimo, *Symposium on Enz. Hyd. of Cellulose*, Sitra, Helsinki, (1975), 9.
- 7 - H. J. Wellard, *J. Polym. Sci.*, **13**, (1954), 471.
- 8 - H. J. Marrinan e J. Mann, *J. Polym. Sci.*, **21**, (1956), 301.
- 9 - L. E. Segal, L. Loeb e J. J. Creely, *J. Polym. Sci.*, **13**, (1954), 193.
- 10 - O. Ellefsen e N. Norman, *J. Polym. Sci.*, **58**, (1962), 769.
- 11 - L. Czarnecki e J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, (1980), 1217.
- 12 - P. Gatenholm, H. Bertilsson e A. Mathiasson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, (1993), 197.
- 13 - R. A. A. Muzzarelli, *"Natural Chelating Polymers"*, Pergamon Press, Nova York, (1973), 1.

- 14 - H. Inagaki e G. O. Phillips, "*Cellolosics Utilization: Research and Rewards in Cellulosics*", Proceedings of Nishimbo International Conference on Cellulosics Utilization in the Near Future, Elsevier Applied Science, Londres, (1989).
- 15 - J. Felix, D. Gatenholm e H. P. Scheiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, (1994), 285.
- 16 - L. R. D. da Silva, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves, U. P. R. Filho e S. C. de Castro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, (1995), 1669.
- 17 - U. P. R. Filho, Y. Gushikem, F. Y. Fujiwara, S. C. de Castro, I. C. L. Torriani e L. P. Cavalcanti, *Langmuir*, **10**, (1994), 4357.
- 18 - L. R. D. da Silva, U. P. R. Filho, C. R. M. Peixoto e Y. Gushikem, *Quím. Nova*, **18**, (1995), 337.
- 19 - L. R. D. da Silva, C. R. M. Peixoto e Y. Gushikem, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, (1996), 1045.
- 20 - R. H. Atalla, J. C. Gast, D. W. Sindorf, V. J. Bratuska e G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, (1980), 3249.
- 21 - R. H. Newman, M.-A. Ha e L. D. Melton, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, (1994), 1402.
- 22 - A. Dilks, em "*Characterization of Polymer by ESCA in Developments in Polymer Characterization*", (editado por J. V. Dawkins), Vol.2, Applied Science Publisher Ltd., Londres, (1980), 145.
- 23 - J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, (1976), 129.
- 24 - C. J. Powell, *Surf. Sci.*, **44**, (1974), 29.
- 25 - E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, (1963), 371.
- 26 - G. Connell e J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **20**, (1971), 350.
- 27 - W. Phole e P. Brauer, *J. Catal.*, **77**, (1982), 511.
- 28 - M. C. Kung e H. H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**, (1985), 425.
- 29 - C. Morterra e G. Cerrato, *Langmuir*, **6**, (1990), 1810.

- 30 - F. Fairbrother em "*The Halides of Niobium and Tantalum in Halogen Chemistry*" (editado por V. Gutmann), Vol 3, Academic Press, Londres, (1967), 134.
- 31 - V. A. Afanasev, P. I. Sarybaeva, A. S. Sultankulova e T. V. Vasilkova, *Pure & Appl. Chem.*, **61**, (1989), 1993.
- 32 - P. I. Sarybaeva, A. S. Sultankulova, T. V. Vasilkova e V. A. Afanasev, *Cellulose Chem. Technol.*, **25**, (1991), 199.
- 33 - R. Fontaine, R. Caillat, L. Feve e M. J. Guittet, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10**, (1977), 349.
- 34 - F. Verpoort, G. de Doncker, A. R. Bossuyt, L. Fiermans e L. Verdonck, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **73**, (1995), 271.
- 35 - J. W. Robinson (ed.), "Handbook of Spectroscopy", Vol 1, CRC Press, Cleveland, Ohio, (1974).
- 36 - Y. Inoue, H. Yamazaki, K. Okada e K. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, (1985), 2955.
- 37 - S. Denofre, Y. Gushikem, S. C. Castro e Y. Kawano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, (1993), 1057.
- 38 - S. Denofre, Y. Gushikem e C. U. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, (1991), 1295.
- 39 - E. Yeager, *J. Mol. Catal.*, **38**, (1986), 5.

Preparação e Caracterização do Compósito

Acetato de Celulose/Nb₂O₅

II.1 - INTRODUÇÃO

O acetato de celulose é um polímero termoplástico⁽¹⁾ produzido pela acetilação da celulose^(2,3) sendo portanto, indiretamente, um polímero renovável.

As unidades glicosídicas da celulose possuem 3 grupos hidroxila (1 primário e dois secundários), que resultam em fortes interações intermoleculares, devido ao grande número de ligações de hidrogênio que formam⁽⁴⁾. Estes grupos hidroxila são igualmente passíveis de acetilação e o número médio de grupos acetila, presentes em cada unidade glicosídica depois da reação de acetilação, é chamado grau de acetilação ou grau de substituição^(2,4).

O acetato de celulose é usado há muito tempo no preparo de membranas por aliar características de boa seletividade e permeabilidade no tratamento tanto de soluções, quanto de fases gasosas^(5,6), além de ser relativamente barato. Estas características o fazem um dos poucos polímeros usados na separação de gases em escala comercial^(4,7).

As membranas de acetato de celulose são geralmente de natureza assimétrica, ou seja, consistem em uma fina e densa camada externa suportada em uma camada interna porosa. A camada externa é responsável pela seletividade, retendo certos materiais e permitindo a passagem de outros, enquanto a camada interna forma o suporte mecânico e permite um alto fluxo das substâncias permeáveis⁽⁸⁾.

Estas membranas são usadas em processos de osmose reversa e de ultrafiltração, e como tal encontram aplicações diretas na dessalinização da água, no processamento de alimentos, na obtenção de fármacos e na medicina⁽⁵⁾.

Embora o acetato de celulose puro seja um material versátil, a combinação deste com outras substâncias pode resultar em novos materiais com propriedades tais que permitam seu emprego como catalisadores⁽⁹⁾, suporte de enzimas⁽⁹⁻¹¹⁾, além de melhorar o desempenho nos processos de osmose reversa e ultrafiltração⁽¹²⁻¹⁶⁾. Dessa forma, são preparados híbridos orgânicos/inorgânicos^(1,10,17-18), compósitos orgânicos/orgânicos⁽²⁰⁾ e compósitos polímero-óxido inorgânico^(9-11, 21-28).

Membranas de compósitos polímero-óxido inorgânico são normalmente feitas pela mistura da solução do polímero com a suspensão do óxido ou com o alcóxido metálico, seguido em ambos os casos, pelo processamento da inversão de fase^(25,26) e eventualmente, pela hidrólise do alcóxido metálico.

A dispersão de partículas de óxidos em acetato de celulose na forma de membranas, resulta em materiais mecanicamente resistentes, onde estas partículas não são lixiviadas da matriz^(1,26,27). Isso torna o uso destas membranas mais vantajoso em processos de separação, em relação ao mesmo compósito na forma de fibras.

Neste capítulo, nós descrevemos a preparação de membranas do compósito formado por acetato de celulose e pentóxido de nióbio, juntamente com os resultados dos estudos de morfologia, quantificação e distribuição do óxido incorporado à matriz, além dos estudos de acidez e estabilidade térmica.

II.2 - PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 - Preparação do Compósito Acetato de Celulose/ Nb_2O_5 (Acel/ Nb_2O_5)

Dissolveu-se 10,0 g de acetato de celulose (Aldrich, grau de acetilação 2,5) em uma mistura de 31 mL de ácido acético glacial (Carlo Erba, p.A.) e 71 mL de acetona (Merck, p.A.). A mistura foi vigorosamente agitada por 2 h e depois de um repouso de 24 horas formou-se um xarope homogêneo e viscoso. Adicionou-se a porções de 10,0 g desse xarope, massas de pentacloreto de nióbio, recém sublimado, variando entre 0,1 e 2,0 g. A mistura foi agitada até a completa dissolução do cloreto metálico e mantida sob fluxo de nitrogênio, por aproximadamente 2 h, para eliminação do ácido clorídrico liberado no processo de dissolução. Alternativamente, 0,5 g de cloreto de lítio foi adicionado à mistura, nesta etapa, para proporcionar a formação de poros. A solução resultante foi espalhada com auxílio de um extensor sobre uma placa de vidro, controlando-se a espessura do filme de solução em 200 μm . O filme foi mantido por 2 h sob as condições ambientes (25°C, umidade relativa do ar entre 50 e 60%), para que o solvente fosse evaporado. A placa de vidro com o filme sólido foi imersa em água desionizada e o filme foi destacado da superfície do vidro e lavado várias vezes com água desionizada. Os filmes foram estocados em água desionizada, sendo que para realizar as posteriores caracterizações, os filmes foram secos inicialmente nas condições ambiente e depois em estufa a 60°C por 2 h. Para efeito comparativo, preparou-se de maneira similar, filmes de acetato de celulose puro.

II.2.2 - Caracterização do Compósito Acetato de Celulose/ Nb_2O_5 (Acel/ Nb_2O_5)

A determinação da quantidade de Nb_2O_5 presente nas membranas do compósito acel/ Nb_2O_5 por calcinação, as medidas de difração de raio-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X, foram feitas utilizando-se dos mesmos procedimentos dispensados ao compósito cel/ Nb_2O_5 e descritos nos itens I.2.2.1, I.2.2.2 e I.2.2.5 do Capítulo I, respectivamente.

II.2.2.1 - Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) das membranas de acel/ Nb_2O_5 foram feitas aquecendo-se aproximadamente 5 mg das amostras dos materiais em um cadinho de platina, na faixa de 298 a 873 K, sob atmosfera de ar sintético a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, em um analisador termogravimétrico duPont.

II.2.2.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória

Medidas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram feitas em um calorímetro de varredura diferencial duPont, aquecendo-se cerca de 5 mg de cada amostra na faixa de temperatura de 298 a 873 K, sob atmosfera de ar sintético à uma taxa de aquecimento de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. O equipamento foi calibrado com o ponto de fusão do índio metálico (429,8 K).

II.2.2.3 - *Espectroscopia no Ultravioleta e Visível*

Espectros eletrônicos de absorção no ultravioleta e visível (Uv-Vis) foram feitos diretamente com as membranas de $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$, usando-se membranas de acetato de celulose puro como branco. Utilizou-se um espectrofotômetro Beckman DU.

II.2.2.4 - *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Membranas do compósito $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ foram fraturadas em nitrogênio líquido e aderidas em porta-amostras de alumínio com fita condutora de carbono. As amostras foram recobertas com filme condutor de carbono em um metalizador Balzer, modelo MED 020. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JXA 840A, equipado com microsonda de energia dispersiva (EDS) TRACOR Northern.

II.2.2.5 - *Determinação de Acidez Superficial*

Usou-se pedaços de membranas com aproximadamente 2 cm^2 de área, tratados sob alto vácuo (10^{-5} torr) na temperatura de 373 K. Depois do tratamento térmico, as amostras foram submetidas à atmosfera de piridina seca por 1 h e então aquecidas sob alto vácuo às temperaturas de 298, 373 e 473 K. Os espectros da piridina adsorvida aos sítios ácidos superficiais foram obtidos pela subtração dos espectros do compósito sem piridina, submetido ao mesmo tratamento térmico. Essas medidas foram feitas em um espectrofotômetro FT - IR Bomen, modelo MB series.

II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1 - Síntese do Compósito Acetato de Celulose/ Nb_2O_5

As membranas do compósito acel/ Nb_2O_5 foram preparadas pelo método da inversão de fase⁽²⁹⁾, iniciando-se com a dissolução do $NbCl_5$ em uma solução de acetato de celulose. Foi utilizado como solvente uma mistura de acetona e ácido acético, e nestas condições, ocorre uma reação de substituição entre o cloreto metálico e o ácido acético⁽³⁰⁾, semelhante à reação da Equação [2] do Capítulo I:



Os testes de íons cloreto com nitrato de prata, não mostraram a presença desses íons na água de lavagem de membranas recentemente preparadas, indicando que, provavelmente, ocorre substituição total dos cloretos pelo acetato.

As membranas foram formadas depois do espalhamento da solução de polímero com o precursor do óxido sobre uma superfície lisa, seguido da evaporação dos solventes e da hidrólise do composto metálico.

II.3.2 - Caracterização do Compósito Acetato de Celulose/ Nb_2O_5

As quantidades de pentacloreto de nióbio usadas para preparação de compósitos com diferentes teores de Nb_2O_5 , os resultados das análises quantitativas de Nb_2O_5 feitas

por calcinação e os resultados das análises termogravimétricas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Análises de membranas de $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ por calcinação e termogravimetria.

<i>Amostr</i> <i>a</i>	<i>Teor_{teór.} Nb₂O₅</i>		<i>Teor_{exp.} Nb₂O₅ / % (m/m)</i>		<i>Teor H₂O</i>
	<i>NbCl₅^a / g</i>	<i>/ % (m/m)</i>	<i>Calcinação</i>	<i>TGA</i>	<i>/ % (m/m)</i>
1	0,021	1,0	1,1	1,1	0,9
2	0,111	5,5	6,1	6,4	1,2
3	0,210	10,3	9,8	10,0	1,6
4	0,321	15,8	15,6	15,2	2,6
5	0,422	20,7	20,9	21,7	3,8

a - massa de NbCl_5 adicionada a 10,0 g da solução de acetato de celulose

Os teores de óxido obtidos para cada compósito preparado indicam que praticamente não há perdas no processo de preparação e todo cloreto metálico é transformado em óxido disperso na matriz polimérica. Nota-se uma pequena diferença entre os resultados obtidos por calcinação e por TGA, no entanto, a maior discrepância entre estes valores é inferior a 5%, estando portanto, dentro das variações permitidas pelos métodos empregados para quantificação.

II.3.2.1 - Análises Termogravimétricas

Os termogramas obtidos para os compósitos $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ e para o acetato de celulose puro, submetido às mesmas condições utilizadas para preparação de membranas do compósito, são mostrados na Figura 1.

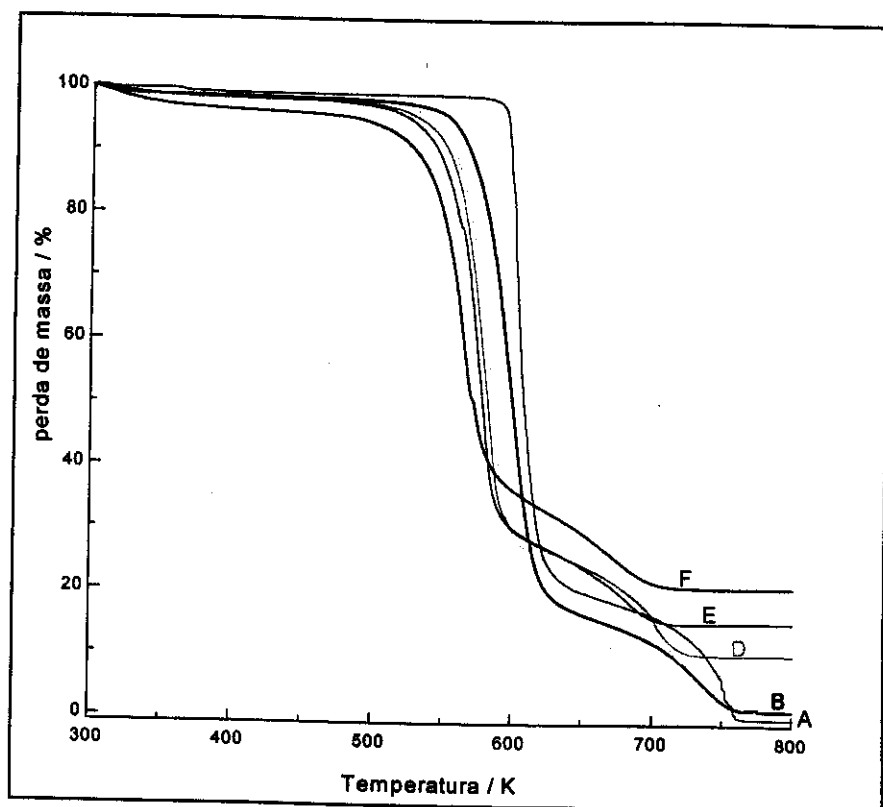


Figura 1: Análises Termogravimétricas do acetato de celulose e acel/ Nb_2O_5 : membrana sem Nb_2O_5 (A); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1,1\%$ (B); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6,1\%$ (C); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 9,8\%$ (D); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 15,6\%$ (E); e $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$ (F). Teores de Nb_2O_5 expressos em percentual m/m obtidos por calcinação.

Observa-se nos termogramas da Figura 1, três regiões distintas de perda de massa. A primeira delas, aproximadamente entre 350 e 400 K, corresponde à perda de água, e no caso do acetato de celulose puro (Figura 1A), foi de 0,9% em massa. Sabe-se que o teor de água do acetato de celulose puro com grau de substituição 2,46 é de 0,81%⁽³¹⁾. Um percentual de perda de massa crescente com a quantidade de óxido incorporado ao polímero é observado nos termogramas dos compósitos. Isso é devido ao caráter hidrofílico do óxido formado. Estes dados encontram-se na Tabela 1. A segunda e a terceira região de perda de massa ocorrem entre 500 e 620 K e entre 620 e 750 K, respectivamente, e são típicas de decomposição de celulosas em atmosfera de ar.

Estas perdas de massa ocorrem inicialmente, com a formação de produtos parcialmente decompostos que são, na seqüência, totalmente oxidados à CO , CO_2 e H_2O ^(2,4,31,32).

Observa-se ainda pela Figura 1, que as temperaturas inicial T_i e final T_f de decomposição do polímero, diminuem à medida em que se aumenta a quantidade de Nb_2O_5 . (Tabela 2). Esse comportamento pode ser atribuído à separação das cadeias poliméricas pelas partículas do óxido e eventuais quebras das mesmas pela ação do metal pois sabe-se que há diminuição da massa molecular de celulose pela ação de ácidos de Lewis⁽³³⁾. Além disso a hidratação do acetato de celulose aumenta a mobilidade das cadeias diminuindo o número de ligações cruzadas entre carbonos e prótons⁽³⁴⁾.

Tabela 2: Decomposição térmica de membranas de acetato de celulose e $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 / \% (m/m)$	T_i / K	T_f / K
0	600	760
1,1	550	750
6,4	540	720
10,0	530	705
15,2	520	700
21,7	500	690

II.3.2.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória

A Figura 2 mostra as curvas de calorimetria diferencial exploratória, DSC, do acetato de celulose puro e de membranas do compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com teores de óxido de 1,1 e 20,9%, em massa. As curvas de DSC dos compósitos com teores em massa de Nb_2O_5 de 6,1%, 9,8% e 15,6%, apresentaram um comportamento intermediário àqueles mostrados nas curvas 2B e 2C da Figura 2 e para melhor clareza foram omitidas.

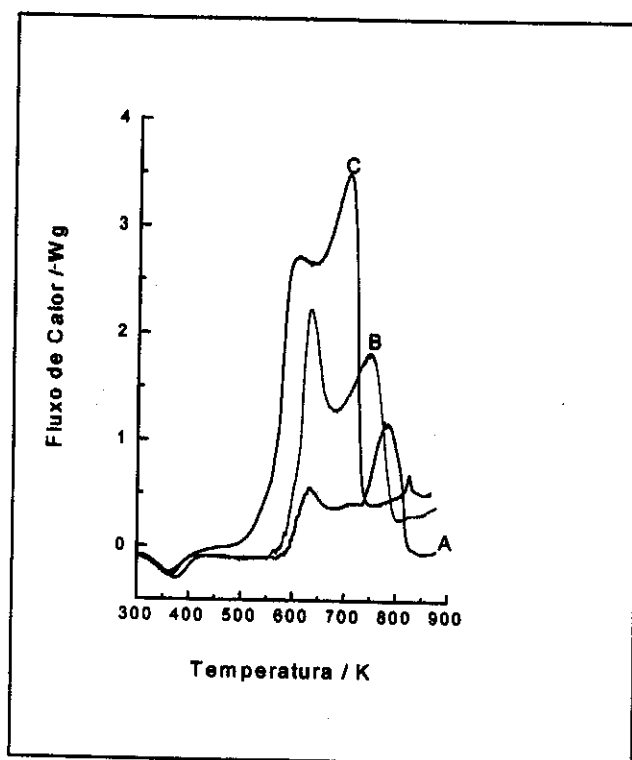


Figura 2: Curvas de DSC de membranas do acetato de celulose puro (A) e do compósito acel/ Nb_2O_5 com teores, em massa, de $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1,1\%$ (B) e $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$ (C).

A curva de DSC do acetato de celulose puro, Figura 2A, apresenta 3 picos: o primeiro, um pico endotérmico com máximo entre 350 e 400 K, que corresponde ao calor envolvido na perda de água adsorvida. Os demais picos observados correspondem a duas transições exotérmicas com máximos a 640 K e 770K, respectivamente. Na curva de DSC do compósito com 20,9% de Nb_2O_5 , Figura 2C, observa-se como em 2A, a transição endotérmica de perda de água adsorvida entre 350 e 400 K. Porém as transições exotérmicas são deslocadas para 600 K e 710 K. Além disso, considerando-se as respectivas áreas sob as curvas de DSC, há um aumento na quantidade de calor envolvido nas transições com a incorporação de Nb_2O_5 , indicando o favorecimento do

processo de decomposição da matriz. Comportamento semelhante foi observado para o compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 1,1% de óxido, Figura 2B. Nota-se ainda na Figura 2C, correspondente ao compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 20,9% de óxido, um pico de transição exotérmica, de pequena intensidade em 825 K. Esta transição também é observada para o óxido puro, na mesma temperatura e é atribuída à mudança de fase do óxido que passa de amorfo à fase cristalina TT - Nb_2O_5 ^(35,36).

A confirmação da formação dessa fase cristalina de pentóxido de nióbio foi feita através da obtenção de difratogramas de raio-X do produto da calcinação do compósito com 20,9% de Nb_2O_5 , sob diferentes temperaturas por 8 horas. Esses difratogramas são mostrados na Figura 3.

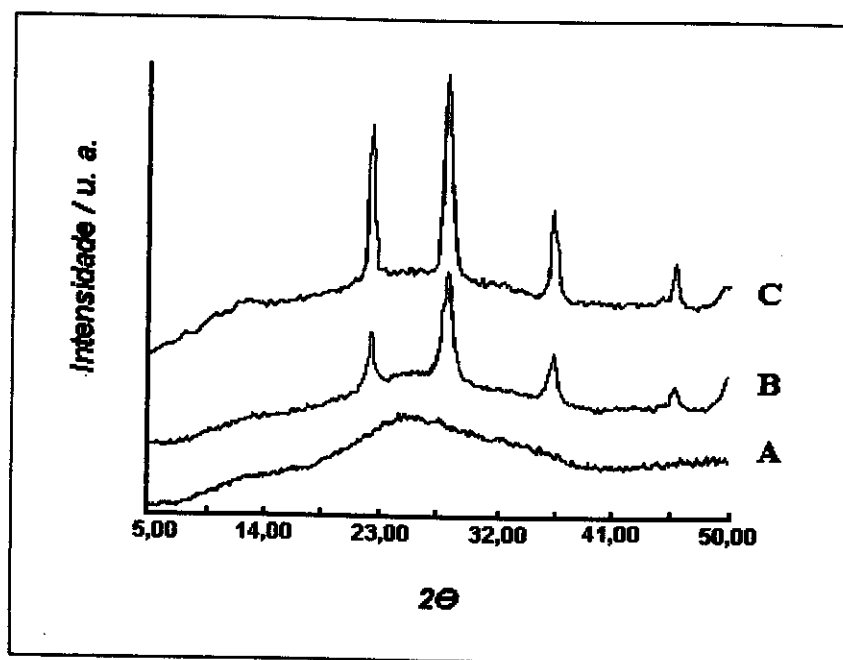


Figura 3: Difratogramas de raio-X do produto da calcinação do compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$) por 8 horas a 673 K (A); 773 K (B) e 873 K (C).

Observa-se que o difratograma da Figura 3A, que corresponde ao pentóxido de nióbio resultante da calcinação a 673 K, não apresenta nenhum pico de difração, indicando que o óxido é amorfo. As curvas 3B e 3C mostram os difratogramas da

mesma amostra aquecida a 773 K e 873 K, respectivamente. Observa-se que o aquecimento a 773 K proporciona o surgimento de picos de difração, de pequena intensidade, com ângulos de difração θ iguais a 11,0, 14,2, 18,3 e 23,0 graus. Esses picos se intensificam depois do aquecimento a 873K, como mostra o difratograma da Figura 3C. Os valores dos ângulos de difração juntamente com as intensidades relativas dos picos de difração e os valores de distâncias interplanares d calculados⁽³⁷⁾, comprovam a formação da fase cristalina TT-Nb₂O₅.

II.3.2.3 - Espectroscopia no Ultravioleta e Visível

Os espectros eletrônicos de absorção dos compósitos acel/Nb₂O₅ apresentaram bandas entre 200 e 320 nm. Estes espectros são mostrados na Figura 4.

As bandas de absorção presentes nestes espectros são atribuídas ao processo de transferência de carga envolvendo a transferência de elétron do oxigênio para o nióbio⁽³⁸⁾. Observa-se, nesta figura, que à medida em que a quantidade de óxido incorporado à matriz diminui, o pico de absorção desloca-se para região de menor comprimento de onda e torna-se mais estreito. Para a amostra de compósito com 1,1% de óxido, Figura 4A, a banda de absorção apresenta máximo em 230 nm. Para quantidades maiores de óxido, como por exemplo para o compósito com 6,5% de óxido, a banda de absorção alarga-se e o máximo de absorção desloca-se para aproximadamente 250 nm, Figura 4B.

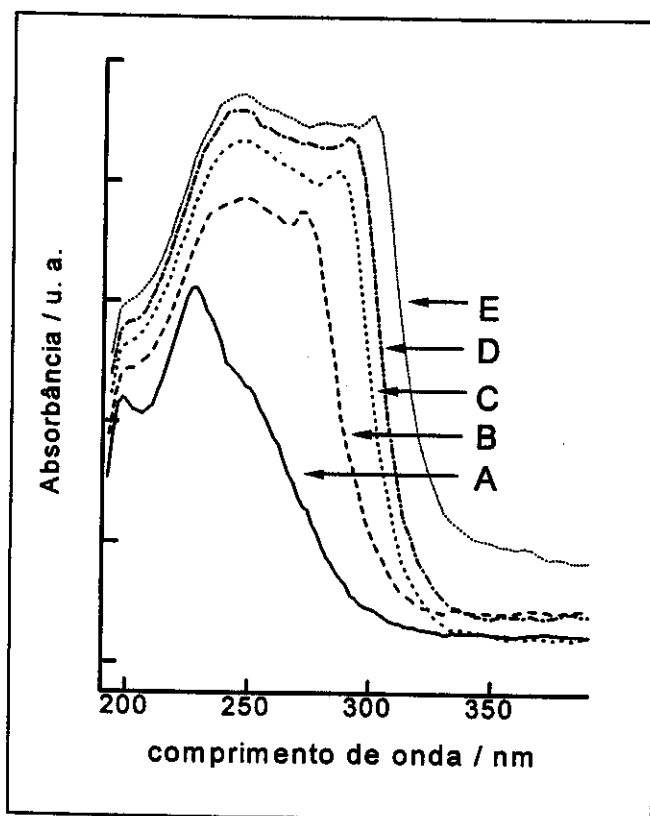


Figura 4: Espectros eletrônicos de membranas de $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com teores de óxido, em massa, de 1,1% (A); 6,1% (B); 9,8% (C); 15,6% (D) e 20,9% (E).

Este resultado é similar ao descrito para o Nb_2O_5 disperso na superfície de sílica⁽³⁹⁾, onde os autores concluem que a incorporação de crescente quantidade de óxido à matriz resulta num aumento da interação individual no complexo nióbio-oxigênio e como consequência, os níveis de energia desses complexos se misturam e há formação de uma estrutura de bandas acompanhada pelo deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de onda maiores. No espectro de absorção eletrônica do Nb_2O_5 essa banda de transferência de carga inicia-se em 410 nm⁽³⁹⁾. No espectro da Figura 4E, que corresponde ao compósito com 20,9% de óxido, essa banda inicia-se em 330 nm. Isso sugere que há formação de partículas pequenas de óxido disperso, mesmo quando altas quantidades de Nb_2O_5 são incorporadas. Baixas quantidades de Nb_2O_5 conduzem à formação de partículas monomérica ou oligoméricas dispersas na matriz polimérica.

II.3.2.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X

Os espectros de XPS apresentaram picos característicos do nível 1s do carbono, do nível 1s do oxigênio (dois componentes) e do nível 3d do nióbio. Estes resultados foram semelhantes aos obtidos para o compósito cel/Nb₂O₅, discutidos na sessão I.3.2.2 do Capítulo I, e permitiram o cálculo das razões atômicas⁽⁴⁰⁻⁴²⁾, que são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Razões atômicas O/C e Nb/C do acetato de celulose e dos compósitos acel/Nb₂O₅.

Teor de Nb ₂ O ₅ / % (m/m)	Razões Atômicas	
	O/C	Nb/C
0	0,41	
6,1	0,49	0,0032
9,8	0,40	0,0042
15,2	0,53	0,0096
20,9	0,50	0,0110

As razões atômicas oxigênio/carbono permaneceram praticamente constantes para todos os teores de Nb₂O₅. No caso da razão Nb/C, observa-se que apesar de haver uma pequena elevação à medida em que a quantidade do óxido incorporado é aumentada, os valores obtidos são inferiores aos esperados. Isso indica que pelos menos a uma profundidade inferior a 30 Å, a que a técnica de XPS pode analisar, a membrana de compósito é constituída preferencialmente de polímero, o que caracteriza o caráter assimétrico da membrana⁽⁸⁾.

II.3.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das membranas por microscopia eletrônica de varredura é apresentada na Figura 5. Todas as micrografias desta figura correspondem a membranas fraturadas em N_2 líquido, uma vez que não foram observadas diferenças morfológicas nas superfícies externas dos vários compósitos preparados. As micrografias 5A e 5C mostram, respectivamente, membranas de acetato de celulose puro e com 20,9% de Nb_2O_5 . Estes mesmos materiais são novamente mostrados na micrografias 5B e 5D, porém neste caso, LiCl foi utilizado como agente formador de poros. A micrografia 5E também mostra o compósito acel/ Nb_2O_5 ($Nb_2O_5 = 20,9\%$ m/m). O seu respectivo mapeamento de nióbio, com microsonda de energia dispersiva da linha de emissão a 2,166 Kev⁽⁴³⁾, é mostrado na micrografia 5F.

Comparando-se as micrografias SEM do acetato de celulose puro, com a do compósito acel/ Nb_2O_5 ($Nb_2O_5 = 20,9\%$), observa-se que a membrana do compósito é mais compacta. No entanto, a superfície fraturada mais lisa e regular indica que a membrana do compósito é menos resistente à fratura.

A compactação da membrana de compósito também é mostrada na micrografia 5D, com maior resolução. Observa-se ainda, que na membrana de acetato de celulose, preparada com LiCl, ocorre a formação de uma grande quantidade de poros, enquanto que no material com Nb_2O_5 , Figura 5D, não foi possível visualizar, com a resolução empregada, a presença de poros. O mapeamento EDS de nióbio, micrografia 5F, mostra que não há separação de fases e o óxido distribui-se de maneira homogênea pelo interior da membrana.

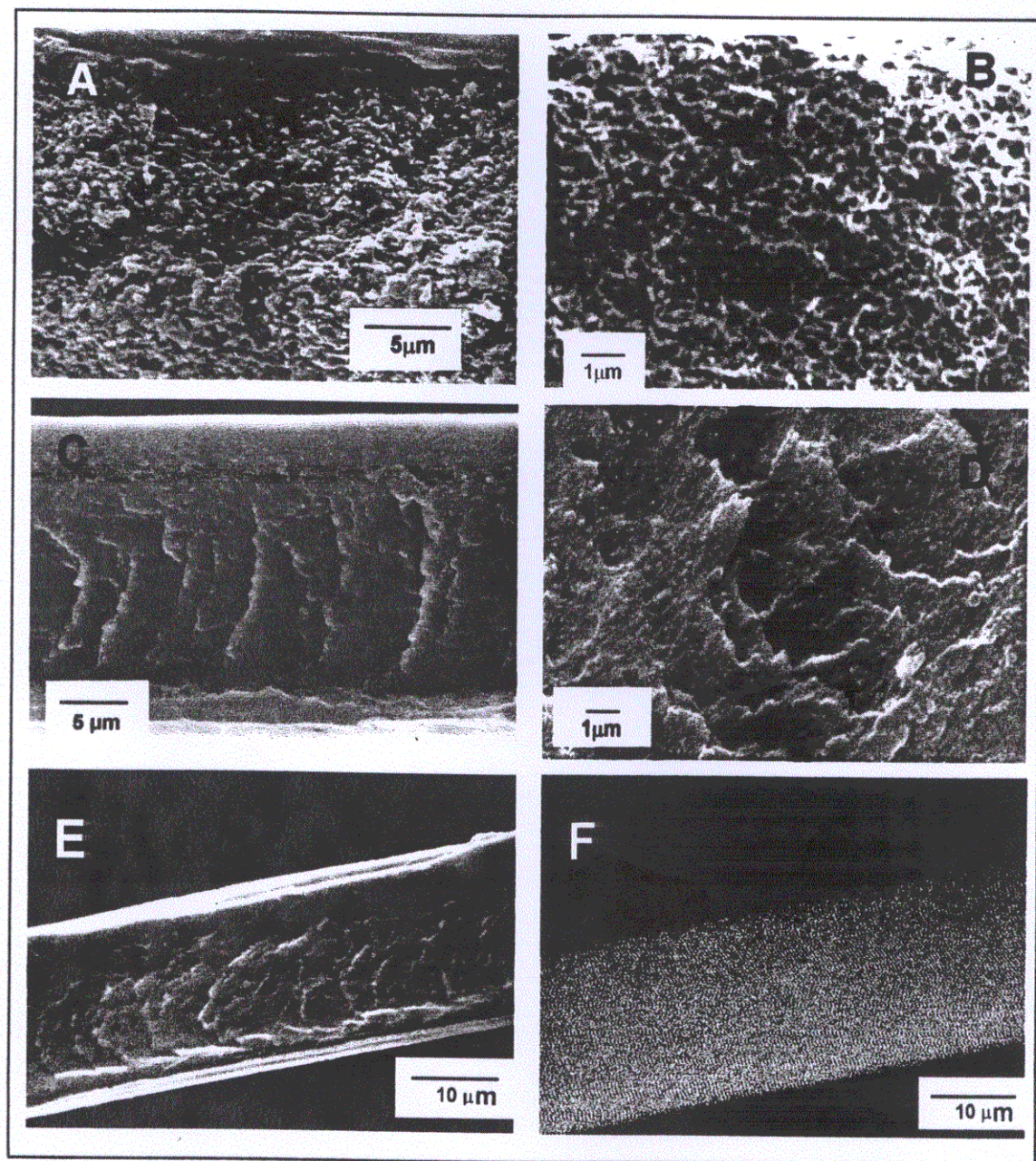


Figura 5: Micrografias SEM de membranas de acetato de celulose e de $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$). Acetato de celulose puro sem LiCl (A) e com LiCl (B); $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ sem LiCl (C) e (E) e com LiCl (D); mapeamento de nióbio em 5E por EDS (F).

II.3.2.6 - Sítios Ácidos Superficiais

Os resultados da investigação da presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted usando-se piridina como molécula sonda⁽⁴⁴⁻⁴⁸⁾ é mostrado na Figura 6. O compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$), previamente tratado sob alto vácuo a 373 K foi submetido à atmosfera de piridina e então tratado sob vácuo a 298 K (6A), 373 K (6B) e 473 K (6C).

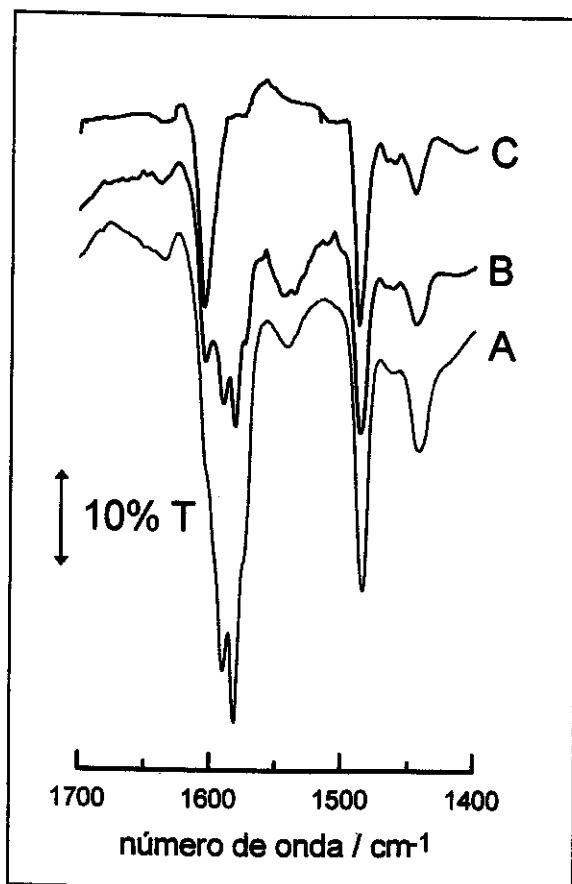


Figura 6: Espectro infravermelho de piridina adsorvida em $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$ m/m) tratado sob vácuo a 298 K (A); 373 K (B) e 473 K (C).

A intensidade da banda observada a 1592 cm^{-1} diminui com o tratamento térmico e desaparece com aquecimento a 473 K. Esta banda é atribuída ao modo vibracional de piridina fisicamente adsorvida^(44,46). Comportamento semelhante é observado para a

banda a 1580 cm^{-1} , que é atribuída à piridina líquida⁽⁴⁶⁾. A banda fraca a 1540 cm^{-1} , observada nos espectros 6A e 6B, é atribuída ao modo vibracional 8b da piridina ligada a sítios ácidos de Brønsted^(44,46,49,50). Esta banda está ausente no espectro 6C, pois os sítios ácidos de Brønsted são destruídos com o tratamento a 473 K . As bandas a 1606 cm^{-1} e 1441 cm^{-1} estão presentes em todos os espectros e são atribuídas aos modos vibracionais 8a e 19b, respectivamente, da molécula de piridina ligada a sítios ácidos de Lewis⁽⁴⁴⁻⁴⁸⁾. Observa-se ainda, em todos os espectros da Figura 6, a banda do modo vibracional 19a da piridina^(49,50) em aproximadamente 1440 cm^{-1} .

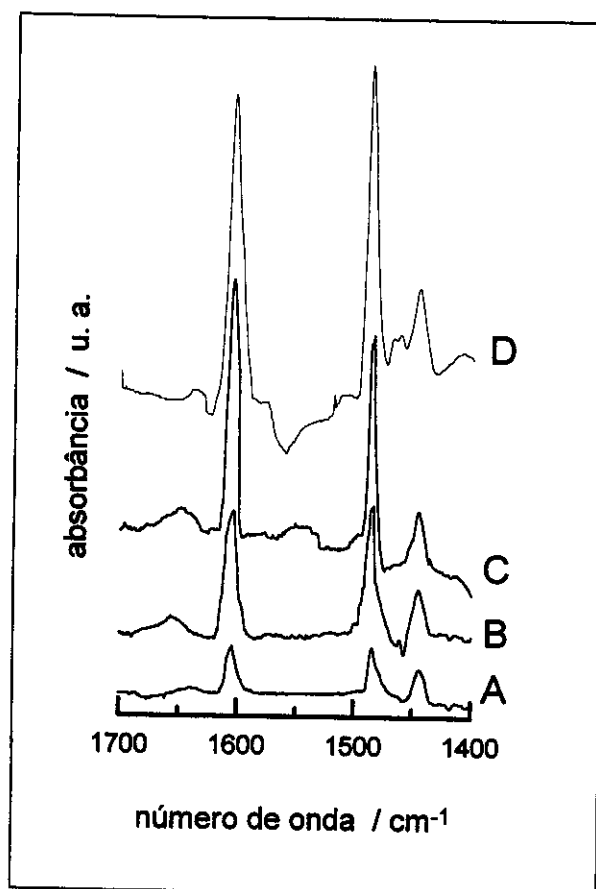


Figura 7: Espectro infravermelho de piridina adsorvida sobre acel/ Nb_2O_5 tratado sob vácuo a 473 K : $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6,1\%$ (A); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 9,8\%$ (B); $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 15,6\%$ (C) e $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20,9\%$ (D). Percentuais de Nb_2O_5 em massa.

Na Figura 7 encontram-se os espectros de absorção no infravermelho de piridina adsorvida aos compósitos com 6,1%, 9,8%, 15,2% e 20,9% de Nb_2O_5 , obtidos após tratamento sob vácuo a 473 K. Nota-se que a intensidade das bandas a 1606 cm^{-1} e 1441 cm^{-1} aumenta diretamente com a quantidade de Nb_2O_5 . Considerando que as membranas possuem praticamente a mesma espessura, este resultado indica um aumento dos sítios ácidos de Lewis com o aumento do teor de Nb_2O_5 . Este comportamento é mostrado na Figura 8, que consiste na representação gráfica da variação da área da banda a 1606 cm^{-1} em função da quantidade de óxido incorporado.

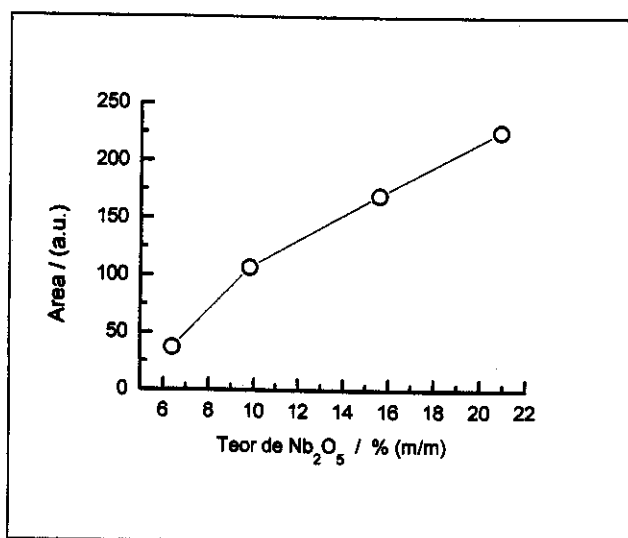


Figura 8: Área da banda a 1606 cm^{-1} em função do teor de óxido no compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

O óxido disperso em acetato de celulose apresentou um comportamento semelhante ao observado para o Nb_2O_5 disperso na superfície de sílica na forma de monocamadas^(51,52). A formação de sítios ácidos de Lewis, neste caso, é proporcionada pela separação entre os átomos de nióbio na superfície da sílica, devido a distribuição dos grupos silanóis na superfície da mesma, responsáveis pela ligação com o

nióbio. Este distanciamento entre os átomos de nióbio impede a saturação da coordenação dos mesmos, diferentemente do óxido de nióbio puro⁽⁵²⁾.

A similaridade no comportamento do Nb_2O_5 disperso em acetato de celulose com o disperso na superfície da sílica sugere que as partículas de Nb_2O_5 nas membranas de $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ estão altamente dispersas na matriz polimérica e que as insaturações da coordenação do metal, responsáveis pela formação dos sítios ácidos de Lewis, permanecem mesmo com o aumento da quantidade de Nb_2O_5 .

II.4 - CONCLUSÕES

Membranas do compósito acetato de celulose/ Nb_2O_5 foram preparadas com um alto grau de dispersão do óxido para os teores percentuais em massa entre 1,1% e 20,9%.

A incorporação do óxido ao polímero resultou numa matriz densa e transparente com estabilidade térmica e resistência à fratura em nitrogênio líquido inferiores à do acetato de celulose puro.

Embora as micropartículas do óxido estejam regularmente dispersas, elas ocupam preferencialmente o volume interior da membrana, sendo a superfície da mesma composta basicamente de polímero, o que confere ao material, características de membranas assimétricas.

O Nb_2O_5 disperso apresentou sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. A não saturação da quantidade de sítios ácidos de Lewis, indica que as micropartículas não se aglomeram em partículas maiores à medida em que se aumenta o teor de óxido disperso.

II.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - S. S. Shojaie, T. G. Rials e S. S. Kelley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, (1995), 1263.
- 2 - M. A. Youssef, M. Z. Sefain e S. F. El-Kalyoubi, *Thermochimica Acta*, **150**, (1989), 33.
- 3 - M. Yalpani, em "*Polysaccharides Synthesis, Modifications and Structure/Property Relations*", *Studies in Organic Chemistry*, Vol **36**, 1ª edição, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1990), 19.
- 4 - A. C. Puleo, D. R. Paul e S. S. Kelley, *J. Membr. Sci.*, **47**, (1989), 301.
- 5 - S. Kulkarni, S. Krause, G. D. Wignall e B. Hammouda, *Macromolecules*, **27**, (1994), 6777.
- 6 - X. Q. Nguyen, M. Šipek, V. Hynek e Q. T. Nguyen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, (1994), 1817.
- 7 - H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, **10**, (1982), 81.
- 8 - K. Asaka, *J. Membr. Sci.*, **52**, (1990), 57.
- 9 - Y. Kurokawa, T. Sano, H. Ohta e Y. Nakagawa, *Biotechnol. Bioeng.*, **42**, (1993), 394.
- 10 - Y. Kurokawa, H. Ohta, M. Okubo e M. Takahashi, *Carb. Polym.* **23**, (1994), 1.
- 11 - Y. Kurokawa, *Polym. Gels Networks*, **4**, (1996), 153.
- 12 - I. Goossens e A. Van Haute, *Desalination*, **18**, (1976), 203.
- 13 - I. Goossens e A. Van Haute, *Desalination*, **26**, (1978), 299.
- 14 - Y. Kurokawa, *Desalination*, **41**, (1982), 115.
- 15 - H. Finken, *Desalination*, **48**, (1983), 207.
- 16 - W. Doyen, R. Leyse, J. Mottar e G. Waes, *Desalination*, **79**, (1990), 163.
- 17 - T. Saegusa, Y. Chujo, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **64**, (1992), 1.
- 18 - S.-T. Hwang e I.-W. Shim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, (1992), 603.

- 19 - U. Schubert, N. Hüsing e A. Lorenz, *Chem. Mater.*, **7**, (1995), 2010.
- 20 - X.-G. Li e M.-R. Huang, *Sep. Sci. Technol.*, **29**, (1994), 1905.
- 21 - Y. Ohmori e Y. Kurokawa, *J. Biotechnol.*, **33**, (1994), 205.
- 22 - H. Hatayama, T. Swabe e Y. Kurokawa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **7**, (1996), 13.
- 23 - M. S. B. Brandão e F. Galembeck, *Coll. Surf.*, **48**, (1990), 351.
- 24 - Y. Kurokawa e K. Ueno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, (1982), 621.
- 25 - N. M. Wara, L. F. Francis e B. V. Velamakanni, *J. Membr. Sci.*, **104**, (1995), 43.
- 26 - U. P. R. Filho, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves, R. C. Cachichi e S. C. Castro, *Chem Mater.*, **7**, (1996), 1375.
- 27 - Y. Kurokawa e K. Hanaya, *Carb. Polym.*, **27**, (1995), 313.
- 28 - Y. Kurokawa, *J. Membr. Sci.*, **114**, (1996), 1.
- 29 - S. Sourirajan em "*Reverse Osmosis and Ultrafiltration*" (editado por T. Matsura), ACS Symposium Series - 281, Washington, (1985).
- 30 - F. Fairbrother em "*The Halides of Niobium and Tantalum in Halogen Chemistry*" (editado por V. Gutmann), Vol 3, Academic Press, Londres, (1967), 134.
- 31 - K. Kamide e M. Saito, *Polymer J.*, **17**, (1985), 919.
- 32 - D. Dollimore e J. M. Hoath, *Thermochimica Acta*, **45**, (1981), 87.
- 33 - V. A. Afanasev, P. I. Sarybaeva, A. S. Sultankulova e T. A. Vasilikova, *Pure Appl. Chem.*, **61**, (1989), 1993.
- 34 - C. M. Keely, X. Zhang e V. J. McBrierty, *J. Mol. Struct.*, **355**, 1995, 33.
- 35 - T. Iizuka, K. Ogasawara e K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, (1983), 2927.
- 36 - T. Ikeyda e M. Senna, *J. Non-Crist. Solids*, **105**, (1988), 243.
- 37 - Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Powder Diffraction File, Search Manual (Hanwalt Method) Inorg. Comp., (1973).

- 38 - M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis e E. Giamello, *J. Phys. Chem.*, **89**, (1985), 5017.
- 39 - T. Tanaka, H. Nojima, H. Nakagawa, T. Funabiki e S. Yoshida, *Catalysis Today*, **16**, (1993), 297.
- 40 - A. Dilks, em "*Characterization of Polymer by ESCA in Developments in Polymer Characterization*", (editado por J. V. Dawkins.), Vol. 2, Applied Science Publisher Ltd., Londres, (1980), 145.
- 41 - J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, (1976), 129.
- 42 - C. J. Powell, *Surf. Sci.*, **44**, (1974), 29.
- 43 - J. W. Robinson (ed.), "Handbook of Spectroscopy", Vol 1, CRC Press, Cleveland, Ohio, (1974).
- 44 - E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, (1963), 371.
- 45 - G. Connell e J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **20**, (1971), 350.
- 46 - W. Phole e P. Bräuer, *J. Catal.*, **77**, (1982), 511.
- 47 - M. C. Kung e H. H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**, (1985), 425.
- 48 - C. Morterra e G. Cerrato, *Langmuir*, **6**, (1990), 1810.
- 49 - J. K. Wilmshurst e J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, **35**, (1957), 1183.
- 50 - N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife e D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, (1961), 79.
- 51 - Y. Inoue, H. Yamazaki, K. Okada e K. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, (1985), 2955.
- 52 - S. Denofre, Y. Gushikem, S. C. Castro e Y. Kawano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, (1993), 1057.

*Hematoporfirina IX de Cobalto Adsorvida em Membranas
do Compósito Acetato de Celulose/ Nb_2O_5 : Preparação,
Caracterização e Construção do Eletrodo Quimicamente
Modificado*

III.1 - INTRODUÇÃO

A modificação química de eletrodos tem como precursores trabalhos relacionados com fenômenos de adsorção, quimissorção e eletrodeposição⁽¹⁾, e iniciou-se com os estudos de adsorção de compostos de coordenação⁽²⁾ e de olefinas⁽³⁾, ambos na superfície de eletrodos de platina. O termo *eletrodo quimicamente modificado* foi primeiramente utilizado por Murray e colaboradores para designar eletrodos de platina e ouro com organossilanos imobilizados na superfície⁽⁴⁾.

Estas modificações têm como objetivo controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, através da imobilização de espécies eletroquimicamente ativas com comportamentos químico e eletroquímico em solução, conhecidos^(1,4).

A imobilização das espécies eletroquimicamente ativas pode ser feita por métodos que envolvem adsorção (ou quimissorção), formação de ligações covalentes, deposição de filmes poliméricos além de modificações por métodos específicos, como a precipitação de filmes de cianetos polinucleares de metais de transição sobre substratos condutores⁽⁵⁾ e a mistura de substâncias eletroativas com grafite em pó, originando os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados⁽⁶⁻¹⁰⁾.

Os eletrodos de grafite pirolítica e de carbono vítreo são os mais freqüentemente utilizados na construção de eletrodos quimicamente modificados por adsorção. Estes eletrodos adsorvem, facilmente, espécies moleculares que possuem elétrons π conjugados. A baixa polaridade e hidrofobicidade, aliadas à alta densidade eletrônica

do plano basal interno do grafite, resultam em fortes interações com compostos insaturados^(1,11). Este método de modificação é limitado pelo equilíbrio adsorção-dessorção das espécies adsorvidas.

Os eletrodos modificados por ligações covalentes são mais estáveis que os obtidos por adsorção, no entanto, os procedimentos dispensados àqueles, são mais complexos. Na maioria dos métodos de modificação estão envolvidas reações entre um grupo funcional específico do agente modificador com grupos hidroxila da superfície oxidada de metais⁽¹²⁾, ou com grupos álcoois, ácidos, cetonas e anidridos da superfície oxidada de eletrodos de carbono⁽¹³⁾. No caso das superfícies metálicas oxidadas, faz-se uso preferencialmente, de modificações prévias com organossilanos, seguidas da reação com a espécie eletroativa de interesse^(1,12-15). Nas modificações mais comuns da superfície dos eletrodos de carbono, os cloretos ácidos introduzidos no suporte, por meio de ligações com os grupos oxidados, são substituídos por grupos amina da espécie eletroquimicamente ativa, formando ligações do tipo amida^(16,17).

A modificação de eletrodos por deposição de filmes de polímeros, ocorre com a formação de uma camada do polímero sobre a superfície de um eletrodo, por exemplo de platina e de carbono vítreo. Esta camada de polímero pode ser obtida pela evaporação do solvente, quando da imersão em uma solução do polímero⁽¹⁸⁾, pela polimerização ativada por plasma a partir do monômero em fase gasosa^(19,20), ou pela polimerização eletroquímica a partir de soluções do monômero e da aplicação de potenciais específicos^(21,22). Quando as espécies eletroativas são parte da estrutura do polímero, o mesmo é chamado de polímero *redox*⁽²³⁾. Quando as espécies eletroativas são contraíons poli-iônicos, incorporados ao polímero modificador por troca iônica, este é chamado de polímero trocador iônico⁽²⁴⁾.

Alternativamente, argilas⁽²⁵⁾, zeólitas⁽²⁶⁻²⁸⁾ e vários óxidos inorgânicos⁽²⁹⁻³³⁾, têm sido usados na construção de eletrodos quimicamente modificados, que podem ser obtidos pela combinação dos diferentes métodos de modificação já citados.

Os eletrodos quimicamente modificados encontram aplicações em diversas áreas da química como eletrocatalisadores, estabilizadores de semicondutores em células fotoeletroquímicas, no desenvolvimento de métodos de eletroanálise, no estudo do mecanismo e da cinética de reações e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos^(1,13).

Vários eletrodos quimicamente modificados têm sido estudados com o objetivo de se construir sensores eletroquímicos^(1,34), e resultados promissores foram alcançados usando-se compostos organometálicos como espécies eletroquimicamente ativas. Entre estes compostos, destacam-se as metaloporfirinas e as ftalocianinas, que podem eletrocatalisar a decomposição de certas moléculas ou íons em solução. Por esta razão, alguns estudos sugerem a utilização de sistemas porfirínicos como sensores eletroquímicos de oxigênio dissolvido⁽³⁵⁻³⁷⁾ e de íons nitrito e sulfito⁽³⁸⁾.

A metalação da hematoporfirina IX [*ácido 8,13,-bis(1-hidroxietil)-3,7,12,17-tetrametil-21H-porfina-2,18-dipropiônico*] com cobalto resulta num complexo que quando exposto ao ar e em solução oxigenada, forma um aduto com o oxigênio⁽³⁹⁾. Este complexo, imobilizado na superfície de sílica gel, catalisa a decomposição de hidrazina⁽⁴⁰⁾.

Embora exista um grande número de estudos sobre a atividade eletrocatalítica de complexos porfirínicos de ferro e de cobalto, pelo menos que seja de nosso conhecimento, não se encontra registrado na literatura nenhum estudo sobre o comportamento eletroquímico de metalocomplexos de hematoporfirina IX, nem mesmo em solução. Neste capítulo, descrevemos a adsorção de hematoporfirina IX em

membranas do compósito $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$, a metalação com cobalto e a preparação de um eletrodo quimicamente modificado com este material, bem como os estudos sobre a possibilidade de utilização deste eletrodo como um sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido.

III.2 - PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1 - Adsorção de Hematoporfirina IX de Cobalto Sobre o Compósito Acel/Nb₂O₅

Utilizaram-se membranas do compósito acel/Nb₂O₅ (Nb₂O₅ = 20,9% em massa) preparadas pelo método de inversão de fase, como descrito no item II.2.1 do Capítulo II.

III.2.1.1 - Adsorção de Hematoporfirina IX

Dissolveu-se 0,054 g (1×10^{-4} mol) de hematoporfirina IX [ácido 8,13,-bis(1-hidroxietil)-3,7,12,17-tetrametil-21H-porfina-2,18-dipropiônico] (Sigma, p. A.) em 50 mL de uma mistura de etanol e água na proporção 90:10 (v/v). Membranas de aproximadamente 3 cm² do compósito acel/Nb₂O₅ foram imersas e mantidas por 4 h na solução de hematoporfirina IX com agitação periódica. As membranas foram então lavadas com etanol, água e estocadas em água desionizada, ao abrigo da luz.

III.2.1.2 - Complexação de Cobalto pela Hematoporfirina IX Adsorvida em Acel/Nb₂O₅

Membranas de acel/Nb₂O₅ com hematoporfirina IX adsorvida foram imersas em 50mL de uma solução de cloreto de cobalto(II) 1mol.L⁻¹ e mantidas pelo intervalo de tempo de 5 min a 2 horas, com agitação periódica. As amostras foram lavadas abundantemente com água, secas com papel absorvente e em estufa a 60°C por 1 hora. As membranas foram estocadas em dessecador ao abrigo da luz.

III.2.2 - Caracterização do Complexo de Hematoporfirina IX de Cobalto Adsorvido em Acel/ Nb_2O_5

Para determinação das quantidades de hematoporfirina IX e de cobalto presentes na membrana do compósito acel/ Nb_2O_5 , realizou-se análises de nitrogênio e de cobalto. Para tanto, amostras de aproximadamente 0,1 g de membranas do compósito com o complexo de hematoporfirina IX de cobalto, foram digeridas pelo aquecimento com ácido sulfúrico, e submetidas aos respectivos métodos de análise em triplicata.

III.2.2.1 - Análise de Nitrogênio

As amostras do material digerido em ácido sulfúrico foram submetidas à análise de nitrogênio pelo método de Kjeldahl⁽⁴¹⁾. O nitrogênio liberado na forma de amônia foi determinado por titulação com solução padronizada de ácido clorídrico 0,05N.

III.2.2.2 - Análise de Cobalto

As amostras digeridas de membranas do compósito com o complexo porfirínico de cobalto adsorvido foram neutralizadas com solução de bicarbonato de sódio 10% e diluídas a 100 mL com água desionizada. A quantidade de cobalto foi determinada por espectroscopia de absorção atômica pelo método da curva padrão⁽⁴²⁾.

III.2.2.3 - *Análise por Espectroscopia no Ultravioleta e Visível*

Espectros eletrônicos da hematoporfirina IX adsorvida sobre o compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, com e sem cobalto, foram feitos diretamente com as membranas fixadas ao porta-amostras com uma fita adesiva, usando-se membrana do compósito puro como branco. Utilizou-se de medidas de espectroscopia Uv-Vis para o acompanhamento da reação de metalação do anel porfirínico, obtendo-se espectros eletrônicos do material submetido à metalação por 5, 15, 30, 60 e 120 minutos. Essas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Beckman DU.

III.2.2.4 - *Análise por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons*

Cerca de 0,1 g do compósito $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com hematoporfirina IX de cobalto adsorvida foram triturados e submetidos à análise de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons a 77 K modulando-se a frequência em 9,45 GHz. Usou-se um espectrômetro Bruker 106.

III.2.3 - *Eletrodo Quimicamente Modificado com $\text{Acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ /hematoporfirina IX/cobalto*

III.2.3.1 - *Construção do Eletrodo Quimicamente Modificado*

Dissolveu-se 0,051 g de pentacloreto de nióbio recém sublimado em aproximadamente 1,0 g da solução de acetato de celulose. Adicionou-se à solução, após fluxo de nitrogênio por 15 min, cerca de 0,1 g de cloreto de lítio. O material resultante

foi devidamente armazenado, prevenido da umidade, podendo ser utilizado pelo período de 1 semana. O eletrodo consistiu de uma placa circular de platina conectada a um fio de cobre e selada na extremidade de um tubo de vidro. Esta extremidade foi mergulhada na solução de acetato de celulose e pentacloreto de nióbio e o solvente foi evaporado por 2 h, formando-se uma película de $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ sobre a placa metálica. O eletrodo foi imerso em água bidestilada por 1 hora e em solução de hematoporfirina por 12 horas. A metalização da hematoporfirina foi feita pela imersão do eletrodo em solução de cloreto de cobalto(II) 1mol.L^{-1} , por 2 h, sendo finalmente lavado com água desionizada e mantido em solução de $\text{KCl } 1\text{ mol.L}^{-1}$.

III.2.3.2 - Medidas Voltamétricas

As medidas ciclovoltamétricas foram feitas em uma cela de três eletrodos sendo usado o eletrodo quimicamente modificado com $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ /hematoporfirina IX/cobalto como eletrodo de trabalho. Utilizou-se um eletrodo de platina como contra-eletrodo e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Essas medidas foram feitas em um potenciostato/galvanostato PAR, modelo 273A, interfaciado com um microcomputador e o *software* M370 versão 4.11 fornecido pelo fabricante. Eventualmente, usou-se como controle, eletrodos de trabalho apenas com $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ ou $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ e hematoporfirina IX. Medidas na faixa de potencial de 0 a -0,7 mV foram utilizadas para eletrorredução do oxigênio molecular dissolvido. Medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas sob as mesmas condições das medidas ciclovoltamétricas.

III.2.3.3 - *Medidas de Concentração de Oxigênio Molecular Dissolvido*

Mediu-se a corrente catódica do pico à -390 mV do ciclovoltagemograma obtido com o eletrodo quimicamente modificado com $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5/\text{hematoporfirina IX/Cobalto (II)}$ em $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 1 e solução saturada com oxigênio molecular pela passagem de fluxo de O_2 , por 1 hora. A concentração de O_2 dissolvido foi determinada volumetricamente pelo método de Winkler⁽⁴³⁾, titulando-se uma alíquota de 50 mL com solução padrão de bissulfito de sódio 0,01N. Variou-se a concentração de O_2 com a passagem de um fluxo de argônio, obtendo-se, periodicamente, medidas ciclovoltamétricas. Concomitantemente, determinou-se a concentração de oxigênio molecular dissolvido, por titulação.

III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.3.1 - Complexo de Hematoporfirina IX de Cobalto Adsorvido em Acetato/Nb₂O₅

A adsorção de compostos orgânicos carboxilados na superfície de metais ou de óxidos metálicos, formando complexos estáveis, é há muito tempo conhecida e esta adsorção ocorre pela ligação dos carboxilatos aos sítios ácidos da superfície destes sólidos⁽⁴⁴⁾. A partir destas informações, efetuou-se a adsorção de hematoporfirina IX sobre o Nb₂O₅ disperso em membranas do compósito acetato/Nb₂O₅.

Na Figura 1 é mostrada a possível estrutura da hematoporfirina IX adsorvida aos sítios ácidos de Lewis do compósito acetato/Nb₂O₅ e a provável reação de metalação do anel porfirínico. Estes modelos são baseados nas conhecidas estruturas dos complexos de Nb₂O₅ com ácido ascórbico^(45,46) e de hematoporfirina IX com cobalto imobilizada na superfície de sílica gel^(39,40).

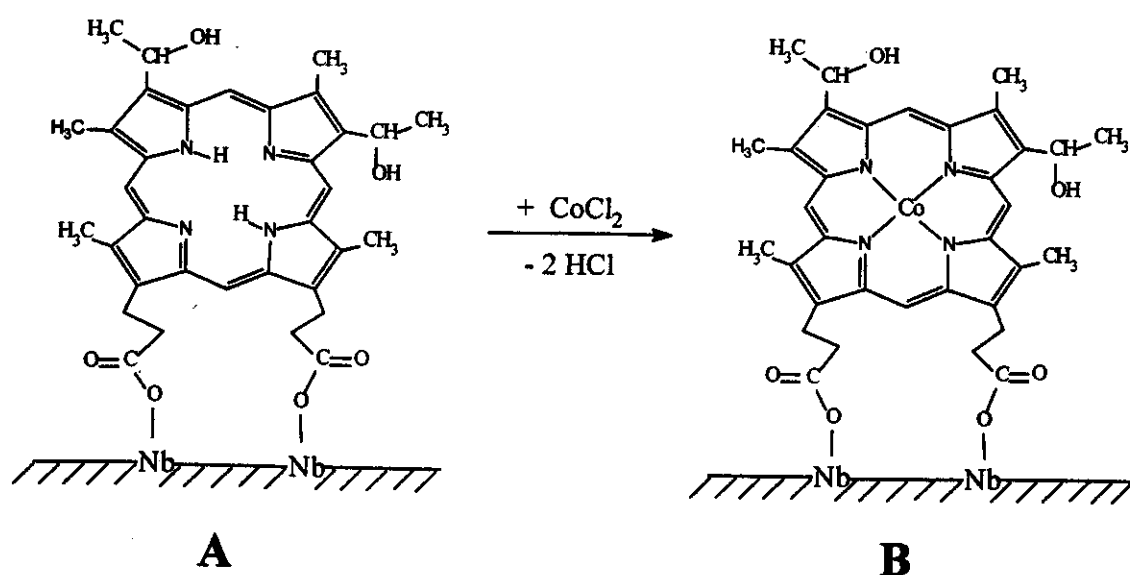


Figura 1: Hematoporfirina IX adsorvida em acetato/Nb₂O₅ antes (A) e depois (B) da metalação com cobalto.

III.3.2 - Caracterização do Complexo de Hematoporfirina IX de Cobalto Adsorvido em *Acel/Nb₂O₅*

III.3.2.1 - Análise Elementar de Nitrogênio e Cobalto

A análise elementar de nitrogênio feita pelo método de Kjeldahl, apresentou o teor de nitrogênio de $172 \pm 3 \mu\text{mol.g}^{-1}$, indicando a presença de aproximadamente 43 μmol de hematoporfirina IX por grama de compósito.

A análise elementar de cobalto apresentou o teor de $39,5 \pm 0,8 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e indica que praticamente todos os anéis porfirínicos são metalados.

III.3.2.2 - Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

O espectro eletrônico da hematoporfirina IX adsorvida ao compósito *acel/Nb₂O₅* é mostrado na Figura 2A. Para melhor clareza, o eixo y dos espectros da Figura 2 foi expandido 10 vezes na região entre 450 e 650 nm. Observa-se nesta região a presença de 4 bandas de baixa intensidade (bandas Q) em 499, 530, 565 e 618 nm. A banda Soret (banda B) apresenta-se bastante intensa e larga entre 300 e 450 nm. Estas bandas indicam a presença de hematoporfirina IX neutra⁽⁴⁷⁾.

O espectro eletrônico da porfirina adsorvida, obtido depois da metalação com cobalto, é mostrado na Figura 2B. Observa-se neste espectro, apenas duas bandas Q em 525 e 558 nm. A banda Soret apresenta-se bastante estreita e centrada em 408 nm. Esta é uma energia intermediária entre as energias observadas para transições em complexos

porfirínicos de Co(II), normalmente inferiores a 400 nm e de Co(III), superiores a 415 nm⁽⁴⁸⁾.

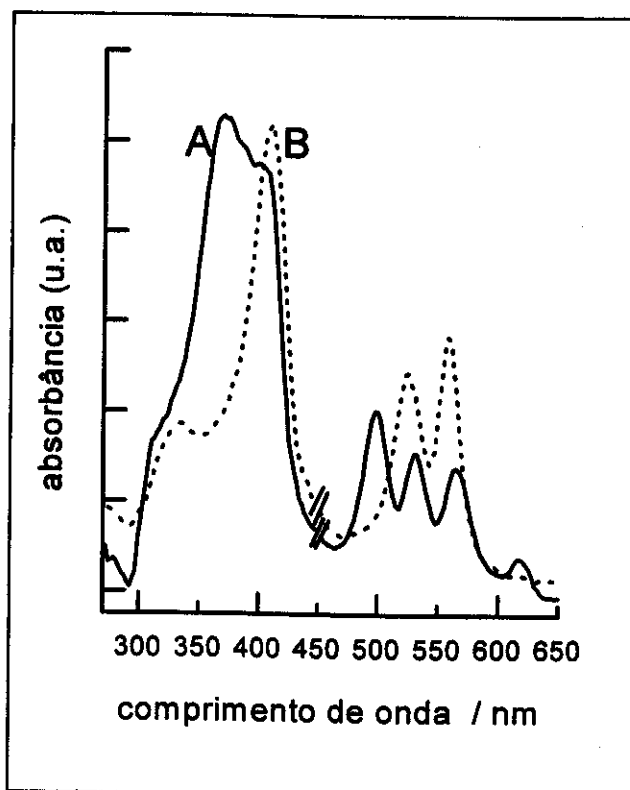


Figura 2: Espectro Uv-Vis de hematoporfirina IX adsorvida em acel/Nb₂O₅ antes da metalação (A) e depois da metalação com cobalto (B).

A diminuição do número de bandas no espectro eletrônico do complexo porfirínico, é resultado das mudanças ocorridas nos orbitais moleculares com a metalação. A saída dos hidrogênios do anel imínico provoca um aumento do número de orbitais equivalentes e consequentemente, um aumento da simetria da molécula, que passa de D_{2h} para D_{4h}^(39,47-49).

O estreitamento da banda Soret, sugere que a metalação com cobalto causou a diminuição das interações entre as moléculas de hematoporfirina, uma vez que o

alargamento desta banda é atribuído à presença de aglomerados originados por estas interações ^(47,48).

As mudanças ocorridas nas bandas do ramo Q do espectro eletrônico em função do tempo de contato com a solução de cloreto de cobalto são mostradas na Figura 3.

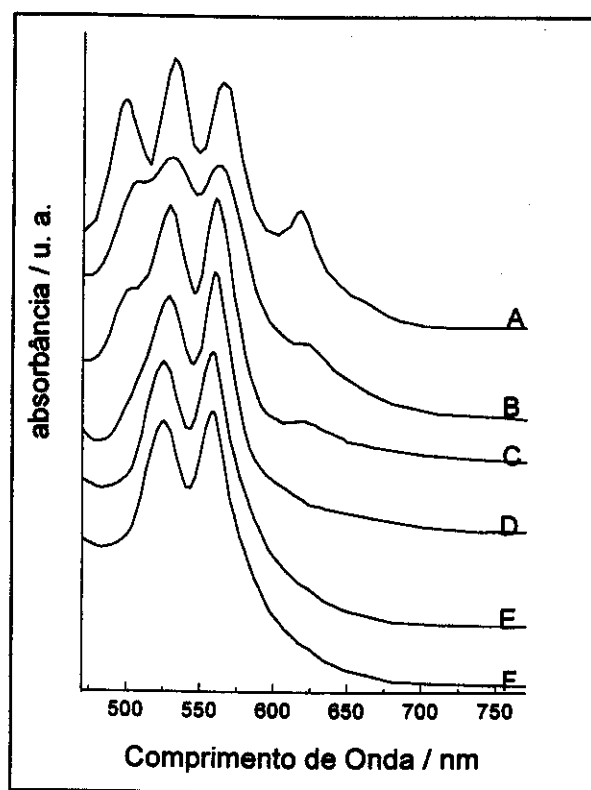


Figura 3: Metalação da hematoporfirina IX adsorvida em acel/ Nb_2O_5 com CoCl_2 :
0 min (A); 5 min (B); 15 min (C); 30 min (D); 60 min (E) e 120 min (F).

A partir de 1 hora de contato com a solução de CoCl_2 , nenhuma mudança se verifica no espectro eletrônico e, provavelmente todos os anéis porfirínicos já foram metalados.

A metalação de porfirinas em solução é normalmente feita por métodos onde se faz necessário o uso de solventes orgânicos sob aquecimento ⁽⁵⁰⁾. No entanto, a

metalação com cobalto da hematoporfirina IX adsorvida ao compósito $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$, foi feita em solução aquosa de CoCl_2 à temperatura ambiente e num tempo relativamente pequeno.

III.3.2.3 - *Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons*

O espectro EPR do complexo de hematoporfirina IX de cobalto adsorvido em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$, mostrado na Figura 4, apresenta sinais típicos de espécies monoméricas de complexos porfirínicos de cobalto (II) com e sem oxigênio molecular coordenado axialmente^(51,52).

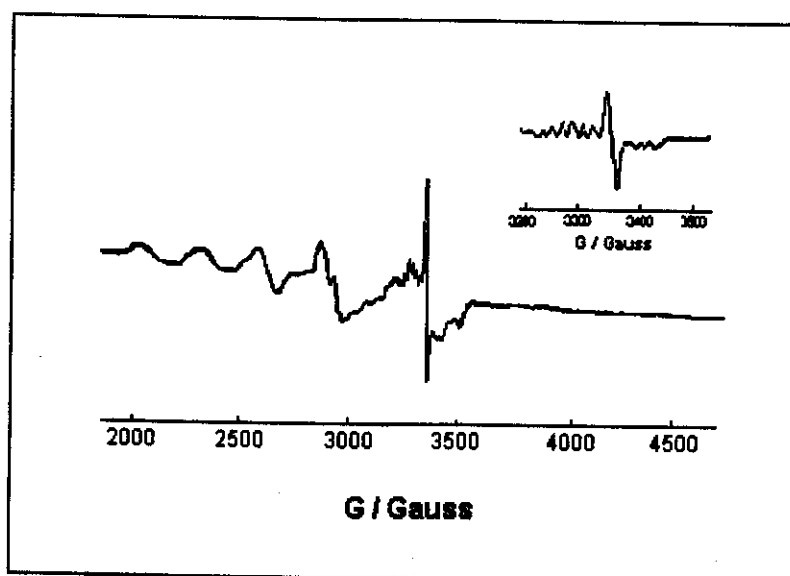


Figura 4: Espectro EPR do complexo de hematoporfirina IX de cobalto adsorvido em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$. Em destaque o espectro da espécie oxigenada do complexo.

Em campo magnético abaixo de 3000 G, observa-se sinais de complexos monoméricos de cobalto (II) sem oxigênio, com valores de g de 2,573 e de 2,315. Este

espectro é típico de complexos porfirínicos de cobalto (II) sem coordenação axial ou coordenado axialmente por ligantes fracos, como a água⁽⁵¹⁾. O sinal mais intenso, observado entre 3200 e 3500 G e apresentado no destaque da Figura 4, corresponde ao complexo de hematoporfirina IX de cobalto (II) com oxigênio coordenado axialmente ao anel porfirínico⁽⁵²⁾. Esta estrutura apresentou os valores de $g_{||} = 1,973$ e $g_{\perp} = 2,042$ e os valores das constantes de acoplamento hiperfino $A_{||}$ e $A_{\perp}$ de $14,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $15,83 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

III.3.3 - Estudo Voltamétrico com o Eletrodo Modificado com *Acel/Nb₂O₅/hematoporfirina IX /cobalto (II)*

III.3.3.1 - Voltametria de Pulso Diferencial

Os voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo modificado com complexo de hematoporfirina IX de cobalto (II) adsorvido em *acel/Nb₂O₅* são mostrados na Figura 5.

Na faixa de potencial utilizada para os estudos e mostrada na Figura 5, não são esperados processos redox envolvendo o anel porfirínico, sendo apenas o metal e eventualmente outros ligantes, passíveis de reações de oxirredução^(53,54).

Observa-se na varredura anódica, a presença de picos a -390 mV, -190 mV e 820 mV. O pico em -390 mV é bastante intenso em atmosfera de oxigênio (Figura 5A) e diminui de intensidade em atmosfera de argônio (Figura 5B). O pico em -190 mV

apresenta comportamento inverso: é intenso em atmosfera de argônio e diminui de intensidade em presença de oxigênio.

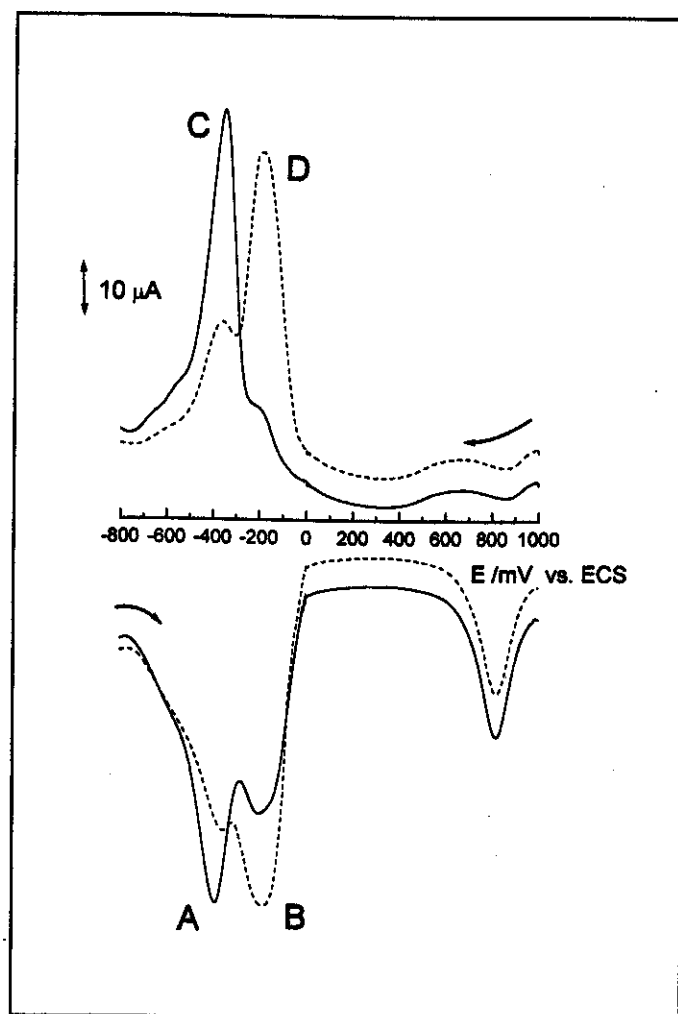


Figura 5: Voltamogramas de pulso diferencial do complexo de hematoporfirina IX de cobalto adsorvido em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$, em $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$, pH 1 e 25 mV.s^{-1} : varredura anódica em atmosfera de oxigênio (A) e de argônio (B); varredura catódica em atmosfera de oxigênio (C) e de argônio (D).

Estes picos provavelmente correspondem à oxidação $\text{Co(I)} \rightarrow \text{Co(II)}$, sendo que o pico em potencial mais negativo, deve-se àquelas espécies que possuem

oxigênio coordenado axialmente, enquanto que a oxidação do Co(I) ligado ao anel porfirínico livre de oxigênio, ocorre no potencial de -190 mV.

A oxidação $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ apresenta-se como um único pico a 820 mV.

Na curva catódica obtida em atmosfera de oxigênio, Figura 5C, o pico da redução $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ é observado em -200 mV. O mesmo par redox das espécies oxigenadas apresenta-se bastante intenso em -370 mV. As intensidades relativas destes dois picos também são modificadas em atmosfera de argônio, como mostra a Figura 5D.

A redução $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ não foi observada na varredura catódica, provavelmente por ser cineticamente favorável, não sendo detectável com a velocidade de varredura utilizada.

Estas atribuições foram feitas baseando-se em estudos ciclovoltamétricos de sistemas porfirínicos de cobalto (II) descritos na literatura⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾.

III.3.3.2 - Voltametria Cíclica

Os estudos de voltametria cíclica, feitos com eletrodo de platina modificado com o compósito $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ com hematoporfirina IX de cobalto no potencial de 0 a -0,7 mV mostraram ciclovoltamogramas típicos da eletrorredução do oxigênio molecular.

Na Figura 6 encontram-se os ciclovoltamogramas obtidos em KCl 1M e pH 1 do material com cobalto (6A) e sem cobalto (6C), ambos na presença de oxigênio dissolvido.

A Figura 6B mostra o ciclovoltamograma do material com cobalto obtido depois da desaeração da solução com fluxo de argônio por 2 horas.

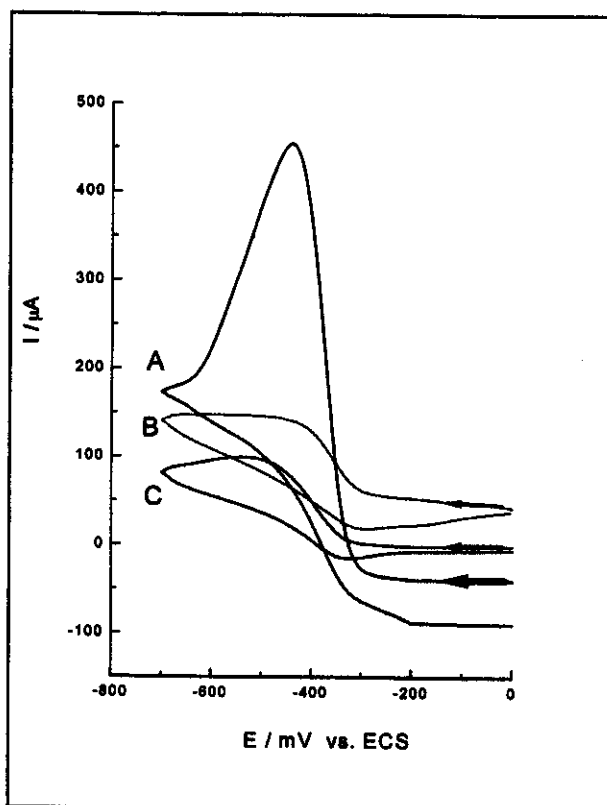
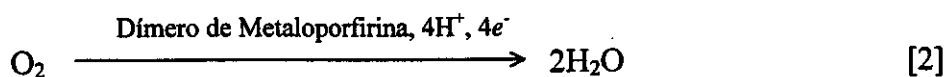
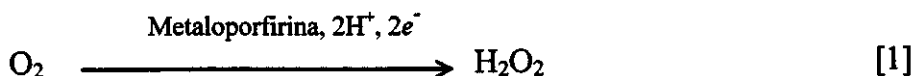


Figura 6: Voltamogramas de hematoporfirina IX adsorvida em $\text{acel}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, em KCl 1M, pH 1, $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$: metalada com cobalto sob fluxo de oxigênio (A), sob fluxo de argônio (B) e sem metal em presença de oxigênio (C).

Nota-se que em presença de oxigênio, a corrente de pico catódico em -390 mV do material com cobalto é intensificada. Esta corrente é drasticamente diminuída tanto pela supressão do oxigênio dissolvido através do fluxo de argônio (Figura 6B), quanto pela ausência do centro metálico ligado ao anel porfirínico (Figura 6C).

Observa-se também, a diminuição no potencial de eletrorredução do oxigênio molecular dissolvido em aproximadamente 180 mV , uma vez que sobre a platina, esta redução ocorre em aproximadamente $-570 \text{ mV}^{(58)}$.

Metaloporfirinas podem catalisar a eletrorredução do oxigênio por dois mecanismos distintos, que são sumariados das seguintes formas⁽³⁷⁾:



O processo descrito na Equação [2] ocorre com a participação de 4 elétrons e é feito com metaloporfirinas co-faciais de ferro ou de cobalto onde a molécula de oxigênio forma uma ponte entre duas unidades monoméricas através da ligação com os centros metálicos⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾.

Os resultados das análises de Uv-Vis e EPR indicaram que o complexo de hematoporfirina de cobalto encontra-se adsorvido em $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ na forma monomérica, portanto, espera-se que a eletrorredução do oxigênio na superfície do eletrodo ocorra de acordo com a Equação [1].

O comportamento da corrente do pico da eletrorredução do oxigênio molecular em função do pH são mostradas na Figura 7. O pH da solução foi ajustado com HCl. Nota-se a diminuição exponencial da corrente de pico em função do aumento do pH e a maior eficiência do processo de eletrocatalise ocorre em pH 1.

A maior intensidade da corrente de pico em baixos pH deve-se ao mecanismo da decomposição do oxigênio na superfície do eletrodo modificado. Em ambos processos de eletrorredução do oxigênio por complexos porfirínicos, faz-se necessária a presença de íons H^+ , como descrevem as Equações 1 e 2. Frequentemente, a maior eficiência deste processo se dá sob baixos valores de pH, e na maioria dos casos, esta máxima eficiência é alcançada apenas com o uso de soluções de ácido sulfúrico^(37,56, 62-65).

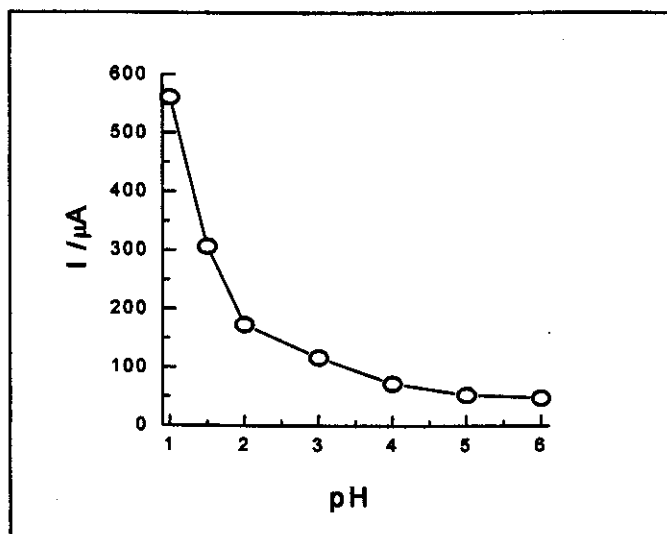
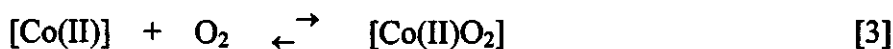


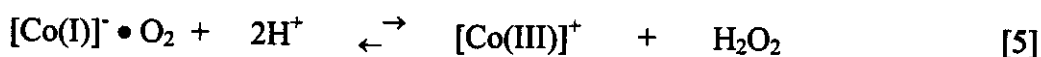
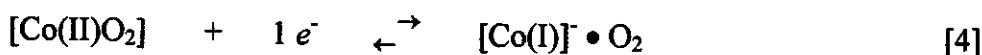
Figura 7: Corrente de pico da eletrorredução do O_2 como função do pH em KCl 1M sobre o eletrodo modificado com o composto acel/ Nb_2O_5 /hematoporfirina IX de cobalto (II).

Os ciclovoltamogramas da eletrorredução do oxigênio molecular pelo eletrodo modificado com acel/ Nb_2O_5 /hematoporfirina IX/cobalto mostraram que o processo de electrocatálise é irreversível. Baseando-se na atividade electrocatalítica de alguns complexos porfirínicos de cobalto (II) descritos na literatura^(37,56), pode-se propor um mecanismo para a redução do oxigênio molecular pelo eletrodo modificado com o complexo de hematoporfirina IX de cobalto. O mecanismo da eletrorredução inicia-se, provavelmente, com a coordenação do oxigênio ao cobalto porfirínico:



onde $[Co(II)]$ representa o metal ligado ao anel imínico da porfirina. A presença do aduto resultante desta reação foi confirmada pelo espectro EPR.

Na sequência, ocorre a redução do metal, formando um complexo oxigenado de $Co(I)$, que prontamente se decompõe via 2 elétrons:



Nas condições experimentais o cobalto (III) é novamente reduzido a Co(II) reiniciando o ciclo eletrocatalítico.

A estabilidade do eletrodo modificado frente a sucessivos ciclos de aumento e diminuição da concentração do oxigênio molecular dissolvido é mostrada na Figura 8. O aumento da concentração de oxigênio dissolvido foi feito através da passagem de fluxo constante de O_2 , enquanto a diminuição da mesma se fez com a passagem de fluxo de argônio. Além da reversibilidade do eletrodo modificado, nota-se que o tempo de estabilização do mesmo, sob fluxo de O_2 , é de aproximadamente 2 minutos, sendo similar ao tempo de estabilização de eletrodos comerciais, como o eletrodo de Clark, que estabiliza-se num tempo entre 2 e 4 minutos⁽³⁷⁾.

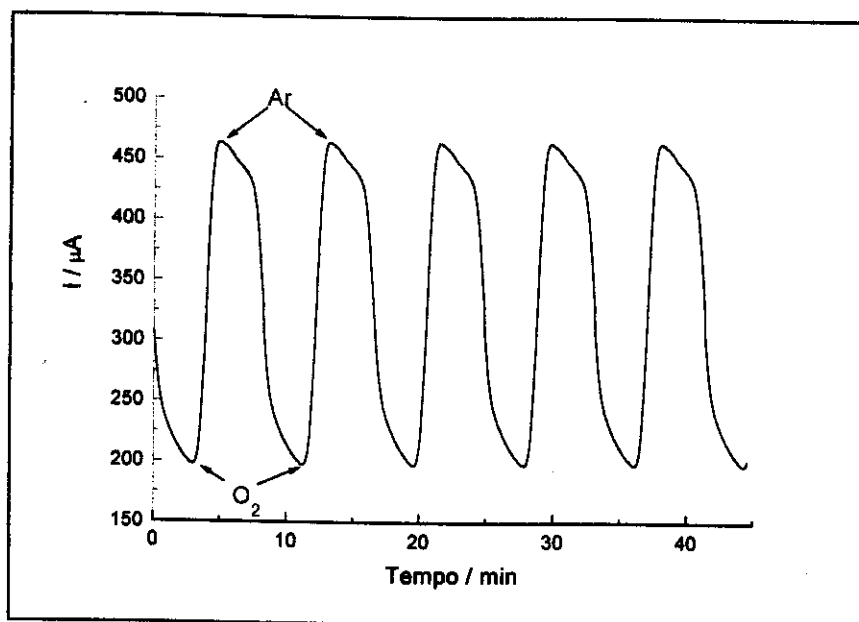


Figura 8: Corrente de pico catódico a -390 mV em pH 1 e KCl 1M como função de sucessivos aumentos e diminuições da concentração de O_2 dissolvido.

A estabilização do eletrodo modificado em atmosfera de argônio ocorreu depois da passagem de fluxo do gás por aproximadamente 6 minutos. O tempo maior para estabilização deve-se a dificuldades na desoxigenação total da solução e a prováveis diferentes tempos de permeação dos gases pela membrana⁽⁶⁶⁾.

Foram realizados estudos ciclovoltamétricos em vários eletrólitos suporte em pH 1 e os resultados indicaram que praticamente não ocorrem mudanças significativas no potencial de redução do oxigênio. Os valores dos potenciais do pico de redução e intensidades da corrente de pico observados nestes estudos, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Potenciais (E_{pc}) e corrente de pico (I_{pc}) da eletrorredução do O_2 sobre o eletrodo modificado com $acel/Nb_2O_5/hematoporfirina\ IX/cobalto$ em pH 1, 20 mV.s^{-1} em diferentes eletrólitos suporte 1 M.

<i>Eletrólito Suporte</i>	<i>E_{pc}/mV vs. SCE</i>	<i>$I_{pc}/\mu A$</i>
LiCl	381 ± 5	330
NaCl	381 ± 5	365
KCl	390 ± 5	480
NH_4Cl	392 ± 5	370
KNO_3	392 ± 5	430
$KClO_4^{(*)}$	390 ± 5	500

(*) $[KClO_4] = 0,3M$.

Os baixos valores da intensidade da corrente do pico de redução do oxigênio usando-se como eletrólitos LiCl, NaCl e NH_4Cl , deve-se provavelmente à rejeição da membrana de acetato de celulose a estes sais^(67,68). Além disso, os raios dos íons Li^+ e Na^+ hidratados são conhecidamente maiores que o raio do íon K^+ , e apresentam menor mobilidade em solução^(67,69).

A baixa solubilidade do KClO_4 em pH 1, não permitiu estudos na mesma concentração utilizada para os demais sais. Observa-se para este eletrólito suporte, a máxima intensidade da corrente de pico, que pode ser devido tanto a alta mobilidade dos íons em solução, quanto ao acesso facilitado do oxigênio ao núcleo metálico da porfirina, pela pequena interação do perclorato com o metal⁽⁷⁰⁾.

Os resultados dos estudos feitos com os vários eletrólitos suportes em diferentes concentrações e em diferentes pH, indicaram maior eficiência na eletrocatalise da redução do oxigênio em KCl 1 M e pH 1. Nestas condições realizou-se o estudo da influência da velocidade de varredura na intensidade da corrente de pico. O resultado é apresentado na Figura 9 onde observa-se o comportamento linear da intensidade da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Este comportamento é similar àqueles onde as reações ocorridas são controladas pela difusão das espécies até a superfície do eletrodo⁽⁷¹⁾.

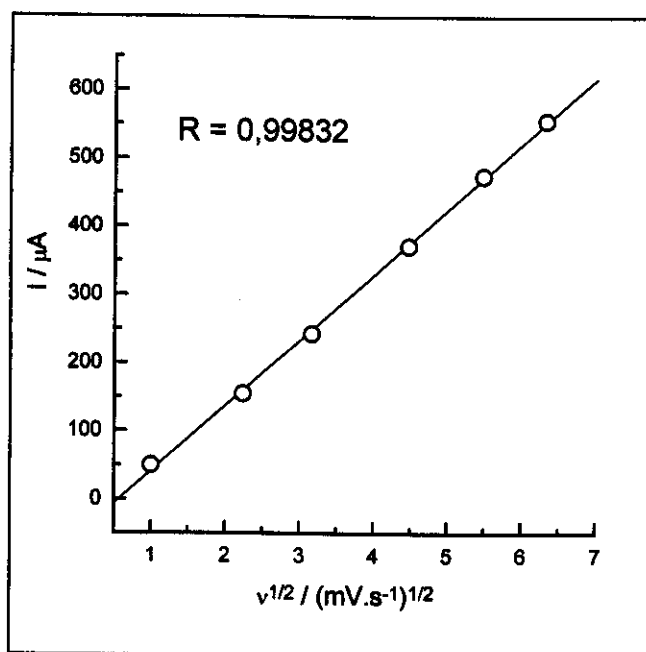


Figura 9: Dependência da intensidade da corrente de pico catódico em -390 mV com a velocidade de varredura em KCl 1M e pH 1.

III.3.3.3 - Eletrodo Modificado com $\text{Acel/Nb}_2\text{O}_5/\text{hematoporfirina IX/cobalto (II)}$ Como Sensor Eletroquímico de O_2 Dissolvido

Partindo das condições ideais de pH e de eletrólito suporte, realizou-se medidas de concentração de O_2 dissolvido. Estas medidas foram feitas com a obtenção de voltamogramas em diferentes concentrações de O_2 , através dos quais obteve-se a corrente do pico catódico em -390 mV, que são mostradas na Figura 10.

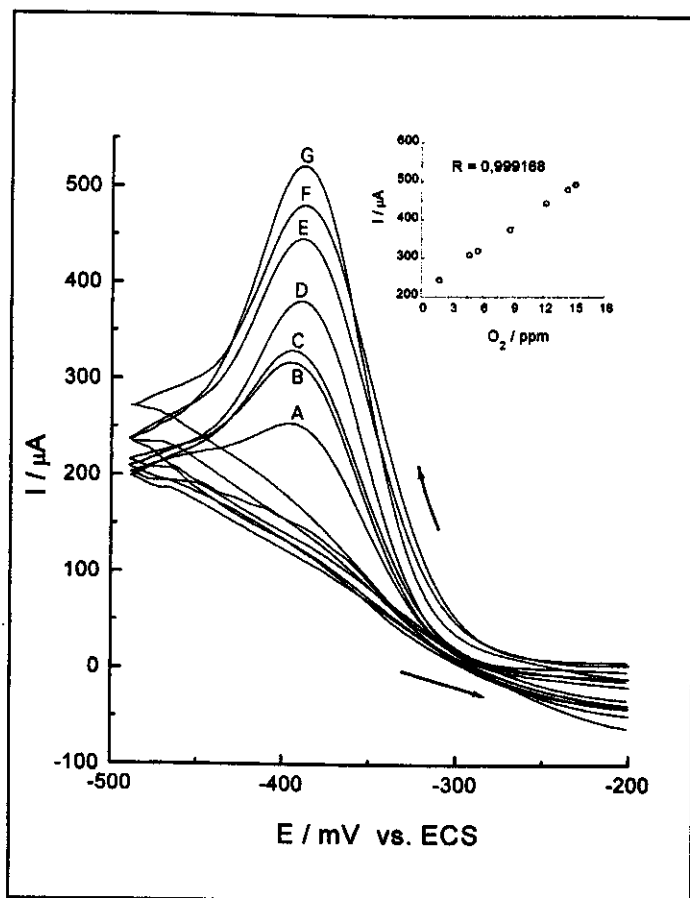


Figura 10: Voltamogramas da eletrorredução do O_2 na superfície do eletrodo modificado com $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5/\text{Hematoporfirina IX}$ de Cobalto (II) em KCl 1M, pH 1, 20 mV.s^{-1} , nas concentrações de O_2 em ppm: 1,8 (A); 4,7 (B); 5,6 (C); 8,7 (D); 12,3 (E); 14,4 (F) e 15,2 (G). A figura inserida mostra a variação da intensidade da corrente do pico catódico em função da concentração de O_2 .

Observou-se a variação linear da intensidade da corrente de pico em função da concentração de oxigênio dissolvido, como mostra o gráfico inserido na Figura 10. Além disso, a curva I_{pc} (μA) *versus* concentração de O_2 dissolvido ($mg.L^{-1}$) apresentou coeficiente angular de $36,8 \mu A.L.mg^{-1}$. Este comportamento indica que sob as condições ideais, o eletrodo modificado com $acel/Nb_2O_5/hematoporfirina IX/Cobalto$ pode ser utilizado como sensor eletroquímico de oxigênio dissolvido.

III.4 - CONCLUSÕES

A hematoporfirina IX é adsorvida pelos sítios ácidos da superfície do pentóxido de nióbio disperso em membranas do compósitos $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$. A porfirina adsorvida é metalada à temperatura ambiente com cobalto, em aproximadamente 1 hora de contato com solução aquosa de CoCl_2 , formando um complexo porfirínico de cobalto (II). O voltamograma de pulso diferencial, obtido com um eletrodo de platina recoberto com uma membrana do compósito $\text{acel/Nb}_2\text{O}_5$ com o complexo porfirínico de cobalto (II) adsorvido, apresentou em varredura anódica, picos a -390 mV, -190 mV e a 820 mV. Os picos em potencial negativo foram atribuídos à oxidação $\text{Co(I)} \rightarrow \text{Co(II)}$, sendo que o pico em -390 mV deve-se à oxidação do metal no aduto formado com O_2 . A oxidação $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ ocorreu em 820 mV e a correspondente redução não foi observada na varredura catódica. A redução $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ no complexo porfirínico livre de oxigênio e no aduto oxigenado, foram observadas nos potenciais de -200 mV e -370 mV, respectivamente. O ciclovoltamograma obtido com o mesmo eletrodo, apresentou um pico de redução em -390 mV vs. ECS, correspondente à redução do oxigênio molecular. A maior eficiência do processo eletrocatalítico se deu em pH 1, sendo que a máxima intensidade da corrente do pico foi observada usando-se KCl e KClO_4 como eletrólitos suporte. Os estudos de voltametria cíclica mostraram que eletrorredução do O_2 é irreversível e a dependência linear da intensidade da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indica que o processo é controlado pela difusão das espécies envolvidas na eletrocatalise. O eletrodo modificado apresentou respostas

reversíveis e razoavelmente rápidas quando submetido a sucessivos ciclos de aumentos e diminuições na quantidade de O_2 dissolvido. Observou-se que, sob condições ideais, a corrente do pico em -390 mV, é linearmente dependente da concentração de oxigênio molecular dissolvido. Estes comportamentos indicam que o eletrodo modificado com $acel/Nb_2O_5/Hematoporfirina IX/cobalto$ pode ser utilizado como sensor eletroquímico de oxigênio em solução.

III.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - H. D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.*, **86**, (1988), 135.
- 2 - F. C. Anson, *Acc. Chem. Res.*, **8**, (1975), 400.
- 3 - R. F. Lane e A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **77**, (1973), 1401.
- 4 - P. R. Moses, L. M. Wier e R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **47**, (1975), 1882.
- 5 - J. A. Cox, R. K. Jaworski e P. J. Kulesza, *Electroanalysis*, **3**, (1991), 869.
- 6 - T. Kuwana e W. G. French, *Anal. Chem.*, **36**, (1964), 241.
- 7 - T. A. Schultz e T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, (1965), 95.
- 8 - K. Kalcher, J. M. Kauffmann, J. Wang, I. Svancara, K. Vytras, C. Neuhold e Z. Yang, *Electroanalysis*, **1**, (1995), 5.
- 9 - L. Gorton, *Electroanalysis*, **7**, (1995), 5.
- 10 - M. A. T. Gilmartin e J. P. Hart, *Analyst*, **120**, (1995), 1029.
- 11 - A. P. Brown e F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **49**, (1977), 1589.
- 12 - J. R. Lenhard, R. Rocklin, H. Abruña, K. Willman, K. Kuo, R. Nowak e R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, (1978), 5213.
- 13 - A. Merz, *Topics in Current Chem.*, **152**, (1990).
- 14 - J. R. Lenhard e R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **78**, (1977), 195.
- 15 - P. R. Moses, e R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 7435.
- 16 - A. Betteheim, R. Hart, D. Ozer e R. Ydgar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, (1990), 521.
- 17 - N. Oyama, K. B. Yap e F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **100** (1979), 233.
- 18 - K. Shigehara, N. Oyama e F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, (1981), 2552.
- 19 - A. Volkov, G. Tourillon, P. C. Lacaze e J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **115**, (1980), 279.

- 20 - M. C. Pham, J. E. Dubois e P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **130**, (1983), 346.
- 21 - O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **191**, (1985), 157.
- 22 - A. Deronzier e J. M. Latour, *J. Electroanal. Chem.*, **224**, (1987), 295.
- 23 - M. R. Van de Mark e L. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, (1978), 3223.
- 24 - N. Oyama e F. C. Anson, *J. Electrochem Soc.*, **127**, (1980), 247.
- 25 - A. J. Bard e P. K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, (1983), 5591.
- 26 - C. G. Murray, R. J. Nowak e D. R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, **164**, (1984), 205.
- 27 - F. Beck e W. Gabriel, *J. Electroanal. Chem.*, **182**, (1985), 355.
- 28 - H. Kotte, B. Grundig, K. D. Vorlop, B. Strehlitz e U. Stottmeister, *Anal. Chem.*, **67**, (1995), 65.
- 29 - A. Walcarius, *Electroanalysis*, **11**, (1996), 971.
- 30 - L. T. Kubota e Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, **37**, (1992), 2477.
- 31 - E. I. S. Andreotti, Y. Gushikem e L. T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.*, **3**, (1992), 21.
- 32 - L. L. Lorencetti e Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, **4**, (1993), 88.
- 33 - S. Denofre, "Óxido de Nióbio (V) Enxertado Sobre Sílica Gel; Estabilidade Térmica, Acidez e Reatividade de Espécies Adsorvidas", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, (1994), 89.
- 34 - E. Dempsey, J. Wang, V. Wollemberger, M. Ozsoz e M. R. Smith, *Biosens. Bioelectron.*, **7**, (1992), 323.
- 35 - J. Zagal, R. K. Sen e E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **83**, (1977), 207.
- 36 - G.-X. Wan, K. Shigehara, E. Tsuchida e F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **179**, (1984), 239.
- 37 - M. Yuasa, T. Nagaiwa, M. Kato, I. Sekine e S. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, (1995), 2612.
- 38 - K. Araki, L. Agnes, C. M. N. Azevedo e H. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **397**, (1995), 205.

- 39 - K. B. Yatsimirskii, T. N. Yakubovich, Yu. I. Bratushko, S. S. Kotlyar, V. V. Yanishpol'skii e V. A. Tertykh, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **280**, (1985), 83.
- 40 - Yu. I. Bratushko, T. N. Yakubovich, K. B. Yatsimirskii e S. S. Kotlyar, *Kinet. Catal.*, **28**, (1987), 432.
- 41 - A. I. Vogel, "*Análise Inorgânica Quantitativa*", Ed. Guanabara Dois, 4ª. edição, Rio de Janeiro, (1981),
- 42 - J. W. Robinson, "Atomic Spectroscopy", 2ª edição, Mark Dikker, Inc., Nova Iorque, (1996), 65.
- 43 - "*Chemical Analysis of Inorganic Constituents of Water*", editado por J. C. Van Loon, (J. W. Robinson, editor chefe), CRC Press Inc., Boca Raton, (1977), 191.
- 44 - S. Rajadurai, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, (1994), 385.
- 45 - R. N. Gupta e B. K. Sen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, (1975), 1548.
- 46 - S. Denofre, Y. Gushikem e C. U. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, (1991), 1295.
- 47 - R. H. Pottier, J. C. Kennedy, Y. F. A. Chow e F. Cheung, *Can. J. Spectr.*, **33**, (1988), 57.
- 48 - A. H. Corwin, A. B. Chivvis, R. W. Poor, D. G. Whitten e E. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, (1968), 6577.
- 49 - D. F. Marsh e L. M. Mink, *J. Chem. Educ.*, **73**, (1996), 1188.
- 50 - A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas e J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, (1970), 2443.
- 51 - J. A. de Bolfo, T. D. Smith, J. F. Boas e J. R. Pilbrow, *J. C. S. Faraday II*, (1976), 481.
- 52 - J. A. de Bolfo, T. D. Smith, J. F. Boas e J. R. Pilbrow, *J. C. S. Dalton*, (1976), 1495.
- 53 - A. Wolberg e J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, (1970), 2982.
- 54 - L. A. Truxillo e D. G. Davis, *Anal Chem.*, **47**, (1975), 2260.
- 55 - P. Vasudevan, Santosh, N. Mann e S. Tyagi, *Transitions Met. Chem.*, **15**, (1990), 81.
- 56 - F. D'Souza, R. G. Deviprasad e Y. Hsieh, *J. Electroanal. Chem.*, **411**, (1996), 167.

- 57 - M. Autret, Z. Ou, A. Antonini, T. Boschi, P. Tagliatesta e K. M. Kadish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2793, (1996).
- 58 - T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunakawa e T. Osa, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, (1977), 299.
- 59 - J. P. Collman, C. S. Bencosme, C. E. Barnes e B. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, (1983), 2704.
- 60 - R. Karaman, S. Jeon, O. Almarsson e T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 4899.
- 61 - Y. Le Mest, M. L'Her e J.-Y. Saillard, *Inorg. Chim. Acta*, **248**, (1996), 181.
- 62 - A. Bettelheim, R. J. H. Chan e T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **110**, (1980), 93.
- 63 - T. Osaka, K. Naoi, T. Hirabayashi e S. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, (1986), 2717.
- 64 - S. Dong e R. Jiang, *J. Mol. Catal.*, **42**, (1987), 37.
- 65 - P. Gouérec, A. Bilou, O. Contamin, G. Scarbeck, M. Savy, J. M. Barbe e R. Guillard, *J. Electroanal. Chem.*, **398**, (1995), 67.
- 66 - X. Q. Nguyen, M. Šipek, V. Hynek e Q. T. Nguyen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, (1994), 1817.
- 67 - K. Asaka, *J. Membr. Sci.*, **52**, (1990), 57.
- 68 - B. Malmgren-Hensen, T. S. Sørensen e J. B. Jensen, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **13**, (1988), 193.
- 69 - A. J. Bard e L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque (1980), 67.
- 70 - K. R. Grundy e K. N. Robertson, *Inorg. Chem.*, **24**, (1985), 3898.
- 71 - P. T. Kissinger e W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **60**, (1983), 702.