1150054980
IQ
T/UNICAMP B644p 1

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Química de Superfície

Laboratório de Química de Superfície
Si—*Lab*
Si—*QS*
Si—

Preparação, Caracterização e Aplicações do Material Celulose-Óxido de Zircônio

TESE DE DOUTORADO

Aluno: Claudemir Adriano Borgo

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Campinas – SP

Março / 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE IQ
Nº CHAMADA T/UNICAMP B644p
V ____ EX ____
TOMBO BC/ 54980
PROC. 16.124/03
C ☐ D ☒
PREÇO R$ 11,00
DATA 02/08/03
Nº CPD ____

CM001198016-7

BIB ID 297157

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

B644p

Borgo, Claudemir Adriano
Preparação, caracterização e aplicações do material celulose-óxido de zircônio / Claudemir Adriano Borgo. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

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

1. Celulose. 2. Ácido fosfórico. 3. Óxido de Zircônio. 4. Fosfato de zircônio. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

À minha querida família

Aos meus pais

Valdir e Armelinda

Pelo amor, apoio e conforto nas horas difíceis

À minha querida irmã e meus sobrinhos

Vera, Tiago e Daniela

Pelo carinho

Dedico esta tese

Agradecimentos

↳ Ao Professor Dr. Yoshitaka Gushikem, pela orientação, amizade e preocupação constante com o crescimento profissional de seus alunos.

↳ À Rita e ao Prof. Richard Landers do IFGW-Unicamp pelas medidas de XPS efetuadas durante esta tese.

↳ Ao Prof. Yuriy V. Kholin da Karazin Kharkov National University da Ucrânia, pelos cálculos de constantes.

↳ Aos meus amigos em especial a Angélica cuja presença e estímulo foram indispensáveis na elaboração deste trabalho.

↳ A minha amiga Cláudia pela valiosa amizade.

↳ Ao meu amigo Juraci pelos anos maravilhosos de convivência.

↳ Ao meu amigo Marcos pelas alegrias e felicidades compartilhadas.

↳ A todo pessoal do laboratório: Alexandre, Almir, Ana Mauricéia, André, César, Christiana, Emerson, Giovanni, Gislene, Ilauro, Lincoln, Margarete, Neusa, Silvio, Suzana, Toshio, Vanusa, William pela convivência durante esse período e pelas inúmeras vezes que me ajudaram, tanto no trabalho como fora dele e a todos aqueles que contribuíram, direta e indiretamente, na realização e na elaboração deste trabalho.

↳ A todos os técnicos do Instituto sem os quais não seria possível realizar este trabalho.

↳ Ao pessoal da CPG e da biblioteca do Instituto de Química.

↳ Ao CNPq pela bolsa concedida e pelo suporte financeiro.

RESUMO

Título: Preparação, Caracterização e Aplicações do Material Celulose-Óxido de Zircônio.

Autor: Claudemir Adriano Borgo

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Palavras chave: celulose, ácido fosfórico, óxido de zircônio, fosfato de zircônio.

Este trabalho descreve a preparação e a caracterização das fibras de celulose (Cel) e acetato de celulose (Acel) e de filmes de acetato de celulose (Macel) recobertos com ZrO_2. Posteriomente, estas foram modificadas através de uma reação com o ácido fosfórico, resultando nos materiais modificados Cel/ZrO_2/Fosfato, Acel/ZrO_2/Fosfato na forma de fibras e este último também na forma de filmes (Macel/ZrO_2/Fosfato). As análises elementares de zircônio e fósforo para os materiais Cel/ZrO_2/Fosfato, Acel/ZrO_2/Fosfato e Macel/ZrO_2/Fosfato, indicaram uma quantidade de adsorção razoável. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P dos materiais Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato indicaram a predominância de grupos HPO_4^{2-} em sua superfície. O mapeamento dos átomos de zircônio e fósforo indicou que estes se encontram dispersos homogeneamente na superfície e no interior do filme. Os materiais Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato foram utilizados como trocadores iônicos em relação aos metais alcalinos (K^+, Na^+ e Li^+). A capacidade de troca para os íons K^+, Na^+ e Li^+ foi determinada através das

isotermas de troca iônica, observando-se uma eficiente capacidade de separação dos íons K^+ e Na^+, quando comparado ao íon Li^+. Estudos de pré-concentração com o material Acel/ZrO_2/Fosfato, obtidos pela análise de fluxo, mostraram uma retenção e recuperação de 97% para o íon K^+ e 93% para o Na^+. O íon Li^+ não é retido pelas fibras de Acel/ZrO_2/Fosfato. Estudos eletroquímicos utilizando filmes de Macel/ZrO_2/Fosfato/azul de metileno foram testados como sensor eletroquímico para a coenzima NADH (nicotinamida adenina dinucleotideo na forma reduzida). O voltamograma cíclico do filme fino do material aderido sobre uma placa de platina, apresentou um processo redox cujo potencial médio foi de E_m = -0,15 V. Quando concentrações definidas de NADH foram adicionadas ao eletrodo de Macel/ZrO_2/Fosfato/AM observou-se um aumento na corrente de pico anódico, o que indicou uma atividade catalítica para NADH. Através das informações baseadas na eletrocatálise de NADH pelo eletrodo modificado, sua aplicação como sensor amperométrico foi investigado. O tempo de resposta do eletrodo (corrente vs. tempo) foi de 6s. Através do gráfico (Ip vs. conc. de NADH) observou-se uma relação linear com coeficiente de relação de 0,999 na faixa de concentração estudada (0 a 250 μmol NADH), o que indicou a potencialidade de utilizar este material como sensor para NADH.

ABSTRACT

Title: "Preparation, Characterization and Applications of the Zirconium Oxide Cellulose Material"

Author: Claudemir Adriano Borgo

Supervisor: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Keywords: cellulose, phosphoric acid, zirconium oxide, zirconium phosphate

This work describes the preparation and characterization of the cellulose (Cel) and cellulose acetate (Acel) fibers and cellulose acetate film (Macel) coated with ZrO_2. Furthermore, they were modified by reacting phosphoric acid, resulting in the modified materials: Cel/ZrO_2/Phosphate and Acel/ZrO_2/Phosphate fibers and Macel/ZrO_2/Phosphate films. The zirconium and phosphorus chemical analyses for Cel/ZrO_2/Phosphate, Acel/ZrO_2/Phosphate and Macel/ZrO_2/ Phosphate indicated a reasonable amount of adsorption. The ^{31}P CPMAS NMR spectra for Cel/ZrO_2/Phosphate e Acel/ZrO_2/Phosphate materials indicated that HPO_4^{2-} is the species present on the fiber surface. The X-ray energy dispersive spectrometry indicated that zirconium and phosphorous atoms are highly dispersed on the fiber surface and in the film. The ion exchange reaction isotherms of Cel/ZrO_2/Phosphate and Acel/ZrO_2/Phosphate with Li^+, Na^+ and K^+ were obtained. The ion exchange capacities for Li^+, Na^+ and K^+ ions were determined from ion exchange isotherms and an efficient separation capacity for K^+ and Na^+ ions was observed when compared with Li^+ ion. The results obtained in flow experiments

showed a retention and recovery of 97% of the K^+ and 93% o the Na^+ ions by Acel/ZrO_2/Phosphate, Li^+ was not retained . Electrochemical studies were carried out on a thin membrane of the Macel/ZrO_2/Phosphate/methylene blue material by testing as an electrochemical sensor for NADH (Nicotinamide Adenine Dinucleotide Reduced Form) coenzyme. Cyclic voltammetric experiments, carried out on a thin membrane of the material adhered on a platinum disk, showed a redox process whose midpoint potential was E_m= -0.15 V. The enhancement of the anodic current peak intensities, observed when a NADH solution was successively added, is as an indication of a catalytic oxidation of NADH. From NADH electrocatalysis information from the modified electrode, chronoamperometry experiments were undertaken. The observed response time (current vs. time) was 6 s. A linear correlation of 0.999, for a NADH concentration range from 0 to 250, μmol was obtained, indicating the potential use of the material to make a NADH sensor.

Curriculum Vitae

1. Pós-Graduação

1.1. Doutorado em Química, na área de Química Inorgânica – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (julho de 1998 a março de 2003).

Título da tese: "*Preparação, Caracterização e Aplicações do Material Celulose-Óxido de Zircônio*"

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

1.2. Mestrado em Química aplicada, área de concentração Controle do Meio Ambiente – Universidade Estadual de Maringá – UEM (março de 1996 a julho de 1998).

Título da Dissertação: "Desenvolvimento e aplicação de um eletrodo de pasta de carbono modificado, contendo um complexo aminocobre (II) imobilizado em sílica"

Orientadora: Profa. Dra. Creusa Maieru Macedo Costa

2. Formação Superior

- Licenciatura e Bacharelado em Química pela Universidade Estadual de Maringá – UEM (1991 – 1995).

3. Trabalhos Publicados

3.1. Borgo, C. A.; Gushikem, Y; Lazarin, A. M. Platinum Electrode Coated with Copper(II) Aminopropyl Complex-Cellulose Acetate Membrane and Its Use for Dissolved Oxygen Reduction. *Journal of Membrane Science*. Submetido para publicação.

3.2. Borgo, C. A.; Y. Gushikem; Lazarin, A.M. Landers, R., Kholin, Y. V., Selective Adsorption and Separation of Li^+, Na^+ e K^+ by Zirconium Phosphate-Cellulose Acetate Fiber Hybrid Inorganic-Organic Material, *J. Braz. Chem. Soc.* Aceito.

3.3. Borgo, C. A.; Y. Gushikem; Lazarin, A.M.; Davanzo, C. U., Preparação e Caracterização do Complexo Cobaloxima e sua Utilização na construção de um Eletrodo Modificado. Um experimento eletroquímico no Curso de Graduação, *Quím. Nova.* Aceito.

3.4. Borgo, C. A.; Gushikem, Y; Lazarin, A. M. Aluminium Phosphate Dispersed on a Cellulose Acetate Fiber Surface. Preparation, Characterization and Application in Li^+, Na^+ e K^+ Separation. *Analytica Chimica Acta*. 477 (2003) 305.

3.5. Borgo, C. A.; Gushikem, Y; Lazarin, A. M. Methylene Blue-Zirconium Phosphate-Cellulose Acetate Hybrid Membrane Film Attached to a Platinum Electrode and Its Application in Electrocatalytic Oxidation of NADH. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1 (2002) 6785.

3.6. Borgo, C. A.; Gushikem, Y; Lazarin , A. M. Filme Fino de Óxido de Zircônio Enxertado em Silica Gel. Preparação e Propriedade de Adsorção de Íons Cr(VI). *Quím. Nova.* 25 (2002) 499-501.

3.7. Borgo, C. A.; Gushikem, Y. Zirconium Phosphate Dispersed on a Cellulose Fiber Surface: Preparation, Characterization, and Selective Adsorption of Li^+, Na^+ e K^+ from Aqueous Solution, *Journal of Colloids and Interface Science* 243 (2002) 343-347.

3.8. Borgo, C. A., Ferrari, R. T, Colpini, L. M. S., Costa, C.M. M., Baesso, M. L. Bento, A. C. Voltametric Response of a Copper(II) Complex Incorporated in Silica-Modified Carbon-Paste Electrode, *Analytica Chimica Acta* 385 (1999) 103-109.

Índice

I. INTRODUÇÃO 1
I. 1. Celulose 1
I.2. Acetato de Celulose 4
I.3. Modificação da Celulose 5
I.4. Aplicações da celulose modificada 7
I.4.1. Troca iônica e pré-concentração de metais alcalinos 8
I.4.2. Eletrodos quimicamente modificados 8
I.4.3. Eletroxidação da NADH 11
II. OBJETIVOS 13
III. PARTE EXPERIMENTAL 14
III.1. Preparação da Celulose/Óxido de Zircônio (Cel/ZrO_2) 14
III.2. Preparação da Celulose/Óxido de Zircônio/Fosfato (Cel/ZrO_2/Fosfato) 14
III.3. Preparação das Fibras de Acetato de Celulose/ZrO_2 (Acel/ZrO_2) 15
III.4.Adsorção de Ácido Fosfórico sobre as Fibras de Acel/ZrO_2 15
III.5. Preparação dos Filmes de Acetato de Celulose Acel/ZrO_2/Fosfato 15
III.6. Preparação dos Filmes de Acetato de Celulose Macel/ZrO_2/Fosfato/Azul de Metileno (Macel/ZrO_2/Fosfato/AM) 16
III.7. Caracterização dos Materiais 17
III.7.1a. Determinação de Zircônio 17
III.7.1b. Determinação de Fósforo 18
III.7.1c. Análise Elementar de Nitrogênio 19
III.7.2. Difração de raios X 20
III.7.3. Termogravimetria 20
III.7.4. Microscopia Eletrônica de Varredura 20
III.7.5. Ressonância Nuclear Magnética de ^{31}P de Sólido 21
III.7.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X 21
III.7.7. Espectroscopia da Região do Infravermelho 22
III.7.8. Espectroscopia na Região Uv-Vis 22
III.7.9.Isotermas de Troca Iônica 22

III.7.10. Estudos de Pré-concentração 23
III.7.11. Eletrodo Quimicamente Modificado com Macel/ZrO_2/Fosfato/ Azul de Metileno 24
III.7.11a. Construção do Eletrodo Quimicamente Modificado 24
III.7.11.b. Medidas Voltamétricas 25
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES 26
IV.1. Celulose, Cel/ZrO_2e Cel/ZrO_2/Fosfato 26
IV.2. Acetato de Celulose, Acel/ZrO_2 e Acel/ZrO_2/Fosfato 43
IV.3. Filmes de. Acetato de Celulose, Macel/ZrO_2, Macel/ZrO_2/Fosfato.e. Macel/ZrO_2/Fosfato/AM 62
V. CONCLUSÕES 82
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 85

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura da celulose..... 2

Figura 2: Estrutura do acetato de celulose..... 4

Figura 3: Parâmetros do voltamograma cíclico para espécies em solução 10

Figura 4: Uso do extensor sobre a placa de vidro..... 17

Figura 5: Esquema de pré-concentração dos íons metálicos..... 24

Figura 6: Eletrodo de trabalho.....25

Figura 7: Isoterma de adsorção de H_3PO_4 pelo Cel/ZrO_2/Fosfato a 298 K.....27

Figura 8: Difração de raios-X dos compostos Cel (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato 29

Figura 9: Curvas termogravimétricas dos compostos Cel (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato (c). 31

Figura 10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da celulose pura..... 32

Figura 11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de Cel/ZrO_2/Fosfato.33

Figura 12: Imagem de EDS referente à foto (b). Os pontos brancos indicam os átomos de zircônio e fósforo..... 33

Figura 13: Espectro de CP MAS RMN ^{31}P da Cel/ZrO_2/Fosfato..... 35

Figura 14: Espectro XPS do nível 1s do oxigênio para celulose pura (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato (c).....37

Figura 15: Espectro XPS do nível 1s do carbono para celulose pura (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato (c).....38

Figura 16: Espectro XPS do nível do zircônio para Cel/ZrO_2 (a) e do nível do zircônio e do fósforo para Cel/ZrO_2/Fosfato (b).....39

Figura 17: Isotermas de troca iônica de Li^+, Na^+ e K^+ na superfície da Cel/ZrO_2/Fosfato a 298 K.....41

Figura 18: Isoterma de Adsorção de fósforo pelo Acel/ZrO_2/Fosfato a 298 K.....44

Figura 19: Análises Termogravimétricas do Acetato de Celulose (a), Acel/ZrO_2 (b) e Acel/ZrO_2/Fosfato (c).....45

Figura 20: Espectro na região do infravermelho do Acetato de Celulose (a), Acel/ZrO_2 (b) e Acel/ZrO_2/Fosfato (c)..... 47

Figura 21: Micrografias MEV do Acel/ZrO_2/Fosfato (a) e mapeamento de zircônio e fosfato por EDS (b).....48

Figura 22: Espectros de XPS para as fibras de acetato de celulose (a), Acel/ZrO_2 (b) e Acel/ZrO_2/Fosfato (c)..... 49

Figura 23: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P do composto Acel/ZrO_2/Fosfato..... 51

Figure 24: Isoterma de Troca Iônica do compósito Acel/ZrO_2/Fosfato para os íons metálicos alcalinos..... 52

Figura 25: Etapas das reações de troca iônica para o modelo de centros fixos tridentados.....56

Figura 26: Gráfico de $\overline{A}_{M+}$ versus A_{M+} para Li^+ (a) e para o íon Na^+ (b) para Acel/ZrO_2/Fosfato. Dados experimentais (∇); aproximação pelo modelo de troca iônica ideal (1); aproximação pelo modelo de centos fixos

bidentados (2); aproximação pelo método de centros fixos tridentados (3)..... 58

Figura 27: Gráfico de S_{K^+/Li^+} (1), S_{Na^+/Li^+} (2) e S_{Na^+/K^+} (3) em função da concentração dos íons metálicos em solução (c^0_M)..... 60

Figura 28: Representação da fórmula do corante de azul de metileno..... 63

Figura 29: Micrografias MEV do Macel/ZrO_2/Fosfato (a) e o correspondente mapeamento de zircônio e fosfato por EDS (b). Filmes fraturados em nitrogênio líquido e as images correspondem à secção transversal do filme..... 64

Figura 30: Espectro eletrônico de uma solução de azul de metileno (1,0 x 10^{-5} mol dm^{-3}) (a) e espectro eletrônico do filme Macel/ZrO_2/Fosfato (b)..... 66

Figura 31: Voltamogramas cíclicos do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato (a) e do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM (b). Ambos voltamogramas obtidos em atmosfera inerte de argônio. Eletrólito suporte: solução de KCl 0,5 mol dm^{-3}. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}..... 67

Figura 32: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidade de varredura. (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mV s^{-1}) para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/MB, sob atmosfera de argônio. Figura inserida: gráfico de corrente de pico, Ip, vs. $\nu^{1/2}$. Eletrólito suporte: solução de KCl 0,5 mol dm^{-3}..... 69

Figura 33: Gráfico de variação de potencial (ΔE) versus velocidade de varredura (ν) para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM..... 70

Figura 34: Dependência do E_m em diferentes soluções de pH: eletrodo modificado Macel/ZrO_2/Fosfato/AM (a) e uma solução de azul de metileno (b). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} 73

Figura 35: Estabilidade química do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM após 100 ciclos redox 74

Figura 36: Voltamograma cíclico para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM na ausência de NADH (a), e na presença de NADH: 150 (b), 200 (c), 300 (d), 400 (e), 500 (f), 600 (g) e 700 μmol dm^{-3} (h). Medidas realizadas em tampão potássio/fosfato, pH 7, e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} 76

Figura 37: Corrente catalítica para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM (usando cronoamperometria sob condições estacionárias). Medidas realizadas em uma solução de NADH 0,03 mol dm^{-3} em solução tampão potássio/fosfato 0,5 mol dm^{-3}, pH 7 77

Figura 38: Cronoamperograma obtido para o eletrodo modificado Acel/ZrO_2/Fosfato/AM em uma solução tampão potássio/fosfato 0,5 mol dm^{-3} em pH 7 e um potencial aplicado de -0,08 V vs. SCE. Adições sucessivas de 25 μl de NADH. Figura inserida: Intensidade da corrente de pico (I_p) vs tempo (t) 78

Figura 39: Gráfico da corrente de pico anódico de NADH pelo eletrodo modificado versus concentração de NADH. Condições experimentais iguais às obtidas na figura 38 79

Figura 40: Gráfico de Lineweaver-Burk obtido para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM. Condições experimentais iguais às obtidas na figura 38.....81

Índice de Tabelas

Tabela 1. Energias de ligação ± 0,6 (eV) para celulose, Cel/ZrO_2 e Cel/ZrO_2/Fosfato..... 40

Tabela 2. Energias de ligação (eV) ± 0,06 para Acel, Acel/ZrO_2 e Acel/ZrO_2/Fosfato..... 50

Tabela 3. Resultados dos testes para o modelo de troca-iônica ideal..... 55

Tabela 4. Resultados do teste do modelo de centros fixos bidentados..... 57

Tabela 5. Resultado do teste para o modelo de centros fixos tridentado..... 57

Tabela 6. Valores da pré-concentração dos íons metálicos K^+, Na^+ e Li^+ pelo material Acel/ZrO_2/Fosfato..... 61

Tabela 7. Incorporação de Zr no filme de acetato de celulose..... 63

Tabela 8. E_m do eletrodo modificado Macel/ZrO_2/Fosfato/AM, em diferentes soluções de eletrólitos suportes. Soluções com 0.5 mol dm^{-3} e velocidade de varredura em 20mVs.....72

Principais Siglas e Abreviaturas Utilizadas

ZrO_2 – óxido de zircônio

Cel – celulose

Cel/ZrO_2 – celulose modificada com ZrO_2

acel – acetato de celulose

acel/ZrO_2 - acetato de celulose modificada com óxido de zircônio

acel/ZrO_2/Fosfato – acetato de celulose/ZrO_2 modificada com ácido fosfórico

macel – filme de acetato de celulose

macel/ZrO_2 – filme de acetato de celulose modificada com ZrO_2

macel/ZrO_2/Fosfato – filme de acetato de celulose/ZrO_2 modificada com ácido fosfórico

macel/ZrO_2/Fosfato/AM – filme de acetato de celulose/ZrO_2/Fosfato com azul de metileno adsorvido

CP MAS – polarização cruzada com rotação em ângulo mágico

ECS – eletrodo de calomelano saturado

EDS – espectroscopia de energia dispersiva de raios X

E_m – potencial médio

E_{pc} – potencial de pico catódico

E_{pa} – potencial de pico anódico

MAS – rotação em ângulo mágico

MEV – microscopia eletrônica de varredura

RMN – espectroscopia de ressonância magnética nuclear

TG – análise termogravimétrica

Uv-vis – espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

I. INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais é considerada atualmente uma área em franco desenvolvimento, por permitir que os novos materiais obtidos possam ser moldados de forma a aliar as características almejadas, e conseqüentemente sua aplicação direta, nas mais diversas áreas científicas [1-7]. A intenção de se obter novos materiais com propriedades definidas tais como acidez, seletividade, eletroatividade, atividade catalítica, entre outras, através da modificação de superfície de suportes, tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas. Suportes tais como a sílica gel, a alumina, a celulose e a grafita, estão sendo bastante utilizados em estudos de modificação de superfícies para as mais diversas aplicações [8-16].

I.1. Celulose

A celulose é um polímero natural linear, de alta massa molecular, formado por moléculas de D-glicopiranose conectadas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ [17]. A unidade monomérica, é constituída de duas unidades glicosídicas, como mostrado na **Figura 1**.

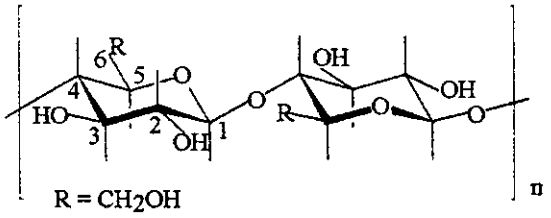


Figura 1. Estrutura da celulose.

O arranjo conformacional e as cadeias da celulose podem ser considerados ideais para a formação de estrutura de fibras, o que é explicado por três características deste material.

A primeira característica é o tipo de ligação glicosídica β. Somente a posição β do grupo hidroxílico na posição C1 permite uma elongação da cadeia molecular.

A segunda característica é proveniente da conformação do anel de piranose. Anéis hexagonais como ciclo hexano, pirano e piranose, podem ocorrer em várias conformações (barco e cadeira). No caso da celulose, a conformação observada é a forma de cadeira, o que induz a uma menor energia quando comparado com a formação barco.

A última característica corresponde aos dois possíveis posicionamentos dos grupos OH na forma cadeira. Estes grupos podem estar na forma axial (acima e abaixo do plano do anel) ou na forma equatorial (no mesmo plano do anel). Esta última conformação apresenta menor energia e é a predominante na celulose.[17, 18]. Nesta conformação as unidades de glicose estão arranjadas em um mesmo plano

Os grupos hidroxila da celulose estão envolvidos em ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [19, 20] e, através destas ligações, arranjos cristalinos podem ser formados [21].

Como resultado do arranjo conformacional e das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, a macroestrutura da celulose apresenta-se basicamente como fibras compostas de domínios amorfos e cristalinos. O rompimento da ligação de hidrogênio resulta em mudanças na cristalinidade do polímero [22].

São conhecidas cinco diferentes formas cristalinas de celulose (celulose I a IV e celulose X). Isto ocorre em virtude dos possíveis arranjos de suas cadeias. A diferença entre estas várias formas de celulose corresponde basicamente à forma da cela unitária e sua respectivas dimensões [17, 18, 23-26].

Embora a celulose seja um polímero abundante e renovável, constituindo cerca de 50% da biomassa existente [22], o seu uso industrial é relativamente limitado, pois existem dificuldades em combinar este polímero com precursores orgânicos ou inorgânicos [27].

Visando melhorar a reatividade da celulose, tentativas de modificar sua superfície foram realizadas através de reações químicas com moléculas orgânicas [28-30], ou inorgânicas [31].

Atualmente a modificação da superfície da celulose com a conseqüente dispersão de óxidos de metais de transição, entre eles TiO_2 [32] e ZrO_2 [33, 34], proporciona o caráter ácido superficial, permitindo que este suporte modificado apresente aplicações práticas como adsorvente de íons [35], imobilização de enzimas [10, 13, 33, 35-41], em processos de separação [12], membranas semi

permeáveis [41], eletrocatálise [9], troca iônica [42, 43], adsorção de íons fosfato [33,34], adsorção de espécies químicas em solução [44-47] e osmose reversa [45].

I.2- Acetato de Celulose

As unidades glicosídicas da celulose apresentam 3 grupos hidroxila (1 secundário e dois primários), envolvidos em grande número de ligações de hidrogênio. O acetato de celulose é um polímero termoplástico produzido pela acetilação da celulose. A acetilação ocorre preferencialmente nos grupos hidroxilas ligado ao carbono 6. O número médio de grupos acetila, presentes em cada unidade glicosídica, depois da reação de acetilação, é chamado de grau de acetilação ou grau de substituição [48-51] (**Figura 2**).

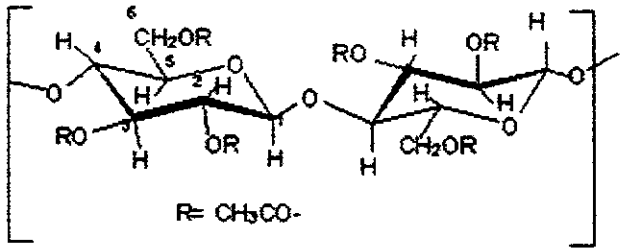


Figura 2. Estrutura do acetato de celulose. R = CH_3CO^- ou -H

O acetato de celulose é usado há muito tempo no preparo de membranas, ou seja, filmes, por aliar características de boa seletividade e permeabilidade em relação a íons metálicos como também de espécies gasosas como oxigênio, CO_2/CH_4 entre outros [52, 53].

Nos filmes de acetato de celulose, a camada externa é responsável pela seletividade, retendo íons ou moléculas e permitindo a passagem de outros, enquanto a camada interna forma o suporte mecânico e permite um alto fluxo das substâncias permeáveis [54].

A combinação do acetato de celulose com diferentes precursores químicos pode resultar em materiais híbridos com propriedades que permitam seu emprego no suporte de enzimas [10, 36, 55], melhoram o desempenho nos processos de osmose reversa e ultrafiltração [42, 55-59], entre outros.

A obtenção de filmes porosos de polímero-óxido inorgânico ocorre através do método de inversão de fases. Segundo este método, os filmes são formados a partir da separação de fases que ocorre quando a suspensão polimérica (mistura do polímero e óxido metálico) é mergulhada em um não solvente, neste caso a água [41, 60]. Forma-se uma fase com alta concentração e uma fase com baixa concentração do polímero. Começa, então, a formação de gotículas poliméricas da fase de maior concentração [41, 48, 61]. O resultado é a obtenção de filmes poliméricos modificados e resistentes mecanicamente.

I.3. Modificação da celulose

A celulose, em virtude das suas ligações de hidrogênio inter e intramolecular, restringe as suas aplicações. Assim, a modificação superficial da celulose, resultando na obtenção de celulose/óxidos metálicos do tipo celulose/M_xO_y (M = Ti(IV), Zr(IV), Nb(V), Sb(V) e Sb(III)) e preparados na forma de fibras e membranas apresentam diversas aplicações. Dentre elas destacam-se:

troca-iônica [42, 43], imobilização enzimática [10, 36, 37, 13], osmose reversa [44], e adsorção de espécies químicas em solução [45-47]. Além disso, as celulose/óxidos metálicos apresentam características únicas tais como baixo custo de reagentes, biodegradabilidade e facilidade em sua preparação e manuseio [61, 62].

Dentre os diferentes óxidos metálicos que se utilizam para modificar a superfície da celulose, um dos que se destaca é o óxido de zircônio (IV) hidratado ou zircônia. Este é atraente por apresentar-se como um material anfótero, ou seja, pode atuar como um ácido ou uma base. Em meio ácido, a superfície adquire carga positiva enquanto que em meio básico adquire carga negativa [63,64], como representado pelo esquema abaixo respectivamente. O pH no qual ocorre a mudança de sinal da superfície é chamado de ponto de carga zero (pcz). Neste pH a superfície atinge a eletroneutralidade. Em outros valores de pH a superfície encontra-se carregada e a eletroneutralidade é atingida pela adsorção de ânions. Abaixo da pcz, ou cátions, acima da pcz. Em virtude dessa potencialidade o óxido de zircônio, foi escolhido como objeto de estudo deste trabalho.

$$\equiv M\text{-}OH_{sol} + H_3O^+_{sln} \rightarrow \equiv M\text{-}OH_2^+{}_{sol} + H_2O_{sln} \text{ (meio ácido)}$$

$$\equiv M\text{-}OH_{sol} + OH^-_{sln} \rightarrow \equiv M\text{-}O^-_{sol} + H_2O_{sln} \text{ (meio básico)}$$

em que sol e sln correspondem a espécies em estado sólido e solução, respectivamente, e M indica metal.

Além da zircônia, o fosfato de zircônio (IV) vem sendo estudado desde a década de 50 como trocador iônico [65,66]. Devido ao seu caráter ácido, outras aplicações tecnológicas têm sido estudadas, como a sua utilização em reações de catálise heterogênea [67,68], como suporte cromatográfico [69] e mais recentemente no desenvolvimento de sensores químicos e biossensores [70,71]. Os primeiros estudos foram realizados com o material amorfo. Entretanto, o interesse nos últimos anos tem sido nas formas cristalinas do fosfato de zircônio, devido à sua estrutura lamelar definida facilitar as interpretações sobre os fenômenos de adsorção envolvidos. No entanto, as aplicações do material amorfo continuam a ter grande interesse.

A preparação do fosfato de zircônio é normalmente realizada pela reação de um sal de zircônio (IV) solúvel em água com uma solução aquosa de ácido fosfórico, obtendo-se em muitos casos um pó fino com baixa resistência mecânica, baixa área superficial e também pequena estabilidade térmica.

I.4- Aplicações da celulose modificada

Sendo a celulose um excelente suporte para a funcionalização de vários precursores, e sabendo-se que a zircônia possui alta afinidade por íons fosfatos, esta matriz modificada pode ser aplicada em processos de troca-iônica, pré-concentração de íons metálicos e sensores eletroquímicos quimicamente modificados.

I.4.1- Troca iônica e pré-concentração de metais alcalinos

Recentemente, a celulose e seus derivados foram utilizados na adsorção e pré-concentração de íons metálicos tanto em meio aquoso como em soluções etanólicas [72,73].

A finalidade de se estudar a adsorção e pré-concentração dos íons metálicos alcalinos, principalmente os íons K^+, Na^+ e Li^+, pela celulose modificada consiste na observação de seletividade: $K^+ > Na^+ > Li^+$. Esta seletividade dos íons alcalinos pelo suporte modificado pode ser aplicado para se retirar estes íons da água do mar e das águas de estâncias hidrominerais [74-76]. Além disso, o estudo de trocadores inorgânicos sintéticos é importante, quando se compara com as resinas orgânicas, pois normalmente os trocadores inorgânicos são constituídos de matrizes rígidas e que não entumescem em soluções aquosas, resultando em materiais que apresentam boa seletividade química, associada com alta resistência térmica e química [77-83].

I.4.2 - Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido por Murray em 1975 [84] para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. Os primeiros trabalhos envolvendo a preparação de eletrodos com superfícies quimicamente modificadas surgiram no início da década de 70.

Torna-se evidente o interesse de incorporar uma determinada molécula reativa eletroquimicamente ao eletrodo, que possua características especiais que favoreçam o estudo de transferência de elétrons eletroquimicamente bem como investigar os caminhos que explorem as propriedades químicas e físicas destas moléculas adsorvidas ao eletrodo [85].

O estudo de EQM é uma área de pesquisa ativa em muitos ramos da ciência e tecnologia [86] e o interesse no estudo de EQM inclui além da eletroanálise, que tem se destacado como uma das áreas mais ativas neste campo, o estudo da eletrocatálise, de cinética de transferência de elétrons, de permeação de membranas e outros [87,88].

A imobilização das espécies eletroquimicamente ativas pode ser feita por métodos que envolvam adsorção (quimissorção), formação de ligações covalentes, precipitação de complexos metálicos em filmes poliméricos [89] e a mistura de substâncias eletroativas com grafite em pó, originando os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados [90-94].

A utilização de filmes poliméricos em eletrodos ocorre através da formação de uma camada do polímero sobre a superfície de um eletrodo, por exemplo, de platina ou de carbono vítreo. Esta camada de polímero pode ser obtida pela evaporação do solvente, quando da imersão em uma solução do polímero [95] ou por polimerização eletroquímica [96-101].

Atualmente, a voltametria cíclica é provavelmente uma das técnicas eletroanalíticas mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações tanto quantitativas quanto qualitativas sobre o sistema.

Em estudos de voltametria cíclica (VC), o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho governa o estado de oxidação de uma determinada espécie em sua superfície. Como resultado, ocorre um processo de transferência de carga traduzindo informações valiosas das reações interfaciais que ocorrem nos compostos incorporados ao eletrodo.

O experimento de VC consiste em se aplicar uma diferença de potencial à espécie eletroativa, em solução ou na superfície de um eletrodo em contato com um eletrólito. A **figura 3** representa o voltamograma (corrente *vs.* potencial) para uma espécie eletroativa, Ox, em solução e que pode ser reduzida a Red com um potencial formal ($E^{0'}$) característico para o processo. Em um voltamograma cíclico típico os principais parâmetros de interesse medidos são os valores dos potenciais de pico anódico e catódico, E_{pa} e E_{pc}, respectivamente, as correntes de pico anódico e catódico, I_{pa} e I_{pc}, respectivamente e a diferença entre os potenciais de pico $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. O potencial de pico médio pode ser obtido através da média entre os potenciais de pico [$E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$].

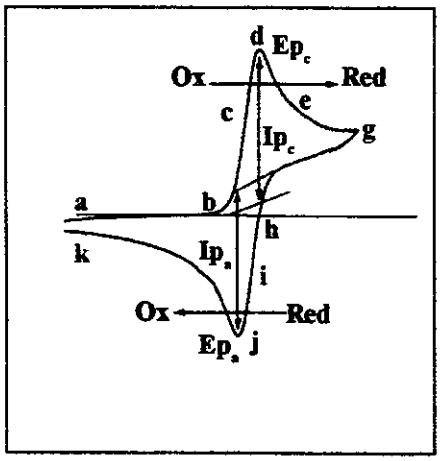


Figura 3: Parâmetros do voltamograma cíclico para espécies em solução.

Os cronométodos são métodos eletroanalíticos nos quais a dependência de um sinal elétrico é medido em função do tempo. Os parâmetros elétricos medidos podem ser: corrente, como no caso da cronoamperometria, no qual o processo é iniciado por pulso de potencial, ou o potencial (cronopotenciometria), no qual o processo por sua vez é iniciado por fluxo de corrente [102].

A cronoamperometria e a voltametria cíclica são técnicas úteis e fornecem preciosas informações para a elucidação dos processos eletroquímicos associados a espécies eletroativas.

Em um experimento de cronoamperometria um potencial necessário para provocar o processo de oxidação ou redução da espécie eletroativa é aplicado e a corrente é acompanhada em função do tempo. A cronoamperometria, além da utilidade analítica, é importante para a determinação de coeficientes de difusão, velocidades das reações dos processos que ocorrem no eletrodo, parâmetros de adsorção e velocidades das reações químicas acopladas.

I.4.3 - Eletroxidação da NADH

Para que ocorra a catálise enzimática, as enzimas só podem fazê-lo em associação com pequenas moléculas conhecidas como cofatores. Os cofatores podem ser íons metálicos (Cu^{2+}, Fe^{+3} ou Zn^{2+}) ou moléculas orgânicas, conhecidas como coenzimas, tal como NAD^+. A nicotina adenina dinucleotídeo (NAD) é um cofator bastante estudado devido à quantidade de enzimas desidrogenases que dependem do processo redox deste cofator e também devido a sua importância como transportador de elétrons em células vivas [103]. A

determinação de NADH é de grande interesse principalmente na construção de biossensores amperométricos. Dentre os eletrodos mais comumente utilizados destaca-se os eletrodos de ouro, platina, carbono e os eletrodos de pasta de carbono [104].

A eletroxidação da NADH em meio aquoso, sobre a superfície do eletrodo depende do material utilizado na construção do eletrodo e requer um alto valor de potencial aplicado [105]. Esse sobrepotencial é decorrente do potencial adicional ao potencial formal $E^{0'}$ do substrato, em um determinado tipo de eletrodo, para manter a reação a uma determinada velocidade [106].

Existem duas formas para diminuir o potencial necessário para a eletroxidação da NADH: uma delas é através do tratamento da superfície do eletrodo e a outra é a imobilização de mediadores sobre a superfície dos eletrodos. Neste trabalho optou-se pela imobilização de mediadores à superfície do eletrodo modificado. O mediador escolhido, azul de metileno, é um corante catiônico da classe das fenotiazinas e sofre um processo de redução de dois elétrons em solução aquosa. O emprego de mediadores se faz com o intuito de promover uma rapidez na transferência de elétrons entre o mediador imobilizado e o eletrodo, aumentar a velocidade global da reação, tornar o processo redox reversível e promover a diminuição do sobrepotencial requerido para a oxidação do NADH. O potencial ótimo considerado para detecção amperométrica da NADH varia de -0,2 a 0,0 V *vs.* ECS, pois nesta região de potenciais, as interferências eletroquímicas são minimizadas.

II. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- Preparar e caracterizar as matrizes celulósicas (celulose e acetato de celulose) na forma de fibras com óxido de zircônio.

- Modificar a superfície dos suportes acima descritos com grupos fosfato, caracterizá-los e aplicá-los em estudos de troca iônica e pré-concentração de íons metálicos alcalinos (K^+, Na^+ e Li^+).

- Preparar e caracterizar os filmes de acetato de celulose com óxido de zircônio, seguido da modificação de sua superfície com grupos fosfato e utilizá-lo na construção de eletrodos quimicamente modificados com o intuito de potencializá-lo como sensor eletroquímico para a coenzima NADH utilizando o corante azul de metileno como mediador.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Preparação da Celulose/Óxido de Zircônio (Cel/ZrO_2)

Inicialmente, 10,0 g de fibras de celulose (Fluka, comprimento das fibras: 0,02 - 0,15 mm) foram imersas em 50 cm^3 de água desionizada. Posteriormente adicionou-se a esta mistura 4,0 g de $ZrOCl_2.8H_2O$, 1,24 x 10^{-2} mol. Esta mistura foi agitada manualmente e deixada em repouso, em condições ambientes por 24 h a 298 K, para que o solvente fosse evaporado. Em seguida passou-se um fluxo de gás amônia por 20 min sobre as fibras, com o intuito de neutralizá-lo. O material foi lavado até que se verificasse teste negativo para íons cloretos e foi conduzido a secagem em linha de vácuo (10^{-3} mPa) a temperatura ambiente. Este material foi denominado como Cel/ZrO_2.

III.2 - Preparação da Celulose/Óxido de Zircônio/Fosfato (Cel/ZrO_2/Fosfato)

A imobilização de íons fosfatos na amostra de Cel/ZrO_2 foi realizada através da agitação de 5,0 g destes em 50 cm^3 de uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4), 0,1 mol dm^{-3}, por 4 h a temperatura ambiente. Posteriormente, este material foi filtrado, lavado e seco em linha de vácuo (10^{-3} mPa) a temperatura ambiente. Este foi denominado como Cel/ZrO_2/Fosfato.

III.3. - Preparação das fibras de Acetato de celulose/ZrO_2 (Acel/ZrO_2)

Aproximadamente 10,0 g de acetato de celulose (Aldrich, grau de acetilação 2,5) foi adicionado a uma mistura contendo 30,0 cm^3 de ácido acético glacial e 70,0 cm^3 de acetona. Esta mistura foi agitada por 4 h à temperatura ambiente. Observou-se a formação de um líquido viscoso. Em seguida pesou-se 10,0 g do líquido viscoso e adicionou-se 0,20 g de $ZrOCl_2.8H_2O$. Esta mistura foi novamente agitada por 4 h à temperatura ambiente. O líquido viscoso resultante foi adicionado lentamente em um béquer contendo aproximadamente 1000 cm^3 de uma solução 1,0 mol dm^{-3} de NH_4OH (pH = 12) e agitado vigorosamente. As fibras formadas foram filtradas, lavadas com água bidestilada e secas a vácuo, à temperatura ambiente.

III.4 - Adsorção de ácido fosfórico sobre as fibras de Acel/ZrO_2

Aproximadamente 5,0 g de Acel/ZrO_2 foram imersos em 50 cm^3 de uma solução 0,10 mol dm^{-3} de H_3PO_4 e esta mistura foi agitada por 4 h à 298 K. A mistura foi filtrada, lavada e seca a vácuo (10^{-3} mPa) a temperatura ambiente.

III.5 - Preparação dos Filmes de Acetato de Celulose/ZrO_2/Fosfato

Aproximadamente 10,0 g de acetato de celulose (Aldrich, grau de acetilação de 2,5) foram adicionados a uma mistura contendo 30,0 cm^3 de ácido acético glacial e 70,0 cm^3 de acetona. Esta mistura foi agitada por 4 h à temperatura

ambiente. Observou-se a formação de um líquido viscoso. Em seguida pesou-se 10,0 g desta mistura a qual adicionou-se 0,20 g de $ZrOCl_2.8H_2O$ (Aldrich) e agitou-se vigorosamente por 2 h à temperatura ambiente. A solução resultante foi espalhada com auxílio de um extensor comercial sobre uma placa de vidro, controlando-se a espessura do filme em 100 μm (**Figura 4**). O filme foi mantido por 2 h em condições ambientes, para que o solvente fosse evaporado. O filme sólido foi retirado da placa de vidro através da imersão deste em água deionizada. Os filmes foram estocados em água deionizada, sendo que para realizar as posteriores caracterizações, os filmes foram secos inicialmente nas condições ambiente e depois em estufa a 358 K por 2 h. Estes filmes foram denominados como Macel/ZrO_2. Para efeito comparativo, preparou-se de maneira similar, filmes de acetato de celulose puro.

Filmes de Macel/ZrO_2 com aproximadamente 3 cm^2 foram imersos em 50 cm^3 de uma solução de H_3PO_4 (0,1 mol dm^{-3}) e agitados por 4 h à 298 K. Os filmes foram lavados em água destilada e secos à 333 K e denominados como Macel/ZrO_2/Fosfato.

III.6 - Preparação dos Filmes de Acetato de Celulose/ZrO_2/Fosfato/Azul de Metileno (Macel/ZrO_2/Fosfato/AM)

Filmes de Macel/ZrO_2/Fosfato foram imersos em 20 cm^3 de uma solução do corante azul de metileno (AM) (1,0 x 10^{-3} mol dm^{-3}) por 4 h com agitação ocasional

a temperatura ambiente. Estes filmes foram lavados com água destilada e secos a 358 K e denominado como Macel/ZrO_2/Fosfato/AM.

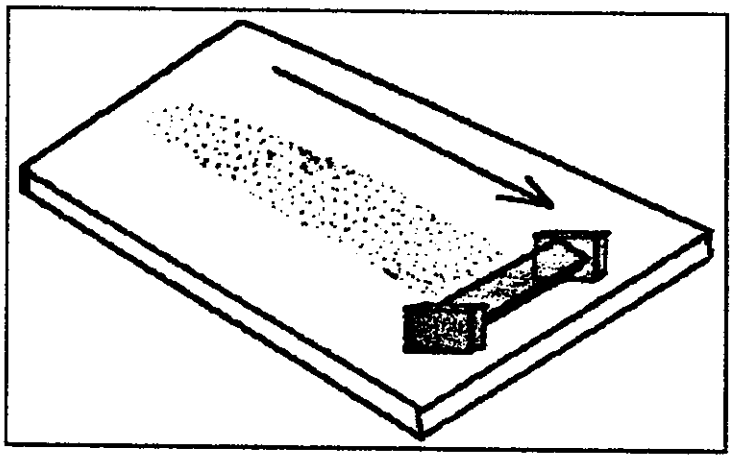


Figura 4. Uso do extensor comercial sobre a placa de vidro.

III.7 - Caracterização dos materiais

III.7.1a - Determinação de Zircônio

As quantidades de óxido de zircônio presentes nos materiais Cel/ZrO_2, Acel/ZrO_2 e Macel/ZrO_2 foram determinadas através das pesagens dos resíduos obtidos pela calcinação. Para isso, pesou-se aproximadamente 0,3 g dos respectivos materiais e estes foram conduzidos a uma temperatura de 1273 K por 8 h. Estas medidas foram feitas em triplicata.

III.7.1b - Determinação de Fósforo

A concentração máxima de íons fosfatos imobilizados na matriz Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato foram determinadas através de isotermas de adsorção. Para a obtenção das isotermas de adsorção de fósforo pelas matrizes, preparou-se inicialmente uma solução estoque de ácido fosfórico 1,0 x 10^{-2} mol dm^{-3}. Diferentes volumes dessa solução foram pipetados e diluídos a 25,0 cm^3, a fim de se obter amostras com concentrações definidas que variaram de 8,6 x 10^{-5} a 5,0 x 10^{-3} mol dm^{-3}. A cada uma das amostras adicionou-se cerca de 0,1 g dos respectivos materiais e as misturas foram agitadas mecanicamente por 4 h a 298 K. Depois de decantadas, as amostras foram filtradas e lavadas a um volume definido, a fim de se determinar as concentrações em mol dm^{-3}, de fósforo no equilíbrio, [H_3PO_4], o que foi feito através da espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES).

A partir dos valores de [H_3PO_4], calculou-se as quantidades de metal adsorvido por grama de Cel/ZrO_2 e Acel/ZrO_2 , através da equação (1):

$$N_f = \frac{N_1 - N_2}{m} \qquad (1)$$

em que:

N_f é o número de moles de fósforo adsorvido na superfície por grama de matriz;

N_1 é o número de moles de ácido fosfórico inicial;

N_2 é o número de moles de fósforo no equilíbrio;

m é a massa de Cel/ZrO_2 ou Acel/ZrO_2.

A capacidade de adsorção de íons fosfatos pelos filmes Macel/ZrO_2 foi determinada através de digestão ácido nítrico/ácido sulfúrico. A quantidade de fósforo foi determinada através da espectroscopia de emissão de plasma acoplada (ICP-OAS).

III.7.1c - Análise elementar de nitrogênio

Aproximadamente 1,0 g dos materiais Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato foram submetidos a uma atmosfera de gás saturado com vapor de gás amônia por 8 horas a temperatura ambiente. Após este tratamento o sólido foi lavado com água deionizada até eliminação do excesso de amônia e conduzido a secagem sob vácuo (10^{-3} mPa) a temperatura ambiente. A determinação de nitrogênio foi realizada através de dois métodos:

Método 1: Determinação pelo Método Kjedahl [107]

Cerca de 0,2 g de Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato com amônia adsorvida foram submetidos à digestão ácida com 10 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, seguido pelo tratamento com álcali. O nitrogênio liberado sob forma de amônia, foi determinado por titulação com solução padronizada de ácido clorídrico 0,05 mol dm^{-3}. Estas medidas foram feitas em triplicata.

Método 2: A quantidade de nitrogênio para as amostras também foram determinados pela técnica de C,H,N em um aparelho Perkin Elmer series II

CHNS/O Analyser 2400. Determinou-se pelo mesmo método a quantidade de nitrogênio nos filmes de Macel/ZrO_2/Fosfato/AM.

III.7.2 - Difração de raios-X

Os difratogramas das amostras foram obtidos através de um difratômetro Shimadzu modelo XD 3A usando-se a radiação Kα do cobre, fonte de 30 kV e corrente de 20 mA com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1}.

III.7.3- Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TG) das fibras de celulose e dos compostos modificados foram realizados através do aquecimento de aproximadamente 5 mg das amostras dos materiais em um cadinho de platina, sob fluxo de argônio de 1,66 cm^3 s^{-1}, a uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1}, em analisador termogravimétrico Dupont.

III.7.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pela dispesão das amostras sobre uma fita condutora de dupla face fixada sobre um suporte de alumínio. As amostras foram recobertas com filme condutor de carbono em um metalizador Balzer, modelo MED 020. As micrografias obtidas por

microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JVA 840A, equipado com micro-sonda de energia dispersiva (EDS) TRACOR Northem. Os filmes de acetato de celulose foram fraturados em nitrogênio líquido e aderidos em porta-amostras de grafite com fita condutora de carbono.

III.7.5 - Ressonância Nuclear Magnética de ^{31}P de Sólido

Os espectros de RMN de ^{31}P das amostras foram obtidos através da técnica de desacoplamento de alta potência (HPDEC) com rotação em ângulo mágico, em que a amostra é girada em um ângulo de 54,7° em relação ao campo magnético aplicado a temperatura ambiente. Utilizou-se uma seqüência de pulsos com intervalos de 30 s e tempo de contato de 5 ms. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo AC 300P, operado a 121 MHz e o ácido fosfórico 85% (δ = 0 ppm) foi utilizado como padrão primário, para a calibração da escala de deslocamento químico.

III.7.6 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

As amostras foram analisadas através da espectroscopia de fotoéletrons excitados por Raios-X, XPS, usando um espectrofotômetro MCPherson Esca-36, com radiação Kα do alumínio como fonte de excitação. A pressão foi mantida em 2,66 x 10^{-5} Pa e a calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1s

do carbono de hidrocarboneto em 284,6 eV [108]. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidos pelo fator de transmissão do analisador, pela seção transversal de fotoinização e considerando-se o caminho médio como função da energia cinética [109,110].

III.7.7 - Espectroscopia da Região do Infravermelho

Espectros na região do infravermelho das fibras das matrizes modificadas e do acetato de celulose puro foram obtidos através de uma mistura de amostra e KBr (proporção 10 mg/cm^2). Essas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro FT – IR Bomen, modelo MB series.

III.7.8 - Espectroscopia na Região UV-Vis

Os espectros UV-Vis dos filmes de Macel/ZrO_2/Fosfato/AM e da solução do corante azul de metileno (1,0 x 10^{-5} mol dm^{-3}) foram obtidos em um espectrofotômetro Beckman DU 640.

III.7.9 - Isotermas de Troca Iônica

As isotermas de troca iônica do Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato com os íons metálicos Li^+, Na^+ e K^+ foram obtidas usando a técnica de batelada a 298 K. Aproximadamente 0,1 g das amostras foram agitadas mecanicamente em 25

cm^3 de soluções de MCl (M = Li^+, Na^+ e K^+) cujas concentrações variaram entre 10^{-3} e 10^{-5} mol dm^{-3}. As amostras foram agitadas por 8 h.

A concentração dos íons metálicos alcalinos na solução sobrenadante foi determinada usando a técnica de fotometria de chama (Na^+ e K^+) e ICP-OES (Li^+). A quantidade dos metais trocados foi determinada através da equação 1.

III.7.10 - Estudos de Pré-concentração

Uma coluna com 30,0 mm de comprimento e 5,0 mm de diâmetro foi recheada com 0,5 g do composto Acel/ZrO_2/Fosfato e conectado a uma bomba peristáltica **(Figura 5)**. Através da coluna onde o material foi depositado, passou-se uma solução aquosa (1,0 x 10^{-4} mol dm^{-3}) de KCl, NaCl e LiCl. A vazão através da coluna foi de 0,50 cm^3 min^{-1}. A coluna foi lavada com a solução aquosa dos metais alcalinos e estes foram eluidos com uma solução de HCl 1,0 x 10^{-2} mol dm^{-3}. Os metais alcalinos (Na^+ e K^+) eluidos foram determinados através da técnica de fotometria de chama e o metal alcalino Li^+ pela técnica de ICP.

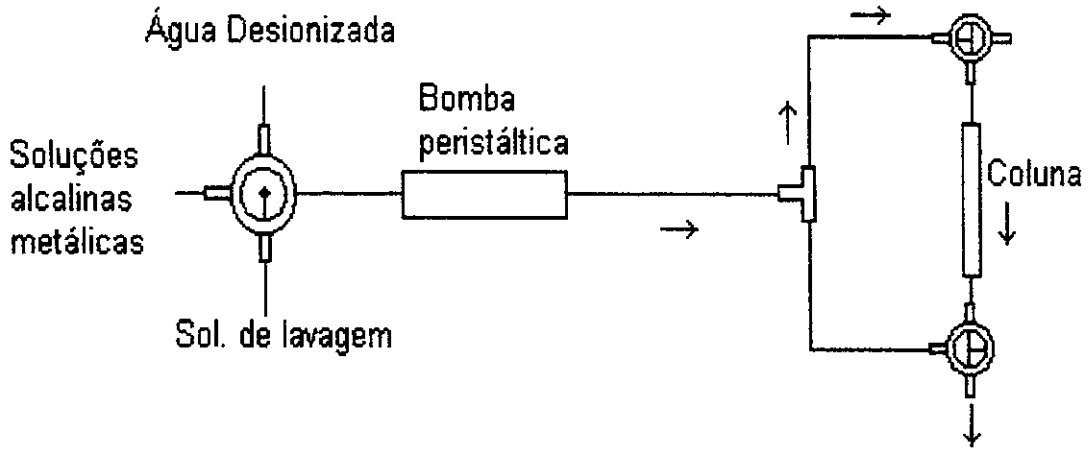


Figura 5. Esquema de pré-concentração dos íons metálicos.

III.7.11 - Eletrodo Quimicamente Modificado com Macel/ZrO_2/Fosfato/Azul de Metileno

III.7.11a - Construção do eletrodo quimicamente modificado

O eletrodo consistiu de uma placa circular de platina conectada a um fio de cobre e selada na extremidade de um tubo de vidro **(Figura 6)**. Esta extremidade foi mergulhada na solução de Macel/ZrO_2 e o solvente foi evaporado por 2 h, formando-se uma película de Macel/ZrO_2 sobre a placa metálica. O eletrodo foi imerso em água bidestilada e mergulhado em uma solução de H_3PO_4 (0,10 mol dm^{-3}). Posteriormente, o eletrodo foi lavado com água e novamente imerso em uma solução de azul de metileno ($1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}), por 2 h, sendo finalmente lavado com água deionizada.

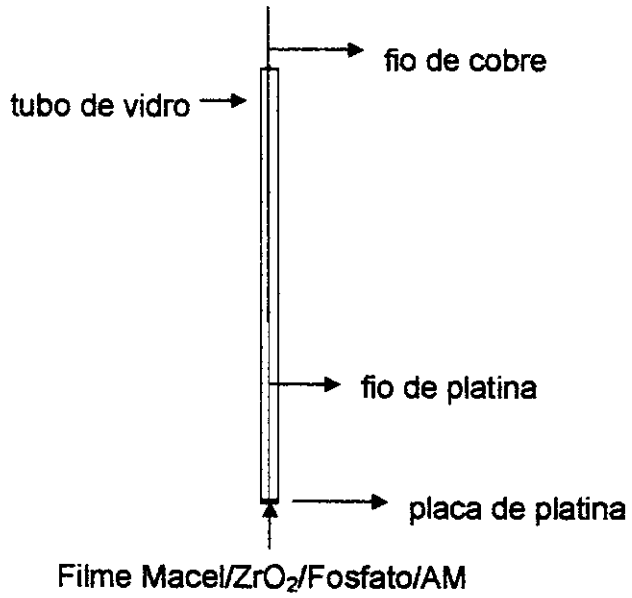


Figura 6. Eletrodo de trabalho.

III.7.11b - Medidas Voltamétricas

As medidas voltamétricas foram feitas em uma cela de três eletrodos usando o eletrodo quimicamente modificado, Macel/ZrO_2/Fosfato/AM, como eletrodo de trabalho. Utilizou-se um eletrodo de platina como contra-eletrodo e eletrodo de calomelano saturado com eletrodo de referência (ECS). Estas medidas foram feitas em um potenciostato/galvanostato PAR, modelo 273A, interfaciado com um microcomputador. Os experimentos foram realizados em solução eletrolítica de KCl 0,5 mol dm^{-3} (diferentes soluções eletrolíticas foram usadas) em 298 K sob atmosfera de nitrogênio. O pH foi ajustado através da adição de soluções de HCl ou NaOH.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - Celulose, Cel/ZrO_2 e Cel/ZrO_2/Fosfato

IV.1.1 - Quantidade de Óxido de Zircônio

A quantidade de zircônio na Cel/ZrO_2, determinado através da calcinação, foi de 6,7% em massa e corresponde a 0,56 mmol g^{-1} de zircônio.

A incorporação do óxido de zircônio na superfície da celulose pode ser descrita pela equação abaixo:

$$Cel + ZrOCl_2 + H_2O + 2NH_3 \rightarrow Cel/ZrO_2 + 2NH_4Cl \qquad (2)$$

IV.1.2 - Isoterma de Adsorção

Através da isoterma de adsorção obtida pelo gráfico (N_f x [H_3PO_4]) para o fosfato no equilíbrio **(Figura 7)** verificou-se que a altas concentrações do soluto, os valores de N_f se mostraram praticamente constantes, indicando a saturação da superfície do compósito, Cel/ZrO_2, pelo fosfato. A partir da isoterma tem-se que a concentração máxima de fósforo imobilizado na matriz, Cel/ZrO_2, é de aproximadamente 0,28 mmol g^{-1} de fósforo.

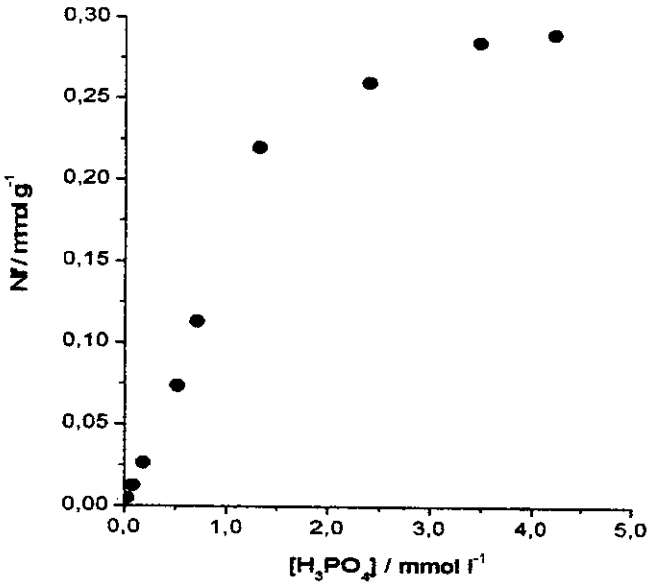


Figura 7: Isoterma de adsorção de H_3PO_4 pelo Cel/ZrO_2/Fosfato a 298 K.

Considerando que todas as partículas de ZrO_2 estejam dispersas na superfície da celulose e que estas reajam com ácido fosfórico, observa-se uma razão molar P/Zr = 0,53, indicando que a reação ocorra de acordo com a equação:

$$2Cel/ZrOH + H_3PO_4 \rightarrow (Cel/ZrO)_2PO_2H + 2H_2O \qquad (3)$$

em que ZrOH representa os grupos hidroxilas ligados ao zircônio.

IV.1.3 - Análise de Nitrogênio

Os resultados obtidos da análise de nitrogênio contido em amostras de Cel/ZrO_2/Fosfato foram as seguintes:

- pelo Método Kjedahl: 0,36 ± 0,01 $mmolg^{-1}$ de nitrogênio.

- pelo Método C,H,N: 0,30 ± 0,02 $mmolg^{-1}$ de nitrogênio.

Através da quantidade de nitrogênio foi possível determinar a quantidade de íons hidrogênios ionizáveis. A quantidade de nitrogênio ~0,3 mmol g^{-1} e de fósforo ~0,3 mmol g^{-1} indica uma razão molar P/N = 1. Isto indica que o gás NH_3 interage com a fase sólida de acordo com a reação abaixo:

$$(Cel/ZrO_2)PO_2H + NH_3 \rightarrow (Cel/ZrO_2)PO_2^-NH_4^+ \quad (4)$$

IV.1.4 - Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X para as fibras de celulose pura, Cel/ZrO_2 e Cel/ZrO_2/Fosfato são mostrados na **Figura 8**. Comparando os espectros das celuloses modificadas com a celulose pura não se verificou novos picos de difração, o que indica que o óxido na superfície é constituído principalmente de partícula amorfas.

O espectro de difração do material Cel/ZrO_2/Fosfato mostrou picos de difração 2θ em (14,9, 16,6 e 22,8^0), os quais são típicos de celulose na fase cristalina [111]. Portanto, não se observou nenhum pico atribuído a fases cristalinas de fosfato de zircônio ou ZrO_2 na superfície da fibra. A diminuição da intensidade dos picos observada nas matrizes modificadas quando comparado com o difratograma da celulose pura indica que o óxido de zircônio formado na Cel/ZrO_2 e o fosfato de zircônio formado na Cel/ZrO_2/Fosfato afetam a cristalinidade do materiais modificados, ou seja, a formação de partículas de óxidos de zircônio e fosfatos de zircônio na superfície da celulose além de reagir com os grupos hidroxilas das regiões amorfas reage também com os grupos hidroxilas das regiões cristalinas da celulose, diminuindo assim as suas respectivas cristalinidades.

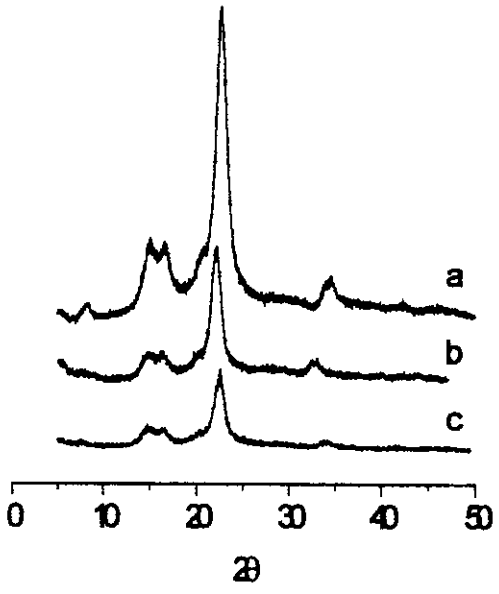


Figura 8: Difração de raios-X dos compostos Cel (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato (c).

IV.1.5 - Estabilidade Térmica

Na **figura 9** são mostrados as curvas obtidas através da análise termogravimétrica dos materiais Cel, Cel/ZrO_2, Cel/ZrO_2/Fosfato. Todas as celuloses modificadas mostraram uma diminuição de perda de massa. A perda de massa da celulose pura foi de 90%. Quando comparado com as celuloses modificadas Cel/ZrO_2 e Cel/ZrO_2/Fosfato observou-se uma perda de massa de aproximadamente 80% e 70%, respectivamente. Os valores de temperatura de degradação dos materiais Cel, Cel/ZrO_2, Cel/ZrO_2/Fosfato foram observados em 584 K, 559 K, 547 K, respectivamente. A temperatura de degradação das celuloses modificadas, Cel/ZrO_2 e Cel/ZrO_2/Fosfato, não diminuíram quando comparado com a celulose pura, indicando que a estabilidade térmica é inalterada com a presença do óxido de zircônio e com a imobilização de íons fosfatos.

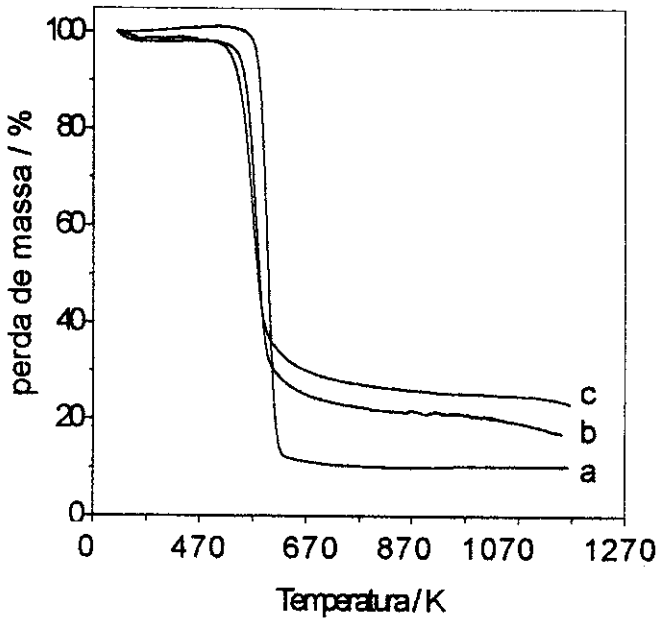


Figura 9: Curvas termogravimétricas dos compostos Cel (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato (c). Curvas obtidas sob fluxo de argônio de 1,66 cm^3 s^{-1}, a uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1}.

IV.1.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Para verificar possíveis mudanças morfológicas nas fibras de celulose com a incorporação do óxido de zircônio e também o grau de dispersão do mesmo na superfície, realizou-se medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia da celulose pura é apresentada na **figura 10**. Posteriormente com a incorporação do ZrO_2 e fosfato, **figura 11**, verificou-se que não houve modificação da morfologia da celulose modificada.

O mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é mostrado na **figura 12**. Na foto, os pontos claros indicam a presença dos átomos de zircônio

e fósforo (linha de emissão em 2,05 keV para zircônio e 2,03 keV para o fósforo). Em um estudo realizado anteriormente [112], utilizando-se como matriz a celulose e como precursor soluções etanólicas de $ZrCl_4$, verificou-se através do experimento EDS a formação de aglomerados de óxidos metálicos de tamanhos médios de 2 a 3 μm. Isto indicou que a natureza do precursor utilizado em celuloses modificadas possui um papel de extrema importância, principalmente na dispersão dos óxidos metálicos imobilizados na celulose. A não constatação de aglomerados de óxidos no presente caso e, conseqüentemente, a sua dispersão homogênea, o torna um material com aplicabilidades promissoras entre elas, a adsorção de íons.

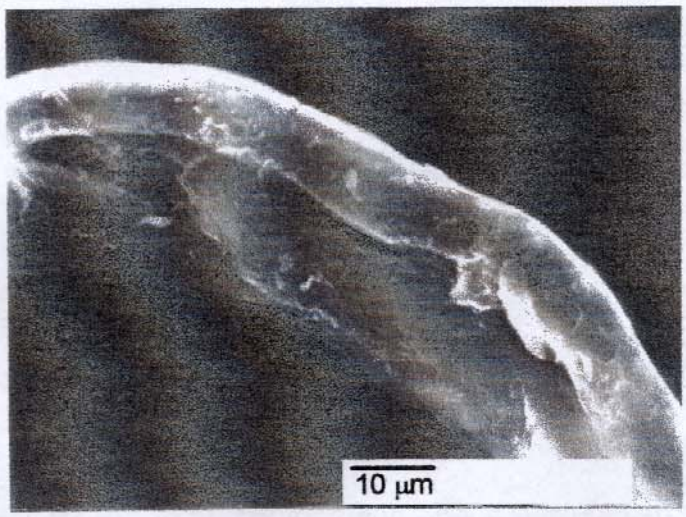


Figura 10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da celulose pura.

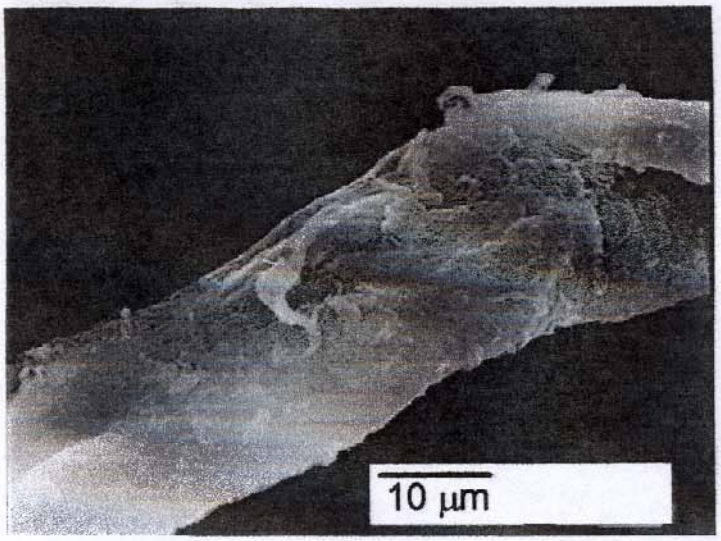


Figura 11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de Cel/ZrO_2/Fosfato.

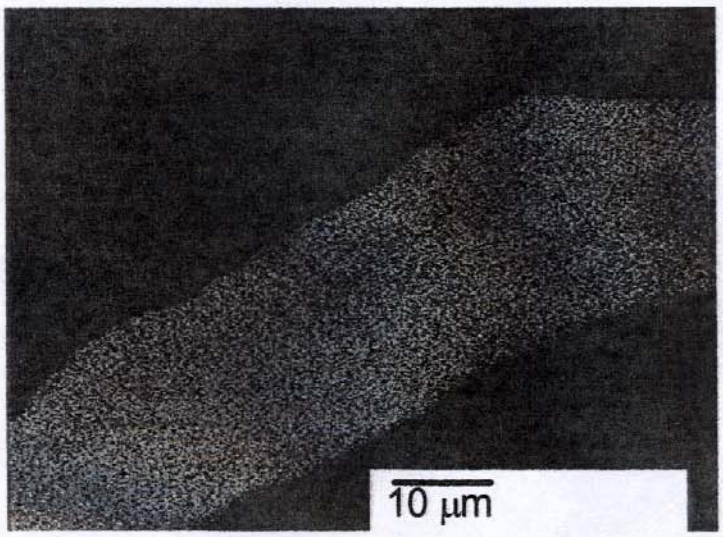


Figura 12: Imagem de EDS referente à figura 11. Os pontos brancos indicam os átomos de zircônio e fósforo.

IV.1.7 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P (CP MAS RMN ^{31}P)

O espectro de RMN ^{31}P da Cel/ZrO_2/Fosfato está representado na **figura 13**. O espectro mostrou dois picos e um ombro. O primeiro pico em -16 ppm (menor), o segundo (pico principal) em -24 ppm e um ombro em –27 ppm. Vários estudos espectroscópicos de CP MAS RMN ^{31}P de sólidos de α, γ (cristalinos) e amorfo para o $Zr(HPO_4)_2$ foram discutidos e elucidados [113-116] como também de difração de raios-X.

Segundo a literatura [113], estudos de difração de Raios-X da amostra cristalina α-$Zr(HPO_4)_2.H_2O$ evidenciaram uma mistura de dois grupos $(HPO_4)^-$ distintos cristalograficamente, entretanto, estudos de ressonância indicaram apenas um pico em -19 ppm.

Os estudos de raios-X da amostra cristalina γ-$Zr(HPO_4)_2$. $2H_2O$ [113,114] indicaram a existência de dois grupos fosfatos quimicamente diferentes, $(H_2PO_4)^-$ e $(PO_4)^{3-}$, e o seu respectivo espectro de RMN ^{31}P confirmaram essas atribuições. Nos respectivos espectros de RMN ^{31}P observaram-se dois picos em -9 e -27 ppm, atribuídos às espécies $(H_2PO_4)^{2-}$ e $(PO_4)^{3-}$ respectivamente.

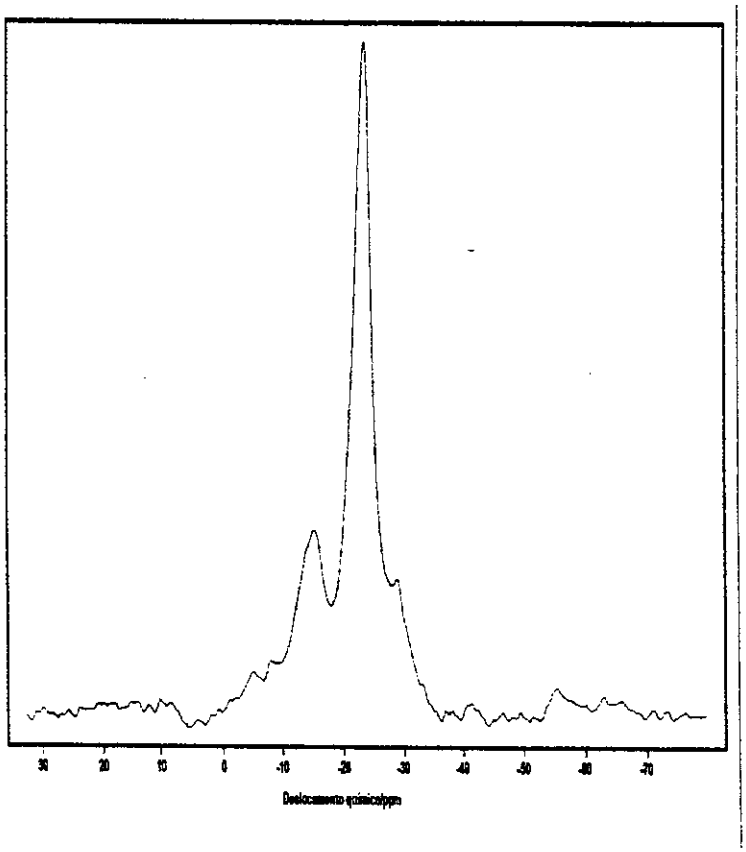


Figura 13: Espectro de CP MAS RMN ^{31}P da Cel/ZrO_2/Fosfato.

Assim, os valores de deslocamento químicos para os grupos $(H_2PO_4)^-$, $(HPO_4)^{2-}$ e $(PO_4)^{3-}$ aparecem em regiões distintas com os valores aproximados em -10,0, -20,0 e -30,0 ppm, respectivamente [113].

Nos espectros de RMN ^{31}P de fosfatos de zircônio amorfos observou-se três picos com deslocamentos químicos em -14 ppm ou -13 ppm para o primeiro pico; -22 ppm ou -20 ppm para pico principal e para o ombro -27 ppm ou -26 ppm [117,118]. Portanto, os valores de deslocamento químicos observados para as amostras de fosfatos de zircônio amorfos são muito semelhantes aos encontrados

para a Cel/ZrO_2/Fosfato **(Figura 13)**, e comparando com as regiões de deslocamento químicos dos sólidos cristalinos α-$Zr(HPO_4)_2.H_2O$ e γ-$Zr(HPO_4)_2.2H_2O$ sugere-se que na superfície do compósito Cel/ZrO_2/fosfato há uma mistura de espécies de grupos fosfatos, principalmente grupos $(HPO_4)^{2-}$. Isto é coerente com os valores obtidos através da isoterma de fósforo e adsorção de amônia.

IV.1.8 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

IV.1.8a - XPS do nível 1s do oxigênio

Os espectros XPS do nível 1s do oxigênio, O 1s, da celulose pura mostrou um único pico em 532,9 eV, o qual corresponde aos átomos de oxigênios do anel de D-glicopiranose da celulose **(figura 14a)** [119,120].

Para a Cel/ZrO_2 observou-se após decomposição dois picos **(figura 14b)**. O pico em ~532 eV corresponde ao átomo de oxigênio do anel de D-glicopiranose (**Tabela 1**, O 1s (1)) e o outro pico com valores de energia de ligação de ~530 eV corresponde ao átomo de oxigênio ligado ao zircônio (**Tabela 1**, O 1s (2)), o que é corroborado pelo valor de energia padrão do ZrO_2 (**Tabela 1**).

Para a amostra Cel/ZrO_2/Fosfato **(figura 14c)** a energia de ligação do nível O1s para o átomo de oxigênio ligado aos átomos de Zr e P é idêntico ao observado para o Cel/ZrO_2 **(Tabela 1).** Não foi possível observar neste caso a energia de ligação dos oxigênios ligados ao átomo de fósforo.

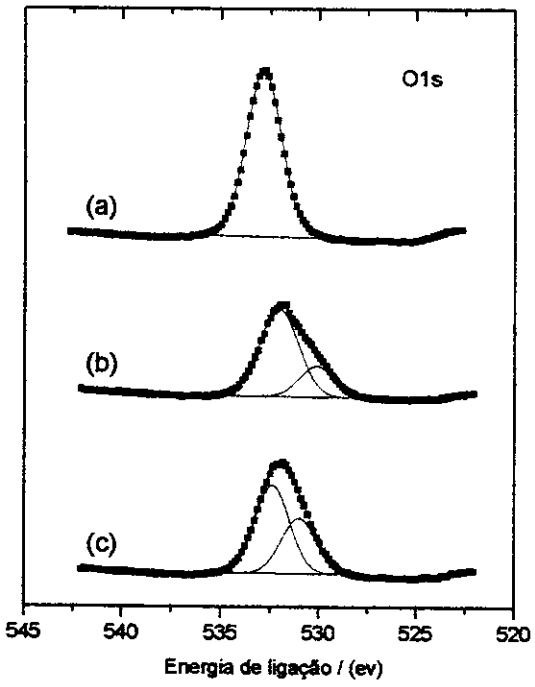


Figura 14: Espectro XPS do nível 1s do oxigênio para celulose pura (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato (c).

IV.1.8b - XPS do nível 1s do carbono

Os espectros XPS do nível 1s do carbono, C 1s, da celulose pura foi atribuído como ao átomo de carbono 1 (C^1, **figura 15a**) em 288,3 eV e os átomos de carbono 2 a 6 (C^{2-6} na **figura 15a**) em 286,4 e o pico em 284,6 eV, é o pico do nível 1s de carbono de hidrocarboneto, utilizado como padrão. Os picos C^1 e C^{2-6} do nível 1s do carbono dos materiais Cel/ZrO_2 e Cel/ZrO_2/Fosfato (**figura 15b e 15c**) não mostraram nenhuma variação em relação aos picos da celulose pura. Isto indica que as interações óxido metálico-celulose são fracas.

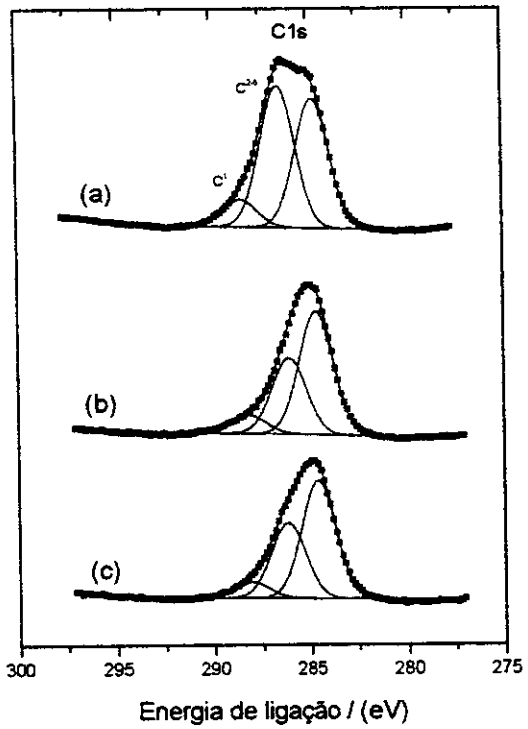


Figura 15: Espectro XPS do nível 1s do carbono para celulose pura (a), Cel/ZrO_2 (b) e Cel/ZrO_2/Fosfato (c).

IV.1.8c - XPS do nível 3d do zircônio

O valor da energia de ligação para o nível do zircônio $Zr3d_{5/2}$ da amostra Cel/ZrO_2 foi observado em 182,5 eV **(Figura 16a)** e para ZrO_2 padrão em 182,2 eV [121] **(Tabela 1).** O aumento da energia de ligação observado para Cel/ZrO_2/Fosfato (183,2 eV) é devido provavelmente a forte polarização da ligação Zr-O causado pela coordenação do ânion fosfato com o íon zircônio [122].

IV.1.8d - XPS do nível 2s do fósforo

A energia de ligação do nível 2s do fósforo, 191,0 eV, para a amostra Cel/ZrO_2/Fosfato **(Figura 16b)**, quando comparadas com a energia de ligação das amostras padrões Na_3PO_4, 190,5 eV, Na_2HPO_4, 191,2 eV e NaH_2PO_4, 192,3 eV [123] **(Tabela 1),** indicou que a espécie predominante na superfície da matriz é a HPO_4^{2-}, o que corrobora com os resultados obtidos anteriormente pelas análises elementares e CP MAS RMN ^{31}P.

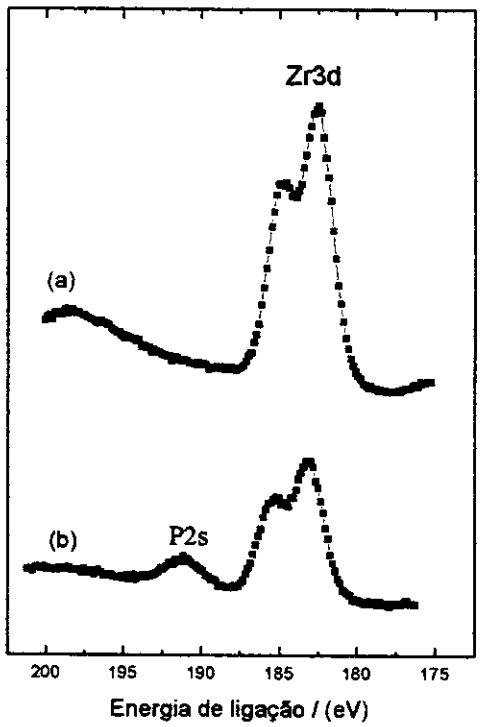


Figura 16: Espectro XPS do átomo de zircônio para Cel/ZrO_2 (a) e dos átomo de zircônio e do fósforo para Cel/ZrO_2/Fosfato (b).

Tabela 1: Energias de ligação ± 0,6 (eV) para celulose, Cel/ZrO_2 e Cel/ZrO_2/Fosfato.

Amostras	O 1s		Zr $3d_{5/2}$	P 2s
	1	2		
Celulose	532,9			
Cel/ZrO_2	532,0	530,1	182,5	
Cel/ZrO_2/Fosfato	532,4	531,0	183,2	191,0
ZrO_2		530,9	182,2	
Na_3PO_4				190,5
Na_2HPO_4				191,2
NaH_2PO_4				192,3

IV.1.9 - Estudos de Troca Iônica

Com a finalidade de verificar a potencialidade deste material em estudos de troca iônica e sabendo-se que a espécie predominante na matriz é o HPO_4^{2-}, a qual possui um hidrogênio ionizável, realizou-se isotermas de troca iônica dos metais alcalinos K^+, Na^+ e Li^+. As isotermas de troca iônica para os metais alcalinos (K^+, Na^+ e Li^+) foram determinadas através do limite de saturação das curvas **(Figura 17)**. A capacidade de troca máxima foi em mmol g^{-1}: Li^+= 0,01, Na^+= 0,23 e K^+= 0,30. Para o íon K^+ a capacidade de troca é a mesma quantidade

do gás amônia adsorvida na matriz, indicando que não há restrição na difusão deste íon na interface sólido-solução.

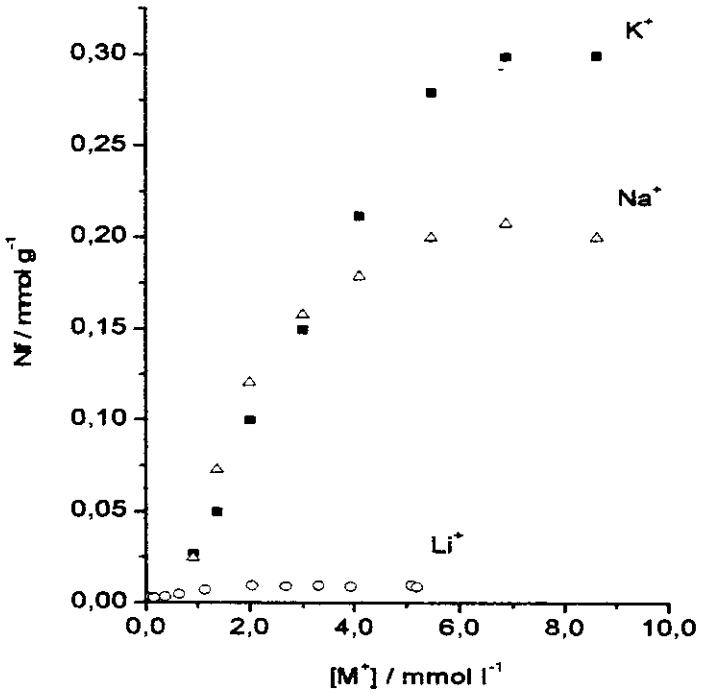


Figura 17: Isotermas de troca iônica de Li^+, Na^+ e K^+ na superfície da Cel/ZrO_2/Fosfato a 298 K.

Para o íon Li^+ foi observada uma pequena quantidade de prótons trocados na superfície da matriz quando comparado com K^+ e Na^+. A capacidade de troca dos íons metálicos pelo suporte Cel/ZrO_2/Fosfato apresentou a sequência (K^+> Na^+ >> Li^+). Isto pode ser explicado em virtude das energias de hidratação e a energia eletrostática dos íons metálicos em questão. Se um trocador catiônico for substituído em uma solução aquosa contendo dois cátions, por exemplo, íons A^+ ou B^+, a preferência do trocador em relação a estes íons depende da diferença de

suas energias de hidratação ou das energias eletrostáticas de interação com o sítio aniônico do trocador [124]. No presente caso, as entalpias de hidratação dos íons individuais são (em KJ mol^{-1}): Li^+ = -532, Na^+ = -423 e K^+ = -338 e os raios de hidratação dos mesmos (em Å) são: Li^+= 4,7, Na^+= 3,6 and K^+= 2,4 [125]. Através da análise destes dados verifica-se que o íon Li^+ possui o maior raio de hidratação e a menor entalpia de hidratação quando comparado com os íons Na^+ e o K^+, o que impede que este se difunda livremente até a superfície da matriz.

IV.2 - Acetato de Celulose, Acel/ZrO_2 e Acel/ZrO_2/Fosfato

IV.2.1 - Quantidade de Óxido de Zircônio

A quantidade de zircônio na Acel/ZrO_2 foi de 11,0% em massa, correspondendo a 1,0 mmol g^{-1} de zircônio. Este valor é maior quando comparado com a Cel/ZrO_2. Isto é posível em virtude da preparação distinta destes materiais. Na celulose modificada supõe-se que os átomos de zircônio estejam distribuídos na superfície. No caso do Acel/ZrO_2 o material é obtido através da inversão de fases. Os átomos de zircônio podem estar distribuídos no interior das fibras. Outro aspecto é que o acetato de celulose é amorfo o que tende a uma maior interação destes átomos quando comparado à celulose que possui regiões amorfas e cristalinas e segundo a literatura há uma maior interação dos óxidos nas regiões amorfas [126].

IV.2.2 - Isoterma de Adsorção

Através da isoterma de adsorção obtida (N_f x [H_3PO_4]) para o fosfato no equilíbrio **(Figura 18)** verificou-se que a altas concentrações do soluto, os valores de N_f mostraram-se praticamente constantes, indicando a saturação da superfície do Acel/ZrO_2, pelo fosfato. A partir da isoterma tem-se que a concentração máxima de fósforo imobilizado na matriz, Acel/ZrO_2, é de 0,58 mmol g^{-1} de fósforo.

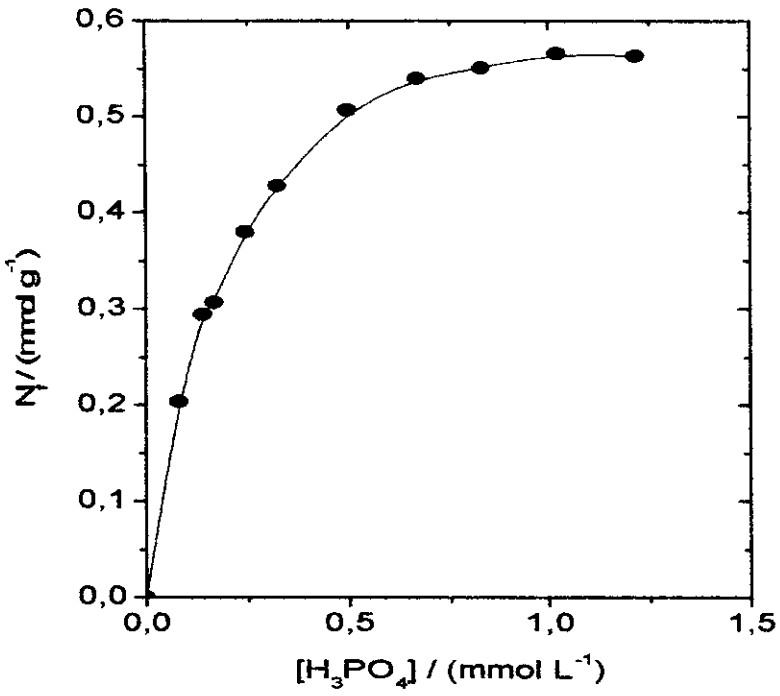


Figura 18: Isoterma de adsorção de fósforo pelo Acel/ZrO_2/Fosfato a 298 K.

IV.2.3 - Análise de Nitrogênio

Os resultados obtidos pela análise de nitrogênio contido em amostras de Acel/ZrO_2/Fosfato foram de 0,60 mmol g^{-1}.

Através da quantidade de nitrogênio adsorvido (0,6 mmol g^{-1}) e de fósforo (~0,6 mmol g^{-1}) a proporção P:N no material Acel/ZrO_2/Fosfato é de 1:1.

IV.2.4 - Curvas Termogravimétricas

Na **figura 19** estão representados as curvas termogravimétricas para o acetato de celulose (a), Acel/ZrO_2 (b) e Acel/ZrO_2/Fosfato (c). Comparando a perda de massa das respectivas amostras modificadas verificou-se que estas perdem menos massa quando comparado com o acetato de celulose puro. A estabilidade térmica das matrizes modificadas quando comparado com o acetato de celulose puro indicou que estes permanecem inalterados semelhante ao observado na celuloses modificadas.

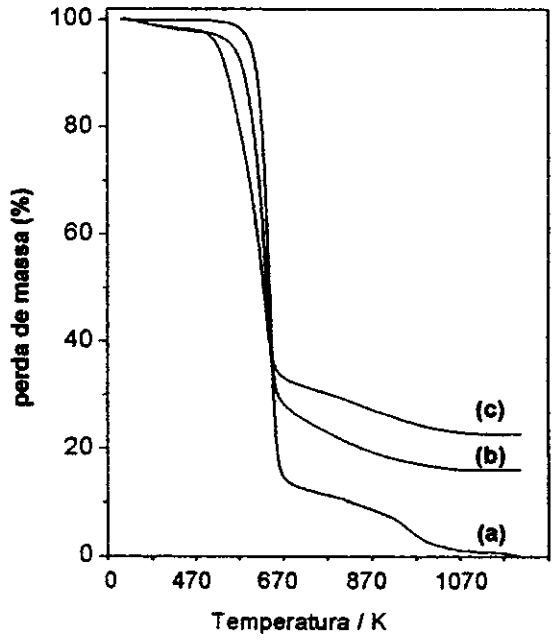


Figura 19: Análises Termogravimétricas do Acetato de Celulose (a), Acel/ZrO_2 (b) e Acel/ZrO_2/Fosfato (c). Curvas obtidas sob fluxo de argônio de 1,66 $cm^3\ s^{-1}$, a uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1}.

IV.2.5 - Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros FTIR das amostras estão representados na **figura 20**. As principais bandas no espectro do acetato de celulose são relacionados aos grupos carboxilas e atribuídos aos modos vibracionais $\nu_{C=O}$ (em 1750 cm^{-1}) e ν_{C-O} (em 1235 cm^{-1}). A banda intensa em 1044 cm^{-1} é atribuído ao modo vibracional ν_{C-O-C} do anel glicopiranose. No espectro Acel/ZrO_2 observou-se uma banda distinta em 1560 cm^{-1} quando comparado com o espectro do Acel e Acel/ZrO_2/Fosfato. Segundo a literatura [127-132], esta banda pode ser atribuída à formação de um complexo entre os átomos de zircônio e o grupo CH_3COO^- do ácido acético ou a formação da ligação covalente Zr-O-C. Assim, não foi possível neste caso, a devida elucidação e atribuição desta banda. Caracterizações complementares serão necessárias para isso. No espectro das fibras de Acel/ZrO_2/Fosfato esta banda não é observada provavelmente devido formação da ligação Zr-O-P (Figura 3c).

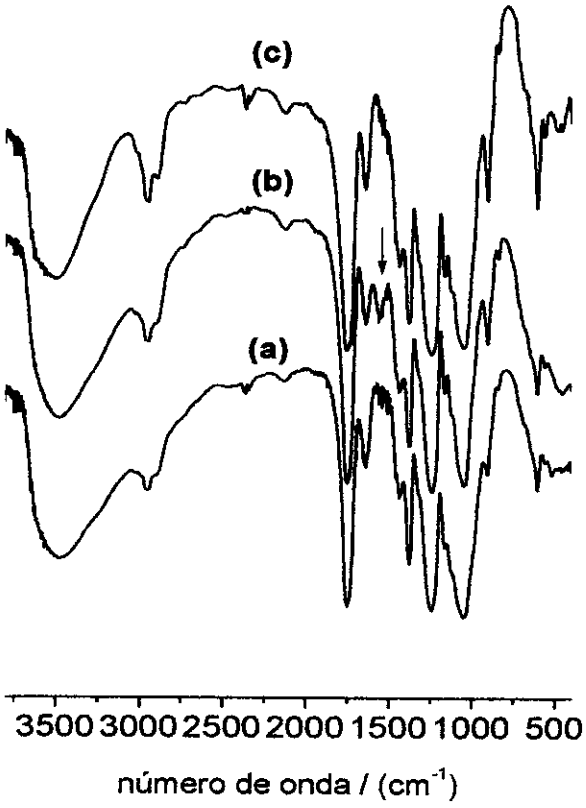
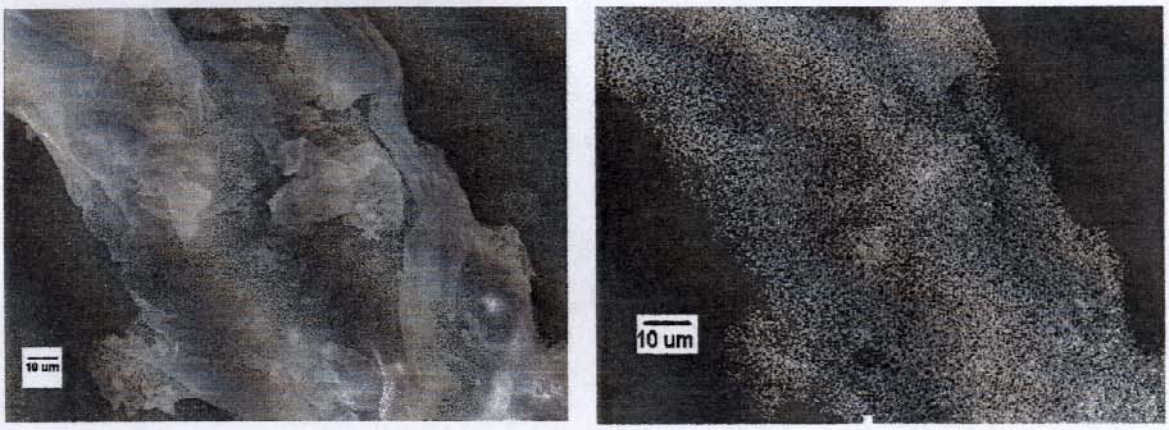


Figura 20: Espectro na região do infravermelho do Acetato de Celulose (a), Acel/ZrO_2 (b) e Acel/ZrO_2/Fosfato (c).

IV.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica das fibras por microscopia eletrônica de varredura é apresentada na **figura 21**. A **figura 21a** ilustra a microscopia do Acel/ZrO_2/Fosfato e a **figura 21b** corresponde a imagem EDS. Os pontos brancos correspondem aos átomos de Zr e P na linha de emissão em 2,05 keV e 2,03 keV.

Observou-se que as partículas de fosfato de zircônio estão altamente dispersas sobre as fibras do acetato de celulose modificado, não se observando a formação de aglomerados.



(a) (b)

Figura 21: Micrografias MEV do Acel/ZrO_2/Fosfato (a) e mapeamento de zircônio e fosfato por EDS (b).

IV.2.7 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A **figura 22** apresenta os espectros de XPS para as fibras de acetato de celulose, Acel/ZrO_2 e Acel/ZrO_2/Fosfato. Os valores obtidos para o acetato de celulose são muito parecidos com os obtidos para a celulose modificada.

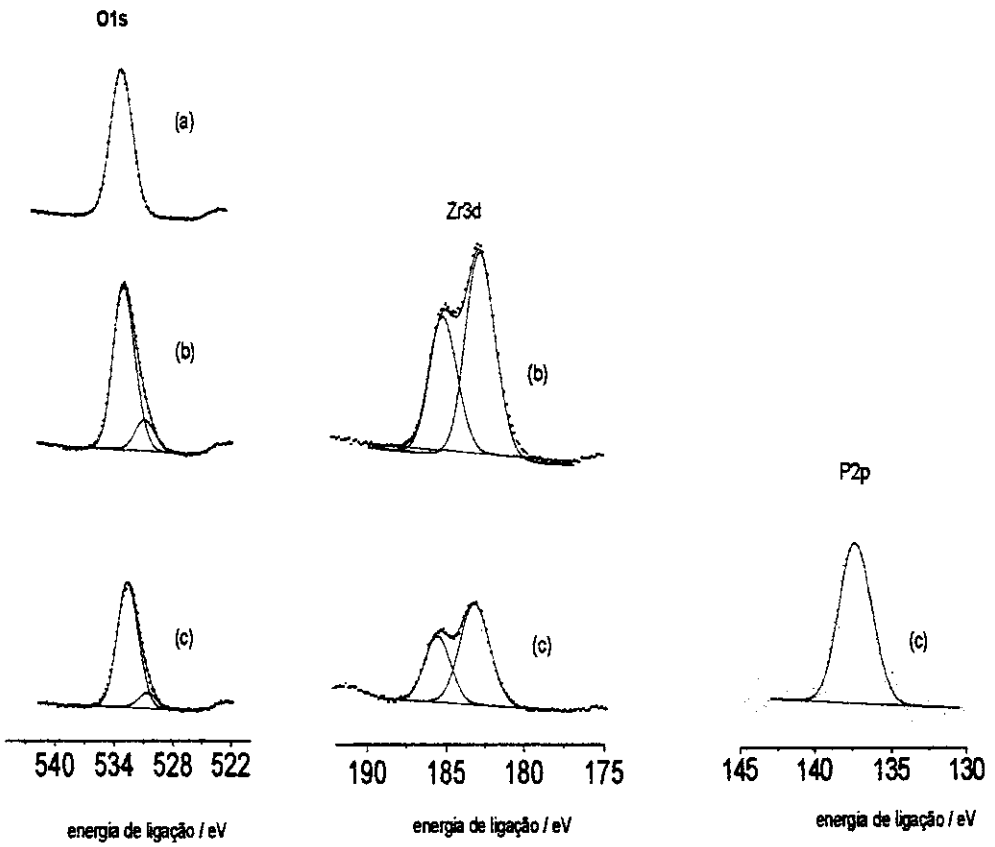


Figura 22: Espectros de XPS para as fibras de acetato de celulose (a), Acel/ZrO_2 (b) e Acel/ZrO_2/Fosfato (c).

No acetato de celulose puro, a energia de ligação do carbono 1s, C 1s, pode ser atribuída como: o pico em 288,7 eV devido ao átomo de carbono da ligações C-O-H e C-O-C (**Tabela 2**, C1s (1)) e em 286,3 eV ao átomo de carbono das ligações O-C=O e O-C-O (**Tabela 2**, C1s (2)). O pico em 284,6 eV é devido ao

átomo de carbono utilizado como padrão (**Tabela 2**, C1s (3)). As atribuições feitas em relação às energias de ligação dos átomos de zircônio e oxigênio nos compostos Acel/ZrO_2 e Acel/ZrO_2/fosfato são semelhantes àquelas feitas a celulose modificada. A **Tabela 2** sumariza os valores de energia de ligação para os materiais.

Tabela 2: Energias de ligação (eV) ± 0,06 para Acel, Acel/ZrO_2 e Acel/ZrO_2/Fosfato.

Amostras	C1s			O1s		$Zr3d_{5/2}$	P2p	P2s
	1	2	3	1	2			
Acel	288,7	286,3	284,6	532,6				
Acel/ZrO_2	288,5	286,2	284,6	532,5	530,5	182,5		
Acel/ZrO_2/ Fosfato	288,6	286,3	284,6	532,6	530,6	183,0	133,8	191,3

IV.2.8 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{31}P de sólido

O espectro de RMN ^{31}P do material Acel/ZrO_2/Fosfato é mostrado na **figura 23**. O espectro mostrou um pico em -12.6, -19.9 e um ombro em –26 ppm. Estes picos são devido à espécies $Zr(HPO_4)_2$ e são alargados, pois o fosfato de zircônio

formado na superfície é amorfo [117,118]. Os picos em -12,6 e em -19,9 ppm podem ser atribuídos aos grupos $(H_2PO_4)^-$ e ao grupo $(HPO_4)^{2-}$, respectivamente, como discutido previamente para Cel/ZrO_2/Fosfato. Entretanto, através das análises químicas de nitrogênio e fósforo indicam que a espécie $(HPO_4)^{2-}$ apresenta-se predominantemente na superfície da matriz modificada.

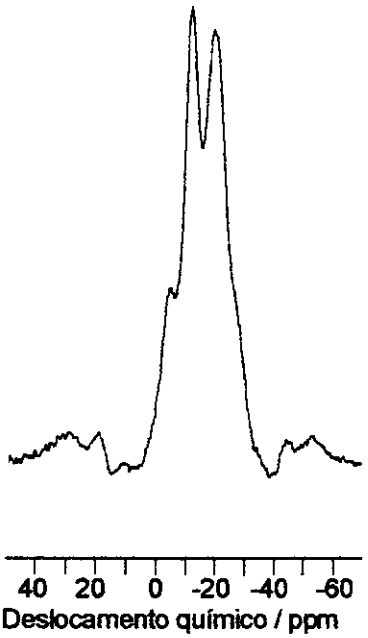


Figura 23: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P do composto Acel/ZrO_2/Fosfato.

IV.2.9 - Isotermas de Troca Iônica

Através das isotermas de troca iônica para os íons Li^+, Na^+ e K^+ foi possível obter os valores máximos da capacidade de troca para o Acel/ZrO_2/Fosfato **(Figura 24)**. Os valores obtidos foram (em mmol g^{-1}): Li^+= 0,050, Na^+= 0,38 e K^+= 0,57. Para o íon K^+, a capacidade de troca observada é semelhante à quantidade de nitrogênio obtida através da análise elementar, ou seja, não há restrição na quantidade deste íon na interface sólido-solução. Estes valores de adsorção são maiores quando comparado com a Cel/ZrO_2/Fosfato. Assim este material é mais promissor para utilização em estudos de pré-concentração.

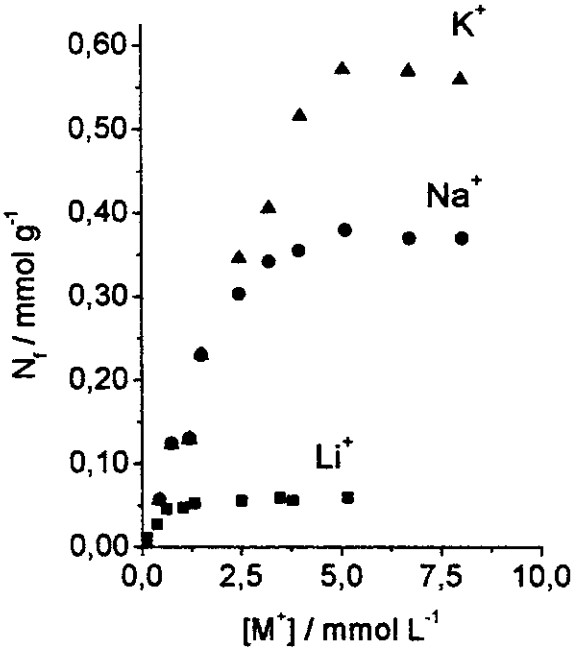


Figura 24: Isoterma de troca iônica do Acel/ZrO_2/Fosfato para os íons metálicos alcalinos a 298 K.

Para obter maiores informações do processo de troca-iônica na superfície do material, foram determinadas as constantes para o equilíbrio de troca-iônica.

Para um modelo de troca-iônica ideal, as reações de equilíbrio podem ser representadas pela seguinte equação:

$$\overline{M}^{+} + H^{+} \rightleftarrows M^{+} + \overline{H}^{+} \qquad K \tag{5}$$

em que $\overline{M}$ e $\overline{H}^{+}$ referem-se aos íons na fase sólida e H^{+} e M^{+} na fase líquida e *K* é a constante de equilíbrio. A estimativa da constante de equilíbrio *K* foi feita pelo método de mínimos-quadrado não linear [133]:

$$\chi^{2}_{exp} = \sum_{k=1}^{N} w_k \Delta_k^2 \tag{6}$$

em que Δ_k é a diferença de valores calculados e experimentais, exemplo: $\Delta = ([M^{+}_{sln}]_{calc} - [M^{+}_{sln}]_{exp})$ ou $\Delta = (N_f^{calc} - N_f^{exp})$ em que:

N_f refere-se à quantidade de íon trocado por unidade de massa do trocador iônico, sln refere-se ao íon metálico em solução, calc refere-se a calculado, exp refere-se a experimental e w_k é o peso estatístico da k-ésima medida definido como:

$$w_k = \frac{1}{A_k^2 . \sigma_r^2} \quad (7)$$

em que A_k é o valor experimental e σ_r é o erro relativo (a estimativa de $\sigma_r = 0,05$ (5%) foi usada) [134]. O programa para cálculo, designado por CLINP 2.1 [135], foi empregado para tal finalidade.

Este modelo pode ser aceito se:

$$\chi^2_{exp} < \chi^2_f(5\%), \quad (8)$$

em que $\chi^2_f(5\%)$ é o ponto de 5% da distribuição do quadrado de χ com grau de liberdade f (f = *N* - *x*, onde *x* é o número de parâmetros desconhecidos) [136].

O modelo de troca-iônica ideal descreve os dados de troca H^+/Li apropriado (**Tabela 3**). Os valores da constante de troca-iônica β obtido diretamente da aproximação das diferentes propriedades indicaram um valor muito pequeno ($\beta << 1$) mostrando que o material tem uma mais alta afinidade por H^+ do que para o Li^+. Além disso, as curvas da troca iônica resultantes deste modelo indicaram descontinuidades no limite de saturação (gráficos não mostrados). Portanto, este modelo não descreve a realidade dos dados experimentais para a troca iônica dos íons Na^+ e K^+. Assim, este modelo foi substituído por outro (bidentado e tridentado).

Tabela 3. Resultados dos testes para o modelo de troca-iônica ideal.

Ion (M^+)	Ajuste de $[M^+_{sln}]$		
	log β	χ^2_{exp}	$f / \chi^2_f(5\%)$
Na^+	-0,35 (0,08)*	45,0	7 / 14,1
K^+	-0,25 (0,14)	59,5	7 / 14,1
Li^+	-1,09 (0,12)	22,4	8/ 15,5

*Os valores em parênteses indicam os desvios padrões dos parâmetros.

Um modelo apropriado foi estudado para descrever a troca-iônica dos íons Na^+ e K^+, fazendo-se um gráfico de $\overline{\chi}_{M+}$ versus χ_{M+}, em que $\overline{\chi}_{M+}$ é a fração molar de M^+ na fase sólida e χ_{M+} na fase solução, respectivamente (gráfico não mostrado). Os gráficos mostraram que o processo de troca iônica desvia da idealidade. Portanto, o método foi substituído por outro denominado como modelo polifuncional de centros polidentados fixos. Dois modelos foram testados: centros bi e tridentados [137]. De acordo com este modelo a superfície do sorvente é considerada como um conjunto de centro de sorção polidentado, então o processo de troca-iônica é representado pelo esquema abaixo, onde os passos da reação de equilíbrio estão caracterizados com as constantes correspondentes K_1, K_2, K_3.

A constante global é definida como $\beta_i = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \ldots = \prod_{i=1}^{Z} K_i$, em que Z é o número de etapas **(Figura 25).**

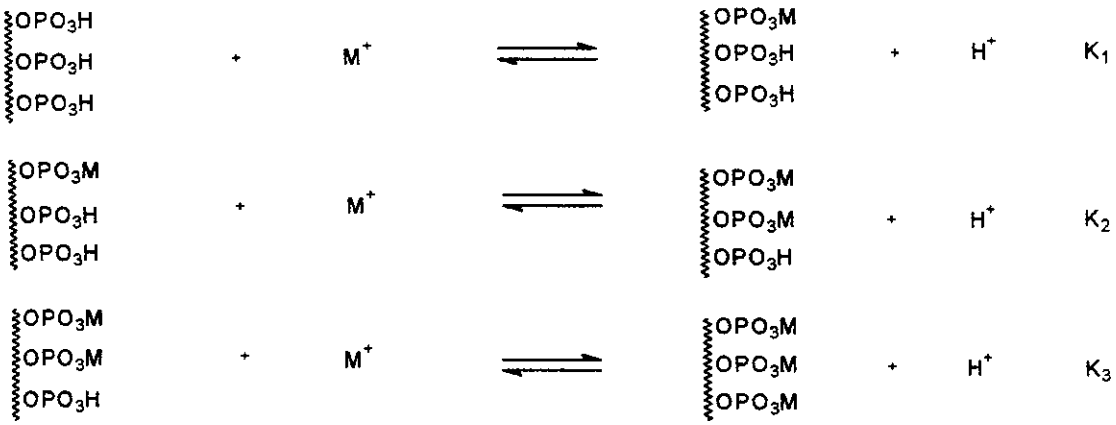


Figura 25: Etapas das reações de troca iônica para o modelo de centros fixos tridentados.

O modelo de centros polidentados fixos **(Tabela 4 e Tabela 5)** forneceu resultados satisfatórios quando comparado com o modelo ideal. Este modelo, portanto, é suficiente para descrever a troca iônica do Li^+ e Na^+.

Comparando o modelo ideal com o modelo de centros polidentados (bidentado e tridentado) **(Figura 26)**, verificou-se que as curvas (modelo ideal 1 e modelo bidentado 2) não há um limite de saturação para ambos os modelos **(Figura 26a)**. Quando se comparou em um único gráfico o modelo ideal, bidentado e tridentado, verificou-se que a curva do modelo tridentado é a que melhor se comporta para descrever o processo de troca iônica em relação aos dados experimentais **(Figura 26b)**.

Tabela 4. Resultados do teste do modelo de centros fixos bidentados.

Ion (M^+)	Ajuste de $[M^+_{sln}]$		
	log β_2	χ^2_{exp}	$f / \chi^2_f(5\%)$
Na^+	-0,57 (0,05)*	6,55	7 / 14,1
K^+	-0,62 (0,11)	26,4	7 / 14,1
Li^+	-1,77 (0,11)	8,0	8/ 15,5

*Os valores em parênteses indicam os desvios padrões dos parâmetros.

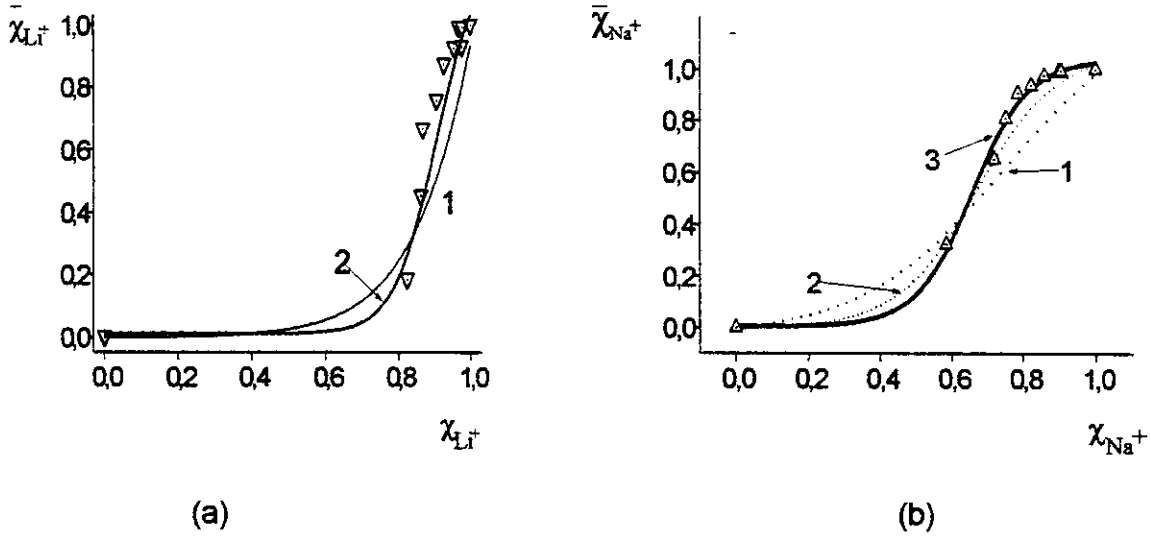
Tabela 5. Resultado do teste para o modelo de centros fixos tridentado.

Ion (M^+)	Ajuste de $[M^+_{sln}]$		
	log β_3	χ^2_{exp}	$f / \chi^2_f(5\%)$
Na^+	-0,82 (0,05)	3,8	7 / 14,1
K^+	-1.00 (0,11)	14,0	7 / 14,1
Li^+	-2,49 (0,09)	3,5	8/15,5

*Os valores em parênteses indicam os desvios padrões dos parâmetros.

A substituição de H^+ pelo Na^+ e K^+ em um grupo fosfato é facilitada pela eliminação do íon H^+ para o próximo grupo pertencente ao mesmo centro polidentado. As interações entre grupos vizinhos manifestam-se como em um efeito cooperativo. O efeito cooperativo pode ser causado pela topografia não

uniforme da superfície (caráter heterogêneo) ou pela interação eletrostática, $M(H_2O)_x^+$, dos íons hidratados.



(a) (b)

Figura 26: Gráfico de $\overline{\chi}_{M^+}$ versus χ_{M^+} para Li^+ (a) e para o íon Na^+ (b) para Acel/ZrO_2/Fosfato. Dados experimentais (∇); aproximação pelo modelo de troca iônica ideal (1); aproximação pelo modelo de centros fixos bidentados (2); aproximação pelo método de centros fixos tridentados (3).

Como o material Acel/ZrO_2/Fosfato apresentou grande potencialidade de separar os íons Na^+ e K^+ quando comparado com o íon Li^+ foi possível estimar através das capacidades de troca e das constantes de equilíbrio acima descritas o fator de separação dos íons metálicos em questão (equação 9).

$$S_{B/A} = \frac{Q_B / Q_A}{Q_B^0 / Q_A^0}, \quad (9)$$

em que:

Q_B^0 e Q_A^0 são as quantidades iniciais (em mol) das espécies A e B presentes nas soluções aquosas;

Q_A and Q_B indicam as quantidades (em mol) dos ions metálicos retidos pelo material em condições de equilíbrio.

Considerando que as concentrações iniciais dos íons metálicos em solução variaram de 2,0 x 10^{-5} a 3,0 x 10^{-3} mol dm^{-3} e que se utilizou massas de 0,1 g de Acel/ZrO_2/Fosfato imersos em 50 cm^3 das concentrações iniciais dos mesmos, observou-se altos valores do fator de separação (S_{M^+/Li^+} > 120) para o material Acel/ZrO_2/Fosfato (**Figura 27**). Isto indica a possibilidade de separar o íon Li^+ dos íons Na^+ e K^+. Entretanto, este comportamento não é observado no gráfico S_{Na^+/K^+}, onde o fator de separação tem valor menor (S_{Na^+/K^+} = 1,24), o que indica a impossibilidade de separação dos íons metálicos Na^+ e K^+.

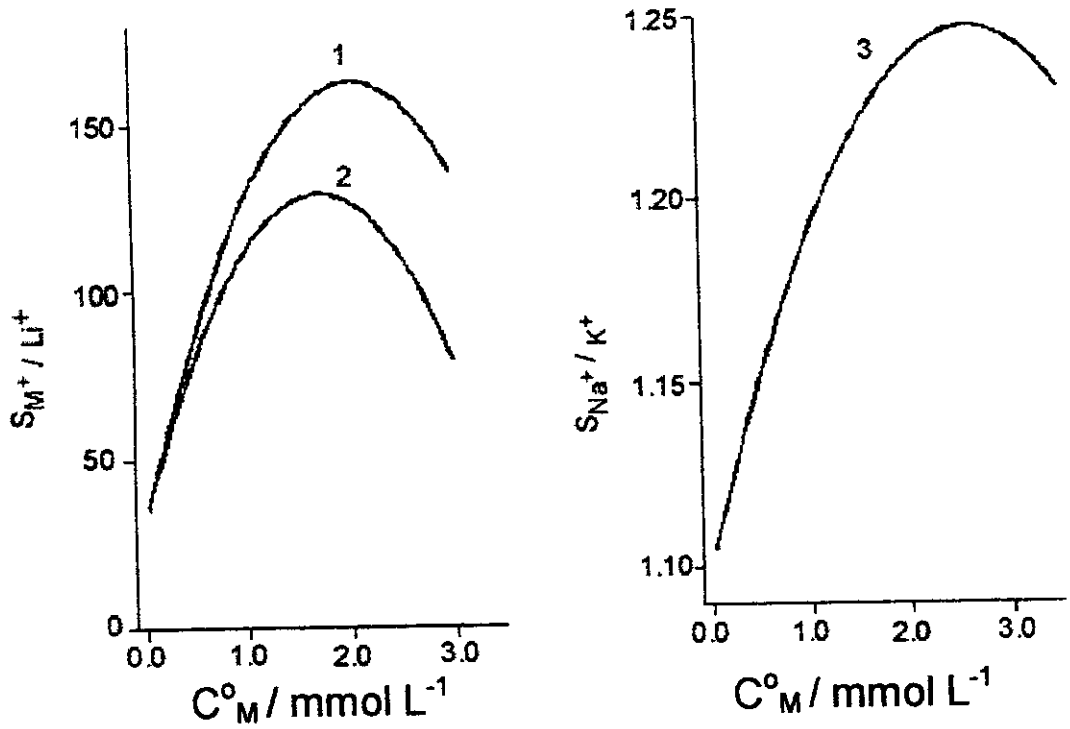


Figura 27: Gráfico de S_{K^+/Li^+} (1), S_{Na^+/Li^+} (2) e S_{Na^+/K^+} (3) em função da concentração dos íons metálicos em solução (C^0_M).

IV.2.10 - Estudos de Pré-concentração

Estudos de pré-concentração dos íons metálicos (K^+, Na^+ e Li^+) com o material Acel/ZrO_2/Fosfato foram desenvolvidos com o intuito de verificar a potencialidade de separação de uma solução contendo os três íons metálicos

alcalinos pelo material. Os resultados de pré-concentração estão representados na **tabela 6**. As fibras de Acel/ZrO_2/Fosfato mostraram eficiência na adsorção dos íons K^+ e Na^+ de aproximadamente 97 e 93%, respectivamente. Para o íon Li^+ não se observou adsorção. O material Acel e Acel/ZrO_2 não adsorvem o íon metálico em questão.

O material Acel/ZrO_2/Fosfato apresentou um alto valor de eficiência para os íons K^+ e Na^+ o que o torna um candidato promissor na separação destes em relação ao íon Li^+. O Cel/ZrO_2/Fosfato apresentou menor capacidade de adsorção dos íons K^+ e Na^+ em relação ao Acel/ZrO_2/Fosfato.

Tabela 6. Valores da pré-concentração dos íons metálicos K^+, Na^+ e Li^+ pelo material Acel/ZrO_2/Fosfato.

Íon Metálico	Quantidade Adsorvida/μmol L^{-1}	Quantidade Recuperada/μmol L^{-1}	Quantidade Recuperada/%
K^+	1,03 ± 0,01	1,00 ± 0,01	97,00 ± 0,01
Na^+	1,05 ± 0,01	0,98 ± 0,01	93,27 ± 0,01
Li^+	0,00	0,00	0,00

A vantagem do Acel/ZrO_2/Fosfato quando comparado com as sílicas modificadas está no fato de que a adsorção de íons Li^+ é praticamente nula. Como desvantagem o material Acel/ZrO_2/Fosfato apresenta menor estabilidade térmica [138].

IV.3 - Filmes de Acetato de Celulose, Macel/ZrO_2, Macel/ZrO_2/Fosfato e Macel/ZrO_2/Fosfato/AM

IV.3.1 - Característica do Material

Para verificar a saturação da quantidade de óxido de zircônio pelo filme, foi controlada a quantidade de $ZrOCl_2.8H_2O$ adicionado durante a preparação do filme. A **tabela 7** sumariza os resultados obtidos para os filmes de Macel/ZrO_2. Observou-se que após de 0,30 g de $ZrOCl_2.8H_2O$, ocorreu uma diminuição da quantidade do óxido metálico incorporado. Isto ocorre porque durante a formação do óxido de zircônio na superfície do filme há um aumento de aglomerados destes os quais não conseguem interagir com a matriz e, portanto são lixiviados. Observa-se assim a diminuição da concentração do zircônio na superfície do filme conforme o aumento da concentração do precursor. Portanto, a quantidade máxima de zircônio foi de 0,50 mmol g^{-1} e a quantidade máxima de fósforo foi de 0,30 mmol g^{-1}. A quantidade de azul de metileno (estrutura mostrada na **figura 28**) adsorvido no filme de Macel/ZrO_2/Fosfato foi de 0,15 mmol g^{-1}. A forma catiônica do corante, AM^+Cl^-, foi adsorvida na superfície do filme provavelmente através de troca-iônica de acordo com a reação [139]:

$$(Macel/ZrO_2)PO_2H + AM^+Cl^- \rightarrow (Macel/ZrO_2)PO_2^-AM^+ + HCl \quad (10)$$

Tabela 7: Incorporação de Zr no filme de acetato de celulose.

$ZrOCl_2.8H_2O$ / g (quantidade inicial)	Zr / % massa (obtido)	Zr / mmol g^{-1} (obtido)
0,050	1,2	0,09
0,100	2,9	0,22
0,200	6,3	0,50
0,300	5,4	0,42
0,400	3,8	0,29
0,500	4,0	0,31
0,600	2,0	0,15
0,800	0,8	0,06

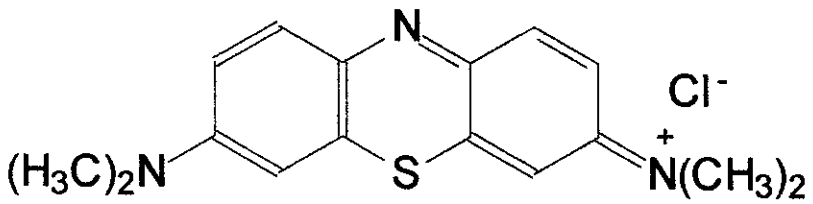


Figura 28: Representação da fórmula do corante de azul de metileno.

IV.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

O mapeamento EDS do filme Macel/ZrO_2/Fosfato, fraturado em N_2 líquido, mostrou que os átomos de zircônio e fósforo se encontram dispersos no interior deste filme **(Figura 29b)** e o mapeamento EDS da superfície deste filme mostrou também a dispersão homogênea dos átomos de zircônio e fosfato (figura não mostrada).

(a) (b)

Figura 29: Micrografias MEV do Macel/ZrO_2/Fosfato (a) e o correspondente mapeamento de zircônio e fosfato por EDS (b). Filmes fraturados em nitrogênio líquido e as imagens correspondem à secção transversal do filme.

IV.3.3 - Espectroscopia na Região UV-Vis

O espectro eletrônico do corante adsorvido ao filme Macel/ZrO_2/Fosfato e o espectro do corante em solução é mostrado na **figura 30**. Em solução, as moléculas de azul de metileno tendem a se associar formando dímeros devido as forças de atração entre suas ligações π e contrabalançadas pelas forças repulsivas eletrostáticas [140]. O espectro eletrônico do corante em solução apresentou duas bandas em 664 e 613 nm as quais correspondem a espécies monoméricas e diméricas, respectivamente. O espectro de absorção eletrônico do filme de Macel/ZrO_2/Fosfato/AM em comparação com o espectro do corante em solução mostrou as mesmas bandas. Entretanto, observou-se uma maior intensidade da banda que corresponde a espécies diméricas indicando que no filme de Macel/ZrO_2/Fosfato/AM a espécie predominante apresenta-se na forma de dímeros.

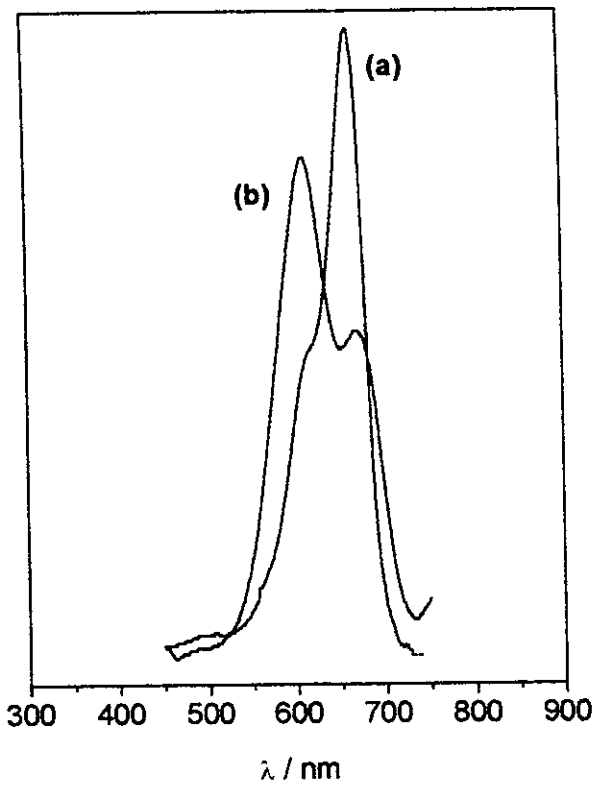


Figura 30: Espectro eletrônico de uma solução de azul de metileno (1,0 x 10^{-5} mol dm^{-3}) (a) e espectro eletrônico do filme Macel/ZrO_2/Fosfato/AM em pH 7,0 (b).

IV.3.4 - Estudos do Comportamento Eletroquímico do Corante Azul de Metileno Imobilizado no Filme de Acetato de Celulose Modificado

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos modificados, no intervalo de potencial de -0,6 a 0,2 V, sob nitrogênio, estão mostrados na **figura 31**. Para o eletrodo modificado com Macel/ZrO_2/Fosfato nenhuma corrente de pico foi observada **(Figura 31a)**, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se

usar o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM **(Figura 31b)**. Neste caso, observou-se que o potencial médio foi de E_m = -0,15 V (onde $E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$; E_{pa} e E_{pc} são os potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente). Comparando este potencial médio com aquele da espécie livre em solução no mesmo pH, ou seja 7,0, o valor observado é 0,14 V menos positivo. Este valor de E_m e o potencial de pico anódico para o eletrodo modificado Macel/ZrO_2/Fosfato/AM são muito importantes para o desenvolvimento de um sensor/biosensor.

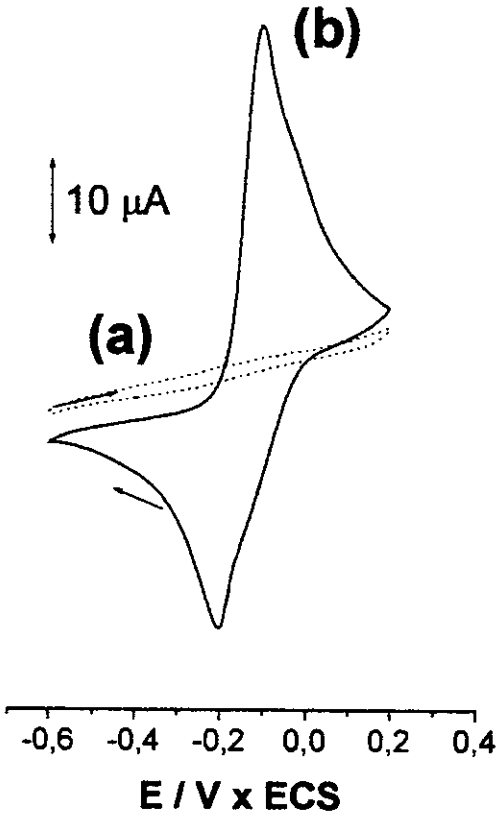


Figura 31: Voltamogramas cíclicos do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato (a) e do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM (b). Ambos voltamogramas obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio. Eletrólito suporte: solução de KCl 0,5 mol dm^{-3}. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}.

IV.3.5 - Voltamogramas Obtidos em Diferentes Velocidades de Varredura

A resposta de corrente de pico do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM em vários ciclos voltamétricos apresentou dependência em relação ao aumento da velocidade de varredura, ν, **(Figura 32)**.

Outra característica observada para o eletrodo foi que, com o aumento da velocidade de varredura, a separação entre os potenciais de picos anódico e catódico, $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$, aumentou **(Figura 33)**. Estes deslocamentos dos picos podem ser devido a um aumento da resistência à passagem de corrente elétrica, provocada pelo filme de acetato de celulose.

Através do gráfico I_p vs. $\nu^{1/2}$, observou-se uma dependência linear **(Figura inserida, Figura 32)**. Esta dependência linear é característica de um comportamento similar aqueles associados com um processo difusional [141].

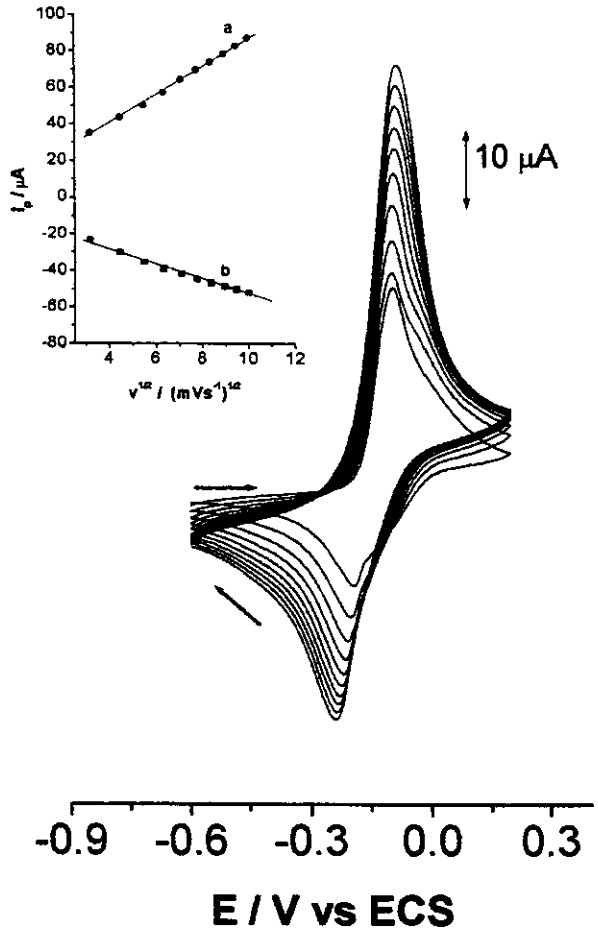


Figura 32: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidade de varredura. (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mV s^{-1}) para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM, sob atmosfera de nitrogênio. Figura inserida: gráfico de corrente de pico, Ip, vs. $v^{1/2}$. Eletrólito suporte: solução de KCl 0,5 mol dm^{-3}.

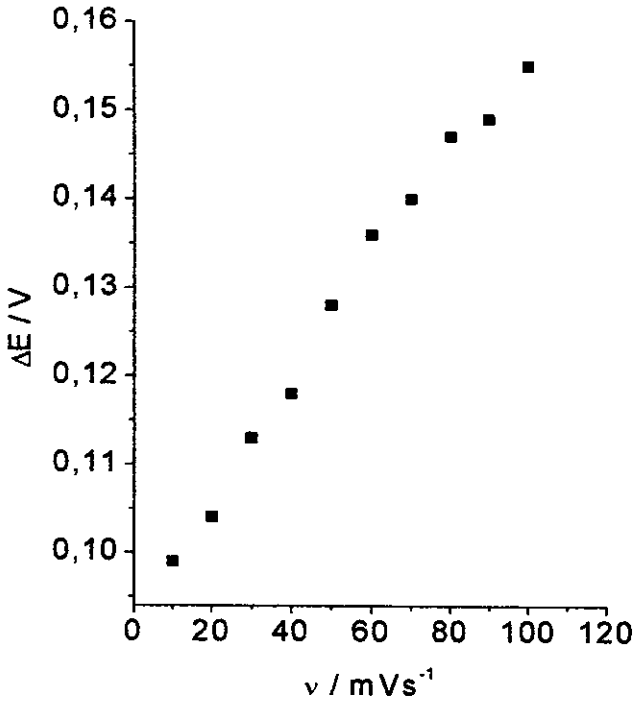


Figura 33: Gráfico de variação de potencial (ΔE) versus velocidade de varredura (ν) para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM.

Sistemas eletroquímicos controlados por difusão (cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do interior da solução até a superfície do eletrodo = difusão semi-infinita) apresentam uma relação linear das correntes de pico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (I_p x $\nu^{1/2}$). Nesse

sistema pode-se supor que o processo redox seja controlado por uma difusão do eletrólito suporte, uma vez que a espécie eletroativa, neste caso, está adsorvida sobre a superfície da membrana [142].

IV.3.6 - Influência do Eletrólito Suporte

Foram realizados estudos ciclovoltamétricos em vários eletrólitos suporte e os resultados indicaram que praticamente não ocorrem mudanças no potencial médio do eletrodo modificado. Os valores de potencial médio observados nestes estudos são mostrados na **tabela 8**. A natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente os valores de E_m, os quais variaram entre -0,15 e -0,20 V. Estes resultados indicam que os eletrólitos suportes utilizados não interagiram com a espécie eletroativa. Além disso, outro aspecto importante a ser considerado é que os eletrólitos suportes não deslocaram o corante da superfície do eletrodo modificado para a solução, através de uma reação de troca iônica.

Tabela 8: E_m do eletrodo modificado Macel/ZrO_2/Fosfato/AM, em diferentes soluções de eletrólitos suportes. Soluções com 0,5 mol dm^{-3} e velocidade de varredura de 20 mVs^{-1}.

Eletrólito Suporte	E_m / V *vs.* ECS
KCl	-0,15
NH_4Cl	-0,17
$NaNO_3$	-0,18
NaCl	-0,18
LiCl	-0,20

IV.3.7 - Influência do pH no Comportamento do Eletrodo

O comportamento do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM em diversos pH, 3,0-9,0, usando como eletrólito suporte uma solução de KCl 0,5 mol dm^{-3}, não evidenciou uma mudança significativa nos valores de E_m **(Figura 34a)** quando comparado com o azul de metileno em solução **(Figura 34b)**. Este resultado sugere que o corante esteja interagindo com o fosfato de zircônio através de interações eletrostáticas. É bem conhecido que o potencial médio do azul de metileno, adsorvido em grafite ou eletrodo de platina, quando submetido às variações de pH é dependente do mesmo [143]. Este resultado é importante, uma

vez que o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM pode ser utilizado como sensor eletroquímico.

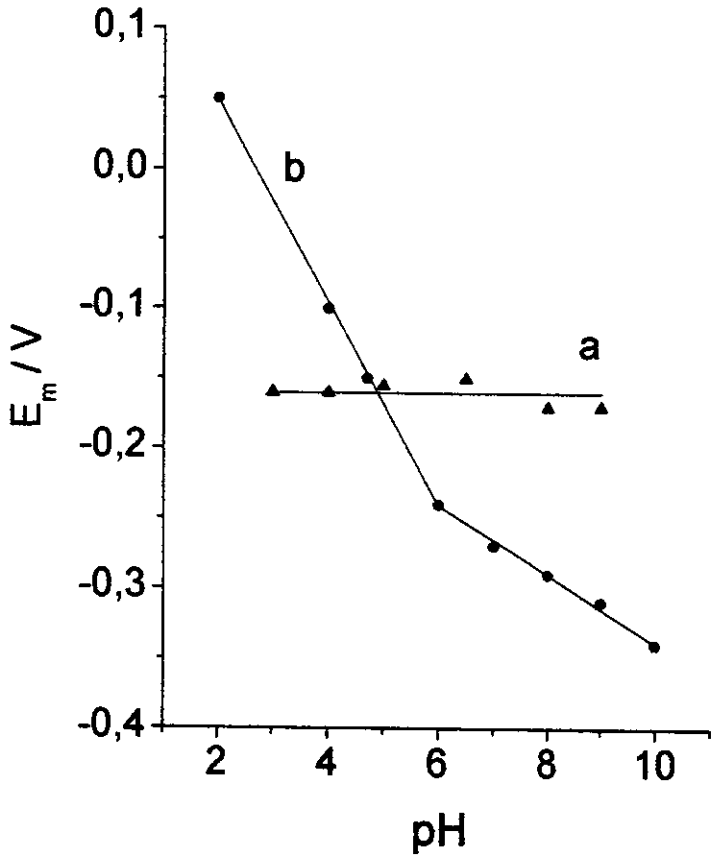


Figura 34: Dependência do E_m em diferentes soluções de pH: eletrodo modificado Macel/ZrO_2/Fosfato/AM (a) e uma solução de azul de metileno (b). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}

IV.3.8 - Estabilidade do Eletrodo

A estabilidade do eletrodo de trabalho foi testada ciclando o potencial e registrando a corrente de pico, I_{pa} e I_{pc} **(Figura 35)**. Os resultados mostraram que nenhuma variação significativa foi observada antes de 100 ciclos redox. As intensidades de corrente de pico permaneceram praticamente constantes. Isto indica que o corante está fortemente adsorvido sobre a superfície do eletrodo modificado.

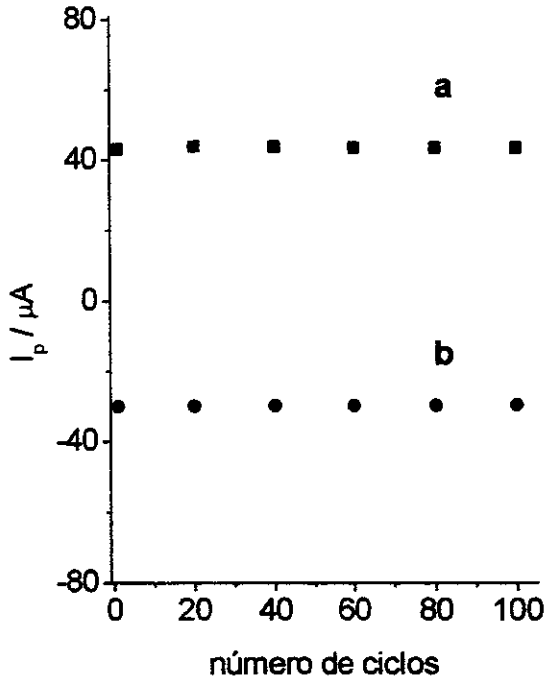


Figura 35: Estabilidade química do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM após 100 ciclos redox. a) I_{pa} e b) I_{pc}. Voltamogramas obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio. Eletrólito suporte: solução de KCl 0,5 mol dm^{-3}. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}.

IV.3.9 - Oxidação de NADH na Superfície do Eletrodo Modificado

A **figura 36** mostra os voltamogramas obtidos com o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM imerso em tampão fosfato/potássio 0,5 mol dm^{-3} e em pH 7 na ausência **(curva 36a)** e na presença de diferentes concentrações de NADH, **curva 36b-h**. Foi observado um aumento na intensidade da corrente de pico anódico, quando concentrações de NADH (0,15 a 0,70 mmol dm^{-3}) foram sucessivamente adicionadas. Isto é um indicativo da oxidação catalítica de NADH, mediado pelo corante azul de metileno adsorvido na matriz.

O mecanismo da reação na interface do eletrodo pode ser descrito como a equação abaixo:

$$\text{Macel/}ZrO_2\text{/Fosfato/}AM_{ox} + NADH \rightarrow \text{Macel/}ZrO_2\text{/Fosfato/}AM_{red} + NAD^+ + H^+ \quad (11)$$

$$\text{Macel/}ZrO_2\text{/Fosfato/}AM_{red} \rightarrow \text{Macel/}ZrO_2\text{/Fosfato/}AM_{ox} + 2e^- \quad (12)$$

O efeito catalítico é explicado supondo que o NADH difunde-se no interior do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM onde ele reagirá com a forma oxidada do mediador, AM_{ox} (equação 11). Nesta etapa, um complexo intermediário será formado (não mostrado na equação 12), o qual se decompõe rapidamente em NAD^+ e a formação do mediador reduzido, AM_{red}, é eletroquimicamente oxidado na superfície do eletrodo começando assim um novo ciclo [144,145].

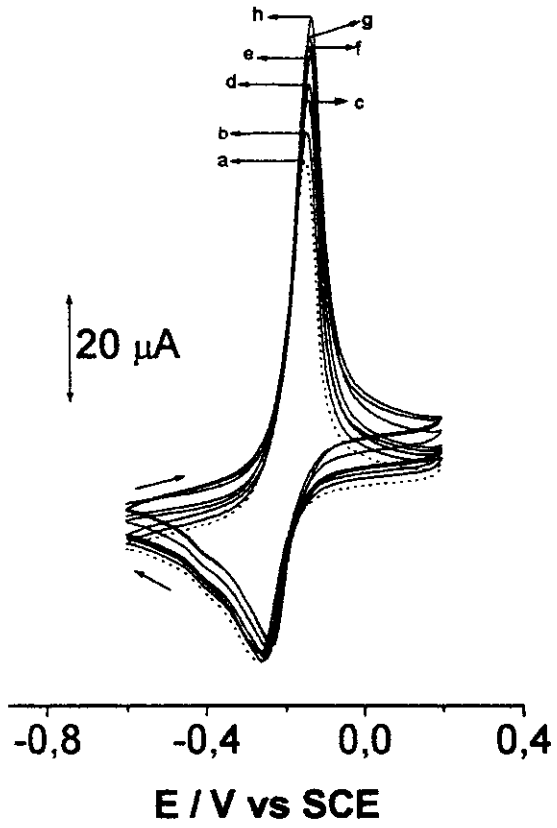


Figura 36: Voltamograma cíclico para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM na ausência de NADH (a), e na presença de NADH: 150 (b), 200 (c), 300 (d), 400 (e), 500 (f), 600 (g) e 700 μmol dm^{-3} (h). Medidas realizadas em tampão potássio/fosfato, pH 7, e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}.

IV.3.10 - Estudos Cronoamperométricos

Medidas cronoamperométricas foram realizadas com o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM com o intuito de se verificar a potencialidade deste em

relação a sua utilização como sensor eletroquímico para NADH. Primeiramente, estudos amperométricos foram realizados para se determinar o melhor potencial a ser aplicado. O potencial escolhido foi de -0,08 V. Este valor é determinado, quando se observa o início da saturação das intensidades de corrente de pico o qual corresponde a um determinado potencial **(Figura 37)**.

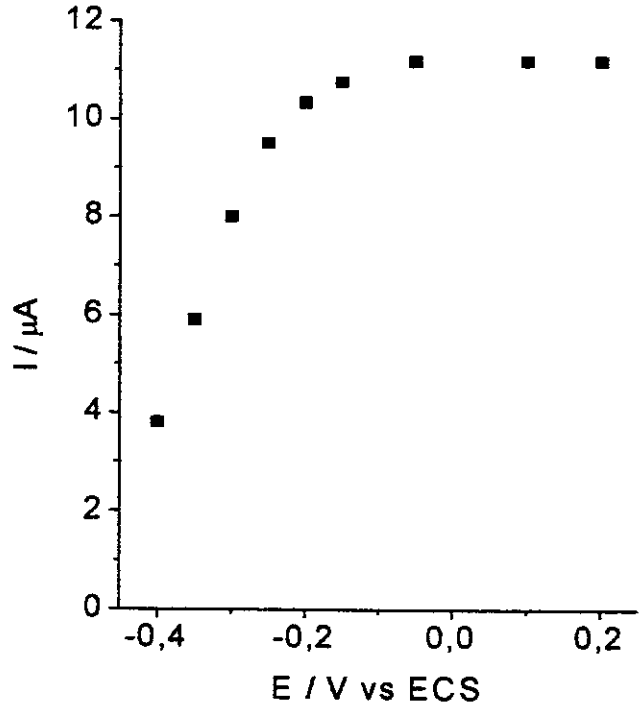


Figura 37: Corrente catalítica para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM (usando cronoamperometria). Medidas realizadas em uma solução de NADH 0,03 mol dm^{-3} em solução tampão potássio/fosfato 0,5 mol dm^{-3}, pH 7.

A **figura 38** mostra a curva cronoamperométrica para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM em função da concentração de NADH. Na faixa de concentrações compreendida entre 0 a 0,30 mmol dm^{-3} observou-se uma correlação linear, a qual é descrita pela equação i = 2,61 x 10^{-3} + 2,28 x 10^{-3} [NADH] (correlação r=0,999, n=5) **(Figura 39)**.

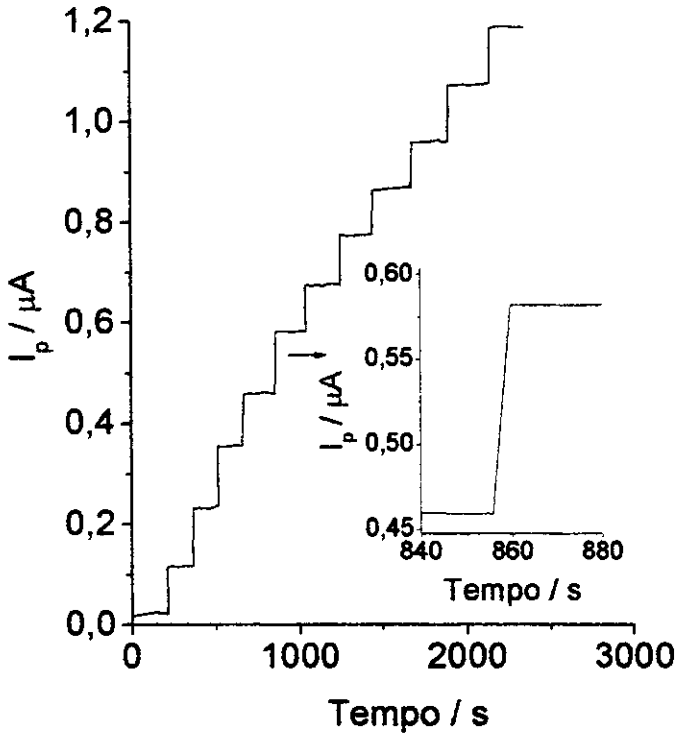


Figura 38: Cronoamperograma obtido para o eletrodo modificado Acel/ZrO_2/Fosfato/AM em uma solução tampão potássio/fosfato 0,5 mol dm^{-3} em pH 7 e um potencial aplicado de -0,08 V vs. ECS. Adições sucessivas de 25 μl de NADH. Figura inserida: Intensidade da corrente de pico (I_p) vs tempo (t).

O recíproco da intersecção deste gráfico e sua inclinação define a constante de Michaelis-Menten aparente, K_M^{app}, **(Figura 40)**.

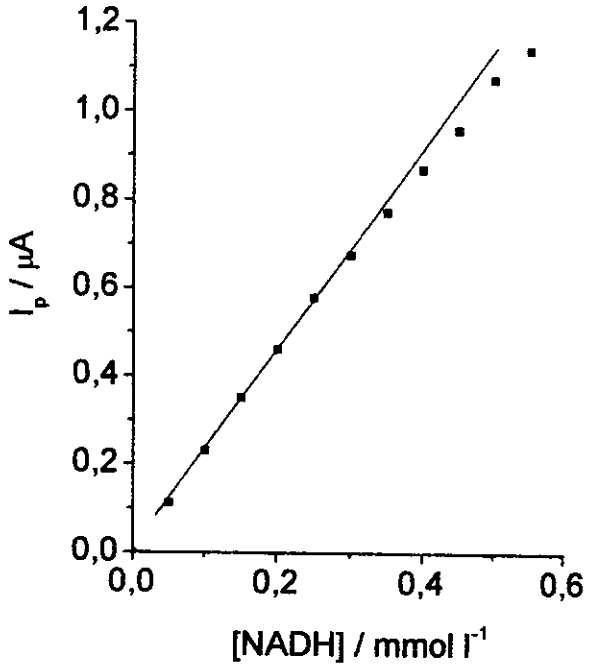


Figura 39: Gráfico da corrente de pico anódico de NADH pelo eletrodo modificado versus concentração de NADH. Condições experimentais iguais às obtidas na figura 38.

Este gráfico é semelhante ao gráfico de Lineaweaver-Burk para cinéticas enzimáticas [146,147]. O valor de K_M, pode se considerado como sendo inversamente proporcional à afinidade da enzima pelo substrato, ou seja, quanto menor o seu valor, maior será a afinidade entre a enzima e o substrato. Segundo a teoria de Michaelis-Menten, a enzima, E, inicialmente combina com o substrato, S,

formando um complexo enzima-substrato intermediário de transição, ES. Estes complexos, resultantes da interação entre o sítio ativo da enzima e a molécula do substrato, que depois de rompido forma o produto, P, regenerando a enzima:

$$E + S \leftrightarrow ES \rightarrow P + E \qquad (13)$$

onde $K_M = (k_{-1} + k_{+2}) / k_{+1}$

A determinação do valor de K_M obtido segundo Lineweaver-Burk é dado pela equação:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{máx}} + \frac{K_M}{V_{máx}} \frac{1}{[S]} \qquad (14)$$

em que K_M é a constante de Michaelis-Menten, $V_{máx}$ é a velocidade máxima da reação e S é a concentração do substrato. Para sensores amperométricos, pode-se fazer uma analogia, substituindo a velocidade da reação (V) pela corrente catalítica do substrato (I).

O valor observado para o eletrodo modificado foi de 3,1 mmol dm^{-3}. Este valor de K_M^{app} é ligeiramente maior em relação àqueles em que o corante AM está adsorvido sobre o grafite (K_M^{app} 1,2 mmol dm^{-3}) [148] e eletrodo de pasta de carbono modificado com fosfato de zircônio (K_M^{app} 0,15 mmol dm^{-3}) [149]. Mesmo assim, este valor de K_M^{app} obtido para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM sugere

uma alta afinidade da matriz pelo NADH e uma eficiente oxidação na superfície do eletrodo.

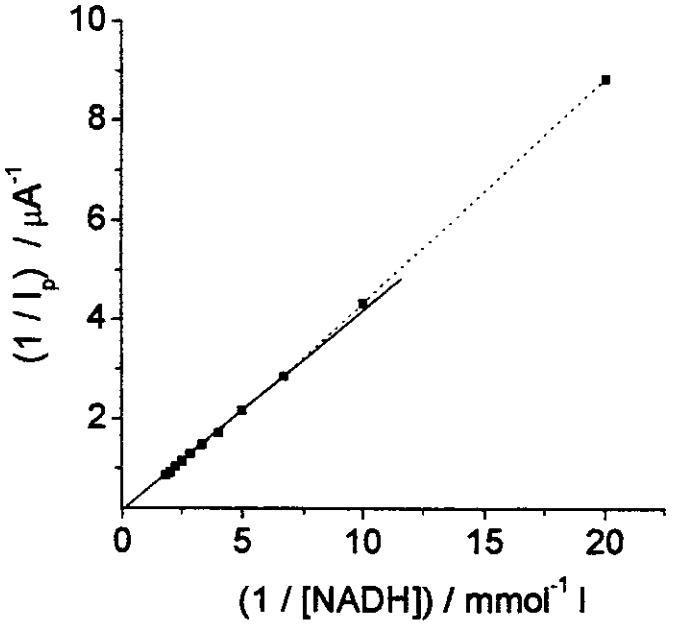


Figura 40: Gráfico de Lineweaver-Burk obtido para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM. Condições experimentais iguais às obtidas na figura 38.

V. CONCLUSÕES

► A obtenção do material Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato através da reação com ácido fosfórico é relativamente fácil e os resultados também são muito reprodutíveis.

► Observou-se através da microscopia eletrônica que os átomos de zircônio e fósforo estão dispersos homogeneamente na superfície da celulose e acetato de celulose na forma de fibras e no interior dos filmes.

► Os espectros de CP MAS RMN ^{31}P de sólido da amostras Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato indicaram que na superfície das fibras a espécie $(HPO_4)^{2-}$ é a predominante.

► Os estudos de troca iônica para os metais alcalinos (K^+, Na^+ e Li^+) pelo material Cel/ZrO_2/Fosfato e Acel/ZrO_2/Fosfato mostraram uma alta seletividade para os íons K^+ e Na^+ quando comparados com o íon Li^+.

► Os valores obtidos na pré-concentração para o composto Acel/ZrO_2/Fosfato indicou a possibilidade de utilizá-lo na separação efetiva dos íons K^+, Na^+ em relação ao íon Li^+.

► O corante azul de metileno foi eficientemente adsorvido pelo filme de Acel/ZrO_2/Fosfato através de uma reação de troca iônica.

► O potencial médio para o eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM foi de E_m = -0,15 V Este valor é 0,14 V menos positivo daquele para a espécie livre em solução, o que é muito importante para o desenvolvimento de um sensor/biosensor.

► A natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente os valores de E_m, os quais variaram entre -0,15 e -0,20 V. Estes resultados indicam que os eletrólitos suportes utilizados não interagiram com a espécie eletroativa. Além disso, outro aspecto importante a ser considerado é que os eletrólitos suportes não deslocaram o corante da superfície do eletrodo modificado para a solução através de uma reação de troca iônica.

► O comportamento do eletrodo Macel/ZrO_2/Fosfato/AM em diversos pH, 3,0-9,0, não evidenciou uma mudança significativa nos valores de E_m quando comparado com o azul de metileno em solução. Este resultado sugere que o corante esteja interagindo com o fosfato de zircônio através de interações eletrostáticas.

► Foi observado um aumento na intensidade da corrente de pico anódico, quando concentrações de NADH (0,15 a 0,70 mmol dm^{-3}) foram sucessivamente adicionadas. Isto é um indicativo da oxidação catalítica de NADH mediado pelo corante azul de metileno adsorvido no filme.

► O valor de K_M^{app} observado para o eletrodo modificado foi de 3,1 mmol dm^{-3}. Este valor sugere uma alta afinidade da matriz pelo NADH e uma eficiente oxidação na superfície do eletrodo.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01- C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem, *Analyst* **1992**, 117, 1029

02- S. Denofre, Y. Gushikem, C. U. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 1295.

03- E. V. Benvenutti, Y. Gushikem, C. U. Davanzo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 3193.

04- S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 389.

05- N. L. Dias, Y. Gushikem, *Sep. Sci. Technol.* **1997**, 32, 2535.

06- A. Kurganov, V. Davankon, T. Esaveja, K. Under, F. Eisenbeiss, *J. Chromatogr. A.* **1994**, 660, 97.

07- F. Kapteijn, A. D. Vanlageveld, J. A. Moulin, A. Andreini, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1994**, 150, 94.

08- A. Andreini, M. Boer, M. A. Vuurman, G. Deo, I. E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 3267.

09- Y. Gushikem, E. A. Campos, *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 273.

10- H. Kurokawa, H. Otha, M. Okudo, M. Takahashi, *Carbohydr.* **1994**, 23, 1.

11- F. Löscher, T. Ruckstihl, T. Jaworek, G. Wegner, S. Seeger, *Langmuir* **1998**, 14, 2786.

12- L. R. D. Silva, C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem, *Sep. Sci. Technol.* **1996**, 31, 1045.

13- L. R. D. Silva, Y. Gushikem, L. T. Kubota, *Colloid Surf. B Biointerfaces* **1996**, 6, 309.

14- W.B. Nowal, W. G. Kuhr, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3583.

15- T. Sagara, N. Kaba, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **1999**, 11, 1202.

16- P. Bianco, J. Haladjian, *Electrochim. Acta*. **1997**, 42, 587.

17- M. Yalpani, *"Studies in Organic Chemistry 36: Polysacharides, Synthesis, Modifications and Structure/Properties Relations"*, 1ª Edição, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990, 17.

18- R. M. Brown Jr., *in "Cellulose and other natural polymer systems, biogenesis, structure and degradation"*, Plenum Press, New York, 1982, p. 403.

19- G. Hurtbise, H. Krassig, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 177.

20- N. Y. Ivanova, E. A. Korolenko, E. V. Korolik, J. Zhbankov, *J. Appl. Spectrosc.* **1989**, 52, 847.

21- J. F. Kennedy, J. M. S. Cabral, *Transition Metal Chem.* **1985**, 11, 41.

22- H. Sihtola, L. Neimo, *Symposium on Enzyme Hydratation. of Cellulose,* Sitra, Helsinki, 1975, 9.

23- H. J. Wellard, *J. Polym. Sci.*, **1954**, 471.

24- H. J. Marrinan, J. Mann, *J. Polym. Sci.* **1956**, 21, 301.

25- L. E. Segal, L. Loeb, J. J. Creely, *J. Polym. Sci.* **1954**, 13, 193.

26- O. Ellefsen, N. Norman, *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, 769.

27- L. Czarnecki, J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, 25, 1217.

28- P. Gatenholm, H. Bertilsson, A. Mathiasson, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 49, 197.

29- R. A. A. Muzzarelli, *"Natural Chelating Polymers"*, Pergamon Press, New York, 1973, 1.

30- H. Inagaki, G. O. Philips, "*Cellulosics Utilization: Research and Rewards in Cellulosics*". Proceedings of Nishimbo International Conference on Cellulosics Utilization in the Near Future, Elsevier Applied Science, London, 1989.

31- J. Felix, D. Gatenholm, H. P. Scheiber, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 285.

32- L. R. D. Silva, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves, U. P. Rodrigues Filho, S. C. Castro, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 1669.

33- U. P. Rodrigues Filho, Y. Gushikem, F. Y. Fujiwara, S. C. Castro, I. C. L. Torriani, L. P. Cavalcanti, *Langmuir* **1994**, 10, 4357.

34- C. A. Borgo, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 243, 343.

35- L. R. D. Silva, U. P. Rodrigues Filho, C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem, *Quim. Nova* **1995**, 18, 337.

36- Y. Kurokawa, T. Sano, H. Ohta, Y. Nakagawa, *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, 42, 394.

37- Y. Ohmori, Y. Kurokawa, *J. Biotechnol* **1994**, 33, 205.

38- S. Hjérten, I. Zelikman, J. Lindeberg, M. Lederever, *J. Chromatogr.* **1989**, 481, 187.

39- P. W. Carr, J. A. Blacwell, T. P. Weber, J. W. Schafer, M. P. Rigney, *Anal. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1993**, 529, 146.

40- G. Emig, R. Wirth, R. Zimmermann-Chopin, *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 4559.

41- A. L.M. Porto, F. Cassiola, S.L.P. Dias, I. Joekes, Y. Gushikem, J. A. R. Rodrigues, P. J. S. Moran, G. P. Manfio, A. J. Marsaioli, *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **2002**, 19, 327.

42- Y. Kurokawa, *Desalination* **1982**, 41, 115.

43- M. S. Brandão, F. Galembeck, *Colloid Surf.* **1990**, 48, 351.

44- Y. Kurokawa, K. Ueno, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27, 621.

45- Y. Kurokawa, Y. Imai, Y.Tamai, *Analyst* **1997**, 122, 941.

46- Y. Imai, Y. Kurokawa, M. Hara, M. Fukushima, *Spectrochim. Acta A* **1997**, 53.

47- H. Ishikawa, Y. Imai, Y. Kurokawa, *Vibrat. Spectrosc.* **1995**, 8, 445.

48- A. C. Puleo, D. R. Paul, S. S. Kelley, *J. Membr. Sci.* **1989**, 47, 301

49- M. A. Yossuef, M. Z. Sefain, S.F. El-Kalyoubi, *Termochim. Acta.* **1989**, 150, 33.

50- K. J. Egdar, C. M. Buchanan, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M.C. Shelton, D. Tindall, *Prog. Polym. Sci.* **2001,** 26, 1605.

51- . S. S. Shojaie, S. S. Rials, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 8, 1263.

52- S. Kulkarni, S. Krause, G. D. Wignall, B. Hammouda, *Macromolecules* **1994**, 27, 6777.

53- X. Q. Nguyen, M. Sipek, V. Hynek, Q. T. Nguyen, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54, 1817.

54- K. Asaka, *J. Membr. Sci.* **1990**, 52, 57

55- . Y. Kurokawa, *Polym. Gels Netw.* **1996**, 4, 153

56- . I. Goossens, A.Van Haute, *Desalination* **1976**, 18, 203.

57- I. Goossens, A.Van Haute, *Desalination* **1978**, 26, 299.

58- H. Finken, *Desalination* **1983**, 48, 207.

59- W. Doyen, R. Leyse, J. Mottar, G. Waes, *Desalination* **1990**, 79, 163.

60- N. M. Wara, L. F. Francis, B V. Velamakanni, *J. Membr. Sci.* **1995**, 104, 43.

61- Y. Kurokawa, K. Hanaya, *Carb. Polym.* **1995**, 27, 313.

62- E. A Toledo, Y. Gushikem, "Preparation of Oxide Coated Cellulose Fiber" in *Polymer, Interfaces and Emulsions, Ed. K. Esumi, Surfactant Science Series,* Marcel Dekker, New York, **1999**, v.13, p.509.

63- C. B. Amphelett, L. A. McDonald, M. J. Redman, *J. Inorg. Nuclear. Chem.* **1958**, 6, 236.

64- J. P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50.

65- K. A. Kraus, H. O. Philips, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 644.

66- A. Clearfield, *Eur. J. Solid. State, Inorg. Chem.* **1991**, 28, 37.

67- G. Busca, V. Lorenzelli, P. Galli, A. La Ginestra, P. Patrono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1987**, 1, 853.

68- A. Clearfield, *J. Molec. Catal.* **1984**, 27, 25.

69- J. A. Blackwell, P. W. Carr, *J. Liq. Chromatogr.* **1992**, 15, 757.

70- C. Ruan, F. Yang, J. Xu, C. Lei, J. Deng, *Electroanal.* **1997**, 9, 1180.

71- C. V. Kumar, G. L. McLendon, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 863.

72- C. A. Borgo, Y. Gushikem, A. M. Lazarin, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 477 305.

73- Y. Gushikem, A. M. Lazarin, *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 88.

74- Y. Gushikem, W. C. Moreira, *Colloids Surf.* **1987**, 25, 155

75- F. C. Anson, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 400.

76- R. F. Lane, A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1401.

77- Y. Gushikem, E. O. Silva, *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, 1, 84.

78- M. Abe, Y. Kanzaki, R. Chitrakar, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2997.

79- R. Chitrakar, M. Abe, *Analyst* **1986**, 111, 339.

80- K. G. Varshney, A. Grupta, K. C. Singhal, *Colloids Surf.* **1994**, 82, 37.

81- J M. Abe, *Solv. Extr. Ion. Exchange,* **1985**, 3, 149.

82- K. G. Varshney, A. A. Khan, S. Rani, *Colloids Surf.* **1987**, 25, 131.

83- H. D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 135.

84- D. W. M. Arrigan, *Analyst* **1994,** 119, 1953.

85- R. W. Murray, A. G. Ewing, R. A. Durst, *Anal. Chem,* **1987**, 59, 5.

86- R. W. Murray in "*Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard. Ed, Marcel Dekker, New York, **1984,** v. 13, p. 191.

87- P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1882.

88- K. Kalcher, J. M. Kauffmann, J. Wang, I. Svacara, K. Nytras, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanaysis* **1995**, 7, 5.

89- C. S. Hofseth, T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 2525.

90- L. Gorton, *Electroanalysis* **1995**, 7, 5.

91- M. A. T. Gilmartin, J. P Hart, *Analyst* **1995**, 120, 1029.

92- A. P. Brown, F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1977**, 49, 1589.

93- J. R. Lenhard, R. Rocklin, H. Abruña, K. Wilman, K. Kuo, R. Nowak, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc* . **1978**, 100, 5213.

94- A. Merz, *Topics Current Chem.* **1990**, 152.

95- O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida e H. Tamura, *J. Electranal. Chem.* **1985**, 191, 157.

96- A. Deronzier, J. M. Latour, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 224, 295.

97- M. R. Van de Mark, L. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3223.

98- N. Oyama, F. Anson, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 247.

99- A. J. Bard, P. K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5591.

100- C. G. Murray, R. J. Nowak, D. R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 164, 205.

101- F. Beck, W. Gabriel, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 182, 355.

102- J. A Plambeck, *Electroanalytical Chemistry; Basic Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1882.

103- L. Gorton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1986**, 82, 1245.

104- Z. Samec, P. J. Elving, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 144, 217.

105- J. Kulis, L. Gorton, E. Domingues, J. Emneus,; H. Jarskog, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 372, 49.

106- S. A. Wring, J. P. Hart, *Analyst* **1992**, 117, 1215.

107- A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, 3º ed., London, **1992,** 1961.

108- O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, R. L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5125.

109- R. A. Yong, R. M. Rowell, *Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis,* John Wiley Sons, New York, **1986**.

110- JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, **1997**, PCPDFWIN, v. 130.

111- V. Kumar, S.H. Kothari, *Int. J. Pharm.* **1999**, 177, 173.

112- U. P. Rodrigues-Filho, Y. Gushikem, M.C. Gonçalves, R.C. Cachichi, S.C. de Castro, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1375.

113- N. Hirokazu, E. Taro, N. Nobuo, Y. Shunro, D. Mayumi, T. Mitsuotomo, *J. Mater. Chem,* **1997**, 7, 1063.

114- W. Shafer, P. W. Carr, E. Funkenbusch, K. A. Parson, *J Chromatogr.* **1991**, 587, 137.

115- G. Alberti, M. Casciola, U. Constantini, A. Peraio, T. Rega, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1809.

116- K. Segawa, Y. Nakajima, *J. Catal.* **1986**, 101, 81.

117- H. Benhamza, P. Barboux, A. Bouhaouss, J. F. Livage, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 681.

118- M. J. Hudson, A. D. Workman, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 375.

119- A. Dilks, in "Characterization of Polymer by ESCA" in "Developments in Polymer Characterization", J. V. Dawkins, Ed, Applied Science Publischer Ltda., London, **1980**, vol. 2, 145 e 171.

120- L. Fonteine, J. Caillat, J. Feve, Guttel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenon.* **1977**, 10, 349.

121- J. L. Colon, D. S. Thakur, C. Yang, A. Clearfield, C. R. J. Martin, *Catalysis* **1990**, 124, 148.

122- G. Alberti, U. Costantino, G. Marletta, O. Puglisi, S. Pignataro, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 3329.

123- J. Chastain, (Ed), "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy." Perkin Elmer, Norwalk, **1992**.

124- A. Clearfield, L. Kullberg, *J. Phys. Chem.* **1981,** 85, 1578.

125- A. Clearfield, R. H. Blessing, J. S. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30 2249.

126- V. A. Afanasev, P. I. Sarybaeva, A. S. Sultankulova, T. V. Vasikova, *Pure & Appl. Chem.* **1989**, 61, 1993.

127- J. C. S. Wu, L. C. Cheng, *J. Membr. Sci.* **2000**, 167 253.

128- G. O. Noonan, J. S. Ledford, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1117.

129- L. M. Ilharco, R. B. de Barros, *Langmuir* **2000**, 16, 9331.

130- Y. Kurokawa, H. Otha, M. Okubo, M. Takahashi, *Carbohydr Polym.* **1994**, 23, 1.

131- R. Brenier, A. Gagnaire, *Thin Solid Films* **2001**, 392, 142.

132- J. Guilment , O. Poncelet, J. Rigola, S. Truchet, *Vib Spectrosc.* **1996**, 11, 37.

133- A. Yu, P. P. Kokotov, G. E. Zolotarev, "*Theoretical foundations of ion exchange: complicated ion exchange systems*", Khimiya, Leningrad, **1986**.

134- G. V. Kudryavtsev, D. V. Milchenko, V. V. Yagov, A. A. Lopatkin, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 140, 114.

135- L. Sachs, "*Statische Auswertungsmethoden*", Springer-Verlag, Berlin, **1972**.

136- F.A. Belinskaya, "*Ion-exchangers and ion exchange*", Chapter 11 in: Physical Chemistry. Theoretical and practical guide", 2nd ed., B. P. Nikolsky, Ed., Khimiya, Leningrad, **1987**, 666.

137- Yu. A. Kokotov, P.P Zolotarev, G.E Elkin, "*Theoretical foundations of ion exchange: complicated ion exchange systems*", Khimiya, Leningrad, 1986.

138- J. E. Gonçalves, Y. Gushikem, S. C. de Castro, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, 260, 125.

139- D. A. Schiavo, E. F. Perez, L. T. Kubota, *Quim. Nova*, **2000**, 23, 6.

140- N. Leventis, M. Chen. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2621.

141- L. T Kubota, Y. Gushikem, J. Perez, A. Tanaka, *Langmuir* **1995**, 11, 1009.

142- D. Engel, E. W Grabner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985,** 89, 982.

143- C. A. Pessoa, Y. Gushikem, L. T. Kubota, L. Gorton, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 431, 23.

144- G. Bremle, B. Persson, L. Gorton, *Electroanalysis* **1991**, 3, 77.

145- M. J. Lobo, A. J. Miranda, P. Tunõn, *Electroanalysis* **1996,** 8, 591.

146- L. Gorton, G. Johansson, A. Torstesson, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 196, 81.

147- A. E. G. Cass, *"Biosensors a Practical Approach"*, IRL Press, Oxford, **1990**, p. 218.

148- L. Gorton, A. Torstensson, H. Jaegfeldt, G. Johansson, *J. Electroanal. Chem.* **1984,** 161, 103.

149- L. T. Kubota, L. Gorton, *Electroanalysis* **1999,** 11, 719.