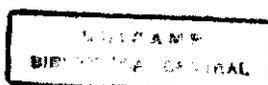

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CELULOSE E ÓXIDO DE
ANTIMÔNIO

Tese de Doutorado apresentada por
Eduardo Aparecido Toledo sob a orientação
do Professor Doutor Yoshitaka Gushikem

Campinas 1998



À Rosiane pelo apoio, amizade e compreensão durante a realização deste trabalho e ao João Pedro pela alegria que sua presença tem proporcionado.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem por ter permitido a possibilidade de realização deste trabalho, além de sua amizade e exemplo de conduta;

À Profa. Dra. Sandra C. de Castro e a Rita do IFGW-Unicamp, pelas medidas e análises dos dados de XPS;

Ao Prof. Dr. Edílson Benvenutti e demais membros do grupo de espectroscopia Mössbauer, da UFRGS;

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano e demais membros do grupo de espectroscopia Mössbauer, do Departamento de Física da UEM;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela oportunidade de utilização da linha de Difração de Raios-X;

Ao Departamento de Química da UEM pela liberação para a realização deste trabalho;

Ao setor de Capacitação Docente da UEM pela orientação durante o período de afastamento;

À CAPES pela bolsa de estudos recebida;

Aos companheiros de laboratório: Christiana, Alexandre, Emerson, José Eduardo, Élvio, Toshio, Akira, Antônio, Rení, Oyrton, Gardênia, Cícero, Luíza, Liliane, César, Neusa, e em especial à Mauricéia e Cláudia.

Aos funcionários do IQ-Unicamp Lúcia, Renata, Cássia, Helena, Raquel, Sônia e Márcia;

Curriculum Vitae

1. Formação Acadêmica

- Licenciatura e Bacharelado em Química pela Universidade Estadual de Maringá, entre 1987-1990;
- Mestrado em Química pela Universidade Estadual de Maringá, entre 1991-1993;
- Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas, a partir de 1994.

2. Experiência Profissional

- Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, entre fevereiro de 1992 e agosto de 1994;
- Professor Assistente do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, a partir de agosto de 1994;

3. Produção Científica

3.1 Determinação de Cádmio em Materiais Consumidos pelo Ser Humano.
Arquivos de Biologia e Tecnologia 33(1) 179-194, 1990.

Autores: Ervim Lenzi, Teobaldo Rauber, Eduardo B. Luchese, Dirseu Galli e Eduardo Aparecido Toledo;

3.2 Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica na Caracterização Óptica de Polímeros Impregnados por Óxidos Metálicos.

Anais do X CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais), Dez. 1992, 1004-1007;

Autores: Adley Forti Rubira, Mauro Luciano Baesso, Antônio Carlos Bento, Ailey Aparecida Coelho e Eduardo Aparecido Toledo;

3.3 SN₂ Reactions of a Sulfonate Ester in Mixed Cationic-Phosphine Oxide Micelles.

Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions 2, 12, 2367-2373, dec 1995.

Autores: Clifford A. Bunton, Faruk Nome, Paul M. Holland, Andrei Blasko e Eduardo Aparecido Toledo;

3.4 The Formation of two different crystalline structures of antimony oxide in cellulose composites.

Second International Symposium on Natural Polymers and Composites, Atibaia, SP, 1998, 103-105.

Autores: Eduardo Aparecido Toledo e Yoshitaka Gushikem.

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para a preparação de compósitos de matrizes celulósicas (α -celulose e acetato de celulose) com óxidos de antimônio (III) e (V). Este método consiste na inserção de um precursor do óxido que submetido à hidrólise fornece o óxido desejado. Este método mostrou-se reprodutível e os compósitos formados apresentaram-se estáveis.

Observou-se que a presença destes óxidos nas matrizes celulósicas altera suas propriedades físicas e químicas.

No caso do compósito α -celulose/Sb₂O₃ observou-se que podem ser formadas duas distintas fases cristalinas, cúbica ou ortorrômbica, dependendo do método de hidrólise do precursor do óxido.

Para os compósitos α -celulose/Sb₂O₅ mostrou-se que há presença apenas do antimônio (V) na matriz, o que permitiu sua transformação em FeSbO₄. Esta fase de antimonato de ferro foi caracterizada por XPS e espectroscopia Mössbauer.

Abstract

This work describes a methodology for the preparation of composites among cellulosic matrix (α -cellulose and cellulose acetate) with antimony (III) and (V) oxides. This method is based upon the insertion of a precursor in the matrix which is hydrolysed to oxide form. This method was reproducible and the composites formed were stable.

The presence of these oxides in the matrix changed their physical and chemical properties.

For α -cellulose/ Sb_2O_3 composite it was observed the formation of two different crystalline structures, cubic and orthorombic, depending on employed hydrolysis method.

For α -cellulose/ Sb_2O_5 composites it was detected the unique presence of antimony (V) which permitted the formation of FeSbO_4 phase. This antimonate phase was characterized by XPS and Mössbauer spectroscopy.

Índice Analítico

1. Introdução	1
1.1 Constituição e configuração	1
1.2 Estruturas Supramoleculares	3
1.3 Derivados de celulose	5
1.4 Compósitos celulose/óxido inorgânico	6
1.5 Antimônio e compostos	7
2. Objetivos	9
3. Parte Experimental	10
3.1 Preparação dos Compósitos	10
3.1.1 Compósitos α-celulose/Sb₂O₃ (cel/Sb₂O₃)	10
3.1.2 Compósitos α-celulose/Sb₂O₅ (cel/Sb₂O₅)	11
3.1.3 Compósitos acetato de celulose/Sb₂O₃ (Acel/ Sb₂O₃)	11
3.1.4 Preparação do compósito celulose/FeSbO₄ (cel/FeSbO₄)	12
3.2 Caracterização dos Compósitos	12
3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)	13
3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (¹³C-NMR)	13
3.2.3 Área Superficial Específica	14
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	14
3.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	15
3.2.6 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	15
3.2.7 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)	15
3.2.8 Difração de Raios-X (DRX)	16
3.2.9 Difração de Raios-X com Luz Síncrotron	16
3.2.11 Espectroscopia Mössbauer	18
4. Resultados e Discussão	19
4.1 Sistema cel/Sb₂O₃	19
4.2 Sistema Acel/Sb₂O₃	39
4.3 Sistemas cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄	46
5. Conclusão	60
Referências	61

Índice de Tabelas

Tabela 1. Comparação entre os parâmetros de cela unitária de diferentes polimorfos de celulose	5
Tabela 2. Parâmetros dos elementos químicos utilizados para a calibração da fonte de luz síncrotron.	18
Tabela 3. Quantidade de Óxido de Antimônio incorporada a matriz de celulose pelos diferentes métodos de hidrólise.....	19
Tabela 4. Grau de cristalinidade e área superficial dos compósitos cel/Sb ₂ O ₃	20
Tabela 5. Energias de ligação, obtidas por XPS, dos compósitos cel/Sb ₂ O ₃ ...	32
Tabela 6. Razões atômicas dos compósitos cel/Sb ₂ O ₃	32
Tabela 7. Quantidade de Sb ₂ O ₃ incorporada aos filmes de acetato de celulose	39
Tabela 8. Energia de ligação do sistema acel/Sb ₂ O ₃	43
Tabela 9. Razões atômicas para o sistema Acel/Sb ₂ O ₃	43
Tabela 10. Quantidade de Óxido de Antimônio (V) incorporado a matriz de celulose.....	46
Tabela 11. Energias de ligação obtidas por XPS dos compósitos cel/Sb ₂ O ₅ e cel/FeSbO ₄	56
Tabela 12. Razões atômicas obtidas por XPS dos compósitos cel/Sb ₂ O ₅ e cel/FeSbO ₄	57
Tabela 13. Parâmetros Mössbauer para os compósitos cel/FeSbO ₄ -I e cel/FeSbO ₄ -II.....	59

Índice de Figuras

Figura 1. Representação estereoquímica da unidade repetitiva da celulose.....	2
Figura 2. Representação da cela unitária proposta por Meyer e Misch ⁸	4
Figura 3. Algumas das transformações polimórficas da celulose	4
Figura 4. Representação esquemática da montagem utilizada para a preparação dos compósitos celulose/óxido.....	11
Figura 5. Representação esquemática da linha de difração de Raios-X do LNLS.....	17
Figura 6. Espectro de ¹³ C - CP/MAS NMR da celulose não-modificada.....	21
Figura 7. Mecanismo de degradação das cadeias de celulose. Adaptado do modelo proposto por Sarybaeva et al ⁴⁹	22
Figura 8. Espectro EDS do compósito cel/Sb ₂ O ₃ 10 obtido pelo método 1....	23
Figura 9. Micrografia eletrônica de varredura de compósitos cel/Sb ₂ O ₃ obtidos pelo método 1. A- Compósito cel/Sb ₂ O ₃ com 9,2% de óxido; B- mapeamento de antimônio da micrografia A; C- Compósito cel/Sb ₂ O ₃ com 16% de óxido; D- - mapeamento de antimônio da micrografia C. A escala nas figuras indica 10 μm.	25
Figura 10. Curvas termogravimétricas dos compósitos Cel/Sb ₂ O ₃ em atmosfera inerte de argônio. As diferentes curvas estão identificadas na legenda do gráfico.....	26
Figura 11. Curvas de DSC dos compósitos Cel/Sb ₂ O ₃ preparados pelo método 1, com diferentes massas de óxido incorporado.	27
Figura 12. Espectro XPS dos compósitos Cel/Sb ₂ O ₃ , síntese pelo método 1, com diferentes concentrações de óxido. (A) 2,0%; (B) 5,0%; (C) 9,0%; (D) 16,5%.	28

- Figura 13. Espectro XPS dos compósitos cel/Sb₂O₃, síntese pelo método 2, com diferentes concentrações de óxido. (A) 2,0%; (B) 5,0%; (C) 9,0%;...29
- Figura 14. Difrátogramas de Raios-X dos compósitos cel/Sb₂O₃ preparados pelos métodos de hidrólise 1 (gráfico A) e 2 (gráfico B). As diferentes curvas de cada gráfico estão identificadas nas respectivas legendas.34
- Figura 15. Espectro de absorção do gálio.35
- Figura 16. Variação do sinal síncrotron com energia.36
- Figura 17. Comparação entre as intensidades de espalhamento obtidas para os difratogramas convencional e síncrotron para celulose não-modificada ...37
- Figura 18. Comparação entre as intensidades de espalhamento obtidas pelos difratogramas convencional e síncrotron para Sb₂O₃ cúbico37
- Figura 19. Difrátogramas de Raios-X obtido com luz síncrotron. Curva A- cel/Sb₂O₃ 9,0% - método2. Curva B-celulose não modificada. Curva C- Sb₂O₃ ortorrômbico.....38
- Figura 20. Curvas de TGA (9A) e DSC (9B) dos compósitos Acel/Sb₂O₃ em atmosfera de ar sintético. Velocidade de aquecimento 5°C/min.40
- Figura 21. Difrátogramas de Raios-X dos compósitos Acel/Sb₂O₃ com diferentes concentrações de óxido.....41
- Figura 22. Espectro XPS dos compósitos Acel/Sb₂O₃ com diferentes concentrações de óxido. (A) 4%; (B) 12%; (C) 20%.....42
- Figura 23. Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos Acel/Sb₂O₃. (A) Fratura do filme compósito Acel/Sb₂O₃ 20%; (B) Mapeamento EDS de Sb da micrografia A; (C) Hábito cristalino do compósito Acel/Sb₂O₃ 10%; (D) Ampliação de uma região da micrografia (C); (E) migração de partículas de Sb₂O₃ em filme com 10% de óxido; (F) migração de partículas de Sb₂O₃ em filme com com 20% de óxido. O tempo de envelhecimento dos filmes (E) e (F) é o mesmo.....45

Figura 24. EDS do compósito cel/FeSbO ₄ -II	47
Figura 25. Fotografia dos compósitos cel/FeSbO ₄ e da amostra controle de celulose com FeCl ₃ . A- celulose/FeCl ₃ . B- compósito cel/FeSbO ₄ com 2,5 % de material. C- compósito cel/FeSbO ₄ com 4,5 % de material.....	48
Figura 26. Micrografias eletrônicas de varredura do sistema cel/FeSbO ₄ . A- Foto de elétrons secundários do compósito cel/FeSbO ₄ com 4,5% de material; B- Mapeamento de antimônio da micrografia A; C- Mapeamento de ferro da micrografia A; D- Foto de elétrons secundários do compósito cel/Sb ₂ O ₅ com 4,5% de óxido.	49
Figura 27. TGA dos compósitos Cel/Sb ₂ O ₅	50
Figura 28. TGA dos compósitos Cel/FeSbO ₄	51
Figura 29. DSC dos compósitos cel/Sb ₂ O ₅ em atmosfera de ar sintético e da amostra controle cel/FeCl ₃	52
Figura 30. DSC dos compósitos cel/FeSbO ₄ em atmosfera de ar sintético e da amostra controle cel/FeCl ₃	52
Figura 31. Espectro XPS dos compósitos cel/Sb ₂ O ₅ e cel/FeSbO ₄ . A. Amostra controle cel/FeCl ₃ ; B. Compósito cel/Sb ₂ O ₅ com 2,5% de óxido; C. Compósito cel/Sb ₂ O ₅ com 4,5% de óxido; D. Compósito cel/FeSbO ₄ com 2,5% de óxido; E. Compósito cel/FeSbO ₄ com 4,5% de óxido.....	54
Figura 32. Espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, dos compósitos cel/FeSbO ₄ -I e cel/FeSbO ₄ -II.	58

1. Introdução

A celulose foi descoberta em 1838¹ através de Anselme Payen, um botânico francês, que isolou pela primeira vez celulose e lignina a partir de madeira. Sabe-se hoje que a celulose é um dos materiais orgânicos mais abundantes do nosso planeta².

A celulose é a base estrutural das células das plantas, mas também é encontrada em bactérias, fungos e mesmo em animais. A quantidade de celulose encontrada em diferentes materiais varia de acordo com a espécie. No algodão e rami este valor é superior a 90%. Em madeiras e bambús de 40-50% e em bactérias de 20-30%³.

A função primordial da celulose é a estruturação. Isto é bem ilustrado nas madeiras, onde a celulose está acompanhada de outras polioses e lignina em uma íntima associação. A extração da celulose é feita com tratamentos químicos a base de solventes, sendo a madeira, sua principal fonte comercial⁴.

A celulose é a base de muitos produtos comerciais como papel, filmes, fibras e aditivos. Usando-se diferentes agentes de polpeamento, condições ácidas, alcalinas ou neutras e pressão, polpas com diferentes propriedades são obtidas. Para muitos usos a polpa deve ser purificada sendo que a produção de filmes, fibras ou derivados exigem um alto grau de pureza⁵.

1.1 Constituição e configuração

A celulose consiste de unidades de anidroglicopiranoses ligadas de modo a formar uma cadeia molecular. As unidades são ligadas através de ligações glicosídicas $\beta(1,4)$. Duas unidades adjacentes de glicose são

ligadas pela eliminação de uma molécula de água entre seus grupos hidroxílicos nos carbonos 1 e 4. A posição β do grupo OH do carbono 1 impõe uma rotação da unidade seguinte de glicose ao redor do eixo C1-C4 do anel de piranose⁶. Uma representação estereoquímica da fórmula da celulose é mostrada na Figura 1. O comprimento da unidade repetitiva é de 1,03 nm. Apesar da presença de grupos OH nas duas extremidades da cadeia de celulose, estes grupos apresentam comportamento distinto. O grupo OH do carbono 1 (C1-OH) é um grupo derivado de um aldeído hidratado da formação do anel por uma ligação hemiacetal intramolecular.

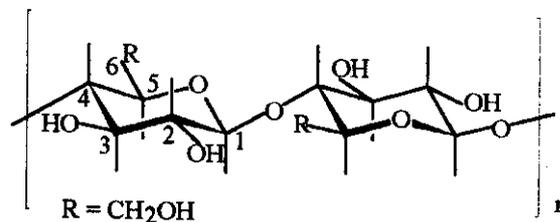


Figura 1. Representação estereoquímica da unidade repetitiva da celulose

Esta é a razão pela qual o grupo OH da terminação C1 possui propriedades redutoras, enquanto que o grupo OH da terminação C4 é uma hidroxila do tipo álcool sem propriedades redutoras.

As cadeias de celulose apresentam-se na forma alongada com as unidades de glicose arranjadas em planos. Este arranjo é explicado por três características deste material. A primeira é o tipo de ligação glicosídica β . Somente a posição β do grupo hidroxílico na posição C1 permite uma alongação da cadeia molecular. Um grupo α -OH e uma correspondente ligação α -glicosídica levaria a uma cadeia molecular na forma de hélice como ocorre com a amilose no amido.

A segunda vem da conformação do anel de piranose. Anéis hexagonais curvos como ciclohexano, pirano e piranose, podem ocorrer em várias conformações com formas limites barco e cadeira. A celulose adota a forma de menor energia, a cadeira, que apresenta energia 23 kJ/mol menor que a cadeira.

A terceira diz respeito aos dois possíveis posicionamentos dos grupos OH na forma cadeira. Estes grupos OH 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. Nesta conformação as unidades de glicose estão arranjadas em um mesmo plano.

1.2 Estruturas Supramoleculares

No estado sólido as ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose não estão ao acaso, mas sim de forma regular resultando em um sistema ordenado com arranjos cristalinos. Estes arranjos foram observados pela primeira vez em 1913⁷ por Nishikawa e Ono através da difração de Raios-X. Vários estudos foram realizados nos anos seguintes por diversos pesquisadores tendo como resultado diversos modelos de unidade cristalina da celulose, sendo que o modelo proposto por Meyer e Misch⁸ é válido até hoje nas suas principais características. A Figura 2 mostra a representação deste esquema.

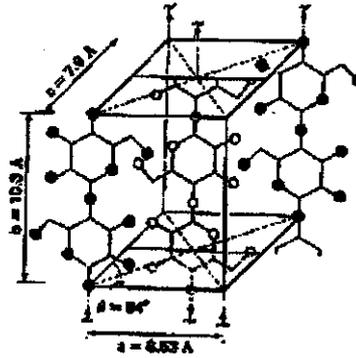


Figura 2. Representação da célula unitária proposta por Meyer e Misch⁸.

Devido aos possíveis arranjos das cadeias da celulose, podem existir diversos arranjos cristalinos: I, II, III, IV e X. Tratamentos químicos e térmicos podem alterar o cristal, dando origem a estes polimorfos. Alguns destes tratamentos estão ilustrados na Figura 3⁹. Destes polimorfos os mais importantes no que se refere a utilização comercial são a celulose-Na, celulose II, além da celulose nativa (celulose I).

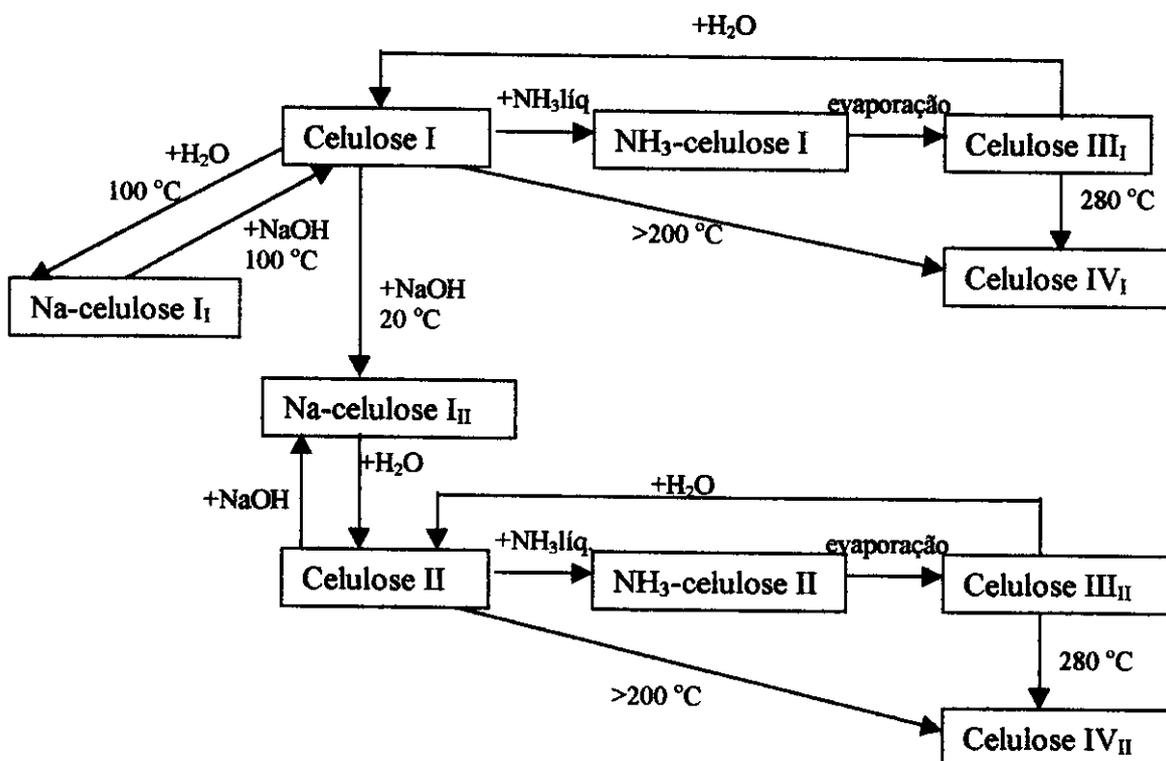


Figura 3. Algumas das transformações polimórficas da celulose

A diferença básica entre estas várias formas de celulose diz respeito à forma da cela unitária e suas dimensões. A Tabela 1 mostra alguns os valores compilados para alguns polimorfos de celulose.

Tabela 1. Comparação entre os parâmetros de cela unitária de diferentes polimorfos de celulose

Tipo	Sistema cristalino	Fonte	Dimensões (nm)				Ref.:
			a	b	c	β (graus)	
I	monoclínico	<i>Valonia ventricosa</i>	0,785	0,814	1,034	96,6	6,7
II	monoclínico	Rayon	0,918	0,793	1,031	117,3	9
II	monoclínico	Algodão mercerizado	0,899	0,802	1,036	116,6	10
III _I	monoclínico	Ramie tratado com amônia líquida	1,025	0,778	1,034	122,4	11
IV _I	ortogonal	Celulose III _I	0,803	0,813	1,034	---	12
IV _{II}	ortogonal	Celulose III _{II}	0,799	0,810	1,034	---	12

1.3 Derivados de celulose

A celulose pode ser utilizada na sua forma original de fibras, ou através de derivados. Normalmente, a modificação química da celulose é feita por reações que envolvem seus grupos hidroxila que são os mais reativos da cadeia¹³. Estes grupos podem sofrer diferentes reações como oxidação, eterificação ou esterificação.

Os derivados mais utilizados são os provenientes da acetilação da celulose que fornecem os acetatos de celulose. Estes compostos podem

apresentar diferentes graus de substituição do grupo hidroxila fornecendo mono, di e triacetato de celulose, que possuem, respectivamente, graus de substituição de 0,75-1,0; 1,0-2,4, e >2,7.¹⁴

O produto comercial mais conhecido desta série de ésteres é o acetato de celulose que apresenta grau de substituição entre 2,5 e 2,8. Os mono e diacetatos de celulose são proveniente da desacetilação do triacetato de celulose.

1.4 Compósitos celulose/óxido inorgânico

Materiais compósitos são preparados visando-se unir de maneira sinérgica diferentes componentes. Existem exemplos destes tipos de materiais na natureza como as madeiras (compósitos de celulose, lignina e outras polioses) e dentes (compósitos de dentina e hidroxiapatita)¹⁵.

A utilização de celulose ou seus derivados na preparação de compósitos apresenta como vantagens intrínsecas do sistema, seu baixo custo, biodegradabilidade e facilidade na preparação e manuseio.

A celulose na forma nativa é um composto que apresenta estabilidade térmica na faixa dos 200 °C e excelente resistência a solventes. Esta inércia da celulose em relação a grande maioria dos solventes pode dificultar sua utilização, na forma nativa, em aplicações onde uma etapa de processamento seja necessária. Esta dificuldade é removida utilizando-se seus derivados acetilados que são solúveis em solventes orgânicos comuns, permitindo seu uso em diferentes formas como filmes, fibras ou *pellets*.

Apesar do potencial de aplicação destes sistemas celulose/óxido, são encontrados poucos exemplos de sua utilização na literatura. Dentre as

aplicações descritas encontram-se troca iônica^{16,17}, imobilização enzimática¹⁸⁻²¹, osmose reversa²² e adsorção de espécies químicas em solução²³⁻²⁵. Estes sistemas foram objeto de recentes revisões.^{26,27}

A preparação destes compósitos varia dependendo da forma que se deseja obter da celulose: fibra ou filme. Na forma de fibra, a celulose é misturada à uma solução aquosa ou não-aquosa de um precursor do óxido que é então hidrolisado²⁸. Para a obtenção de filmes, pode-se utilizar dois processos: a) acetato de celulose e o reagente precursor são dissolvidos em um solvente não-aquoso²⁹, moldados como filmes pelo processo de inversão de fases e hidrolisado; b) a membrana previamente preparada é imersa em uma solução do reagente precursor e submetido à hidrólise.³⁰

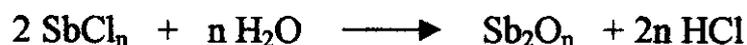
1.5 Antimônio e compostos

Compostos de antimônio já eram conhecidos nos remotos tempos da antigüidade. O sulfeto de antimônio, por exemplo, conhecido como estibnita era usado nos tempos bíblicos como cosmético para escurecer sobrancelhas, devido à sua cor. Foram encontradas peças de antimônio datadas de 4000 A.C., bem como utensílios de cobre revestidos com antimônio da época de 2500-2200 A.C. O primeiro nome dado a este elemento foi *stibium* dado por Pliny (50 D.C.). O nome atual, antimônio, data de 800 D.C. e foi encontrado nos manuscritos de Jabir.

O sulfeto de antimônio, estibnita, de forma molecular Sb_2S_3 , é o minério mais importante de antimônio e serve de precursor para vários de seus compostos. A sua ocorrência está concentrada em minas da China, África do Sul, México, Bolívia e Chile.³¹

Os óxidos de antimônio apresentam propriedades anfóteras, podendo atuar como ácidos ou bases dependendo da condição.³² São conhecidas diferentes composições destes óxidos que também apresentam polimorfismo. As duas formas comuns do Sb_2O_3 são a senarmonita, de cela unitária cúbica, e a valentinita de estrutura ortorrômbica.³³ As fases polimórficas do Sb_2O_4 são a fase α -cervantita (ortorrômbica) e uma fase β monoclinica que ocorre a altas temperaturas. O Sb_2O_5 que ocorre na forma hidratada ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) também é denominado de *ácido antimônico* devido a acidez de seus prótons. Esta propriedade lhe confere propriedades úteis de troca iônica.³⁴⁻³⁶ A desidratação e decomposição térmica do Sb_2O_5 produz o Sb_6O_{13} . A sequência no aquecimento fornece o Sb_2O_4 como produto final.

Os óxidos Sb_2O_3 e Sb_2O_5 podem ser obtidos a partir da hidrólise de seus cloretos, através da seguinte representação genérica:



2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivos principais:

Desenvolver uma metodologia apropriada para a preparação reprodutiva de compósitos estáveis entre matrizes celulósicas (α -celulose e acetato de celulose) e óxidos de antimônio (III) e (V);

Estudar as interações existentes entre o substrato e os óxidos incorporados;

Verificar a influência do método de hidrólise do SbCl_3 sobre a estrutura do óxido Sb_2O_3 formado;

Caracterizar química e morfologicamente estes compósitos através de técnicas espectroscópicas (NMR, XPS), de difração de Raios-X, análise térmica (TGA e DSC), e microscopia eletrônica de varredura.

Estudar a formação da fase FeSbO_4 a partir do compósito celulose/ Sb_2O_5 como precursor.

3. Parte Experimental

3.1 Preparação dos Compósitos

A preparação dos compósitos será descrita separadamente de acordo com a matriz utilizada, α -celulose ou acetato de celulose.

3.1.1 Compósitos α -celulose/Sb₂O₃ (cel/Sb₂O₃)

Estes compósitos foram preparados a partir da hidrólise de um precursor do óxido (SbCl₃) impregnado em matriz de celulose.

O procedimento incluía a dissolução de uma quantidade desejada do precursor em solução etanólica, que era mantida sob fluxo de nitrogênio, sob agitação magnética por cerca de 4 horas, em um balão de fundo redondo. Ver esquema na Figura 4. Esta etapa visava o entumescimento das fibras com o precursor. Após a evaporação do etanol, o material impregnado era seco em linha de vácuo por 1 hora, a temperatura ambiente e submetido, em seguida a um fluxo de gás amônia anidro por mais 4 horas para hidrólise do precursor. Este método será denominado Método 1. Alternativamente utilizou-se um fluxo de gás proveniente de uma mistura 1:1, em volume, de água e hidróxido de amônio, Método 2. Transcorrido este tempo o material foi exaustivamente lavado com água até teste negativo para íons cloreto e seco novamente em linha de vácuo por 2 horas a 80 °C.

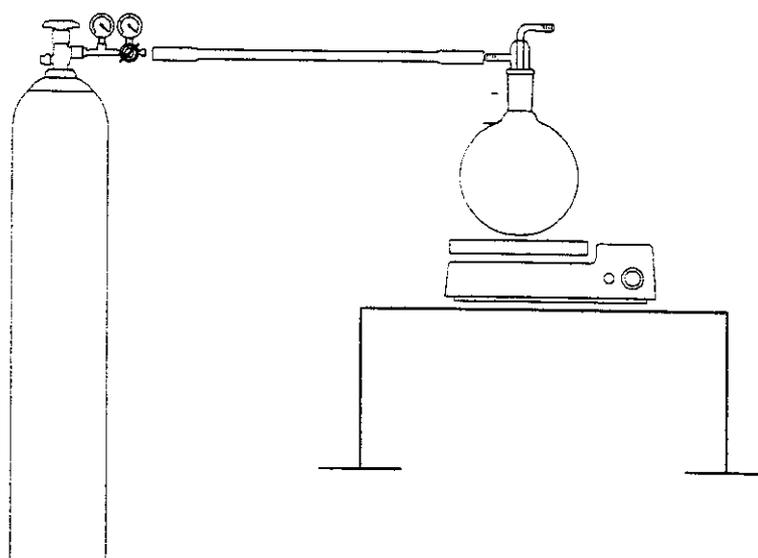


Figura 4. Representação esquemática da montagem utilizada para a preparação dos compósitos celulose/óxido.

3.1.2 Compósitos α -celulose/ Sb_2O_5 (cel/ Sb_2O_5)

A preparação destes compósitos seguiu um procedimento similar ao anterior, substituindo-se o precursor por SbCl_5 em solução de diclorometano. Os tempos de entumescimento e hidrólise também foram reduzidos pois no caso do antimônio (V) gera-se muito mais HCl que, em contato prolongado com a celulose, degrada-a. Os tempos utilizados foram de 2 horas para o entumescimento das fibras e hidrólise do precursor.

3.1.3 Compósitos acetato de celulose/ Sb_2O_3 (Acel/ Sb_2O_3)

Inicialmente foi preparada uma solução 10% em massa de acetato de celulose em uma mistura de acetona e ácido acético glacial, (64-36% em massa, respectivamente). Esta solução foi agitada por 24 horas obtendo-se uma solução viscosa e homogênea do polímero. Alíquotas de 5 g deste

material foram separadas e tiveram adicionadas a si, quantidades desejadas de SbCl_3 , de modo a obter-se compósitos com 5, 10, 20 e 30%, em massa, do óxido. Após a dissolução do material adicionado, espalhou-se este material sobre uma placa de vidro com o auxílio de um extensor que controlava a espessura do filme obtido em 200 μm . Este filme foi deixado evaporar por 5 minutos a temperatura ambiente e colocado em uma solução de água e hidróxido de amônio concentrado (1:1) em volume, por 15 minutos. Os filmes foram então retirados da placa de vidro e estocados em frascos com água destilada. Para os compósitos contendo a partir de 10% do óxido, o aspecto visual do filme era opalescente.

3.1.4 Preparação do compósito celulose/ FeSbO_4 (cel/ FeSbO_4)

Este material foi preparado imergindo-se os compósitos cel/ Sb_2O_5 preparados como anteriormente descrito, em uma solução 0,1 mol/L de FeCl_3 por 24 horas. Após este tempo o material foi lavado e seco em linha de vácuo a 80 °C, por 2 horas. O material resultante apresentou coloração alaranjada.

Para este sistema foi preparada uma amostra controle feita a partir de celulose não-modificada, imersa em solução de FeCl_3 . Este controle recebeu a denominação de cel/ FeCl_3 .

3.2 Caracterização dos Compósitos

Os materiais foram caracterizados através de diversas técnicas disponíveis, entre as quais: difração de Raios-X para caracterização da forma cristalina do Sb_2O_3 obtido nos compósitos e verificar a influência dos tratamentos na cristalinidade da celulose. Ressonância magnética nuclear através da técnica de ^{13}C CP-MAS, para avaliação do grau de cristalinidade dos materiais e obter informações sobre as interações existentes nos

compósitos. Análise térmica (TGA e DSC) para verificar a influência da presença dos óxidos no comportamento térmico da matriz; medida de área superficial pelo método B.E.T.; espectroscopia de fotoelétrons (XPS) para análise química da superfície dos compósitos e microscopia eletrônica de varredura para avaliação do grau de dispersão do óxido sobre a matriz, e efeitos de degradação provocados nas fibras de celulose. A quantidade de óxido incorporado às matrizes foi avaliada por calcinação e medidas de fluorescência de Raios-X. Para a confirmação das estruturas cristalinas formadas nos compósitos cel/Sb₂O₃ foram feitas medidas de difração de Raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica de FRX baseia-se na excitação da amostra por uma radiação proveniente de um tubo de descarga de Raios-X. Este feixe incide sobre a amostra e excita elétrons das camadas mais internas, K e L. Elétrons de camadas mais externas ocupam estes espaços vagos com emissão de radiação que é detectada pelo aparelho. Esta radiação é característica de cada elemento químico e, portanto, sua intensidade pode ser utilizada na determinação qualitativa e quantitativa de um dado elemento.

Esta técnica foi utilizada para a determinação da quantidade de antimônio e ferro presente nos compósitos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro TRACOR Northern equipado com janela de berílio.

3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (¹³C-NMR)

A técnica de NMR foi utilizada no estado sólido visando-se determinar o grau de cristalinidade da celulose e de seus compósitos com óxido de

antimônio. Para este fim a técnica adequada é a de rotação em ângulo mágico que foi utilizada pela primeira vez para este fim em 1984. A análise dos espectros pode também fornecer informações sobre as modificações que ocorrem nos ambientes químicos dos carbonos da celulose após sua modificação com óxido.

O aparelho utilizado foi o Bruker AC 300P, com sequência de pulsos com intervalos de 2 ms e tempo de contato de 1ms. O tempo de acumulação foi de 53 ms. A frequência de rotação em ângulo mágico foi de 4050 Hz.

O padrão de deslocamento químico utilizado foi o TMS.

3.2.3 Área Superficial Específica

Os valores de área superficial dos compósitos foram obtidos através da método de B.E.T., com equipamento Flowsorb II 2300.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os compósitos foram colocados sobre uma fita condutora de carbono dupla-face aderida a um porta-amostra de latão. Em seguida, recobriu-se o material com uma camada condutora de ouro, através de um metalizador Balzer, modelo MED 020. Para as micrografias das fraturas dos filmes, estes foram imersos em nitrogênio líquido e fraturados, sendo então dispostos verticalmente em um porta-amostra adequado. O processo de metalização foi o mesmo.

O equipamento utilizado foi o JEOL, modelo JXA 840 A, equipado com microsonda com detector de energia dispersiva (EDS) da TRACOR Northern. A tensão de aceleração utilizado foi de 20 kV.

3.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos compósitos foi estudada através das medidas de TGA. Foram feitas medidas em atmosfera inerte de argônio e em ar sintético. Utilizou-se cerca de 5 mg de material que foi aquecido na atmosfera indicada a velocidade de 5 °C/min.

O equipamento foi o Dupont modelo TGA 2050.

3.2.6 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Utilizou-se aparelho Dupont modelo DSC 2910, em atmosfera inerte de argônio ou de ar sintético, conforme indicado. A velocidade de aquecimento foi de 5 °C/min.

A calibração do aparelho foi feita através da fusão do elemento índio metálico.

3.2.7 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

Estas medidas foram feitas no Instituto de Física da Unicamp (IFGW). Utilizou-se um equipamento McPherson ESCA-36 que emite radiação $K\alpha$ proveniente da excitação do alumínio a 1486,6 eV. As medidas são feitas a uma pressão menor que 2×10^{-7} torr.

O aparelho deve ser calibrado para a determinação exata das linhas de energia. No nosso caso, o padrão utilizado foi o da energia de ligação do nível 1s do carbono de hidrocarboneto, que ocorre em 284,6 eV.

O aparelho mede a energia cinética dos elétrons (E_k) excitados pela fonte de alumínio, e através desta energia cinética chega-se a energia de ligação (E_b) através da equação:

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

onde w é a função trabalho do espectrofotômetro e $h\nu$ a energia do fóton incidente.

A estimativa das razões atômicas é feita pela razão entre as áreas dos respectivos picos de interesse. Estes valores devem ser corrigidos pelo fator de transmissão do analisador, pela secção transversal de fotoionização, além de considerar o caminho livre médio como função da energia cinética dos elétrons ejetados.

3.2.8 Difração de Raios-X (DRX)

O aparelho utilizado foi o URD-6. A voltagem de aceleração do tubo de emissão de cobre ($\text{Cu K}\alpha$ 1,54 Å) foi de 30 kV, com corrente de 20 mA. Utilizou-se a técnica de *step* com passo de 0.05 graus de 2θ , e tempo de detecção em cada ponto de 3s. A faixa de análise em 2θ utilizada foi de 5-60°.

3.2.9 Difração de Raios-X com Luz Síncrotron

Medidas de difração de Raios-X também foram utilizadas na linha de difração de Raios-X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, localizado em Campinas. O diagrama esquemático desta linha de trabalho é mostrado na Figura 5.

O alinhamento do feixe é feito utilizando-se bordas de energia conhecidas de elementos como mostrado na Tabela 2, onde é mostrada uma lista de elementos utilizados para este fim, juntamente com o comprimento de onda (λ_K) da borda K do elemento e sua respectiva energia (E_K). No nosso trabalho a energia desejada é de 10380 eV correspondendo a um comprimento de onda, λ , de 0.11944 nm (1.1944 Å).

Utilizou-se a borda do elemento Gálio de energia real de 10365 eV para calibrar a energia do feixe. O detector registrou para este elemento uma

energia de 10597 eV, portanto a energia foi ajustado para uma energia de 10612 eV para se obter o valor desejado de 10380 eV.

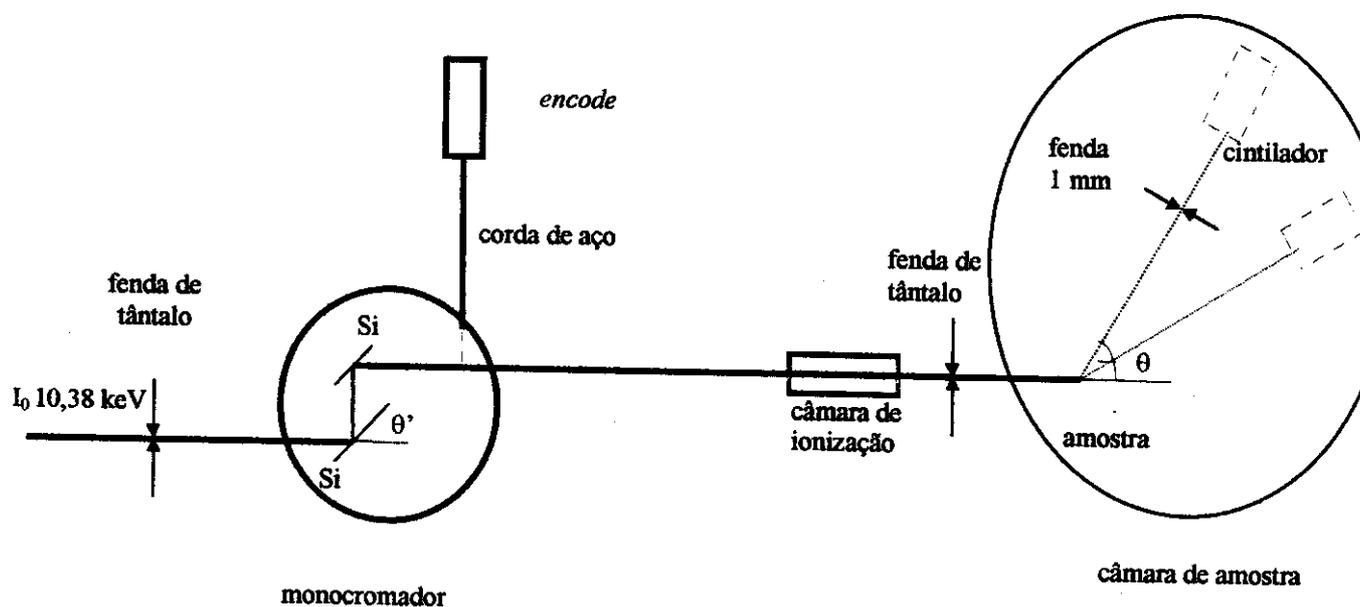


Figura 5. Representação esquemática da linha de difração de Raios-X do LNLs.

A fenda utilizada foi de 1mm de tântalo, na faixa de 2θ entre $8-60^\circ$, com 10 pontos a cada 2θ e 3 segundos em cada ponto, em condições dinâmicas, para evitar possíveis problemas com orientação preferencial. O porta-amostra tem 36 mm de diâmetro externo e 20 mm interno com 1mm de profundidade.

Tabela 2. Parâmetros dos elementos químicos utilizados para a calibração da fonte de luz síncrotron.

Elemento	Número atômico	λ_K (Å)	E_K (keV)
Titânio	22	2,4973	4,9630
Vanádio	23	2,2690	5,4623
Cromo	24	2,0701	5,9872
Manganês	25	1,8964	6,5356
Ferro	26	1,7433	7,1095
Cobalto	27	1,6081	7,7072
Níquel	28	1,4880	8,3293
Cobre	29	1,3804	8,9786
Zinco	30	1,2833	9,6579
Gálio	31	1,1957	10,365
Germânio	32	1,1165	11,101
Arsênio	33	1,0450	11,860
Selênio	34	0,9798	12,650
Zircônio	40	0,6888	17,994
Molibdênio	42	0,6198	19,997

3.2.11 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos compósitos contendo ferro foram analisados nos Departamentos de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e da Universidade Estadual de Maringá, em um espectrofotômetro operando em modo de aceleração constante. A fonte radioativa é de ^{57}Co em uma matriz de ródio. A escala de velocidade e o campo magnético foram calibrados com ferro metálico.

4. Resultados e Discussão

Os resultados serão apresentados em função do óxido incorporado ao composto celulósico utilizado como matriz do compósito. Inicialmente serão descritos os resultados dos compósitos utilizando microfibras de celulose e acetato de celulose com Sb₂O₃. Em seguida, os compósitos feitos com Sb₂O₅ e FeSbO₄ serão analisados.

4.1 Sistema cel/Sb₂O₃

A Tabela 3 mostra as quantidades de óxido incorporado à matriz de celulose para os compósitos cel/Sb₂O₃ determinadas por fluorescência de Raios-X. A Tabela 4 mostra os respectivos valores de área superficial e cristalinidade obtidos por ¹³C NMR CP-MAS.

Tabela 3. Quantidade de Óxido de Antimônio incorporada a matriz de celulose pelos diferentes métodos de hidrólise

Compósito	Valor experimental (% massa) – FRX	
	Método 1	Método 2
Cel/Sb ₂ O ₃ -2	1,7	2,0
Cel/Sb ₂ O ₃ -5	5,4	4,8
Cel/Sb ₂ O ₃ -10	9,3	9,2
Cel/Sb ₂ O ₃ -20	16,5	---

Pode-se observar que não houve variação nas quantidades incorporados pelos diferentes métodos de hidrólise do precursor. A comparação destes valores obtidos com os publicados para outros compósitos celulose/óxido mostra coerência dos valores obtidos. Para compósitos cel/Nb₂O₅³⁷ e cel/ZrO₂²⁸ também foi obtida uma massa máxima de modificação ao redor de 16%, parecendo ser este um provável valor de saturação do material suporte.

O compósito cel/Sb₂O₃, método 2, com esta quantidade de óxido não foi preparado pois com os valores menores de óxido já eram observadas as características que possibilitaram seu estudo.

Tabela 4. Grau de cristalinidade e área superficial dos compósitos cel/Sb₂O₃

Compósito	Grau de Cristalinidade (%)		Área Superficial (m ² /g)	
	Método 1	Método 2	Método 1	Método 2
celulose	36		0,6	
Cel/Sb 2	40	41	0,8	0,7
Cel/Sb 5	48	49	1,3	0,8
Cel/Sb 10	49	50	1,5	0,8
Cel/Sb 20	49	---	0,8	---

A avaliação do grau de cristalinidade foi feita através da técnica de ¹³C NMR CP-MAS. Ver Figura 6. Esta técnica foi utilizada com esta finalidade pela primeira vez, simultaneamente, por Atalla *et al.*³⁸ e Earl *et al.*³⁹ e desde então tem sido amplamente utilizada para este fim em materiais celulósicos⁴⁰⁻⁴⁸. A determinação baseia-se na observação de que o carbono-4 da estrutura da celulose indicada na Figura 1, apresenta diferentes deslocamentos químicos em ambientes amorfos ou cristalinos. A razão entre o pico cristalino (~87 ppm) e a área total do carbono-4, fornece o grau de cristalinidade. Os demais picos observados em 105,0 - 75,9 - 74,7 e 72,7 ppm são atribuídos, respectivamente, aos carbonos C¹, C², C³ e C⁵ da Figura 1. O carbono 6, C⁶, também apresenta deslocamentos diferentes em ambiente amorfo e cristalino, 65,6 e 62,9 ppm e também poderiam ser utilizados para o cálculo do grau de cristalinidade. Não é observada nenhuma variação quanto

ao deslocamento químico dos picos da celulose não-modificada em relação aos compósitos. Isto seria um indicativo de que o tipo de forças atuando nos

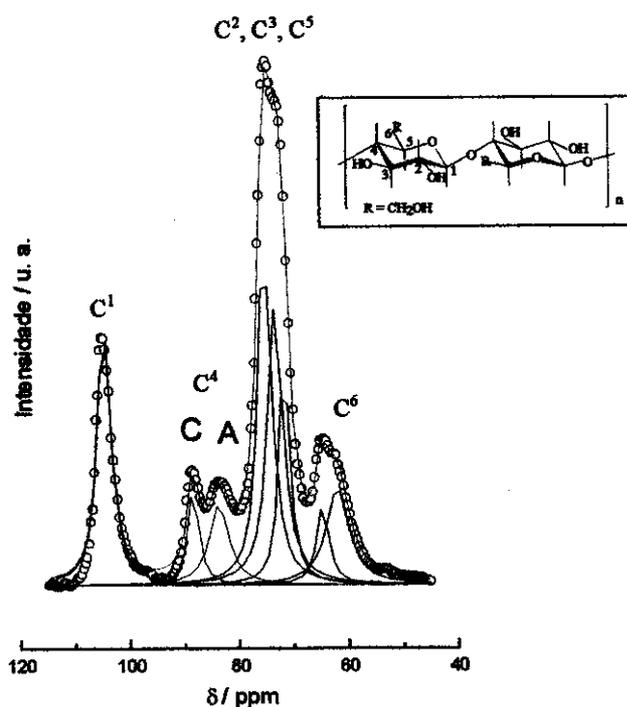


Figura 6. Espectro de ¹³C - CP/MAS NMR da celulose não-modificada.

compósitos são de curta distância, da ordem das forças de London.³⁷ Este comportamento genérico de aumento da cristalinidade após a formação dos compósitos foi observado também para outros óxidos utilizados para modificação de celulose.^{20,28,37}

É observado um aumento no grau de cristalinidade com a incorporação do óxido à celulose e que este aumento não é proporcional à quantidade de óxido incorporado, sendo que o máximo de cristalinidade obtido já é alcançado com menor quantidade de óxido. Este aumento na cristalinidade foi explicado utilizando-se o modelo proposto por Sarybaeva *et al.*⁴⁹, Figura 7, considerando-se o nosso precursor como sendo um ácido de Lewis que ataca

as cadeias de celulose preferencialmente na área amorfa, conforme diagrama a seguir.

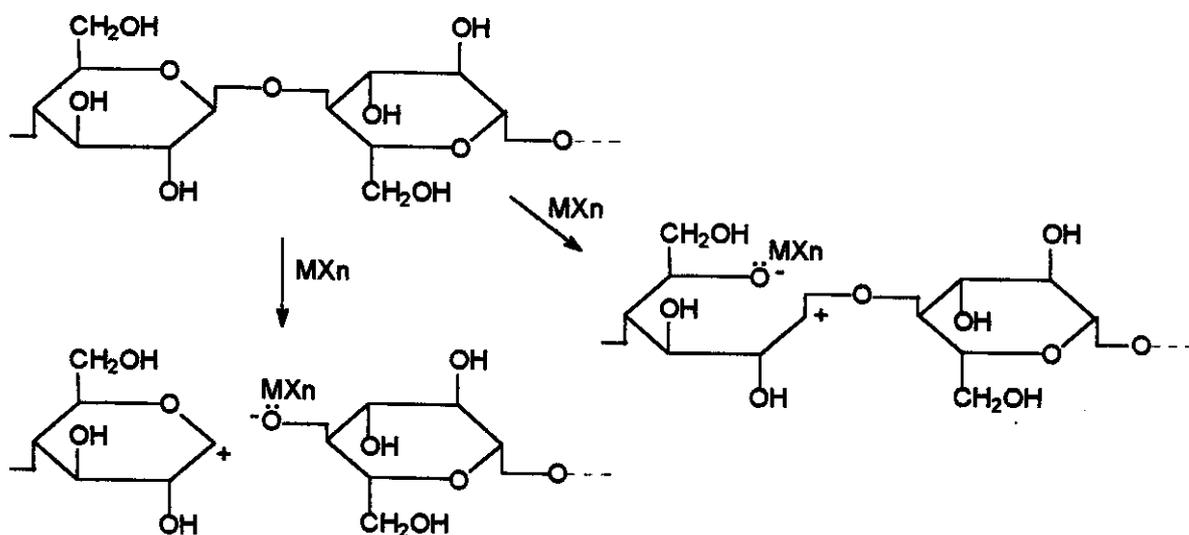


Figura 7. Mecanismo de degradação das cadeias de celulose. Adaptado do modelo proposto por Sarybaeva et al⁴⁹.

Por este modelo o ácido de Lewis com seu orbital livre pode atacar a cadeia celulósica no oxigênio glicosídico ou no oxigênio tipo éter do anel, levando a um rompimento das cadeias. Além deste fator de ataque do precursor, o aumento de cristalinidade pode ser explicado pela geração de HCl durante a hidrólise do precursor. Este ácido gerado no meio reacional pode provocar uma hidrólise ácida da celulose.² Este ataque ocorre preferencialmente nas áreas amorfas da celulose que são mais suscetíveis à permeação do ácido. Com a destruição destas áreas amorfas, o grau relativo de cristalinidade determinado é aumentado.

A presença dos elementos metálicos nos compósitos foi verificada através dos espectros de Raios-X (EDS) obtidos durante o mapeamento em microscópio eletrônico destes materiais. Na Figura 8 é mostrado um espectro

para o compósito o cel/Sb₂O₃ 10 obtido pelo método 1. Os demais elementos presentes nestes espectros são provenientes do processo experimental. O porta-amostra (*stub*) utilizado era de latão (mistura de cobre e zinco). Estes *stubs* estavam colocados em um recipiente de alumínio. A metalização foi feita com ouro. Não utilizou-se metalização com carbono por este processo apresentar uma eficiência menor que a de ouro e diminuir a visibilidade dos materiais em mapeamento.

Nas Figuras 9A-9D são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para os compósitos cel/Sb₂O₃ com duas diferentes concentrações de óxido, e respectivos mapeamentos. Nota-se que no caso do compósito com menor quantidade de óxido (9A) não são observadas partículas de óxido sobre a superfície do material, o que ocorre para o compósito com mais óxido (9 C). Pode-se notar que não há formação de aglomerados ou ilhas nos materiais que, dentro da magnitude de observação, estão uniformemente distribuídos sobre o material. Esta observação é válida para ambos os compósitos.

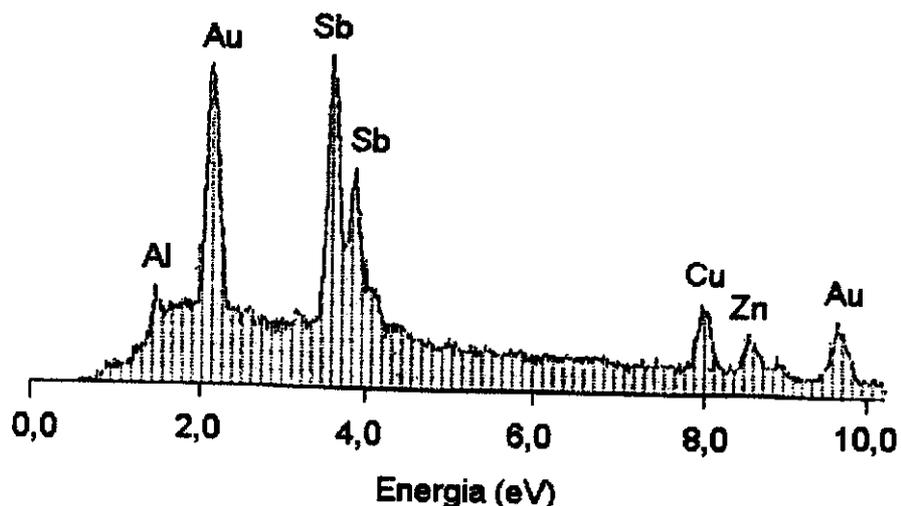


Figura 8. Espectro EDS do compósito cel/Sb₂O₃ 10 obtido pelo método 1.

A análise termogravimétrica (TGA), Figura 10, dos compósitos em atmosfera inerte mostrou que a estabilidade térmica da celulose diminuiu com a presença do óxido. O início da temperatura de degradação diminuiu cerca de 30 °C, passando de 315 °C para 285 °C na média dos compósitos. Observa-se também a presença de uma nova etapa de degradação nos compósitos, sugerindo que a presença do óxido induz a um novo processo de degradação. Sabe-se da literatura que a degradação da celulose em atmosfera inerte ocorre através da formação de levoglucosanas e, em seguida de CO, CO₂ e compostos voláteis.⁵⁰⁻⁵²

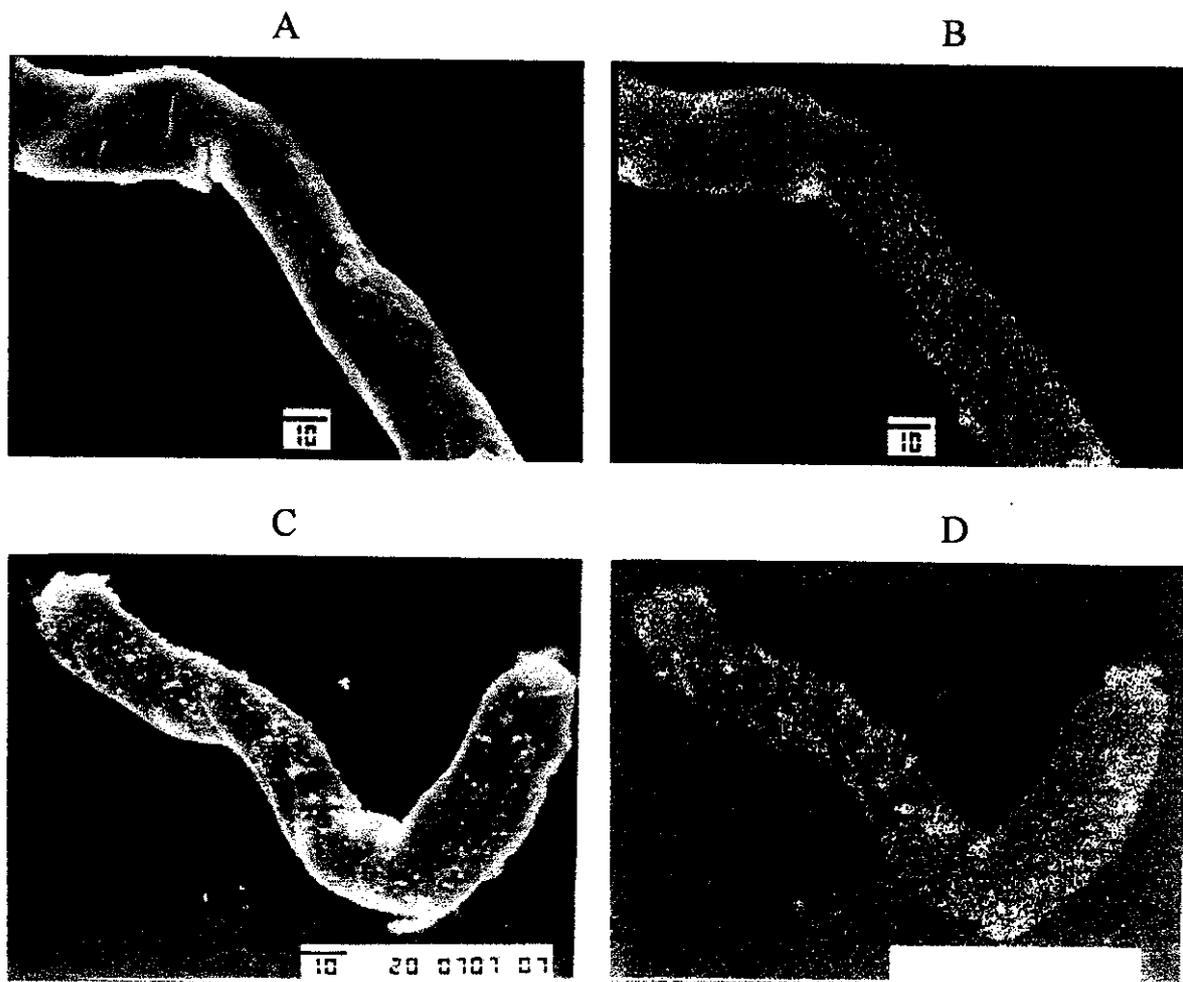


Figura 9. Micrografia eletrônica de varredura de compostos cel/Sb₂O₃ obtidos pelo método 1. A- Compósito cel/Sb₂O₃ com 9,2% de óxido; B- mapeamento de antimônio da micrografia A; C- Compósito cel/Sb₂O₃ com 16% de óxido; D- - mapeamento de antimônio da micrografia C. A escala nas figuras indica 10 µm.

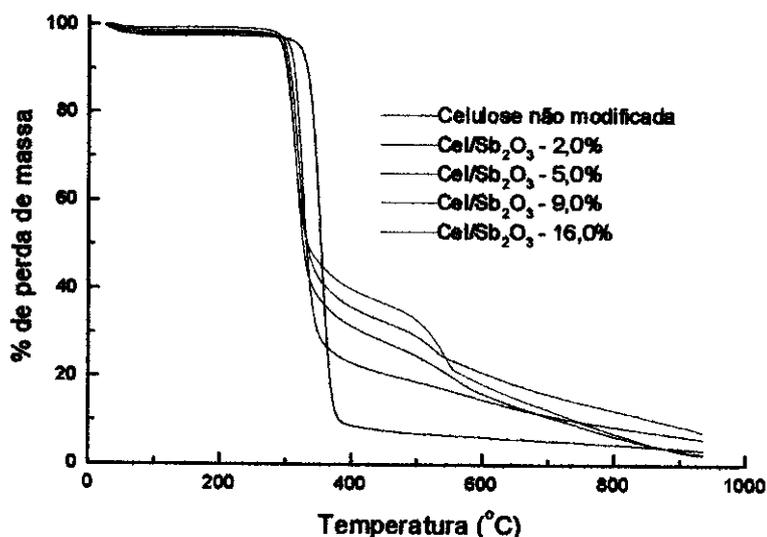


Figura 10. Curvas termogravimétricas dos compósitos Cel/Sb₂O₃ em atmosfera inerte de argônio. As diferentes curvas estão identificadas na legenda do gráfico.

A energia envolvida nestes processos degradativos foi estudada por DSC (Figura 11). Por estes resultados pode-se observar novamente o deslocamento da energia envolvida nestes processos para uma temperatura mais alta e que a energia necessária para sua degradação é menor na presença do óxido. Nos compósitos Cel/Sb₂O₃ há a presença de duas transições endotérmicas, a primeira associada a retirada de água do material, que na presença do óxido necessita de maior energia e ocorre a uma temperatura mais baixa. Já a degradação da celulose parece ocorrer em um processo de duas etapas, sendo a primeira, uma transição endotérmica é devido a ruptura da cadeia celulósica e é de menor energia nos compósitos do que na celulose pura; enquanto que a segunda etapa é exotérmica e deve estar relacionada à quebra das ligações glicosídicas do anel. A etapa exotérmica pode ocorrer por um processo catalítico pela presença do óxido.

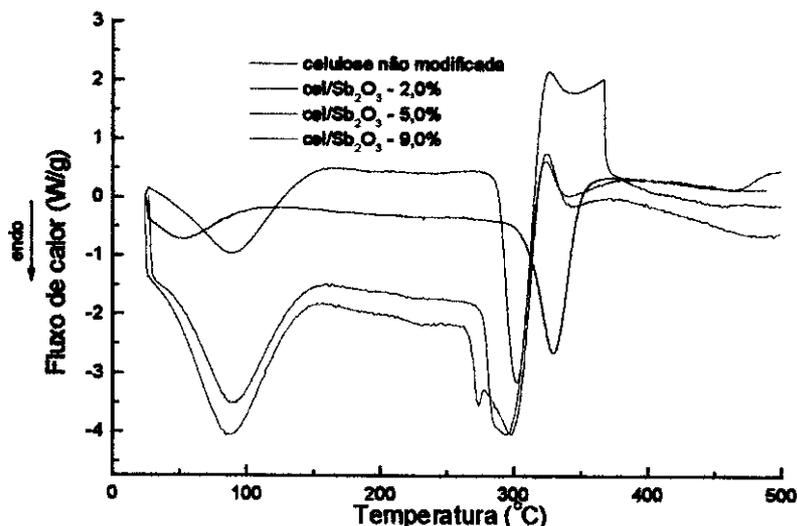


Figura 11. Curvas de DSC dos compósitos Cel/Sb₂O₃ preparados pelo método 1, com diferentes massas de óxido incorporado. Atmosfera de ar sintético.

A análise por XPS (Figuras 12 e 13) dos compósitos não revelou diferenças entre os materiais preparados pelos diferentes métodos, com exceção da razão Sb 4d/O 2s que será discutida. A superfície analisada dos compósitos é ao redor de 100 nm. Foram observados picos referentes aos fotoelétrons dos níveis C 1s, O 2s e Sb 4d, Sb 3d_{3/2} e Sb 3d_{5/2}. A análise quantitativa foi realizada através da razão entre as áreas dos picos O 2s e Sb 4d e mostrou que há um aumento na concentração de antimônio na superfície com o aumento da quantidade de óxido incorporado. Estes picos foram escolhidos para este propósito pois há sobreposição entre os níveis O 1s e Sb 3d_{5/2}. São observados 3 picos referentes ao carbono em energias de 288.3, 286.4 e 284.6 eV que são atribuído, respectivamente, C¹, C²⁻⁶ (ver numeração na Figura 1) e C^s (pico padrão de carbono hidrocarboneto).⁵³⁻⁵⁵ Não há deslocamento dos picos de nenhum dos componentes sugerindo que, na superfície, as interações são fracas. Considerando o mecanismo proposto na Figura 2 para a degradação da celulose poderia se esperar uma diminuição na intensidade do pico C¹ pois é neste carbono que ocorre a degradação das

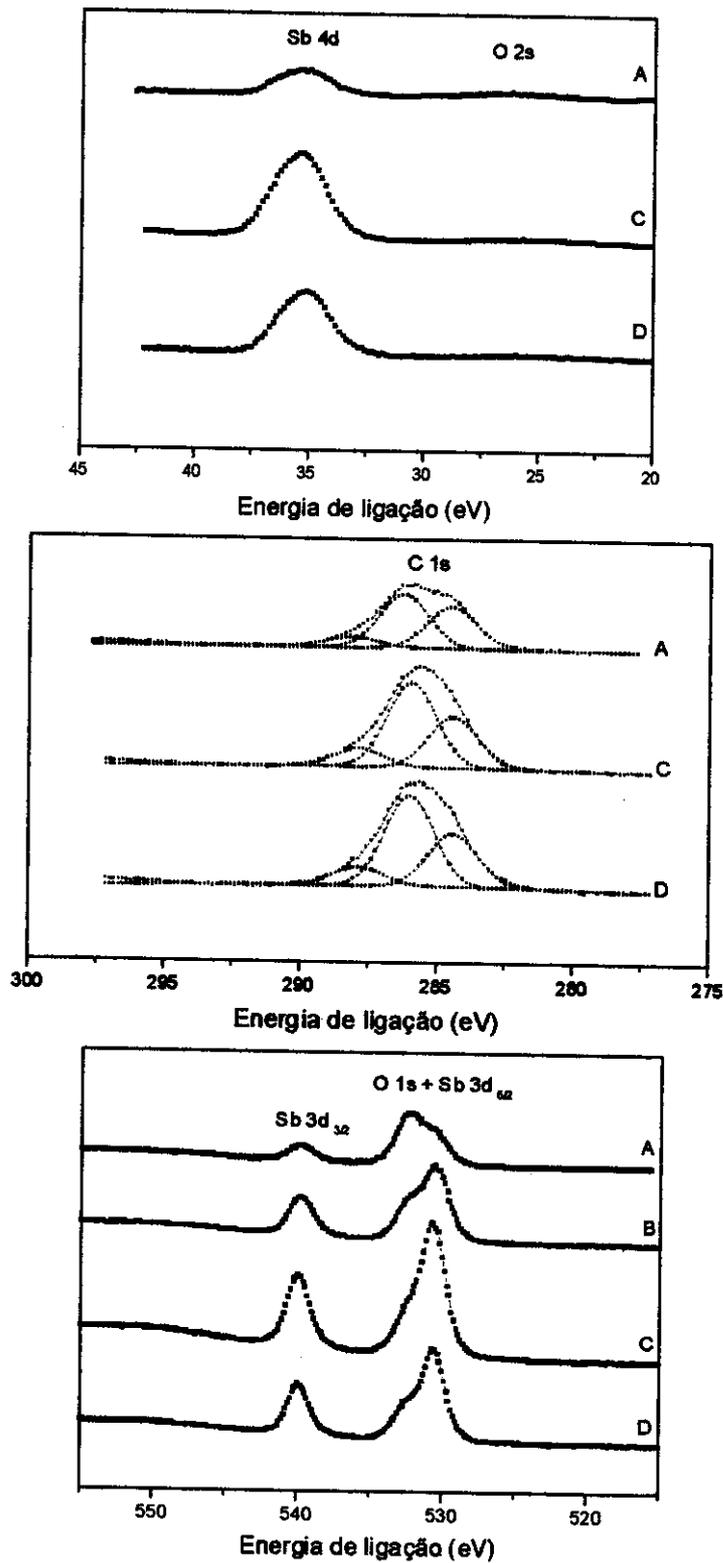


Figura 12. Espectro XPS dos compostos Cel/Sb₂O₃, síntese pelo método 1, com diferentes concentrações de óxido. (A) 2,0%; (B) 5,0%; (C) 9,0%; (D) 16,5%.

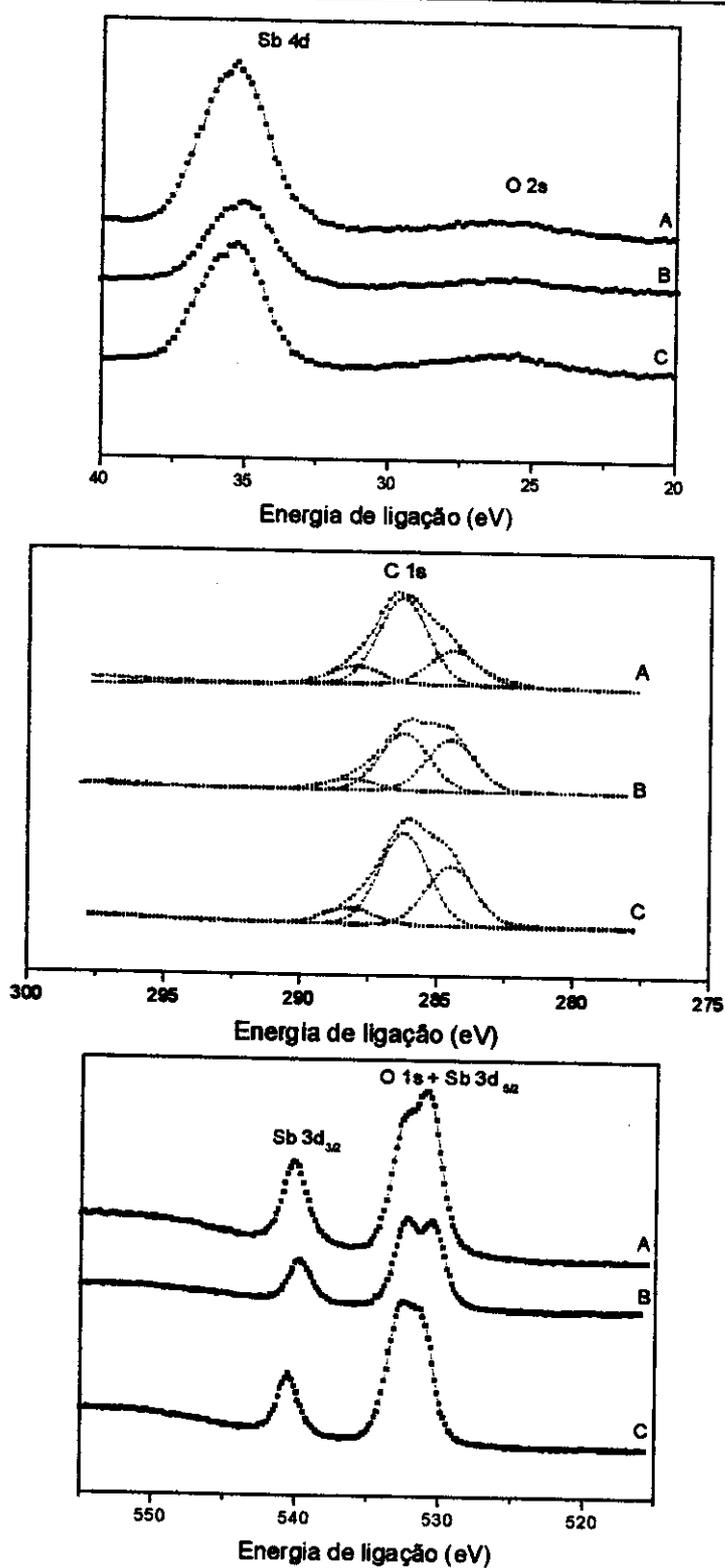


Figura 13. Espectro XPS dos compósitos cel/Sb₂O₃, síntese pelo método 2, com diferentes concentrações de óxido. (A) 2,0%; (B) 5,0%; (C) 9,0%;

cadeias de celulose. A não observação deste fato não descarta tal hipótese, mas apenas indica que ela não ocorre na superfície do material e sim no seu interior onde estão concentradas as regiões amorfas do material.

Na Tabela 5 estão indicadas as posições e larguras à meia-altura dos picos Sb 3d_{3/2}, além da energia, largura à meia altura e área relativa para os picos C 1s.

As razões atômicas determinadas para estes espectros encontram-se listadas na Tabela 6.

Pode-se observar na Tabela 6 que há uma diminuição na razão O 2s/Sb 4d conforme aumenta-se a quantidade de óxido incorporado ao compósito para a síntese 1 e comportamento distinto para a síntese 2. Estes resultados foram explicados considerando-se que indicam uma diferença de posicionamento do óxido na matriz de celulose. Na síntese 1, o óxido deve estar colocado em uma posição mais superficial, o que faz com que o sinal do antimônio seja mais detectado e diminua a razão observada. Na síntese 2, o óxido deve estar colocado mais interiormente. Assim, passa-se a observar em maior quantidade o sinal do oxigênio da celulose, que faz com que a razão aumente. Esta observação é corroborada pela segunda razão calculada: Sb 3d_{3/2}/C. Novamente para as sínteses 1 e 2 são observados comportamentos díspares. Na síntese 1 há um aumento desta razão, indicando uma provável saturação da superfície analisada a partir de 10% de óxido. Para a síntese 2, como o óxido está em superfície mais interna há uma diminuição desta razão, confirmando a hipótese deste óxido se colocar em regiões do interior da matriz. A terceira razão medida é a Sb 4d/Sb 3d_{3/2}. Mede-se o sinal de antimônio proveniente de duas diferentes linhas de absorção com energias diferentes. O sinal Sb 4d é de uma região de menor energia e, portanto, analisa

uma fração do composto mais superficial do que o sinal $\text{Sb } 3d_{3/2}$. Caso houvesse uma distribuição uniforme de antimônio pelo material esta razão deveria ser igual a 1. Como os valores observados são maiores que a unidade, pode-se dizer que há um gradiente de óxido pelo material, e que este material está mais concentrado na área superficial mais externa ao composto.

Tabela 5. Energias de ligação, obtidas por XPS, dos compostos cel/Sb₂O₃

Composto	Energia de ligação (eV) ($\pm 0,3$ eV)			
	Sb 3d _{3/2}	C 1s		
		C 1	C 2	C 3
Cel/Sb ₂ O ₃ 2	539,9	288,3	286,4	284,6
	(2,0)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[10]	[51]	[39]
Cel/Sb ₂ O ₃ 5	539,9	288,3	286,3	284,6
	(2,0)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[10]	[55]	[35]
Cel/Sb ₂ O ₃ 10	540,2	288,0	286,1	284,6
	(2,0)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[12]	[55]	[33]
Cel/Sb ₂ O ₃ 20	540,1	288,1	286,2	284,6
	(1,9)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[12]	[56]	[32]
Cel/Sb ₂ O ₃ 2	540,2	288,2	286,4	284,6
	(2,0)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[13]	[62]	[25]
Cel/Sb ₂ O ₃ 5	539,9	288,3	286,4	284,6
	(1,9)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[09]	[48]	[43]
Cel/Sb ₂ O ₃ 10	540,6	288,3	286,3	284,6
	(1,8)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[10]	[55]	[35]

() largura à meia-altura

[] área relativa

Método de hidrólise 1

Método de hidrólise 2

Tabela 6. Razões atômicas dos compostos cel/Sb₂O₃

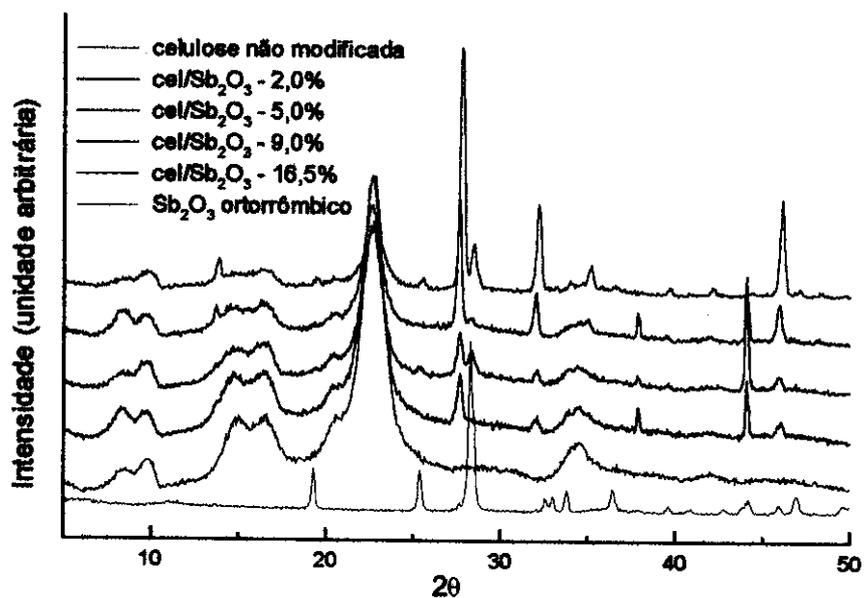
Composto	Razões atômicas		
	O 2s/Sb 4d	Sb 3d _{3/2} /C	Sb 4d/Sb 3d _{3/2}
Cel/Sb ₂ O ₃ 2	6,0	0,03	1,3
Cel/Sb ₂ O ₃ 5	2,0	0,10	1,5
Cel/Sb ₂ O ₃ 10	1,6	0,13	1,4
Cel/Sb ₂ O ₃ 20	1,5	0,13	1,2
Cel/Sb ₂ O ₃ 2	2,4	0,08	1,2
Cel/Sb ₂ O ₃ 5	3,8	0,05	1,3
Cel/Sb ₂ O ₃ 10	5,0	0,02	1,4

Método de hidrólise 1

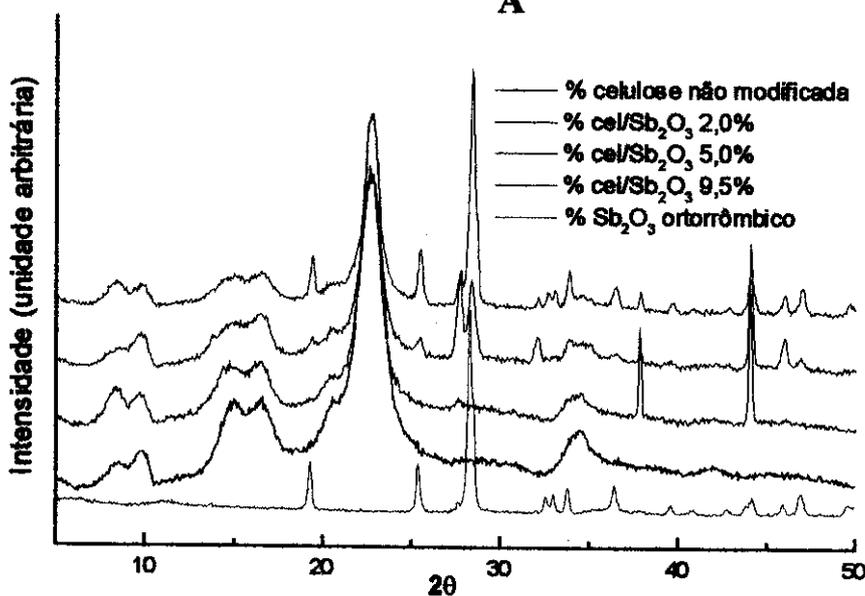
Método de hidrólise 2

A análise estrutural do óxido suportado foi feita por análise dos difratogramas de Raios-X dos materiais. Foi observado que para o compósito Cel/Sb₂O₃, dependendo do método de hidrólise utilizado, *i.e.*, se foi utilizado fluxo de gás amônia anidro ou úmido, a estrutura cristalina do óxido de antimônio (III) formado foi diferente. Observou-se que no caso da utilização de amônia anidra, a estrutura formada do óxido era cúbica (senarmontinita), enquanto que no uso de fluxo de amônia úmida, a forma cristalina formada era ortorrômbica. Nas Figuras 14A e 14B são mostrados os difratogramas de Raios-X dos compósitos preparados pelos métodos de hidrólise 1 e 2 a diferentes concentrações do óxido. Observa-se também que além da formação de estruturas cristalinas diferentes, a formação de uma ou outra estrutura cristalina também depende da quantidade de óxido suportado. Especificamente no caso de uma concentração ao redor de 5% de óxido observa-se, em ambos os casos, que são formadas misturas das formas cristalinas que para um maior valor de óxido presente se definem para uma ou outra estrutura. Para concentrações mais elevadas a formação de uma dada estrutura foi explicada pela quantidade de água presente na hidrólise. Sabe-se da literatura ⁵⁶⁻⁶¹ que a forma ortorrômbica do Sb₂O₃ é formada através de hidrólise do SbCl₃ em meio aquoso. Em nosso caso esta estrutura cristalina foi obtida na hidrólise com amônia úmida, o que indica a provável importância da água na formação de sua estrutura. Esta observação é muito interessante porque é o único relato de nosso conhecimento onde pode-se formar diferentes estruturas cristalinas do Sb₂O₃ a partir de um mesmo precursor em um processo não-térmico.

Os compósitos foram calcinados a 300 °C em atmosfera para eliminação da fase suporte de celulose e deste material calcinado também foram obtidos os difratogramas de Raios-X.



A



B

Figura 14. Difratoogramas de Raios-X dos compostos cel/Sb₂O₃ preparados pelos métodos de hidrólise 1 (gráfico A) e 2 (gráfico B). As diferentes curvas de cada gráfico estão identificadas nas respectivas legendas.

A formação destas diferentes estruturas de Sb_2O_3 foram confirmadas em experimentos realizados na linha de Difração de Raios-X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A borda de absorção do elemento Gálio, utilizado para calibração de energia do aparelho, é mostrada na Figura 14, juntamente com a leitura do detector CCD da linha de luz. Todas as intensidades foram normalizadas com relação ao feixe síncrotron, uma vez que este feixe decai de intensidade com o tempo, como pode ser visto na Figura 16.

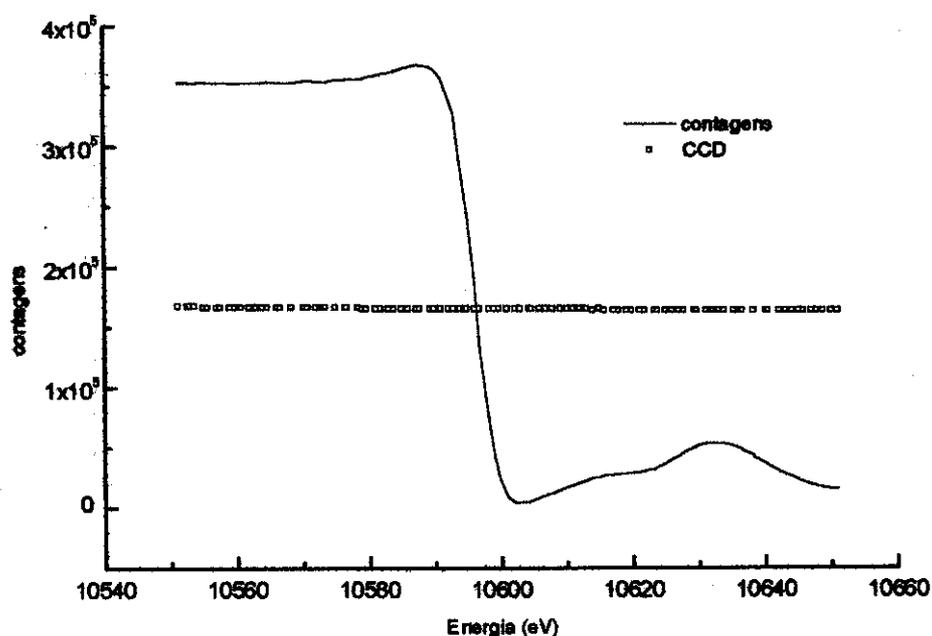


Figura 15. Espectro de absorção do gálio.

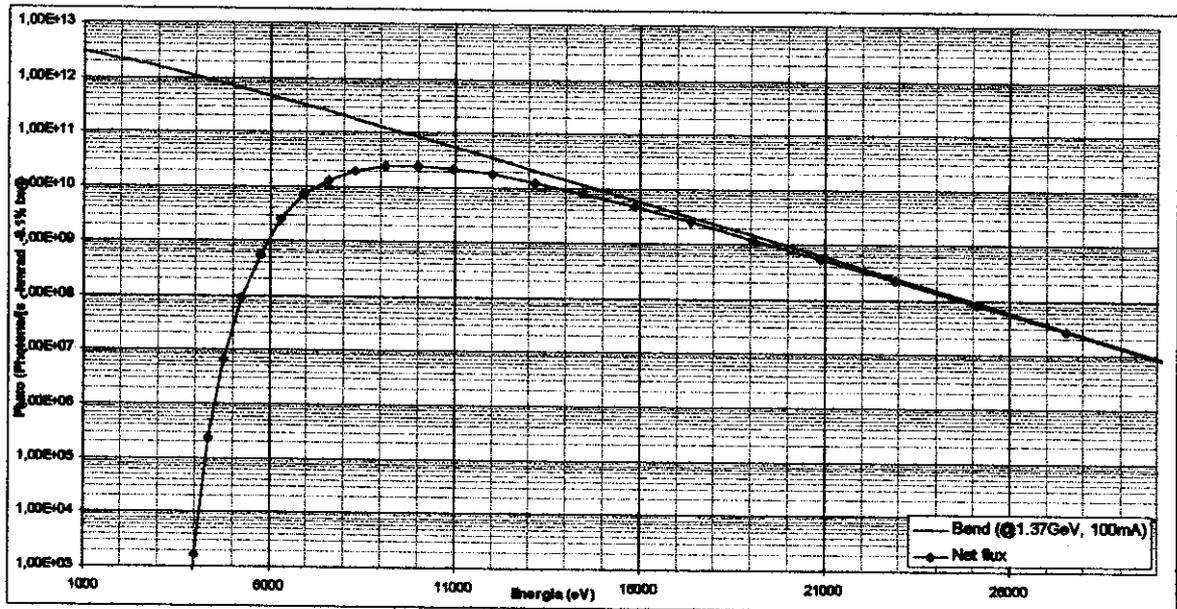


Figura 16. Variação do sinal síncrotron com energia.

Foi decidido o uso da linha de difração de Raios-X do LNLS por podermos observar estes materiais em condições experimentais de maior intensidade dos picos de difração. Para estes difratogramas o aumento de intensidade observado para os picos foi da ordem de até 60 vezes. Para efeito de comparação, a Figura seguinte mostra a comparação entre os difratogramas convencional e síncrotron obtido para a celulose não modificada e para um dos padrões de Sb₂O₃. A utilização da luz síncrotron em celulose é recente.⁶²

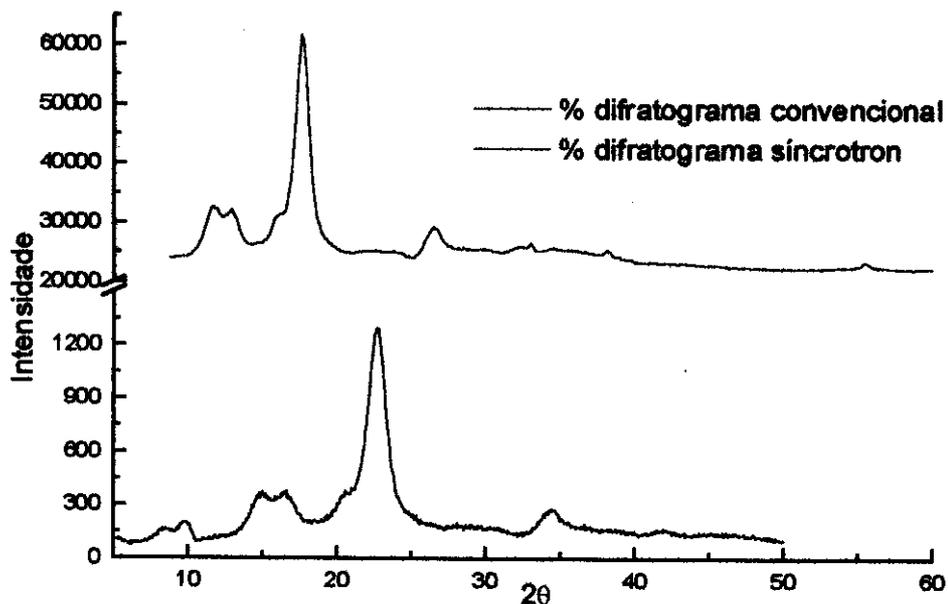


Figura 17. Comparação entre as intensidades de espalhamento obtidas para os difratogramas convencional e síncrotron para celulose não-modificada

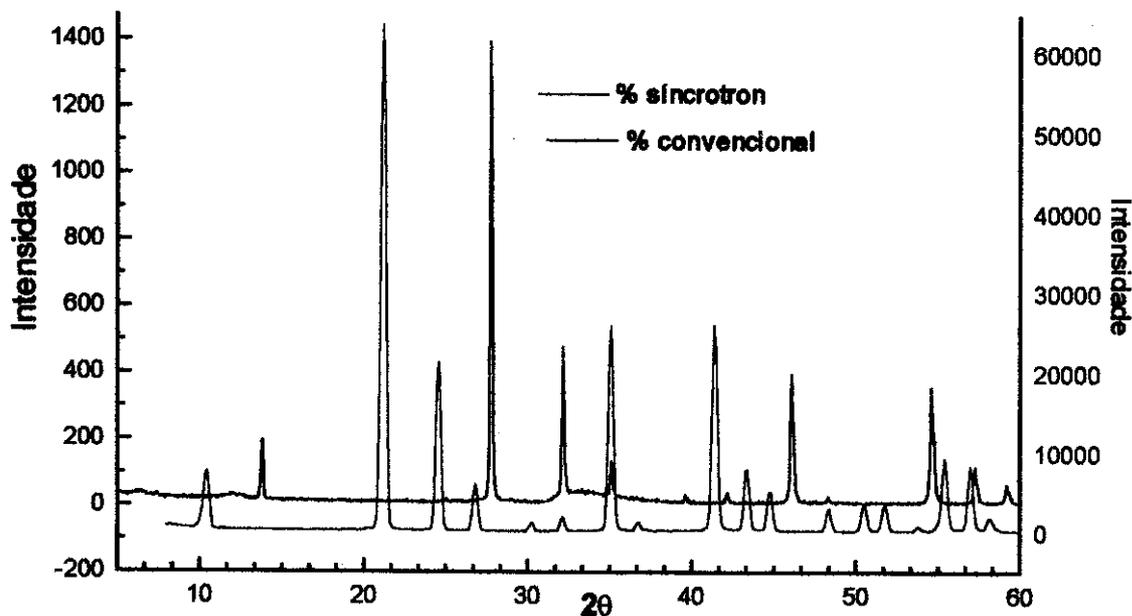


Figura 18. Comparação entre as intensidades de espalhamento obtidas pelos difratogramas convencional e síncrotron para Sb₂O₃ cúbico

Pode ser observado além do grande aumento na intensidade dos picos de difração, a variação na posição dos picos em relação a 2θ . Isto deve-se a utilização de uma energia incidente diferente nos difratogramas.

Em seguida é mostrado um dos difratogramas obtidos nesta linha, onde são comparados os difratogramas de uma celulose não-tratada, compósito e Sb₂O₃.

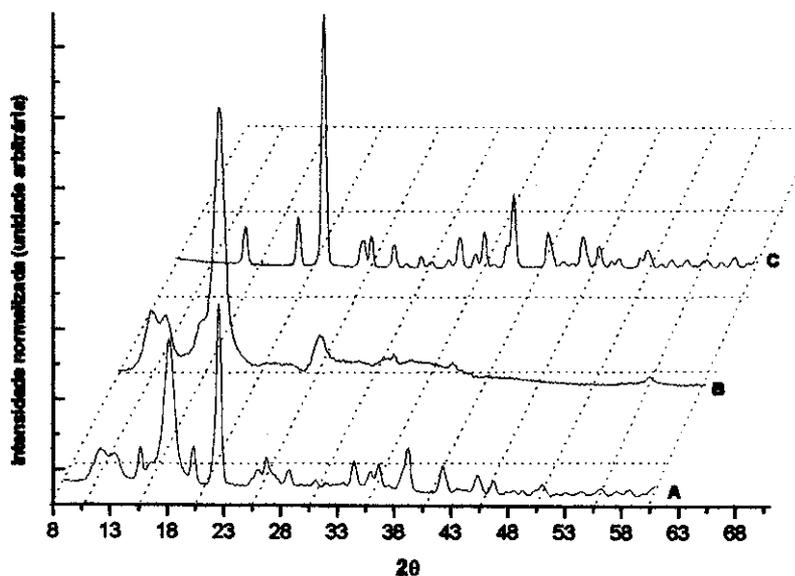


Figura 19. Difratogramas de Raios-X obtido com luz síncrotron. Curva A-cel/Sb₂O₃ 9,0% - método2. Curva B-celulose não modificada. Curva C-Sb₂O₃ ortorrômbico.

4.2 Sistema Acel/Sb₂O₃

A quantidade de óxido de antimônio incorporado aos filmes foi determinada através de calcinação dos mesmos a 400 °C por 2 horas em atmosfera ambiente. Foram preparados filmes com quatro diferentes concentrações de óxido, variando de 7 a 26%.. Como a distribuição do óxido através do filme pode não ser uniforme a determinação por FRX foi feita nos dois lados do filme. Somando-se estes valores a quantidade de Sb₂O₃ incorporado aumenta e passa a apresentar um valor mais próximo daquele desejado. Estes resultados estão na Tabela 7.

Tabela 7. Quantidade de Sb₂O₃ incorporada aos filmes de acetato de celulose

Compósito	% massa Sb ₂ O ₃ – FRX -
Acel-I	1,0
Acel-II	3,9
Acel-III	12,2
Acel-IV	19,7

A presença do Sb₂O₃ nos filmes diminuiu sua estabilidade térmica à degradação. Isto pode ser observado nas curvas de TGA obtidas, Figura 20A. A análise por DSC revelou que a degradação dos filmes ocorre em duas etapas exotérmicas. A primeira transição é devido a ruptura das cadeias de acetato de celulose e a segunda (~480 °C) pela transformação de Sb₂O₃ em Sb₂O₄. A temperatura destas transições não alterou significativamente em função da quantidade de óxido incorporado.

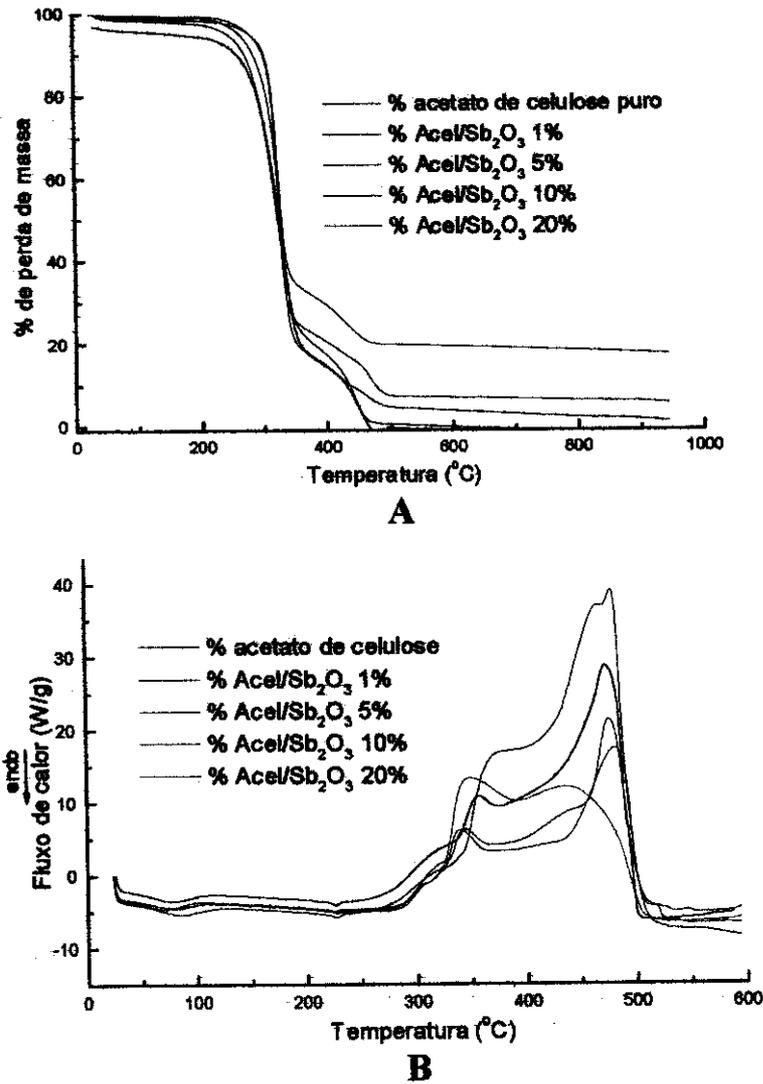


Figura 20. Curvas de TGA (A) e DSC (B) dos compostos Acel/Sb₂O₃ em atmosfera de ar sintético. Velocidade de aquecimento 5°C/min.

No caso dos filmes a morfologia observada do Sb₂O₃ foi a ortorrômbica, Figura 21. Isto está de acordo com o esperado uma vez que a hidrólise do tricloreto de antimônio é feita em meio aquoso e que os filmes após preparados são mantidos em água. Não foram observadas estruturas cristalinas referentes ao filme de acetato de celulose, e os picos do óxido só são notados em concentrações próximas a 10%. Isto mostra que a sensibilidade de

detecção destas estruturas por difração de Raios-X é menor do que a obtida nos métodos térmicos onde já é possível observar mudanças nos filmes compostos em concentrações de 2% de óxido.

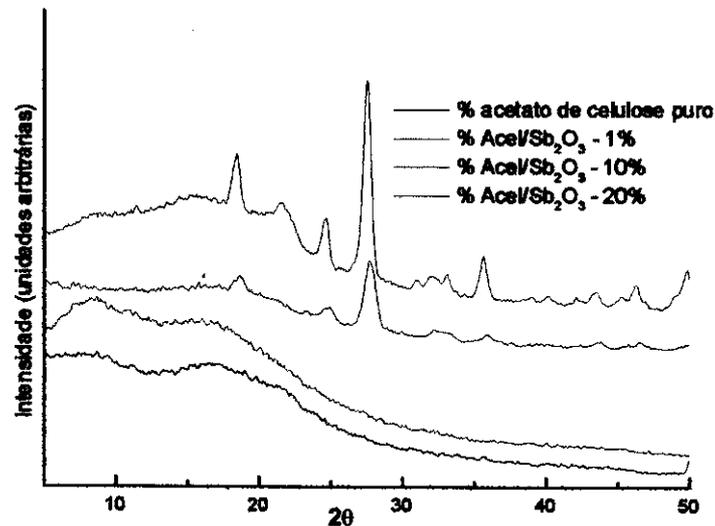


Figura 21. Difratogramas de Raios-X dos compostos Acel/Sb₂O₃ com diferentes concentrações de óxido.

O espectro XPS dos filmes, Figura 22, mostrou que a distribuição de antimônio na superfície não é uniforme. A razão entre as linhas Sb4d e Sb3d que deveria ser 1 para uma amostra homogênea tem seu valor mais alto na série de compostos Acel/Sb₂O₃, variando de 1,7 a 2,0. Nestes compostos também não foi observado deslocamento das linhas em relação ao material não modificado.

Na Tabela 8 estão indicadas as energias de ligação, largura à meia-altura e áreas relativas obtidas para os compostos Acel/Sb₂O₃. Na Tabela 9 encontram-se as razões atômicas determinadas para este sistema.

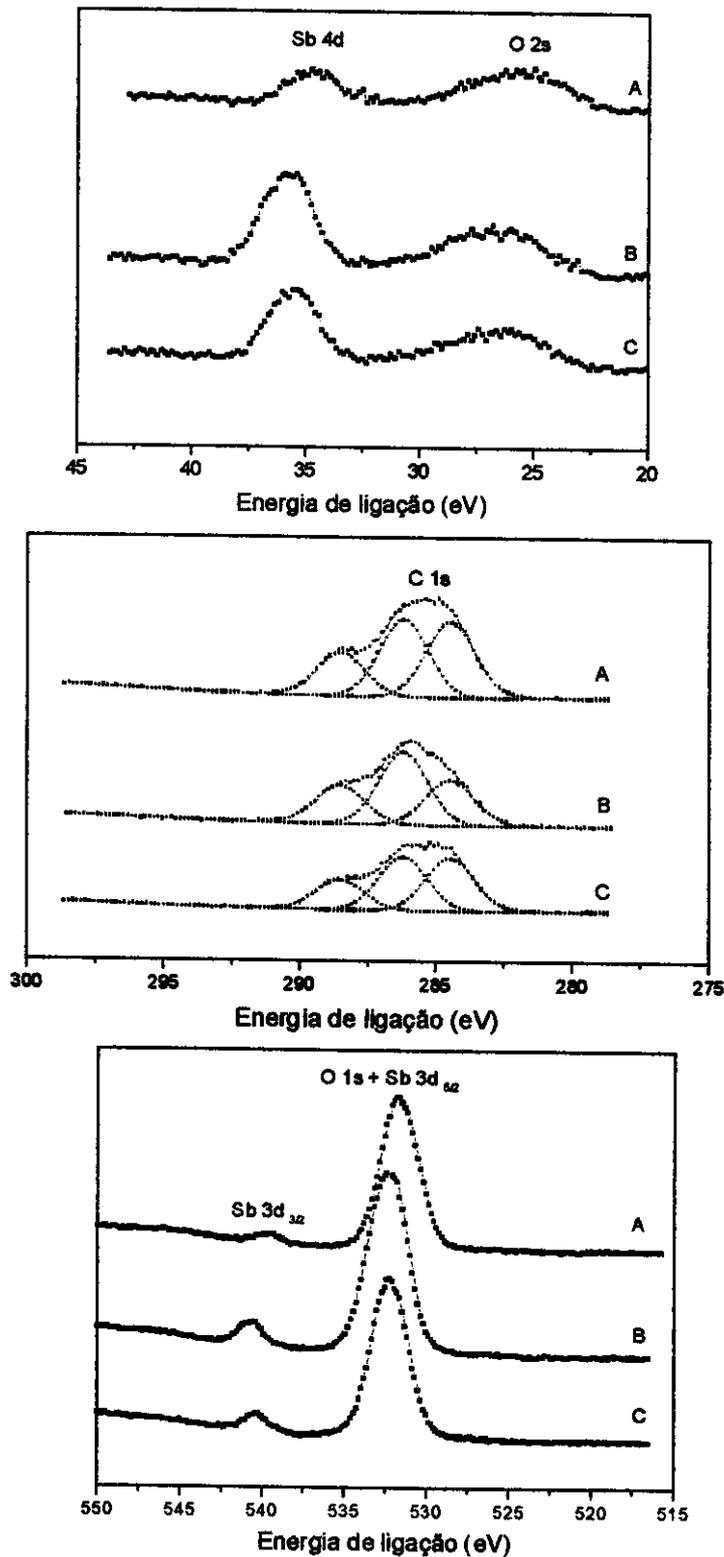


Figura 22. Espectro XPS dos compostos Acet/Sb₂O₃ com diferentes concentrações de óxido. (A) 4%; (B) 12%; (C) 20%.

Tabela 8. Energia de ligação do sistema acel/Sb₂O₃

Compósito	Energia de ligação (eV) (± 0.3 eV)			
	Sb 3d _{3/2}	C 1s		
		C 1	C 2	C 3
Acel/Sb ₂ O ₃ 10	539,8	288,7	286,3	284,6
	(1,8)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[22]	[40]	[38]
Acel/Sb ₂ O ₃ 20	540,9	288,7	286,3	284,6
	(1,8)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[25]	[46]	[29]
Acel/Sb ₂ O ₃ 30	540,6	288,6	286,3	284,6
	(1,7)	(2,1)	(2,1)	(2,1)
		[21]	[40]	[39]

() largura à meia-altura

[] área relativa

Tabela 9. Razões atômicas para o sistema Acel/Sb₂O₃

Compósito	Razões atômicas		
	O 2s/ Sb 4d	Sb 3d _{3/2} /C	Sb 4d/ Sb 3d _{3/2}
Acel/Sb ₂ O ₃ 10	47	0,003	2,0
Acel/Sb ₂ O ₃ 20	18	0,01	1,6
Acel/Sb ₂ O ₃ 30	21	0,02	1,7

A razão O 2s/ Sb 4d diminui à medida que aumenta-se a presença de óxido nos filmes. Este resultado é o esperado uma vez que uma maior quantidade do metal aparecerá na superfície de análise. Já a razão Sb 3d_{3/2}/C é praticamente zero para a menor quantidade de óxido e aumenta para as maiores quantidades de óxido. Isto demonstra que para as menores quantidades de óxido, a superfície externa é composta exclusivamente da matriz acetato de celulose. Isto aliás é uma característica das membranas assimétricas das quais faz parte este sistema estudado. Este tipo de membrana

é caracterizado por ser composto por uma camada externa de acetato de celulose que é responsável pela permeação do material, e uma camada interna na qual encontra-se o óxido que dita a seletividade do material que será permeado. Pode-se observar através da razão $Sb\ 3d_{3/2}/C$ que o sistema Acel/Sb₂O₃ é deste tipo. A razão $Sb\ 4d/ Sb\ 3d_{3/2}$ dá uma idéia da distribuição do óxido pelo filme. Caso esta distribuição fosse uniforme, o valor esperado para a razão seria 1.0. Como observa-se na Tabela 9 estes valores são maiores que a unidade mostrando que há um gradiente de óxido pela profundidade do filme. Esta observação será confirmada pelas micrografias de fratura dos filmes mostradas na Figura 23.

A análise por MEV revelou que óxido e acetato de celulose formam fases distintas e que o óxido migra para a superfície do filme. Esta migração é proporcional a quantidade de óxido presente no filme (23E e 23F). Para menores quantidades de Sb₂O₃ é possível observar o hábito do cristal (23C e 23D). Apesar da formação de diferentes fases pode-se notar nas micrografias de fratura (23A e 232B) que apesar de haver óxido por todo o volume do filme, este está concentrado no interior deste.

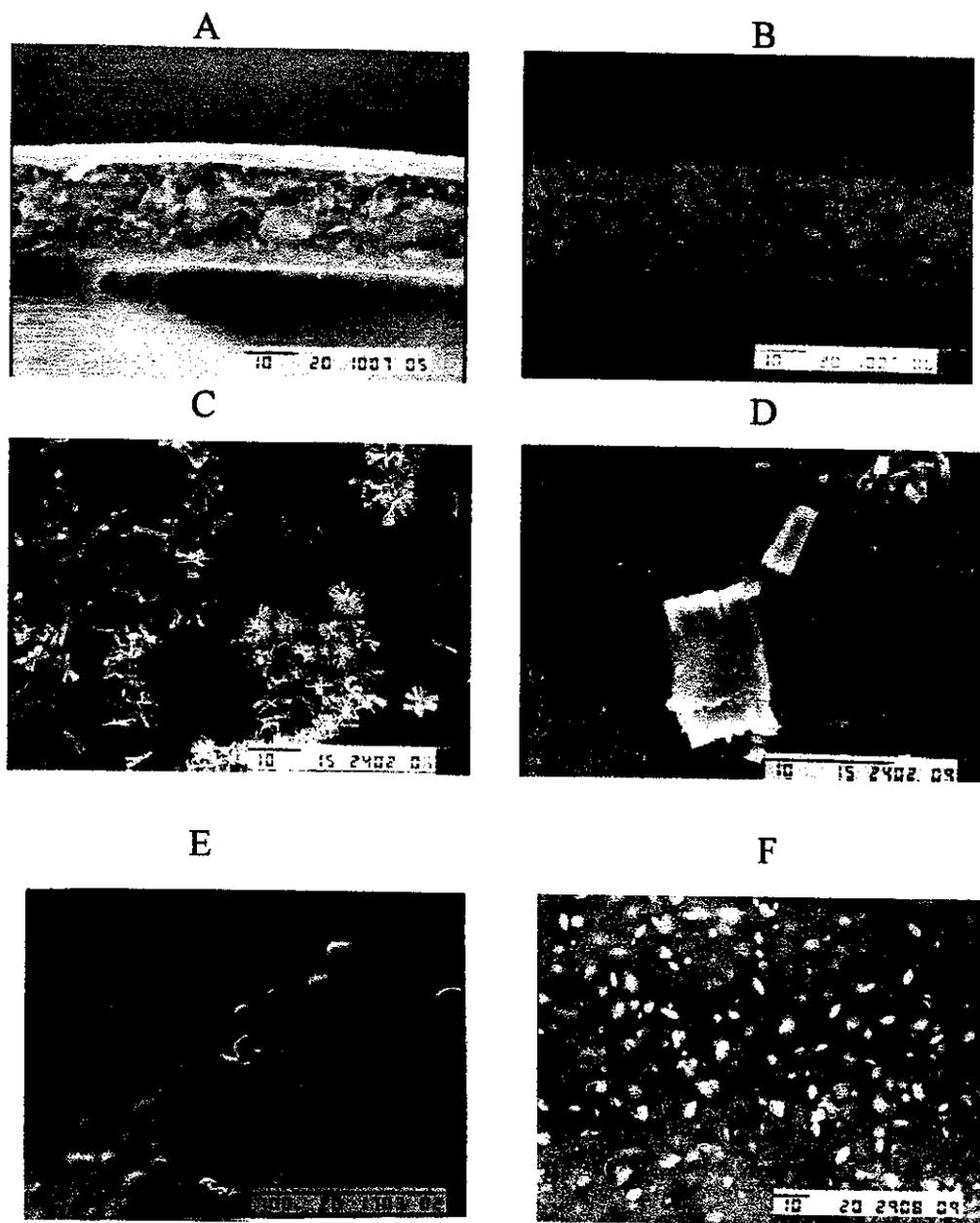


Figura 23. Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos Acel/Sb₂O₃. (A) Fratura do filme compósito Acel/Sb₂O₃ 20%; (B) Mapeamento EDS de Sb da micrografia A; (C) Hábito cristalino do compósito Acel/Sb₂O₃ 10%; (D) Ampliação de uma região da micrografia (C); (E) migração de partículas de Sb₂O₃ em filme com 10% de óxido; (F) migração de partículas de Sb₂O₃ em filme com com 20% de óxido. O tempo de envelhecimento dos filmes (E) e (F) é o mesmo.

4.3 Sistemas cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄

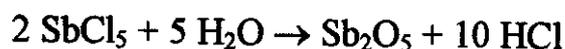
A Tabela 10 mostra as quantidades determinadas de antimônio e ferro presente nos compósitos, determinadas por FRX e calcinação. São indicados também os valores de área superficial e grau de cristalinidade obtidos.

Tabela 10. Quantidade de Óxido de Antimônio (V) incorporado a matriz de celulose

Compósito	Valor experimental (% atômica) – FRX		Área Superficial (m ² /g)	Grau de Cristalinidade
	Sb	Fe		
Cel/Sb ₂ O ₅ -I	3,0	---	3,1	42
Cel/Sb ₂ O ₅ -II	5,1	---	2,5	52
Cel/FeSbO ₄ -I	2,5	2,2	6,9	45
Cel/FeSbO ₄ -II	4,7	4,0	14,5	53

Observa-se que há uma razão aproximada de 1:1 para as porcentagens atômicas de Sb e Fe. Isto é um primeiro indício de que há uma fase de FeSbO₄ nestes compósitos e que não deve ter havido resíduo de Sb₂O₅ não reagido. O aumento de área superficial para os compósitos cel/FeSbO₄ de 15 vezes, é outro indício observado desta nova fase.

Comparando-se os valores obtidos para os compósitos com antimônio (III) e (V) pode-se observar que no caso do antimônio (V) há uma área superficial ligeiramente maior provavelmente devido ao caráter amorfo do óxido e que a cristalinidade observada também é ligeiramente maior. A explicação é dada pelo fato de que a hidrólise do SbCl₅ gera uma proporção de 5:3 de HCl em relação ao SbCl₃ como mostram as equações abaixo.



A efetiva presença de antimônio e ferro nos compósitos foi encontrada pelos espectros EDS destes compósitos. A Figura 24 mostra o espectro EDS para o compósito cel/FeSbO₄-II. Observam-se, além dos picos de antimônio (~4,0 eV) e Fe (6,2-7,0 eV), os dos elementos ouro, alumínio, zinco e cobre, provenientes, respectivamente, do processo de metalização, e do porta-amostra. Os compósitos cel/FeSbO₄ apresentam coloração amarelada. A celulose não-modificada submetida ao mesmo tratamento do compósito com FeCl₃ apresenta coloração menos intensa, como pode ser visto na Figura 25. A Figura 26 mostra as micrografias eletrônicas de varredura para o compósito cel/FeSbO₄.

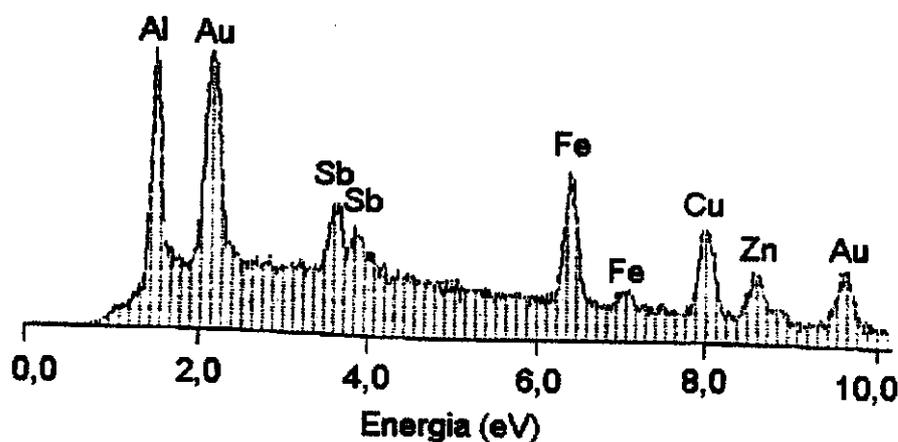


Figura 24. Espectro EDS do compósito cel/FeSbO₄-II

As Figuras 27 e 28 mostram as curvas de perda de massa para os compósitos cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄ comparadas com a curva de perda de massa para a celulose não modificada. Pode-se comparar que o perfil destas curvas é diferente dos compósitos cel/Sb₂O₃. Parece haver um processo de degradação em 2 etapas para o compósito cel/Sb₂O₅, e de apenas uma para o cel/FeSbO₄, o que seria mais um indicativo da formação da fase FeSbO₄. Para estes compósitos é observada uma massa residual de 5 e 9% para as diferentes concentrações de material.

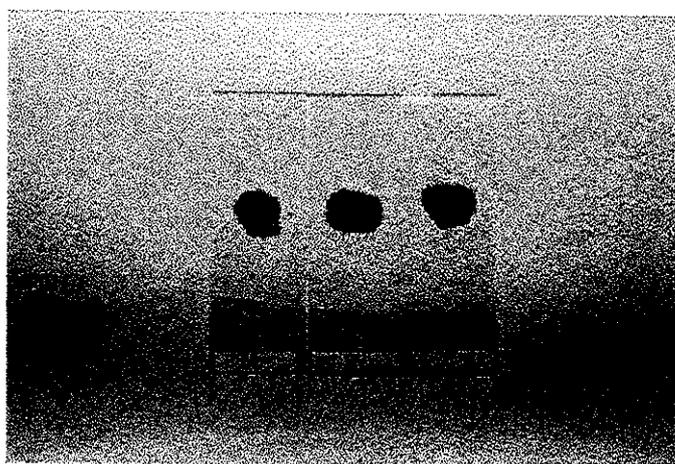


Figura 25. Fotografia dos compósitos cel/FeSbO₄ e da amostra controle de celulose com FeCl₃. A- celulose/FeCl₃. B- compósito cel/FeSbO₄ com 2,5 % de material. C- compósito cel/FeSbO₄ com 4,5 % de material.

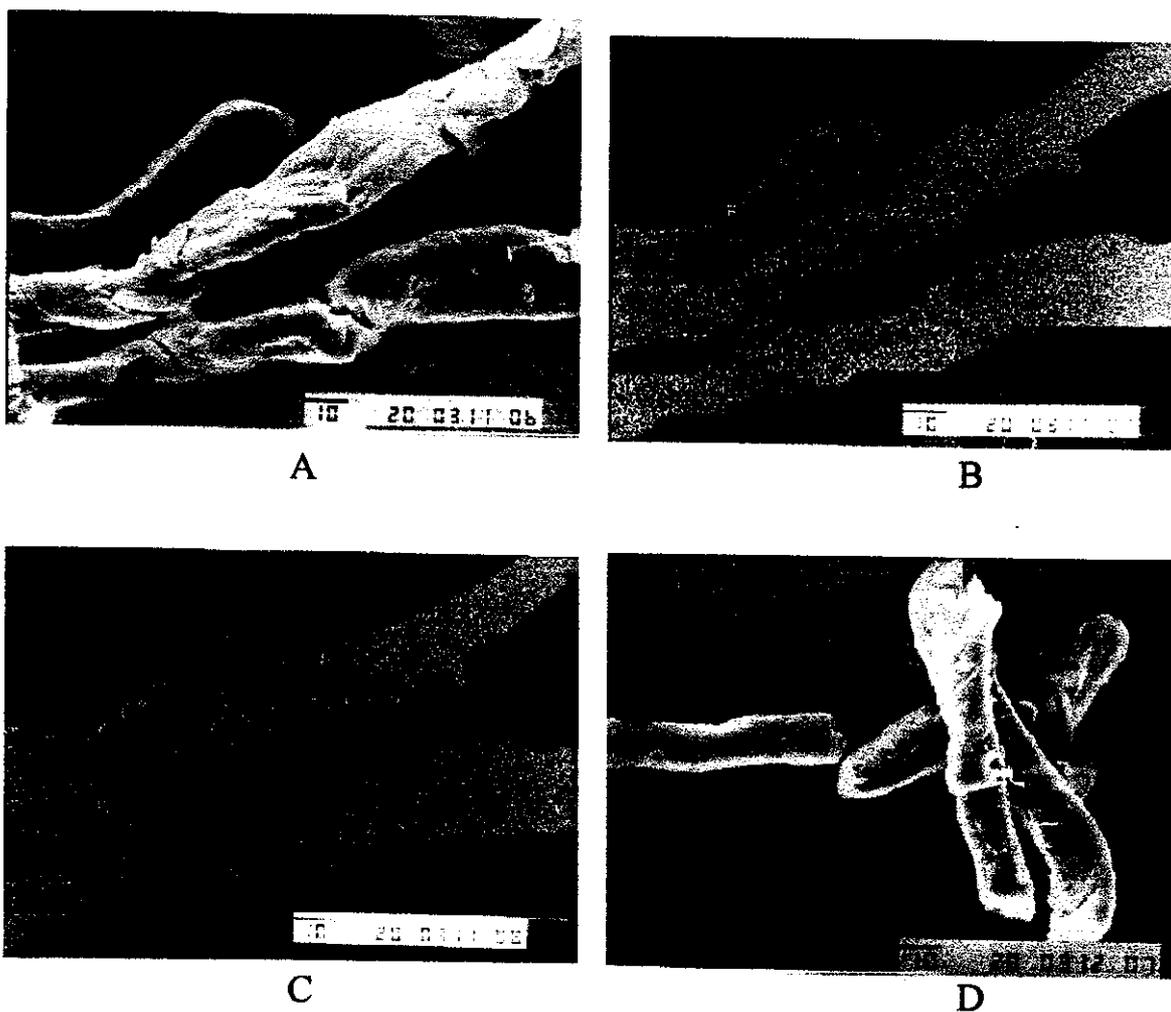


Figura 26. Micrografias eletrônicas de varredura do sistema cel/FeSbO_4 . A- Foto de elétrons secundários do composto cel/FeSbO_4 com 4,5% de material; B- Mapeamento de antimônio da micrografia A; C- Mapeamento de ferro da micrografia A; D- Foto de elétrons secundários do composto $\text{cel/Sb}_2\text{O}_5$ com 4,5% de óxido.

Comparando-se as curvas dos diferentes materiais, observamos que a degradação da celulose ocorre a uma menor temperatura no caso do FeSbO₄ em comparação com o Sb₂O₅. Destas curvas pode-se notar também que não deve haver resíduos de Sb₂O₅ na celulose no composto Cel/FeSbO₄. Isto é dito pela observação de um processo em etapa única de degradação com temperatura e perfil diferente daquele observado para o Cel/Sb₂O₅. Este dado em conjunto com a determinação atômica efetuada por FRX indica que todo o antimônio deve ter reagido e se convertido a antimonato.

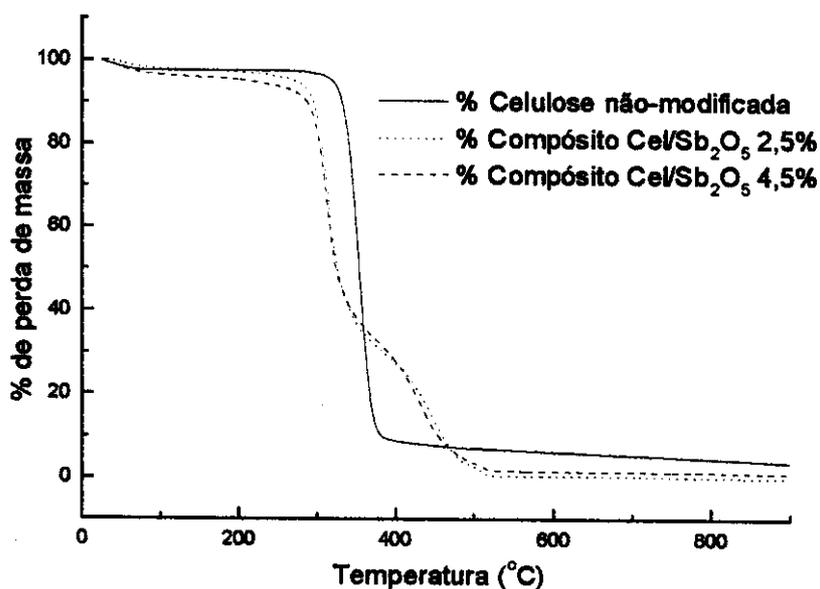


Figura 27. TGA dos compostos Cel/Sb₂O₅.

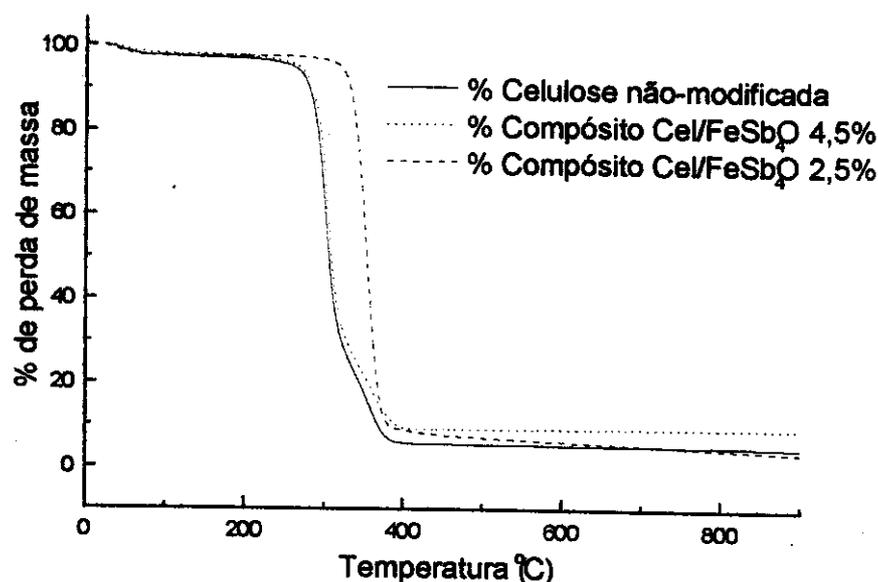


Figura 28. TGA dos compósitos Cel/FeSbO₄.

Os resultados de DSC para estes sistemas, Figuras 29 e 30, em atmosfera de ar sintético, mostrou que a celulose não modificada apresenta duas transições exotérmicas nas temperaturas de 335 e 455 °C. Para o sistema cel/Sb₂O₅ observa-se uma transição adicional a 520 °C. As duas transições anteriores encontram-se presentes com pequenos deslocamentos de posição. Esta transição pode ser do óxido. Para o sistema cel/FeSbO₄ há apenas uma transição não muito intensa em 293 °C que deve ser da celulose e uma grande faixa exotérmica que engloba 320-430 °C para a menor concentração de material e de 320-505 °C para a maior quantidade de material. Considerando que aquela transição do óxido não é mais observada aqui, temos mais uma evidência do desaparecimento do óxido de antimônio e existência apenas do antimoniato. Nos dois casos observa-se que o comportamento de uma amostra controle de celulose, sem o óxido Sb₂O₅, é bem distinto.

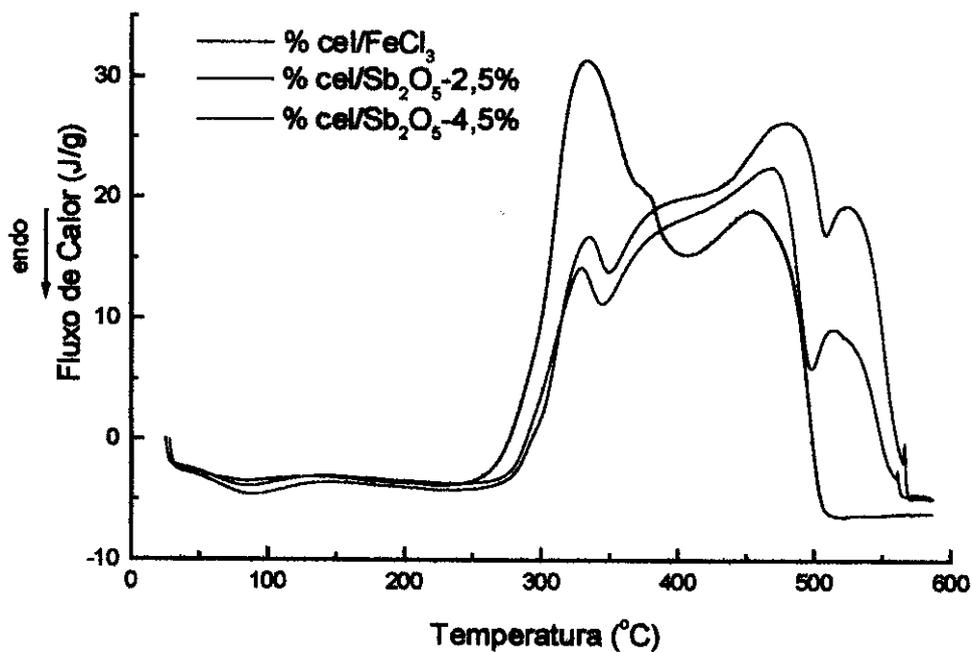


Figura 29. DSC dos compósitos cel/Sb₂O₅ em atmosfera de ar sintético e da amostra controle cel/FeCl₃.

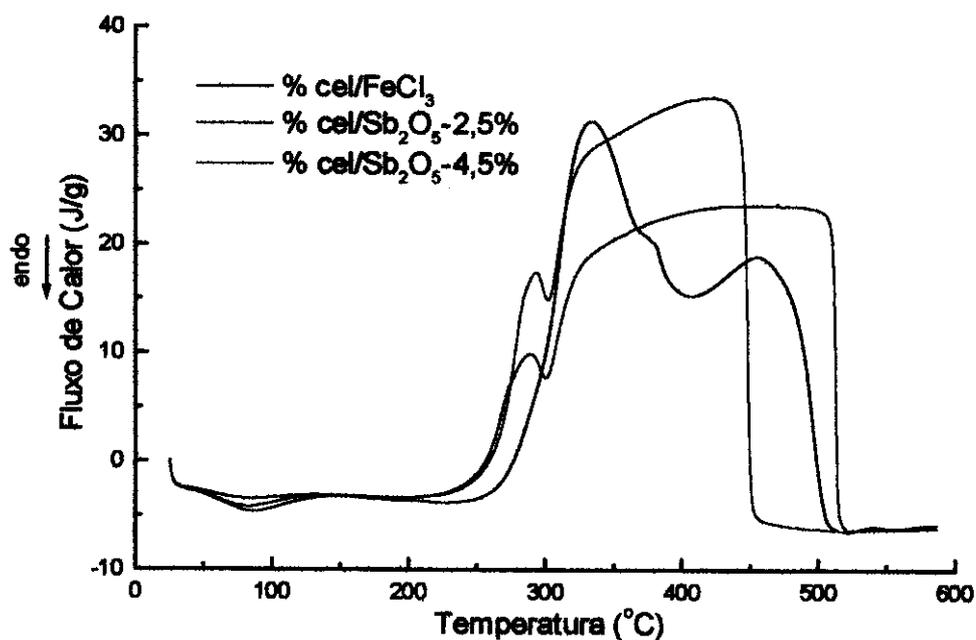


Figura 30. DSC dos compósitos cel/FeSbO₄ em atmosfera de ar sintético e da amostra controle cel/FeCl₃.

Foram mostrados até agora vários indícios da efetiva formação de uma fase de FeSbO₄ em celulose. Apesar de indicarem na mesma direção, as evidências até agora mostradas não podem ser consideradas conclusivas. Uma afirmação convicta e decisiva só pode ser feita através de uma análise espectroscópica destes materiais. Para esta identificação foram utilizadas as técnicas de XPS e Mössbauer. Na próxima Figura serão mostrados os resultados de XPS para os compósitos cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄ e para uma amostra controle que foi feita de celulose não-modificada submetida ao mesmo tratamento do compósito cel/Sb₂O₅ utilizado como precursor do compósito cel/FeSbO₄. São apresentadas três diferentes regiões de energia analisadas, para que se pudesse analisar as linhas Fe 2p, Sb 3d e Fe 3p. A região do C 1s não é apresentada por não mostrar alterações em relação aos compósitos cel/Sb₂O₃ já discutidos.

Pode-se observar na região das linhas Fe 2p que há dois sinais de do elemento ferro (~710 eV e ~725 eV) que aumentam de intensidade à medida que há mais presença de ferro nos compósitos. Observa-se também que para a amostra cel/FeCl₃ utilizada como controle a posição destes picos é deslocada em relação àquela dos compósitos. Na região do nível 3d do antimônio observa-se desdobramento deste nível em Sb 3d_{3/2} e Sb 3d_{5/2} devido a efeitos de acoplamento spin-spin. Na região referente ao nível Sb 3d_{5/2} há sobreposição do nível O 1s do oxigênio. A intensidade destes sinais também é aumentada à medida que o compósito apresenta maior quantidade de modificador. Na região de 70-20 eV observam-se os sinais dos níveis Fe 3p, Sb 4d e O 2s.

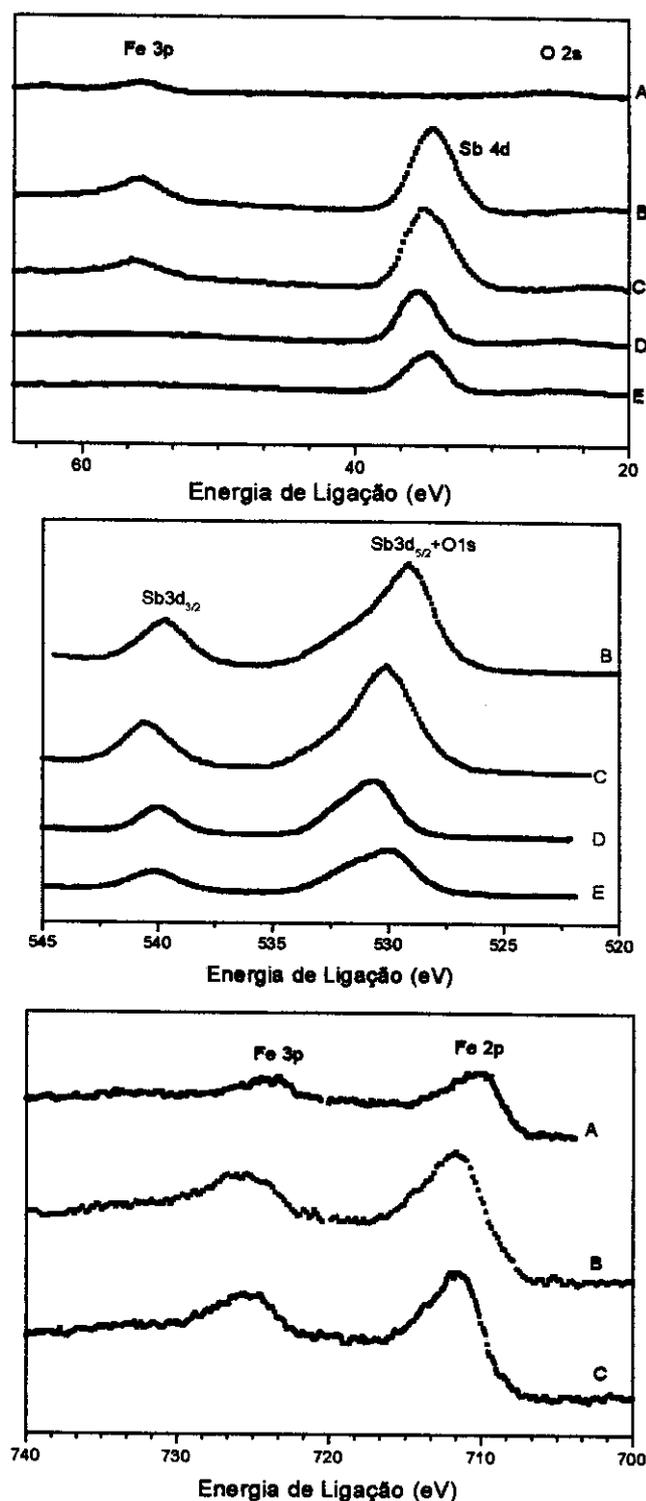


Figura 31. Espectro XPS dos compostos cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄. A. Amostra controle cel/FeCl₃; B. Compósito cel/Sb₂O₅ com 2,5% de óxido; C. Compósito cel/Sb₂O₅ com 4,5% de óxido; D. Compósito cel/FeSbO₄ com 2,5% de óxido; E. Compósito cel/FeSbO₄ com 4,5% de óxido

A Tabela 11 sumariza os valores de energia de ligação obtidos para os sistemas cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄ comparados com os de alguns óxidos utilizados como referência.

Pode-se notar que a energia obtida para o nível 2p do ferro para a amostra controle, cel/FeCl₃, é bastante próxima da observada no óxido de ferro (Fe₂O₃). Este óxido é o que seria esperado de ser formado por adsorção pela celulose de uma solução de FeCl₃. Já para os compósitos, as energias observadas para este nível são bem maiores (712.4 e 712.0 eV), mostrando que o ambiente do ferro no compósito é bem diferente do observado em um material onde não há antimônio. Energias do nível 2p do ferro nestes valores só são observadas no sulfato férrico (712.1 eV). Portanto pode-se afirmar que o estado de oxidação do ferro presente nos compósitos é o 3+. Note na Tabela que o sinal do estado 2+ do ferro observado no óxido ferroso é de 709.4 eV. Quanto ao sinal do nível 3d do antimônio não é observada variação pela presença ou não do elemento ferro no compósito. Pode-se afirmar no entanto, que o estado de oxidação é o 5+.

Tabela 11. Energias de ligação obtidas por XPS dos compósitos cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄.

Compósito	Energias de ligação (eV) ± 0.3 eV				
	C 1s			Sb 3d	Fe 2p
cel/FeCl ₃	287,9	286,2	284,6	---	710,7
	(2,0)	(2,0)	(2,0)	---	(3,9)
	[9]	[21]	[70]	---	---
cel/Sb ₂ O ₅ -I	288,2	286,2	284,6	540,0	
	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,1)	
	[14]	[53]	[33]		
cel/Sb ₂ O ₅ -II	288,1	286,1	284,6	540,2	
	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,6)	
	[7]	[25]	[68]		
cel/FeSbO ₄ -I	288,0	286,2	284,6	539,8	712,4
	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,5)	(4,8)
	[8]	[26]	[66]		
cel/FeSbO ₄ -II	288,2	286,2	284,6	540,5	712,0
	(2,0)	(2,0)	(2,0)	(2,5)	(3,9)
	[6]	[15]	[79]	---	---
Fe ₂ O ₃	---	---	---	---	710,9
FeO	---	---	---	---	709,4
Fe ₂ (SO ₄) ₃	---	---	---	---	712,1
FeCl ₃	---	---	---	---	711,3
Sb ₂ O ₃	---	---	---	539,5	---
Sb ₂ O ₅	---	---	---	540,5	---

() largura à meia-altura

[] área relativa

As razões atômicas obtidas para estes sistemas são apresentadas na próxima Tabela 12.

Tabela 12. Razões atômicas obtidas por XPS dos compósitos cel/Sb₂O₅ e cel/FeSbO₄.

Compósito	Sb 3d/C	Fe 2p/C	O 2s/Sb 4d	Fe 2p/Fe 3p	Sb 3d/Sb 4d
cel/FeCl ₃	---	0,020	---	0,87	---
cel/Sb ₂ O ₅ -I	0,095	---	2,1	---	0,69
cel/Sb ₂ O ₅ -II	0,10	---	2,2	---	0,87
cel/FeSbO ₄ -I	0,13	0,069	2,8	0,89	0,76
cel/FeSbO ₄ -II	0,19	0,066	1,9	0,92	0,74

Pode-se notar que a razão Sb 3d/C para os compósitos cel/Sb₂O₅ mantém inalterada em relação a quantidade de óxido presente. No entanto, quando há incorporação do ferro esta razão aumenta. Isto demonstra que após a ligação do ferro ao antimônio, este último desloca-se em direção à superfície. Este efeito também foi observado para este sistema suportado sobre sílica gel. As razões Fe 2p/C são maiores para os compósitos do que a observada no controle, indicando que a incorporação de ferro nos compósitos é mais efetiva. Os grau de distribuição do óxido e do antimonato de ferro são dados pelas razões Sb 3d/ Sb 4d e Fe 2p/Fe 3p, respectivamente. Pode-se observar que em ambos os casos há um gradiente de material ao longo da superfície do compósito e, que quando há formação do compósito, este gradiente torna-se mais uniforme, como indicam os maiores valores da razão Fe 2p/Fe 3p em comparação aos da razão Sb 3d/ Sb 4d. Isto é mais um indicativo do afloramento da fase FeSbO₄ à superfície.

Foram obtidos espectros Mössbauer à temperatura ambiente (RT) e temperatura de nitrogênio líquido (NL), 77 K. Os espectros a temperatura ambiente a uma velocidade de varredura de 7 mm/s são apresentados na Figura 31. Os parâmetros estão resumidos na Tabela 13, após deconvolução. Estes valores são próximos de valores já relatados para íons Fe(III) na espécie FeSbO_4 . O deslocamento isomérico observado foi de 0,36 mm/s, valor este característico de íons de alto spin em sítio octaédrico. Não foi observado, tanto em temperatura ambiente ou de nitrogênio líquido, a formação do sexteto magnético, característico dos compostos de ferro. Isto deve-se, provavelmente, a pequena dimensão dos aglomerados formados e sua alta dispersão na superfície. Neste tipo de material a formação do sexteto magnético só é observada à temperatura de hélio líquido (4K).

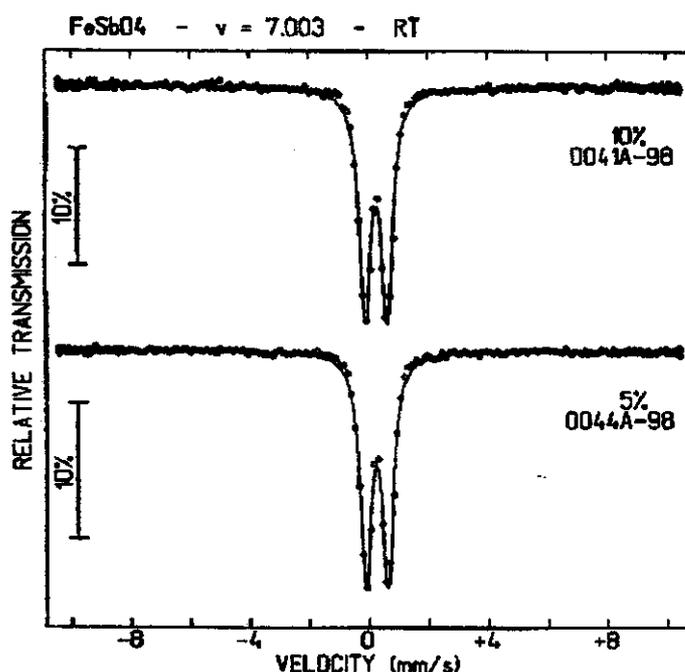


Figura 32. Espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, dos compostos $\text{cel/FeSbO}_4\text{-I}$ e $\text{cel/FeSbO}_4\text{-II}$.

Devido à pequena quantidade de ferro que se consegue incorporar ao composto controle, cel/FeCl₃, não foi possível a obtenção de espectro Mössbauer para esta amostra.

Tabela 13. Parâmetros Mössbauer para os compostos cel/FeSbO₄-I e cel/FeSbO₄-II.

Composto	ΔEQ^{RT}	IS^{RT}	ΔEQ^{NL}	IS^{NL}
Cel/FeSbO ₄ -I	0,55	0,36	0,58	0,47
	0,86	0,36	0,92	0,47
Cel/FeSbO ₄ -II	0,56	0,36	0,57	0,47
	0,89	0,36	0,92	0,47

RT= temperatura ambiente; NL= temperatura de nitrogênio líquido (77K)

IS= deslocamento isomérico em relação ao ferro metálico.

ΔEQ = desdobramento quadrupolar.

5. Conclusão

Foi possível estabelecer uma metodologia reprodutiva para a preparação de compósitos de celulose e óxidos de antimônio (III) e (V). Estes compósitos obtidos possuem propriedades físicas e químicas diferentes das observadas no substrato não modificado.

Para o Sb_2O_3 a estrutura cristalina do óxido formado é dependente do método de hidrólise utilizado, podendo ser cúbica ou ortorrômbica. No caso de filmes de acetato de celulose a estrutura formada é ortorrômbica.

É possível a utilização do compósito cel/ Sb_2O_5 como intermediário na preparação do compósito cel/ FeSbO_4 . Este novo compósito forma uma fase distinta daquela do seu precursor.

Referências

1. Payen, A. *Compt. Rend.* 7, 1052-1125, 1838.
2. Okamura, K., Structures of cellulose *in: Wood and cellulosic chemistry.* Hon, D.N.S. e Shiraishi, N. Ed. Marcel Dekker, Nova Iorque, 1991, pg. 89.
3. Fengel, D., Wegener, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reaction.* Walter de Gruyter, 1994, pg. 67,68.
4. Nishikawa, S., Ono S. *Proc. Math. Phys. Soc.*, 7, 131, 1913.
5. Gilbert, R.D. Making strong cellulose fibers. *Chemtech*, 44-48, 1995.
6. Honjo, G., Watanabe, S. Examination of cellulose fibers by the low-temperature specimen method of electron diffraction and electron microscopy. *Nature* 181, 326, 1958.
7. Sarko, A., Muggli, R., Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. *Valonia* cellulose and cellulose II. *Macromolecules* 7, 486, 1974.
8. Meyer, K.H., Misch, L. *Helv. Chim. Acta* 20, 232-244, 1937.
9. Kolpak, F.J., Blackwell, J. Determination of the structure of cellulose II. *Macromolecules* 9, 273, 1976.
10. Kolpak, F.; Weih, M., Blackwell, J. Mercerization of cellulose: 1. Determination of the structure of mercerized cotton. *Polymer* 19, 123, 1978.
11. Sarko, A., Southwick, J., Hayashi, J. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 7. Crystal structure of cellulose III_I and its relationship to other cellulose polymorphs. *Macromolecules* 9, 857, 1976.
12. Gardiner, E.S., Sarko, A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structures of cellulose IV_I and IV_{II}. *Can. J. Chem.*, 63, 173, 1985.

13. Brown, Jr., R.M. "Cellulose and other natural polymer systems, biogenesis, structure and degradation", Plenum Press, N.Y., 1982, 403.
14. Daniel, J.R. "Cellulose, Structure and Properties" em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v.3, 2^a ed., John Wiley & Sons, N.Y., 97-101.
15. Chawla, K.K. Composite Materials: Science and Engineering, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
16. Brandão, M.S.B., Galembeck, F., Copper, Lead and Zinc adsorption on MnO₂-impregnated cellulose acetate, *Colloids Surf.*, 48, 351-362, 1990.
17. Kurokawa, Y., Re separation of rare earth ions from aqueous solution by hydrous Fe oxide-cellulose composite membrane, *Desalination*, 41, 115-119, 1982.
18. Kurokawa, Y., Sano, T., Ohta, H., Nakagawa, Y., Immobilization of enzyme onto cellulose-titanium oxide composite fiber, *Biotechnol. Bioengin.*, 42, 394-397, 1993.
19. Kurokawa, Y., Ohta, H., Okubo, M., Takahashi, M., Formation and use in enzyme immobilization of cellulose acetate-metal alkoxide gels, *Carbohydrate Polym.*, 23, 1-4, 1994.
20. da Silva, L.R.D., Gushikem, Y., Kubota, L.T., Horseradish peroxidase enzyme immobilized on titanium(IV) oxide coated cellulose microfibers: study of the enzymatic activity by flow injection system, *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, 6, 309-315, 1996.
21. Ohmori, Y., Kurokawa, Y. Preparation of fibre-entrapped enzyme using cellulose acetate-titanium-isopropoxide composite as gel matrix. *J. Biotechnology* 33, 205-209, 1994.

22. Kurokawa, Y., Ueno, K., Reverse osmosis rejection by hydrous inorganic precipitate-cellulose composite membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 621-630, 1982.
23. Kurokawa, Y., Imai, Y., Tamai, Y., Surface-enhanced raman scattering observations on bipyridine, phthalimide, phenylethylamine and theobromine by using a fine silver particle-doped cellulose gel film, *Analyst*, 122, 941-944, 1997.
24. Imai, Y., Kurokawa, Y., Hara, M., Fukushima, M., Observation of SERS of picolinic acid and nicotinic acid using cellulose acetate films doped with Ag fine particles, *Spectrochim. Acta Part A*, 53, 1697-1700, 1997.
25. Ishikawa, H., Imai, Y., Kurokawa, Y., Preparation of Ag particle-doped cellulose acetate gel membrane as a surface-enhanced raman scattering active substrate, *Vibrat. Spectrosc.*, 8, 445-449, 1995.
26. Kurokawa, Y., Hanaya, K., Functionality of cellulose by impregnation of inorganic substances, *Carbohydrate Polym.*, 27, 313-320, 1995.
27. Toledo, E.A., Gushikem, Y. Preparation of oxide coated cellulose fibers. *In: Polymer Colloids and Emulsions*, Esumi, K. Ed., Marcel Dekker, *in press*.
28. Rodrigues Filho, U.P., Gushikem, Y., Fujiwara, F.Y., de Castro, S.C., Torriani, I.C.L., Cavalcanti, L.P., Zirconium dioxide supported on alfa-cellulose: synthesis and characterization, *Langmuir*, 10, 4357-4360, 1994.
29. Campos, E.A., Gushikem, Y. Composite membranes of niobium (V) oxide and cellulose acetate: Preparation and characterization. *J. Colloid Interface Sci.* 193, 121-126, 1997.
30. Rodrigues Filho, U.P., Gushikem, Y., Gonçalves, M.C., Cachichi, R.C. Composite membranes of cellulose acetate and zirconium dioxide: preparation and study of physicochemical characteristics. *Chem. Mat.*, 8(7), 1375-1379, 1996.

31. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Grã-Bretanha, 1997, 2^a ed. 548-550.
32. Tsuchiya, S., Yamada, T., Ishikawa, K., Sakata, Y., Imamura, H. Acid-base nature of antimony oxides, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 90, 467-472, 1994.
33. Cody, C.A., diCarlo, L., Darlington, K. Vibrational and thermal study of antimony oxides. *Inorg. Chem.*, 18(6), 1572-1576, 1979.
34. Abe, M., Ito, T., Synthetic inorganic ion-exchange materials. X. Preparation and properties of so-called antimonic(V) acid. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41(2), 333-342, 1968.
35. Abe, M., Synthetic inorganic ion-exchange materials. XXVII. A study of ion-exchange selectivity in crystalline antimonic(V) acid and hydrated antimony pentoxide for various metal ions in nitric acid media. *Separ. Sci. Technol.*, 15(1), 23-30, 1980.
36. Abe, M., Chitrakar, R., Tsuji, M. Fukumoto, K., Synthetic inorganic ion-exchange materials XXXIX. Synthesis of titanium(IV) antimonates and their ion exchange properties for alkali and alkaline earth metal ions. *Solvent Extr. Ion Exchange*. 3(1-2), 149-172, 1985.
37. Campos, E.A., Gushikem, Y. Preparation and characterization of niobium oxide coated cellulose fibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 180, 453-459, 1996.
38. Atalla, R.H., Gast, J.C., Sindorf, D.W., Bartuska, V.J., Maciel, G.E., ¹³C NMR spectra of cellulose polymorphs, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(9), 3249-3251, 1980.
39. Earl, W.L., VanderHart, D.L., High resolution, Magic Angle Sample Spinning ¹³C NMR of solid cellulose I, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(9), 3251-3252, 1980.

40. Kunze, J., Scheler, G., Schröter, B., Philipp, B., ^{13}C High resolution solid state NMR studies on cellulose samples of different physical structure, *Polym. Bull.*, 10, 56-62, 1983.
41. Gagnaire, D., Saint-Germain, J., Vincendon, M., High resolution solid state ^{13}C -NMR study of heterogeneous reactions on cotton cellulose, *Polym. Bull.*, 13, 365-371, 1985.
42. Himmelsbach, D.S., Barton II, F.E., Akin, D.E., Comparison of responses of ^{13}C NMR and NIR diffuse reflectance spectroscopies to changes in particle size and order in cellulose, *Appl. Spectrosc.*, 40(7), 1054-1058, 1986.
43. Chanzy, H., Henrissat, B., Vincendon, M., Tanner, S.F., Belton, P.S., Solid-state ^{13}C -NMR and electron microscopy study on the reversible cellulose I- cellulose III_I transformation in *Valonia*, *Carbohydrate Res.*, 160, 1-11, 1987.
44. Hoshino, M., Takai, M., Fukuda, K., Imura, K. ^{13}C -NMR study of cellulose derivatives in the solid state, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 27, 2083-2092, 1989.
45. Yokota, H., Sei, T., Horii, F., Kitamaru, R., ^{13}C CP/MAS NMR study on alkali cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 783-791, 1990.
46. Hulleman, S.H.D., van Hazendonk, J.M., van Dam, J.E.G., Determination of crystallinity in native cellulose from higher plants with diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy, *Carbohydrate Res.*, 261, 163-172, 1994.
47. Dudley, R.L., Fyfe, C.A., Stephenson, P.J., Deslandes, Y., Hamer, G.K., Marchessault, R.H., High-resolution ^{13}C CP/MAS NMR spectra of solid cellulose oligomers and the structure of cellulose II, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(8), 2469-2472, 1983.

48. Teeäär, R., Serimaa, R., Paakkari, T., Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods, *Polym. Bull.*, 17, 231-237, 1987.
49. Afanasev, V.A., Sarybaeva, P.I., Sultankulova, A.S., Vasilkova, T.V., Cellulose sorbents obtained by the action of Lewis acids, *Pure & Appl. Chem.*, 61(11), 1993-1996, 1989.
50. Sefain, M.Z., El-Kalyouki. Thermogravimetric studies of different celluloses. *Thermochimica Acta*, 75, 107-113, 1984.
51. Shafizadeh, F., Introduction to pyrolysis of biomass. *J. Analytical Appl. Pyrolysis*, 3, 283-305, 1982.
52. Dollemore, D., Hoath, J.M. The application of thermal-analysis to the combustion of cellulose. *Thermochimica Acta*, 45, 87-102, 1981.
53. Brown, N.M.D., Hewitt, J.A., Meenan, B.J., X-ray photoelectron spectroscopy and infra-red studies of x-ray induced beam damage of cellulose, ethyl cellulose and ethyl-hydroxyethyl cellulose, *Surf. Interface Anal.*, 18, 199-209, 1992.
54. Zadorecki, P., Rönnhult, T., An ESCA study of chemical reactions on the surfaces of cellulose fibers, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 24, 737-745, 1986.
55. William, R.S., Feist, W.C., Application of ESCA to evaluate wood and cellulose surfaces modified by aqueous chromium trioxide treatment, *Colloids Surf.*, 9, 253-271, 1984.
56. Fenerty, J., Pearce, J., Jones, S.A., The thermal and hydrolytic inter-relationship between the products of the antimony(III) chloride/water system. *Thermochim. Acta*, 85, 31-34, 1985.
57. Pitzer, E.W., FT-IR analyses of the thermal and oxidative decomposition products of antimony sulfides. *Appl. Spectrosc.*, 44(9), 1498-1500, 1990.

- 58.Valakh, M.Y.A., Veshka, Y.A., Svechnikov, G.S., Kutsenko, Y.A.P., Vibrational spectra of Sb_2O_3 and $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{I}_2$ crystals, *Phys. Stat. Sol. B*, 99, K145-K149, 1980.
- 59.Costa, L., Paganetto, G., Bertelli, G., Camino, G., Thermal decomposition of antimony oxyhalides I. Oxychlorides. *J. Thermal Anal.*, 36, 1141-1153, 1990.
- 60.Sekkina, A., The dielectric properties...., *J. Thermal Anal.*, 34, 213-, 1988.
- 61.Golunski, S.E., Nevell, T.G., Pope, M.I., Thermal stability and phase transitions of the oxides of antimony, *Thermochim. Acta*, 51, 153-168, 1981.
- 62.Wada, M., Okano, T., Sugiyama, J., Synchrotron-radiated x-ray and neutron diffraction study of native cellulose, *Cellulose*, 4(3), 221-232, 1997.
- 63.Davanzo, C.U., Gushikem, Y., de Castro, S.C., Benvenuti, E.V., Vasquez, A. FeSbO₄ phase formed at the surface of antimony(V) oxide grafted on silica gel. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 92(9), 1569-1572, 1996.
- 64.O'Sullivan, A.C., Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose*, 4(3), 173-208, 1997.